

助成番号 9936

新規キトサン樹脂による海水からのホウ素回収に関する工学的検討

助成研究者：近藤 和生 (同志社大学 工学部 物質化学工学科)

共同研究者：松本 道明 (同志社大学 工学部 物質化学工学科)

ホウ素は希少元素の一つであり、近年では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いる。現在、我が国ではホウ素を全く産せず、全量海外からの輸入に依存している。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、かつ効率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第一の目的としている。

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、平成10年度に貴財団より、種々の糖を海産廃棄物で生分解性のあるキトサンに修飾する手法を用いた、ホウ素に対する選択性の高い新規な樹脂の開発に対して研究助成を賜り、研究を行った。本年度は実用化に関する基礎的知見を得ることを目的として、ゲルマニウムとの選択的吸着について検討した。本研究成果のまとめ、ならびに今後の検討課題は次のようである。

3種の樹脂を合成し、ホウ素とゲルマニウムの吸着特性を調べたところ、両金属ともに、吸着等温線はLangmuir型に従うことがわかった。吸着量は溶液のpHにより変化し、pH5付近から吸着量は増大して、pH8~10付近で最大吸着量を示し、さらにpHが増加すると緩やかに吸着量が減少することがわかった。ホウ素、ゲルマニウム共存系においてはゲルマニウムのみが高い吸着を示した。このことより、同じ吸着サイトに対してゲルマニウムの吸着が優位であることが推察される。

鋳型樹脂においては単独系吸着で吸着量の増加が見られた。また、鋳型樹脂では選択的吸着を期待したが、吸着量の増加が見られたことを除いて鋳型処理をしていない樹脂と同様の傾向を示した。これは鋳型樹脂の吸着サイトは増加したが、両金属は同様の吸着機構をもつため選択性が発現しなかったためであると考えられる。しかし、ある程度架橋度を高めることによりゲルマニウムを選択的に吸着することができた。

本研究ではホウ素を高選択的に吸着する樹脂は今のところ得られていない。そのためホウ素を共存系から回収するには、まずゲルマニウムをすべて回収することが必要となる。これは極めて非効率的であり、一回の操作でホウ素の選択的回収が可能な樹脂が要求される。解決法として、キトサンに直接1,3位にのみ水酸基を持つ化合物を導入することなどが考えられるが、この点については今後の検討課題としたい。

助成番号 9936

新規キトサン樹脂による海水からのホウ素回収に関する工学的検討

助成研究者：近藤 和生 (同志社大学 工学部 物質化学工学科)

共同研究者：松本 道明 (同志社大学 工学部 物質化学工学科)

1. 研究目的

ホウ素は希少元素の一つであり、古くは磁器などの材料の一部に用いられてきたが、近年では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いる。現在、我が国ではホウ素を全く産せず、全量海外からの輸入に依存している。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⁾³⁾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、かつ効率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第一の目的としている。

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、平成10年度に貴財団より、種々の糖を海産廃棄物で生分解性のあるキトサンに修飾する手法を用いた、ホウ素に対する選択性の高い新規な樹脂の開発に対して研究助成を賜り、かなりその目的を達成することができた。本年度は実用化に関する基礎的知見を得ることを目的として、ゲルマニウムとの選択的吸着について検討した。

2. 研究方法

2.1 糖修飾キトサン樹脂の合成

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る⁴⁾。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D-ガラクトース、D-グルコース、D-マン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、およびMMCと略記することにする。

2.2 糖修飾キトサン樹脂によるホウ素、ゲルマニウムの吸着

実験に際し、樹脂は200mesh以下のものを用いた。吸着平衡実験は、特に条件を明記したもの以外は、樹脂25mgに対し0.02mol/dm³のホウ素およびゲルマニウム水溶

液 5ml を加えて横型振とう器中で 25℃ で 24 時間振とうさせ、平衡に至らしめた。その後、濾過して試料を採取し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置によりホウ素、ゲルマニウム濃度を測定し、平衡前後の濃度差から吸着量を算出した。水溶液の pH 調整は、0.1mol/dm³ の水酸化ナトリウム水溶液に所定量のホウ酸、酸化ゲルマニウム(IV)を溶かし、0.1mol/dm³ の塩酸水溶液を加えることにより行った。

