

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-224333

(P2007-224333A)

(43) 公開日 平成19年9月6日(2007.9.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 B 19/20 (2006.01)</b>	C 2 2 B 19/20 Z A B	4 D 0 2 4
<b>C O 2 F 1/28 (2006.01)</b>	C O 2 F 1/28 B	4 D 0 2 5
<b>C O 2 F 1/42 (2006.01)</b>	C O 2 F 1/42 H	4 D 0 5 9
<b>C O 2 F 11/00 (2006.01)</b>	C O 2 F 11/00 J	4 D 6 2 4
<b>B O 1 J 20/24 (2006.01)</b>	B O 1 J 20/24 B	4 G 0 6 6
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-44323 (P2006-44323)

(22) 出願日 平成18年2月21日 (2006.2.21)

(71) 出願人 803000078

株式会社みやざき T L O

宮崎県宮崎市学園木花台西一丁目1番地

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔

(74) 代理人 100096183

弁理士 石井 貞次

(74) 代理人 100118773

弁理士 藤田 節

(74) 代理人 100101904

弁理士 島村 直己

(72) 発明者 馬場 由成

宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地

国立大学法人宮崎大学内

Fターム(参考) 4D024 AA04 AB17 BA18 DA07 DB20

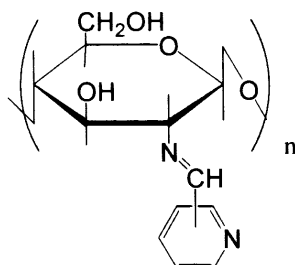
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋キトサンを用いる金属の選択的回収方法

(57) 【要約】

【課題】工業排水やスラッジ等から特定の金属を選択的に且つ効率的に回収する方法を提供する。

【解決手段】下記式：



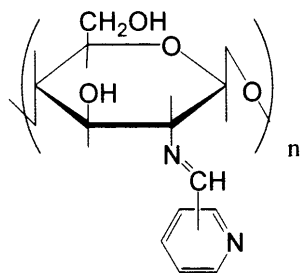
で表される単位を含む架橋キトサンを用いることを特徴とする金属イオンの選択的回収方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式：

## 【化 1】



10

で表される単位を含む架橋キトサンを用いることを特徴とする金属イオンの選択的回収方法。

## 【請求項 2】

選択的に回収される金属イオンが亜鉛イオンである請求項 1 記載の方法。

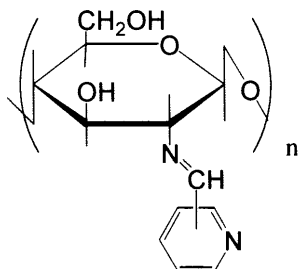
## 【請求項 3】

クロムイオンと亜鉛イオンとを含む廃液から亜鉛イオンを選択的に回収するための請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 4】

下記式：

## 【化 2】



30

を含む亜鉛イオンの選択的吸着材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、めっき廃液等の種々の金属イオンを含む溶液から特定の金属を選択的に回収又は除去する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

環境問題、資源リサイクルの観点から、廃棄物から有害物質を除去したり、或いは廃棄物から有用な資源を回収して再利用する研究が進められている。

40

## 【0003】

めっき廃液には亜鉛、ニッケル等の複数の有用な金属が含まれている。しかしながら、めっき廃液はクロム、鉛等の有害な重金属も同時に含有しているため、有害難処理廃棄物として廃棄するしかなかった。

## 【0004】

めっき廃液から特定の金属を選択的に回収する方法が研究されているものの、選択性が悪かったり、回収方法が複雑であったり、或いはコストが高くなるなど実用性に欠けるものが多かった。

## 【0005】

近年、キトサンが金属イオンを吸着することが報告され、本発明者らもキトサンが特定

50

の金属イオンに対して高い選択性を有し、且つ飽和吸着量も相当大きいことを報告している [ Chem, Lett. p.1281(1988) ]。これは天然多糖類キトサンの持つ、(1)高い親水性、(2)柔軟性に富んだ骨格構造及び、(3)多くの活性アミノ基の存在、によるものと考えられる。また、本発明者らは酸に安定であり貴金属イオンに対して高い吸着性を示す架橋ピリジルメチルキトサンを報告している (特開平 0 6 - 2 2 7 8 1 3 号公報)。

