

報 文

木質バイオマス-合成高分子ハイブリッド材料を
基体とする陽イオン交換樹脂の合成とその特性宮内 俊幸^{®1}, 黒木 和志¹, 石川 徳久¹, 高橋 誠¹, 盛 秀彦¹

ブナおが屑^{くず}をホスホン酸ジフェニル-ホルムアルデヒド樹脂で化学修飾して発煙硫酸処理に耐えられる木質バイオマス-合成高分子複合体を合成して、これを基体とするスルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂を得た。ブナおが屑を強化するのに必要なホスホン酸ジフェニル樹脂は原料の仕込み濃度で約 14 wt% 以上あれば十分であり、原料仕込み濃度で約 75 wt% ブナおが屑を基体とするスルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂を得ることができた。交換容量は $2.4 \text{ meqg}^{-1}\text{-R}$ (乾燥樹脂) と良好な値であり、交換速度も速く約 5 分以内で平衡に達し、そのため高速でのイオン交換が可能であった。密度は 1.18 g mL^{-1} であり、水溶液中で浮くという欠点もなくカラム操作に十分に対応できるイオン交換樹脂であった。本交換樹脂は塩酸溶液あるいはメタノール-塩酸混合溶液を用いると、 $\text{Li}^+\text{-K}^+$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}\text{-Ba}^{2+}$ の相互分離、更には $\text{Cd}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}\text{-Co}^{2+}$ あるいは $\text{Cd}^{2+}\text{-Ni}^{2+}$ などの相互分離に利用できた。

1 緒 言

木質バイオマスを合成高分子で化学修飾して木質バイオマスを主成分とする木質バイオマス-合成高分子ハイブリッド材料の開発とそのイオン交換体の基体としての評価を行った。ブナ、スギ及びヒノキなどの木質廃棄物の中で一部のおが屑^{くず}はおが炭や豆炭などの燃料として、また、ボード類及び繊維壁剤などの改質剤として利用されているが、大半は焼却処分されている。木質バイオマスに対する化学的アプローチは、主にセルロース及びリグニンに対するものであり^{1)~5)}、高次構造を有する木質そのものに対する研究例は少ない^{6)~8)}。特に木粉をイオン交換樹脂の基体として取り扱った研究例はない。生体高分子である木粉はその環境面での安全性に加えて低コストであり、付加価値を付けて化学材料として活用することは意義のあることである。

木粉を合成高分子で化学修飾して補強すると耐硫酸性が向上しスルホン酸基の導入が可能となり、陽イオン交換樹脂を得ることができる。木粉を基体にした交換樹脂は、従来のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基体とする交換樹脂に比べて、親水性の基体であるため、水溶液中で金属イオンの樹脂中への拡散が速くなり、金属イオンの相互分離に関して新しい特性が期待される。

著者らは、これまでホスホン酸ジフェニルとホルムアルデヒドとから得られた含リンポラック型樹脂の性質及び

それを基体とする陽イオン交換樹脂の性質について報告してきた⁹⁾¹⁰⁾。ホスホン酸ジフェニルはホルマリンと常温で容易に反応してホスホン酸ジフェニル-ホルムアルデヒド樹脂を生成するが、その生成過程で生じたホスホン酸ジフェニル樹脂の末端ヒドロキシメチル基と木質バイオマス中のヒドロキシル基との縮合による化学結合に着目して、ホスホン酸ジフェニル樹脂による木粉の強化を行った。

木質バイオマスとしては日本各地に豊富に生育しているブナ木のおが屑を用い、その強化に用いるホスホン酸ジフェニル樹脂の量は最小になることを目指し、木質バイオマス-合成高分子複合材料を合成した。この複合体にスルホン酸基を導入した陽イオン交換樹脂の交換容量、吸着速度、密度及び酸強度などを測定し、陽イオン交換樹脂としての評価を行った。また、本交換樹脂を用いて、アルカリ金属イオン間の相互分離及びアルカリ土類金属イオン間の相互分離、更には遷移金属イオン間の相互分離について検討したところ、ホスホン酸ジフェニル-ホルムアルデヒド樹脂を基体とした陽イオン交換樹脂¹⁰⁾及び市販のスルホン酸型陽イオン交換樹脂と比較したとき、金属イオン相互分離に関して新しい知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

ホスホン酸ジフェニル (DPP) は東京化成製で特に精製せずに使用した。各種金属イオンの標準溶液は原子吸光分析用標準溶液を使用した。脱脂ブナおが屑は東洋樹脂(株)から提供されたものであり、それを 100~150 メッシュにそ