2.2.1 ホウ素およびゲルマニウム吸着の吸着等温線

25mg の樹脂および pH を約 9 に調整したホウ素水溶液（濃度 0.002mol/dm³~0.026mol/dm³）をバイアル瓶に入れ、横型振とう器中で 25℃ で 24 時間振とうさせた。各樹脂重量に対する吸着量を算出し、吸着等温線を求めた。また、同様の実験をゲルマニウムについても行った。

2.2.2 ホウ素およびゲルマニウム吸着の pH 依存性

所定量の樹脂および pH を約 2~13 に調整したホウ素水溶液をバイアル瓶に入れ、横型振とう器中で 25℃ で 24 時間振とうさせ、各 pH におけるホウ素の吸着量を算出した。なお、溶液調製の際、塩化ナトリウムを加えることによりイオン強度を一定にした。また、同様の実験をゲルマニウムについても行った。続いて、ホウ素、ゲルマニウム共存水溶液に対しても同様の実験を行った。

2.3 金属鑄型糖修飾キトサン樹脂によるホウ素、ゲルマニウムの吸着

合成した鑄型樹脂に対してホウ素吸着、ホウ素、ゲルマニウム共存系からの各金属の吸着の pH 依存性実験を行った。また、架橋剤の量を 2 倍、3 倍、5 倍に変化させたホウ素鑄型樹脂を合成し、選択性について検討した。比較として架橋剤の量が 5 倍のゲルマニウム鑄型樹脂も合成し、共存系からの金属吸着の pH 依存性実験を行った。

3. 研究結果および考察

3.1 糖修飾キトサン樹脂によるホウ素、ゲルマニウムの吸着特性

樹脂への金属の吸着量は以下の式で定義した。

$$\text{金属吸着量}[\text{mol/g}] = \frac{\text{初濃度}[\text{mol/dm}^3] - \text{平衡濃度}[\text{mol/dm}^3]}{\text{樹脂重量}[\text{g}]} \times \text{溶液体積}[\text{dm}^3]$$

3.1.1 ホウ素およびゲルマニウム吸着の吸着等温線

ホウ素吸着の吸着等温線を Fig. 1 に、ゲルマニウム吸着の吸着等温線を Fig. 2 に示した。一般に希薄溶液からの吸着は、Langmuir 型の吸着等温線に従うことが多い。そこで、各樹脂についての実験結果を Langmuir 型吸着等温線を用いて検討した。

Langmuir 型の吸着等温式は次式で表現される。

$$Q = Q_{\max} \frac{KC}{(1 + KC)} \quad (1)$$

ここで Q は平衡吸着量[mol/g]、 Q_{\max} は飽和吸着量[mol/g]、 K は吸着平衡定数[dm³/mol]、 C は平衡濃度[mol/dm³]である。Langmuir 式の逆数をとると次式になる。

$$1/Q = 1/Q_{\max} + (1/KQ_{\max})(1/C) \quad (2)$$

実験結果を式(2)に基づいて整理し、ホウ素吸着の Langmuir 直線プロットを Fig. 3 に、ゲルマニウム吸着の Langmuir 直線プロットを Fig. 4 に示した。平衡濃度の低い領域で Langmuir 式からずれたのは、ゲルマニウム濃度の大幅な減少のため、pH の変化、イオン強度の変化など、実験条件が他の場合に比べて変化したということが考えられるが、その大きな要因はおそらく平衡ゲルマニウム濃度が極微量であるために生じた実験誤差によるものと思われる。Langmuir の理論は、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が 1 対 1 の吸着をし、単分子層吸着をすることを前提としているので、本実験において、ホウ素とゲルマニウムは糖修飾キトサン樹脂に対して単分子層吸着をしていることが推察される。なお、Figs. 1, 2 中の曲線は吸着平衡定数と Langmuir 式を用いた計算線である。吸着平衡定数の大きさ、および飽和吸着量は MMC、GalMC、GluMC の順となることがわかる (Table 1, Table 2)。

Table 1 Constants of Langmuir adsorption equation for boron

| Resin | K [dm ³ /mol] | Q_{\max} [mol/g] |
|-------|--------------------------|-----------------------|
| MMC | 2.04×10^2 | 1.23×10^{-3} |
| GalMC | 1.95×10^2 | 1.02×10^{-3} |
| GluMC | 1.82×10^2 | 0.81×10^{-3} |

