

**平成 23 年度**  
**環境研究総合推進費補助金 研究事業**  
**総合研究報告書**

**バイオマス廃棄物を有効利用した  
使用済み小型家電製品からの  
レアメタル回収技術の開発  
(K 2 1 3 1, K 2 2 0 7 5, K 2 3 5 4)**

**平成 24 年 4 月**

**佐賀大学大学院工学系研究科**

**大渡啓介、井上勝利**

**日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門**

**広田耕一、パラジューリ ドゥルガ**

## 目次

概要	1
1. 緒言	2
1. 1 研究目的と目的達成のためのアプローチ	2
1. 2 バイオマス廃棄物利用の意義、利点	3
1. 3 天然物、バイオマス廃棄物を利用した既往の研究と 本研究の独創性	4
2. 本研究において研究開発した新規のバイオマスの吸着剤	5
2. 1 リグノフェノールの吸着剤	5
2. 1. 1 木質廃棄物由来の3級アミン型および4級アミン型 リグノフェノールの吸着剤	5
2. 1. 2 稲藁、麦藁より調製されるリグノフェノールの吸着剤	10
2. 2 渋柿廃棄物の吸着剤	16
2. 2. 1 渋柿廃棄物を原料とする貴金属の吸着剤	16
2. 2. 2 渋柿廃棄物を原料とする6価クロムの吸着剤	21
2. 3 柿渋抽出物の吸着剤	27
2. 3. 1 濃硫酸処理による架橋型柿渋抽出物(CPT)および 4級アミン型柿渋抽出物(QAPT)の吸着剤	27
2. 3. 2 ビスチオ尿素型柿渋抽出物吸着剤	44
2. 3. 3 アミノグアニジン型柿渋抽出物吸着剤	53
2. 4 ミカン搾汁残渣の吸着剤	64
2. 5 綿の吸着剤	69
2. 6 紙の吸着剤	71
2. 7 様々な多糖類の吸着剤	81
2. 8 放射線グラフト法による綿廃棄物への様々なアミン系官能基の 固定化によるパラジウムの吸着剤の開発	89
2. 8. 1 放射線グラフト法に関する予備実験	89
2. 8. 2 放射線グラフト法による綿の吸着剤の開発	91
2. 8. 3 放射線グラフト法により調製した綿の吸着剤による パラジウム(II)の吸着	97
2. 8. 4 杉精油を利用した放射線乳化重合法により調製した 綿吸着剤の開発	99

3. バイオマスの吸着剤を用いた使用済み携帯電話の基板からの 貴金属の回収	1 0 3
3. 1 使用済み携帯電話の前処理	1 0 3
3. 2 焼成基板の浸出方法	1 0 4
3. 3 塩素吹き込み塩酸の浸出液からの柿渋抽出物の 吸着剤による貴金属の吸着・回収	1 0 5
3. 3. 1 柿タンニン抽出物の吸着剤を用いた塩酸—塩素溶解液からの金、 パラジウム、白金の吸着・回収	1 0 6
3. 3. 2 酸性チオ尿素の浸出液からの柿渋抽出物の 吸着剤による貴金属の吸着・回収	1 1 1
4. 結言	1 2 6
謝辞	1 2 8
文献	1 2 8

## 概要

使用済み小型家電製品に多く含まれている貴金属やクロム等のレアメタル、有害金属を効率的に分離・回収・除去する機能を有する様々な新規の吸着剤を様々なバイオマス廃棄物やそれに近い天然物を原料として開発した。それらの吸着剤は以下の通りである。

- ・木質廃棄物、稲藁、麦藁中に含まれるリグニンにフェノールの官能基を固定化することにより調製されるリグノフェノールの吸着剤：金の吸着剤として有効
- ・上記の吸着剤にジメチルアミン等のアミノ基を固定化することにより 3 級アミン型、および 4 級アミン型にした吸着剤：金、パラジウム、白金の吸着剤として有効
- ・柿タンニンを多く含む柿渋抽出物を濃硫酸処理して調製した吸着剤：金の吸着剤として有効
- ・柿渋抽出物にトリメチルアミンの官能基を固定化することにより 4 級アミン型にした吸着剤：金、パラジウム、白金の吸着剤として有効
- ・柿渋抽出物にビスチオ尿素の官能基を固定化した吸着剤：金とパラジウムの吸着剤として有効
- ・柿渋抽出後の渋柿廃棄物を濃硫酸処理して調製した吸着剤：塩酸媒体中からの金の吸着、および pH 領域からの 6 価クロムの吸着に有効
- ・ミカン搾汁残渣を濃硫酸処理して調製した吸着剤：塩酸媒体中からの金の吸着において最高の吸着容量を発現
- ・セルロースを始めとする様々な多糖類、ならびに綿や紙を濃硫酸処理して調製した吸着剤：金の吸着剤として有効
- ・綿に放射線グラフト法によりエチレンジアミン等の官能基を導入した吸着剤：パラジウムの吸着剤として有効

これらの吸着剤を用いて使用済み携帯電話の基板から金やパラジウム等の貴金属の回収について研究した。ここでは基板を破砕、焼成した後、以下の 2 通りの処理により金属分を浸出した液からの回収を研究した。①従来法：最初に硝酸で処理することにより銀や一部の卑金属を浸出した後、塩素吹き込み塩酸を用いて金、白金、パラジウムならびに大部分の卑金属の全溶解を行う。②新規の環境適合型の浸出法：チオ尿素と希硫酸の混合水溶液により、金と銀ならびに一部の卑金属の浸出を行った後、①と同様に塩素吹き込み塩酸を用いて白金、パラジウムならびに大部分の卑金属の全溶解を行う。

上記の吸着剤を用いることにより、これらの浸出液からの金、白金、パラジウムの新規の吸着・回収方法を開発した。

## 1. 緒言

### 1. 1 研究目的と目的達成のためのアプローチ

使用済み小型家電製品は手作業により、プラスチックの筐体、液晶の表示部分、電池、基板とに分別される。従来レアメタル、貴金属が多く含まれる基板は破碎、焼成された後、以下の方法で回収処理が行われてきた。

1) 王水または塩素ガスを吹き込んだ塩酸（以後塩酸—塩素水溶液と略す）による処理：このような酸性水溶液を用いた処理により、基板中に含まれていた金属は王水中の硝酸または塩酸—塩素水溶液中の次亜塩素酸により酸化されて金属イオンとなり、さらに塩化物イオンと結合して安定な金属塩化物錯体となる。王水中の硝酸は加熱により分解、除去され、塩素吹き込み塩酸中の次亜塩素酸は不安定なため、塩酸に変換される。したがってそこからレアメタル、貴金属を回収すべき液は基板に含まれていた金属が溶解している塩酸であり、このような塩酸中から各レアメタル、貴金属が個別に選択的に回収されなければならない。

2) アルカリシアン溶液による処理：金や銀の回収のために古くからアルカリシアン溶液による浸出法が用いられてきた。しかし猛毒のシアン溶液を用いることは、その取扱いに不慣れな業者にとっては危険であり、より安全で環境調和型の処理方法が期待されている。我が国においても1980年代初めから日本鉱業会（現資源・素材学会）に非シアン系溶液による金、銀の浸出方法の研究会が設置され、研究が行われてきた。その中で酸性チオ尿素水溶液を用いる方法等が提案されたが、浸出液からの有効な回収方法が見いだせず、現行のアルカリシアン溶液による浸出法に代替することができなかった。したがって有効な回収方法が開発されればより安全で環境調和型の技術に移行していくと考えられる。

このような状況を踏まえ、本研究においては、比較的高濃度で存在していると報告され、回収の価値が高いパラジウム、ならびにそれと関連の深い金、銀、白金といった貴金属、および重金属の6価クロムの回収のための新規の吸着剤の開発、ならびに酸性チオ尿素水溶液を用いた基板中からの金や銀の回収方法の研究開発を行った。

すなわち新規の吸着剤としては様々なバイオマス廃棄物やそれに近い天然物を原料として、以下の吸着剤を開発した。

- ・木質廃棄物、稲藁、麦藁中に含まれるリグニンにフェノールの官能基を固定化することにより調製されるリグノフェノールの吸着剤
- ・上記の吸着剤にジメチルアミン等のアミノ基を固定化することにより3級アミン型、および4級アミン型にした吸着剤
- ・柿タンニンを多く含む柿渋抽出物を濃硫酸処理して調製した吸着剤

- ・柿渋抽出物にトリメチルアミンの官能基を固定化することにより 4 級アミン型にした吸着剤
  - ・柿渋抽出物にビスチオ尿素の官能基を固定化した吸着剤
  - ・柿渋抽出後の渋柿廃棄物を濃硫酸処理して調製した吸着剤
  - ・ミカン搾汁残渣を濃硫酸処理して調製した吸着剤
  - ・セルロースを始めとする様々な多糖類、ならびに綿や紙を濃硫酸処理して調製した吸着剤
  - ・綿に放射線グラフト法によりエチレンジアミン等の官能基を導入した吸着剤
- これらの吸着剤を用いて使用済み携帯電話の基板から金やパラジウム等の貴金属の回収について研究した。

先に述べたように様々な金属廃棄物（2次資源）や銅やニッケル等の電気製錬において発生するアノードスライム等の1次資源からの貴金属の回収においては、王水や塩酸一塩素水溶液が用いられている。しかしこのような酸性塩化物水溶液による処理では原料中に含まれている銀が水に不溶な塩化銀となり、浸出反応を阻害することが多い。そこで回収の現場では、そのような処理に先立ち最初に硝酸で処理することにより銀を水溶液中に溶出させることが行われている。このような硝酸や硝酸を含む王水の使用は窒素酸化物の発生や、最終の排水中の窒素含有量を増加させることにより大きな環境負荷を発生させる。このような観点から硝酸を用いた前処理を避けるために、本研究では先に述べた酸性チオ尿素水溶液による金や銀の回収について研究した。また酸性塩化物水溶液の浸出液としても、王水ではなく塩酸一塩素水溶液を対象とした回収法について研究した。

## 1. 2 バイオマス廃棄物利用の意義、利点

レアメタル、貴金属を始めとする金属の分離・回収・除去に様々なバイオマス廃棄物を利用する利点は以下の通りである。

- 1) 長期的視点に立つと現代社会を支えている石油や天然ガスは数十年後という近未来において供給不安となると予測されているが、エネルギーについても物についても石油などの化石資源に依存しない社会構造を早急に構築する必要がある。このような視点に立つと金属の回収、除去のための分離材も石油から製造される抽出溶媒やプラスチックのイオン交換樹脂、キレート樹脂を用いるのではなく、無尽蔵に存在するバイオマス資源、特にバイオマス廃棄物を上手に利用することが望ましい。
- 2) 金を始めとする貴金属の吸着、溶媒抽出においては吸着、抽出後の溶離、逆抽出が困難な場合が多い。このような場合には貴金属を含む吸着剤や溶媒を焼却し、灰中より貴金属を回収することとなる。プラスチックの焼却には

多くのエネルギーを要し、しかも焼却残渣として後処理が面倒なタールやコークが発生することが多い。これに対してセルロースを主体とするバイオマスは焼却が容易でこのような問題とは無縁である。このような処理をする場合には分離材の製造コストが安価で、しかも吸着または抽出容量が大きなことが求められる。溶離、逆抽出に問題がない場合においても、合成の吸着剤でも抽出溶媒でも半永久的に使用できるわけではなく、時間と共に機能が劣化するので、いずれかの時点で焼却処分等が必要となる。このような場合にも上記の問題が発生する。天然物やバイオマス廃棄物ではこのような後処理の問題がない。

### 1. 3 天然物、バイオマス廃棄物を利用した既往の研究と本研究の独創性

上記の観点から様々な天然物やバイオマス廃棄物を金属の分離に利用する研究はこれまでに多く行われてきた。この分野で先進的研究を行っているカナダの McGill 大学ではベンチャー企業が立ち上がっている（例えば <http://www.biosorption.net/>）。しかしながら既往の研究の多くは重金属や銅や亜鉛などの一般金属の分離に関するものが多く、貴金属、レアメタルの分離に関するものは少ない。特に実用的観点からのアプローチは少ない。

我が国においてもキトサンやタンニン等の天然物を利用した貴金属の回収が研究されてきたが、このような天然物を純粋に近い形で抽出して利用するには多大のコストを要するため、現実的ではない。本研究者らはこのような観点から、問題となる金属に対しての吸着機能を有する天然成分を多く含有するバイオマス廃棄物そのものを原形に近い形で利用した有用金属の回収、有害重金属の除去の研究を行ってきた。

吸着剤の調製のコストを考えると無処理のバイオマスそのものをそのまま利用することが望ましいが、その場合はバイオマス中の大量の水溶性有機物が水中に溶出して水質を汚濁させる場合がある。さらにバイオマス中に含まれる吸着機能成分自体も溶出して吸着剤として利用することができなくなるという問題がある。このような問題を避けるために多くの場合何らかの前処理が必要となる。さらに吸着機能を持たないセルロースやヘミセルロースが主体のバイオマスについては吸着機能を有する官能基を化学処理で固定化する必要がある。特に高機能の吸着剤の調製にはコストを要する化学処理が必要となる。この点については吸着剤の製造コストと回収すべき金属の価格、需要との兼ね合いを考慮しなければならない。

## 2. 本研究において研究開発した新規のバイオマスの吸着剤

使用済み小型家電製品に多く含まれている貴金属やクロム等のレアメタル、有害金属を効率的に分離・回収・除去する機能を有する様々な新規の吸着剤を様々なバイオマス廃棄物やそれに近い天然物を原料として開発した。

### 2. 1 リグノフェノールの吸着剤

#### 2. 1. 1 木質廃棄物由来の 3 級アミン型および 4 級アミン型リグノフェノールの吸着剤 [1]

全ての植物体の主要な構成要素はセルロースやヘミセルロース等の多糖類とリグニンである。ここでセルロースは植物体を構成する繊維状の高分子であり、ヘミセルロースはセルロースの繊維を束ねる糊のような枠割を果たす。これらを取り巻き、微生物による攻撃を防御している高分子物質がリグニンである。リグニンは多くの植物体に 30～40%程度含まれており、その化学構造の一部を Fig.2.1-1 に示すように芳香環を多数有する複雑な高分子である。

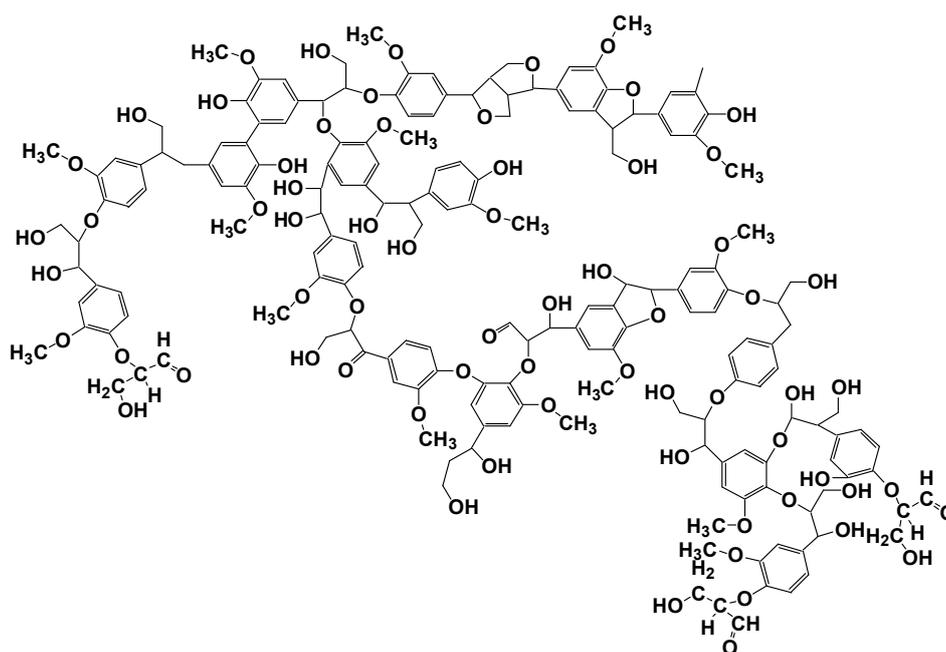


Fig. 2.1-1 Chemical structure of lignin

植物体中ではセルロースやヘミセルロースと絡み合っており、その性状を変化させることなしに抽出することは非常に困難であった。しかし 1980 年代になり船岡はフェノールまたはポリフェノール類と濃硫酸で処理するという簡単な方法でリグノフェノールという形でリグニン本来の性質を変化させることなしに抽出、分離することに成功した[2]。

このリグノフェノールは近未来の生分解性プラスチックとして注目されている。リグノフェノールは多数のフェノール性水酸基を有するため、吸着剤としての興味ある機能が期待できる。しかしながらそのままでは部分的に水に溶解すると予想されたため、本研究代表者らの以前の研究においては、強酸性条件下でパラホルムアルデヒドを用いて架橋処理を行い、不溶化させた[3]。Fig.2.1-2にその走査型電子顕微鏡写真を示す。

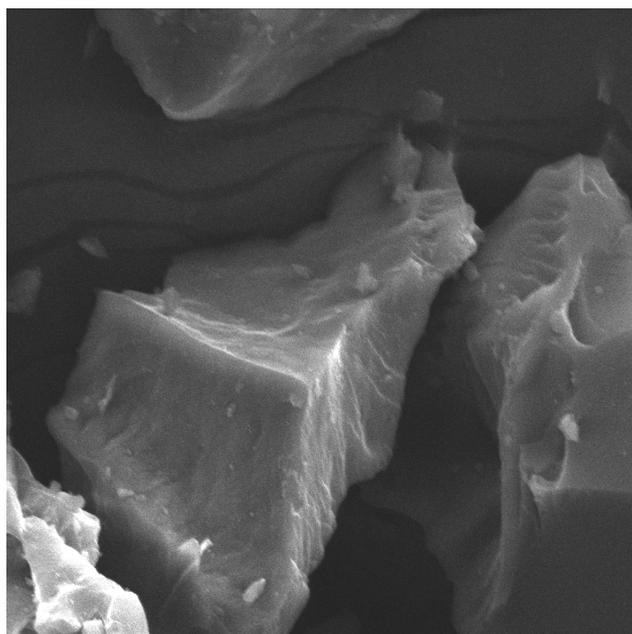
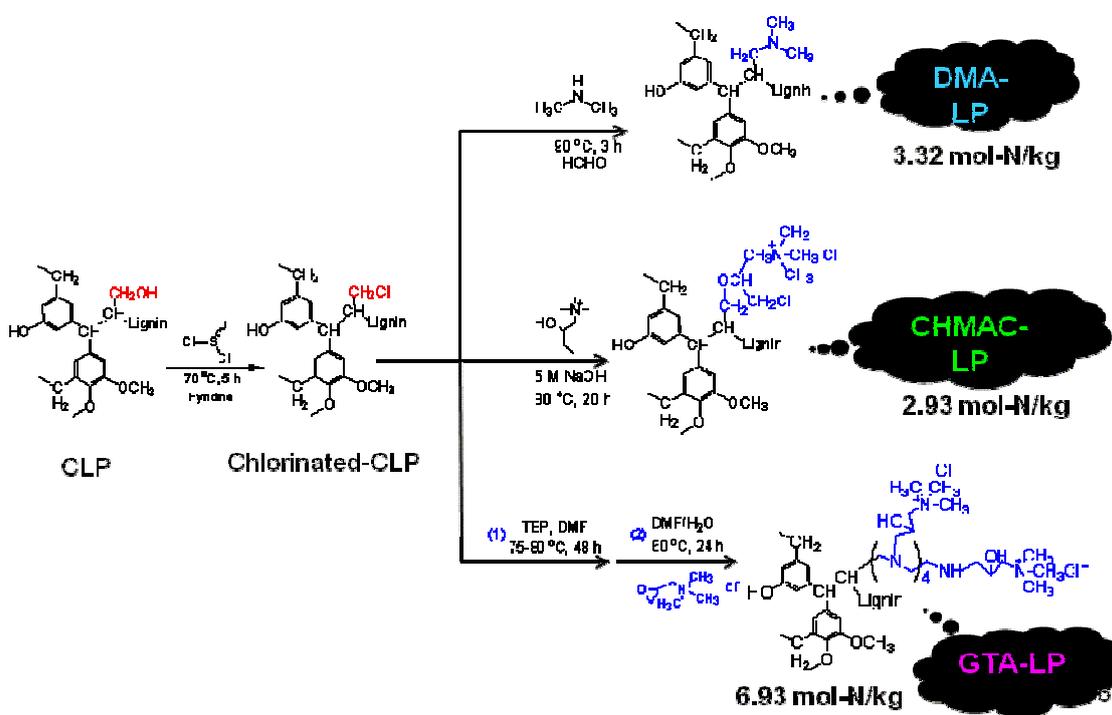


Fig. 2.1-2 SEM image of lignophenol gel crosslinked with paraformaldehyde

本研究代表者らの以前の研究において、この架橋リグノフェノールは塩酸中より金のみを高選択的に吸着し、金の粒子が生成されることを見出した[4]。パラジウムや白金を吸着させるためにはこれらの金属に対して高い親和性を有する官能基を導入する必要がある。以前の研究において1級アミン、エチレンジアミン、ジメチルアミンの官能基を導入すると金の他に白金やパラジウムが吸着されることを見出した [5,6]。特にジメチルアミンの官能基を導入した架橋リグノフェノールはこれら貴金属に対して大きな吸着親和性を発現した。

本研究においては Scheme 2.1-1 に示す反応により dimethylamine (DMA)の官能基を導入した3級アミン型のリグノフェノール、ならびに glycidyltrimethyl ammonium (GTA)と 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium (CHMAC)の官能基を導入した2種類の4級アミン型のリグノフェノールを宮崎県産の杉材のおが屑より調製し、貴金属の吸着剤として供した[1]。以後これら

をそれぞれ DMA-LP, GTA-LP および CHMAC-LP と呼ぶ。



Scheme 2.1-1 Synthetic routes of the new types of lignophenol compounds containing functional groups of tertiary amine or quaternary amine.

Fig.2.1-3 にこれら 3 種のリグノフェノール誘導体による様々な濃度の塩酸中からの金 (III),白金 (IV)、パラジウム (II),ならびに鉄 (III),銅 (II)、亜鉛 (II) の吸着百分率を示す。金、白金、パラジウムといった貴金属は効率的に吸着されているのに対して鉄、銅、亜鉛といったベースメタルの吸着は無視できる。

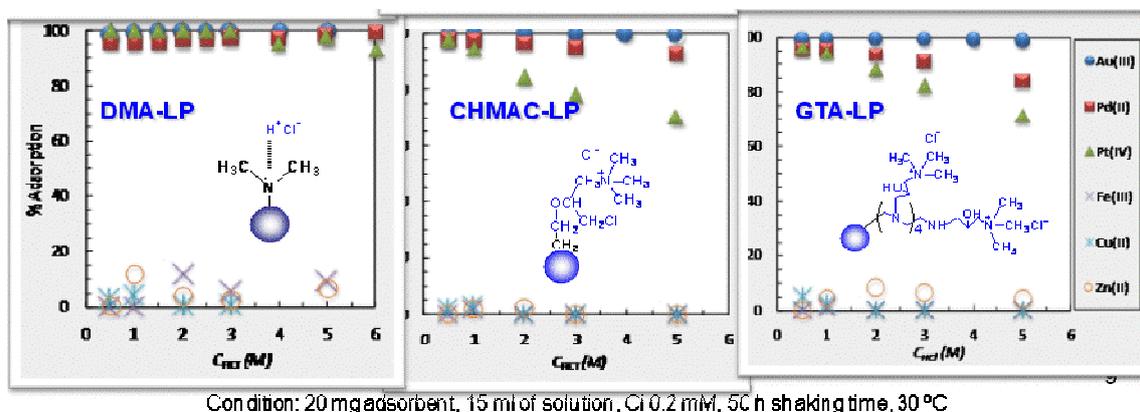


Fig. 2.1-3 % adsorption of various metal ions on the 3 kinds of aminated lignophenol compounds from varying concentration of hydrochloric acid.

Fig.2.1-4にこれら3種のリグノフェノール誘導体による1 Mの塩酸中からの金、白金、パラジウムの吸着の吸着等温線を示す。いずれの場合も Langmuir 型の吸着等温線となっており、これらの線のプラトー領域における値より、各金属、各リグノフェノール誘導体についての飽和吸着量の値が求められた。

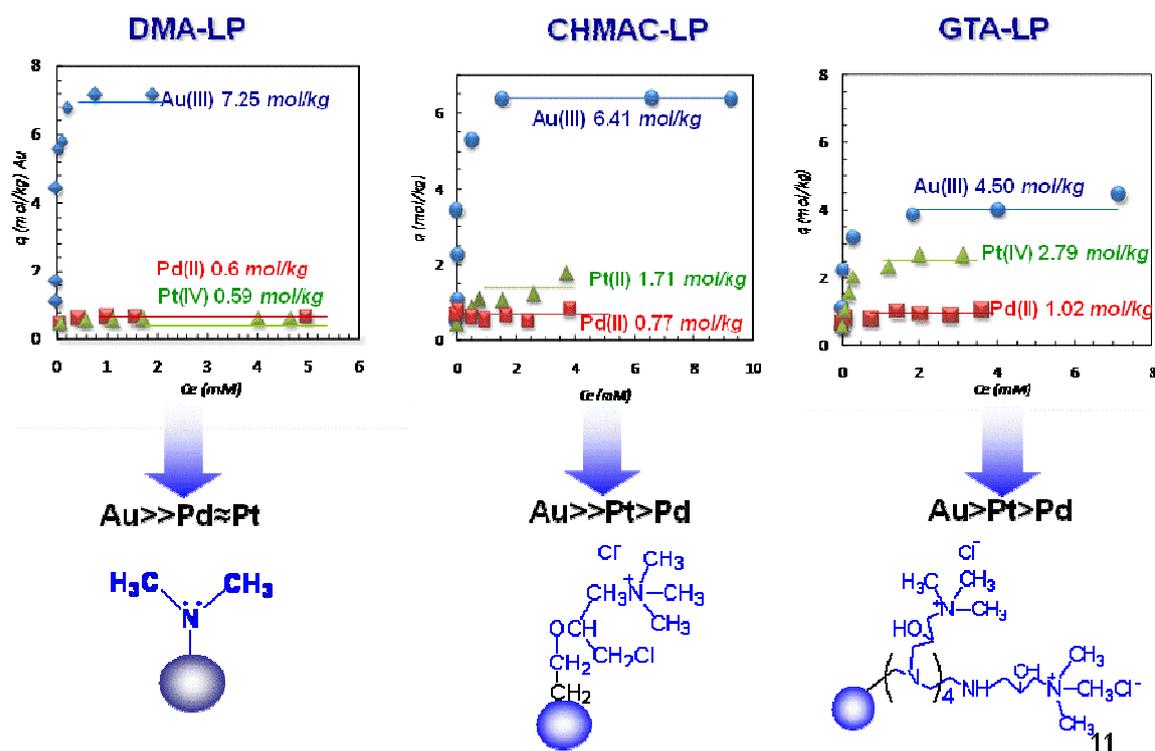


Fig. 2.1-4 Adsorption isotherms of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) on the 3 kinds of lignophenol compounds from 1 M hydrochloric acid.

以前の研究において得られた各種のリグノフェノール誘導体ならびに市販の陰イオン交換樹脂(Amberlite IRA718)による金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) の飽和吸着容量を Table 2.1-1 に示す。Table 2.1-1 から明らかなように、金に関してはリグノフェノール誘導体の方が市販のイオン交換樹脂よりも遥かに大きな吸着容量を有している。白金やパラジウムについてもイオン交換樹脂と同等か、物によっては遥かに大きな吸着容量を有している。

Table 2.1-1 Maximum adsorption capacity of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) on various kinds of lignophenol compounds (mol/kg)

Adsorbent	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
Crosslinked lignophenol	1.92	-	-
Primary amine type of crosslinked lignophenol	1.95	0.38	0.22
Ethylenediamine type of crosslinked lignophenol	3.08	0.21	0.54
DMA-LP	7.25	0.64	0.62
CHMAC-LP	6.45	0.58	0.98
GTA-LP	4.50	1.02	2.79
Amberlite IRA718 resin	0.69	0.55	0.34

DMA-LP を Fig.2.1-5 に示すカラムに充填し、20 mg/L の白金(IV)とパラジウム(II)、ならびに 200 mg/L の銅(II)を含む混合水溶液を通液したところ Fig.2.1-6 に示す破過曲線が得られた。この結果からジメチルアミン型架橋リグノフェノールの吸着剤により低濃度の白金とパラジウムが高濃度の銅から高選択的に分離できることが分かる。

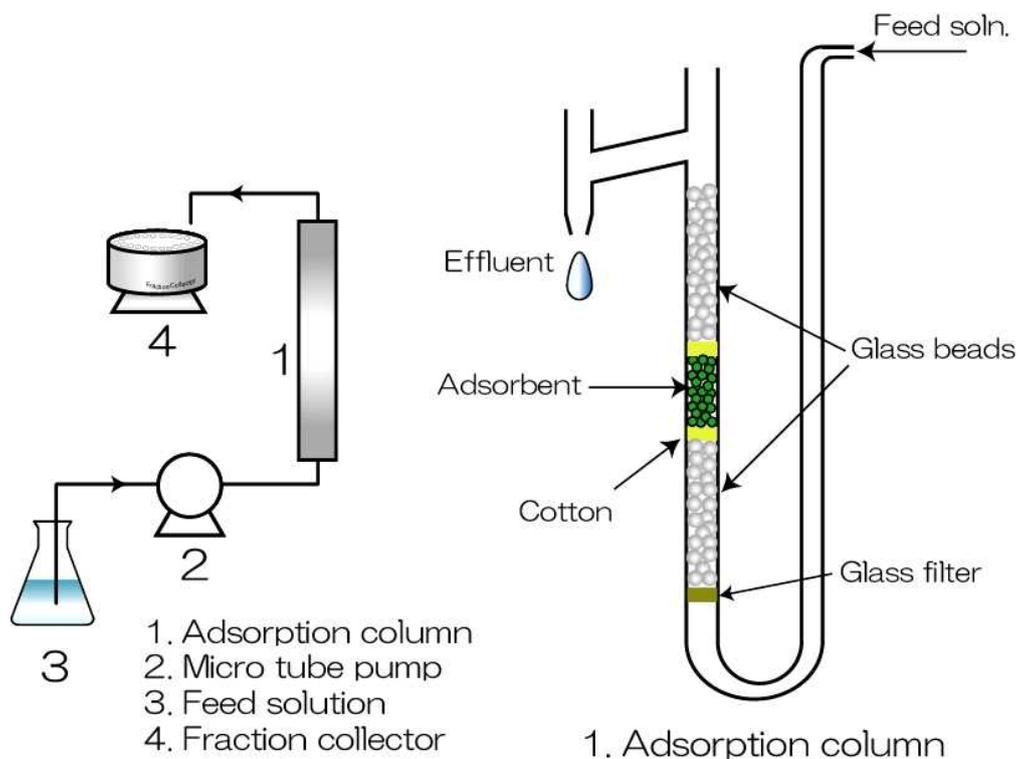


Fig. 2.1-5 Experimental set up of the column packed with DMA-LP. Height of column = 24.5 cm, inner diameter = 0.8 cm.

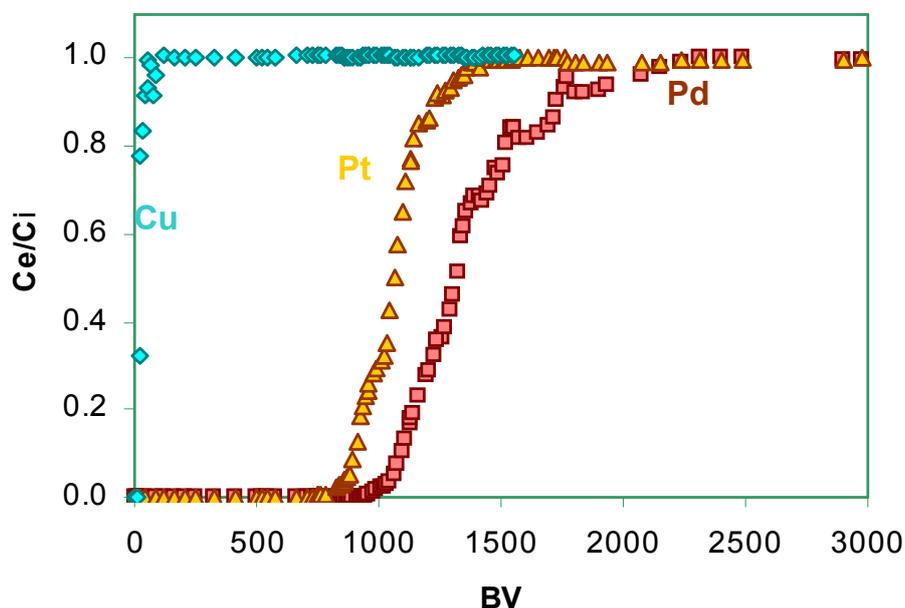


Fig. 2.1-6 Breakthrough profiles of Pd(II), Pt(IV), and Cu(II) from the column packed with DMA-LP.