【 0 0 0 6 】

【 特 許 文 献 1 】 特 開 平 0 6 - 2 2 7 8 1 3 号 公 報

【 非 特 許 文 献 1 】 Chem, Lett. p.1281(1988)

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

10

【 0 0 0 7 】

本発明は、工業排水やスラッジ等から特定の金属を選択的に且つ効率的に回収する方法を提供することを目的とする。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、キレート形成能を有する官能基を含有する架橋キトサンを用いることにより当該課題を解決できることを見出した。

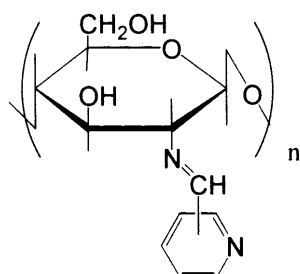
【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は以下の発明を包含する。

( 1 ) 下 記 式 :

20

【 化 1 】



30

で表される単位を含む架橋キトサンを用いることを特徴とする金属イオンの選択的回収方法。

【 0 0 1 0 】

( 2 ) 選択的に回収される金属イオンが亜鉛イオンである前記 ( 1 ) 記載の方法。

( 3 ) クロムイオンと亜鉛イオンとを含む廃液から亜鉛イオンを選択的に回収するための前記 ( 1 ) 記載の方法。

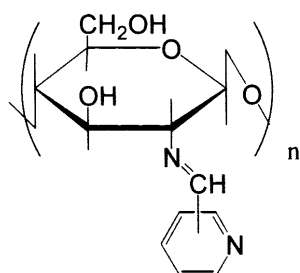
【 0 0 1 1 】

( 4 )

下 記 式 :

【 化 2 】

40



を含む亜鉛イオンの選択的吸着材。

50

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明により、めっき廃液等の種々の金属を含む工業排水から特定の金属、特に亜鉛を選択的に且つ効率的に回収する方法が提供される。また、本発明で用いられる架橋キトサン吸着材は再生処理が容易であり、複数回使用することができるので、低コストで実施することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

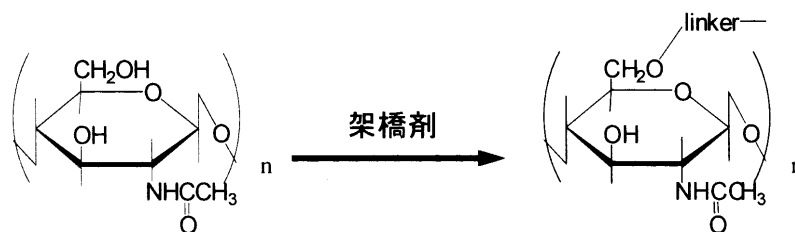
本発明の方法で用いられる架橋キトサンは、例えば、特開平6-227813に記載のものを使用することができる。或いは、以下のような方法により製造される架橋キトサン

10

まず、キチンを出発物質として用いて、架橋反応を行なって架橋キチンを製造する。

## 【0014】

## 【化3】



20

## 【0015】

キチン分子間を架橋する架橋剤は特に限定されるものではないが、例えば、架橋反応における反応性が高く安定した架橋結合を形成するエピクロロヒドリン、グルタルアルデヒド、ジグリシジルエーテル類、ポリグリシジルエーテル類、ジカルボン酸ジグリジリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル類、ジイソシアネート、エチレンジアミン-N,N'-2酢酸、エチレンジアミン-4酢酸、ジチオシアネート等が好ましい。

