

9805 海水からのホウ素回収のための新規キトサン樹脂の開発

助成研究者：近藤 和生 (同志社大学 工学部)

共同研究者：松本 道明 (同志社大学 工学部)

ホウ素は希少元素の一つとも言われ、古くは磁器などの材料の一部に用いられてきたが、近年超伝導体の材料および中性子吸収材料として注目されてきている。現在、我が国ではホウ素は全く産せず、全量輸入されている。従って、資源の安定確保の面からホウ素の回収は今後、重要な課題と考えられる。ホウ素の回収源としては海水などの希薄資源あるいは石炭起原排水などが考えられる。

そこで本研究では、海水からのホウ素の回収を目的として、環境に優しいホウ素吸着樹脂を開発するための基礎的研究として、種々の糖修飾キトサン樹脂を合成し、ホウ素の吸着機構を調べた。そのためにまず水素イオンの吸着挙動を解析し、キトサン樹脂に含まれるアミノ基の酸解離定数を決定した。次にホウ酸とナトリウムの共吸着実験から、ホウ酸はアニオン種ばかりでなく中性種も吸着反応に関与していることがわかった。本研究で提案した吸着モデルによりホウ素吸着の pH 依存性がうまく説明できた。またホウ酸の吸着は Langmuir 型であり、飽和吸着量はキトサンの糖置換度と良い相関があった。これらの結果からガラクトース修飾キトサン樹脂は市販のキレート樹脂に匹敵する、あるいはそれ以上の性能を示すことが明らかとなった。

本研究成果をまとめると次のようになる。

(1) 糖修飾キトサン樹脂乾燥重量当たりのアミノ基の数は市販の Duolite 樹脂より大きいことがわかった。また、糖によって修飾されたアミノ基の pK_a 値とフリーなアミノ基の pK_a 値はほぼ同じと考えられる。

(2) 糖修飾キトサン樹脂および Duolite 樹脂へのホウ素の吸着実験から、みかけの吸着平衡定数が決定された。吸着等温線は Langmuir 式に従うことがわかり、飽和吸着容量の大きさはキトサンへの糖の置換度に対応することがわかった。合成した樹脂の中で GaMC 樹脂はホウ素の吸着に優れた樹脂であることもわかった。

以上の結果をふまえ、今後の検討課題として次の事が挙げられる。

(1) 吸着種の構造を NMR を用いて検討し、さらに海水中に共存するナトリウムイオンをはじめとする他の金属イオンとの選択性について検討し、糖の構造との関連性を明らかにする。

(2) 実用化のために、糖修飾キトサン樹脂充填カラムによるホウ素の分離回収について検討する。ホウ素の破過曲線と溶離曲線を解析し、最適なホウ素回収条件を決定する。

9805 海水からのホウ素回収のための新規キトサン樹脂の開発

助成研究者：近藤 和生 (同志社大学 工学部)

共同研究者：松本 道明 (同志社大学 工学部)

1. 研究目的

ホウ素は希少元素の一つとも言われ、古くは磁器などの材料の一部に用いられてきたが、近年超伝導体の材料および中性子吸収材料として注目されてきている。現在、我が国ではホウ素は全く産せず、全量輸入されている。従って、資源の安定確保の面からホウ素の回収は今後、重要な課題と考えられる。ホウ素の回収源としては海水などの希薄資源あるいは石炭起原排水などが考えられる。

著者らはこれまで、溶媒抽出法を用いたホウ素の回収について工学的な検討を行ってきた^{1,2)}が、海水などの希薄な資源からホウ素を回収するためには吸着剤を用いる方がより経済的であると考えられる。従って本研究ではホウ素に対して極めて選択的で、かつ環境に優しい新規な樹脂の開発を目的としている。

ホウ素は糖類と選択的な相互作用を行うことが知られているため、本研究では種々の糖を海産廃棄物で生分解性のキトサンに修飾することにより、新規な高性能ホウ素吸着剤を合成した。さらに本実験で合成した樹脂と市販樹脂によるホウ素吸着能を比較した。