## 2. 1. 2 稲藁、麦藁より調製されるリグノフェノールの吸着剤 [7]

前項の場合と同様の方法により佐賀県鳥栖市の農家より提供された稲藁と麦藁を原料としたリグノフェノールの吸着剤の開発を行った。

この場合の架橋リグノフェノールも前項の場合と同様な方法により調製した。すなわち最初に 12g の粉碎した藁を 150 mL のエタノールと 300 mL のベンゼンとの混合物中に入れ、室温で 48 時間かき混ぜることにより原料中に含まれる溶解性有機物を除去した。濾過して乾燥した後、5g を 500 mL のビーカーに取り、50 mL のフェノールを加えた後、60°C で 5 分間かき混ぜた。30°C に冷却した後、72 重量%の硫酸 100 mL をゆっくり加え、30°C で 1 時間攪拌して褐色の均一な混合物を得た。これを 2000 rpm で 20 分間遠心分離すると水相と有機相に分離した。有機相は氷浴中に保持された 300 mL のジエチルエーテル中に攪拌しながら滴下した。数分間攪拌した後、上澄み液の部分を除去し、残りをアセトン中に溶解した。その後アセトンに不溶な部分を濾過して取り除いた後、アセトンは蒸発して取り除いた。

このようにして調製されたリグノフェノールは以下の方法により架橋して水に不溶な固形物を得た。すなわち 5 g のリグノフェノールを 72 重量%の硫酸 50 mL と共に 500 mL の蒸発フラスコに入れ、数分間かき混ぜた後、6.5 g のパラホルムアルデヒドを加え、100°C で 24 時間かき混ぜた。冷却後、5%の炭酸水

素ナトリウム水溶液を加えて中和し、固形物を濾過した後、液が中性になるまで蒸留水で水洗した。その後 90°C で 48 時間乾燥して架橋リグノフェノールの最終製品を得た。

稲藁および麦藁を原料として調製した架橋リグノフェノールの吸着剤を以後 RCLP および WCLP と略す。

さらに Scheme 2.1-1 に示した反応に従ってジメチルアミンの官能基を固定化することにより、ジメチルアミン型の架橋リグノフェノールの吸着剤の調製を行った。稲藁および麦藁を原料とするジメチルアミン型架橋リグノフェノールの吸着剤を以後 DMA-RCLP および DMA-WCLP と略す。

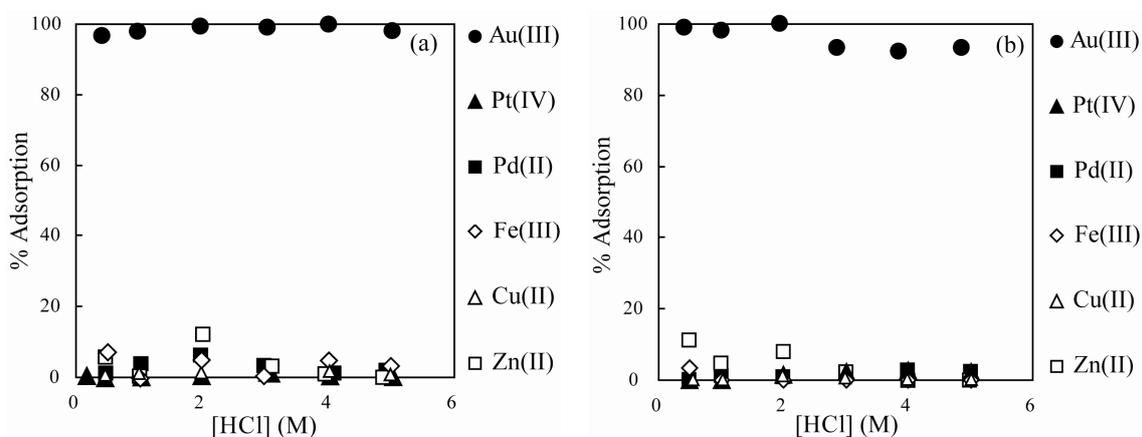
5g の架橋リグノフェノールと 200 mL のピリジンとを混合し、これに氷浴中で塩化チオニルを滴下して加えた。その後窒素雰囲気化で 70°C で 5 時間攪拌し、室温に冷却した後、生成物を蒸留水で洗浄し、24 時間乾燥した。このような塩素化した中間生成物 5g と 50% のジメチルアミン水溶液 50 mL、ならびに 35% のホルムアルデヒド水溶液 10 mL とを混合し、90°C で 3 時間攪拌してジメチルアミンの固定化反応を行った。室温まで冷却した後、蒸留水、0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液、0.1 M の塩酸、0.1 M の塩化ナトリウム水溶液、最後に蒸留水の順序で順次洗浄した。60°C で 24 時間かけて乾燥した後、篩分けにより 100 メッシュの粉体を最終生成物として得た。ジメチルアミンの官能基の固定化の割合は元素分析による窒素の含有量より計算した。Table 2.1-2 にこのようにして調製したジメチルアミン型の架橋リグノフェノールの吸着剤の組成と官能基の固定化割合、ならびに官能基密度を示す。

Table 2.1-2 Elemental composition of DMA-RCLP and DMA-WCLP.

Adsorbent	%Element (Observed/Calculated)			Degree of immobilization (%)	Nitrogen density (mol/kg of adsorbent)
	C	H	N		
DMA-RCLP	61.29/73.84	4.42/7.07	4.90/4.30	114	3.50
DMA-WCLP	59.81/73.84	4.10/7.07	5.53/4.30	129	3.95

Fig.2.1-7 に様々な濃度の塩酸中から RCLP および WCLP の吸着剤を用いてバッチ法により様々な金属イオンの吸着を行った場合の吸着百分率と塩酸濃度との関係を示す。テストした全ての塩酸濃度領域(0.1 – 5 M)において金 (III) は定量的に吸着されている。これに対してパラジウム (II) や白金 (IV) のような貴金属も銅 (II) 等の卑金属の吸着は無視できる。このような性質は前項で述べた杉材のおが屑から調製したリグノフェノールの吸着剤の場合と同じであ

る。また架橋処理していない稲藁、麦藁についても同じ条件下で吸着実験を行



ったが、どの金属イオンの吸着も見ら

れなかった。

Fig. 2.1-7 % Adsorption of various metal ions on (a) RCLP and (b) WCLP as a function of hydrochloric acid concentration. Initial metal concentration = 0.2 mM, weight of adsorbent = 10 mg, volume of test solution = 10 mL, shaking time = 24 h, temperature = 30°C.

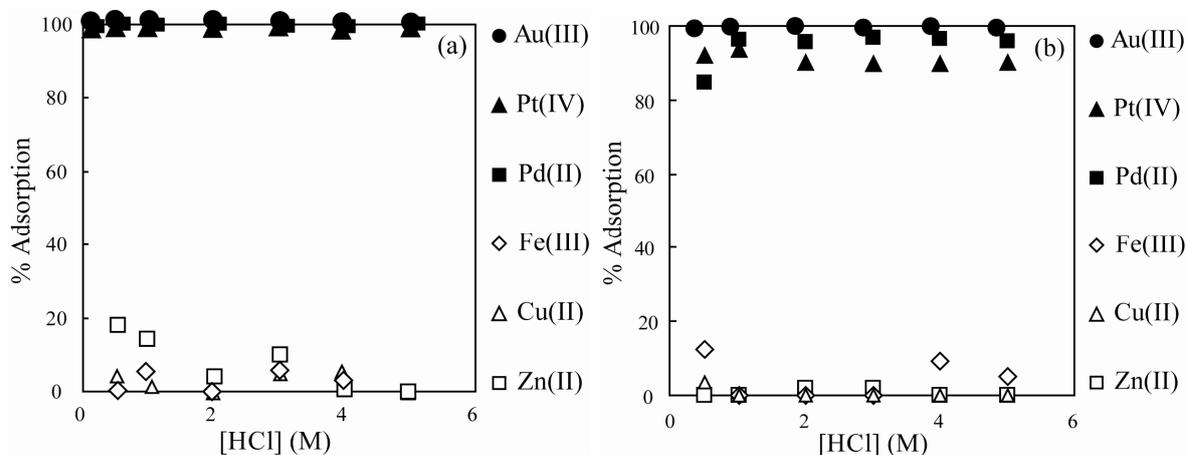


Fig.2.1-8 % Adsorption of various metal ions on (a) DMA-RCLP and (b) DMA-WCLP as a function of hydrochloric acid concentration. Initial metal concentration = 0.2 mM, weight of adsorbent = 10 mg, volume of test solution = 10 mL, shaking time = 24 h, temperature = 30°C.

Fig.2.1-8に様々な濃度の塩酸中から DMA-RCLP および DMA-WCLP の吸着剤を用いてバッチ法により様々な金属イオンの吸着を行った場合の吸着百分率

と塩酸濃度との関係を示す。特に DMA-RCLP において実験を行った全ての塩酸濃度範囲において金 (III) の他、パラジウム (II) や白金 (IV) もほぼ定量的に吸着しているが、卑金属の吸着は僅かであり、本吸着剤が貴金属に対して高い選択性を有していることが分かる。

Fig.2.1-9 にリグノフェノール化合物の各吸着剤についての 0.5 M の濃度の塩酸中からの金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) の吸着等温線を示す。いずれの場合も金属濃度の低い領域においては吸着量は金属濃度の増加と共に増加し、金属濃度の高い領域においてはある一定値に漸近するという Langmuir 型の吸着等温線に乗っている。これらの一定値から各吸着剤、および各金属イオンについて求められた飽和吸着量を Table 2.1-3 に示す。

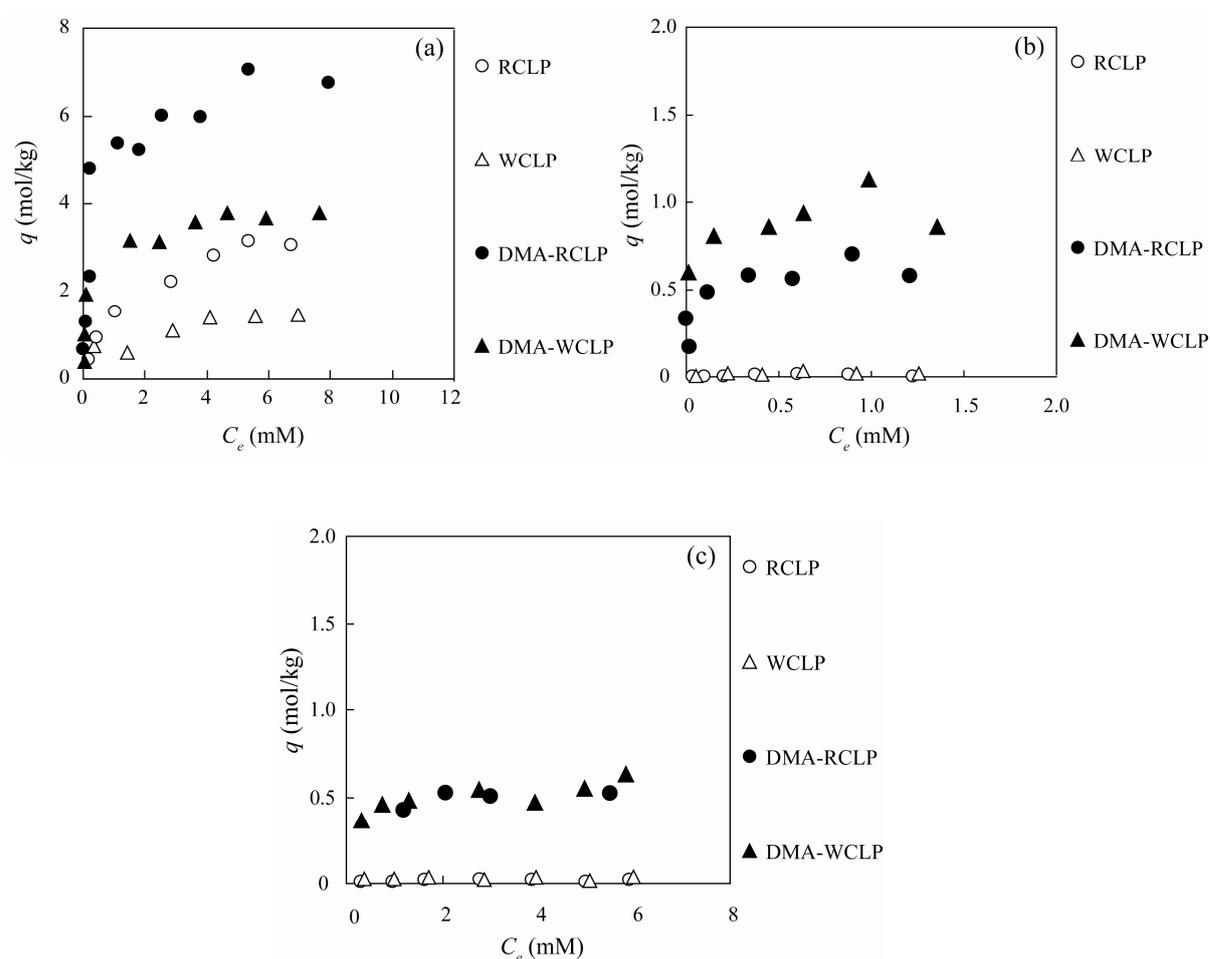


Fig.2.1-9 Adsorption isotherms of (a) Au(III), (b) Pd(II), and (c) Pt(IV) on some lignophenol compounds prepared from rice and wheat straws. [HCl] = 0.5 M, weight of adsorbent = 10 mg, volume of test solution = 10 mL, shaking time = 24 h, temperature = 30 °C.

Table 2.1-3 Maximum adsorption capacities (mol/kg) of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) on adsorbents of lignophenol compounds prepared from rice and wheat straws.

Adsorbent	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
RCLP	2.8	n.a.	n.a.
WCLP	1.1	n.a.	n.a.
DMA-RCLP	7.0	0.64	0.54
DMA-WCLP	3.8	0.92	0.59

杉材のおが屑のリグノフェノール化合物において見られたようにアミノ基の導入により金 (III) の吸着は著しく向上している。また金 (III) の吸着においては稲藁由来のものの方が麦藁由来のものと比較して2倍程度かそれ以上の吸着を示す。しかしジメチルアミン型吸着剤によるパラジウム (II) の吸着においては麦藁由来のものの方がより大きな吸着を示し、白金 (IV) の吸着では大きな差異は見られない。

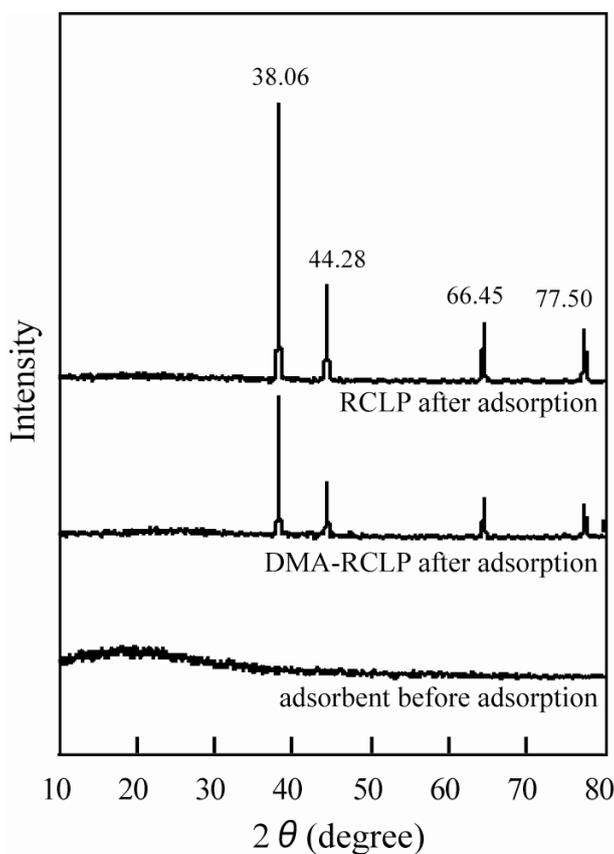


Fig.2.1-10 XRD patterns of adsorbent before and after Au(III) adsorption on RCLP and DMA-RCLP.

Fig.2.1-10 に金 (III) の吸着前後の RCLP および DMA-RCLP の X 線回折スペクトルを示す。両吸着剤について金 (III) の吸着後、 $2\theta = 38.06, 44.28, 66.45$  および  $77.50^\circ$  において鋭いピークが見られる。これは還元反応により元素状の金が生成したことを示している。

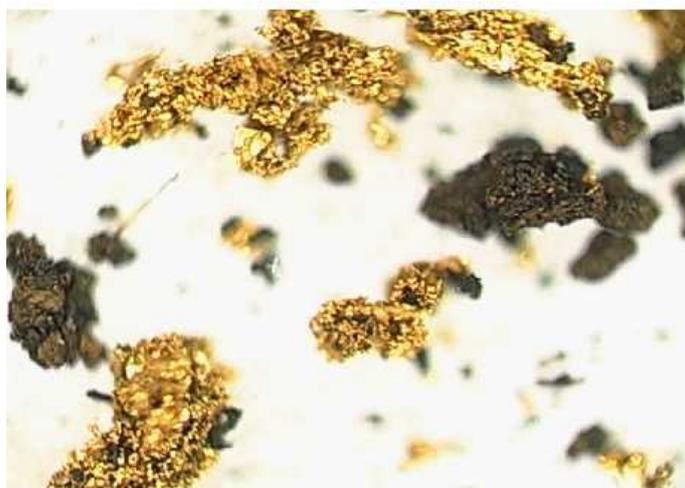


Fig. 2.1-11 Digital photograph of RCLP after Au(III) adsorption.

Fig.2.1-11 に金 (III) の吸着前後の RCLP の光学顕微鏡写真を示す。金粒子の凝集物の存在が明らかである。Table 2.1-3 に示されている RCLP による金 (III) の高い吸着量はこのような還元反応による金粒子の生成に起因するものと考えられる。

すなわち RCLP や WCLP においては以下のメカニズムが考えられる。

- (1) 塩酸水溶液中においてリグノフェノール化合物のエーテルや水酸基の酸素原子がプロトン化して正電荷を帯び、そこに負電荷を帯びた金 (III) 塩化物錯体、 $\text{AuCl}_4^-$  が近付いてイオン対を形成する。
- (2) アルコール性およびフェノール性水酸基が酸化されることにより電子を発生し、これにより金 (III) イオンの還元が起こり、金粒子が生成する。

DMA-RCLP や DMA-WCLP においてはプロトン化したアミノ基と  $\text{AuCl}_4^-$  の間でイオン対が形成され、(2) の還元反応が起こったと考えられる。

## 2. 2 渋柿廃棄物の吸着剤

我が国や中国など東アジアに多く自生する柿の大部分は渋柿である。渋柿は古来より皮を剥いた後、寒風に晒して干し柿にして食用に供されてきた。この際に約 10%程度の柿皮が廃棄物として排出される。またこの渋柿を搾汁して柿渋液（柿渋抽出物）を製造することも行われてきた。柿渋液は古くから皮なめし剤や塗料、染料として使用されてきた。また我が国においては昭和 30 年代になり、清酒の清澄在として多く使用されるようになった。柿渋液の搾汁に伴い大量の搾汁カスが排出される。

このような渋柿廃棄物ならびに柿渋液中にはその化学構造の一部を Fig.2.2-1 に示す柿タンニンと呼ばれるポリフェノール化合物が多く含まれている。この柿タンニンは様々な金属イオンやタンパク質と強く結合することが知られている。坂口と中島は柿タンニンの吸着剤を用いた研究を行い、ウラン、金、6 価クロムに対して優れた吸着能を発現することを報告している[8-10]。

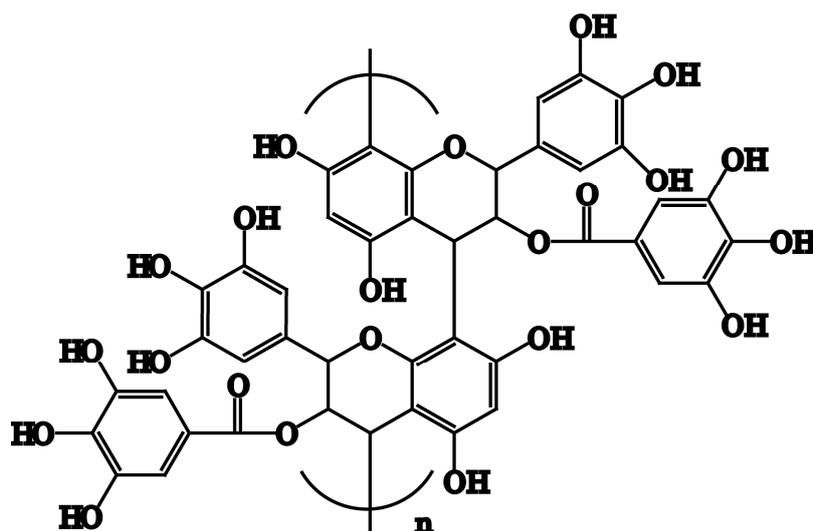


Fig. 2.2-1 Chemical structure of persimmon tannin.

### 2. 2. 1 渋柿廃棄物を原料とする貴金属の吸着剤 [11]

先に述べたように高純度の柿タンニンを原料とする吸着剤は製造に多額のコストを要する。そこで筆者らは高純度の柿タンニンの替りに前述の渋柿廃棄物そのものを原料とした吸着剤の開発を着想した。ここで柿タンニンは水溶性であるため、吸着剤に調製するためには不溶化のための前処理が必要となる。本研究においては①濃硫酸による架橋処理および②炭化処理の 2 種の前処理で吸着剤に調製した。さらに濃硫酸で処理した物に関しては先に述べたジメチルアミン型架橋リグノフェノールの場合と同じ方法により、ジメチルアミンの官能基を導入した吸着剤の調製も行った。

Fig.2.2-2 に濃硫酸による架橋処理の概要を示す。また Fig.2.2-3 に炭化処理の概要を示す。

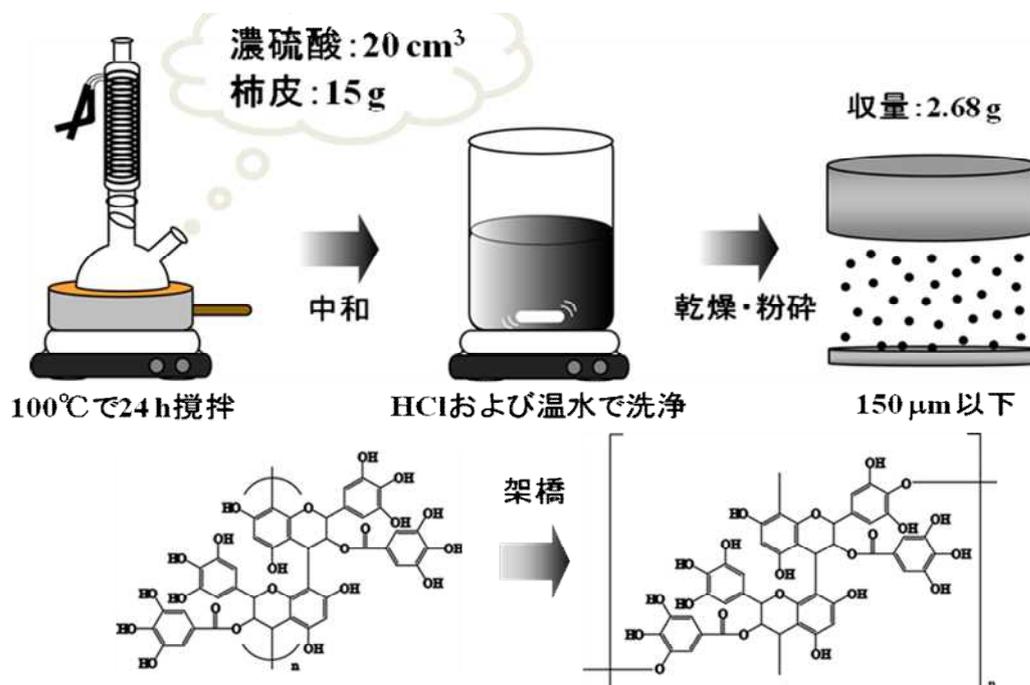


Fig. 2.2-2 Preparation of the adsorption gel of crosslinked persimmon tannin by the treatment of waste of astringent persimmon by concentrated sulfuric acid.



Fig. 2.2-3 Preparation of the adsorption gel of carbonized astringent persimmon waste.

Fig.2.2-3 に濃硫酸で処理して調製した渋柿廃棄物の吸着剤による様々な濃度の塩酸中からの金(III)、白金(IV)、パラジウム(II)の吸着百分率を示す。金(III)

のみが吸着され、白金(IV)やパラジウム(II)の吸着は見られない。また鉄 (III) や銅 (II) 等のベースメタルの吸着も殆ど見られなかった。

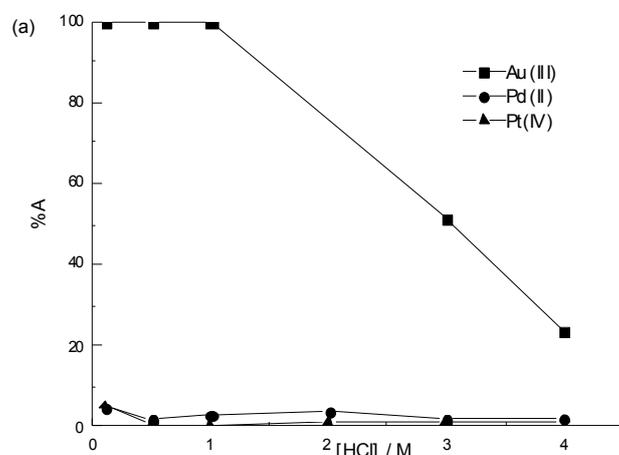


Fig. 2.2-4 % adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from varying concentration of hydrochloric acid on the adsorption gel prepared by the treatment with concentrated sulfuric acid.

Fig. 2.2-5 に 800°Cで炭化処理して調製した吸着剤による様々な濃度の塩酸中からの金 (III)、白金 (IV)、パラジウム (II)、亜鉛 (II)、ニッケル (II)、鉄 (III)、銅 (II) の吸着百分率を示す。濃硫酸処理したものとは異なり、金(III) は全ての塩酸濃度において定量的に吸着される他、塩酸濃度が低い場合はパラジウムや白金の吸着も観られる。しかしベースメタルの吸着は無視できる。

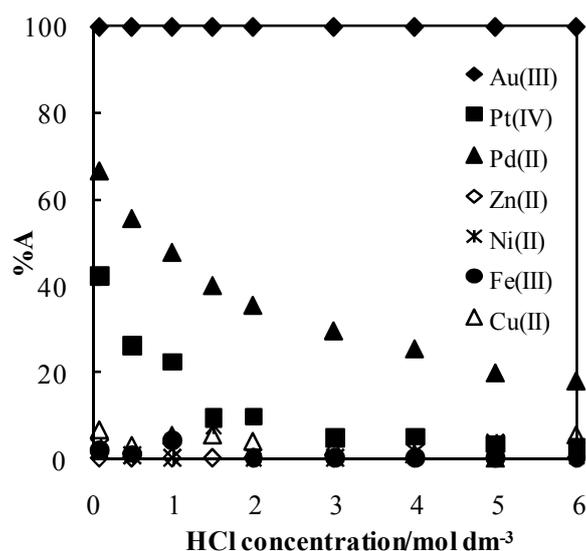


Fig. 2.2-5 % adsorption of some metal ions from varying concentration of hydrochloric acid on the adsorption gel prepared by carbonization of astringent persimmon waste at 800 °C.

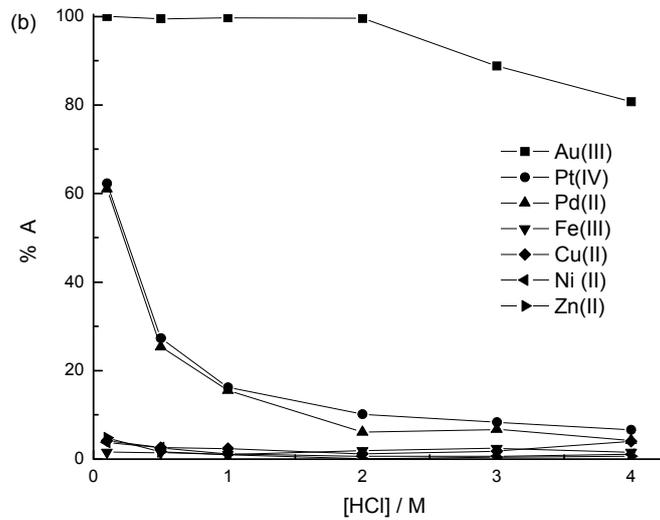


Fig. 2.2-6 % adsorption of some metal ions from varying concentration of hydrochloric acid on the adsorption gel prepared by immobilizing functional groups of dimethylamine on waste of astringent persimmon.

Fig. 2.2-6 にジメチルアミンの官能基を導入した渋柿廃棄物の吸着剤による様々な濃度の塩酸中からの貴金属およびベースメタルの吸着百分率を示す。炭化処理したものと同様に特に塩酸濃度の低い領域において 3 種の貴金属の吸着が見られるが、ベースメタルの吸着は無視できる。しかし同様の傾向であるので、白金 (IV) やパラジウム (II) の回収には、コストの点を考慮すると炭化処理した吸着剤で十分と考えられる。

Fig. 2.2-7 にジメチルアミンの官能基を導入した渋柿廃棄物の吸着剤による金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) の吸着等温線を示す。他の吸着剤と同様に Freundlich 型よりも Langmuir 型吸着等温線によく一致している。

また Fig. 2.2-8 に 800°C で炭化処理した渋柿廃棄物の吸着剤によるこれらの金属の吸着等温線を示す。これらも Langmuir 型吸着等温線によく一致している。

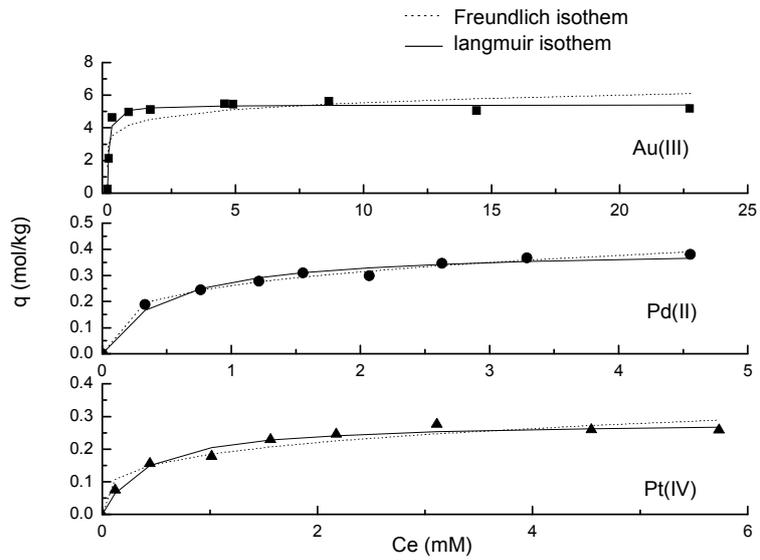


Fig. 2.2-7 Adsorption isotherms of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) on adsorption gel prepared by immobilizing functional groups of dimethylamine on waste of astringent persimmon.

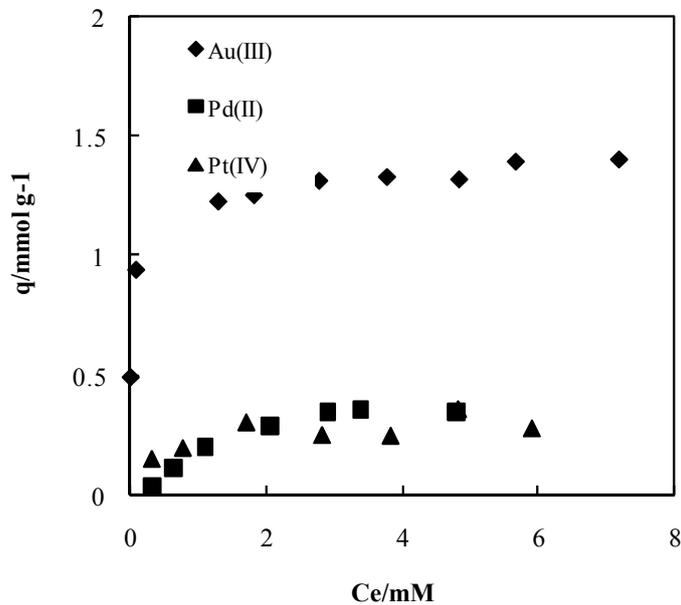


Fig. 2.2-8 Adsorption isotherms of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) on adsorption gel prepared by carbonization of astringent persimmon waste at 800 °C.

これらの吸着等温線の結果より各吸着剤について金 (III)、パラジウム (II)、

白金 (IV) の飽和吸着量を求めたところ Table 2.2-1 に示す結果が得られた。

Table 2.2-1 Maximum adsorption capacities of the adsorption gels prepared from astringent persimmon waste by various methods (mol/kg).

Method of the preparation of the adsorption gel from astringent persimmon waste	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
Treatment by concentrated sulfuric acid	4.95	-	-
Carbonization at 800 °C	1.40	0.40	0.25
Immobilization of functional groups of dimethylamine	5.63	0.42	0.28

### 2. 2. 2 渋柿廃棄物を原料とする 6 価クロムの吸着剤 [15]

貴金属の吸着・回収の場合と同様に濃硫酸処理、および炭化処理して調製した渋柿廃棄物の吸着剤を用いて 6 価クロムの吸着・除去について研究した。

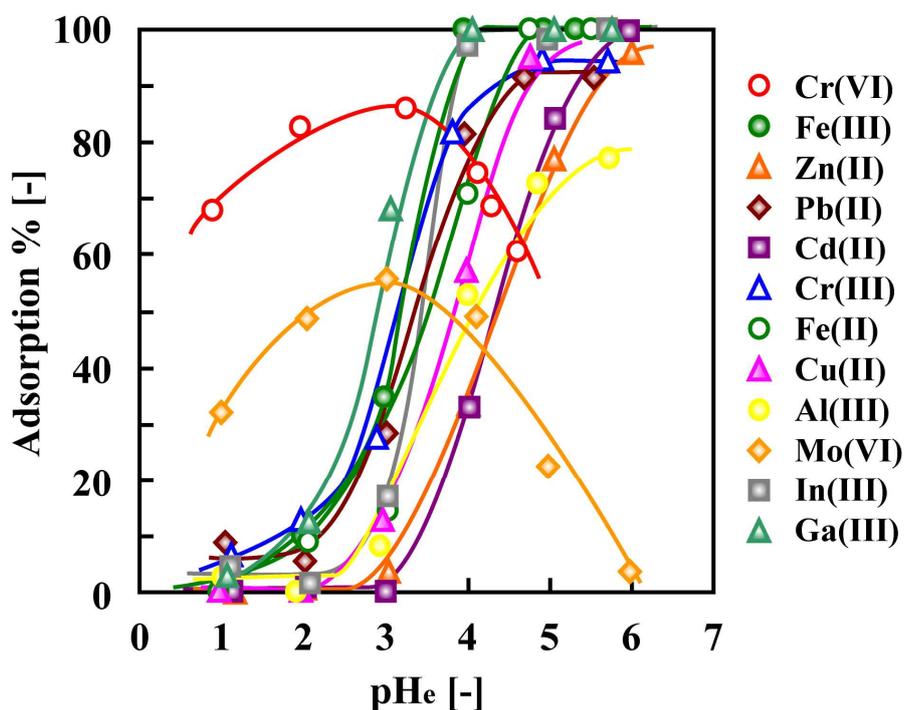


Fig. 2.2-9 Effect of pH on the adsorption of various metal ions on the adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by the treatment with concentrated sulfuric acid.

