

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K08052

研究課題名(和文) 持続可能な開発のためのバイオマスを用いた希少金属(レアアース)の回収研究

研究課題名(英文) Recovery of rare earth using waste biomass for sustainable development

研究代表者

川崎 直人(KAWASAKI, Naohito)

近畿大学・薬学部・教授

研究者番号：60271409

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：植物バイオマスである小麦ふすま、バジルシードおよびタピオカの諸物性(電子顕微鏡写真の撮影、X線結晶構造解析、熱重量示差・走査熱分析、表面官能基数など)を評価し、希少金属であるクロム、モリブデン、セシウムおよびストロンチウムの吸着能(吸着等温線、吸着速度、吸着時における温度およびpHの影響など)について評価した。各種植物バイオマスは、希少金属に対して優れた吸着能を示し、再資源化に寄与できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, the characteristics of plant biomass (wheat bran, basil seed, and tapioca) were investigated, and then the adsorption capability of rare metals (Cr, Mo, Sr, and Cs) using it was evaluated. We elucidated that the plant biomass had a sufficient adsorption capability of rare metals and the obtained results could be useful for recovering rare metals.

研究分野：環境衛生学、公衆衛生学、界面化学

キーワード：バイオマス 希少金属

1. 研究開始当初の背景

希少金属とは、クロム、モリブデン、ストロンチウムなど 31 種類の希少金属を総称したものである。これら希少金属は、様々な産業分野で使用されており、持続的な経済活動・発展を行う上で、必要不可欠な希少資源として広く認識されている。また、希少金属は、その名前の通り希少性が非常に高く、遍在性が強いことも特徴の一つであり、資源産出国では、“戦略物質”と位置付けられているために、その安定供給は常に懸念されているのが現状である。したがって、日本のような希少金属を産出できない国では、安定した供給源を確保する必要がある。これらの背景から、ニッケル、マンガン、クロム、モリブデン、タングステン、コバルトおよびバナジウムの 7 鉱種を国家備蓄対象鉱種として指定しており、備蓄を行っている。しかし、今後の希少金属の重要性を考慮すると、十分な対策とは考えにくく、新たな対策が必要である。

一方、1997 年の京都議定書に批准している日本として、自国および開発途上国における動植物バイオマスの利用は、クリーン開発メカニズムでの二酸化炭素排出量の獲得に寄与するところが大きい。また、「バイオマス・ニッポン総合戦略」により、未利用のバイオマスの活用が推進されている。特に近年、動植物バイオマスの有効利用に関する研究は著しく増加しているが、主にエネルギー変換や有価物の分離に関する研究が主流である。これら動植物バイオマスにはタンパク質を含有したものが多く、これらの物理化学的特性に着目した研究はほとんど報告されていないのが現状である。

これまでに近畿大学薬学部公衆衛生学研究室では、種々の動植物バイオマスの物理化学的特性に着目し、その諸物性を評価し、水環境保全・改善のための水質浄化剤への転換に関する研究を行っている。加えて、動植物バイオマスの諸物性と被吸着質との機構解明を行うことで、相互作用に関与する物理化学的因子の同定に成功している。具体的には、コーヒー豆かす、大豆かす、米ぬかなどによる有害重金属や有価資源との相互作用を明らかとしている。

本研究では、これまでに申請者が得ている基礎的知見に基づき、希少金属（特に、クロム、モリブデン、ストロンチウムおよびセシウム）に着目し、動植物バイオマスとして小麦ふすま、バジルシードおよびタピオカを用いることにより、新たな相互作用の機構解明を目指す。また、本研究で得られる成果は、持続的な経済発展および安定した希少金属の供給確保および動植物バイオマスの再利用による循環型社会の構築を指向した、持続可能な経済開発・発展に寄与するものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、食物バイオマスである小麦ふ

すま、バジルシードおよびタピオカに着目した。これらの植物バイオマスは、諸物性である物理化学的特性の詳細が明らかとなっておらず、またタンパク質および糖質を多く含有しており、希少金属の回収を指向した場合、優れた吸着剤に転換可能であると考えられる。また、希少金属であるクロム、モリブデン、ストロンチウムおよびタングステンなどは、その回収技術が確立されておらず、経済的かつ高効率に供給可能な処理技術が必須と考えられる。したがって、本研究では、各種植物バイオマスを用いた希少金属の回収技術の開発に関する基礎的検討を行い、その相互作用に関しても併せて評価した。