¹ 中部大学工学部応用化学科: 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

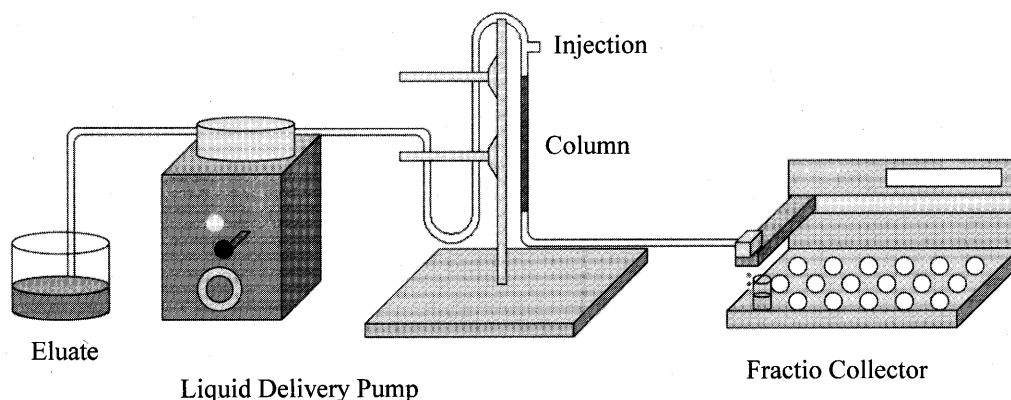


Fig. 1 Experimental apparatus for separation of metal ions

ろえて使用した。

金属イオンの測定には、エスアイアイ・ナノテクノロジー製誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析装置 SPS7800 を使用した。合成樹脂の表面観察には、日立工機製走査型電子顕微鏡 S-3500 を用いた。フーリエ変換赤外分光光度計は島津製 FTIR-8300 を使用した。

2.2 ブナおが屑-DPP 樹脂の合成

500 mL ビーカー中で DPP 10 mL (0.04 mol) にホルマリン 10 mL (0.3 mol) を加えかくはんし、液層が均一になったところでブナおが屑 30 g をすばやく加え十分に混合し、ブナおが屑に DPP をなじませた。続いて濃塩酸 50 mL を加えてかくはんし、DPP とホルムアルデヒドの縮合反応を促進させた。約 100℃ の湯浴上で 2 時間加熱・かくはんすると、ブナおが屑は DPP 樹脂と結合し当初の茶色から黒色に変化した。塩酸処理で分解したブナおが屑及び未反応の DPP を除去するため、水洗とアセトン洗浄を繰り返し、ブナおが屑-DPP 樹脂を回収した (粗収量 38 g)。以下、DPP の量を 5, 2.5, 1 mL と変え同様の操作を行ってブナおが屑-DPP 樹脂を得た。

2.3 ブナおが屑-DPP 樹脂のスルホン化

ブナおが屑-DPP 樹脂 38 g を 500 mL ビーカーに入れ、濃硫酸 100 mL を加えて 20 分間浸漬した。続いて発煙硫酸 30 mL を加えてかくはんした。40 分後に水中に注ぎ、水洗後アセトンで洗浄し、続いて水酸化ナトリウム水溶液及び塩酸水溶液で洗浄した。水洗を十分に繰り返し、100℃ で乾燥した。発煙硫酸処理でブナおが屑-DPP 樹脂は約 26% 減少したが、スルホン化樹脂の粗収量は約 24 g であり、十分満足すべき収量となった。以下、ブナおが屑と DPP との仕込み量を変えて得たブナおが屑-DPP 樹脂のスルホン化樹脂を SB-DPP と略記する。

2.4 交換容量の測定

SB-DPP 1 g をひょう取し、内径 8 mm、長さ 250 mm のカラムに水を用いて移し、1.0 mol L⁻¹ 塩酸水溶液を 4 mL min⁻¹ で 200 mL 通液した。次に純水で洗浄した後、5 wt% 硫酸銅水溶液を 100 mL 通液した。純水で洗浄した後、1.0 mol L⁻¹ 塩酸水溶液 50 mL を通液し、Cu²⁺ を溶出して全量を 100 mL にした。Cu²⁺ 濃度を測定し、交換容量を求めた。

2.5 金属イオンの相互分離

金属イオンの相互分離に使用した装置を Fig. 1 に示した。内径 8 mm、長さ 250 mm のシリコン製チューブカラムに SB-DPP 2 g を詰め、移動相に 0.1~0.5 mol L⁻¹ 塩酸を用いて流量 2 mL min⁻¹ で展開した。サンプル注入口から試料 1 mL (各金属イオン: 0.01~2.0 mg) の金属イオンをマイクロシリンジで注入した。溶出液 10 mL を 5 分間隔でフラクションコレクターで採取した。