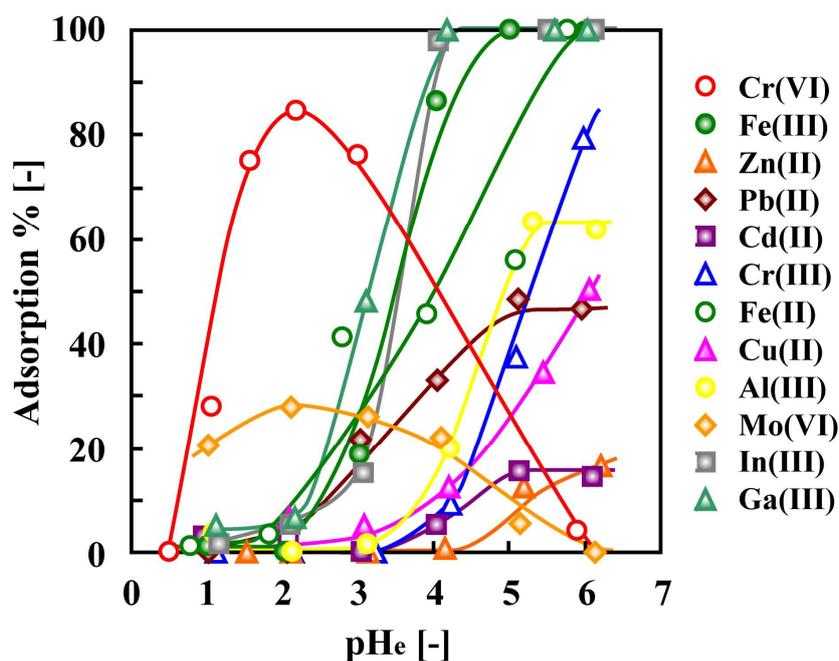


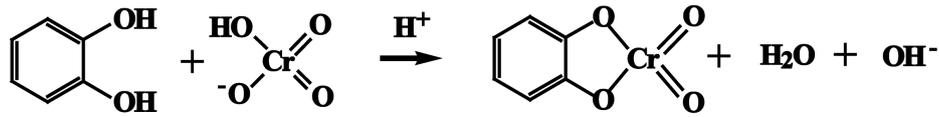
Fig. 2.2-10 Effect of pH on the adsorption of various metal ions on the adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by the treatment of carbonization.

Fig.2.2-9 および 2.2-10 にそれぞれ濃硫酸処理および炭化処理で調製した渋柿廃棄物の吸着剤による様々な金属イオンの吸着百分率と平衡 pH との関係を示す。いずれの場合も 6 価クロムの吸着線とそれ以外の金属イオンの吸着線は離れており、6 価クロムの他の金属イオンからの選択的分離の可能性が考えられるが、炭化処理した物の方がより大きく離れており、より効率的に分離・除去できると考えられる。

3 価のクロム等の他の金属イオンは pH の増加と共に吸着は増加している。これは次式で示すようにこれらの金属陽イオンがポリフェノールの水酸基による陽イオン交換反応により吸着されたためである。



また 6 価のクロムについては pH>3 の高 pH 領域において pH の増加と共に吸着は減少している。これは次式の反応で示すようにポリフェノールの水酸基とクロム酸イオンとのエステル化反応により吸着されるためである。



pH<3 の低 pH 領域において pH の低下と共に吸着が減少しているのは 6 価のクロムが低 pH 領域では吸着されない 3 価クロムに還元されたためである。

Fig.2.2-11 に濃硫酸処理により調製した渋柿廃棄物の吸着剤による 6 価クロムの様々な pH における吸着百分率の経時変化を示す。pH=2, 3, 4 においては吸着は時間と共に増加し、一定値（平衡値）に達するが、pH=1 の場合は約 5 時間までは時間と共に吸着は増加し、その後いったん低下した後一定値に漸近するという複雑な吸着挙動が見られる。これはいったん吸着された 6 価クロムが吸着後 3 価に還元されて再度水溶液中に溶離したためと考えられる。

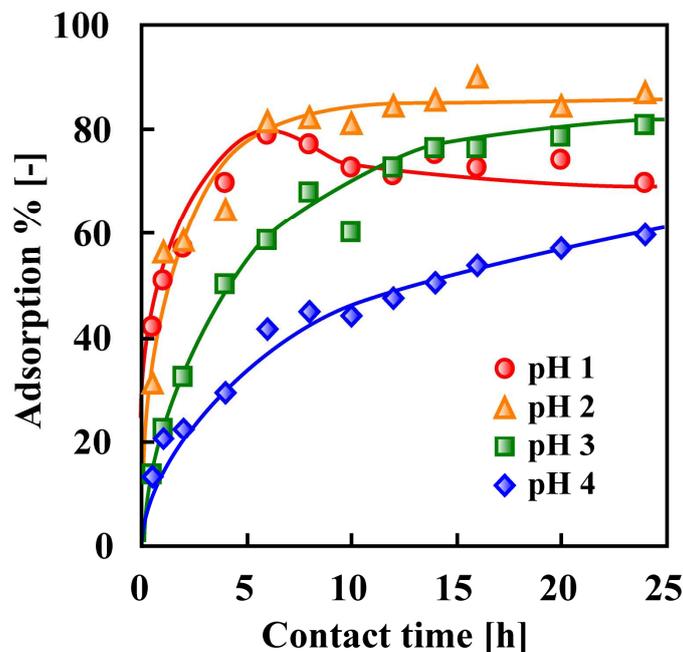


Fig. 2.2-11 Time variation of % adsorption of Cr(VI) at different pH on the adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by the treatment with concentrated sulfuric acid.

Fig.2.2-12 に濃硫酸処理により調製した渋柿廃棄物の吸着剤による様々な pH の水溶液からの 6 価クロムの吸着等温線を示す。いずれの場合も Langmuir 型の吸着となり、濃度の増加と共に吸着は増大するが、やがて一定値に漸近する。この一定値から各 pH における飽和吸着量を求めた。その結果、pH=1, 2, 3, および 4 において飽和吸着量はそれぞれ 7.18, 6.11, 2.38 および 1.96 mol/kg と求

められた。この値は先に示したエステル化反応による吸着のために pH の減少と共に増加している。また pH=1 における 7.18 mol/kg という吸着量は他には見られない大きな値である。

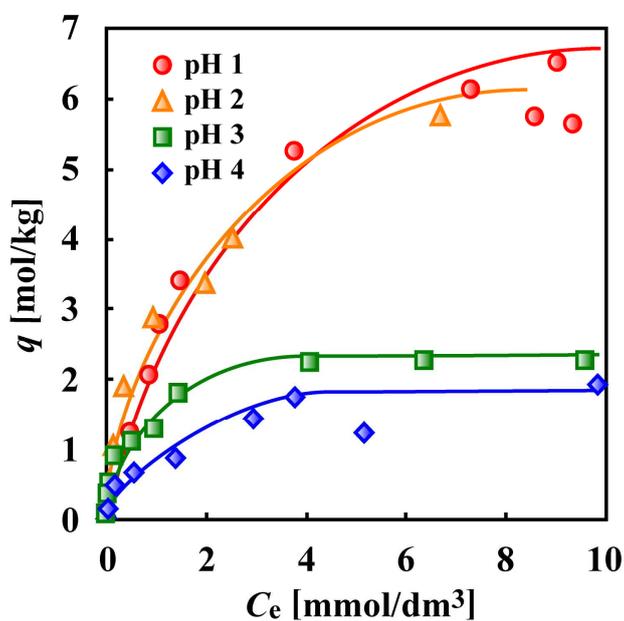


Fig. 2.2-12 Adsorption isotherms of Cr(VI) at different pH on the adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by the treatment with concentrated sulfuric acid.

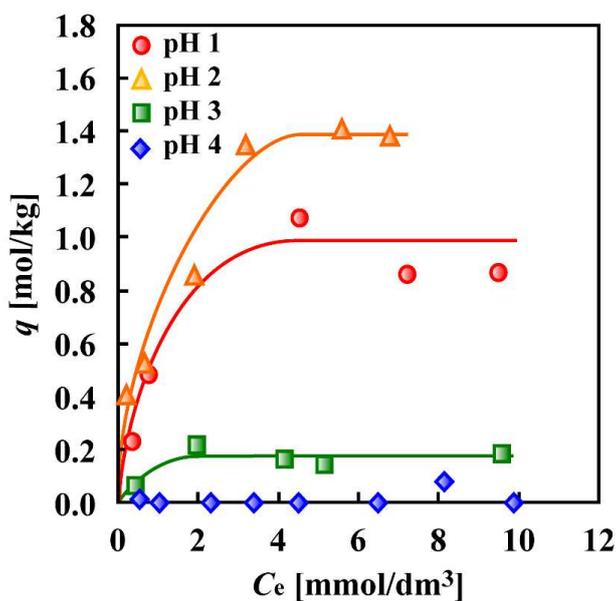


Fig. 2.2-13 Adsorption isotherms of Cr(VI) at different pH on the adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by carbonization at 800 °C.

Fig.2.2-13 に渋柿廃棄物を 800°Cで炭化して調製した吸着剤による様々な pH の水溶液からの 6 価クロムの吸着等温線を示す。この場合も吸着は Langmuir 型の吸着となっている。この結果より各 pH における飽和吸着量を求めると pH = 1, 2, 3, 4 においてそれぞれ 0.96, 1.64, 0.18 および 0 となった。先に示した濃硫酸処理により調製されたものと比較するとかなり低い値となっている。したがってこの場合は高いコストを要する濃硫酸処理により調製された吸着剤が安いコストの炭化処理のものよりも著しく優れた機能を示すことが分かる。

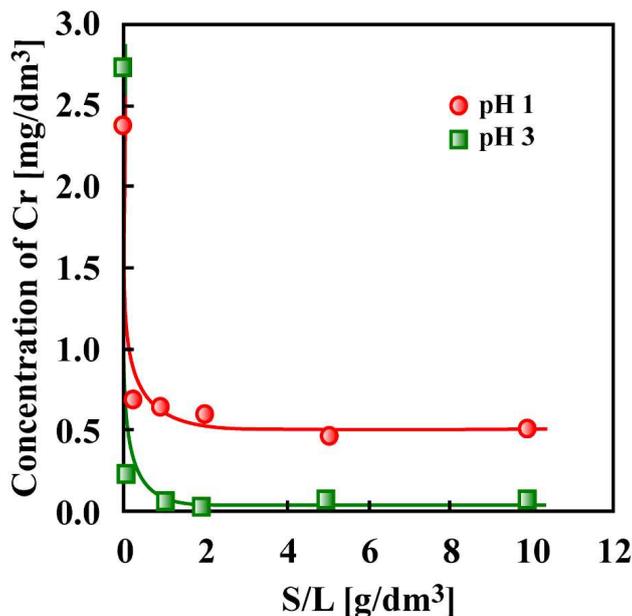


Fig. 2.2-14 Relationship between total chromium concentration after the adsorption using the adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by the treatment with concentrated sulfuric acid and solid/liquid ratio (dry weight of the adsorption gel/volume of chromium solution).

Fig. 2.2-14 に濃硫酸処理により調製した渋柿廃棄物の吸着剤を 0.05 mmol/L の濃度の 6 価クロムを含む水溶液に加えて吸着を行った場合の吸着後の水溶液中の全クロム濃度と固液比の関係を示す。pH=3 においては 1 L の水溶液に 1 g の吸着剤を添加することにより 0.5 mg/L の環境規制値以下に低減することが可能となる。しかし pH=1 の場合はいくら添加しても 0.5 mg/L 以下に低減することはできない。これは先に述べたように最初の 6 価クロムの一部が 3 価クロムの還元されて吸着・除去できないためである。

Fig. 2.1-5 に示したカラムに 150 mg の濃硫酸処理により調製した渋柿廃棄物の吸着剤を充填して 5 mmol/L の亜鉛と 0.5 mmol/L の 6 価クロムを含む水溶液を 5mL/h の流量で通液した場合の破過曲線を pH = 1 と 4 の場合についてそれぞれ Fig. 2.2-15 および 16 に示す。

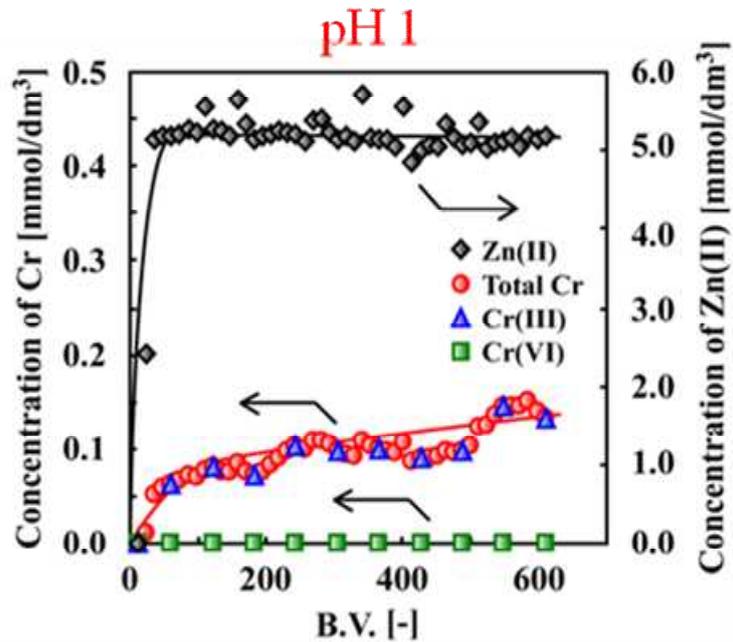


Fig. 2.2-15 Breakthrough profiles of chromium species and zinc(II) from the column packed with adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by the treatment with concentrated sulfuric acid. Condition: pH = 1, feed solution containing 5 mM Zn(II) and 0.5 mM Cr(VI).

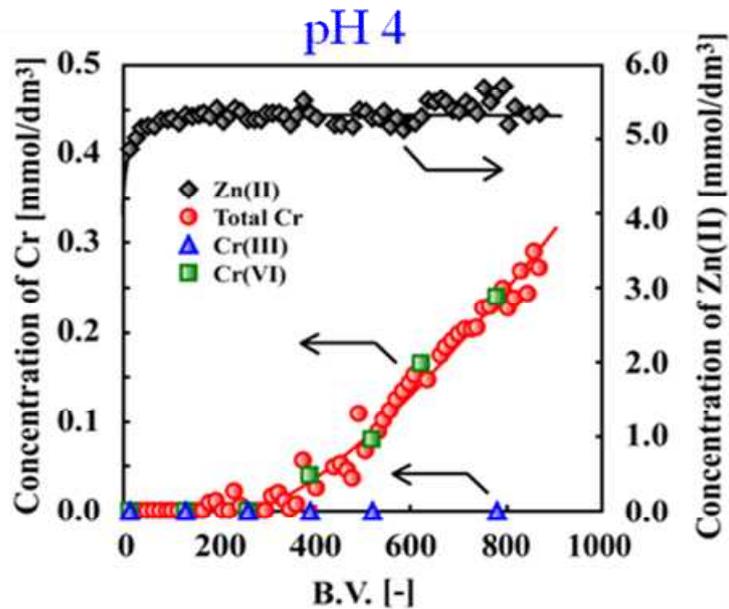


Fig. 2.2-16 Breakthrough profiles of chromium species and zinc(II) from the column packed with adsorption gel prepared from astringent persimmon waste by the treatment with concentrated sulfuric acid. Condition: pH = 4, feed solution containing 5 mM Zn(II) and 0.5 mM Cr(VI).

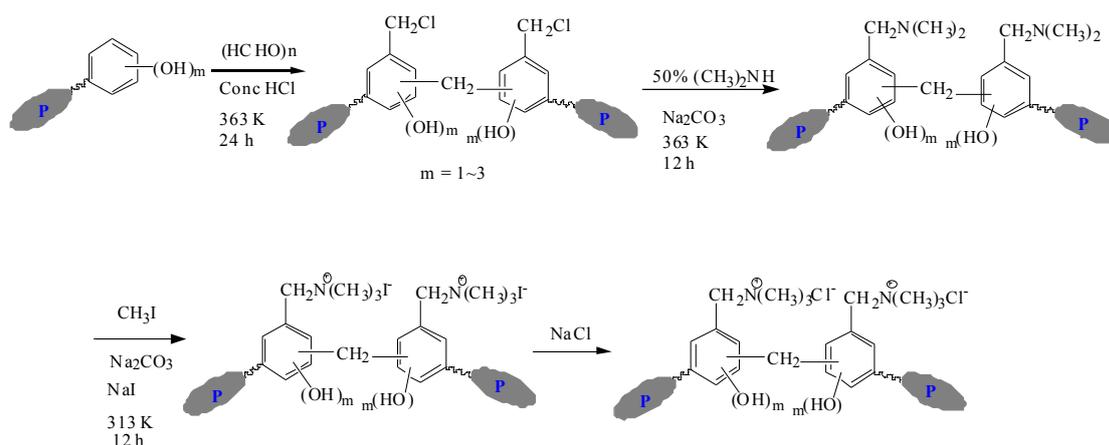
いずれの場合も亜鉛は吸着されず、通液開始後直ちにカラムの外に流出する。pH=1の液については通液開始直後からカラムの外へのクロムの流出が見られる。しかし6価のクロムに関しては図示した全通液期間においてカラムの外への流出は見られない。これは先に述べたように6価クロムの一部がカラムの通過途中で吸着されない3価クロムに還元されて流出したためである。一方、pH=4の場合は、300 BV までは全クロムについても流出は見られない。これは最初の供給液中の6価クロムが還元されることなく、全て吸着剤に有効に吸着されたためである。

## 2. 3 柿渋抽出物の吸着剤 [12-14]

### 2. 3. 1 濃硫酸処理による架橋型柿渋抽出物 (CPT) および4級アミン型柿渋抽出物 (QAPT) の吸着剤

先に述べたように柿タンニンを多く含む柿渋液 (柿渋抽出物) は皮なめしや染色用に広く利用されている。これらは液状で販売されているものもあるし、スプレー乾燥して販売されているものもある。本研究では中国山西省の晋城市柿宝科技发展公司以製造された乾燥物を原料として、貴金属の分離のための様々な吸着剤の開発を行った。

原料そのもの(crude PT)、前年度の研究における渋柿廃棄物の吸着剤の製造と同様に濃硫酸を用いて100℃で縮合架橋処理をしたもの(CPT)、ならびに4級アミンの官能基を導入したもの(QAPT)の3種の吸着剤による塩酸中からの貴金属の吸着について研究した。ここでQAPTはScheme 2.3-1に示す反応により調製した。



Scheme 2.3-1 Synthetic route of quaternary amine type of persimmon tannin sorbent (QAPT).

P stands for polymer matrices of persimmon tannin.

この反応においては原料の柿渋をパラホルムアルデヒドと共に濃塩酸中で反応させることにより、柿タンニン分子間で架橋反応が起こって不溶化されると共に、クロロメチル化反応が起こり、中間生成物である架橋クロロメチル化柿タンニンが生成される。さらにジメチルアミンと反応させることにより3級アミン型架橋柿タンニンが生成される。さらにヨウ化メチルと反応させることにより、3級アミンの官能基は4級アミンとなり、最後の塩化ナトリウム水溶液で洗浄することにより、4級アミノ基の対イオンがヨウ化物から塩化物に置き換えられる。Table 2.3-1 に原料の柿渋粉末と上記の反応により調製した QAPT の元素分析の結果を示す。この結果より、柿タンニンの構造中に 2.02 mol/kg もの4級アミンの官能基が固定されたことが分かる。

Table 2.3-1 Elemental analysis of crude PT and QAPT gel

Derivatives	Element % (obs./ cal.)			Degree of Immobilization (%)	Nitrogen density (mol/kg of dry gel)
	C	H	N		
crude PT powder	45.79/ 48.79	5.83/ 4.69	0.33/ 0.0	-	-
QAPT gel	60.17/ 58.50	5.01/ 4.50	2.83/ 2.73	104	2.02

一方、濃硫酸を用いて 100°C で縮合架橋処理をした架橋柿タンニン(CPE)の調製においては柿タンニン分子の多数の水酸基間、あるいは柿タンニン分子と共存しているセルロース等の多糖類の水酸基間で、濃硫酸による脱水架橋反応が生じ、これらの分子がエーテル結合で架橋された生成物が生成されると考えられる。

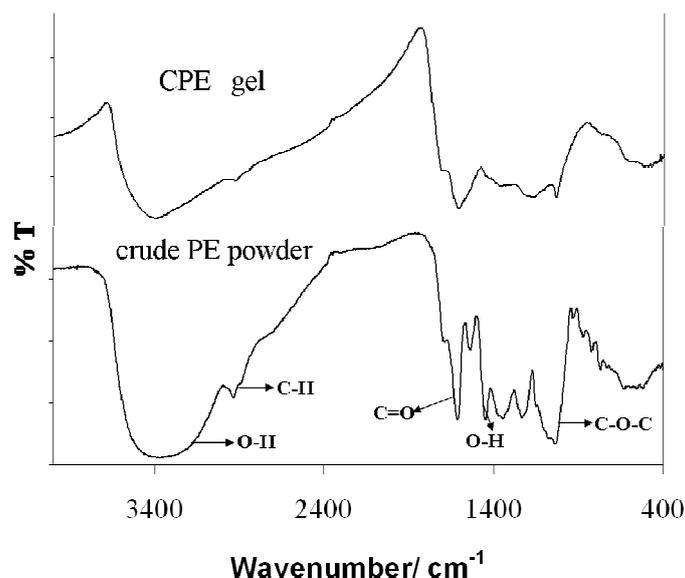


Fig. 2.3-1 FT-IR spectrum of CPT gel and crude PT powder.

Fig.2.3-1 に原料の PT powder と CPT ゲルの FT-IR スペクトルを示す。原料の柿渋 (PT powder) では、 $3320\text{ cm}^{-1}$  にフェノール性水酸基の水素結合に基づく水酸基の伸縮振動の幅広い吸収が存在する。 $2937\text{ cm}^{-1}$  には C-H 伸縮に起因する鋭い吸収が見られる。 $1606\text{ cm}^{-1}$  の幅広い吸収は芳香環の C=C 伸縮と重なった C=O の伸縮に起因する。 $1383\text{ cm}^{-1}$  の吸収は O-H の偏角振動によるものであり、 $1086\text{ cm}^{-1}$  のは C-O-C の伸縮振動によるものである。濃硫酸処理後、すなわち CPE ゲルでは、O-H および C-H の伸縮振動は減少しており、濃硫酸による脱水縮合反応によると考えられる。 $1606\text{ cm}^{-1}$  に見られる芳香環の C=C 伸縮と重なった C=O の伸縮は濃硫酸処理後も変化は見られない。このことから架橋反応は一部のフェノールの酸化を伴う脱水縮合によるものであることが明らかである。

吸着剤が機能するためには、吸着を行う水溶液に溶解しないことが何よりも求められる。このため、上記の方法で調製した柿タンニン抽出物の吸着剤の水溶液への溶解度を測定した。すなわち  $10\text{ mg}$  の乾燥試料を  $10\text{ mL}$  の水溶液と共に  $30^\circ\text{C}$  で 24 時間振り混ぜ、濾過した後、液中の全有機体炭素 (TOC) 濃度を島津製 TOC-VHS 型全有機体炭素測定装置を用いて測定した。

Fig.2.3-2 および 2.3-3 に原料の柿渋粉末 (crude PT) およびこれに 4 級アミンの官能基を導入した QAPT を様々な pH の水溶液、ならびに様々な濃度の塩酸水溶液と振り混ぜた後の TOC の濃度と pH 及び塩酸濃度との関係をそれぞれ示す。原料の柿渋粉末 (crude PT) ではいずれの溶液の場合も溶解が見られ、TOC の濃度はかなり大きな値となっているが、4 級アミンの官能基を導入した QAPT では瑞枝の溶解は無視でき、吸着剤として使用可能であることが分かる。濃硫酸で処理して調製した架橋柿タンニン (CPE) の場合も同様であった。

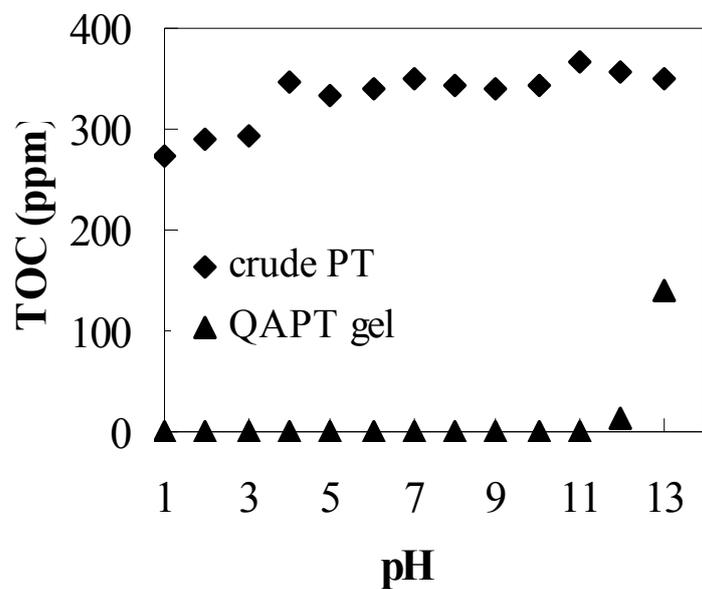


Fig. 2.3-2 Effect of pH on total organic carbon (TOC) concentration in the aqueous solutions containing crude PT and QAPT gel.

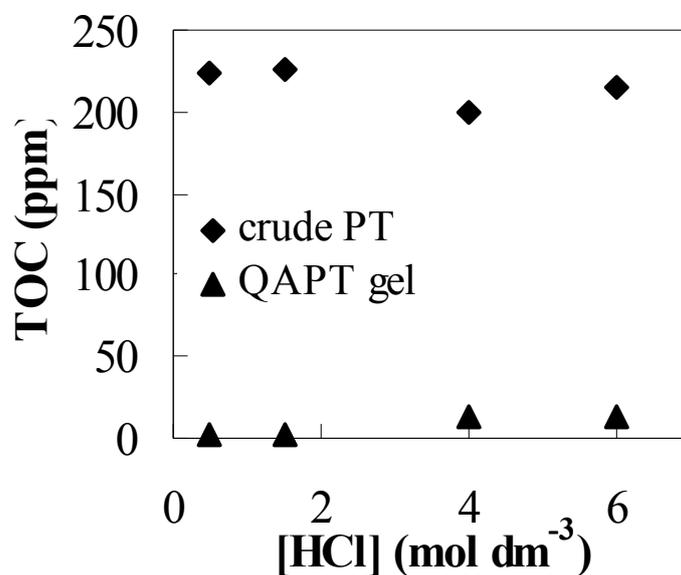


Fig. 2.3-3 Effect of HCl concentration on total organic carbon (TOC) concentration in the aqueous solutions containing crude PT and QAPT gel.

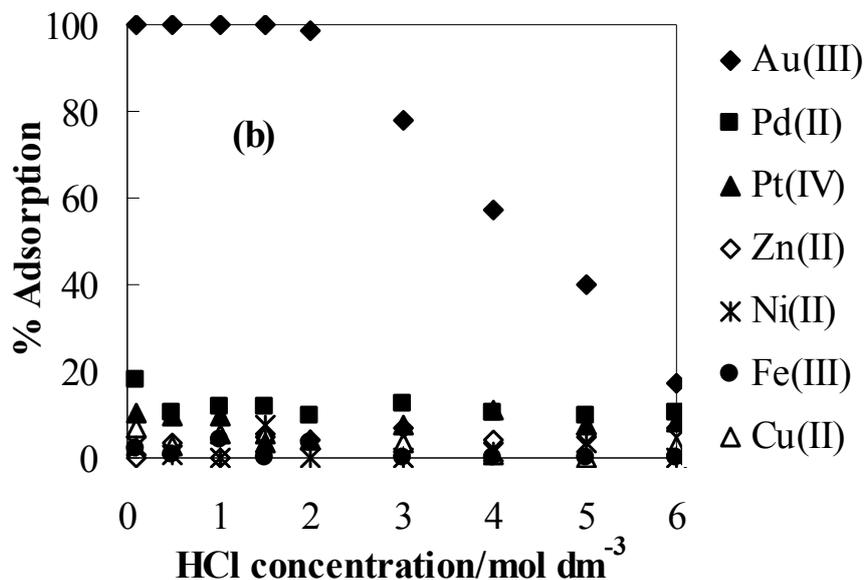


Fig. 2.3-4 % Adsorption of various metal ions on crude PT powder as a function of hydrochloric acid concentration. Initial concentration of metal ions = 0.2 mM, dry weight of PT powder = 10 mg, volume of test solution = 10 ml, shaking time = 48 h, temperature = 303 K

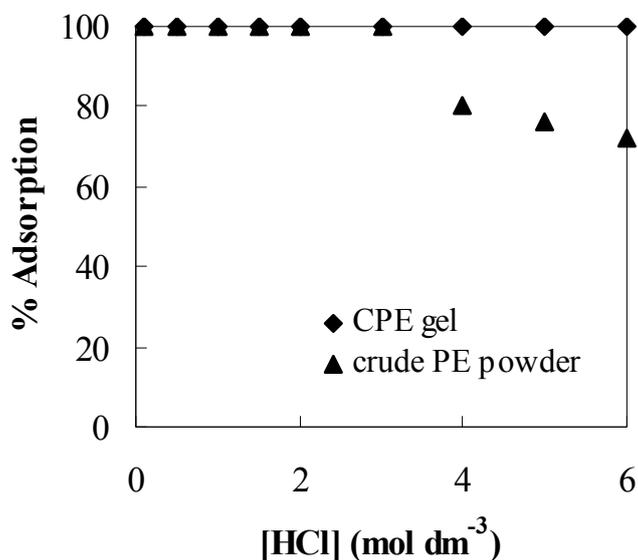


Fig. 2.3-5 Adsorption behaviors of CPE gel and crude PT powder for Au (III) as a function of HCl concentration. Initial concentration of metal ion = 0.2 mM, weight of gel = 10 mg, vol. of solution = 10 ml, shaking time = 48 h, shaking rate = 150 rpm, temperature = 303 K.

Fig.2.3-4 に原料の柿渋粉末 (crude PT) による様々な金属イオンの吸着百分率と塩酸濃度との関係を示す。この図から明らかなように、この系においてはパラジウム等の他の貴金属や卑金属の吸着は殆ど見られず金(III)の吸着のみの選択的吸着が見られる。金(III)の吸着は塩酸の低濃度領域においては定量的であるが、高濃度領域では塩酸濃度の増加と共に減少している。

Fig.2.3-5 に濃硫酸で架橋処理したC P Tによる金(III)の吸着と塩酸濃度の関係を原料の柿渋粉末(crude PT)の場合と比較して示す。いずれの場合も金(III)のみの選択的吸着が見られたが、C P Tの場合は全ての塩酸濃度領域において定量的な吸着が見られた。

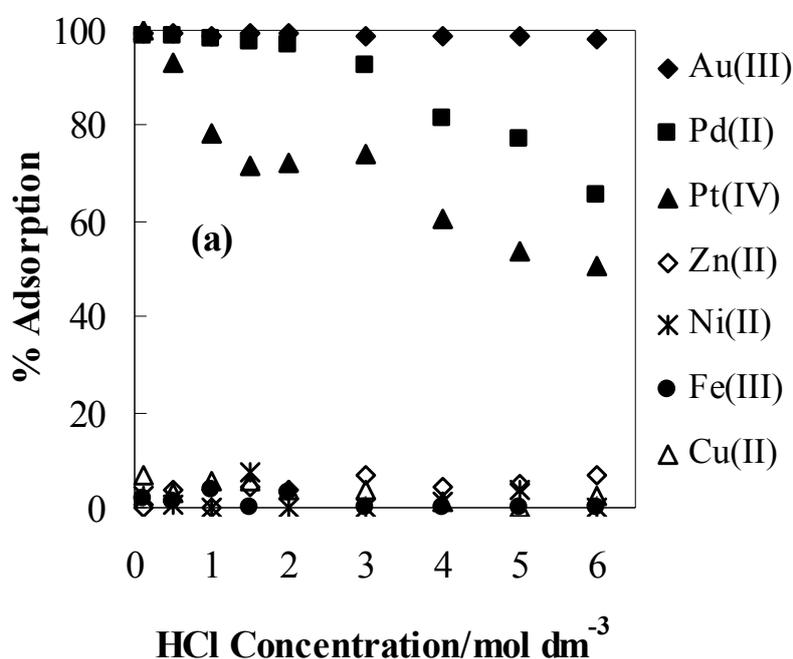


Fig. 2.3-6 % Adsorption of various metal ions on QAPT gel as a function of hydrochloric acid concentration. Initial concentration of metal ions = 0.2 mM, dry weight of adsorbent = 10 mg, volume of test solution = 10 ml, shaking time = 48 h, temperature = 303 K

Fig.2.3-6 に 4 級アミンの官能基を導入した QAPT を用いた場合の結果を示す。この系においては金(III)はC P Tの場合と同様に塩酸の全ての濃度において定量的に吸着される。しかし原料の柿渋粉末やC P Tとは異なり、パラジウム(II)や白金(IV)の吸着もみられる。特にパラジウム(II)は 3 M以下の濃度の塩酸からはほぼ定量的に吸着される。一方、銅や鉄等の卑金属の吸着はこの系においても無視できる。したがって柿タンニン抽出物の吸着剤を用いた貴金属の回収においては、最初に濃硫酸で架橋処理したC P Tを用いて金(III)の定量的吸着を行

い、その後に4級アミンの官能基を導入した QAPT を用いてパラジウム(II)や白金(IV)の吸着・回収を行うことが望ましい。

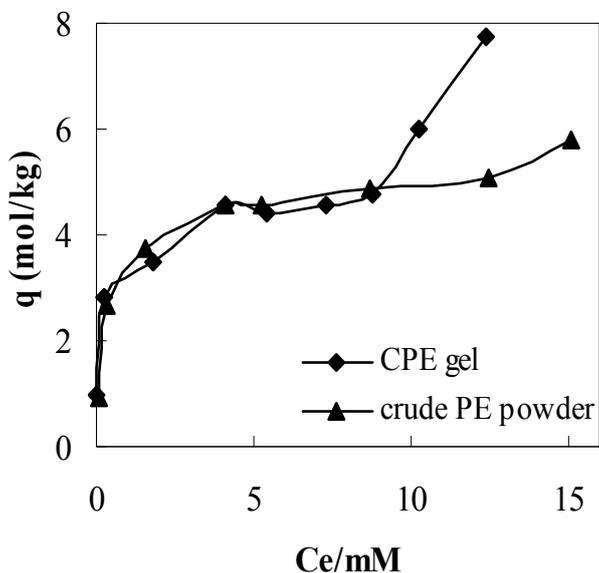


Fig. 2.3-7 Adsorption isotherms of Au (III) on CPT gel and crude PT powder. Conditions: [HCl] =0.1 M, dry weight of adsorbent =10 mg, volume of solution = 10 mL, shaking time = 96 h, temperature = 303 K.