3. 研究の方法

(1) 植物バイオマスの諸物性評価

植物バイオマスとして、小麦ふすま(WB)、バジルシード(BS)およびタピオカ(TP)を用いた。各植物バイオマスは、マッフル炉を用いて焼成処理した。諸物性の評価は、電子顕微鏡写真(SEM画像)、X線回折分析(XRD)、比表面積および元素分析等により行った。

(2) 希少金属の吸着能

初濃度の異なる希少金属溶液 50 mL に上記の植物バイオマス 0.5 g を添加し、25℃、24 時間、100 rpm で振とうした。その後、0.45 μm メンブランフィルターによりろ過し、ろ液の希少金属濃度を ICP-OES により、測定した。希少金属の吸着量は、吸着前後の濃度差から算出した。また、吸着時における温度、pH および処理時間に関しても併せて評価した。

(3) 希少金属の回収能

各種条件で吸着した希少金属を、水酸化ナトリウム水溶液および塩酸(硝酸)水溶液を用いて、脱着処理した。すなわち、初濃度 100 or 300 mg/L の希少金属溶液(100 or 300 mL)に、植物バイオマス 0.6-1.8 g を添加し、25℃、24 時間、100 rpm で振とうした。その後、0.45 μm メンブランフィルターによりろ過し、ろ液の希少金属濃度を ICP-OES により、測定した。希少金属の吸着量は、上記実験項(2)と同様の方法で算出した。その後、植物バイオマスを回収、乾燥し、脱着実験に使用した。脱着溶液 50 mL に上記、吸着実験で回収した植物バイオマスを添加し、25℃、24 時間、100 rpm で振とうした。脱着溶液中の希少金属濃度を ICP-OES により測定し、脱着量を算出した。なお、脱着溶液に用いた水酸化ナトリウム水溶液および塩酸水溶液の濃度は、1、10、100 および 1000 mmol/L とした。

4. 研究成果

(1) 植物バイオマスの諸物性評価

WB の SEM 画像を Fig. 1 に示す。その結果、未処理 WB (V-WB) では、吸着剤表面に凹凸が観察されたが、焼成処理を行うことにより、細孔の形成が認められた。BS に関しても同様

の傾向が観察されたが、TP に関しては、異なる挙動を示した。また、XRD の結果より、TP に関しては、焼成処理を行うことにより、非晶質の結晶構造を示すことが明らかとなった。これらは、各植物バイオマスの構成成分に起因していると考えられる。また、比表面積は焼成処理により増加傾向を示した。

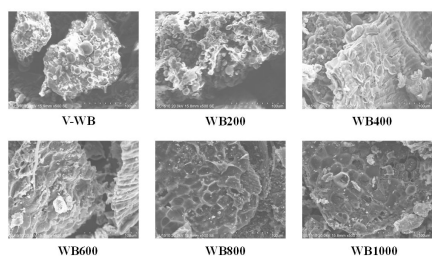


Fig. 1 SEM images of adsorbents

(2) 希少金属の吸着能

各植物バイオマスの希少金属の吸着能について評価した結果、WB はクロムおよびモリブデンに対して吸着能を有していることが明らかとなった。また、WB の処理温度の上昇に依存して、吸着能が高値を示すことが分かった。また、吸着前後における WB 表面の元素分析を行った結果、吸着前と比較し、吸着後においてモリブデンの強度が増加していることが確認でき、WB 表面に吸着していることが示唆された (Fig. 2)。