2. 研究方法

2.1 種々の糖修飾キトサンの合成

キトサンはセルロース類似の構造をしているが、アミノ基を有しているため極めて反応性に富んでいる。キトサンと糖を還元剤である水素化シアノホウ素ナトリウム存在下で攪拌混合することにより、糖修飾キトサンは容易に得られた。合成経路³⁾を Scheme 1 に示した。得られた糖修飾キトサンはエチレングリコールジグリシジルエーテルで架橋を行い、樹脂化した。このようにしてガラクトース、グルコース、マンノース、キシロースおよびアラビノースの各糖で修飾した樹脂を合成し、これらをそれぞれ GalMC, GluMC, MMC, XMC および AMC と略記することにする。なお、これらの樹脂を総称して SMC 樹脂とよぶことにする。また、無修飾のキトサンを上と同様に架橋した樹脂を CLC と略す。Table 1 に SMC 樹脂の合成条件および元素分析の結果を示した。

2.2 糖修飾キトサン樹脂の電位差滴定

樹脂を 120~200 メッシュに粉碎し、この 1g を共栓付き三角フラスコに移し、これに

100mol/m³の水酸化ナトリウム水溶液 60ml を加えた。十分に攪拌した後、窒素ガスで溶存二酸化炭素ガスをパージした。混合物を 100mol/m³の塩酸水溶液で滴定した。水溶液の pH は、pH メーター (堀場製作所, F-12) で測定した。

2.3 糖修飾キトサンのホウ酸吸着特性

上述のようにふるい分けした樹脂 50mg を共栓付き三角フラスコに入れ、これに 20mol/m³のホウ酸水溶液 10ml を加えた。水溶液の pH を 100mol/m³の塩酸水溶液と 100mol/m³の水酸化ナトリウム水溶液で調整した。この混合物を 25℃で 48 時間振とうし、平衡に至らしめた。平衡混合物を遠心分離し、上澄み液のホウ酸濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (島津製作所, ICPS-8000) で分析した。樹脂に吸着されたホウ酸の量は、初期濃度から平衡時の上澄み液中の濃度を差し引くことにより求めた。ホウ酸の分配比 D を平衡時の水溶液中のホウ酸濃度に対する吸着されたホウ酸量として定義する。

3. 研究結果および考察

3.1 樹脂上のアミノ基の酸解離定数

電位差滴定から得られた樹脂上の酸サイトの酸解離特性を Fig. 1 に示した。樹脂の構造から酸サイトはアミノ基であると考えられる。市販の Duolite 樹脂は 1 種類のアミノ基を持っているのに対して、CLC と GalMC は 2~3 種類のアミノ基を有している。これらの構造を Fig. 2 に示している。

樹脂の酸解離反応は式 (1) のように表される。



ここで K_a は酸解離定数である。アミノ基に結合した水素イオンの量は式 (2) で示される⁴⁾。

$$X_H = \sum_i [-\text{NH}^+]_i = \sum_i \frac{N_i [\text{H}^+]}{K_{a,i} + [\text{H}^+]} \quad (2)$$

ここで N_i は樹脂上のアミノ基の数である。非線型最小二乗法により、式 (2) 中の K_a と N_i を求めた。CLC, GalMC および Duolite 樹脂の K_a と N_i の値を Table 2 に示した。Fig.1 中の各線はこれらの値を用いた計算線である。

3.2 樹脂へのホウ素の吸着機構

ホウ素の吸着に及ぼす pH の影響を Figs.3~5 に示した。CLC 樹脂にはホウ酸は吸着しなかったが、他の樹脂は pH2 以上でホウ素を吸着した。吸着したホウ酸量 X_B は pH と共に増

加し、pHが9~10で最大値をとり、その後pHと共に減少する。これらの結果は、ホウ素の吸着にポリオール構造が必要であることを示している。

水溶液中に低濃度で存在するホウ酸は、式(3)に示すようにモノホウ酸塩に解離する。



この反応の $pK_{a,B}$ は9.24である。ポリオール基をA、ホウ酸をB、モノホウ酸塩を B^- とすると、式(4)および(5)の平衡関係が成立する⁵⁾。