Fig.2.3-7 に原料の柿渋粉末(crude PT)及び濃硫酸で架橋処理したCPTによる0.1 Mの濃度の塩酸中からの金(III)の吸着等温線を示す。いずれの場合も低濃度領域では金(III)の濃度の増加と共に吸着量は増加し、その後一定値に漸近するというLangmuir型の吸着を示す。しかしCPTの場合には、金(III)の濃度がさらに増加すると吸着量がさらに増加するというBET型吸着となっており、crude PTの場合も若干その傾向が見られる。

Fig. 2.3-8 に4級アミンの官能基を導入したQAPTの場合の金(III)、パラジウム(II)、白金(IV)の吸着等温線を示す。この場合はいずれの場合もLangmuir型の吸着等温線となっている。そこでこの結果について次式のLangmuirの式に基づいてプロットした結果をFig.2.3-9に示す。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

結果は式から予想されるように良好な直線関係になっており、各直線の勾配

と切片の値より飽和吸着量( $q_{max}$ )と吸着平衡定数( $b$ )の値が求められた。また同様にして原料の柿渋粉末についても両者の値が求められた。

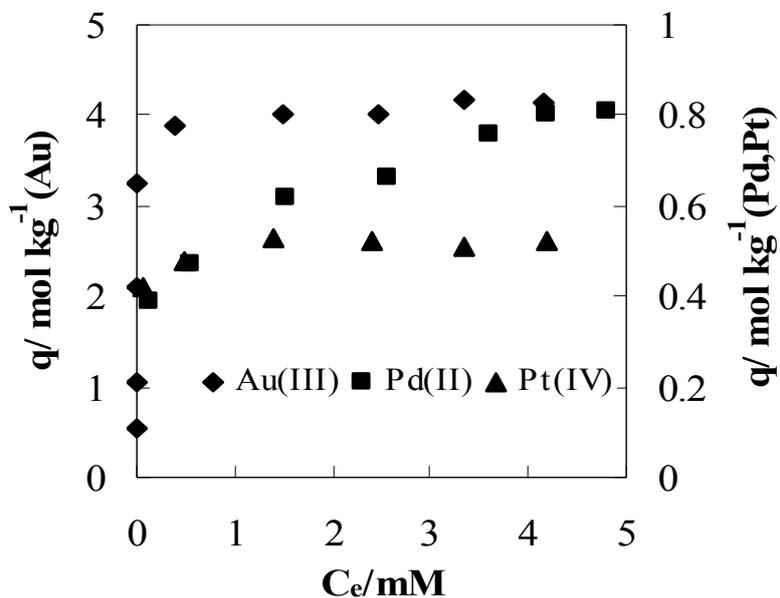


Fig. 2.3-8 Adsorption isotherms of Au (III), Pd (II) and Pt (IV) on QAPT<sup>-</sup> gel. Condition: [HCl] = 0.1 M, dry weight of gel =10 mg, volume of test solution = 10 ml, shaking time =72 h, temperature =303K.

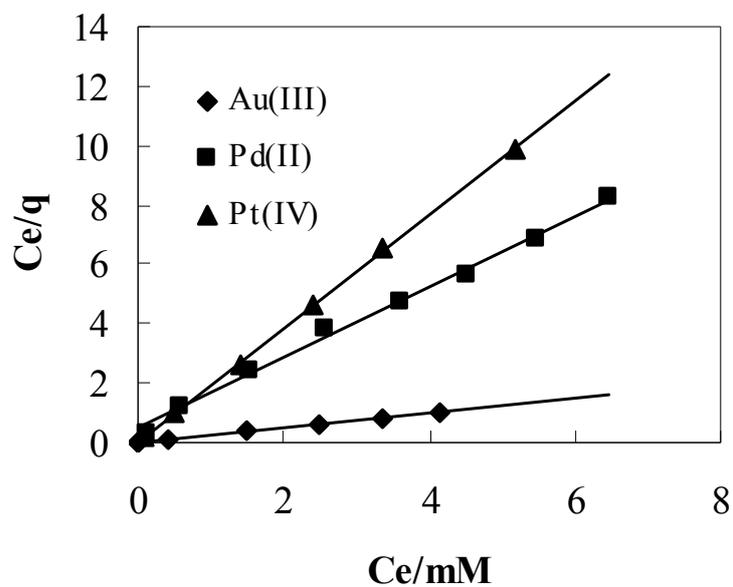


Fig. 2.3-9 Langmuir plot for the adsorption of Au (III), Pd (II) and Pt (IV) on QAPT<sup>-</sup> gel

Table 2.3-2 にこのようにして求められた飽和吸着量( $q_{max}$ )の値を既往の文献に見られる他の吸着剤と比較して示す。ここで PMA-PW は先に述べた 3 級アミンの官能基を導入した渋柿廃棄物の吸着剤である。

金(III)の吸着に関しては渋柿廃棄物やその主成分である柿渋より調製された吸着剤は飽和吸着量が既往の他の吸着剤と比較して数 10 倍以上大きいことが分かる。またパラジウム(II)、白金(IV)に関してはほぼ同等の値である。しかし平成 21 年度において開発された 3 級アミンの官能基を導入した渋柿廃棄物の吸着剤 PMA-PW と比較すると、QAPT ではいずれの場合も約 2 倍程度大きくなっている。官能基の違いはあるにせよ渋柿廃棄物より調製されたものと比較して柿渋抽出物より調製されたものでは、パラジウム(II)、白金(IV)に対して約 2 倍もの吸着容量を有していることは注目に値する。

Table 2.3-2 Comparisons of maximum adsorption capacities of QAPT gel with various kinds of other adsorbents for Au (III), Pd (II), and Pt (IV) reported in the literatures

Adorbent	Adsorption capacity (mol /kg)			Reference
	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)	
Collagen Fiber Immobilized Bayberry Tannin	-	0.80	0.495	Wang and Shi (2005)
Lysine modified crosslinked Chitosan resin	0.35	1.03	0.66	Fujiwara, K., (2007)
Alfalfa biomass	0.18			Gamej, G., (2003)
N-carboxymethyl chitosan	0.17			Ngah and Liang (1999)
DMA-PW	5.63	0.42	0.28	Xiong, Y., (2009)
PT powder	5.89			This work
QAPT gel	4.16	0.84	0.52	This work

where the references are as follows.

Wang, R., Liao, X., Shi, B., 2005. Adsorption behaviors of Pt(II) and Pd(II) on collagen fiber immobilized bayberry tannin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4221-4226.

Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., Ueda, K., 2007. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions on to L-lysine modified crosslinked chitosan resin. *J. Hazard. Mater.* 146, 39-50.

Gamej, G., Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Parsons, J., Dokken, K.,

Yacaman, M.J., 2003. Recovery of gold (III) from multi-elemental solutions by alfalfa biomass. *Adv. Environ. Res.* 7, 563-571.

Ngah, W.S.W., Liang, K.H., 1999. Adsorption of gold(III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies, *Ind. Eng.Chem.Res.* 38, 1411-1414.

Xiong, Y., Adhikari, C.R., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Harada, H., 2009. Selective recovery of precious metals by persimmon waste chemically modified with dimethylamine. *Biores. Technol.* 100, 4083-4089.

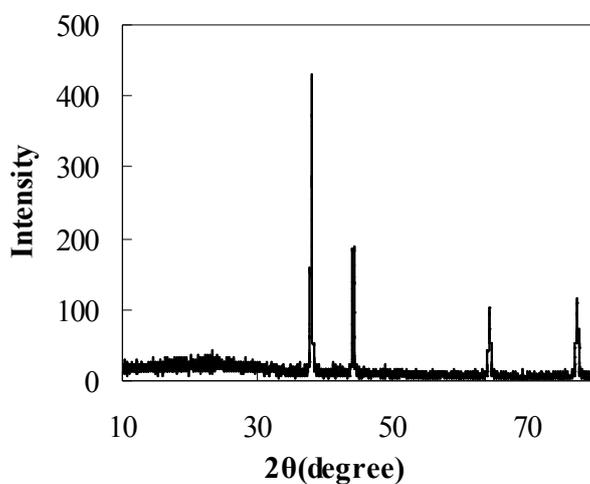


Fig. 2.3-10 XRD spectrum of QAPT gel taken after the adsorption of Au(III).

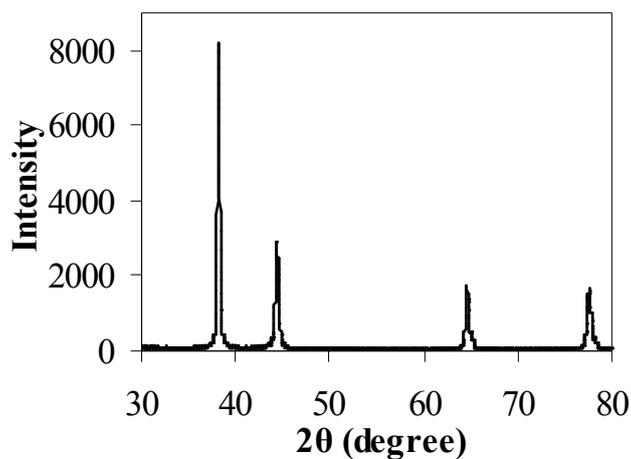


Fig. 2.3-11 XRD spectrum of crude PT powder taken after the adsorption of Au(III).

金(III)の吸着後の濾過物についてX線回折(XRD)の測定を行った結果をQA PTとPTについてそれぞれFig.2.3-10および2.3-11に示す。いずれの場合も元素状の金に由来する4本の鋭いピークが見られる。このことから金(III)の吸着においては金(III)イオンが吸着後還元され、元素状の金が生成したと考えられる。濾過物を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところFig.2.3-12および2.3-13に示すように金粒子の存在が確認された。

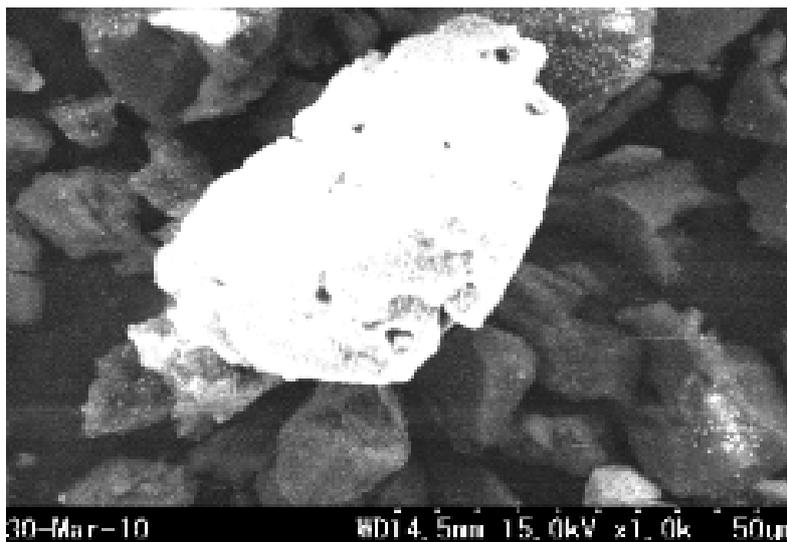


Fig. 2.3-12 SEM image of QA PT gel taken after the adsorption of Au (III).

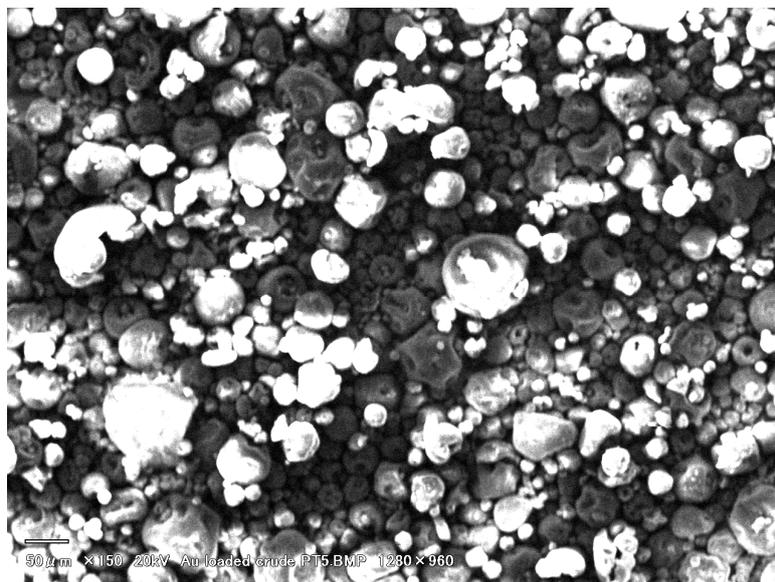


Fig. 2.3-13 SEM image of crude PT powder taken after the adsorption of Au (III).

このことから柿タンニン抽出物の吸着剤において他の吸着剤と比較して金(III)に対しての高い選択性と異常に高い吸着が見られるのはこのような金(III)に対しての特異的な還元反応によるものと考えられる。

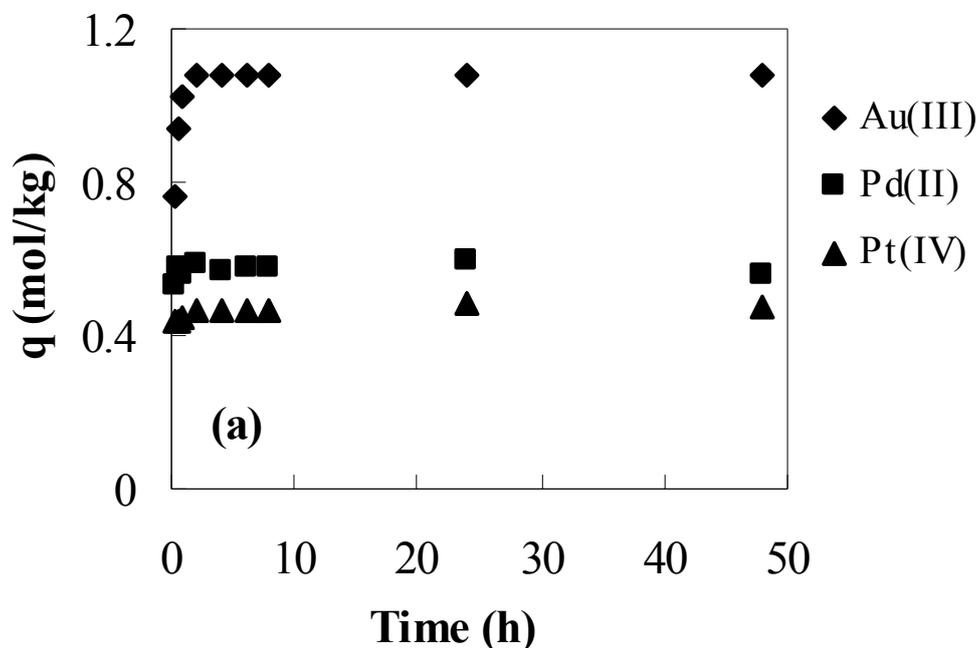


Fig. 2.3-14 Time variation of the adsorption of Au (III), Pd (II), and Pt (IV) onto QAPT gel. Conditions: Initial concentration of metal solutions = 1mM, [HCl] = 0.1 M, dry weight of QAPT gel = 10 mg, volume of test solution = 10 ml, temperature = 303 K

Fig.2.3-14 に 4 級アミンの官能基を導入した Q A P T の吸着剤を用いた場合の 0.1 M の塩酸水溶液から金(III)、パラジウム(II)及び白金(IV)の吸着の径時変化を示す。いずれの場合も迅速に一定値、すなわち平衡状態に達しており、吸着が速やかに行われていることが分かる。

Fig.2.3-15 に Q A P T と原料の柿渋粉末 (PT powder) による金の吸着の径時変化の比較を示す。柿渋粉末では平衡に達するのに 10 時間程度を要するのに対して、Q A P T では 1 ~ 2 時間で平衡に達している。すなわち柿渋粉末に 4 級アミンの官能基を導入することにより、金(III)の吸着速度が大幅に改善されたことが分かる。

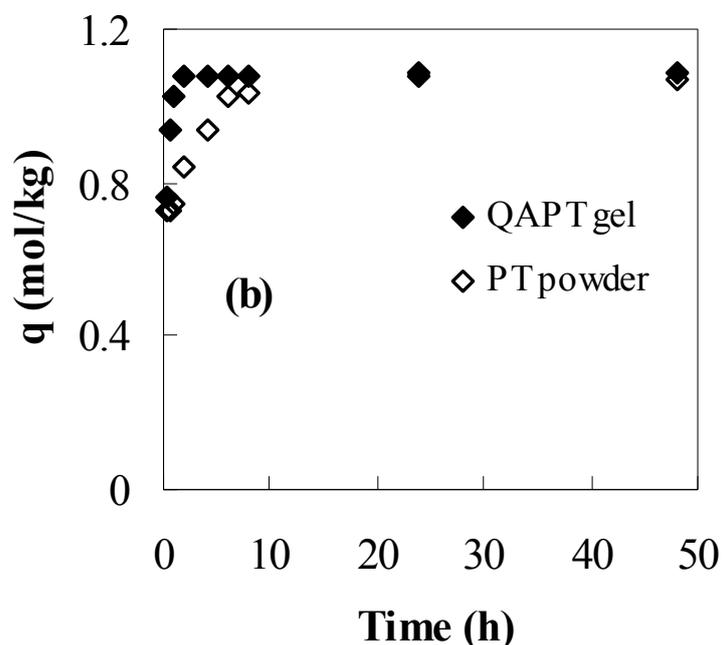


Fig. 2.3-15 Comparison of time variation of the adsorption of Au(III) on QAPT gel with that on crude PT powder. Condition: Initial concentration of metal solutions = 1mM, [HCl] = 0.1 M, dry weight of adsorbent = 10 mg, volume of test solution = 10 ml, temperature = 303 K.

先に述べたように柿タンニン抽出物では金(III)の吸着において還元が起こり、元素状に金の生成が見られた。そこでこの現象に対してさらに詳細にアプローチするために貴金属の吸着における酸化還元電位 (ORP)の経時変化を Orion 製 9180 BN triode を用いて測定した。

Fig.2.3-16 にQAPTによる金(III)、パラジウム(II)、白金(IV)の吸着時の液中のORPの経時変化を示す。パラジウム(II)、白金(IV)ではORPの変化が無いのに対して、金(III)ではORPの減少が見られる。すなわちパラジウム(II)、白金(IV)の吸着では還元反応は起こっていないのに対して金(III)では還元反応が起こっていることが明らかである。また Fig.2.3-17 にQAPTと原料の柿渋粉末 (PT)による金(III)の吸着時のORPの経時変化を示す。PTでは24時間かけてORPが緩慢に減少しているのに対して、QAPTでは2時間で一定値に達している。すなわち4級アミンの官能基を導入することにより、金(III)イオンの還元反応が著しく加速されていることが明らかである。先の Fig.2.3-15 において見られたQAPTによる迅速な吸着はこれに対応したものである。

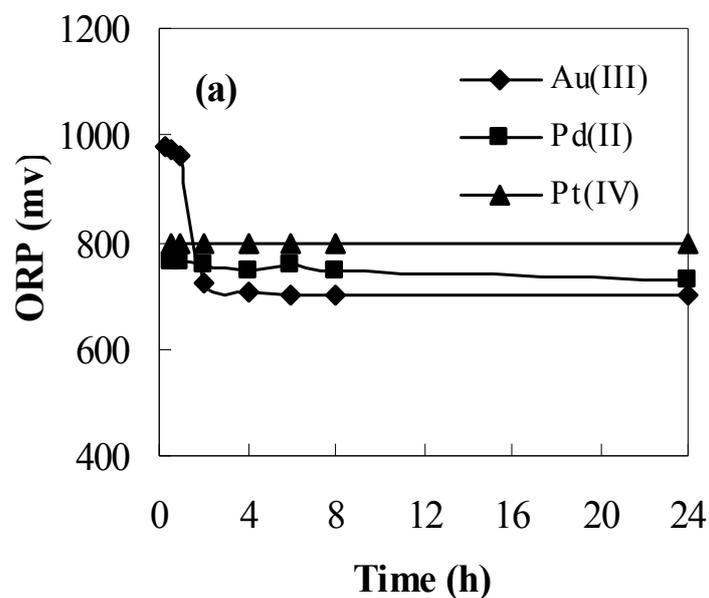


Fig. 2.3-16 Time variation of ORP during the adsorption of precious metals on QAPT gel. Conditions: Initial concentration of metal ions =1 mM, [HCl] = 0.1 M, dry weight of QATP gel = 10 mg, volume of test solution = 10 ml, temperature = 303 K.

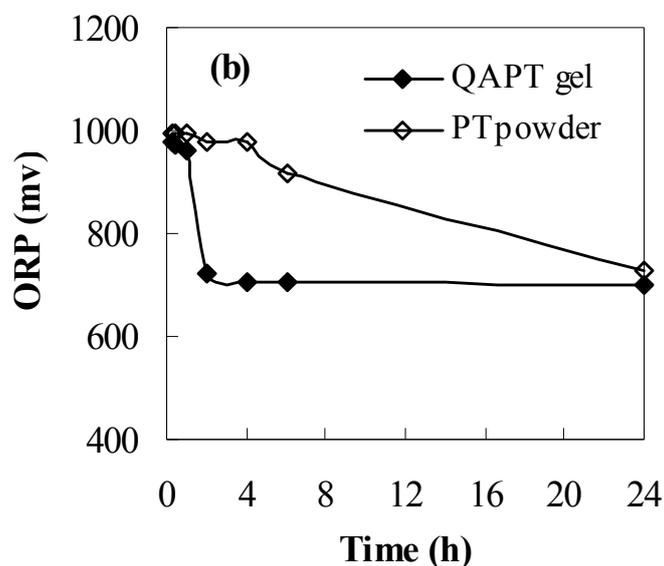
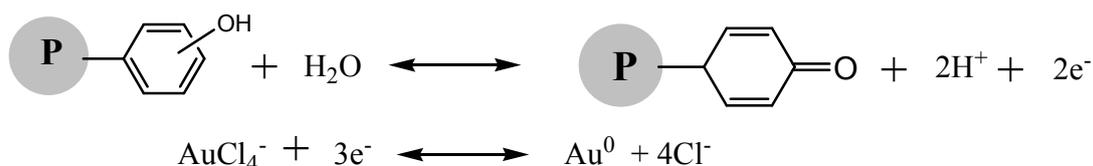


Fig. 2.3-17 Comparison of the time variation of ORP during the adsorption of Au(III) ion on QAPT gel with that on crude PT powder. Conditions: Initial concentration of metal ions =1 mM, [HCl] = 0.1 M, dry weight of QATP gel = 10 mg, volume of test solution = 10 ml, temperature = 303 K.

本研究の場合のように比較的高濃度の塩酸中においては金(III)、パラジウム(II)、白金(IV)の各金属イオンは高次の塩化物錯体の陰イオンとして水溶液中に存在している。4級アミンの官能基を有するQAPTにおいては、これら陰イオンは4級アミンの官能基と静電的に相互作用により、以下のようにイオン対を形成して吸着が起こると考えられる。



先に述べた結果よりパラジウム(II)と白金(IV)ではここまでで終わりと考えられるが、金(III)イオンの場合は吸着された後、さらに還元反応が起こっていることが観察された。これは下記に示すように、多数存在するポリフェノールの水酸基の酸化によるものと考えられる。



このことはそれぞれ Fig.2.3-18 および 2.3-19 に示すように原料のPTおよび濃硫酸架橋処理したCPTについての金(III)の吸着前後のFTIRの観察によっても裏付けられた。

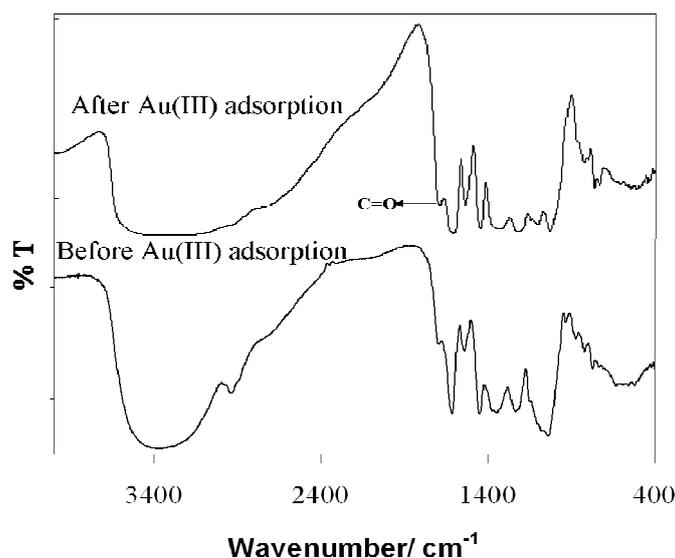


Fig. 2.3-18 FTIR spectra of crude PT powder before and after the adsorption of Au(III).

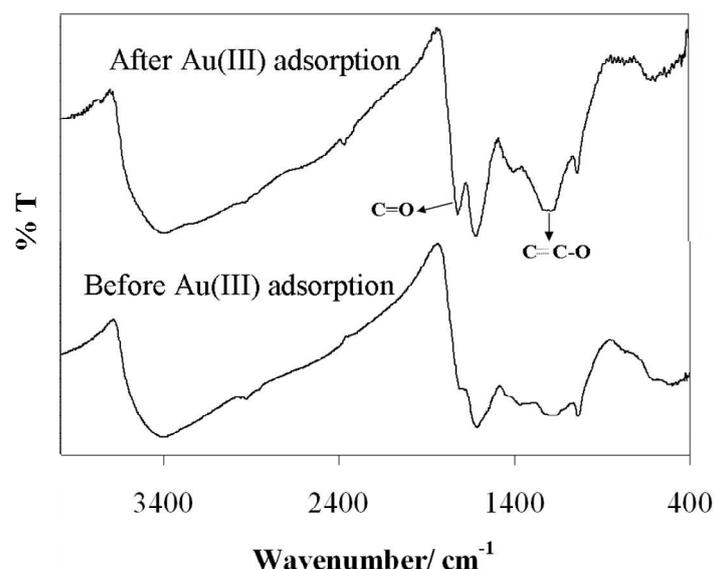
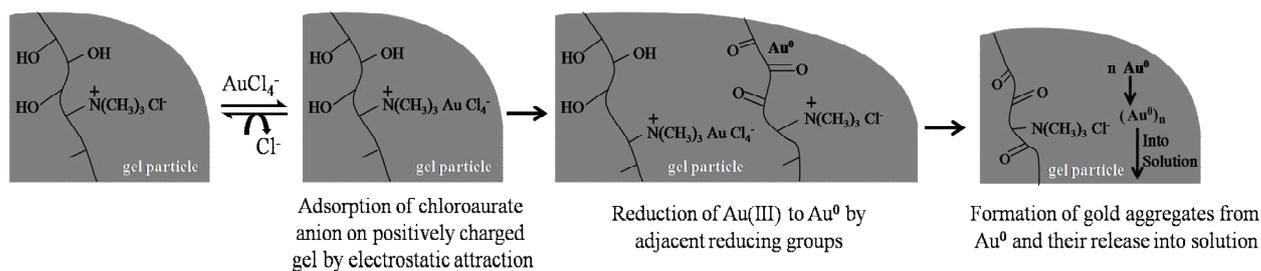


Fig. 2.3-19 FTIR spectra of CPT gel before and after the adsorption of Au(III).

いずれの場合も  $1709\text{ cm}^{-1}$ に見られるキノンの  $\text{C}=\text{O}$  の伸縮振動に由来する吸収の強度は金(III)の吸着後に増大している。 $\text{C}=\text{C}-\text{O}$  の非対称伸縮振動に由来する  $1186\text{ cm}^{-1}$  の吸収強度も増大している。これらの結果より金(III)の吸着中にフェノール性水酸基の酸化が起こっていることが確かめられた。

したがって、これらのことよりQAPTによる金(III)の吸着はScheme 2.3-2に示されるメカニズムにより進行していると考えられる。



Scheme 2.3-2 Mechanism of the reductive adsorption on QAPT gel.

一方、原料の柿渋粉末 (PT)では比較的高濃度の酸性化で+に帯電したPT表面上に  $\text{AuCl}_4^-$ の陰イオンが静電的に緩やかに結合し、さらにポリフェノールの水酸基により同様に還元されると考えられる。ここで  $\text{AuCl}_4^-$ の陰イオンと吸着剤表面との結合の強さが金(III)イオンの還元吸着の速度を支配していると考えられるが、詳細については別の側面からの研究が必要である。

先に述べたバッチ実験の結果に基づいて 4 級アミンの官能基を導入した柿渋化合物 (QAPT) を充てんしたカラムによる卑金属と貴金属の相互分離を行った。

Fig.2.3-20 にこのカラムに 10 mg/L の濃度の金(III)、パラジウム(II)、白金(IV) と 100 mg/L の銅(II)、すなわち少量の貴金属と大量の卑金属を含む試料溶液を 5 mL/h の流量で通液した時の破過曲線を示す。図の縦軸は金属イオンのカラムからの出口濃度と入口濃度との比、すなわち入口濃度に対しての相対濃度であり、横軸は通液開始時からカラムに供給した総液量 / 充てんした吸着剤の体積を意味する bed volume (BV)、すなわち相対的な通液時間である。卑金属の銅(II)は通液開始後吸着されることなく、ただちに流出する。その後パラジウム(II)、白金(IV)の破過が起こり、最後に金が徐々に破過する。金の破過が緩慢なのは先に述べた遅い還元速度に起因するものと考えられる。

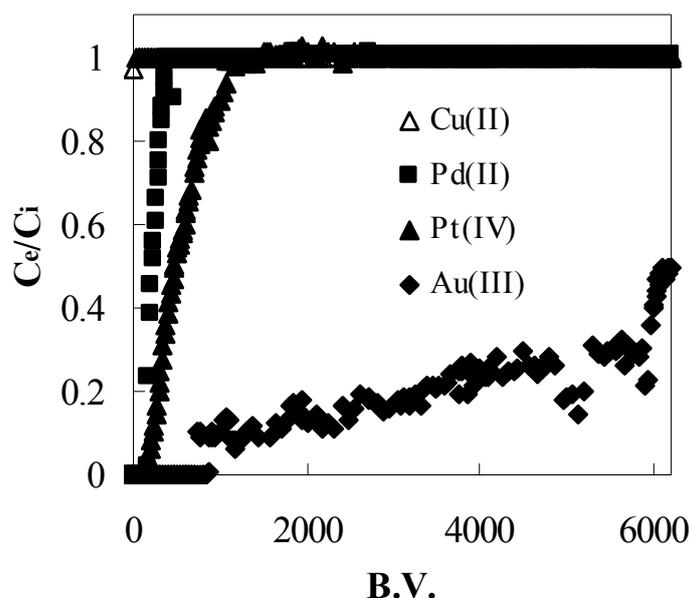


Fig. 2.3-20 Breakthrough profile for Cu(II), Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from the column packed with QAPT gel. Conditions: Feed concentration: Cu(II) = 100 ppm, Au(III), Pd(II), Pt(IV) = 10 ppm in 0.1 M HCl, flow rate = 5 ml h<sup>-1</sup>.