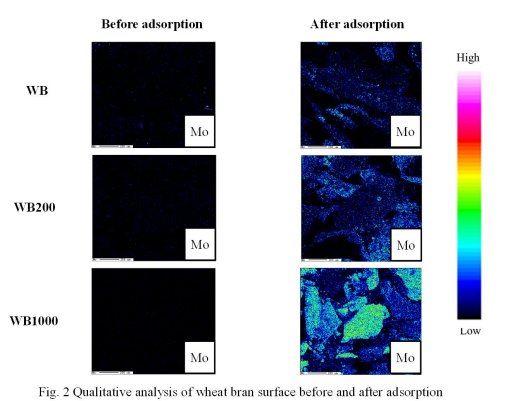


Fig. 2 Qualitative analysis of wheat bran surface before and after adsorption

また、WB によるクロムおよびモリブデンの吸着量は、吸着温度に依存して増大し、水溶液 pH の影響を強く受けることが示唆された。

次に、BS によるストロンチウムおよびセシウムの吸着能に関して評価した。その結果、BS には、ストロンチウムおよびセシウムの吸着能を有していることが明らかとなった (Fig. 3)。その結果、ストロンチウムの吸着量は、未処理の BS と比較し、1000 で焼成処理した BS1000 において、若干の増大が認められた。一方、セシウムの吸着量は、BS と比較し、BS1000 において大幅な減少が認められ、BS によるストロンチウムおよびセシウムの吸着機構が異なることが示唆された。

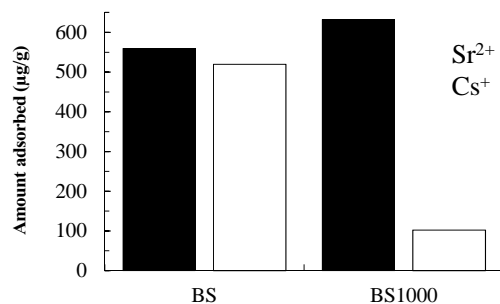


Fig. 3 Amount of strontium and cesium adsorbed using BS and BS1000

先行研究より、ストロンチウムの吸着には、植物バイオマス中のウロン酸 (カルボキシ基) が関与していることが明らかとなっている。一方、セシウムの吸着に関しては、植物バイオマスの具体的な部位の関与は明らかとされていない。そこで、本研究では、BS の構成成分であるグルコマンナンに着目した。BS をマンナーゼで処理することにより、BS 中のグルコマンナンを分解し、ストロンチウムおよびセシウムに対する吸着能を評価した (Fig. 4)。

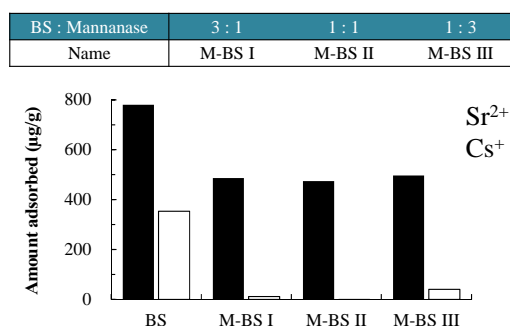
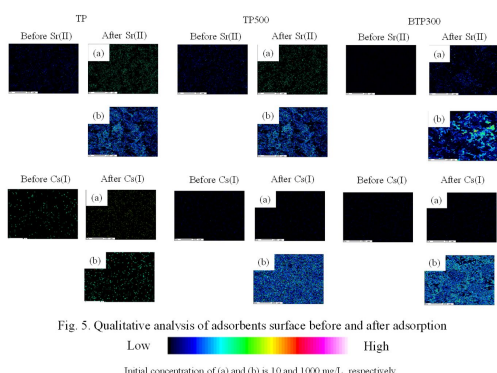


Fig. 4 Amount of strontium and cesium adsorbed

その結果、処理した酵素比に関係なく、ストロンチウムの吸着量は減少し、一定の値を示した。一方、セシウムの吸着量は、マンナーゼ処理することにより、吸着能がほぼ消失することを明らかとし、BS (植物バイオマス) のセシウム吸着には、主として構成成分の一つであるグルコマンナンが強く関与していることを明らかとした。また、ストロンチウムとセシウムの吸着速度を比較した場合、セシウムの吸着速度はストロンチウムの吸着速度の約 6 倍速いことが分かった。これらの知見は、セシウム処理における新たな吸着機構の一つとして有益な情報であると考えられる。

本研究では、TP を焼成処理および煮沸処理の 2 種類で調製した。各 TP は、異なるストロンチウムおよびセシウムの吸着能を示し、吸着温度に依存して、各吸着量は増大することが明らかとなった。また、元素分析の結果より、吸着前と比較し、吸着後においてスト

