

10) 有用金属回収を目的とした新規吸着剤の開発

志波雄三

本研究は都市鉱山に含まれるレアメタルなどの有用金属を高効率に回収する吸着剤開発を目的とする。金属イオンを吸着する化合物としてカリックスアレーンが知られている。しかし、カリックスアレーンは有用金属を回収する吸着剤として特定の金属イオンに選択性を示す一方で吸着容量やコスト面などでまだ実用的でない。よって有用金属の吸着性能を向上させるためにシリカ系無機材料にカリックスアレーンを含浸した吸着剤を用いて、金属イオンの吸着試験を行った。その結果、特に In においてシリカ微粒子 SF-16C を含浸した吸着剤は比較的高い吸着性能を示した。しかし、SF-16C は数 μm の微粒子であるため含浸工程や吸着試験の両方で作業性の悪さが今後の課題として残った。

1. はじめに

資源が乏しい我が国では、都市で大量に廃棄される家電製品などの中に有用な金属資源があるため、それを一つの鉱山とみなす「都市鉱山」という考え方がある。最近、そこから有用な資源を取り出す研究が盛んに行われている。ある調査では日本国内において、都市鉱山の埋蔵量は、一部の有用金属については自然界に存在する埋蔵量より多いといわれ、今後回収を目的としたビジネスは拡大傾向にあると予想される。

こうした背景から佐賀大学では種々の特性を持った吸着剤「カリックスアレーン」と呼ばれる化合物を有機合成法により研究開発してきた。この化合物は、数個のフェノールをメチレン鎖で結合した大環状分子である。各種官能基を付加する化学修飾を施すと、サイズ認識機能によって特定の金属イオンに対して高い選択性を示す特長があり注目されている。しかしながら、現在市場への普及はない。その理由として合成にかかるコスト高、水溶液への不溶性や有機溶媒への難溶性などがある。佐賀大学ではこれまでにカリックスアレーン自身の樹脂化やイオン交換樹脂への担持によって新規樹脂を合成し、吸着量増加や実用性の向上が試みられてきた。市場へ普及させるためには吸着量をさらに向上させることが重要となる。本研究ではカリックスアレーンのイオン認識性能を保持しつつ、親水性の発現が期待できるシラノール基を持つ無機材料に着目し、吸着性能の向上を目指した。

2. 実験方法

2.1 カリックスアレーンについて

本研究では、佐賀大学で合成されたカリックスアレーンを使用した。提供されたものは「テトラ酢酸型 *t*-オクチルカリックス[4]アレーン（以下 'Oct[4]Ac と表記）」である。図 1 にその構造式を示す。

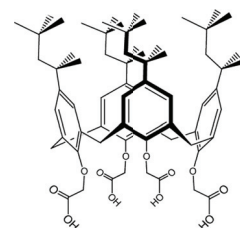


図 1 テトラ酢酸型 *t*-オクチルカリックス[4]アレーンの構造式

2.2 基材とした無機材料とその特性

本研究ではシラノール基を有する無機材料に着目し、市販のシリカ系材料 3 種類を選定した。シリカ微粒子として鈴木油脂工業株式会社製の SF-16C、東ソー・シリカ株式会社製の AZ-200 およびアロフェン系製品と表示されている品川化成株式会社製の P-1 を用いた。各材料の BET 比表面積を比表面積測定装置 (Yuasa Ionics Inc. 製 QUADRASORBSI) により調べた。また結晶相は X 線回折装置 (PANalytical 社製 X'Pert PRO) により調べた。