Fig.2.3-21 に破過後に 0.5 M のチオ尿素と 1 M の塩酸の混合液を用いて溶離を行った時の溶離曲線を示す。図の縦軸は金属イオンのカラムからの出口濃度と供給液 (原料液) 中の濃度との比、すなわち供給液濃度に対して何倍濃縮されたかを示す相対濃度であり、横軸は溶離液の通液時間である。この結果より金(III)は 40 倍に、パラジウム(II)は 10 数倍に濃縮されることが分かる。なお溶離液中には銅(II)は殆ど検出されなかった。すなわち QAPT を充てんしたカ

ラムにより、大量の卑金属から少量の貴金属の効果的相互分離が達成できることが明らかとなった。

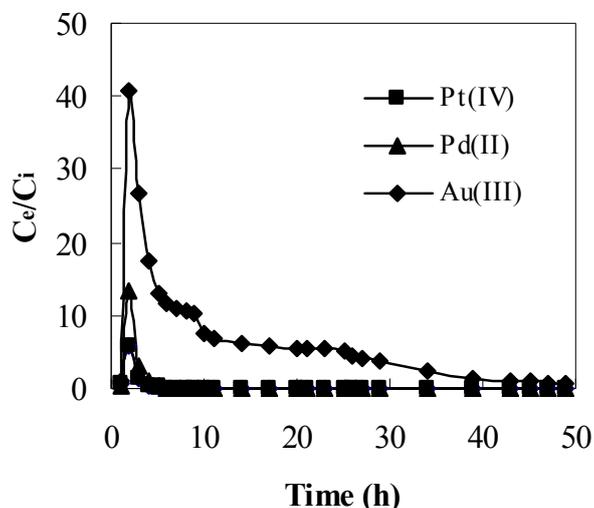
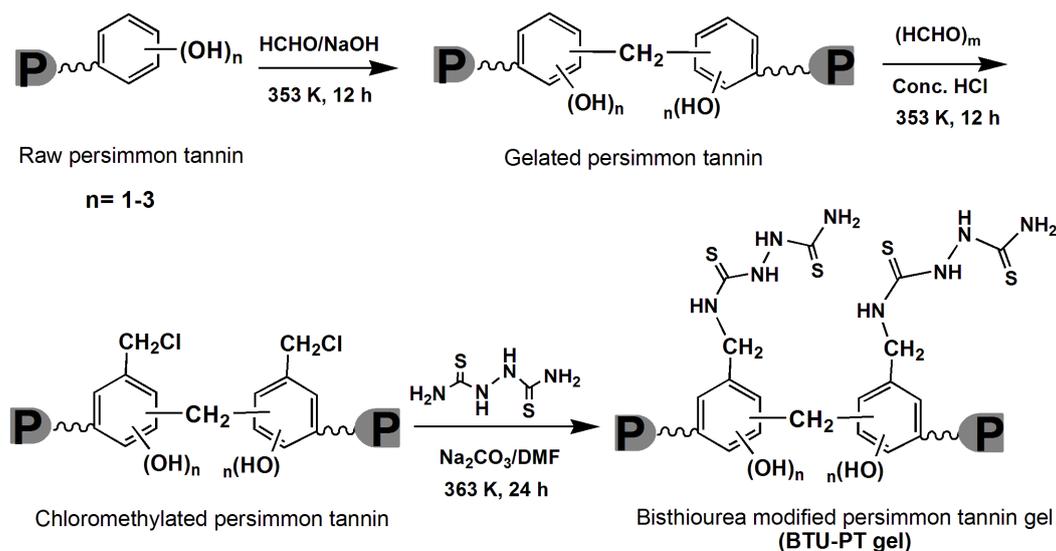


Fig. 2.3-21 Elution profiles of Cu(II), Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from the loaded column packed with QAPT gel with 0.5 M thiourea in 1 M HCl after the breakthrough.

### 2. 3. 2 ビスチオ尿素型柿渋抽出物吸着剤

ビスチオ尿素型柿渋抽出物吸着剤（以後 BTU-PT と略す）は前年度に開発した4級アミン型吸着剤の場合と同様に Scheme 2.3-3 に示すように原料の柿タンニン抽出物のパラホルムアルデヒドによる架橋、クロロメチル化の後、ビスチオ尿素と反応させることにより調製した。



Scheme 2.3-3 Synthetic route of BTU-PT where P stands for persimmon tannin matrix

柿渋抽出物の粉末 14 g を 0.225M の苛性ソーダ水溶液 50 mL に室温で溶解させ、これに 37% のホルムアルデヒド水溶液 6 mL を加え、80°C で 12 時間加熱攪拌した。生成したジェラチン状の物質（架橋柿タンニン）を濾過して取り、液が中性になるまで蒸留水で洗浄した後、80°C で 24 時間乾燥した。この生成物 5 g と 5 g のパラホルムアルデヒドとを 10 mL の濃塩酸と共に 80°C で加熱攪拌して架橋柿タンニンのクロロメチル化を行った。このクロロメチル化架橋柿タンニン 3.5 g と 1.5 g のビスチオ尿素の粉末、ならびに 2 g の炭酸ナトリウムを 50 mL のジメチルホルムアミド（DMF）中に入れ、90°C で 24 時間加熱攪拌した。生成物を濾過して取り、液が中性になるまで蒸留水で洗浄した後、60°C で 24 時間乾燥した。その後篩分けを行い 75 メッシュ以下のものをその後の実験に供した。

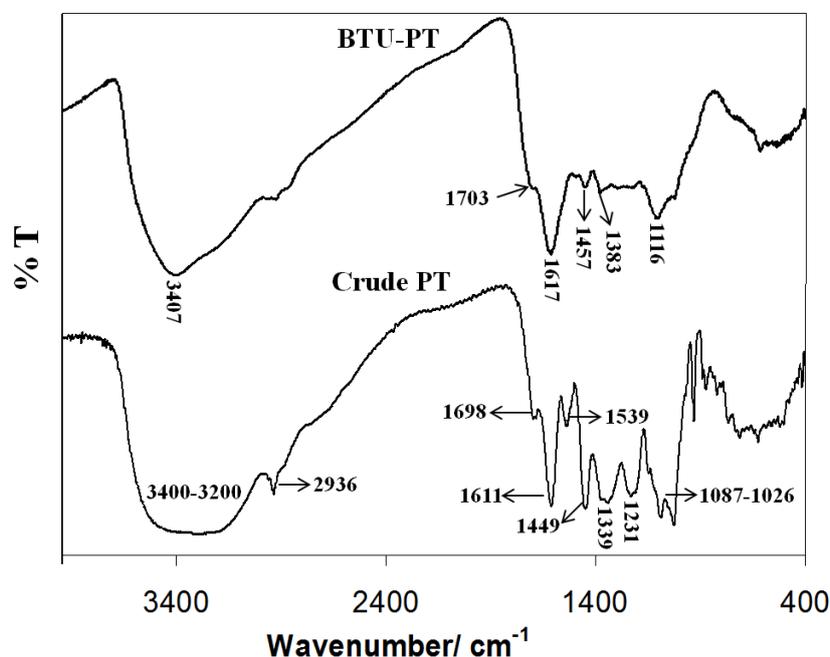


Fig. 2.3-22 FT-IR spectra of the crude persimmon tannin (crude PT) and BTU-PT

Fig. 2.3-22 にこのようにして調製した BTU-PT と原料物質の柿渋抽出物粉末 (crude PT) の FT-IR スペクトルを示す。BTU-PT のスペクトルにおいて 1617 および 1116  $\text{cm}^{-1}$  の吸収に著しい変化が見られる。これはそれぞれ N-H の偏角振動、および C=S の伸縮振動に帰属するものである。crude PT と比較すると BTU-PT の 1617  $\text{cm}^{-1}$  における吸収に広がりが見られる。これは C=O の伸縮振動と N-H の偏角振動とがオーバーラップしたものである。

Table 2.3-3 に原料物質の crude PT と生成物の BTU-PT の元素分析の結果を示す。

Table 2.3-3 Elemental composition of crude PT powder and BTU-PT gel

Adsorbents	Elemental composition (%)				N-density (mol kg <sup>-1</sup> of dry gel)	S-density (mol kg <sup>-1</sup> of dry gel)
	C	H	N	S		
Crude PT powder	45.79	5.83	0.33	-	-	-
BTU-PT gel	50.94	3.39	5.22	3.55	3.72	1.10

Table 2.3-3 の結果より BTU-PT の窒素と硫黄の元素密度はそれぞれ 3.72 および 1.10 mol kg<sup>-1</sup> であり、ビスチオ尿素の官能基が効果的に導入されたことが分かる。

Fig.2.3-23 に様々な濃度の塩酸中からの BTU-PT による各種の金属イオンの吸着百分率を示す。

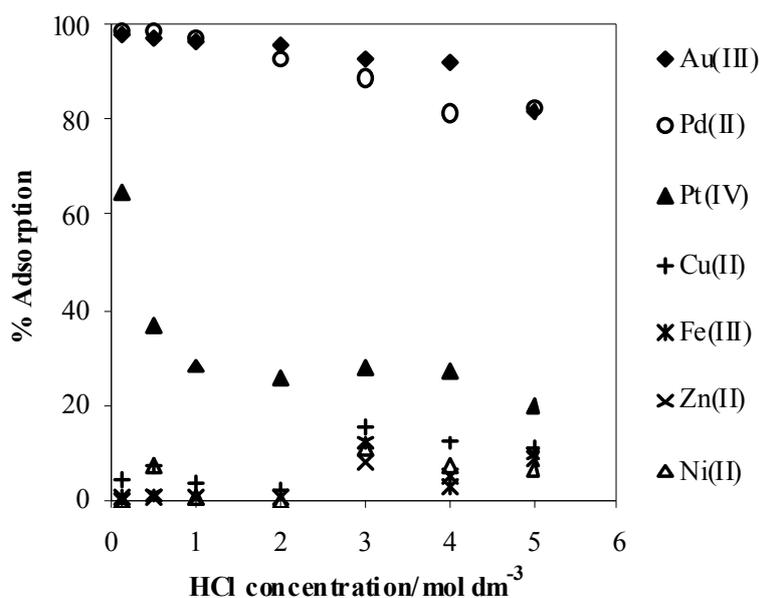


Fig. 2.3-23 Adsorption behavior of BTU-PT gel for various metal ions at varying hydrochloric acid concentrations. Initial metal ions concentrations = 0.2 mM, volume of solution = 15 cm<sup>3</sup>, weight of dry gel = 0.02 g, shaking time = 24 h, temperature = 303 K.

塩酸濃度が 3 M 以下の領域においては金 (III) とパラジウム (II) はほぼ定量的に吸着され、それ以上の濃度では若干減少している。前年度に研究した濃硫酸で架橋した柿タンニン吸着剤では金 (III) のみが吸着されていたが、ビス

チオ尿素の官能基を固定化したことにより、金 (III) の他パラジウム (II) や白金 (IV) の吸着も起こるようになった。ここで白金 (IV) は塩酸濃度が 0.1 M の場合は 60% 以上の吸着が見られるが、それ以上の濃度になると吸着は急激に減少し、5 M の時は 20% 以下まで減少する。これらの貴金属の選択性の序列は Au(III)  $\approx$  Pd(II) > Pt(IV) である。

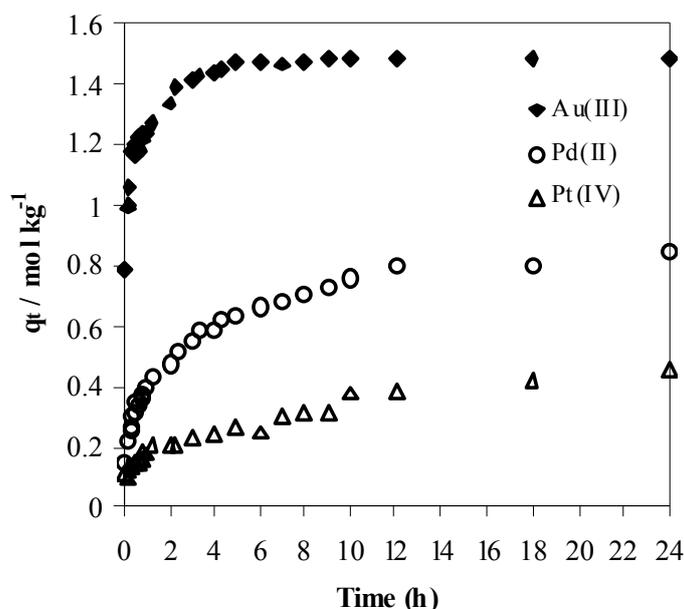


Fig. 2.3-24 Adsorption kinetics of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) on BTU-PT. Initial metal concentrations = 1.0 mM, HCl = 0.1 M, weight of dry gel = 0.15 g, volume of metal solution = 150 cm<sup>3</sup>, temperature = 303 K, shaking speed = 150 rpm.

Fig.2.3-24 に 30℃における BTU-PT に対しての金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) の吸着量の経時変化を示す。前年度研究した濃硫酸架橋の柿渋抽出物の吸着剤 (CPT) の場合とは異なり、金 (III) の吸着が最も迅速に進行し、約 6 時間で平衡に達する。これに対してパラジウム (II) や白金 (IV) では平衡到達に約 12 時間を要する。CPT と比較して金 (III) の吸着が迅速になったのは BTU-PT の窒素原子がプロトン化して陰イオンの AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> とより容易にイオン対を形成するようになったためと考えられる。

Fig.2.3-25 に 30℃における BTU-PT に対しての金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) の吸着等温線を示す。いずれの場合も吸着量は金属濃度の増加と共に増加するが、高濃度領域になるとある一定値に漸近するという Langmuir 型の吸着を示している。そこで次式で示される Langmuir の吸着式に従って整理した結果を Fig. 2.3-26 に示す。Langmuir の吸着式から予想されるようにプロ

ットは良好な直線関係になっている。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

直線の勾配と縦軸の切片から求めたこの系における飽和吸着量( $q_{\max}$ )と吸着平衡定数( $b$ )の値を Table 2.3-4 に示す。

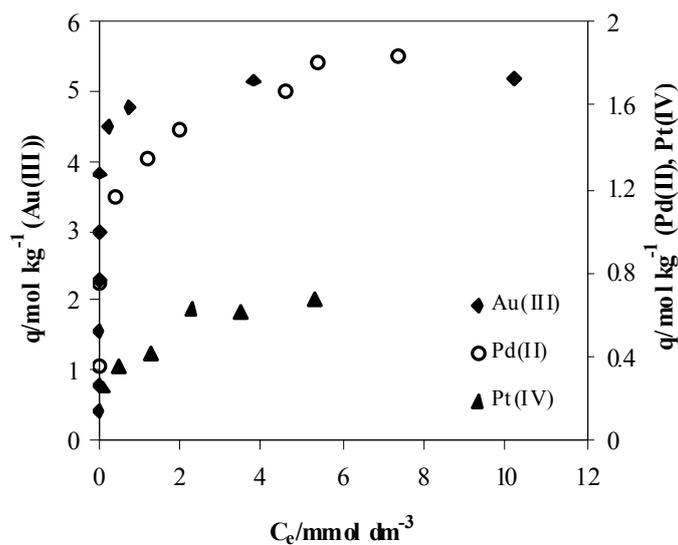


Fig. 2.3-25 Adsorption isotherms of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) on BTU-PT gel. Volume of solution = 15 cm<sup>3</sup>, weight of dry gel = 0.02 g, shaking time = 96 h, temperature = 303 K, HCl = 0.1 M.

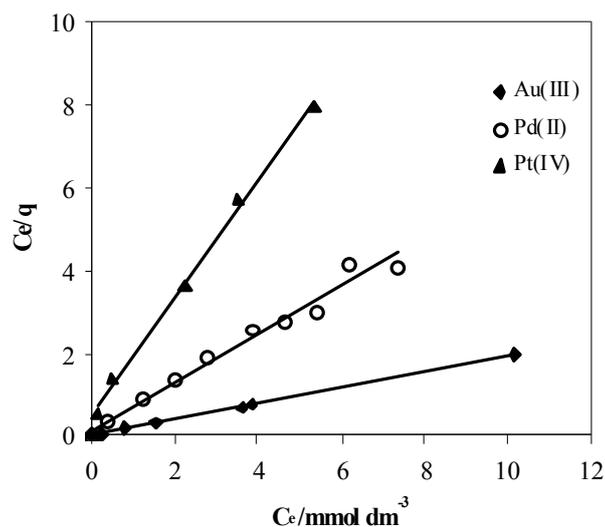


Fig. 2.3-26 Langmuir plot of the adsorption isotherms of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) on BTU-PT gel.

Table 2.3-4 Various parameters evaluated from the Langmuir adsorption isotherm model for BTU-PT

Metal ion	$q_{\max}$ [mol/kg]	$b \times 10^{-3}$ [L/mol]	$R^2$
Au(III)	5.22	15.8	0.99
Pd(II)	1.72	4.42	0.99
Pt(IV)	0.70	2.70	0.99

BTU-PT は窒素原子と硫黄原子とを含むが、本吸着系のように塩酸中からの吸着においてはこれらの窒素原子はプロトン化して4級アンモニウム塩となり、正電荷を帯びている。一方金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) は塩酸中で陰イオンの塩化物錯体  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  として存在しており、これらの静電的相互作用により、イオン対形成による吸着が起きていると考えられる。一方これらの貴金属はソフトな Lewis 酸であるため、ソフトな Lewis 塩基である硫黄原子に配位することにより、安定なキレート錯体を形成しているとも考えられる。すなわち Scheme 2.3-4 に示される 2 つの吸着メカニズムが考えられる。

パラジウム (II) の飽和吸着量, 1.72 mol/kg, は Table 2.3-3 に示した BTU-PT の窒素含有量 3.72 mol/kg の約半分であり、イオン対形成型の吸着が起きていると考えられる。これに対して金 (III) の飽和吸着量は窒素の含有量と比較して遥かに大きい。この場合も Fig.2.3-27 に示すように金粒子の生成が見られ、吸着された金 (III) イオンが還元されて元素状の金が生成していると考えられる。これにより上記の以上に大きな金 (III) の吸着が見られたと考えられる。

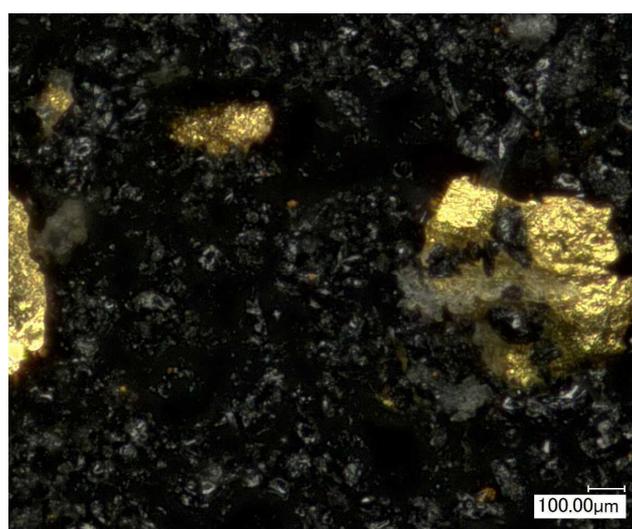
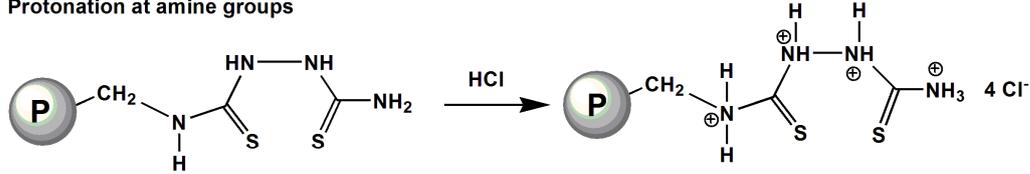
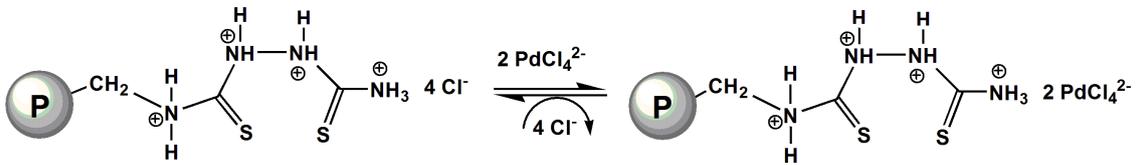
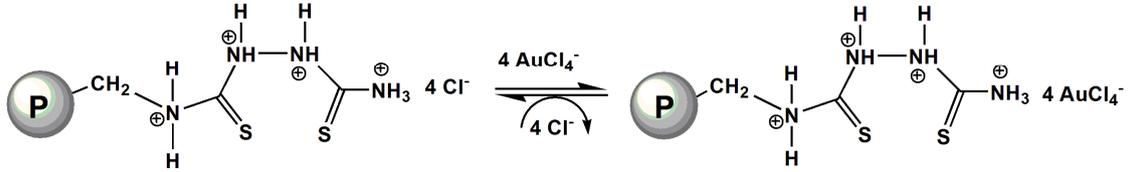


Fig. 2.3-27 Photograph of BTU-PT gel after the adsorption of Au(III).

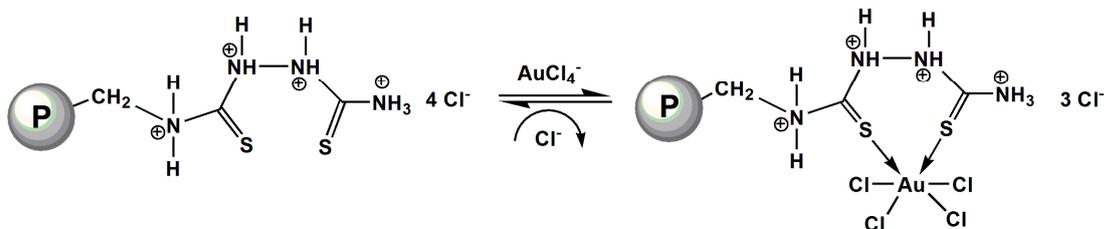
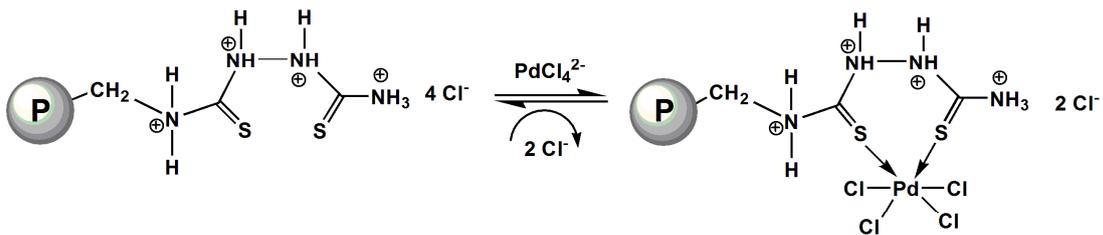
Protonation at amine groups



Ion exchange



Co-ordination from thiocarbonyl group



Scheme 2.3-4 Proposed mechanism of adsorption of precious metal species on BTU-PT gel, where P represents polymer matrix of persimmon tannin

前述のバッチ実験の結果に基づき BTU-PT を充てんしたカラムを用いて金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV)、卑金属の相互分離を行った。本カラムは高さが 24.5 cm で内径が 0.8 cm のガラス製のカラムで、外側には恒温の水が流れるジャケットが付いている。ここでは予め蒸留水に浸した 0.2 g の BTU-PT を充てんし、蒸留水と 0.1 M の塩酸を数時間づつ通液してコンディショニングを行った。

このカラムに 100 mg/L の濃度の銅 (II) ,鉄 (III) ,ニッケル (II) ,および金

(III) と 20 mg/L の濃度のパラジウム (II) と白金 (II) を含む 0.1 M の塩酸水溶液をイワキ製 PST-100N 型ポンプを用いて 5 mL/h の流量でカラムの下から上に通液して各金属イオンの破過実験を行った。この場合の吸着剤の体積は 0.525 mL で SV(specific velocity)は 14.2 h<sup>-1</sup> である。流出液は Biorad 2110 型フラクションコレクターを用いて時間毎に採取した。流出液の分析には島津製 ICPS 8100 型 ICP 原子発光分光分析装置を用いた。

破過後の溶離実験は最初に蒸留水を通液することによりカラムの洗浄を行った後、それぞれ 0.5 M のチオ尿素と塩酸の混合水溶液を用いて破過実験の場合と同一の流量で通液することにより行った。

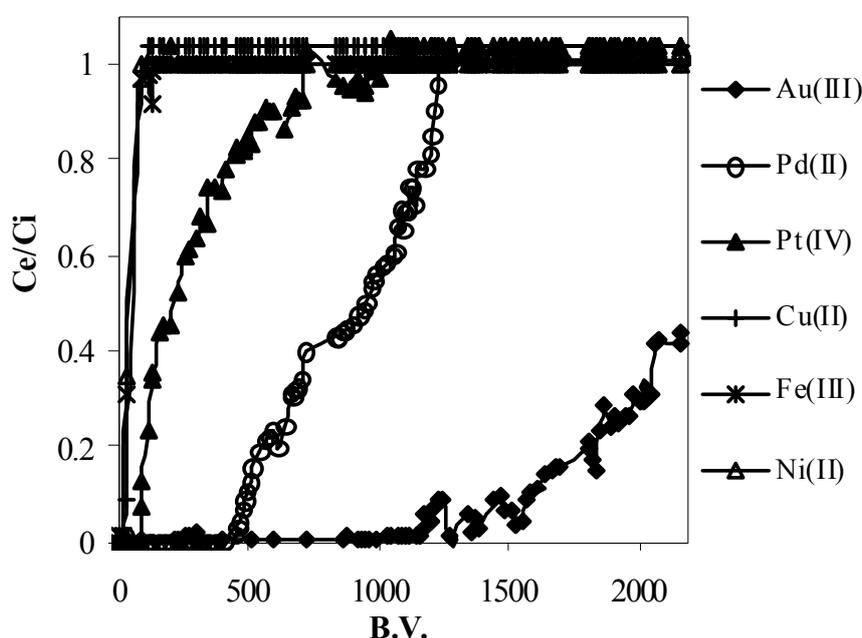


Fig. 2.3-28 Breakthrough profiles of metal ions from the column packed with BTU-PT. Feed concentration of metal ions: Au(III), Fe(III), Ni(II) and Cu(II) = 100 mg/L, Pd(II) and Pt(IV) = 20 mg/L, feed rate = 5.0 ml/h, temperature = 303 K.

Fig. 2.3-28 にこの場合の各金属イオンの破過曲線を示す。卑金属である銅(II)、ニッケル(II)、鉄(III)は吸着されないために通液直後に破過し、白金(IV)とパラジウム(II)の破過はそれぞれ90および461 B.V.より始まる。従ってこの間において両金属イオンを相互分離することが可能である。金(III)は1203 B.V.において破過が始まり、2171 B.V. (240時間に相当)においても未だ飽和に達しない。バッチ実験の場合と同様にこの場合も吸着ベッドに金粒子の生成が観察された。

破過曲線よりパラジウム(II)と白金(IV)の吸着量を計算したところ、そ

れぞれ 0.42 および 0.06 mol/kg という値が得られた。これらは先に述べたバッチ実験の結果より得られた値と比較するとかなり小さい。

破過終了後にそれぞれ 0.5 M のチオ尿素と塩酸の混合水溶液により吸着された金属イオンの溶離を行った。溶離曲線を Fig. 2.3-29 に示す。

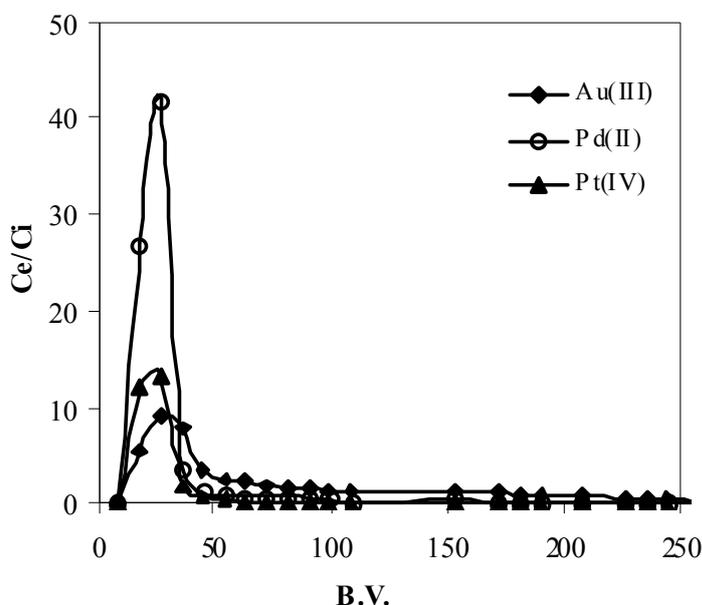


Fig. 2.3-29 Elution profiles of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) from the column. Eluent = 0.5 M thiourea in 0.5 M HCl, feed rate = 5.0 ml/h, temperature = 303 K.

このような溶離によりパラジウム (II)、白金 (IV)、金 (III) は原料濃度と比較してそれぞれ 41.8 倍、13.4 倍、9.18 倍に濃縮されて流出する。また吸着量と溶離量の比較からこれら金属イオンの回収率はそれぞれ 100%、90%、96% である。

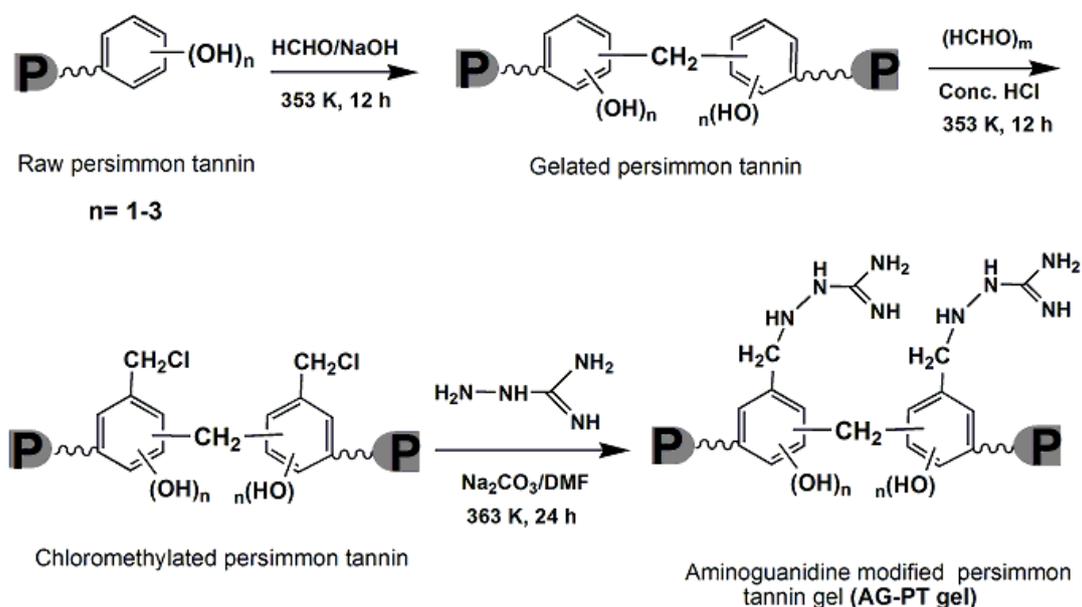
カラム実験によりパラジウム (II) と白金 (IV) の吸着／溶離・再生を繰り返すことにより BTU-PT 吸着剤の耐久性を評価した。すなわちそれぞれ 20 mg/L の濃度のパラジウム (II) と白金 (IV) の混合液をカラムが飽和に達するまで通液し続けた後、それぞれ 0.5 M のチオ尿素と塩酸の混合水溶液により吸着された金属イオンの溶離を行うという操作を 5 回繰り返した。その結果を Table 2.3-5 に示す。5 回の繰り返し使用の場合も吸着－溶離百分率には大きな変化は見られず、本吸着剤は繰り返し使用にも耐えられることが分かる。

Table 2.3-5 Performance of the BTU-PT gel in consecutive adsorption/elution cycles.

	Pd(II)			Pt(IV)		
	Adsorbed(mg)	Eluted(mg)	% Recovery	Adsorbed(mg)	Eluted(mg)	% Recovery
Cycle 1	9.05	8.50	93.9%	2.55	2.12	83.1%
Cycle 2	10.0	9.50	95.0%	2.75	2.25	81.8%
Cycle 3	13.5	13.0	96.2%	3.01	2.73	90.6%
Cycle 4	9.75	8.50	87.1%	2.50	2.20	88.0%
Cycle 5	10.40	9.39	90.2%	2.01	1.67	83.0%

### 2. 3. 3 アミノグアニジン型柿渋抽出物吸着剤

アミノグアニジン型柿渋抽出物吸着剤（以後 AG-PT と略す）も BTU-PT と同様に Scheme 2.3-5 に示すように原料の柿タンニン抽出物のパラホルムアルデヒドによる架橋、クロロメチル化の後、アミノグアニジンと反応させることにより調製した。



Scheme 2.3-5 Synthetic route of GA-PT gel where P stands for polymer matrix of persimmon tannin.

14.0 g の柿渋抽出物の粉末を 0.225 M の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL に室温で溶解させ、これに 6 mL の 37%ホルムアルデヒド水溶液を加え、80°Cで 12 時間攪拌した。ゲル状の生成物を濾過して取り、濾液が中性になるまで蒸留水で何度も洗浄した。最終の濾過物を 80°Cで 24 時間かけて乾燥してホルムアルデヒド架橋の柿タンニンを得た。これを 8.0 g 取り、8.0 g のパラホルムアルデヒド、および 10 mL の濃塩酸と共に 80°Cで 24 時間攪拌して架橋柿タンニンのクロロメチル化を行った。生成物を濾過して取った後、濾液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。60°Cで一晩乾燥した後、乾燥した生成物 6.0 g、アミノグアニジン塩酸塩の粉末 3.0 g、および炭酸ナトリウム 2.0 g を 50 mL のジメチルホルムアミド (DMF) 中に入れ、90°Cで 24 時間攪拌して反応させた。濾過した後、蒸留水で濾液が中性になるまで洗浄した後、60°Cで 24 時間乾燥させた。最終生成物の AG-PT は 4.5 g で、これを粉砕して 75 メッシュ以下のものに粒径をそろえた。

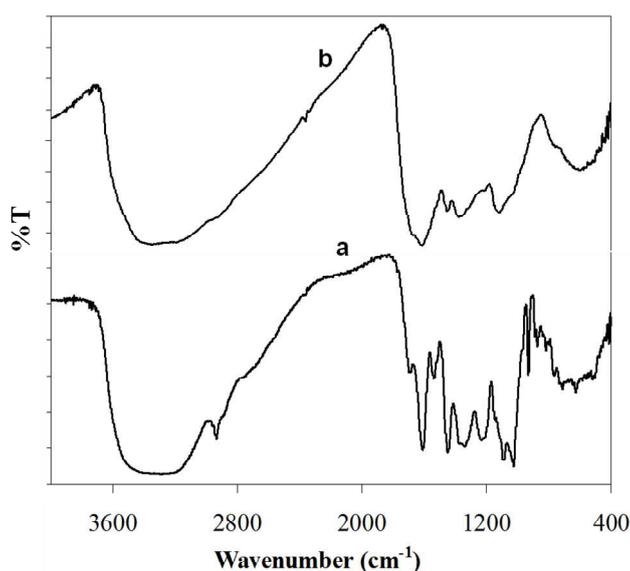


Fig. 2.3-30 FT-IR spectra of (a) crude PT powder and (b) AG-PT gel.

