

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560757
 研究課題名（和文） リグニン誘導体を基体とした新規の環境適合型分離機能材料の開発
 研究課題名（英文） Development of novel environmentally benign functional materials for separation process using lignin derivatives
 研究代表者
 井上 勝利（INOUE KATSUTOSHI）
 佐賀大学・理工学部・教授
 研究者番号：90039280

研究成果の概要：

三重大大学の船岡らの開発した相分離法により木質廃棄物から調製されたリグノフェノール（LP）の化学修飾により3級アミン型化学修飾リグノフェノール（DMA-LP）と2種類の4級アミン型化学修飾リグノフェノール（CHMAC-LPおよびGTA-LP）を合成し、原料のリグノフェノールと金、パラジウム、白金に対しての吸着特性を比較した。いずれの場合もこれら貴金属のみを吸着し、鉄や銅等の卑金属は吸着されなかった。化学修飾により原料にリグノフェノールには見られなかったパラジウム、白金の吸着が見られた。金の吸着も化学修飾により著しく向上したが、DMA-LPが最大であった。しかし白金の吸着はGTA-LP>CHMA-LP>DMA-LPの順であり、パラジウムの吸着はGTA-LP>DMA-LP>CHMAC-LPの順であった。

さらに稲藁と麦藁を原料にして同様にリグノフェノールと3級アミン型化学修飾リグノフェノールを調製し、前述の貴金属の吸着特性を比較した。その結果、金の吸着は稲藁 LP>木質 LP>麦藁 LPの順であった。この場合も化学修飾により金の吸着はいずれのLPの著しく向上した。また3級アミン型LPによる白金やパラジウムの吸着は稲藁<麦藁～木質の順であった。吸着された貴金属はチオ尿素+塩酸の混合水溶液により溶離することができた。企業より提供された過剰濃度の銅と少量の貴金属を含有する実廃液を用いて貴金属の選択的分離・回収をDMA-LPを充填したカラムで行い、成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
平成 20 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：分離工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：リグノフェノール、吸着、貴金属、回収、金、白金、パラジウム、化学修飾

1. 研究開始当初の背景

現在の石油に依存した社会から脱却し持続型社会に移行するために、環境に多大の負荷を与えている石油由来のプラスチックをバイオマス廃棄物を原料として製造される生分解性プラスチックに代替することが望まれている。木質廃棄物、稲わら、麦わらから製造されるリグノフェノールはそのような生分解性プラスチックとして有望視されている。機能性プラスチックとしてイオン交換樹脂、キレート樹脂、イオン交換膜等の分離機能材料があり、これらも生分解性プラスチックに代替されることが望まれていた。本研究代表者らは 2001 年より三重大大学の船岡正光教授との共同研究により、リグノフェノールを新規の金属吸着剤として利活用する研究を始めていた。すなわち未化学修飾の架橋型リグノフェノールでは塩酸中から金のみを選択的に吸着し、さらに金の微粒子を生成することを見出していた。また pH 領域の吸着においては鉛 (II) 等の重金属イオンに対しての高い選択性を発現することを見いだしていた。

2. 研究の目的

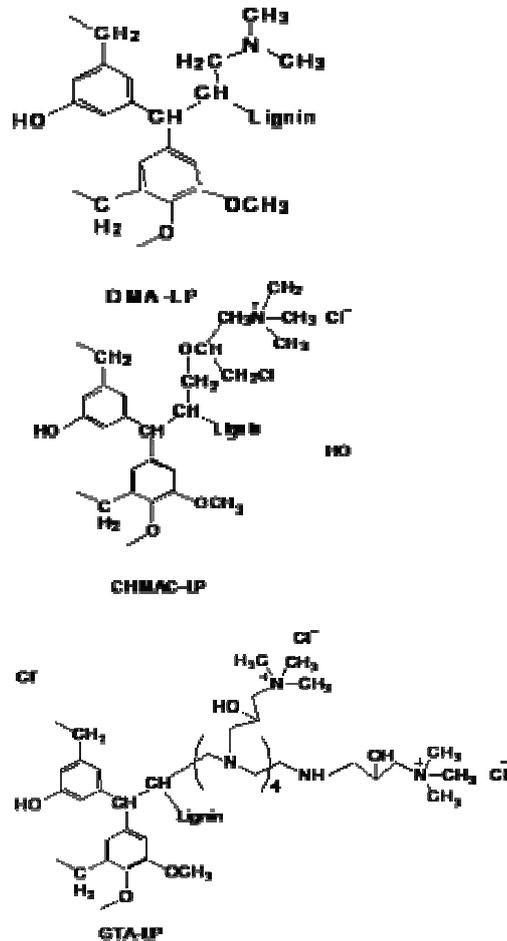
上記のような背景の下で本研究ではリグノフェノールを高度な分離機能材料として利活用するために様々な金属イオンに対して高い親和性を有する官能基を固定化した様々な化学修飾リグノフェノールを調製し、問題の金属イオンに対する吸着挙動を評価することを目的とした。具体的には電子材料や燃料電池の製造に欠かせない金や白金等の貴金属に対して高い親和性を有する 3 級及び 4 級アンモニウム官能基を化学修飾したリグノフェノールの吸着剤を調製し、貴金属に対する吸着挙動の評価を行う。さらに既存のイオン交換樹脂やキレート樹脂のそれと比較し、リグノフェノールの吸着剤の優位性を検証することを目的とした。