2.6 見掛け密度の測定

見掛け密度の測定にはピクノメーターを用いて次式により求めた。

$$d = \frac{(W_b - W_a)d_w}{W_b + W_d - W_a - W_c}$$

ただし、W_a: ピクノメーターの重さ、W_b: ピクノメーター + SB-DPP の重さ、W_c: ピクノメーター + SB-DPP + 水の重さ、W_d: ピクノメーター + 水の重さ、d_w: 25℃ の水の密度である。

3 結果と考察

3.1 SB-DPP の性質

ブナおが屑の化学修飾には木質中のヒドロキシル基と結

Table 1 Synthesis and properties of SB-DPP

Nominal amount Beech	Nominal amount DPP ^{a)} /	Nominal fraction ^{b)} /	Amount of beech sawdust-DPP resin/	Amount of SB-DPP ^{c)} /	Exchange capacity/	Apparent density/
g		wt%	g	g	meq g ⁻¹	g mL ⁻¹
30	10	75	38	24	2.4	1.18
30	5	86	30	21	2.0	1.17
30	2.5	92	16	10	0.6	1.12
30	1	97	10	5	0.4	1.10

a) Diphenylphosphonate; b) Beech/(beech + DPP); c) Sulfonated beech- diphenylphosphonate formaldehyde resin

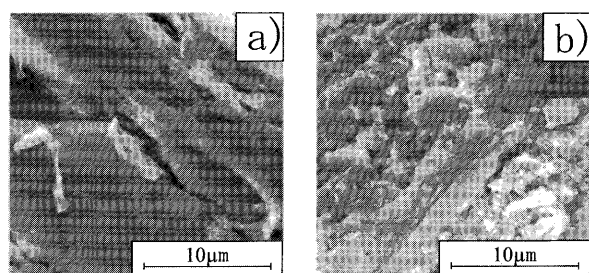


Fig. 2 SEM picture of beech sawdust and beech sawdust-DPP resin

a) Beech sawdust; b) 75 wt% Beech sawdust-DPP resin

合しやすいフェノール-ホルムアルデヒド樹脂及び DPP-ホルムアルデヒド樹脂を用いた。フェノール-ホルムアルデヒド樹脂で処理したときブナおが屑 30 g に対して、ブナおが屑-フェノール樹脂の粗収量は約 10 g となり、DPP-ホルムアルデヒド樹脂で処理したときの約 4 分の 1 であった。また、スルホン化するとその粗収量は著しく減少し (約 5 g), その交換容量も 0.4 meq g⁻¹-R (乾燥樹脂) と低い値であった。これに対して、DPP-ホルムアルデヒド樹脂で処理するとブナおが屑-DPP 樹脂及びそのスルホン化樹脂の粗収量は高く、ブナおが屑の化学修飾には DPP-ホルムアルデヒド樹脂が最適であった。

ブナおが屑 30 g に対して DPP 量を変えてブナおが屑の化学修飾を行い、両物質の仕込み量におけるブナおが屑-DPP 樹脂の粗収量を Table 1 に示した。仕込み比でブナの量が約 92 wt% 以上になると、ブナおが屑-DPP 樹脂の粗収量は低下するが、約 86 wt% 以下の仕込み量では粗収量は高い値となった。次にブナおが屑-DPP 樹脂を発煙硫酸で処理してスルホン酸基を導入したが、仕込み量で約 86 wt% 以下のブナおが屑では粗収量は良好であり、また、その交換容量も 2.0 meq g⁻¹-R 以上となり (Table 1), 市販の交換樹脂の交換容量にほぼ匹敵する値であった。以降、原料仕込み量で 75 wt% ブナおが屑 (仕込み量 25 wt% DPP 樹脂) を基体とする陽イオン交換樹脂を対象にしてその物性評価と金属イオン選択性について検討した。木粉を化学材料として取り扱う上での欠点は水に浮くこと

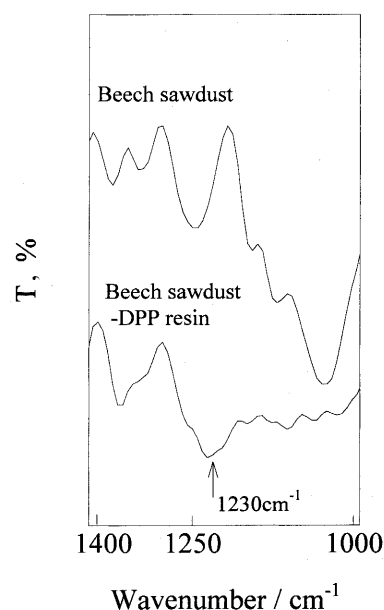


Fig. 3 FT-IR spectra of beech sawdust and 75 wt% beech sawdust-DPP resin

である。そこで SB-DPP 樹脂の密度を測定した (Table 1) が、密度は約 1.10~1.18 g mL⁻¹ の範囲にあり、水中での取り扱いに支障はなかった。