Fig. 2.3-30 に原料物質の柿渋抽出物 (PT) と上記の操作により得られた生成物 AG-PT の FT-IR スペクトルを示す。PT の 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  の幅広い吸収は O-H 伸縮振動によるものであり、1698  $\text{cm}^{-1}$  の弱い吸収と 1611  $\text{cm}^{-1}$  の鋭い吸収はエステルおよびケトンの C=O 伸縮振動によるものである。1539 および 1449  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は環状の C-C 伸縮振動によるもの、1339, 1231 および 1087-1026  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は O-H の偏角振動および C-O-C の伸縮振動によるものである。グアニジン化合物の IR スペクトルでは以下のような特徴的な吸収が見られることが報告されている。3300  $\text{cm}^{-1}$  における N-H の伸縮振動、1689-1650  $\text{cm}^{-1}$  にお

る C=N の伸縮振動、1640 cm<sup>-1</sup> 付近の N-H の偏角振動、1300 cm<sup>-1</sup> 付近の C-N の伸縮振動である。AG-PT のスペクトルでは、予想されたように 1680-1600 cm<sup>-1</sup> および 1250-1050 cm<sup>-1</sup> の領域において顕著な変化が見られ、アミノグアニジンの官能基が柿タンニンの母体に固定化されたことを示している。すなわち AG-PT のスペクトルにおいて 1616 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は N-H 偏角振動、および C=N 伸縮振動によるものであり、1124 cm<sup>-1</sup> 付近の幅広い吸収は C-N 伸縮振動によるものである。

Table 2.3-6 に原料物質の PT 粉末と生成物の AG-PT ゲルの元素分析の結果を示す。PT 中の窒素含有量は無視小であるが AG-PT では 12.9% に増大している。この窒素含有量の値より AG-PT 中の窒素濃度は 9.21 mol/kg と計算され、この値から導入されたアミノグアニジンの官能基密度は 2.5 mol/kg と計算される。

Table 2.3-6 Elemental composition of crude PT powder and AG-PT gel

Adsorbents	Elemental composition (%)			N-density (mol kg <sup>-1</sup> of dry gel)
	C	H	N	
Crude PT powder	45.8	5.83	0.33	-
AG-PT gel	49.9	4.00	12.9	9.21

Fig.2.3-31 に様々な濃度からの塩酸水溶液からの様々な金属イオンの AG-PT に対する吸着百分率を示す。卑金属の吸着は見られず、金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) といった貴金属のみが吸着されている。これらの貴金属の選択性の序列は Au(III) >> Pd(II) > Pt(IV) であり、BTU-PT の場合と同じである。いずれの貴金属も塩酸濃度の増加と共に吸着が減少している。これは貴金属塩化物錯体の陰イオンと BTU-PT にイオン対として結合していた塩化物イオンとの陰イオン交換反応によるもので、アミン型の吸着剤、イオン交換樹脂、抽出剤に共通して見られる現象である。

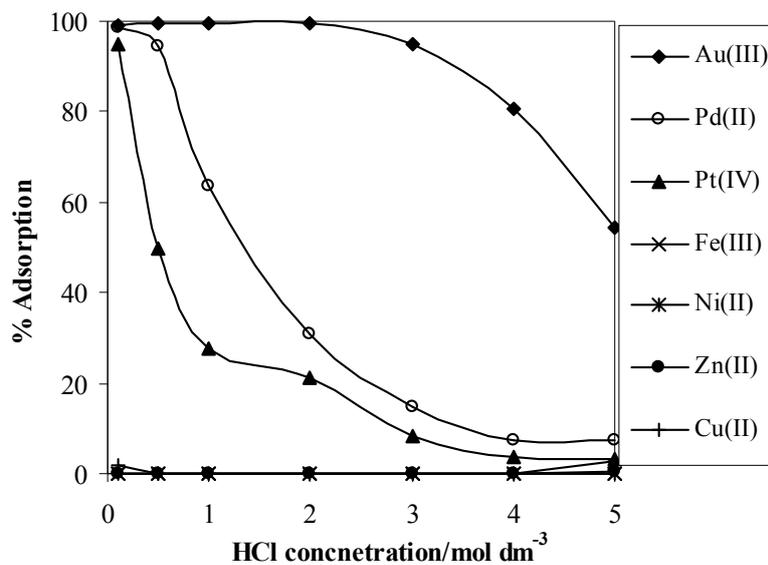


Fig. 2.3-31 Effect of HCl concentrations on adsorption of various metal ions on the AG-PT gel. Condition: Initial concentration of metal ions = 0.2 mM, weight of dry gel = 0.01 g, volume of test solution = 10 mL, shaking time = 24 h, temperature = 303 K.

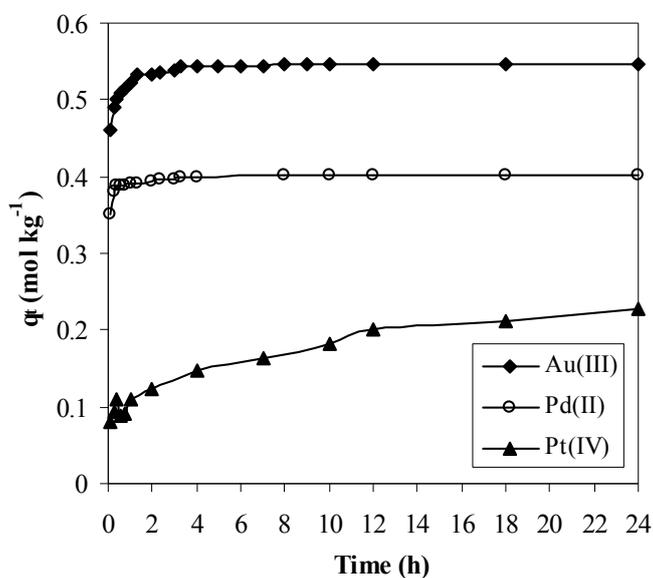


Fig. 2.3-32 Adsorption kinetics of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) on AG-PT gel. Condition: Weight of dry gel = 0.1 g, volume of test solution = 100 cm<sup>3</sup>, concentration of metal ions = 0.5 mM, [HCl] = 0.1 M, temperature = 303 K, shaking speed = 150 rpm.

Fig. 2.3-32 に金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) の AG-PT ゲルへの吸着の経時変化の 1 例を示す。パラジウム (II) や金 (III) の吸着は比較的迅速

に起こるが、白金 (IV) の吸着は緩慢である。

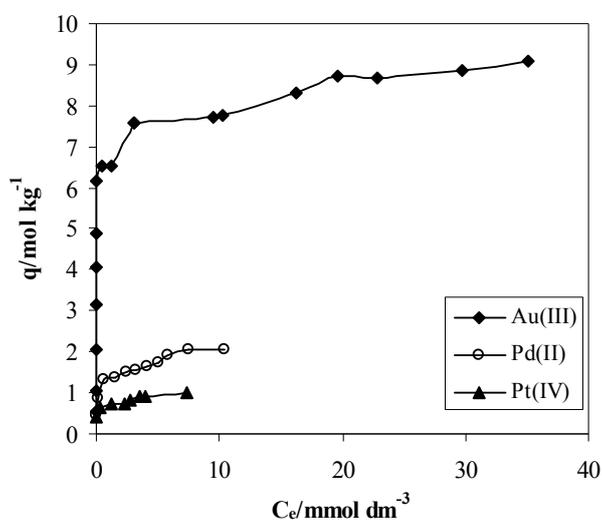


Fig. 2.3-33 Adsorption isotherms of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) on AG-PT gel.  
Condition: [HCl] = 0.1 M, weight of dry gel = 0.01 g, volume of test solution = 10 cm<sup>3</sup>, shaking time = 96 h, temperature = 303K.

Fig. 2.3-33 に 0.1 M の塩酸中からの AG-PT ゲルに対する金 (III)、パラジウム (II)、白金 (IV) の 30°C における吸着等温線を示す。この場合も Langmuir 型の吸着に従っている。次式で示される Langmuir の式に従ってプロットした結果を Fig.2.3-34 に示す。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

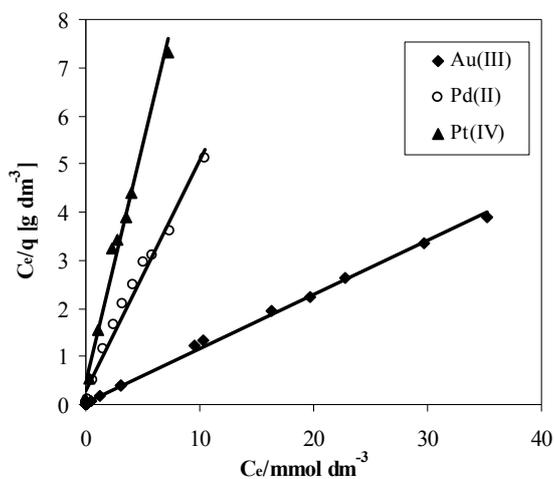


Fig. 2.3-34 Langmuir plot for the adsorption isotherms shown in Fig. 2.3-33.

いずれの場合も Langmuir の式から予想されるように良好な直線関係となっている。これらの直線の勾配と縦軸との切片の値より、各金属イオンに対する飽和吸着容量,  $q_{\max}$ , と吸着平衡定数 ( $b$ , Langmuir 定数) を求めたところ Table 2.3-7 に示す結果が得られた。

Table 2.3-7 Various parameters evaluated from the Langmuir adsorption model

Metal ions	$q_{\max}$ (mol/kg)	$b \times 10^{-3}$ (L/mol)	$R^2$
Au(III)	8.90	27.4	0.99
Pd(II)	2.01	4.76	0.97
Pt(IV)	1.01	2.42	0.98

得られた飽和吸着容量の値は他の吸着剤と比較して極めて大きな値であり、特に金の飽和吸着容量は吸着剤の自重（乾燥重量）の 1.75 倍もの金が吸着することを意味する。

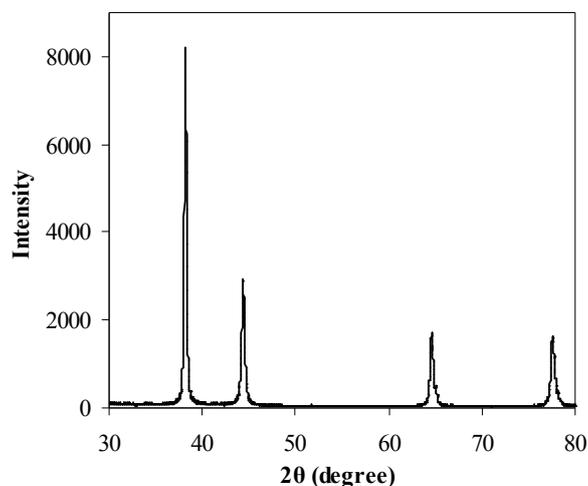


Fig. 2.3-35 XRD patterns of AG-PT gel after Au(III) adsorption.

Fig. 2.3-35 に金を吸着した後の AG-PT ゲルの X 線回折スペクトルを示す。この場合も元素状の金の存在を示す 4 本の鋭いピークが見られる。

Fig. 2.3-36 に金を吸着した後の AG-PT ゲルの光学顕微鏡写真を示す。塊状の金粒子が生成していることが分かる。

これらの結果より AG-PT ゲルの吸着剤においては、貴金属の塩化物錯体の陰イオンが塩酸によりプロトン化された吸着剤と陰イオン交換反応により吸着し、金 (III) の場合はさらに元素状の金に還元されたと考えられる。

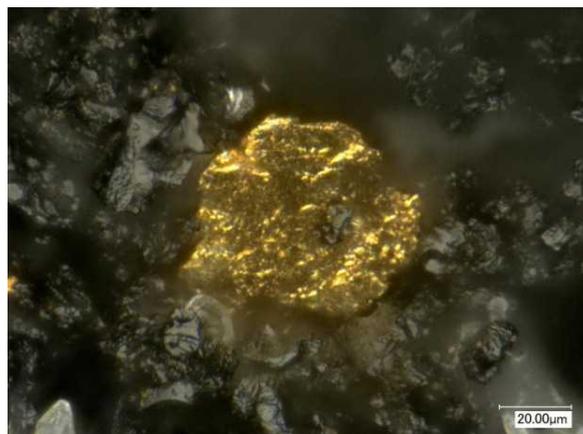
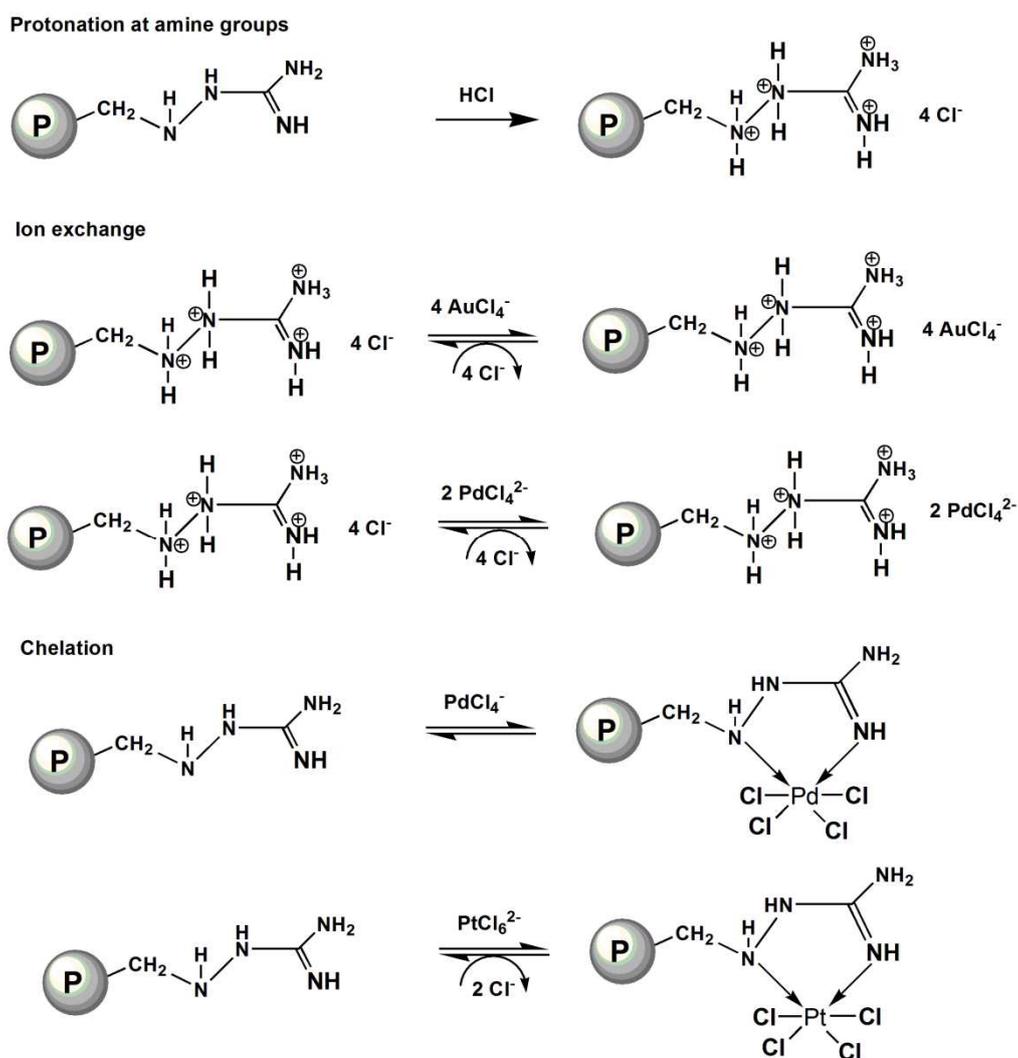


Fig. 2.3-36 Image of digital microscope of AG-PT gel after the adsorption of Au(III).



Scheme 2.3-6 Proposed mechanism of adsorption of precious metal species on AG-PT gel, where P represents polymer matrix of persimmon tannin.

BTU-PT ゲルの場合と同様に AG-PT ゲルを充てんした Fig. 2. 1-5 に示すのと同じカラムを用いて、銅 (II)、金 (III)、パラジウム (II) および白金 (IV) を含むモデル液を通液することにより、これらの金属イオンの相互分離を試みた。Fig. 2. 3-37 にこの場合の各金属イオンの破過曲線を示す。

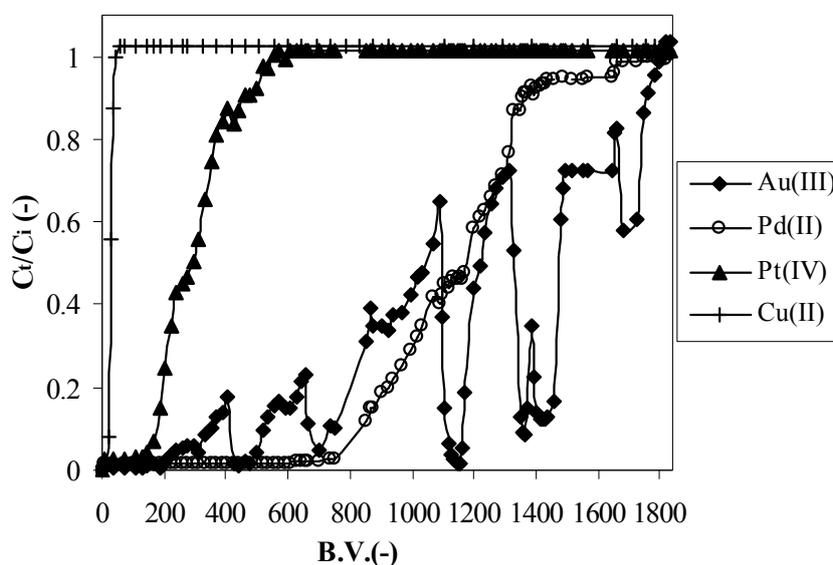


Fig. 2.3.-37 Breakthrough profiles of Au(III), Pd(II), Pt(IV) and Cu(II) from the column packed with the AG-PT gel. Condition: Feed concentrations (mg/L): Au(III) = 100, Cu(II) = 100, Pd(II), Pt(IV) = 20. Weight of gel = 0.2 g, flow rate = 5 ml/h.

銅 (II) は吸着されることなく、通液開始と同時に破過が始まる。白金 (IV) とパラジウム (II) の破過はそれぞれ 166 B.V. および 780 B.V. (それぞれ 18 および 24 h) で始まる。金 (III) の破過は 250 B.V. (27 h) で始まるが、他の金属イオンとは異なり、ジグザグ状の破過曲線を描く。バッチ実験の場合と同様にカラムに充填したゲルの中に金粒子の存在が確認された。金粒子の生成により破過曲線がジグザグ状になったと考えられる。破過曲線より計算されるそれぞれの金属イオンの吸着量は金 (III) : 1.12 mol/kg (220 mg/g)、パラジウム (II) : 0.43 mol/kg (46.0 mg/g)、白金 (IV) : 0.07 mol/kg (13.7 mg/g) であり、バッチ実験で算出された飽和吸着量の値と比較すると大幅に小さくなっている。

破過終了後、それぞれ 0.5 M の濃度の塩酸とチオ尿素の混合水溶液を通液して溶離を行った。その結果を Fig. 2. 3-38 に示す。供給液と比較すると金 (III)、白金 (IV)、パラジウム (II) はそれぞれ 23.5 倍、29.3 倍、および 134 倍に濃縮されて溶離される。

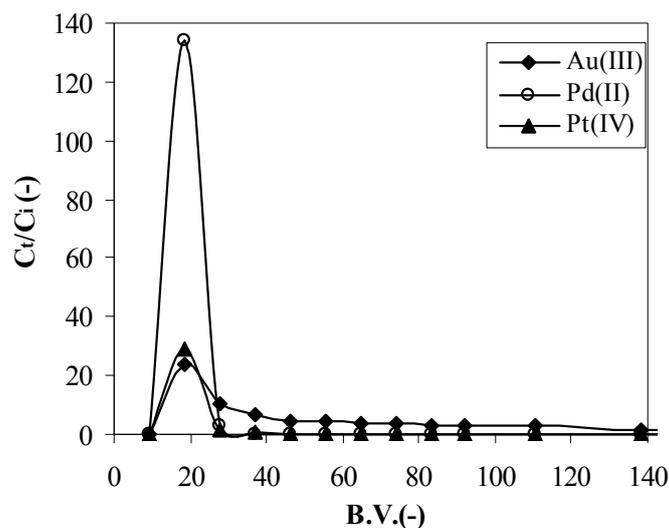


Fig. 2.3-38 Elution profiles for Au(III), Pd(II) and Pt(IV) with 0.5 M thiourea in 0.5 M HCl. Flow rate = 5 ml/h.

Table 2.3-8 に AG-PT ゲルを充てんしたカラムを用いて 3 種の金属イオンの破過—溶離を繰り返した時の各金属イオンの吸着、溶離挙動の変化を示す。5 回の吸着—溶離を繰り返しても全ての金属イオンについて機能低下は認められない。したがって本吸着剤にはかなりの耐久性が期待できる。

Table 2.3-8. Performance of AG-PT gel in consecutive adsorption/elution cycles.

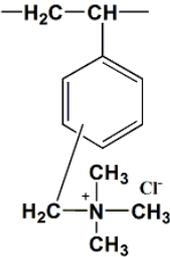
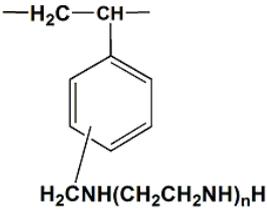
	Pd(II)			Pt(IV)			Au(III)		
	adsorbed (mg/g)	eluted (mg/g)	% recovery	adsorbed (mg/g)	eluted (mg/g)	% recovery	adsorbed (mg/g)	eluted (mg/g)	% recover
Cycle 1 <sup>a</sup>	46.0	44.5	96.7%	14.4	14.0	97.2%	220	215	97.7%
Cycle 2 <sup>b</sup>	16.0	15.4	96.0%	12.1	11.8	97.5%	16.1	15.7	97.5%
Cycle 3	16.8	16.0	95.0%	12.7	12.1	96.2%	16.1	15.9	98.7%
Cycle 4	16.8	16.2	96.4%	13.9	13.5	97.4%	17.0	16.7	98.2%
Cycle 5	16.7	16.0	96.1%	13.2	13.8	97.7%	17.1	16.6	97.0%

<sup>a</sup>For Cycle (1), feed time = until saturation, feed concentration: 100 mg L<sup>-1</sup> for Au(III), 20 mg L<sup>-1</sup> for ((Pd(II), Pt(IV))).

<sup>b</sup>For Cycle (2-5), feed time = 48 h, feed concentration: 20 mg L<sup>-1</sup> ((Au(III), Pd(II), Pt(IV))).

さらに後述する使用済み携帯電話基板の焼成物の塩素吹き込み塩酸による浸出液（組成 (mg/L) : Cu(23.8), Zn(5.62), Ni(3.04), Fe(667), Au(331), Pd(121), Pt(743)) を用いてAG-PTと市販の強塩基性陰イオン交換樹脂、ならびにポリエチレンポリアミン型のキレート樹脂による貴金属の吸着・分離性能の比較を行った。これらの市販の樹脂の化学構造等を Table 2.3-9 に示す。

Table 2.3-9 General characteristics of the commercial resins used for comparison with AG-PT gel

Properties	DIAION SA11	DIAION WA21
Chemical structure		
Matrix	Polystyrene	Polystyrene
Functional group	Quaternary amine	Polyethylene polyamine
Total exchange capacity (meq/mL)	>0.85	>2.0
Water content (%)	55-65	40-52
Maximum temperature	<80	<100
Mean bead size (nm)	>0.40	>0.40

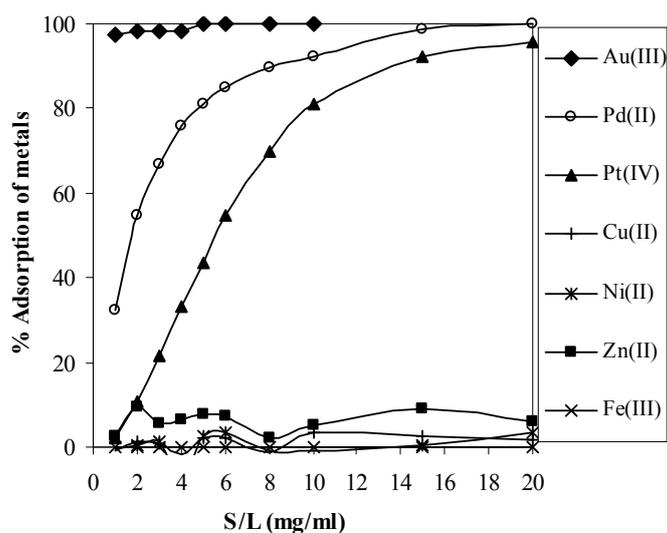


Fig. 2.3-39 Adsorption of various metal ions from Cl<sub>2</sub>-HCl leach liquor using AG-PT gel at varying solid/liquid ratio. Temperature = 303 K, shaking time = 96 h.

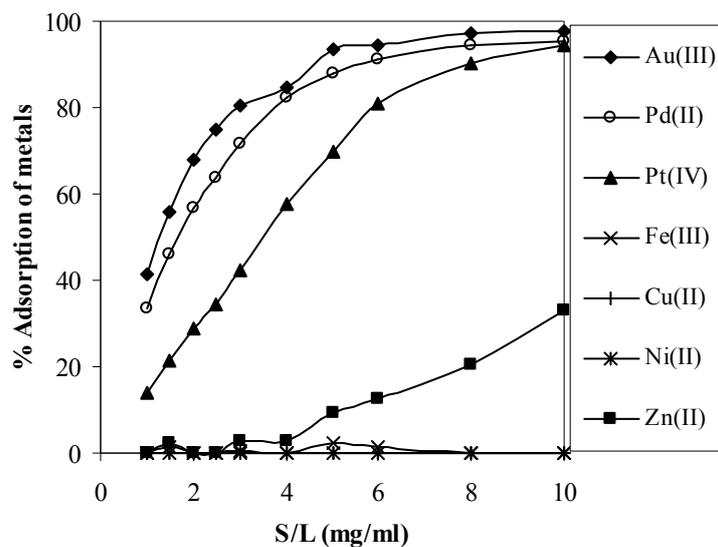


Fig. 2.3-40 Adsorption of various metal ions from  $\text{Cl}_2$ -HCl leach liquor using WA21 resin at varying solid/liquid ratio. Temperature = 303 K, shaking time = 96 h.

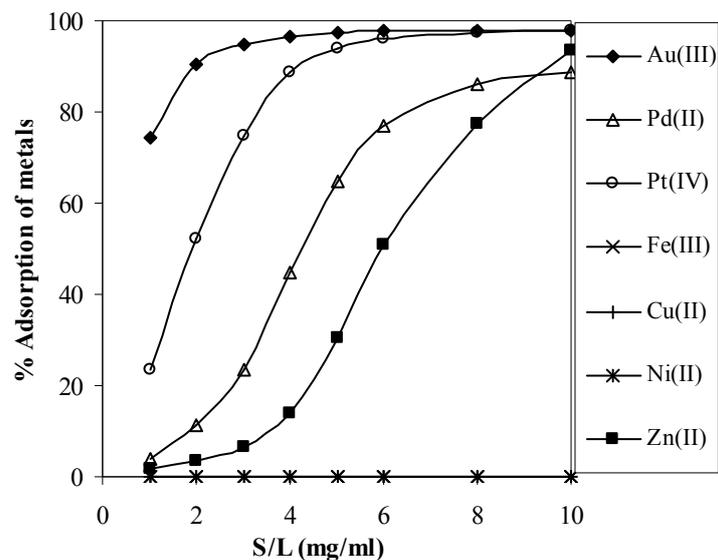


Fig. 2.3-41 Adsorption of various metal ions from  $\text{Cl}_2$ -HCl leach liquor using SA11 resin at varying solid/liquid ratio. Temperature = 303 K, shaking time = 96 h.

Fig.2.3-39, -40 および-41 に AG-PT ゲル、WA21 樹脂、および SA11 樹脂を用いた場合の各金属イオンの吸着百分率と固液比（加えた吸着剤の乾燥重量／液体積）との関係を示す。AG-PT ゲルでは金(III)は少ない固液比においても定量的に吸着・回収されているのに対して市販の樹脂では 4 mg/mL 程度の添加が必要であ

る。また AG-PT ゲルでは卑金属の吸着は殆ど無視できるのに対して市販の樹脂、特に SA11 樹脂では亜鉛の吸着が大きく、選択性はそれ程大きくない。

## 2. 4 ミカン搾汁残渣の吸着剤

ミカンは搾汁されると重量にして約半分がジュースとなり、残り半分がジュースカスとなる。このカスは高温バーナーの付いた回転乾燥機を用いて乾燥し、家畜飼料として販売されているが、乾燥や乾燥装置の維持管理に要するコストは高く、家畜飼料は安価であるという矛盾を抱えている。ミカンジュースカス中にはヘスペレチンと呼ばれるポリフェノール化合物が含まれているため、渋柿廃棄物の場合と同様な処理により貴金属や 6 価クロムの吸着剤として利用できると考えられる。

Fig. 2.4-1 および 2.2-2 にそれぞれ濃硫酸処理ならびに 800°C で炭化处理して調製したミカンジュースカスの吸着剤による様々な濃度の塩酸からの金 (III)、白金 (IV)、パラジウム (II) といった貴金属、および銅 (II) と亜鉛 (II) の吸着百分率を示す。前者の吸着剤では金 (III) のみが吸着され、他の金属は全く吸着されない。これに対して後者の吸着剤では、金が全ての塩酸濃度領域において定量的に吸着される他、塩酸の低濃度領域ではパラジウムと白金の吸着が見られる。しかしこの場合も銅や亜鉛の吸着は見られない。

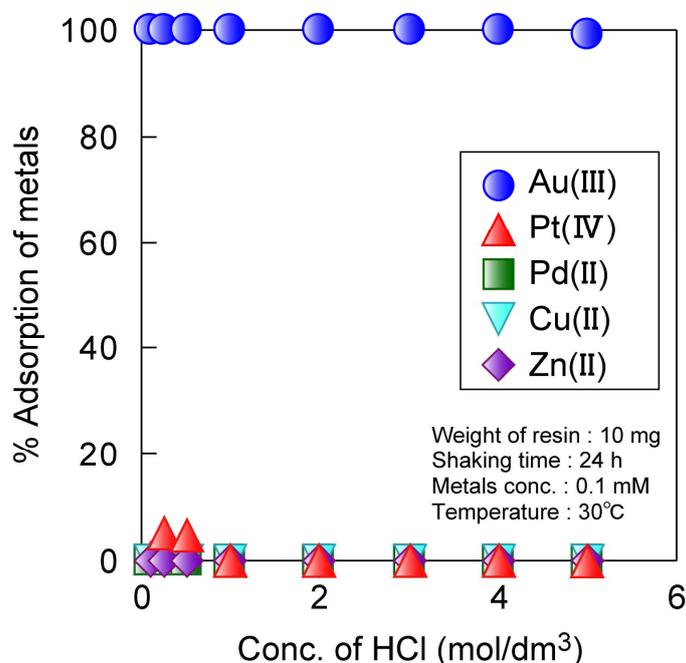


Fig. 2.4-1 % Adsorption of some metal ions on the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment using concentrated sulfuric acid from varying concentration of hydrochloric acid.

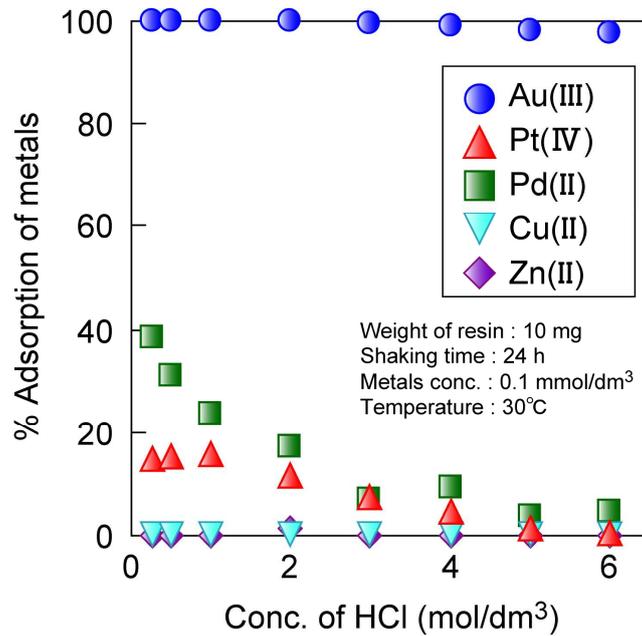


Fig. 2.4-2 % Adsorption of some metal ions on the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment of carbonization from varying concentration of hydrochloric acid.

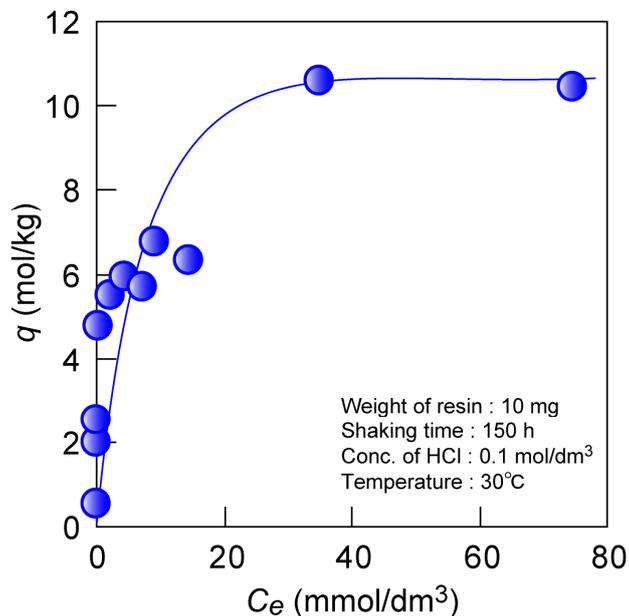


Fig. 2.4-3 Adsorption isotherms of Au(III) on the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment using concentrated sulfuric acid.