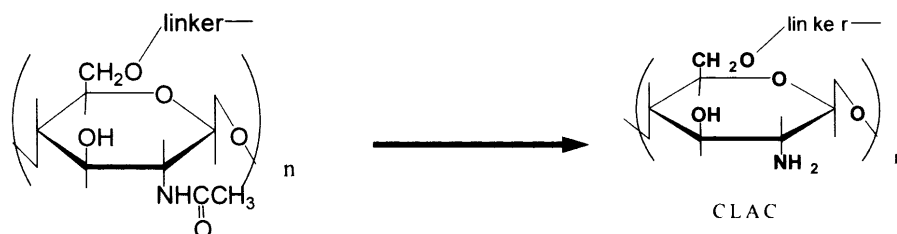
## 【0016】

次いで、架橋キチン中のグルコサミン単位 of 2 位のアセチルアミノ基の脱アセチル化を行って架橋キトサン (CLAC) を得る。

30

## 【0017】

## 【化4】



40

## 【0018】

キチンの脱アセチル化によりキトサンを製造する方法は周知であり、上記架橋キチンの脱アセチル化も通常の方法により行なうことができる。一例を挙げれば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を含むアルカリ水溶液中で、0.5~10時間程度加熱することにより行なうことができる。

## 【0019】

キトサンは中性溶液中では溶解しないが、塩酸その他酸性溶液中ではグルコサミン単位中に含まれるアミノ基と塩を作って溶解する。これに対して、架橋キトサンは強固な架橋構造を有するため酸に溶解せず、また耐アルカリ性も高い。また、ほとんど膨潤すること

50

がないのでキレート樹脂のベースとして適している。

【 0 0 2 0 】

次に、架橋キトサン（CLAC）とキレート形成能を有する官能基を分子内に有するアルデヒド化合物とを反応させて、脱アセチル化されたアミノ基にシッフ塩基を形成させる。シッフ塩基を形成させる反応条件としては通常のシッフ塩基形成条件でよい。キレート形成能を有する官能基を分子内に有するアルデヒド化合物の具体例としては、例えば、2 - ピリジンカルボキシアレヒド、3 - ピリジンカルボキシアレヒド、4 - ピリジンカルボキシアレヒド等が挙げられる。上記アルデヒド化合物としては、1 種類だけでもよいし、又は2 種類以上を用いてもよい。

【 0 0 2 1 】

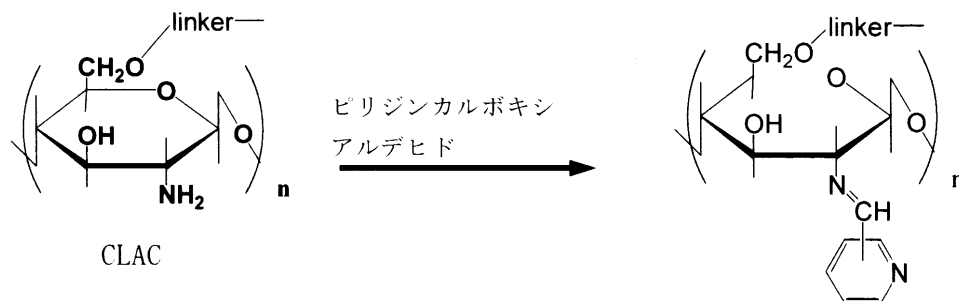
なお、アルデヒド化合物の代わりに、クロロメチル化物、ブromoメチル化物、酸塩化物およびビニル化合物を用いてもよい（例えば、2 - クロロメチルピリジン、2 - ピリジルアセチルクロライド、クロロ酢酸、クロロメチルフェノール、クロロメチル安息香酸、クロロアセトン、クロロアセトニトリル、クロロアセトフェノン類、ピリジンカルボニルクロライド、ビニルピリジン、ビニルリン酸、ビニルカルボン酸、ビニルアセトフェノン、ビニル安息香酸、ビニルアセトニトリル等）。この場合、シッフ塩基の形成及びその還元工程を省くことができるため好ましい。

【 0 0 2 2 】

下記に、アルデヒド化合物としてピリジンカルボキシアレヒドを用いてシッフ塩基を形成する例を示す。

【 0 0 2 3 】

【 化 5 】



【 0 0 2 4 】

グルコサミン単位のアミノ基中の上記アルデヒド化合物が結合している比率は特に限定されないが、全アミノ基のうち80%以上、さらには90%以上に結合していることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