ブナおが屑と SB-DPP の走査電子顕微鏡写真を Fig. 2 に示した。ブナおが屑の表面は均一であるが、DPP 樹脂で処理したブナおが屑の表面は粗くなっており、これはブナおが屑の表面が DPP 樹脂でコーティングされていることを示している。ブナおが屑と DPP 樹脂の結合は、ブナおが屑のセルロース中のヒドロキシル基と DPP 樹脂の末端にあるヒドロキシメチル基との脱水縮合によるものと推定している。両者の赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に示した。SB-DPP では 1230 cm⁻¹ にエーテル結合の逆対称伸縮に基づく吸収帯が観測される。これは脂肪族エーテルの逆対称伸縮 (1125 cm⁻¹) より高波数側にあり、また、アリールアルキルエーテルの逆対称伸縮 (1275 cm⁻¹) より低波数側にあり、DPP 中のベンゼン環に付いた末端ヒドロキシメチル基とセルロース中のヒドロキシル基との結合によ

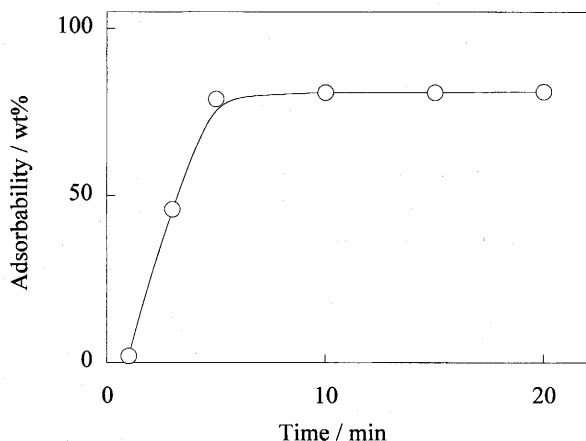


Fig. 4 Time dependence of Cu^{2+} adsorption on SB-DPP

75 wt% SB-DPP: 1.0 g; pH: 3.2; Concentration of Cu^{2+} : 10 mg L^{-1} ; Temp.: $25 \pm 1^\circ\text{C}$

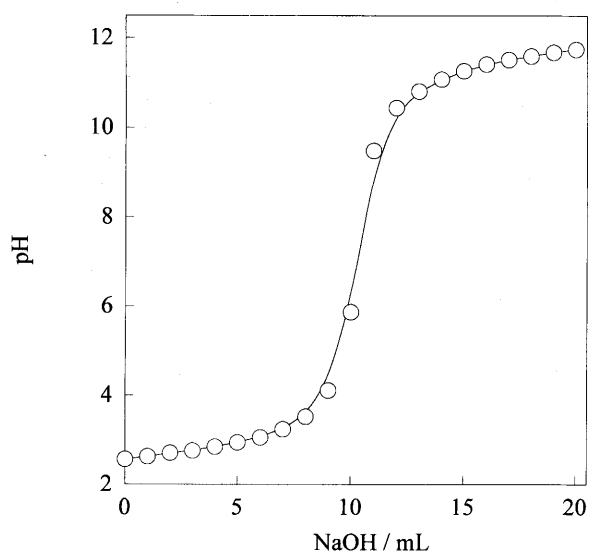


Fig. 5 pH titration curves of SB-DPP in water

75 wt% SB-DPP: 1.0 g; Titrant: 0.2 mol L^{-1} NaOH; Temp.: $25 \pm 1^\circ\text{C}$

って生じたエーテル結合の吸収帯と考えている。

Cu^{2+} イオンを用いて SB-DPP の吸着速度を測定した (Fig. 4)。約 5 分で吸着平衡に達しており、カラム操作によるイオン交換に十分に対応できことを示している。しかも通液性に優れているので、高速でのイオン交換が可能であった。すなわち、内径 8 mm、長さ 250 mm のカラムに SB-DPP を 2 g 充填し、 1 mg mL^{-1} の Cu^{2+} イオンを 10 mL min^{-1} の高速で展開しても Cu^{2+} イオンの漏出は認められなかった。