式(3)~(5)に従うと、ホウ酸の吸着はpH8以上で起こることは予想されるが、実際の吸着はFigs.3~5に示すようにpH2以上で起こる。このことは中性種Bがプロトン化されていない樹脂に吸着していることを示している。これを確かめるために、ホウ酸存在下で樹脂へのナトリウムイオンの吸着を試みた。もし、モノホウ酸塩のみが吸着に関与しているならば、ホウ素とナトリウムの吸着特性は同様になることが予想される。GalMCとDuolite樹脂へのホウ素とナトリウムの吸着に及ぼすpHの影響をFigs.6,7に示した。ナトリウムイオンはホウ素が存在しない場合には、両樹脂ともに吸着しなかった。Fig.6から明らかのように、ホウ素の吸着はモノホウ酸塩としてpH7以上で起こる。pH>10の領域では吸着種のほとんどはモノホウ酸塩である。一方、Duolite樹脂では吸着種は主として中性種である。

それ故、式(4)と(5)以外に式(6)で示される錯体生成反応を考慮する必要がある。



ホウ素の分配比は式(7)で表される。

$$D = \frac{[\text{AB}^-] + [\text{A}_2\text{B}^-] + [\text{AB}]}{[\text{B}]_{\text{aq}}} \quad (7)$$

ホウ素で占有された吸着座が無視できると仮定すると、樹脂上の吸着座とホウ素の物質収支は式(8)、(9)のように書かれる。

$$[\text{A}]_0 = [\text{A}] + [\text{A}^+] \quad (8)$$

$$[\text{B}]_{\text{aq}} = [\text{B}] + [\text{B}^-] \quad (9)$$

ここで、 $[A^+]$ は吸着座のプロトン化された種を表し、上述したようなホウ素の吸着には関係しない。式(1)および式(3)～(9)の関係から、分配比を表す式(7)を書き直すことができる。この式を用いて非線型最小二乗法により各パラメーターを求め、Table 3に示した。また、ホウ素の分配比 D の実験結果と計算結果との比較を Figs. 8,9 に示した。これらの図から明らかなように、計算結果は実験結果によく一致している。GalMC 樹脂の K_2 と K_3 の値は Duolite 樹脂のそれよりもかなり大きい。これはキトサンマトリックスが Duolite 樹脂中のポリスチレンマトリックスよりも、より親水性であることに起因するものと考えられる。

3.3 吸着等温線

各樹脂へのホウ素の吸着等温線を Figs. 10,11 に示した。これらの実験においては、ホウ素の濃度範囲はポリホウ酸塩を生成しない条件に設定した。Duolite 樹脂と SMC 樹脂の平衡時の pH はそれぞれ至適 pH である 9 および 10 に調整した。両図から全ての吸着剤へのホウ素の吸着は、Langmuir 型の吸着等温式 (10) に従うと考えられる。

$$X_B = \frac{K \cdot X_{B,0} [B]_{aq}}{1 + K[B]_{aq}} \quad (10)$$

ここで、 K と X_{B0} はそれぞれ Langmuir 定数およびホウ素の飽和吸着容量である。得られたパラメーターの値を Table 4 に示す。GalMC の Langmuir 定数 K の値は各樹脂の中で最も大きかった。Duolite 樹脂の X_{B0} は Table 2 に示した値から予想されるものの約 1/2 であった。これはホウ酸塩が細孔閉塞機構³⁾により、粒子内を完全に浸透できないものと考えられる。飽和吸着容量 X_{B0} と SMC 樹脂の置換度との関係を Fig.12 に示した。ほぼ直線関係が成立することがわかり、アルドヘキソースによって修飾されたキトサン樹脂はアルドペントースによって修飾された樹脂よりも大きな X_{B0} を与えることがわかる。これらの結果から、GalMC のホウ素吸着特性は Duolite 樹脂のそれにほぼ匹敵することがわかった。

4. 今後の課題

本研究成果をまとめると次のようになる。

(1) 糖修飾キトサン樹脂乾燥重量当たりのアミノ基の数は市販の Duolite 樹脂より大きいことがわかった。また、糖によって修飾されたアミノ基の pK_a 値とフリーなアミノ基の pK_a 値はほぼ同じと考えられる。