次いで、シッフ塩基を還元剤をもちいて還元することにより架橋キトサンを得ることができる。還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、シアノトリヒドロホウ酸ナトリウム、ヒドラジン等を用いることができる。

【 0 0 2 6 】

次に架橋キトサンを用いて金属イオンを選択的に回収する方法について説明する。

本発明において捕集の対象となる金属イオンの種類は特に限定しないが、例えば、金、パラジウム(II)、白金(IV)、水銀、ロジウム、銅、亜鉛、ニッケル、カドミウム、コバルト等のイオンが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

本発明の方法は、特に亜鉛やクロムを含むめっき廃液から亜鉛を選択的に分離回収するための方法として特に好ましく用いることができる。めっき廃液のpHは通常6 - 6.5程度であるが、本発明者らの研究により、この範囲であれば、亜鉛イオンは本発明の架橋キトサン吸着材にほぼ100%吸着されるのに対して、クロムイオンはほとんど吸着され

10

20

30

40

50

ないことが分かった。このため、めっき廃液のpHを調整することなくめっき廃液から資源として有用な亜鉛を分離回収することが可能となる。

【0028】

しかも、架橋キトサンに吸着した亜鉛は酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸等）を用いることにより容易に脱着し、さらにはこのように脱亜鉛処理された架橋キトサンは吸着材として再利用できる。

【実施例】

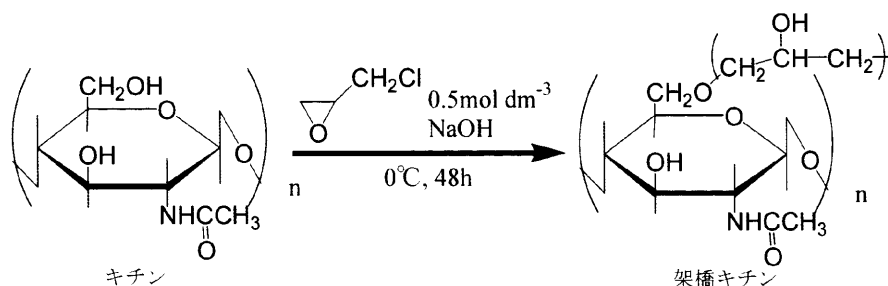
【0029】

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0030】

参考例1：架橋キチンの合成

【化6】



10

20

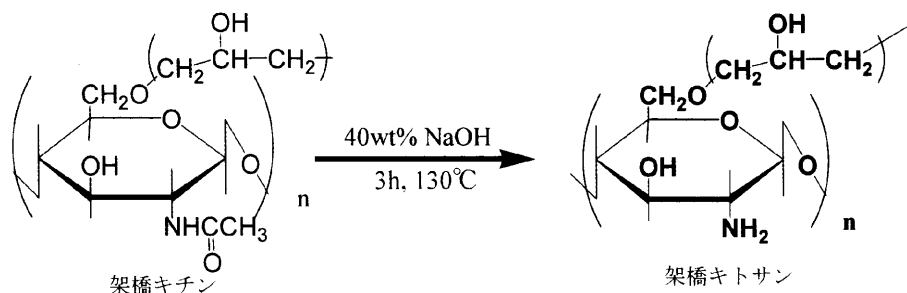
【0031】

キチン110 gをエピクロロヒドリン600 mlとジメチルスルホキシド400 mlの混合溶液に混ぜ、氷浴中3時間攪拌した。そこに0.5N NaOHを600 ml混合した。架橋中に水酸化ナトリウムによる脱アセチル化を防ぐために氷浴中で48時間攪拌して架橋キチンを得た。