3. 研究の方法

相分離変換法にしたがって木質廃棄物のオガクズ、稲藁や麦藁の破砕物よりリグノフェノールを調製した後、強酸性条件下でパラホルムアルデヒドを用いて架橋処理し、架橋リグノフェノールの粉末を得た。

これを硫化チオニルと反応させて塩素化し、さらに dimethylamine と反応させることにより 3 級アミン型化学修飾リグノフェノール (DMA-LP) を、また N-(3-chloro-2-hydroxyl propyl) trimethyl ammonium chloride ならびに

glycidyltrimethylammonium chloride と反応させることにより、2 種類の 4 級アミン型化学修飾リグノフェノール (CHMAC-LP および GTA-LP) の調製を行った。



スキーム 1 本研究で調製した 3 種類のアミノ化化学修飾リグノフェノール

吸着実験は最初にバッチ実験により金属イオンの吸着に及ぼす塩酸濃度の効果、ならびに吸着等温線を調べ、いくつかの系に対してはこれらの吸着剤を充填したカラムを用いた分離実験を行った。

金属濃度の測定には島津製 AA-6650 型原子吸光度計、または島津製 ICPS-8100 型 ICP 原子発光分光分析装置を用いた。

4. 研究成果

図 1 に 3 種のアミノ化架橋リグノフェノールに対する様々な金属イオンの吸着に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。いずれの場合も金、白金、パラジウムが高選択的に吸着され、

鉄や銅等の卑金属の吸着は僅かである。特に DMA-LP の場合は金、白金、パラジウムは全ての濃度において定量的に吸着される。

図2に3種のアミノ化架橋リグノフェノールに対する金、白金、パラジウムの吸着等温線を示す。いずれの場合も Langmuir 型の吸着を示す。一定値の値よりそれぞれの場合の飽和吸着量の値が表1に示すように求められた。表1にはさらに同じジメチルアミンの官能基を有する市販の弱塩基性イオン交換樹脂(Amberlite IRA718)との比較も示す。特に金の場合にはリグノフェノール化合物の方が数倍~10倍以上の容量を持つことが分かる。

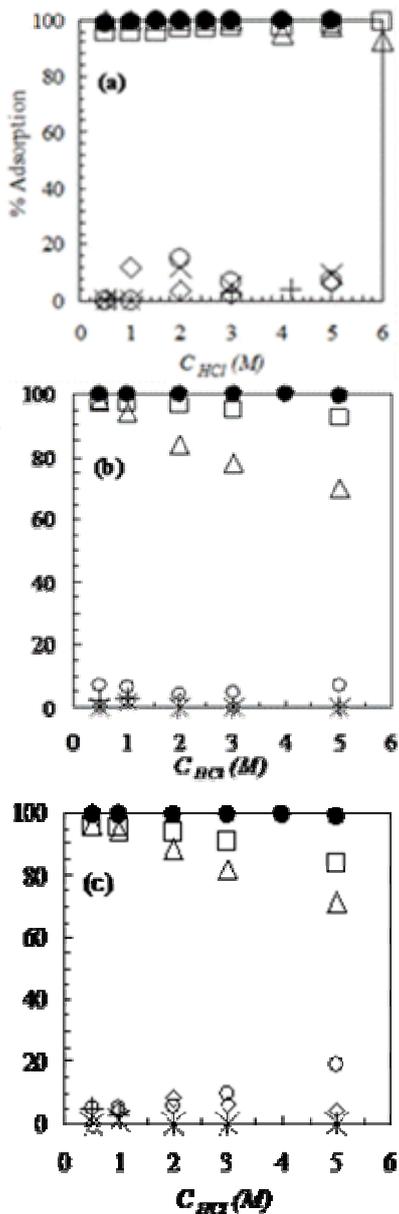


図1 本研究で調製された3種類のアミノ化学修飾リグノフェノールへの金属イオンの吸着百分率に対する塩酸濃度の影響 (a) DMA-LP, (b) CHMAC-LP,