(2) 糖修飾キトサン樹脂および Duolite 樹脂へのホウ素の吸着実験から、みかけの吸着平衡定数が決定された。吸着等温線は Langmuir 式に従うことがわかり、飽和吸着容量の大きさはキトサンへの糖の置換度に対応することがわかった。合成した樹脂の中で GalMC 樹脂

はホウ素の吸着に優れた樹脂であることもわかった。

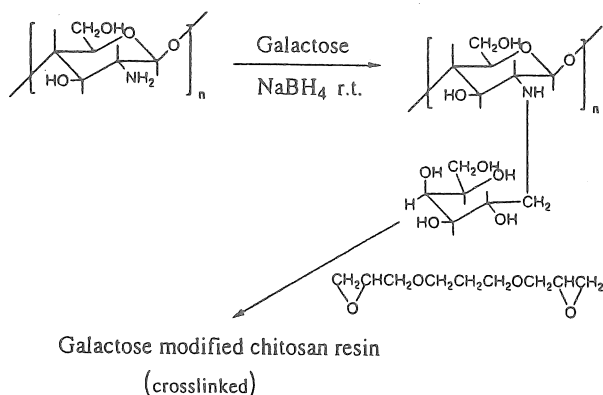
以上の結果をふまえ、今後の検討課題として次の事が挙げられる。

(1) 吸着種の構造をNMRを用いて検討し、さらに海水中に共存するナトリウムイオンをはじめとする他の金属イオンとの選択性について検討し、糖の構造との関連性を明らかにする。

(2) 実用化のために、糖修飾キトサン樹脂充填カラムによるホウ素の分離回収について検討する。ホウ素の破過曲線と溶離曲線を解析し、最適なホウ素回収条件を決定する。

5. 文献

- 1) Matsumoto, M. and K. Kondo; "Recovery of Boron from Wastewater by Liquid Surfactant Membrane" in Value Adding through Solvent Extraction, D. C. Shallcross, R. Paimin and L. M. Prvic (eds), p.893-897, The University of Melbourne, Melbourne, Australia (1996)
- 2) Matsumoto, M., T. Matsui and K. Kondo; "Recovery of Borax from Stripping Solution by Adding Alcohol," *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 853-855 (1998)
- 3) Rorrer, G. L., T.-Y. Hsien and J. D. Way; "Synthesis of Porous-Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cadmium Ions from Waste Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2170-2178 (1993)
- 4) Seki, H. and A. Suzuki; "Adsorption of Lead Ions on Composite Biopolymer Adsorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1378-1382 (1996)
- 5) Sinton, S. W.; "Complexation Chemistry of Sodium Borate with Poly(vinyl alcohol) and Small Diols. a ^{11}B NMR Study," *Macromolecules*, 20, 2430-2441 (1987)
- 6) Yalpani, M. and L. D. Hall; "Some Chemical and Analytical Aspects of Polysaccharide Modification. 3. Formation of Branched-Chain, Soluble Chitosan Derivatives," *Macromolecules*, 17, 272-281 (1984)



Scheme 1 Synthesis scheme of chitosan resin modified by D-galactose

Table 1 Synthesis of SMC resin

Saccharides	Conditions	Product	Elementary analysis***			
			mol/GlcN*	ds**	Yield [%]	C [%]
Galactose	5.00	0.61	55.0	43.02	6.88	5.21
Glucose	3.00	0.31	55.5	42.99	6.89	6.21
Mannose	3.00	0.47	67.1	43.67	6.87	5.76
Arabinose	3.39	0.45	58.1	43.69	6.73	6.14
Xylose	3.39	0.41	54.8	44.12	6.83	6.41
Ribose	3.39	0.50	58.0	43.84	6.92	6.03