【0032】

参考例2：架橋キトサンの合成

【化7】



30

【0033】

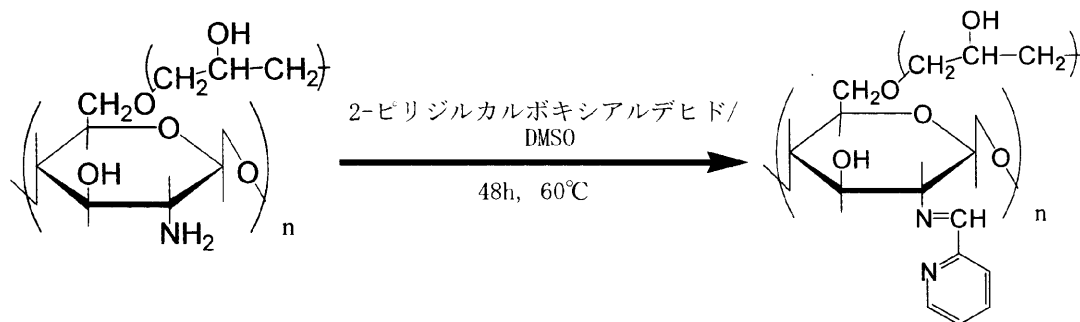
参考例1で得られた架橋キチンを40 wt% NaOHに混合し、130 で3時間加熱攪拌した。溶液を中和し、ろ過した後、蒸留水、エタノール、酢酸、HCl、NaOHで洗浄し、最後に蒸留水でpHが中性になるまで洗浄を繰り返した。乾燥器で乾燥して架橋キトサン（CLAC）を得た。生成物の確認はFT-IR（SIMADZU FT-IR-8200）を用いて行った。脱アセチル化度は塩酸の吸着によりほぼ90%であった。

40

【0034】

参考例3：シッフ塩基の形成

## 【化 8】



10

## 【0035】

参考例 2 で得られた架橋キトサンと反応させるアルデヒド化合物として 2-ピリジンカルボキシアレヒドを用いた。

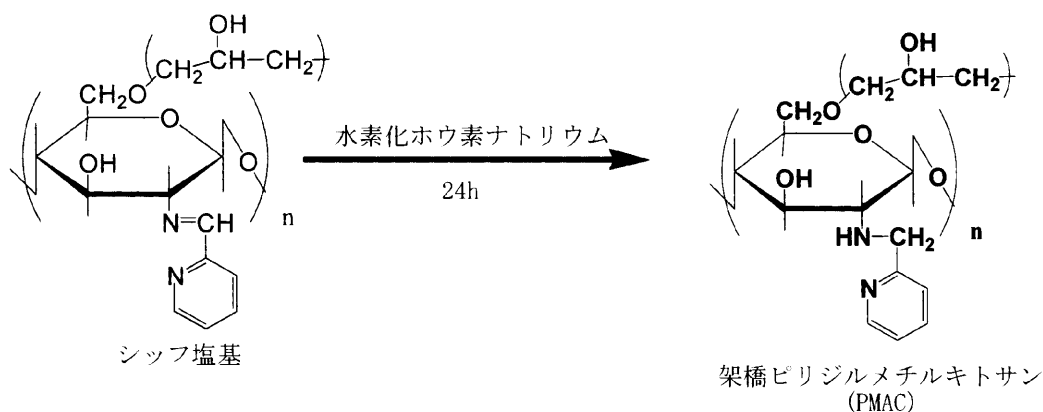
## 【0036】

架橋キトサン 5g とジメチルスルホキシド 250ml を三口フラスコ中 60 で 3 時間攪拌した。そこに、2-ピリジンカルボキシアレヒドをゆっくり滴下し、48 時間 60 で攪拌した。ろ過し、蒸留水とエタノールを用いてる液が透明になるまで何度も洗浄して目的とする Schiff 塩基を得た。

## 【0037】

参考例 4：Schiff 塩基の還元による架橋キトサン (PMAC) の合成

## 【化 9】



30

## 【0038】

参考例 3 で得られた Schiff 塩基を洗浄して蒸留水に分散させ、そこにテトラヒドロホウ酸ナトリウム (水素化ホウ素ナトリウム) 5g を粉末のまま少量ずつ加え、24 時間室温で攪拌した。ろ過を行い蒸留水で十分に洗浄を行った後、1N HCl 及び 1N NaOH で洗浄し、最終的に pH が中性になるまで蒸留水で洗浄を繰り返した。洗浄後、乾燥器で乾燥させて架橋キトサン (PMAC) を得た。生成物の確認は FT-IR (SIMADZU FT-IR-8200) を用いて行った。