SB-DPP の pH 滴定曲線を Fig. 5 に示した。滴定曲線の形状から判断して SB-DPP は強酸性型の陽イオン交換樹脂

Table 2 Decrease in exchange capacity on repeated runs of SB-DPP

Run	Exchange capacity/ (meq g^{-1})
1	2.4
3	2.4
5	2.4
7	1.8
9	1.4

Column: $8 \phi \times 250 \text{ mm}$; 75 wt% SB-DPP: 2.0 g; pH of Cu^{2+} solution: 3.2; Flow rate of Cu^{2+} solution: 5 mL min^{-1}

Table 3 Distribution coefficients of metal ions in various concentration of hydrochloric acid

Cation	Concentration of HCl/ mol L^{-1}		
	0.1	0.25	0.5
Li^+	10	0	0
Na^+	10	0	0
K^+	40	10	0
Mg^{2+}	290	30	0
Ca^{2+}	500	20	0
Sr^{2+}	680	180	70
Ba^{2+}	9800	520	140
Mn^{2+}	1800	540	100
Co^{2+}	910	80	30
Ni^{2+}	600	20	0
Zn^{2+}	830	60	20
Cu^{2+}	130	60	10
Cd^{2+}	240	0	0
Cr^{3+}	1800	540	100
Fe^{3+}	810	70	30
Al^{3+}	1150	230	80

に相当する。水酸化ナトリウム消費量から算出した水素イオン濃度は約 $1.9 \text{ meq g}^{-1}\text{-R}$ (乾燥樹脂) で SB-DPP の交換容量とほぼ一致している。カラム操作での SB-DPP の再生利用について検討した (Table 2)。5 回の再生使用までは交換容量の減少が認められなかった。0.1~0.5 mol L^{-1} 塩酸溶液中で種々の金属イオンの分布係数値を求め、Table 3 に示した。0.5 mol L^{-1} 塩酸溶液で対象とした金属イオンの分布係数値は 0~150 の範囲にあった。この値は同じ条件下で求めた市販のスルホン酸型陽イオン交換樹脂 (DAIION SK 1B) の分布係数 (80~750) と比較して非常に低い値であり、0.5 mol L^{-1} 塩酸溶液を用いると対象とした金属イオン間の相互分離ができることを示している。

3・2 金属イオンの相互分離

実験操作 2・5 に示した金属イオン分離システムで 0.5 mol L^{-1} 塩酸溶液を通液しながら試料注入口からアルカリ金属イオン及び Mg^{2+} とアルカリ土類金属イオンを同量含む試料を入れ、展開した。その溶出曲線を Fig. 6 に示した。この条件下では、 Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ は共に溶出し分離

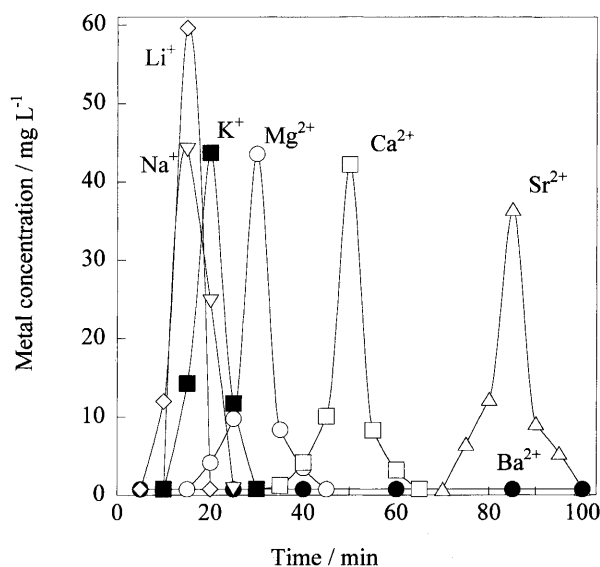


Fig. 6 Elution curves for alkaline metal, Mg^{2+} , and alkaline earth metal ions

Column: $8\phi \times 250$ mm; 75 wt% SB-DPP: 2.0 g; Eluent: 0.5 mol L^{-1} hydrochloric acid; Flow rate: 2 mL min^{-1}