Fig. 2.4-3 に濃硫酸処理したミカン搾汁残渣の吸着剤を用いて 0.1 M の塩酸中から金 (III) の吸着を行った場合の吸着等温線を示す。この場合も Langmuir

型吸着となっており、プラトー領域の値より、この吸着剤の飽和吸着量は 10.7 mol/kg と求められた。この値は吸着剤の自重の 1.3 倍もの金が吸着したことを意味している。これに対して 800°C で炭化処理することにより得られた吸着剤では 0.65 mol/kg 程度の値しか示さなかった。

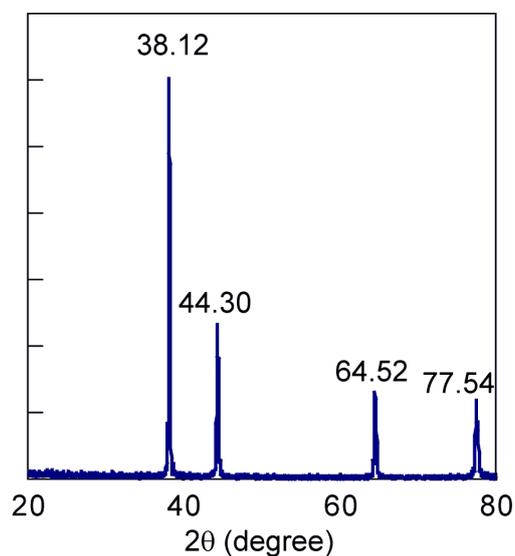


Fig. 2.4-4 XRD spectra of the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment using concentrated sulfuric acid after the adsorption of Au(III).

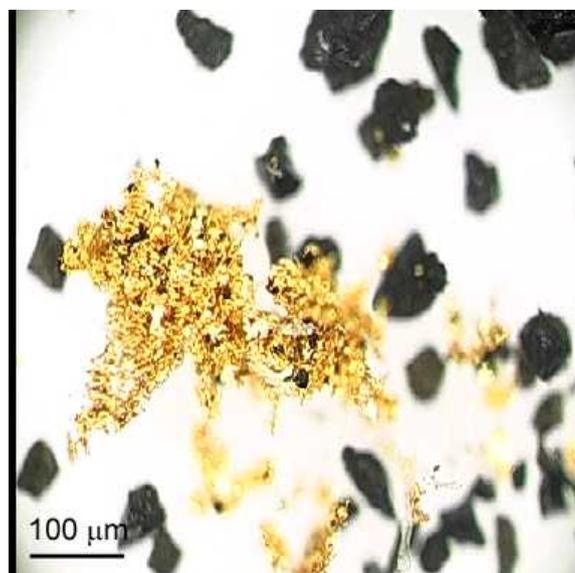


Fig. 2.4-5 Image of optical microscope for the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment using concentrated sulfuric acid after the adsorption of Au(III).

Figs. 2.4-4 および-5 に濃硫酸処理したミカン搾汁残渣の吸着剤を用いて金(III)の吸着を行った後の吸着剤のX線回折スペクトル、ならびに光学顕微鏡写真をそれぞれ示す。X線回折スペクトルより固体の元素状の金の生成が確認でき、光学顕微鏡写真からも裏付けられる。

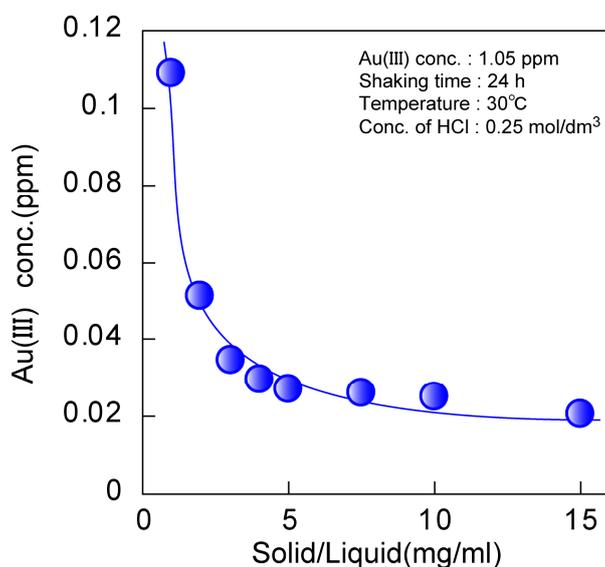


Fig. 2.4-6 Concentration of Au(III) in the solution after the adsorption from 0.25 M HCl on the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment using concentrated sulfuric acid at varying solid (weight of adsorption gel)/liquid ratio.

Fig. 2.4-6 に濃硫酸処理したミカン搾汁残渣の吸着剤を用いて 1.05 mg/L の金(III)を含む 0.25 M の塩酸から吸着を行った場合の吸着後の液中の金(III)濃度と固液比(添加したミカン搾汁残渣の吸着剤の乾燥重量/液体積)の関係を示す。吸着剤の添加量を増やすと金(III)濃度も減少するが、ある一定値(0.02 mg/L)に収束する。この結果より本吸着剤は 20  $\mu$ g/L までの低濃度の金の回収にも利用できることが分かる。

Fig.2.4-7 に濃硫酸処理したミカン搾汁残渣の吸着剤を用いて 0.2 mM の濃度の金(III)を含む様々な pH の塩化物水溶液から金(III)の吸着を行った場合の吸着百分率と吸着後の pH との関係を示す。pH $\sim$ 6 以下の低 pH の液からは定量的に吸着・回収されるが、それ以上の pH の液からは吸着されない。したがって本吸着剤はアルカリシアン溶液等の高 pH の液からの金の回収に使用することはできない。

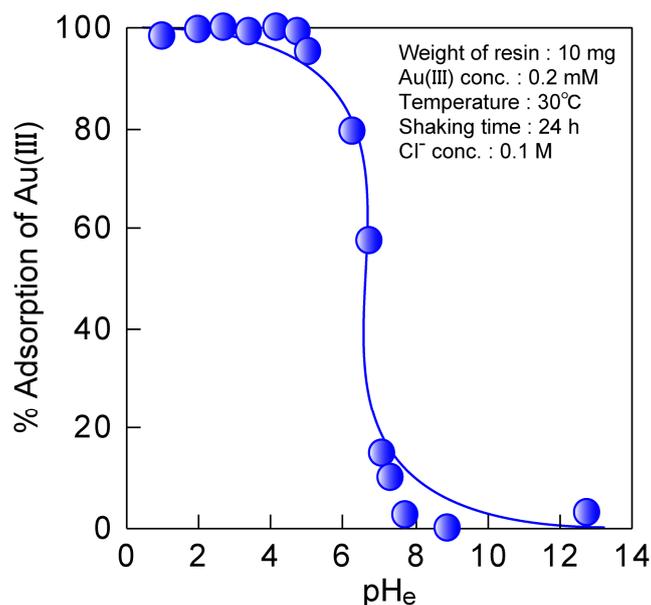


Fig. 2.4-7 Effect of pH on the adsorption of Au(III) from 0.1 M chloride solution on the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment using concentrated sulfuric acid.

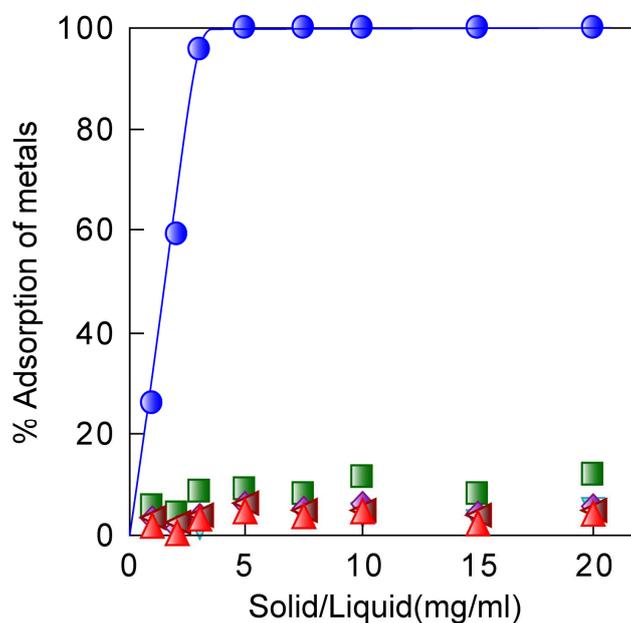


Fig. 2.4-8 % adsorptive recovery of metal ions at varying solid/liquid ratio from actual Cl<sub>2</sub>-HCl leach liquor of PCBs of spent mobile phones with the adsorption gel prepared from orange juice residue by the treatment using concentrated sulfuric acid. ● :Au(III), ▲ :Pt(IV), ■ :Pd(II), ▼:Ni(II), ◆:Cu(II), ◀:Fe(III)

Fig. 2.4-8 に後述する使用済み携帯電話基板の焼成物の塩素吹込み塩酸による浸出液（組成 (mg/L) : Cu(23.8), Zn(5.62), Ni(3.04), Fe(667), Au(331), Pd(121), Pt(743)) に対して、濃硫酸処理したミカン搾汁残渣の吸着剤を用いて吸着・回収を行った時の各金属イオンの吸着百分率と固液比の関係を示す。モデル液を使用して吸着実験を行った場合と同様に金 (III) のみが吸着され、他の金属の吸着は無視できる。

しかしながら同じ基板の焼成物を王水を用いて浸出した場合の浸出液からは金 (III) を含むどの金属の吸着も見られなかった。これは王水中の硝酸の強い酸化作用のため、本吸着剤の特異な還元作用が発現されなかったためと考えられる。

## 2. 5 綿の吸着剤 [16]

綿廃棄物は使用済み衣類や医療廃棄物等、バイオマス廃棄物中でも多くを占める。綿の主要成分は結晶性の高いセルロースであるが、先に述べた柿渋抽出物の場合と同様に濃硫酸による処理で金(III)イオンに対して優れた機能を発現する吸着剤の創生が期待できる。そこで Chiyoda (株) 製の純粋な脱脂綿の不織布コットンシーガルを用いて、先に述べた柿渋抽出物もの (CPTの調製) と同様に濃硫酸で処理を行うことにより吸着剤を調製した。

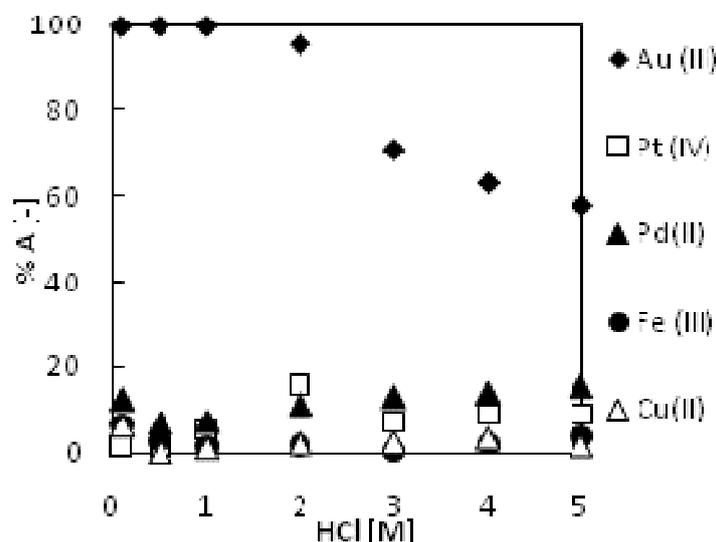


Fig. 2.5-1 Effect of HCl concentration on the % adsorption of various metal ions on the adsorbent prepared from cotton treated with concentrated sulfuric acid. Conditions: initial metal concentration = 0.2 mM, dry weight of the adsorbent = 10 mg, volume of test solution = 10 mL, shaking time = 24 h, temperature = 30 °C.

Fig.2.5-1 に本吸着剤による様々な金属イオンの吸着に及ぼす塩酸濃度の効果を示す。本吸着剤でも、先に述べた柿渋抽出物の *crude PT* や *CPT* において見られたようにパラジウム (II) や白金 (IV) の僅かな吸着は見られるが鉄や銅といった卑金属の吸着は見られない。これに対して金 (III) は塩酸濃度が 2 M 以下ではほぼ定量的に吸着されている。

Fig.2.5-2 に本吸着剤による 30 °C における金(III)の吸着等温線を示す。この場合も吸着等温線は Langmuir 型の吸着を示しており、吸着量が濃度によらず一定になった領域の吸着量の値より、本吸着剤の金に対する飽和吸着量は 6 mol/kg と求められた。これは吸着剤 1kg に対して 1.2 kg もの金が吸着したことを意味する。また Fig.2.5-3 には金(III)の吸着後の吸着剤の光学顕微鏡写真を示す。この系においても金の粒子の生成が見られ、これが上記の高い吸着量をもたらしたと考えられる。

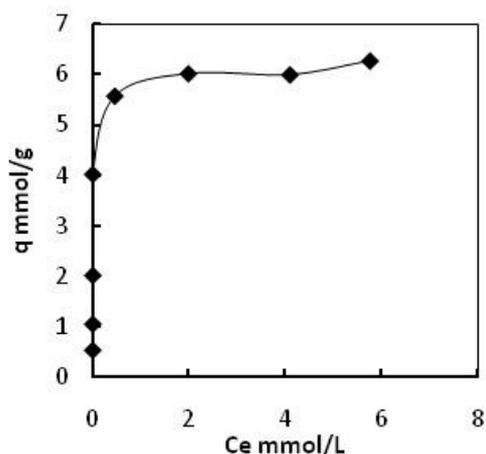


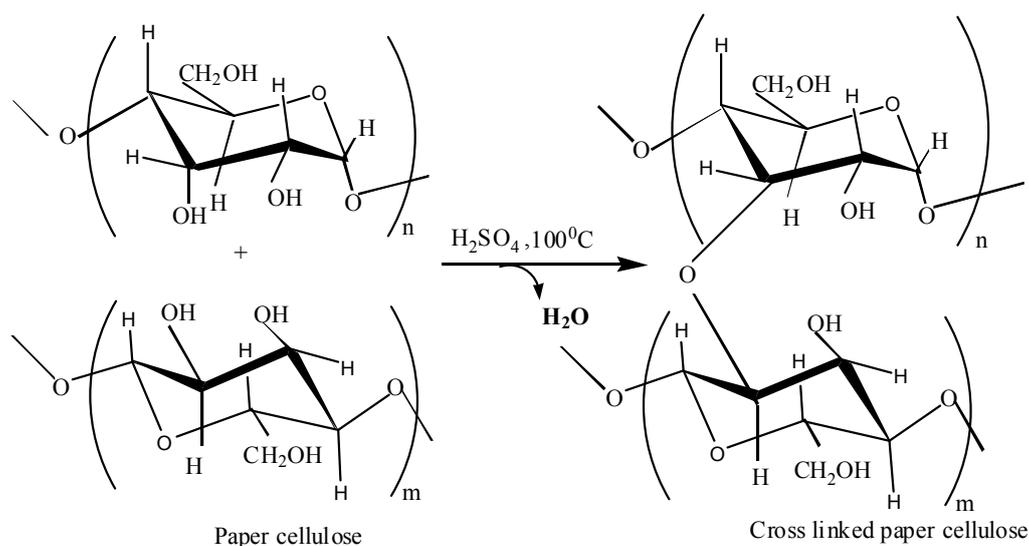
Fig.2.5-2 Adsorption isotherm of Au(III) on the adsorbent prepared from cotton treated with concentrated sulfuric acid from 0.1 M HCl. Conditions: dry weight of the adsorbent = 10 mg, volume of test solution = 10 mL, shaking time = 96 h, temperature = 30 °C.



Fig.2.5-3 Image of optical microscope photograph of the adsorbent prepared from cotton after the adsorption of Au(III).

## 2.6 紙の吸着剤 [15]

原料としては東洋濾紙（株）製の5C濾紙を使用した。細かく裁断した後、10 gを取り、50 mLの濃硫酸（96%）と共に100°Cで24時間加熱攪拌してScheme 5に示す脱水縮合反応により、紙の成分であるセルロースの水酸基間での架橋を行った。反応終了後、放冷し炭酸水素ナトリウムを用いて反応溶液を中和した。固体生成物を濾過して採取した後、蒸留水と温水により数回洗浄した。その後100°Cで乾燥し、篩分けにより75–100 μmのものを取り出して最終生成物とした。収率は73%であった。以後これをCPゲルと呼ぶ。



Scheme 2.6-1 Crosslinking reaction between hydroxyl groups of cellulose, the main component of filter paper.

0.1 ~ 5 M の濃度の塩酸中からの CP ゲルにより、様々な金属イオンを個別的に吸着した。その場合の吸着百分率と塩酸濃度との関係を Fig.2.6-1 に示す。

塩酸濃度が 4 M までの領域においては金(III)は定量的に吸着されているが、それ以上の濃度では吸着の減少が見られる。金(III)以外の金属イオンの吸着は僅かであり、本吸着剤が金(III)に対して非常に高い選択性を有していることが分かる。

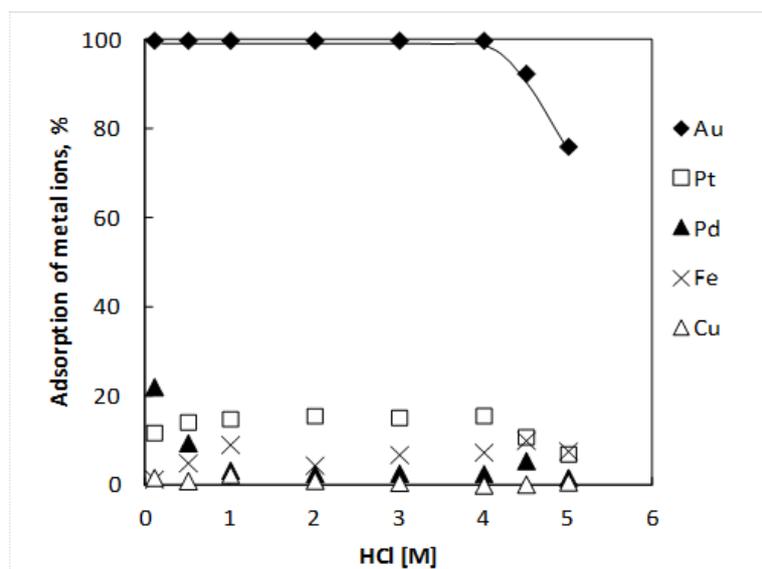


Fig. 2.6-1 Adsorption of various metals by cross linked paper gel at varying hydrochloric acid concentrations. *Conditions:* metal concentrations = 0.2 mM, volume of solution = 10 mL, weight of gel = 10 mg, shaking time = 24 h, temperature = 303 K

吸着速度を調べるために 30°C、35°C、40°C、および 50°Cにおいて金 (III) の吸着量の経時変化を測定した。その結果を Fig.2.6-2 に示す。

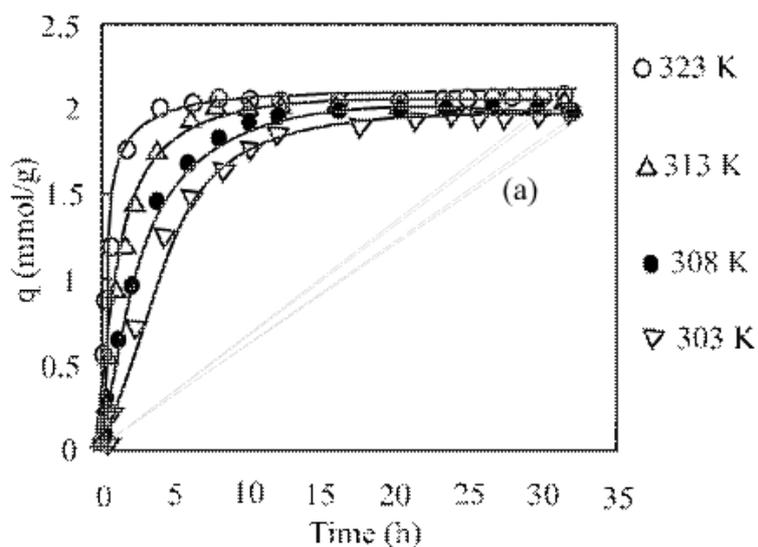


Fig. 2.6-2 Time variation of the amount of Au(III) adsorbed on CP gel at different temperature. *Conditions:* Volume of solution = 200 mL, weight of the dry gel added = 200 mg, concentration of Au (III) = 2 mM, HCl concentration = 0.1 M

Fig. 2.6-2 に示した吸着の経時変化に関連して、吸着初期における吸着中の水

溶液中の金濃度の経時変化を次式で示す擬 1 次反応の速度式（積分形）に従ってプロットした結果を Fig.2.6-3 に示す。

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i}\right) = -kt$$

ここで  $C_t$  と  $C_i$  はそれぞれ任意の時間(t)における濃度、および初濃度を示す。

いずれの温度においてもプロットは原点を通る直線に乗っており、吸着初期において本系の速度過程は擬 1 次反応によって表すことができることが分かる。これらの直線の勾配より各温度における擬 1 次速度定数を求め、これらについて次式で示される Arrhenius の式に従ってプロットした結果を Fig.2.6-4 に示す。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

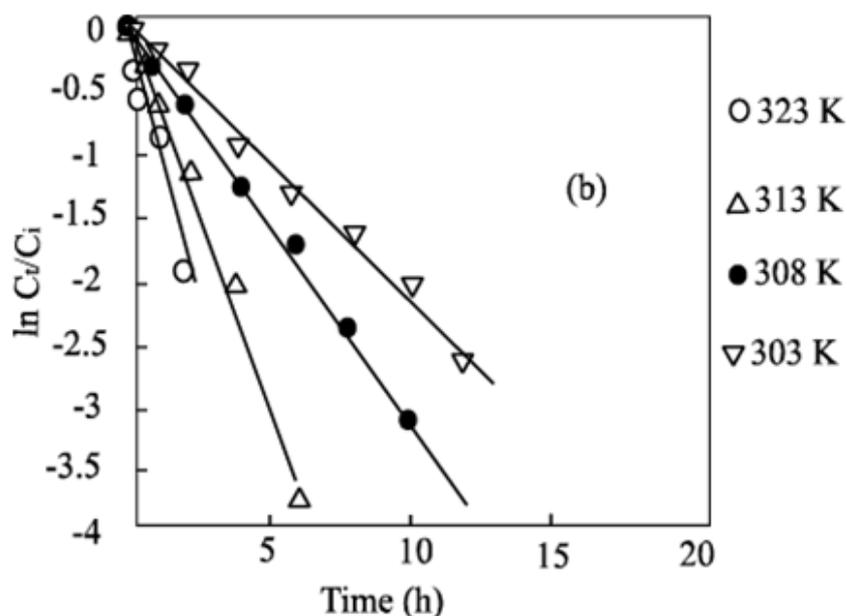


Fig. 2.6-3 Plot according to the pseudo-first order rate expression for the kinetic data shown in Fig. 2.6-2.

Arrhenius の式から予想されるようにプロットは右下がりの直線に乗っており、この直線の勾配よりこの系における活性化エネルギー、 $E_a$  を求めたところ 61.3 kJ/mol と求められた。

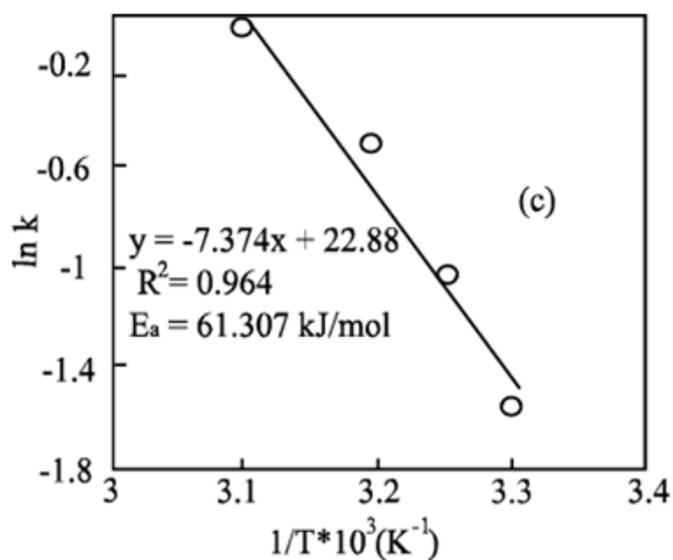


Fig. 2.6-4 Arrhenius plot for the pseudo-first order rate constant at different temperature.

吸着の経時変化の測定に並行して水溶液の酸化還元電位（ORP）の測定も行った。その結果を Fig.2.6-5 に示す。

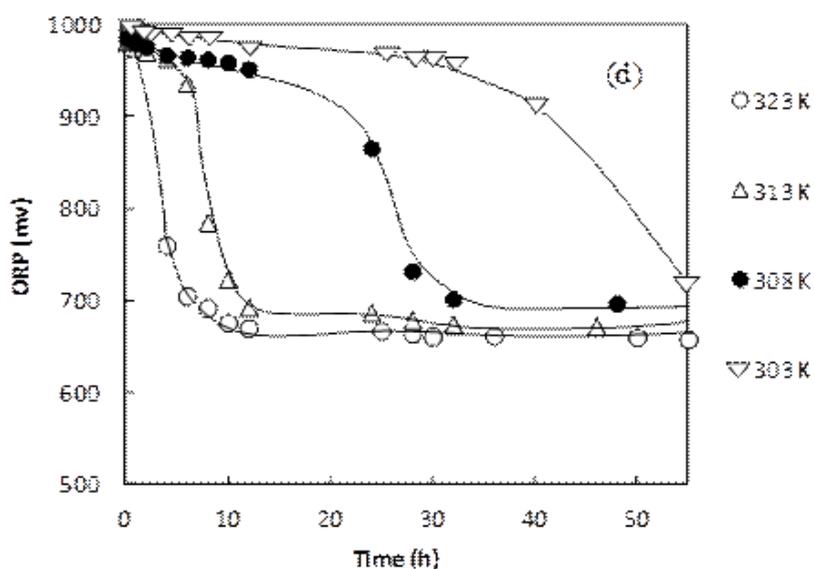


Fig.2.6-5 Time variation of ORP during the adsorption of Au(III) onto CP gel.

303 K においては ORP は緩やかに低下しているが、313 および 323 K においては急激に低下している。この結果は金（III）イオンの元素状の金への還元反応が本系において進行し、温度の上昇に伴い、その過程が加速されている。

ることを示している。

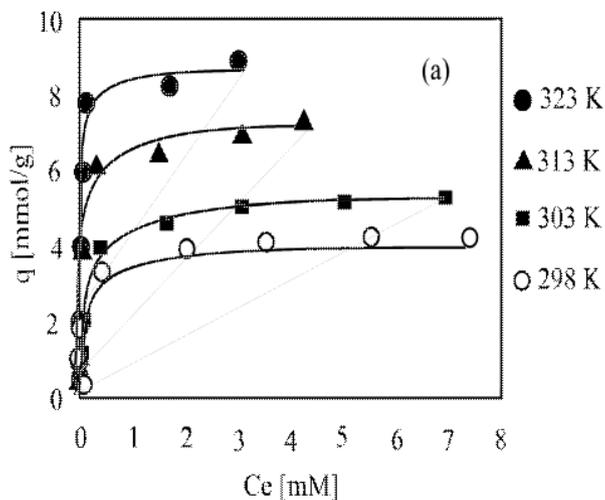


Fig. 2.6-6 Adsorption isotherms of Au(III) on CP gel at different temperature  
*Conditions:* dry weight of the gel = 10 mg, shaking time = 96 h, volume of the test solution = 10 mL, HCl concentration = 0.1 M

Fig.2.6-6 に様々な温度における CP ゲルへの金 (III) の吸着等温線を示す。この場合も低濃度領域においては吸着量は金 (III) 濃度と共に急激に増加し、高濃度領域ではある一定値に漸近するという Langmuir 型の吸着を示す。次式で示される Langmuir の式に従ってプロットした結果を Fig.2.6-7 に示す。プロットは式から予想されるように良好な直線関係となっている。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

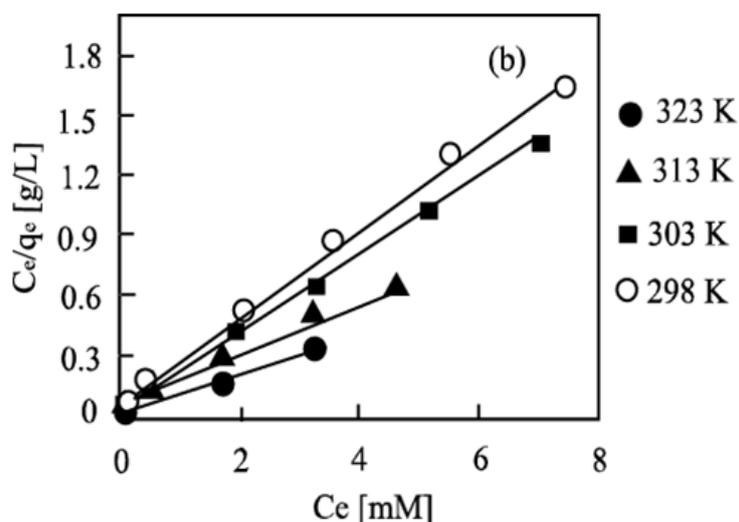


Fig. 2.6-7 Langmuir plot for the experimental data shown in Fig. 2.6-6.

Fig.2.6-7 の直線の勾配と縦軸との切片の値からこの系における飽和吸着量,  $Q_{max}$ , と吸着平衡定数,  $b$ , を各温度について求めた。その結果を Table 2.6-1 に示す。

Table 2.6-1 Thermodynamic parameters for the adsorption of Au(III) on CP gel

T (K)	b (L/mmol)	$Q_{max}$ (mmol/g)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/K mol)	$R^2$
298	11.05	4.52	-5.95	78.09	279	0.997
303	9.24	5.05	-5.65			0.997
313	27	7.41	-8.58			0.992
323	112	8.93	-12.67			0.998

Table 2.6-1 より  $Q_{max}$  の値は温度の上昇と共に増加しており、本吸着系が吸熱過程であることを示している。吸着平衡定数の値より次式に従って各温度における Gibbs の自由エネルギー変化の値を算出した。

$$\Delta G^0 = -RT \ln b$$

さらに次式の Van't Hoff の式に従って吸着平衡定数に対数値と絶対温度の逆数とをプロットすると Fig.2.6-8 に示す結果が得られた。

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

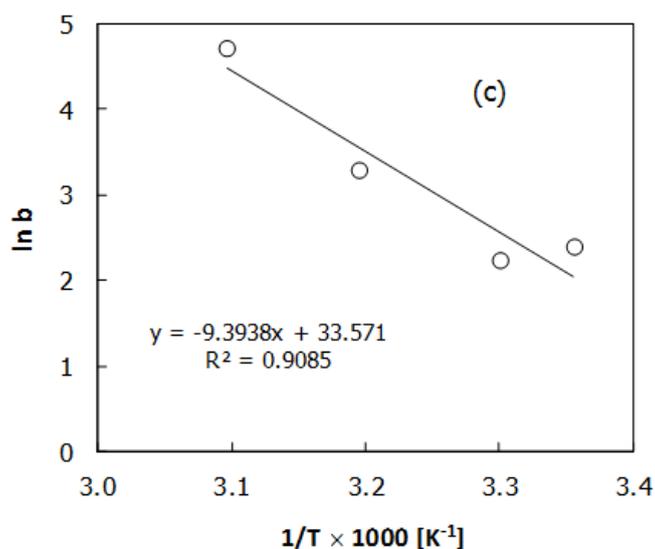


Fig. 2.6-8 Van't Hoff plot for the thermodynamic parameters listed in Table 2.6-1.

Fig.2.6-8 においてプロットは Van't Hoff の式から予想されるように右下がりの直線関係になっており、この直線の勾配と縦軸との切片の値よりこの吸着系におけるエンタルピー変化とエントロピー変化とが Table 2.6-1 に示すように算出された。

Fig.2.6-9 に金 (III) 吸着後の CP ゲルの X 線回折スペクトルの結果を示す。 $2\theta = 38.18, 44.28, 64.50$  および  $77.40$  において 4 本の鋭いピークが見られる。これらは結晶状の金粒子の存在を示しており、本系の吸着過程において元素状の金粒子が生成したことを示している。

また Fig.2.6-10 に金 (III) の吸着前後の CP ゲルの走査型電子顕微鏡写真を示す。吸着後には金の粒子の生成が分かる。

例えば  $0.5 \text{ mM}$  程度の低濃度の金溶液からの吸着においては、吸着開始後 24 時間後において液表面上に金の微粒子の浮遊が見られた。一方、高濃度の金溶液からの吸着では、96 時間後にはこれら金の微粒子が凝集し、Fig.2.6-11 に光学顕微鏡写真を示すように大きな金粒子の生成が見られた。

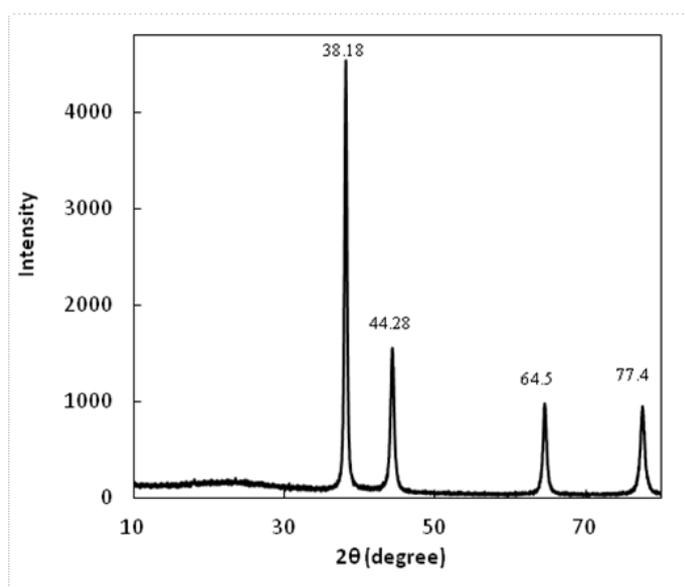


Fig. 2.6-9 X-ray diffraction patterns of Au-adsorbed paper gel.