(c) GTA-LP

Au(III) Pd(II) Pt(IV)
+ Cu(II) Zn(II) X Fe(III) Ni(II)

いずれの場合も金が他の吸着剤では見られないほど高容量で吸着されている。

図3にDMA-LPにおいて金、白金、パラジウムを吸着した後のX線回折パターンを示す。金の吸着後には4本の鋭いピークが観察され、元素状の金が生成していることを示唆している。

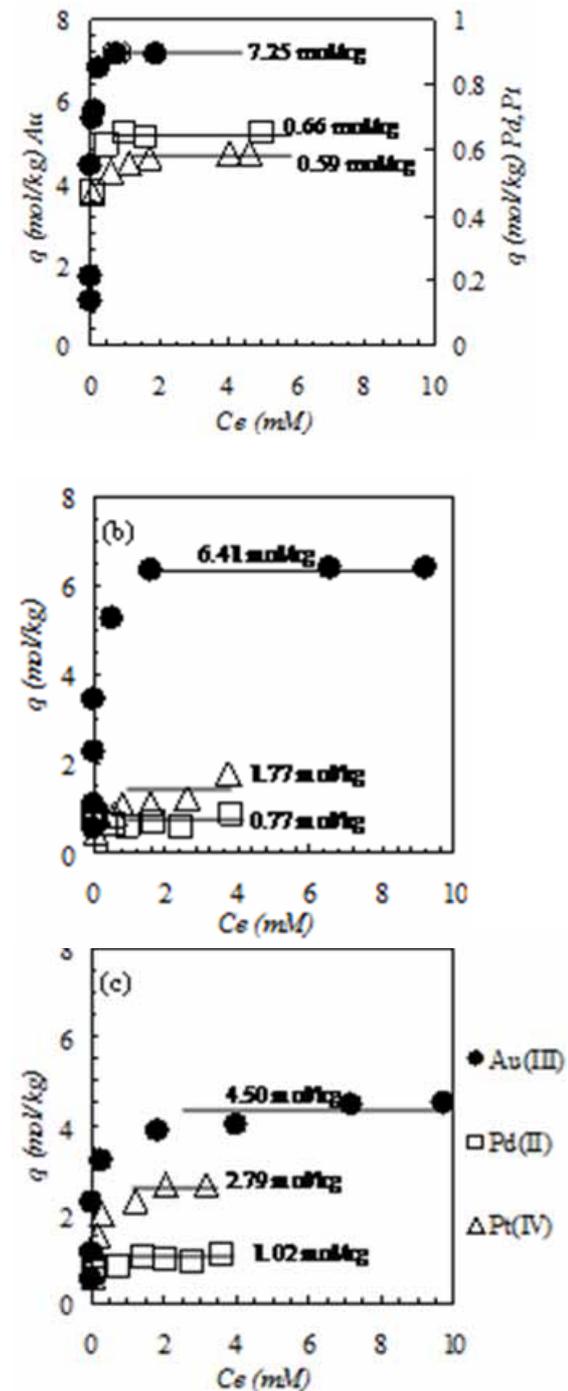


図2 3種類のアミノ化学修飾リグノフェ

ノールへの金、白金、パラジウムの吸着等温線(a) DMA-LP, (b) CHMAC-LP, (c) GTA-LP

金が元素状の金として大量に生成するという現象は渋柿やブドウ等、ポリフェノール類を多く含むバイオマス廃棄物でも見られるということを経済的により報告してきたが、これらの吸着剤では金粒子の生成に長時間を要するという問題があった。しかし本研究において調製したアミン型化学修飾リグノフェノールでは金粒子の生成が非常に迅速に行われた。

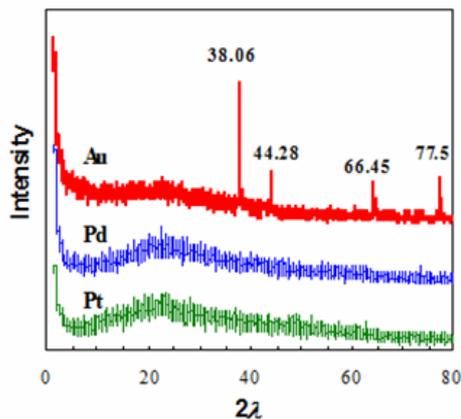


図3 金、白金、パラジウム吸着後のDMA-LPのX線回折パターン

表1 架橋リグノフェノールと3種類のアミノ化学修飾リグノフェノールならびに市販のイオン交換樹脂の貴金属に対する飽和吸着容量(mol/kg)