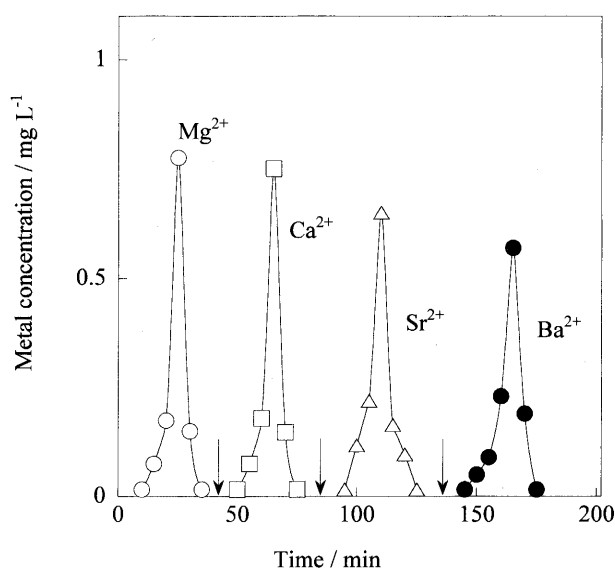


Fig. 8 Elution curves for Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}

Column: $8\phi \times 250$ mm; 75 wt% SB-DPP: 2.0 g; ↓: change of eluent; Eluent— Mg^{2+} : 20% methanol- 0.25 mol L^{-1} hydrochloric acid; Ca^{2+} and Sr^{2+} : 0.5 mol L^{-1} hydrochloric acid; Ba^{2+} : 2.0 mol L^{-1} hydrochloric acid; Flow rate: 2 mL min^{-1}

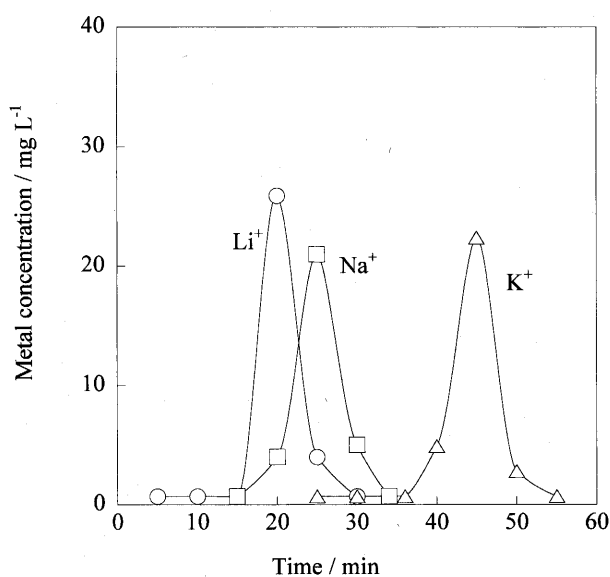


Fig. 7 Elution curves for alkaline metal ions

Column: $8\phi \times 250$ mm; 75 wt% SB-DPP: 2.0 g; Eluent: 20% methanol- 0.15 mol L^{-1} hydrochloric acid; Flow rate: 2 mL min^{-1}

できないが、塩酸濃度を下げると $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ の順に分離溶出する傾向が見られ、 20% メタノール- 0.15 mol L^{-1} 塩酸混合溶液を用いると Li^+ と K^+ は完全に分離できた (Fig. 7).

Ba^{2+} はカラム内に保持されたままであるが、 Mg^{2+} と Ca^{2+} 及び Sr^{2+} は溶出した。 Mg^{2+} と Ca^{2+} の溶出曲線は一部重なり合うが、 Sr^{2+} とは完全に分離している。 Ba^{2+} は 2.0

mol L^{-1} 塩酸溶液を用いると溶出できるので、 Mg^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+} 及び Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+} の三元分離が可能となる。分離が不完全な Mg^{2+} と Ca^{2+} についてメタノール-塩酸混合溶液で展開して分離の度合いを調べた。 20% メタノール- 0.25 mol L^{-1} 塩酸溶液を用いると、 Mg^{2+} のみが溶出し Ca^{2+} と分離できた。そこで 20% メタノール- 0.25 mol L^{-1} 塩酸溶液、 0.5 mol L^{-1} 塩酸溶液及び 2.0 mol L^{-1} 塩酸溶液を順に展開すると、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} をうまく相互に分離することができた (Fig. 8).

次に 2 価金属イオン、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Cd^{2+} と 3 価金属イオン、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 及び Fe^{3+} について 0.5 mol L^{-1} 塩酸溶液で展開し、相互に分離ができた金属イオン間の溶出曲線を Fig. 9 に示した。 Cd^{2+} と Zn^{2+} とはその溶出曲線が一部重なり合い完全な分離ではないが、 Cd^{2+} と Co^{2+} あるいは Ni^{2+} とは完全に分離し、また、 Zn^{2+} 及び Cu^{2+} は共に Co^{2+} あるいは Ni^{2+} からそれぞれ分離できた。 Fe^{3+} は Al^{3+} 及び Cr^{3+} とから分離でき、カラムに保持されている Al^{3+} と Cr^{3+} は 2.0 mol L^{-1} 塩酸溶液で同時に溶出した。溶出曲線が一部重なり合う Cd^{2+} と Zn^{2+} は 20% メタノール- 0.25 mol L^{-1} 塩酸溶液で展開すると完全に分離できた (Fig. 10).