ロンチウムおよびセシウムの強度が増加していることが明らかとなった (Fig. 5)。



(3) 希少金属の回収能

WB に吸着したクロムおよびモリブデンの脱着能について評価した結果 (Fig. 6), クロムおよびモリブデンともに WB から脱着出来ることが明らかとなった。また, クロムおよびモリブデンの脱着能は, 使用した脱着液により異なることが明らかとなり, 吸・脱着機構が異なることが示唆された。また, TP によるストロンチウムおよびセシウムの脱着能に関しては, ストロンチウムと比較し, セシウムにおいて高い脱着率を示した。また, 希少金属の回収を目指した TP の繰り返し使用を検討した結果, セシウムでは, 非常に高い吸・脱着能を有していることを明らかとした。

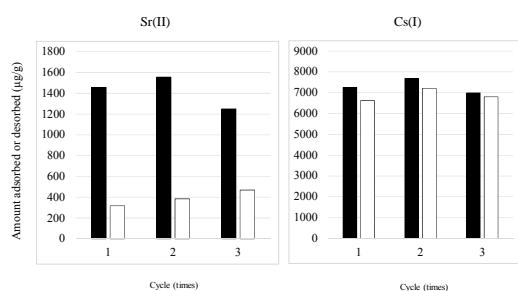


Fig. 6. The repetition of adsorption/desorption of Sr(II) and Cs(I)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Fumihiko Ogata, Takehiro Nakamura, Erimi Ueta, Eri Nagahashi, Yuhei Kobayashi, Naohito Kawasaki, Adsorption of tungsten ion with a novel Fe-Mg type hydrotalcite prepared at different Mg^{2+}/Fe^{3+} ratios, Journal of Environmental Chemical Engineering, 査読有, Vol. 5, No. 4, 2017, 3083-3090
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.017>

Fumihiko Ogata, Naohito Kawasaki,

Adsorption capability of calcined gibbsite for V, Sr, and Mo from a complex solution system, Journal of Water and Environmental Technology, 査読有, Vol. 14, No. 5, 2016, 362-371

DOI: <https://doi.org/10.2965/jwet.16-010>

Fumihiko Ogata, Yuka Iwata, Naohito Kawasaki, Kinetic and equilibrium investigations of cobalt(II), nickel(II), and tungsten(VI) adsorption on fly ash processed by hydrothermal treatment in an alkaline solution, Journal of Water and Environmental Technology, 査読有, Vol. 13, No. 5, 2015, 359-370

DOI: <https://doi.org/10.2965/jwet.2015.359>

[学会発表] (計 4 件)

緒方文彦, 川上真理奈, 中村武浩, 川崎直人, 新規 Fe-Mg 型ハイドロタルサイトによるタングステンの吸着能, フォーラム 2017 衛生薬学・環境トキシコロジー, 平成 29 年 9 月 1-2 日, 東北医科薬科大学 (仙台)

植松勇伍, 緒方文彦, 中村武浩, 川崎直人, バジルシードによるストロンチウム及びセシウムイオンの吸着能, フォーラム 2017 衛生薬学・環境トキシコロジー, 平成 29 年 9 月 1-2 日, 東北医科薬科大学 (仙台)

入江雄大, 緒方文彦, 川崎直人, タピオカを用いた新規炭素材料の創製およびその Sr, Cs に対する吸着能に関する基礎研究, 第 66 回日本薬学会近畿支部総会・大会, 平成 28 年 10 月 15 日, 大阪薬科大学 (大阪)

川上勇飛, 緒方文彦, 大谷昌司, 戸田徳, 今井大輔, 川崎直人, 造粒ニッケル-コバルト酸化物によるリン酸イオン吸着能に関する研究, 第 65 回日本薬学会近畿支部総会・大会, 平成 27 年 10 月 17 日, 大阪大谷大学 (大阪)

[その他]

ホームページ

<http://www.phar.kindai.ac.jp/public/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 直人 (KAWASAKI, Naohito)

近畿大学・薬学部・教授

研究者番号: 60271409

(2) 研究協力者

緒方 文彦 (OGATA, Fumihiko)

近畿大学・薬学部・講師

研究者番号: 10581754