	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
CLP	1.92	-	-
DMA-CLP	7.25	0.62	0.59
CHMAC-LP	6.45	0.58	1.02
GTA-LP	4.50	0.98	2.79
IRA 718	0.69	0.55	0.34

稲藁と麦藁を原料にして同様にリグノフェノールと3級アミン型化学修飾リグノフェノールを調製し、同様に金(III)、白金(IV)、パラジウム(II)の吸着特性を比較した。その結果、金の吸着は稲藁LP>木質LP>麦藁LPの順であった。この場合も化学修飾により金の飽和吸着容量はいずれの場合にも著しく向上した。また3級アミン型LPによる白金やパラジウムの飽和吸着容量は稲藁<麦藁~木質の順であった。

上記のバッチ実験の結果に基づきDMA-LPを充填したカラムを用いて大量の銅(II)中に存在する微量の貴金属の分離・回収実験を行った。

図4にこの場合の破過曲線を示す。3種の貴金属が銅から分離できることが分かる。それぞれの貴金属の破過曲線の面積より計算された各貴金属の飽和吸着容量(単位はmol/kg)は以下の通りであった。金:0.33、パラジウム:0.56、白金:0.35

図5に0.5Mの塩酸と同濃度のチオ尿素との混合水溶液による溶離曲線を示す。これらの曲線の面積より計算された各貴金属の回収率(%)は以下の通りであった。金:99、パラジウム:93、白金:90。いずれも高収率で回収できた。

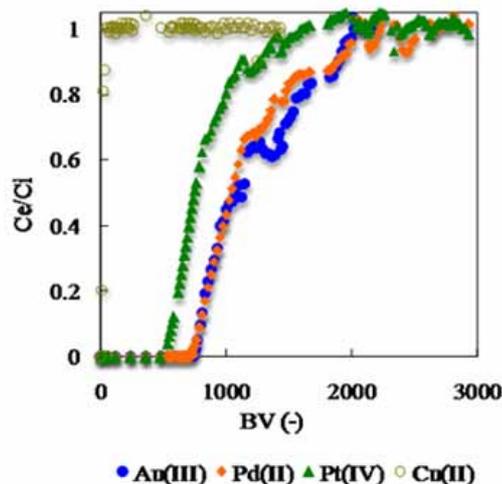


図4 DMA-LPを充填したカラムからの銅、金、白金、パラジウムの破過曲線(供給液組成(mg/L):金20、パラジウム20、白金31、銅202、塩酸濃度0.5M)

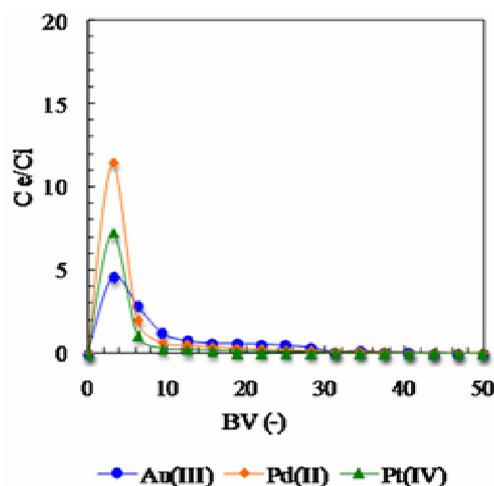


図5 0.5Mチオ尿素+0.5M塩酸の混合水溶液による溶離曲線

以上の実験結果より以下のことが結論される。

- 1) 架橋リグノフェノールでは金のみが吸着されたが、アミノ化の化学修飾を

することにより金の他、白金、パラジウムの吸着も起こった。しかし鉄や銅等の卑金属の吸着は起きない。

- 2) 架橋リグノフェノールによる金の吸着は非常に緩慢であるが、アミノ化することにより吸着は迅速になった。またアミノ化により金の飽和吸着量も非常に増大した。特にジメチルアミン型のものでは3倍以上に増大した。この値は同じ官能基を有する市販のイオン交換樹脂と比較すると10数倍以上大きい。
- 3) 金は元素状の金粒子として吸着されるが、白金やパラジウムはイオンとして吸着される。
- 4) ジメチルアミン型リグノフェノールを充填したカラムを用いると大量の銅から微量の金、白金、パラジウムを分離・濃縮することができる。吸着後の溶離は塩酸とチオ尿素の混合水溶液で可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