40

## 【0039】

実施例 1：CLAC、PMAC、CR-20 および KEX-250 による六価クロムの吸着実験

## (i) 吸着に及ぼす pH の影響

以下の吸着材を用いて実験を行なった。

(本発明の吸着材)

・架橋ピリジルメチルキトサン (PMAC)

(比較例)

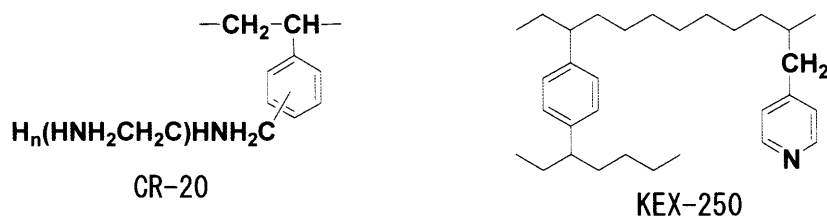
・架橋キトサン (CLAC)

・CR-20

・KEX-250

50

【化 1 0】



## CR-20とKEX-250の化学構造式

10

【 0 0 4 1 】

10 ppmの六価クロム溶液( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 15 mlにCLAC、PMAC、CR-20及びKEX-250を0.01g加え、30℃の恒温槽内で24時間振とう後、ろ紙でろ過した。ろ液内の全クロム濃度を原子吸光光度計で測定し、六価クロム濃度を紫外可視分光光度計を用いて比色法(ジフェニルカルバジド法)で測定した。また、平衡後のpHをpHメーターにより測定した。その結果を図1に示す。

【 0 0 4 2 】

図 1 から明らかなように、CLACを用いた場合では平衡 pH が 1 ~ 6 の範囲でほとんど六価クロムを吸着しなかった。最も吸着率の高いところは、pH 4 ~ 5 の範囲で約 10 % ほどであった。

20

【 0 0 4 3 】

一方、PMACを用いた場合では、pH=2において溶液中の六価クロムは100%吸着されるが、全クロムについて見ると30%程度の吸着率である。このことから溶液中には三価クロムが70%存在していることが示される。即ち、このpHにおいては、六価クロムと吸着材との間で酸化還元が起きていることが示唆される。CLACはほとんど酸化還元が起きていないことから、PMACに導入されているピリジン環と六価クロムの相互作用により起きていると考えられる。

【 0 0 4 4 】

PMACの六価クロムの吸着量はpH3以上になると低下する。これはpH3付近からピリジン環のプロトン解離が進み始めていることが考えられる。吸着量に着目すると、CLACではほとんど六価クロムを吸着しなかったがPMACは70%程度吸着していることからピリジン環を導入したことによる効果が示された。これは静電的な効果によるものと考えられる。

30

【 0 0 4 5 】

比較のために工業用キレート樹脂を用いて同様な実験を行った。比較例の樹脂は二級アミンを官能基とするダイヤイオンCR-20と、ピリジン環のみを官能基とするKEX-250である。なお、PMACは二級のアミンとピリジン環を持つ樹脂である。これらの違いから吸着挙動の違いを検討した。

【 0 0 4 6 】

その実験結果を図 2 に示す。図 2 から明らかなように、官能基としてピリジン環のみをもつ KEX-250 は pH=4.5 付近で吸着量が 0 になることが分かった。ピリジン環だけの場合は pH3.5 付近からプロトン解離が起こり、吸着率の減少が起こることが考えられる。ピリジン環の  $pK_a$  が 5.15 であることから、吸着挙動を説明できる。2 級アミンのみを持つ CR-20 では pH=6.5 付近で吸着量が 0 になった。

40

【 0 0 4 7 】

一方、ピリジン環及び2級アミンの両方の官能基を持つPMACはpH=4.5付近で最大の吸着量を示すことから、キトサン由来のアミノ基が重要な役割を果たしていることが示唆された。