これまで金属イオンの相互分離には、キレート樹脂や弱酸性型陽イオン交換樹脂が多用されており、スルホン酸型陽イオン交換樹脂を用いた報告はない^{11)~16)}。また、DPP 樹脂を基体としたスルホン酸型陽イオン交換樹脂¹⁰⁾では、

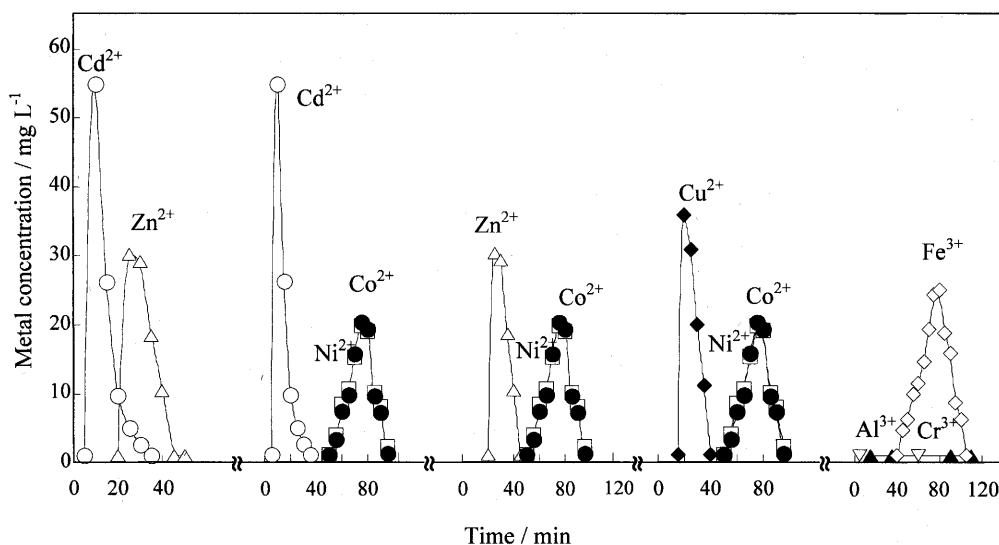


Fig. 9 Elution curves for transition metal ions

Column: $8\phi \times 250$ mm; 75 wt% SB-DPP: 2.0 g; Eluent: 0.5 mol L^{-1} hydrochloric acid; Flow rate: 2 mL min^{-1}

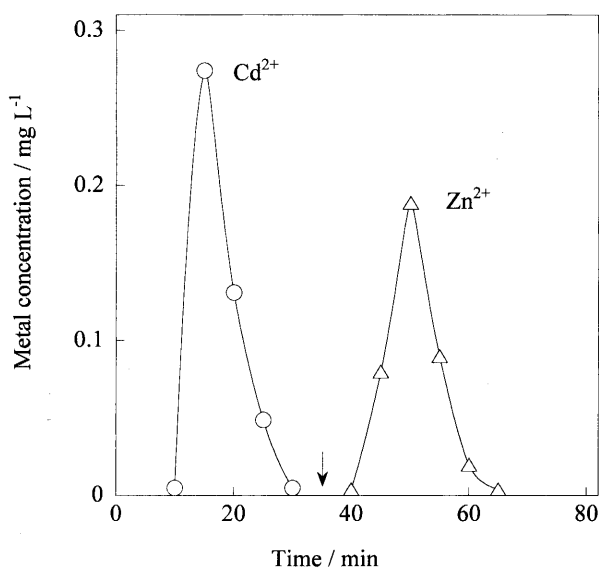


Fig. 10 Elution curves for Cd^{2+} and Zn^{2+}

Column: $8\phi \times 250$ mm; 75 wt% SB-DPP: 2.0 g; ↓: change of eluent; Eluent— Cd^{2+} : 20% methanol- 0.25 mol L^{-1} hydrochloric acid; Zn^{2+} : 0.5 mol L^{-1} hydrochloric acid; Flow rate: 2 mL min^{-1}

相互分離に対して多量の溶離液を要し、その結果、分離に長時間を要する欠点があったが、SB-DPPを用いると希塩酸溶液あるいはそのメタノールとの混合溶液で比較的短時間で相互分離できる特性が見いだされた。これは木質の有する高次構造と親水性の性質が金属イオンの相互分離に寄与したものと推測している。