その結果を表 1 に BET 比表面積および図 1~3 に各材料の X 線回折線を示す。

比表面積は 3 種のとも比較的高い値であった。また、結晶相は明瞭な回折線は確認できず、ほぼ非晶質と判断された。

表 1 無機材料の BET 比表面積

試料名	SF-16C	AZ-200	P-1
比表面積 (m^2/g)	552	264	288

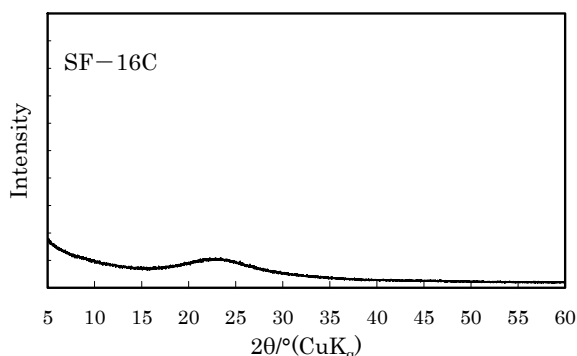


図1 SF-16CのX線回折線

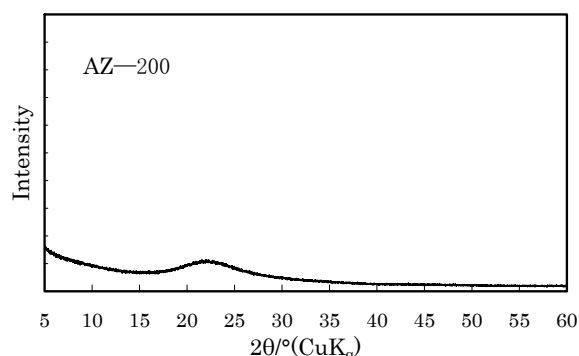


図2 AZ-200のX線回折線

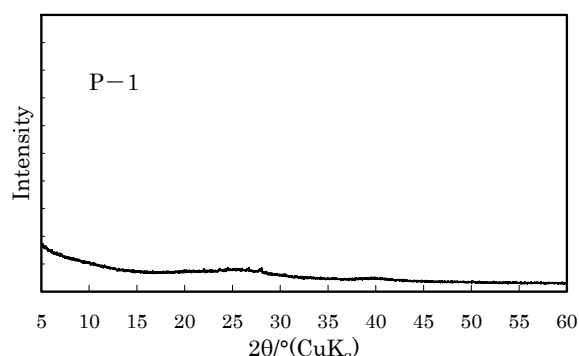


図3 P-1のX線回折線

2.3 カリックスアレーンと基材の含浸方法

前述したようにカリックスアレーンの欠点を改善するため、佐賀大学ではさまざまな手法でカリックスアレーンを含有するイオン交換樹脂化またはイオン交換樹脂へ担持する研究を行い、吸着試験等の性能評価をしている¹⁾。このなかでもカリックスアレーンを有機溶媒中に溶解し、イオン交換樹脂中に含浸させる方法は、比較的簡易な方法であり、実用性が高いと考えられる。本研究でもこの含浸法により 'Oct[4]Ac を基材となる無機材料に含浸すること

にした。

本研究では 'Oct[4]Ac を 50mg 秤量し、ナス型フラスコ内にクロロホルム(Wako 試薬特級)を適量加え、超音波洗浄機にかけ十分に溶解させた。そこへ今回選定した無機材料を 150mg 秤量して加え、クロロホルム溶液を減圧除去する工程を経て各試験吸着剤を得た。

2.4 吸着試験方法

吸着試験は所定濃度の金属イオンを含有する pH を変えた各溶液中に、前述した含浸法による吸着剤を定量投入し、一定時間後の金属イオン吸着率変化を調べた。吸着試験を行った元素は In(インジウム)、Ga(ガリウム)、Zn(亜鉛)である。In と Ga は昨今問題となったレアメタルであり、液晶パネルや半導体材料として重要である。Zn はレアメタルではないが In がもともと亜鉛精錬の副産物として得られるものであるために選んだ。

吸着試験は、まず In、Ga、Zn の各金属イオン濃度が 0.1m mol/L 含有する各溶液(pH は 2.0、2.3、2.6、3.0、3.3、3.6、4.0、4.5)を調製した。その各溶液 10mL に試験吸着剤を 20mg 投入して、振とう機により 30°C、150rpm で、吸着が平衡に達したと認められている85時間、振とうを行った。その後、溶液中の金属イオン濃度を ICP 発光分光分析装置(島津製作所製 ICPS-8100)で測定し、(1)式により吸着率を求めた。また、溶液 pH を pH メーター(東亜ディーケーケー社製 HM-30R)により測定した。

$$\text{吸着率}[\%] = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

C_i : 金属イオン初濃度[mol/L]

C_e : 金属イオンの平衡(吸着後)濃度[mol/L]

なお、pH 調整は 0.1m mol/L 硝酸および 0.1m mol/L HEPES 緩衝溶液を調製し任意の割合で混合して行った。また各金属イオン溶液は硝酸化合物(硝酸インジウム 3 水和物、硝酸ガリウム 8 水和物、硝酸亜鉛 6 水和物)を用いて調製した。