【 0 0 4 8 】

## 実施例 2 : PMAC による六価クロムの飽和吸着量

50

PMACと六価クロムとの間で酸化還元が起こらないpH範囲で六価クロムの飽和吸着量を求めた。

#### (i) 実験方法

0.02gのPMACを100～1000ppmの六価クロム(0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )溶液15mlに加えて、平衡pHが4.7になるように5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ と5N NaOHでpH調整を行い、96時間振とうした。96時間後、ろ液を希釈して溶液中の全クロム濃度を原子吸光光度計で測定した。

#### (ii) 実験結果および考察

実験結果を図3に示す。Langmuirの式の基について解析を行った。その結果、飽和吸着量が $5.45\text{mmol g}^{-1}$ であり、吸着平衡定数が $1.45\text{dm}^3\text{mmol}^{-1}$ となった。市販の樹脂の3倍程度の飽和吸着量値を示していることがわかった。

10

【0049】

#### 実施例3：PMACによるクロム(VI)と亜鉛の吸着分離

上述したように、低pH領域ではクロム(VI)によって樹脂が酸化されていることが明らかとなった。このことはクロム(VI)と亜鉛を含んだめっき廃液を工業的に処理して資源化するためにはクロム(VI)を除去するのではなく、亜鉛を回収する方が得策であることを示している。そこで、本実施例ではめっき実廃液のpHである6～6.5のpH領域でクロム(VI)と亜鉛との分離について検討した。

【0050】

図4にPMACによる亜鉛の吸着に及ぼすpHの影響を示す。クロムによる酸化が起こらないpH領域で亜鉛は100%吸着し、実廃液pH領域で亜鉛を選択的に吸着回収できることが示唆された。

20

【0051】

そこで、クロム(VI)と亜鉛が共存している模擬めっき廃液を作成し、PMACによる混合溶液からの亜鉛の回収実験を行った。その結果を図5に示す。明らかに亜鉛のみが選択的に回収されていることがわかった。さらに実廃液を用いた場合についても、pH調整することなく亜鉛と六価クロムの廃液から亜鉛のみを分離・回収することができた。

【0052】

#### 実施例4：希硫酸および希塩酸による亜鉛の脱着

金属や吸着材を再利用するには、吸着した金属を脱着して吸着材の再生を行うことによって達成される。そこで吸着した亜鉛の脱着実験を行ない、本発明の吸着剤のリサイクル性について検討した。

30

#### (i) 脱着実験

PMAC0.01gに10ppmに調製した亜鉛溶液(0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )15mlを加えて、30℃の恒温槽内で24時間振とう後、ろ紙で濾過した。ろ紙に残った粉末をそれぞれ0.01～1N塩酸15mlに加えて、再び30℃の恒温槽内で24時間振とう後、ろ紙でろ過した。同様の方法で硫酸を用いて脱着実験を行った。それぞれのろ液中の亜鉛濃度を原子吸光光度計で測定した。

#### (ii) 実験結果および考察

吸着量に対する脱着量を脱着率と定義し、各酸濃度との関係を図6に示した。図6から明らかなように酸濃度が高い方が高い脱着率を示し、一回の脱着操作でほぼ90%が脱着した。特に、塩酸を用いた場合には各塩酸濃度領域で80～100%の脱着率を示し、樹脂の再生も容易であることが明らかとなった。

40

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明によれば、種々の金属を含む溶液から特定の金属だけを選択的に回収することが可能となる。特に、これまで廃棄処理が困難なクロム等の重金属を含むめっき廃液から、資源として再利用できる亜鉛を選択的に回収することができ、本発明の金属の選択的回収方法は環境問題、リサイクルの観点から非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】CLAC及びPMACを用いたクロムの吸着率とpHの関係を示す図である。