Table 2 Constants of Langmuir adsorption equation for germanium

| Resin | K [dm ³ /mol] | Q_{\max} [mol/g] |
|-------|--------------------------|-----------------------|
| MMC | 6.83×10^2 | 2.54×10^{-3} |
| GalMC | 4.00×10^2 | 2.45×10^{-3} |
| GluMC | 3.13×10^2 | 2.18×10^{-3} |

3.1.2 ホウ素およびゲルマニウム吸着の pH 依存性

ホウ素吸着単独系の pH 依存性を Fig. 5 に、ゲルマニウム吸着単独系の pH 依存性を Fig. 6 に示す。この結果から各樹脂へのホウ素、ゲルマニウムの吸着は、pH2 付近から起こり pH の増加とともに吸着量を増し、その吸着量は pH8~10 付近で最大となる。その後 pH の増加につれて緩やかに吸着量の減少が見られる。これは、低 pH においては樹脂のアミノ基がプロトン化することにより吸着が起こりにくいこと、また、高 pH においては水溶液中でオキソ酸として存在するホウ素、ゲルマニウムは酸解離したアニオン種で存在し、吸着率が低くなることにより説明される。ホウ素の解離式を式(3)にゲルマニウムの解離式を式(4)、(5)に示す。



3.1.3 ホウ素、ゲルマニウム共存系における吸着の pH 依存性

ホウ素、ゲルマニウム共存系における吸着の pH 依存性を GalMC および MMC についてそれぞれ、Fig. 7 および Fig. 8 に示した。共存系からのホウ素、ゲルマニウムの吸着傾向は、単独系における吸着傾向と比較すると、ゲルマニウムの吸着量が変わらないのに対しホウ素の吸着量が大幅に減少した。このことは吸着機構が同様と考えられるホウ素、ゲルマニウムにおいて、樹脂の吸着サイトにゲルマニウムが優位に吸着することを示している。この吸着サイトに対する親和性の違いを利用して樹脂に選択性を付与できるものと考えられる。

3.2 半金属鑄型樹脂によるホウ素、ゲルマニウムの吸着特性

3.2.1 鑄型樹脂によるホウ素吸着の pH 依存性

鑄型樹脂による、ホウ素吸着の pH 依存性を Fig. 9 に示す。Fig. 9 より鑄型することによって吸着サイトが増加しているのがわかる。その増加の傾向は、ホウ素の吸着であるのにも関わらず、ゲルマニウム鑄型樹脂の方がホウ素鑄型樹脂よりも多い。このことは、ホウ素とゲルマニウムの糖に対する吸着機構が同様であり、単独系の吸着において、ゲルマニウムの方が吸着量が多いため、鑄型によって出来る吸着サイトがゲルマニウム鑄型樹脂の方が多いためであると考えられる。

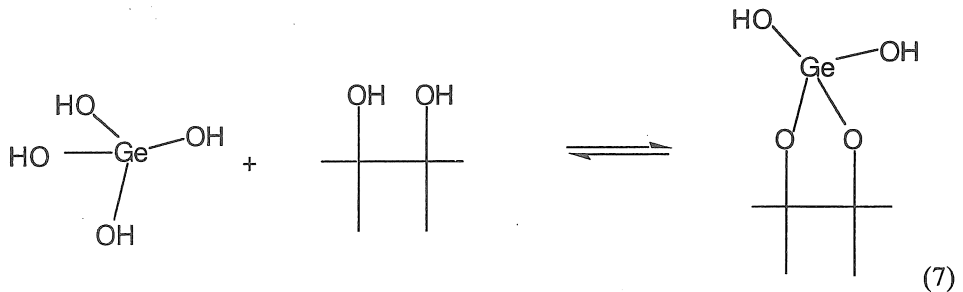
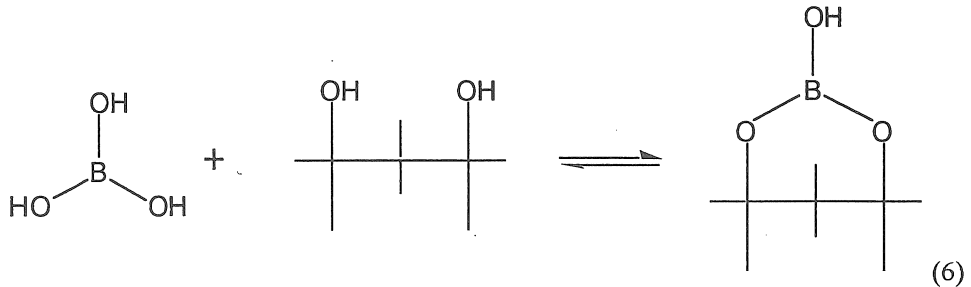
3.2.2 鑄型樹脂による共存系における吸着の pH 依存性