*saccharide mole equivalent per glucosamine residue in chitosan

**degree of substitution

***found value

Table 2 Equilibrium parameters for acid dissociation of resins

Resin	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,3}$	N_1 [mol/kg]	N_2 [mol/kg]	$N_2 + N_3$ [mol/kg]	N^{**} [mol/kg]
CLC	3.97	6.50*		2.71	0.39		3.10
GalMC	4.07	6.50*	6.50*	1.85		1.13	2.98
Duolite			7.91			1.94	1.94

*fixed values

**total number of amino groups

Table 3 Apparent equilibrium constant on adsorption of boron on resins

Resin	K_1 [m ³ /mol]	K_2 [kg·m ³ /mol ²]	K_3 [m ³ /mol]	$pK_{a,3}$	$pK_{a,B}$
GalMC	0.296	4.43	8.53	6.50	9.24
Duolite	0.236	1.49	25.9	7.91	9.24

Table 4 Langmuir parameters for Duolite and SMC resins

Resin	Duolite	GalMC	GluMC	MMC	AMC	RMC	XMC
K [m ³ /mol]	3.40	4.68	2.78	2.21	2.08	2.35	2.60
$X_{B,0}$ [mol/kg]	0.935	1.14	0.515	0.901	0.72	0.796	0.605

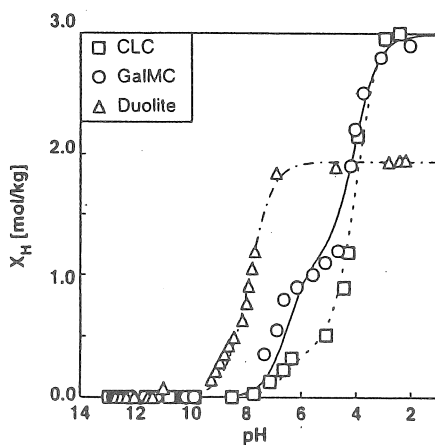


Fig. 1 Protonation characteristics of amino groups on CLC, GalMC and Duolite ES371. Lines are calculated from Eq. (2)

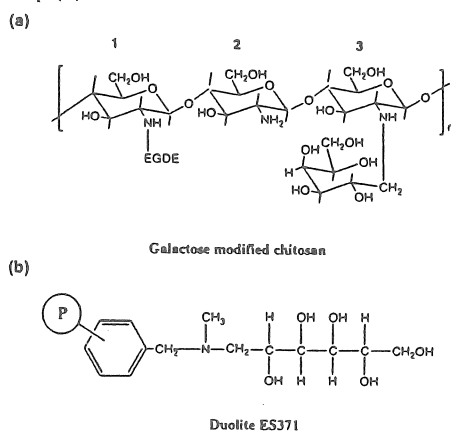


Fig. 2 (a) Protonation site of chitosan resin, 1: amino group modified by crosslinking reagent, 2: free amino group, 3: amino group modified by saccharide. (b) Protonation site of Duolite ES371

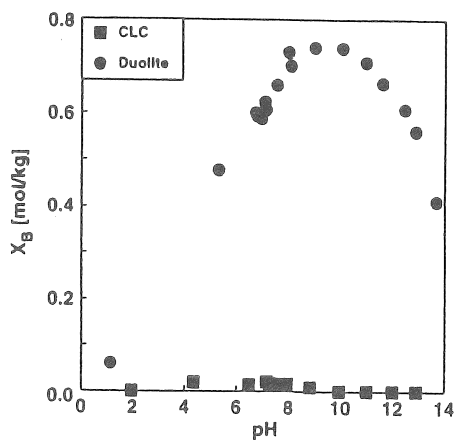


Fig. 3 Adsorption characteristics of boron on CLC resin and Duolite ES371

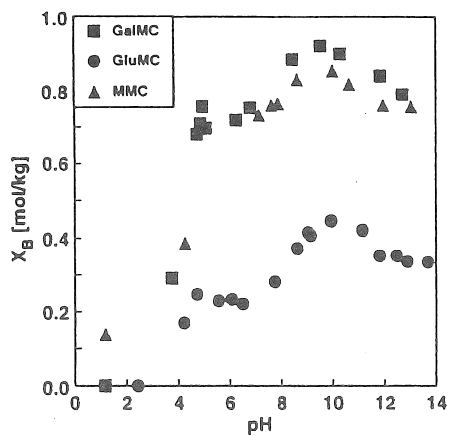


Fig. 4 Adsorption characteristics of boron on chitosan resins modified by aldohexose