D.Parajuli, K.Inoue, H.Kawakita, K.Ohto, H.Harada, M.Funaoka, "Recovery of precious metals using lignophenol compounds", *Minerals Engineering*, 21, 61-64 (2008) 査読有

K.Khunathai, D.Parajuli, C.R.Adhikari, H.Kawakita, K.Ohto, K.Inoue, M.Funaoka, "Selective recovery of precious metals by a novel lignin gel", *Journal of Ion Exchange*, 18, 498-501 (2007) 査読有

[学会発表](計 12件)

松枝美幸、井上勝利、原田浩幸、大渡啓介、川喜田英孝、"新規リグニンゲルの開発および貴金属の回収", 化学工学会第74年会、2009年3月19日、横浜国立大学

井上勝利、船岡正光、"リグノフェノール化合物による金の回収技術", SORST船岡研究プロジェクト、2009年1月15日、科学未来館(東京)

K.Inoue, D.Parajuli, K.Khunathai, H.Kawakita, K.Ohto, M.Funaoka, "Preparation of chemically modified lignophenol gels from biomass wastes and its application to the recovery of precious metals", 3rd International Conference Processing Materials for Properties (PMP III)、米国TMS学会主催の本国際会議は2008年12月7-10日に Sofitel Centara Grand Banbkok hotel にて開催予定であった。論文は提出したが、タイの政情不

安のため本会議は取り止めとなり発表できなかった。

井上勝利、"バイオマス廃棄物の有効利用による貴金属の回収", 2008 SORSTシンポジウム、2008年9月29日、コクヨホール(東京)

K.Inoue, K.Khunathai, H.Kawakita, K.Ohto, M.Funaoka, "Selective adsorption of precious metals from acidic chloride media by crosslinked lignophenol functionalized quaternary amino groups", 化学工学会第40回秋季大会、2008年9月24日、東北大学

K.Inoue, D.Parajuli, K.Khunathai, H.Kawakita, K.Ohto, M.Funaoka, S.Alam, "Adsorptive separation, concentration and purification of precious metals using lignophenol compounds: Novel environmentally benign materials prepared from wood wastes", The 6th International Symposium on Hydrometallurgy Honoring Robert S. Shoemaker, 2008年8月20日、Phoenix Desert Resort Hotel (米国アリゾナ州)

K.Inoue, "Recovery of gold from e-wastes by using biomass wastes", Chemical Congress - 2008 "Chemistry for Sustainable Development" (ネパール化学会創立50周年記念大会), Plenary lecture, 2008年5月24日、Kathmandu, Nepal

K.Inoue, M.Funaoka, "Recovery of valuable metals from various wastes and removal of toxic elements by lignophenol compounds, novel environmentally benign polymeric materials prepared from biomass wastes", The 9th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD 2008), 2008年1月7日、昌原(韓国)国際会議場

井上勝利、"リグノフェノール化合物を利用した有害金属の除去および貴金属の回収技術", SORST研究発表会、2007年11月30日、島根県民ホール

K.Khunathai, D.Parajuli, C.R.Adhikari, H.Kawakita, K.Ohto, K.Inoue, M.Funaoka, "Selective recovery of precious metals by a novel lignin gel", 4th International Conference on Ion Exchange, 2007年10月17日、千葉大学

K.Khunathai, D.Parajuli, C.R.Adhikari, H.Kawakita, K.Ohto, K.Inoue, M.Funaoka, "Novel lignin gel for the recovery of precious metals", 化学工学会第39回秋季大会、2007年9月13日、北海道大学

D.Parajuli, K.Inoue, H.Kawakita, K.Ohto, H.Harada, M.Funaoka, "Recovery

of precious metals using lignophenol compounds”, BioHydrometallurgy 2007, 2007年5月1日、Falmouth Beach Hotel(イギリス)

〔図書〕(計 1件)

K.Inoue, D.Parajuli, K.Khunathai, H.Kawakita, K.Ohto, M.Funaoka, S.Alam, “Adsorptive separation, concentration and purification of precious metals using lignophenol compounds: Novel environmentally benign materials prepared from wood wastes”, Hydrometallurgy 2008, pp. 849-857, ed. by C.A.Young et al., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, USA (2008)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

井上 勝利 (INOUE KATSUTOSHI)
佐賀大学・理工学部・教授
研究者番号：90039280

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

船岡 正光 (FUNAOKA MASAMITSU)
三重大学・生物資源研究科・教授
研究者番号：50093141

パラジューリ ドゥルガ (PARAJULI DURGA)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・博士研究員

研究者番号：30512222