鑄型樹脂による、共存系における吸着の pH 依存性を Figs. 10, 11 に示す。ホウ素およびゲルマニウムを選択的に吸着することを期待してそれぞれの鑄型樹脂を合成したが、その吸着傾向はあまり変化せず、両金属の飽和吸着量が増加したのみであった。これは鑄型の吸着サイトは増加したが、両金属は同様の吸着機構を持つためそのサイトは選択性を持たないためであると考えられる。

3.2.3 架橋剤の量を変化させた鑄型樹脂による共存系における吸着の pH 依存性

架橋剤の量を変化させた場合の結果を Figs. 12, 13 に示す。Fig. 12 から 2 倍重量においてはホウ素の吸着量が増え鑄型効果がみられるが、3 倍重量になるとホウ素の吸着量が減少した。さらに Fig. 13 からわかるように 5 倍重量の架橋剤を加えて合成したホウ素鑄型樹脂ではホウ素の吸着がほとんど見られなくなった。もともと、吸着サイトである糖の水酸基へ、オキソ酸として結合する際にホウ素は 1,3 位の水酸基を用いて吸着し (式(6))、ゲルマニウムは 1,2 位で吸着する (式(7))⁵⁾と考えられているので、架橋度を高めた結果、吸着剤の構造が密になったために 1,3 位で存在する水酸基が減少し、ゲルマニウムの吸着が選択的に起こったものと考えられる。また、比較

のために5倍重量の架橋剤を加えて合成したゲルマニウム鑄型樹脂で吸着のpH依存性実験を行ったが、ホウ素鑄型樹脂と同様に、同重量の架橋剤を加えて合成したゲルマニウム鑄型樹脂による吸着実験と比べてホウ素の吸着が殆ど見られなかった。



4. 今後の課題

本研究では、キトサンに3種の単糖、D-マンノース、D-ガラクトースおよびD-グルコースを化学修飾し、樹脂の強化を目的として架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテルを用いて架橋して、糖修飾キトサン樹脂を合成した。

これら3種の樹脂に対するホウ素とゲルマニウムの吸着特性を調べたところ、ホウ素吸着、ゲルマニウム吸着ともに、吸着等温線はLangmuir型に従うことから単分子層吸着をしていることがわかった。吸着量はそれぞれの溶液のpHにより変化し、pH5付近から吸着量は増大して、pH8~10付近で最大吸着量を示し、さらにpHが増加すると緩やかに吸着量が減少することがわかった。ホウ素、ゲルマニウム共存系においてはゲルマニウムのみが高い吸着を示した。このことより、同じ吸着サイトに対してゲルマニウムの吸着が優位であることが推察される。

合成した鑄型樹脂において、単独系吸着で吸着量の増加が見られた。また、鑄型樹脂では選択的吸着を期待したが、吸着量の増加が見られたことを除いて鑄型処理をしていない樹脂と同様の傾向を示した。これは鑄型の吸着サイトは増加したが、両金属は同様の吸着機構をもつことにより、そのサイトは選択性をもたないためであると考えられる。しかし、ある程度架橋度を高めることによりゲルマニウムを選択的に吸着することができる。これは、吸着剤の構造が密になったために、ゲルマニウムの吸着

が選択的に起こったものと考えられる。

本研究ではゲルマニウムを選択的に吸着する樹脂を得ることができたが、ホウ素を選択的に吸着する樹脂は得られていない。そのためホウ素を共存系から回収するにはゲルマニウムをすべて回収したのち、はじめて行うことができる。これは、極めて非効率的であり、ホウ素の選択的回収が可能な樹脂が要求される。しかし、ホウ素のみを吸着する樹脂は1,3位で水酸基を持たねばならず、多量に水酸基を持つ糖修飾樹脂から合成するのは困難であると考えられる。そこでキトサンに直接1,3位でのみ水酸基を持つ化合物を導入することなどが考えられるが、今後の検討課題としたい。