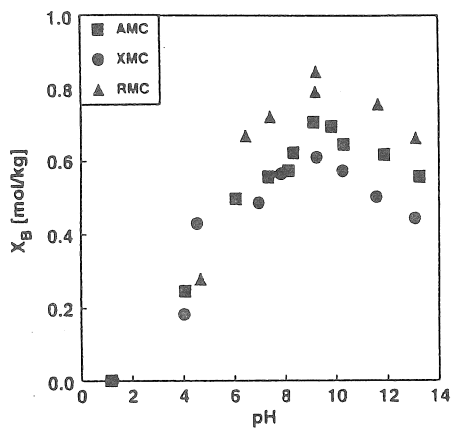


Fig. 5 Adsorption characteristics of boron on chitosan resins modified by aldopentose

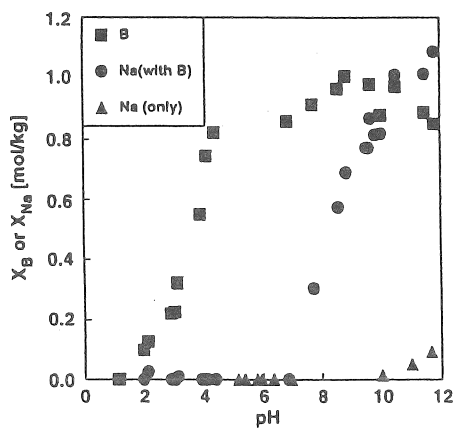


Fig. 6 Effect of pH on adsorptions of boron and sodium on GaIMC resin

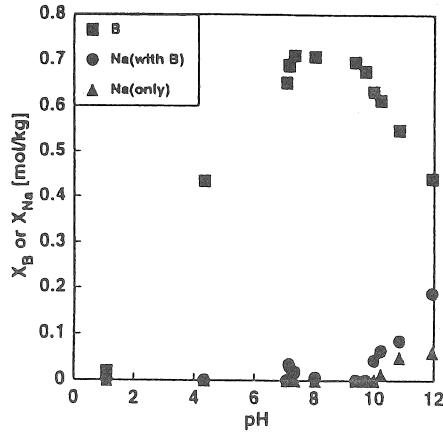


Fig. 7 Effect of pH on adsorptions of boron and sodium on Duolite ES371

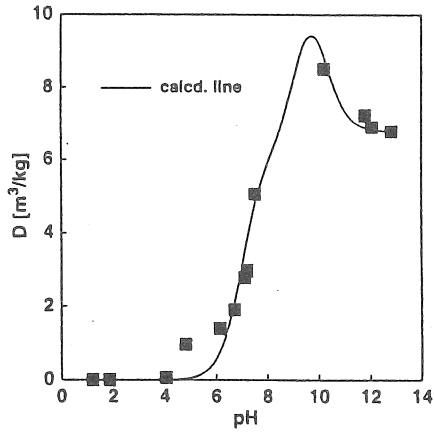


Fig. 8 Relation between distribution ratio of boron and pH when using GalMC resin. Solid line is calculated one

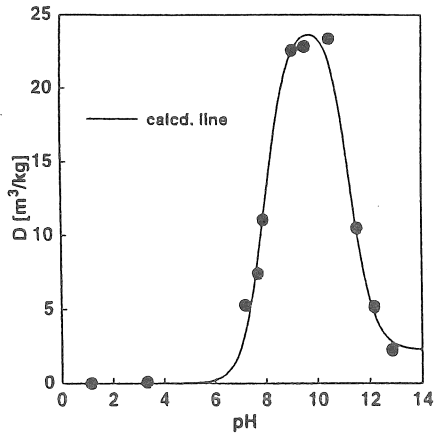


Fig. 9 Relation between distribution ratio of boron and pH when using Duolite ES371. Solid line is calculated one