50

【図2】 CR-20、KEX-250及びPMACを用いたクロムの吸着率とpHとの関係を示す図である。

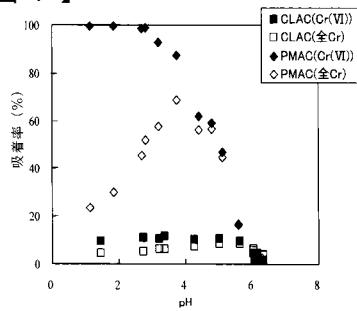
【図3】 PMACを用いたクロムの吸着等温線である。

【図4】 PMACを用いた垂鉛の吸着率とpHとの関係を示す図である。

【図5】 PMACを用いた垂鉛及びクロムの吸着率とpHとの関係を示す図である。

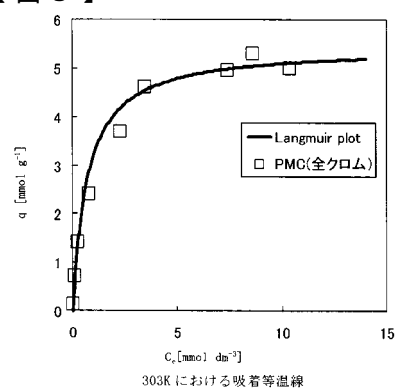
【図6】 垂鉛を吸着したPMACを酸により処理した後の垂鉛の脱着率を示す図である。

【図1】



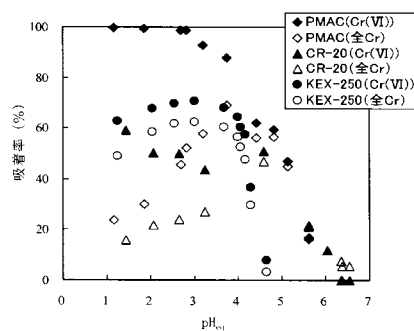
クロム吸着に対する pH 依存性

【図3】



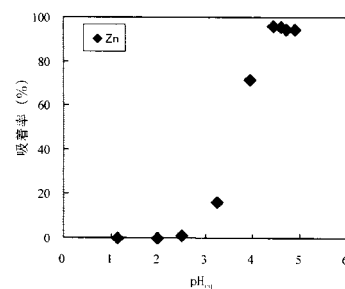
303K における吸着等温線

【図2】



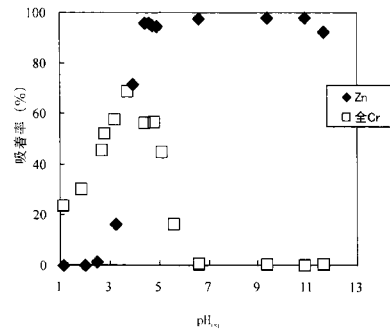
クロム吸着に対する pH 依存性

【図4】



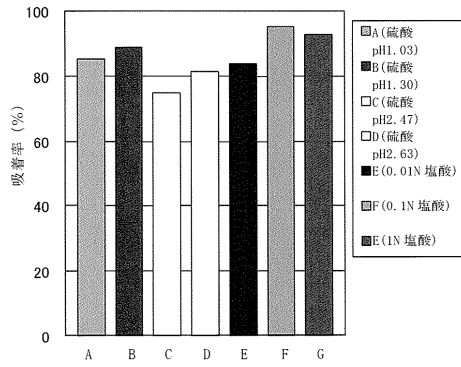
垂鉛の吸着に及ぼす pH の影響

【図 5】



混合溶液からの亜鉛の回収実験

【図 6】



亜鉛の脱着率

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
<b>B 0 1 J</b>	<b>45/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	45/00	J	4 K 0 0 1	
<b>C 2 2 B</b>	<b>3/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	3/00	Q		
<b>C 2 2 B</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	7/00	Z		
<b>C 0 9 K</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	7/00	H		
			C 0 9 K	3/00	1 0 8 A		
			C 0 9 K	3/00	S		

F ターム(参考) 4D025 AA09 AB23 BA17  
 4D059 AA11 AA13 BK30 CC07 DB31  
 4D624 AA04 AB17 BA18 DA07 DB20  
 4G066 AC01B BA36 CA46 DA08 GA11  
 4K001 AA30 BA21 BA24 DB23