4 結 言

大半が廃棄されているブナおが屑を合成高分子で化学修飾することによって、おが屑の化学材料としての活用を試みた。その活用の一環としてこれを基体とする陽イオン交換樹脂を合成してその評価を行った。おが屑の強化に用いる合成高分子の量を最小にすることで、交換樹脂の使用に際して、環境面での安全性の確保と経済面での低コストを目指した。交換容量、交換速度及び通液性などに優れ、また、金属イオン分離に関しては木質の有する高次構造及びその親水性に基づく特性が見いだされた。市販のイオン交換樹脂の基体であるスチレン-ジビニルベンゼン共重合体に比べて非常に安価であるので、大量使用ができる利点がある。例えば、工業的用途として河川水中の金属イオンの除去・回収あるいは工業用の純水製造などに適用できると考えられる。

文 献

- 1) A. Hebeish, A. Waly, F. A. Abdel-Mohdy, A. S. Aly: *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1029 (1997).
- 2) A. Hebeish, Z. H. El-Hilw: *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 739 (1998).
- 3) M. H. V. Baouab, R. Gauthier, B. Chabert, M. B. Ramnah: *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 171 (2000).
- 4) M. Yu, W. Tian, D. Sun, W. Shan, G. Wang, N. Xu: *Anal. Chim. Acta*, **428**, 209 (2001).
- 5) S. Sana, B. Sibel: 18th Annual International Ion Chromatography Symposium, September 18-21 (2005).
- 6) T. O. Odozi, S. Okeke, R. B. Lartey: *Agric Wastes*, **12**, 13 (1985).
- 7) C. Raji, T. S. Anirudhan: *Indian J. Chem. Technol.*, **3**, No. 6, 345 (1996).

- 8) M. Geay, V. Marchetti, B. Loubinoux, P. Gerardin, A. Clenent: *J. Wood Sci.*, **46**, 331 (2000).
- 9) H. Mori, Y. Fujimura, Y. Takegami: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 927 (1981).
- 10) 盛 秀彦, 藤村義和, 武上喜信: 日本化学会誌, **1980**, 338.
- 11) J. Das, N. Das: *J. Indian. Chem. Soc.*, **66**, 724 (1989).
- 12) M. H. H. Mahmoud, M. Kanesato, T. Yokoyama, T. M. Suzuki: *Anal. Sci.*, **10**, 929 (1994).
- 13) N. V. Jarvis, J. M. Wagener: *Talanta*, **41**, 747 (1994).
- 14) H. Lu, Y. Hou, F. Liu, K. Li, S. Tong: *J. Liq. Chromatogr. Reanal. Technol.*, **20**, 3173 (1997).
- 15) R. Kadnar: *J. Chromatogr.*, **807**, 217 (1998).
- 16) W. Hu, K. Hasebe, K. Tanaka, J. S. Fritz: *J. Chromatogr. A*, **956**, 139 (2002).

Preparation and Characterization of Cation Exchanger Based on Woody Biomass Modified by Synthetic polymer

Toshiyuki MIYAUCHI¹, Kazushi KUROKI¹, Norihisa ISHIKAWA¹,
Makoto TAKAHASHI¹ and Hidehiko MORI¹

¹ Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University, 1200, Matumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

(Received 31 July 2006, Accepted 5 October 2006)

A chemical modification of beech sawdust with diphenylphosphonate-formaldehyde resin was applied to prepare a woody biomass-synthetic polymer hybrid material able to resist a fuming sulfuric acid treatment. The amount of diphenylphosphonate-formaldehyde resin required to reinforce beech sawdust was more than about 14 wt% for a nominal concentration of materials. Thus, a cation exchanger based on about 75 wt% beech sawdust for a nominal concentration of materials was prepared. The ion-exchange capacity was 2.4 meq g⁻¹-R (dry exchanger). The rate of adsorption was rapid, and the adsorption equilibrium was attained within about 5 min. Thus, the ion exchanger permitted a high flow rate due to the coarse shape. Because for density of the ion exchanger was 1.18 g mL⁻¹, the ion exchanger resin did not float in the water, and was able to be applied to the column operation. By using hydrochloric acid or methanol-hydrochloric acid, the ion exchanger could be utilized for the mutual separation of L⁺-K⁺, Mg²⁺-Ca²⁺-Sr²⁺-Ba²⁺, and transition metal ions, such as Cd²⁺-Zn²⁺, Cd²⁺-Co²⁺, and Cd²⁺-Ni²⁺.

Keywords : beech sawdust; diphenylphosphonate; cation exchanger; metal separation.