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. Prcic (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) Matsumoto, M., T. Matsui and K. Kondo; "Adsorption Mechanism of Boric Acid on Chitosan Resin Modified by Saccharides," *J. Chem. Eng. Japan*, 32, 190-196 (1999)
- 4) 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)
- 5) Inukai, Y., T. Chinen, T. Matsuda, Y. Kaida and S. Yasuda; *Anal. Chim. Acta*, 371, 187-193 (1998)

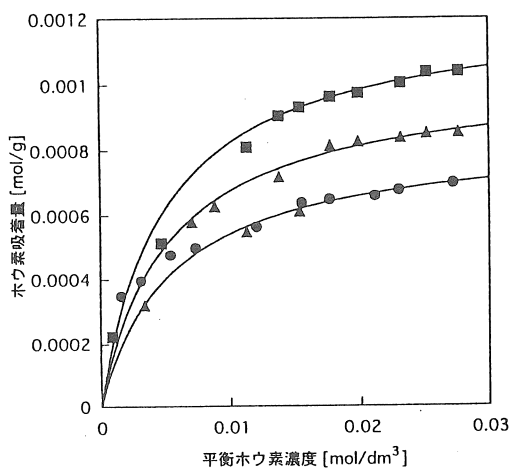


Fig. 1 Adsorption isotherm of boron (■:MMC, ▲:GalMC, ●:GluMC)

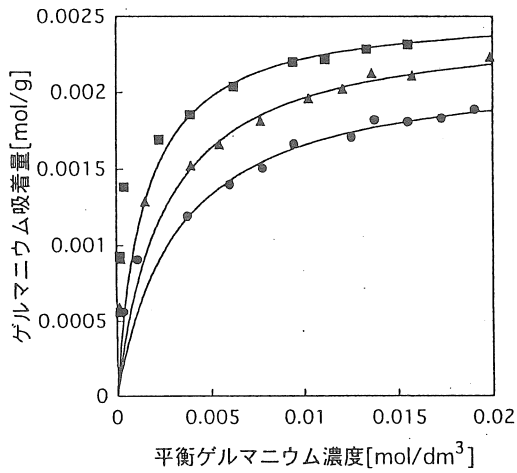


Fig. 2 Adsorption isotherm of germanium (■:MMC, ▲:GalMC, ●:GluMC)

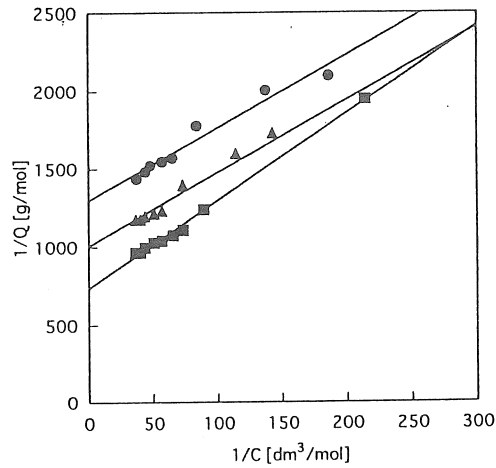


Fig. 3 Langmuir plot of boron adsorption (■:MMC, ▲:GalMC, ●:GluMC)

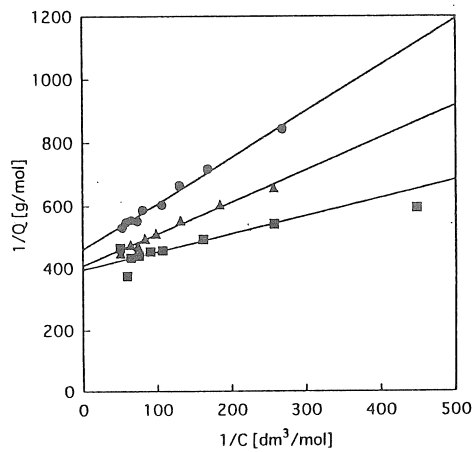


Fig. 4 Langmuir plot of germanium adsorption (■:MMC, ▲:GalMC, ●:GluMC)

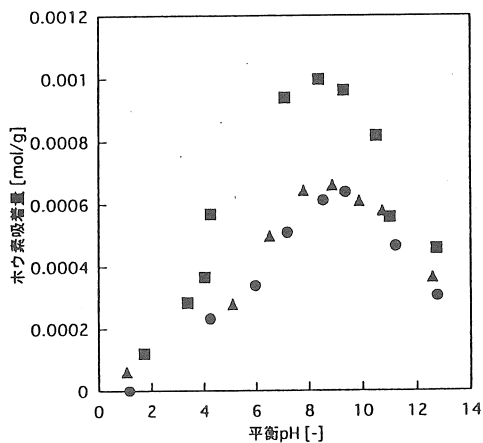


Fig. 5 Effect of pH on boron adsorption (■:MMC, ▲:GalMC, ●:GluMC)