3. 結果と考察

図4、5、6に本研究で調製した各無機材料に 'Oct[4]Ac を含浸させた吸着剤の In、Ga、Zn の吸着試験結果を

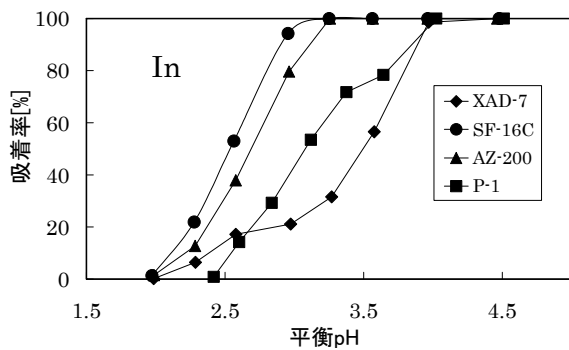


図4 各含浸吸着剤におけるIn吸着特性

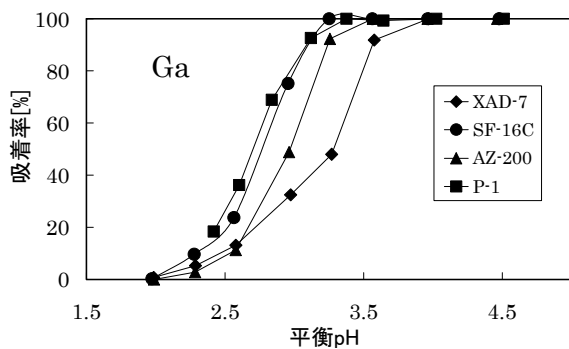


図5 各含浸吸着剤におけるGa吸着特性

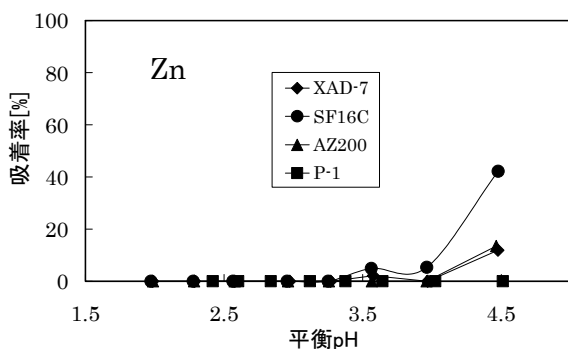


図6 各含浸吸着剤におけるZn吸着特性

示す。なお、XAD-7は佐賀大学から提供されたイオン交換樹脂

に'Oct[4]Acを含浸させた吸着剤である。

図4よりInにおいてはSF-16C、AZ-200、P-1、XAD-7の順で高い吸着特性を示した。特にシリカ微粒子SF-16CはpH3付近から吸着率がほぼ100%と、高くなっており、XAD-7とは70%近い吸着率の差があったことが分かった。しかし、各材料の比表面積との相関は認められなかった。

図5よりGaにおいてはP-1とSF-16Cがほぼ同等で、AZ-200、XAD-7の順で高い吸着特性であった。こちらもInの場合と同様に、比表面積との相関は認められなかつ

た。いずれもInほどではないがGaについてもXAD-7より今回選定した無機材料に含浸した方が高い吸着特性を示した。このことはシラノール基を持つ無機材料が'Oct[4]Acのイオンを取り込む性能を保持する作用があったためではないかと推察される。

図6からZnはいずれの吸着剤でもほとんど吸着できていなかった。もう少し高pH側で吸着特性を調べる必要があると考えられる。

4. まとめ

本研究では金属イオン吸着剤カリックスアレーンの吸着性能を向上させるため、現行の含浸基材であるイオン交換樹脂XAD-7に代わる、シリカ系無機材料3種を検討した。その結果In吸着試験において、シリカ微粒子SF-16Cは、本試験pH領域ではXAD-7より高い吸着性能が発現できることが分かった。またZnを除き、全ての無機材料で現行XAD-7より高い吸着性能があることが分かった。

ただし、問題点として今回の無機材料は作業性の悪さが挙げられた。XAD-7は0.5mm程度の顆粒状であるのに対し、SF-16C、AZ-200の粒径はそれぞれカタログ値で3~5μm程度となっており、金属イオン回収実験において取り扱いが難しかった。このことから吸着性能を低下させず、粒径を制御することが必要と考えられる。

今後は、問題となった作業性の改善のため、吸着性能を低下させずに粉体の粒径調整を行う。また高い吸着性能を示した無機材料の飽和吸着量試験、吸着した金属の溶離試験を行い、機能性向上を目指しや性能評価も行う。

謝辞

本研究において、佐賀大学大学院工学系研究科循環物質化学専攻 教授 大渡啓介氏には貴重なご意見、ご指導をいただきました。また同大学大学院生 川島真氏にはカリックスアレーン試料を提供していただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大渡啓介, 日本イオン交換学会誌, 2, 17, 21-28 (2006).