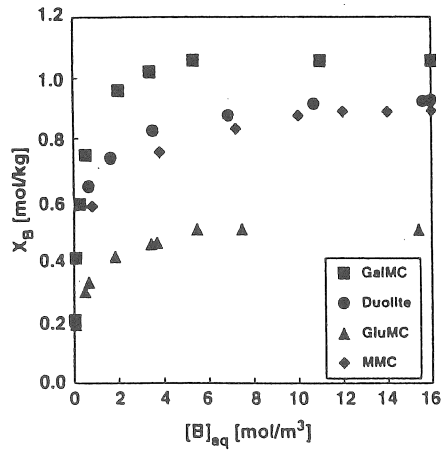


Fig. 10 Adsorption isotherms of borate on Duolite ES371 and chitosan resins modified by aldohexose. Equilibrium pHs are 10 for SMC resins and 9 for Duolite ES371

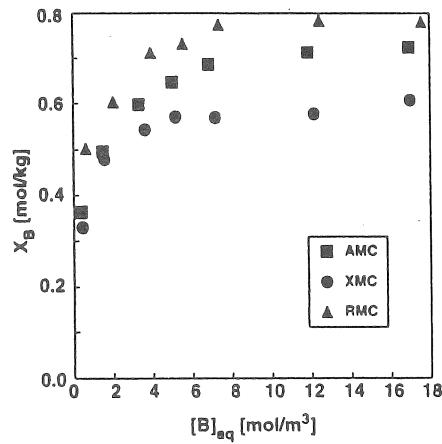


Fig. 11 Adsorption isotherms of borate on chitosan resins modified by aldopentose. Equilibrium pH is 10

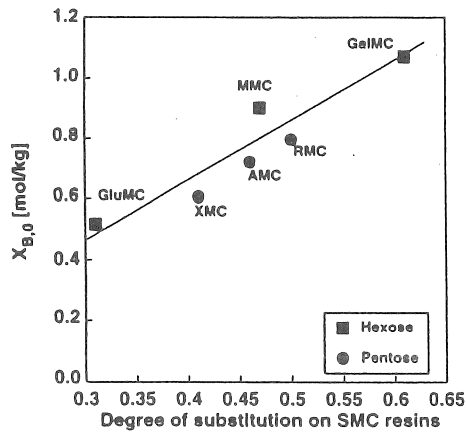


Fig. 12 Relation between saturated adsorption capacity and degree of substitution on SMC resins

Development of Novel Chitosan Resin for Recovery of Boron from Seawater

Kazuo Kondo, Michiaki Matsumoto

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University

Summary

This study aims to develop an environmentally-friendly resin for boron recovery. Chitosan resins modified by various saccharides were prepared in anticipation of the interaction between borate and the hydroxy groups of the saccharides. The adsorption characteristics of boron on the chitosan resins are quantitatively investigated in detail for the purpose of the removal of boron from a boron mine and the desulfurizing equipment in coal-fired steam power stations, and compared with those of a commercial chelating resin with N-methyl-(polyhydroxyhexyl)amino group (Duolite ES371).

Chitosan derivatives containing various saccharides are synthesized by reductive N-alkylation, and the products are crosslinked with ethylene glycol diglycidil ether. The adsorption characteristics of boron on the chitosan resins chemically modified by saccharides (SMC resins) are investigated and compared with those of commercial resin, Duolite ES371. The following information is obtained.

1) The number and pK_a of amino groups in the resins are determined by potentiometric titration. The number of amino groups per dry-weight of the chitosan resins is found to be larger than that of Duolite ES371. Values of pK_a of amino group modified by saccharide and a free amino group are considered to be similar.

2) From adsorption experiments on SMC and Duolite resins, it is found that the adsorption mechanism is a complex formation between boron which exists as boric acid or borate in an aqueous solution and the vicinal diol groups of the branched saccharide. The apparent adsorption equilibrium constants of boric acid-diol complex and borate-diol salt complex are determined. The adsorption isotherms of boron correlate well with the Langmuir equation, and the order of the saturated adsorption capacity of boron on the SMC resins corresponds to that of the degree of substitution on SMC resins.