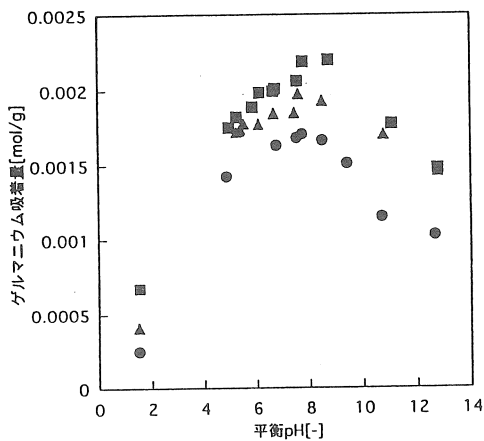


Fig. 6 Effect of pH on germanium adsorption (■:MMC, ▲:GalMC, ●:GluMC)

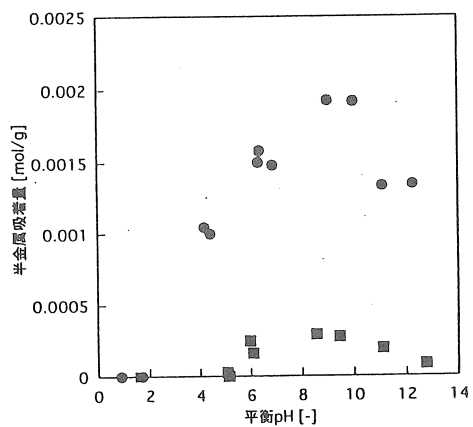


Fig. 7 Effect of pH on competitive adsorption of boron and germanium (GalMC) (●:Ge, ■:B)

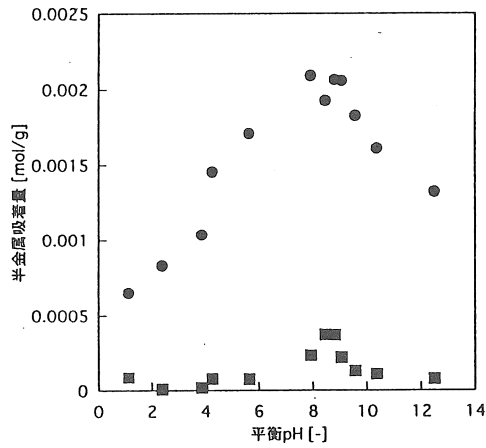


Fig. 8 Effect of pH on competitive adsorption of boron and germanium (MMC) (●:Ge, ■:B)

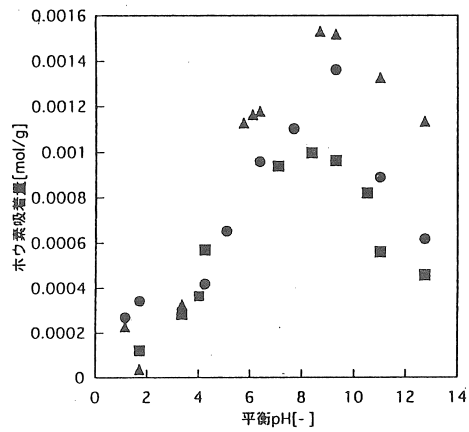


Fig. 9 Effect of pH on boron adsorption by templated resin (▲:Ge-templated, ●:B-templated, ■:MMC)

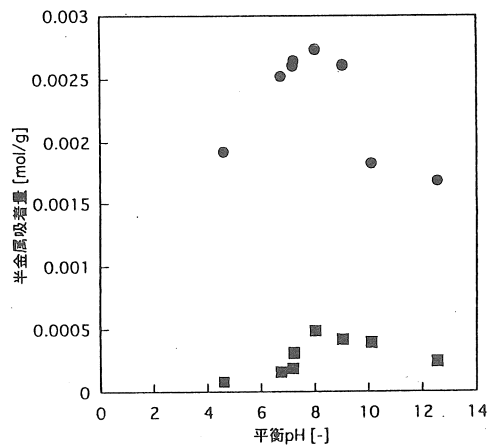


Fig. 10 Effect of pH on competitive adsorption of boron and germanium by boron-templated resin (●:Ge, ■:B)

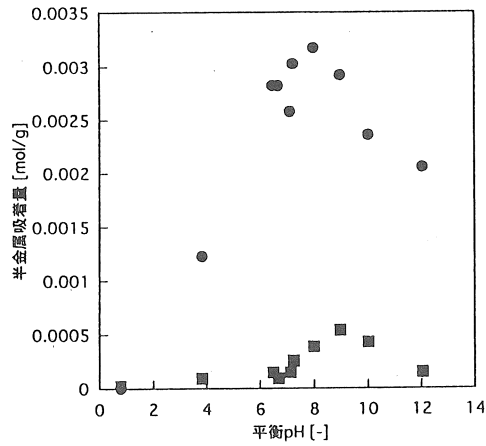


Fig. 11 Effect of pH on competitive adsorption of boron and germanium by germanium-templated resin (●:Ge, ■:B)

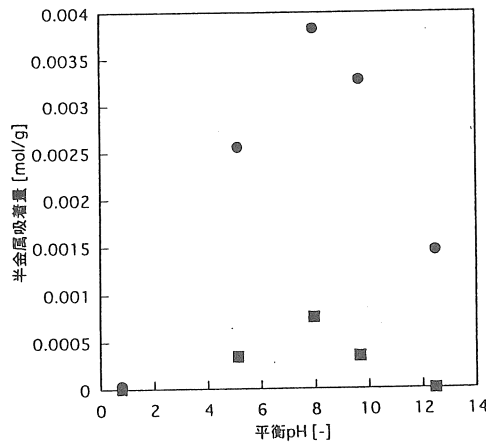


Fig. 12 Effect of pH on competitive adsorption of boron and germanium by boron-templated resin (2-times crosslinking agent) (●:Ge, ■:B)

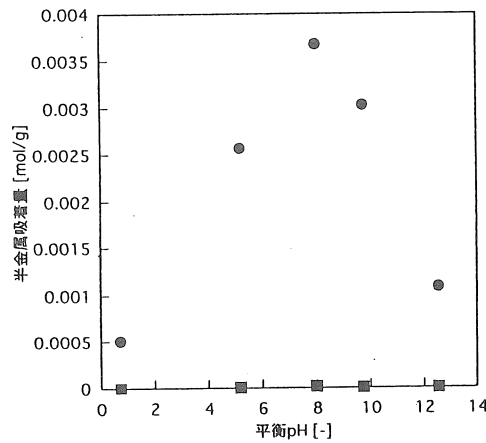


Fig. 13 Effect of pH on competitive adsorption of boron and germanium by boron-templated resin (3-times crosslinking agent) (●:Ge, ■:B)

Basic Study on Recovery of Boron from Seawater with Novel Chitosan Resin

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 and to establish a selective adsorption system of boron using the resin. Chitosan resins modified by various saccharides (galactose (GalMC), glucose (GluMC) and mannose (MMC)) were prepared in anticipation of the interaction between borate and the hydroxyl groups of the saccharides. The adsorption characteristics of boron and germanium on the chitosan resins were quantitatively investigated for the purpose of the removal of boron from a boron mine or the desulfurizing equipment in coal-fired steam power stations and the enrichment of boron from seawater.

The chitosan derivatives containing various saccharides were synthesized by reductive N-alkylation, and the products were crosslinked with ethylene glycol diglycidil ether. Chitosan resins templated with boron or germanium were also synthesized. The adsorption characteristics of boron and germanium on the chitosan resins were investigated and the following information was obtained.

- 1) The adsorption isotherms of boron and germanium correlated well with the Langmuir equation, and the order of the magnitude of the adsorption equilibrium constants and the saturated adsorption capacities of boron and germanium were as follows; $MMC > GalMC > GluMC$.
- 2) The templated resins increased the amounts of boron or germanium adsorbed compared with those of the non-templated resin. However, the selectivity of boron over germanium was not improved. This is considered to be caused by that both the metals have a similar adsorption mechanism in each other. On the other hand, the extent of crosslinking enhanced slightly the selectivity of germanium over boron. In order to obtain a resin with high-selectivity for boron, the introduction of a compound with 1,3- hydroxyl group into chitosan is thought to be one of the promising methods. This subject is now under consideration.