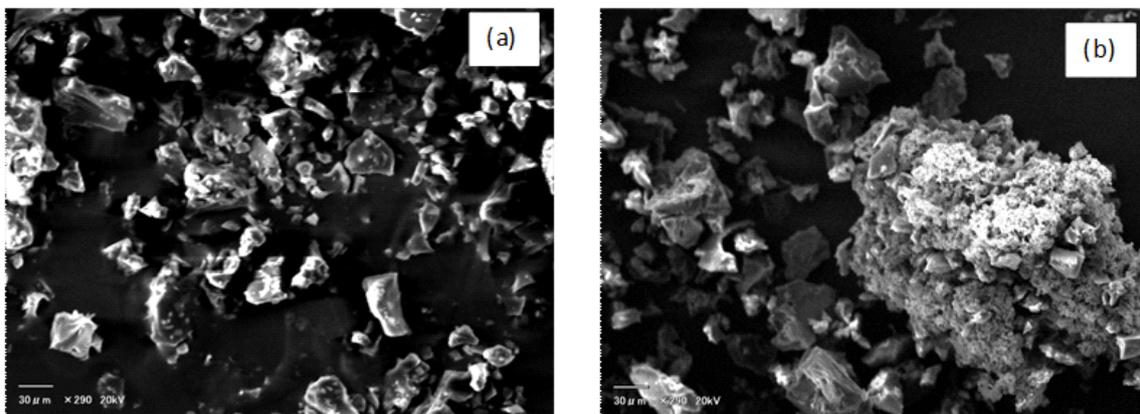


Fig. 2.6-10 SEM micrographs of CP gel (a) before and (b) after the adsorption of Au(III). 290 x magnification, Acceleration voltage = 20 kV, scale = 30 μm

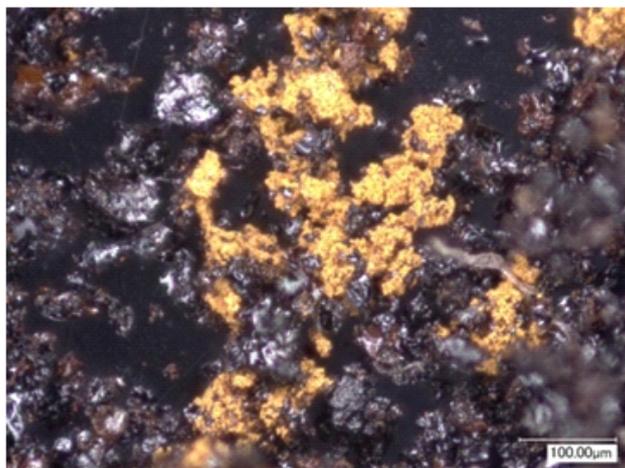


Fig. 2.6-11 Optical microscope photograph of gold loaded CP gel

Fig.2.6-12 に原料物質である濾紙、ならびに金 (III) 吸着前後の CP ゲルの FT/IR スペクトルを示す。原料物質(a)には  $3446\text{ cm}^{-1}$  付近において極大強度を有する吸収が見られる。これに相当する吸収は CP ゲルの(b)においては  $3417\text{ cm}^{-1}$  付近に見られるが、原料物質のものと比較するとブロードになっている。これは原料物質中の水酸基のいくつかが架橋反応により消費されたことを示している。原料物質における  $2913.91\text{ cm}^{-1}$  の強い吸収は C-H の伸縮振動によるものであり、 $1716\text{ cm}^{-1}$  付近の鋭いピークはカルボニル基の C=O 伸縮振動に起因するものである。 $1176\text{ cm}^{-1}$  を中心とするブロードな吸収はアルコール水酸基の C-O 伸縮振動、ならびに O-H 偏角振動に起因するものである。(b)の CP ゲルでは  $1215\text{ cm}^{-1}$  付近において新たなピークが見られる。これは C-O-C の結合の生成によるもので、水酸基間の脱水縮合が行われたことを示唆している。金 (III)

吸着後の(c)においては  $3417.24\text{ cm}^{-1}$  のブロードな吸収はさらにブロードになっている。これは吸着した金 (III) イオンと水酸基の酸素原子との間の配位結合の生成によるものである。すなわち金属イオンへの配位により O-H 結合は弱められ、吸収はより低波数側にシフトする。同様に  $1716\text{ cm}^{-1}$  の吸収強度は金 (III) の吸着後に大きくなっている。これは CP ゲルの水酸基が酸化され、カルボニル基が生成したことを示唆している。すなわち吸着した金 (III) イオンが還元され、水酸基が酸化されたことを示唆している。

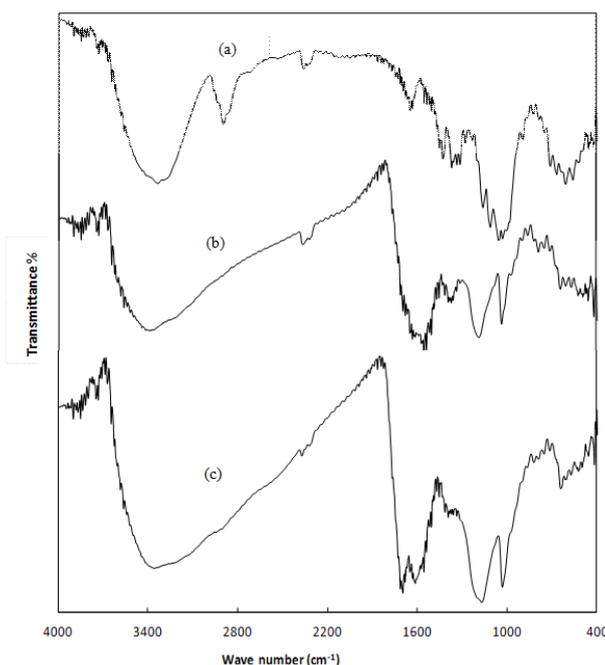
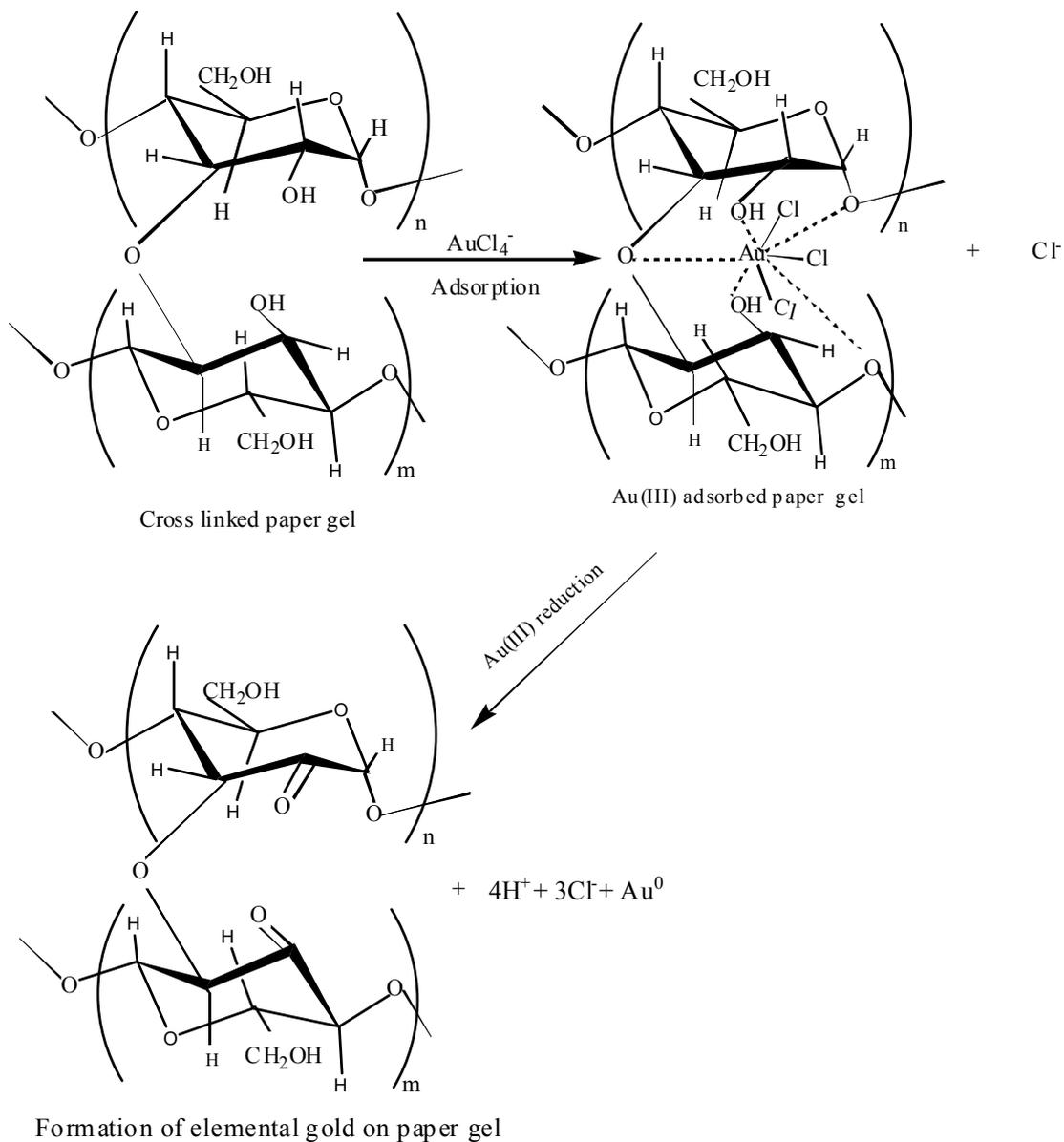


Fig. 2.6-12 FT/IR spectra of (a) crude paper, (b) CP gel before Au(III) adsorption and (c) that after Au(III) adsorption.

このような結果より本吸着系においては Scheme 2.6-2 に示すように紙の主成分であるセルロースの酸素原子に静電的な作用により吸着された金 (III) イオンが水酸基の還元作用により還元され、元素状の金が生成したと考えられる。



Scheme 2.6-2 Inferred adsorption-reduction mechanism for Au(III) using CP gel

上記のように濃硫酸を用いて処理した紙を用いることにより金が元素状の粒子の凝集物として回収できることが分かる。具体的な回収方法としては吸着-濾過した後の濾過物を焼却して回収することが最も簡単な方法として考えられる。Fig.2.6-13 に金を吸着した後の CP ゲルおよび未吸着の CP ゲルの TG 解析の結果を示す。いずれの場合も  $500^\circ\text{C}$  以下において CP ゲルは完全に消滅する。従って金を吸着した後に  $500^\circ\text{C}$  以上に加熱することにより金のみを回収することができる。このようにして回収した金粒子の写真を(c)に示す。

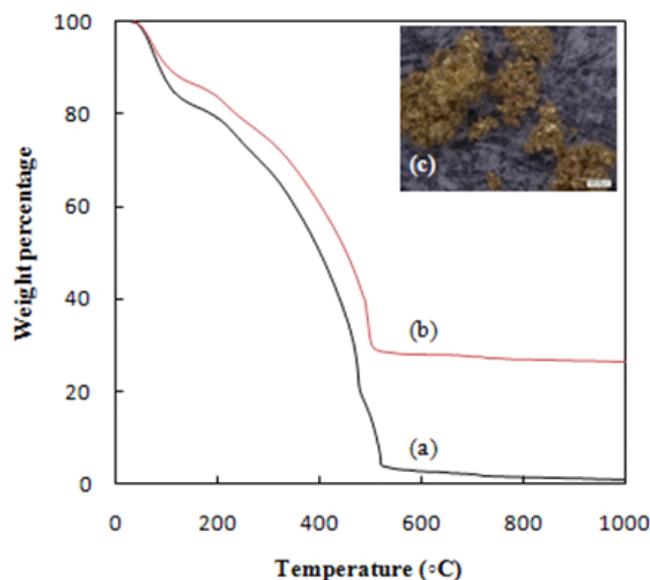


Fig. 2.6-13 Thermo-gravimetric analysis of cross linked paper gel. (a) before gold loading, (b) after gold loading and (c) recovered gold after incineration.

## 2. 7 様々な多糖類の吸着剤

上記の紙の吸着剤においては紙の主成分であるセルロースが金の吸着に大きな役割を果たした。Scheme 2.6-2 の吸着メカニズムに従えばセルロース以外の他の多糖類においても同様なメカニズムにより金が吸着し、回収できると考えられる。そこで純粋のセルロースの他、デキストラン、ペクチン酸、アルギン酸といった様々な多糖類による金の回収について研究した。

原料物質のセルロースとしては Merck 製の薄層クロマトグラフィー用の結晶性セルロース粉末を用いた。デキストランとしては *Leuconostoc mesenteroides* より生成される平均分子量が約 2,000,000 の strain No. B-512 (Sigma Aldrich 製) を使用した。アルギン酸およびペクチン酸としてはそれぞれ Sigma Aldrich およびナカライ化学製のアルギン酸ナトリウム 500cps およびポリガラクトロン酸を使用した。

例えばセルロースゲルの調製においては、CP ゲルの場合と同様に 10 g のセルロース粉末を 50 mL の濃硫酸と共に 100°C で 24 時間加熱、攪拌することにより脱水架橋した。室温まで放冷した後、反応混合物は炭酸水素ナトリウムを用いて中和し、蒸留水で液が中性になるまで数回洗浄した。得られた黒色の物質は 70°C で 24 時間かけて乾燥した後粉碎し、75~100  $\mu$  m の粒径の粉末を得た。以後これを CLC ゲルと略称する。他の吸着剤も同様に調製した。デキストラン、アルギン酸、およびペクチン酸の吸着剤をそれぞれ CLD, CLAA および CLPA と以後略称する。

CPゲルに関しては濃硫酸による処理前後でのX線回折の解析を行うことにより、次式で定義される結晶化度 CrI の変化を観察した。

$$\text{CrI} = (I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002} \times 100$$

ここで  $I_{002}$  は  $2\theta = 22.5^\circ$  におけるピークの強度であり、 $I_{\text{am}}$  は  $2\theta = 18^\circ$  におけるアモルファス状態に相当する極小強度である。

Fig.2.7-1 に原料のセルロース粉末と CLC ゲルの X 線回折パターンを示す。CrI の値は原料の粉末セルロースと CLC ゲルでそれぞれ 83% および 31% であった。濃硫酸による処理によりセルロースの結晶構造が大きく破壊され、アモルファスな状態になったことが分かる。

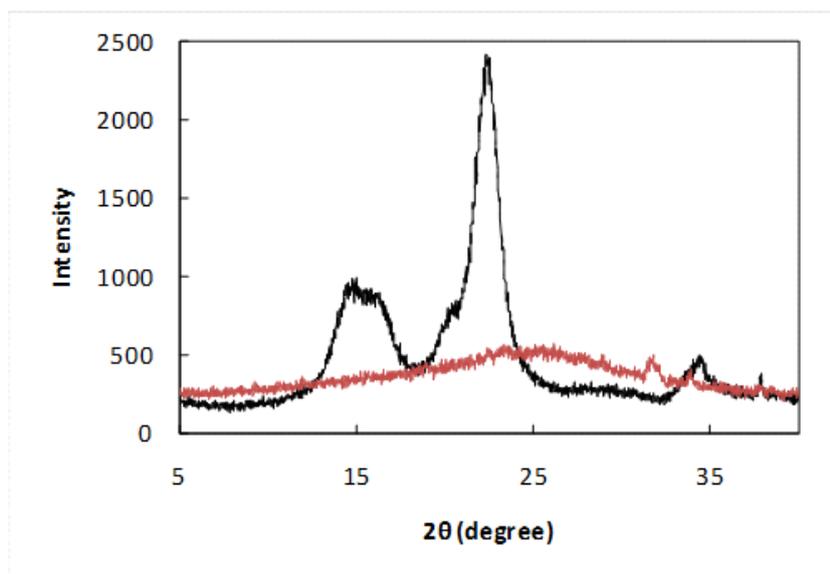


Fig. 2.7-1 X-ray diffraction pattern of cellulose (multiple peaks) and amorphous cellulose (single smooth peak) generated with concentrated sulfuric acid (95%). X-axis: Bragg angle ( $2\theta$ ).  $I_{002}$  represents the maximum intensity at  $2\theta = 22.5^\circ$ .  $I_{\text{am}}$  shows the minimum intensity at  $2\theta = 18^\circ$  used to calculate crystallinity in the peak height method.

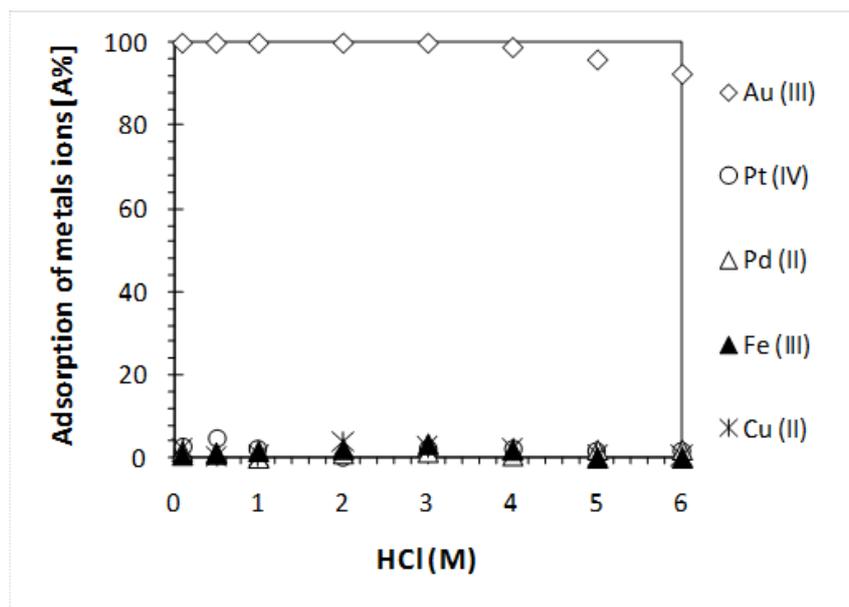


Fig. 2.7-2 Effect of hydrochloric acid concentration on the % adsorption of various metal ions by CLC gel. *Conditions:* volume of solution = 10 cm<sup>3</sup>, concentration of metals = 0.1 mM, dry weight of gel = 10 mg, shaking time = 48 h, temp. = 303 K

Fig.2.7-2 に様々な金属イオンの CLC ゲルへの吸着に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。この場合も金 (III) のみが定量的に吸着され、他の金属イオンの吸着は見られない。CLD,CLAA および CLPA についても同様の結果が観察された。

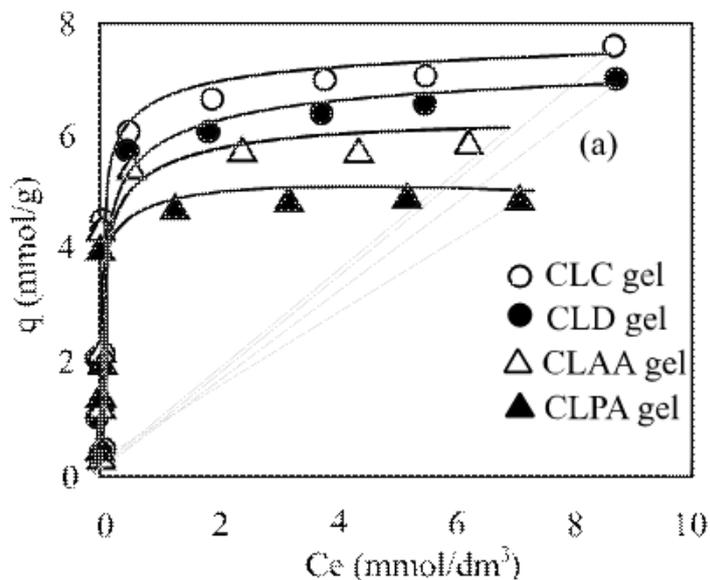


Fig.2.7-3 Adsorption isotherms of Au(III) on CLC, CLD, CLAA and CLPA gels. *Conditions:* volume of the solution = 10 cm<sup>3</sup>, weight the dried gel added = 10 mg, shaking time = 150 h, HCl = 0.1 M

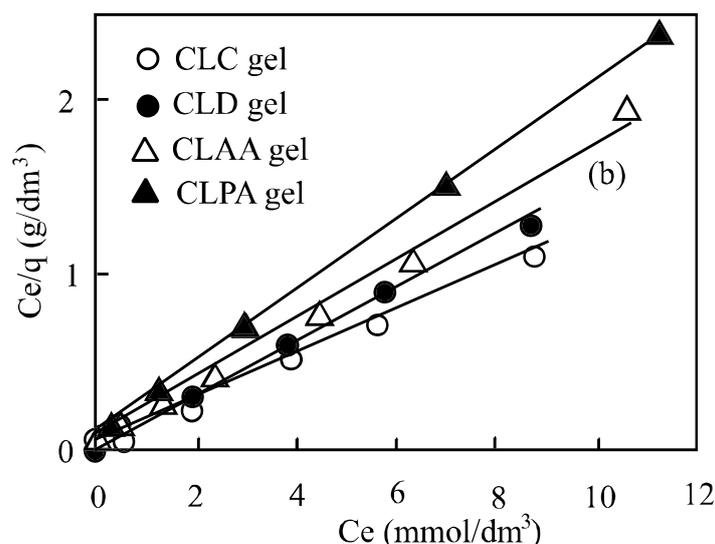


Fig.2.7-4 Langmuir plots for the adsorption isotherms shown in Fig. 2.7-3.

Fig.2.7-3 に 30°Cにおける各吸着剤による金 (III) の吸着等温線を示す。いずれの場合も低濃度領域においては吸着量は濃度と共に増加し、高濃度領域においては一定値に漸近するという Langmuir 型の吸着を示す。そこで各吸着剤について次式の Langmuir の吸着等温式に従ってプロットした結果を Fig.2.7-4 に示す。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

いずれの吸着剤の場合もプロットは式から予想されるように良好な直線関係になっており、これらの直線の勾配と縦軸との切片の値より飽和吸着量  $Q_{max}$  と吸着平衡定数  $b$  の値を求めた。それらを Table 2.7-1 に示す。

Table 2.7-1 Langmuir isotherm parameters for Au(III) on various crosslinked polysaccharides

Adsorbent	$Q_{max}$ [mmol/g]	$b$ [L/mmol]	$R^2$
CLC	7.57	7.03	0.994
CLD	7.20	10.36	0.996
CLAA	5.64	27.86	0.998
CLPA	4.80	52.05	0.999

Table 2.7-1 より飽和吸着量  $Q_{max}$  の値の序列は CLC>CLD>CLAA>CLPA の

順である。以後の研究は飽和吸着量の値が最も大きかった CLC についてのみ行った。

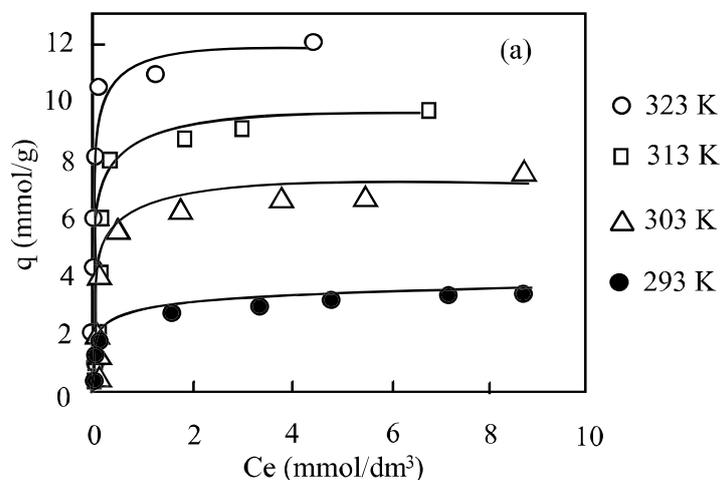


Fig. 2.7-5 Effect of temperature on the adsorption isotherm of Au(III) on CLC gel.  
 Conditions: dry weight of the gel = 10 mg, shaking time = 150 h, volume of test solution = 10 mL, HCl = 0.1 M

Fig.2.7-5 に CLC ゲルに対する様々な温度における金 (III) の吸着等温線を示す。温度の上昇に伴い吸着量も大幅に増大する。Langmuir の吸着等温式に基づくプロットを Fig.2.7-6 に示す。

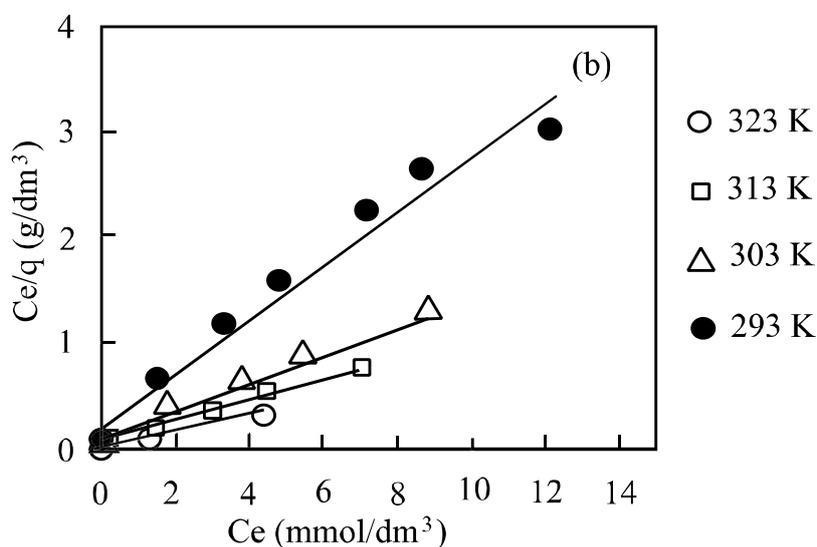


Fig. 2.7-6 Langmuir plot for the adsorption isotherms shown in Fig. 2.7-5.

図中の直線の勾配と縦軸との切片より求めた飽和吸着量  $Q_{\max}$  と吸着平衡定数  $b$  の値を Table 2.7-2 に示す。

Table 2.7-2 Thermodynamic parameters for Au(III) adsorption on CLC gel

Temp. [K]	Q <sub>max</sub> [L/mmol]	b [mmol/g]	ΔG <sup>0</sup> [kJ/mol]	ΔH <sup>0</sup> [kJ/mol]	ΔS <sup>0</sup> [J/K mol]	R <sup>2</sup>
293	3.89	1.66	-1.231	102	353	0.936
303	7.58	7.33	-5.02			0.994
313	9.62	26	-8.48			0.999
323	12.20	82	-11.8			0.999

各温度における吸着平衡定数 b の値より、各温度における Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG<sup>0</sup> の値を次式より求めた。

$$\Delta G^0 = -RT \ln b$$

さらに次式で示される Van't Hoff の式に基づく温度と b の関係のプロットを Fig. 2.7-7 に示す。

$$\ln b = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$$

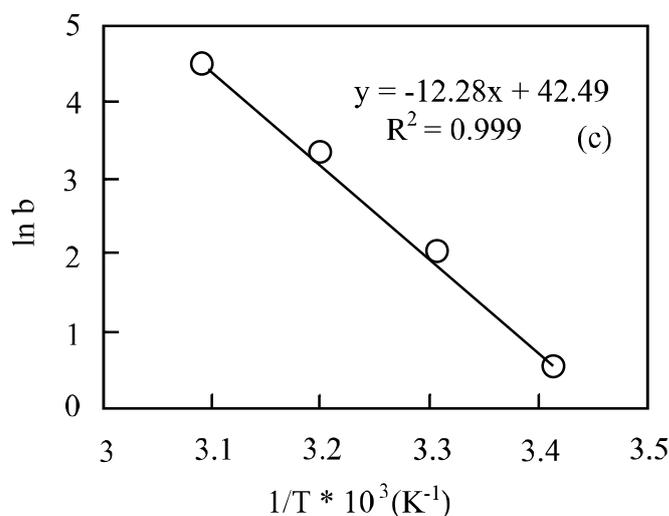


Fig. 2.7-7 Van't Hoff plot for the relationship between adsorption equilibrium constant, b, and absolute temperature.

Fig.2.7-8 に本吸着系における溶液中の金(III)濃度の径時変化を次式で示される擬 1 次反応の速度式に基づいてプロットした結果を示す。

$$\ln C_t/C_i = -k t$$

ここで C<sub>t</sub> と C<sub>i</sub> はそれぞれ時間 t における金濃度、および金の初濃度である。

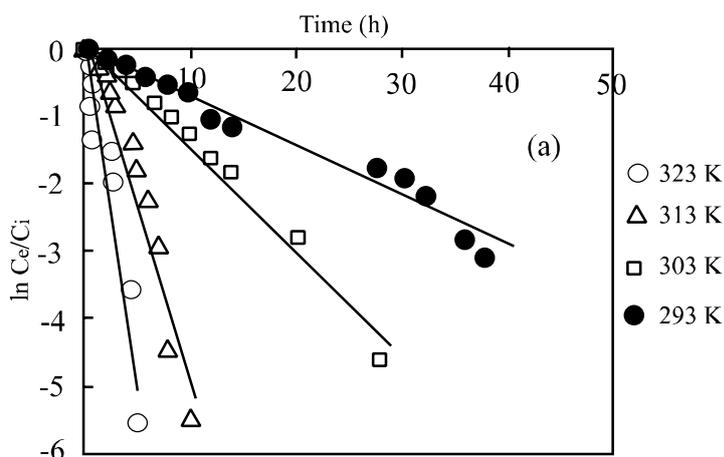


Fig. 2.7-8 Pseudo first order plot for the adsorption rate of Au(III) at different temperature. *Conditions:* Weight of the dry gel added = 200 mg, volume of the solution = 200 cm<sup>3</sup>, concentration of Au(III) = 2 mM, HCl concentration = 0.1 mol/dm<sup>3</sup>

プロットは原点を通る直線に良く乗っている。これらの直線の勾配より各温度における擬 1 次反応速度定数  $k$  を求めた。次式で示される Arrhenius の式に基づく擬 1 次反応速度定数  $k$  と絶対温度の逆数との関係を Fig.2.7-9 に示す。

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

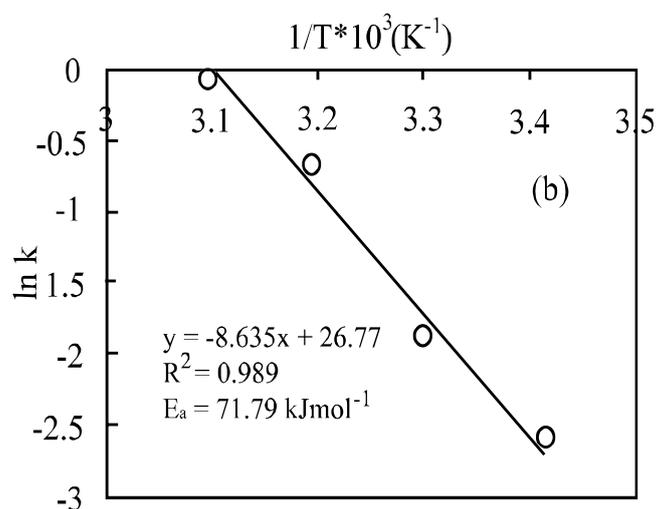
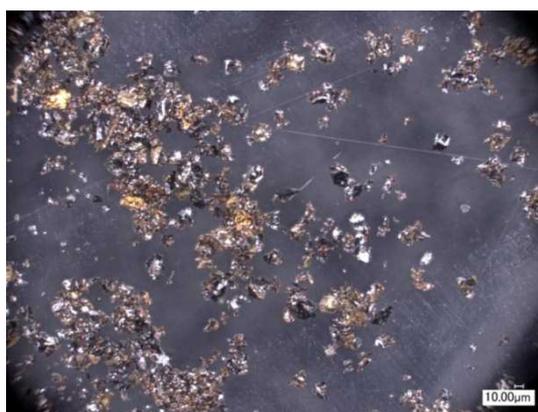


Fig. 2.7-9 Arrhenius plot for pseudo-first order rate constant for the adsorption of Au(III) on CLC gel.

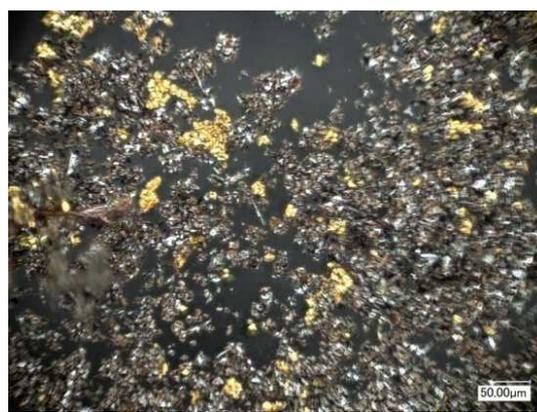
プロットは Arrhenius の式から予想されるように良好な直線関係となっている。この直線の勾配より本吸着系における活性化エネルギーを求めると 71.8

kJ/mol と求められた。

4種の吸着剤について金(III)吸着後の光学顕微鏡写真を Fig.2.7-10 に示す。いずれの場合も元素状の金の粒子の凝集体の生成が確認された。また金(III)吸着後の X 線回折の解析結果からも紙の吸着剤の場合と同様に元素状の金に特徴的な4本の鋭いピークが観察された。



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2.7-10 Optical microscope photograph of gold loaded (a) CLC (b) CLD (c) CAA and (d) CPA gels.

CLA ゲルについて原料の結晶性セルローズ、金(III)吸着前後の CLC ゲルの FT/IR スペクトルを Fig.2.7-11 に示す。同様なスペクトルがデキストラン、アルギン酸、およびペクチン酸についても観察された。原料のセルローズ(a)では  $3450\text{ cm}^{-1}$  を中心としてブロードな吸収は O-H の伸縮振動に、 $3050\text{ cm}^{-1}$  の鋭い吸収は C-H の伸縮振動に帰属するものである。また  $1720\text{ cm}^{-1}$  における別の

鋭い吸収は C=O の伸縮振動に、1100  $\text{cm}^{-1}$  を中心とするブロードな吸収はアルコール性水酸基の C-O 伸縮振動、O-H 偏角振動に帰属するものである。CLC ゲルのスペクトル(b)において 1780  $\text{cm}^{-1}$  および 1690  $\text{cm}^{-1}$  に見られる吸収はカルボニル基の伸縮振動に帰属するものである。1200  $\text{cm}^{-1}$  に新たに見られる吸収は C-O-C の伸縮振動に帰属するもので、濃硫酸処理による脱水縮合反応の結果生成したものであり、架橋が生成したことを表している。

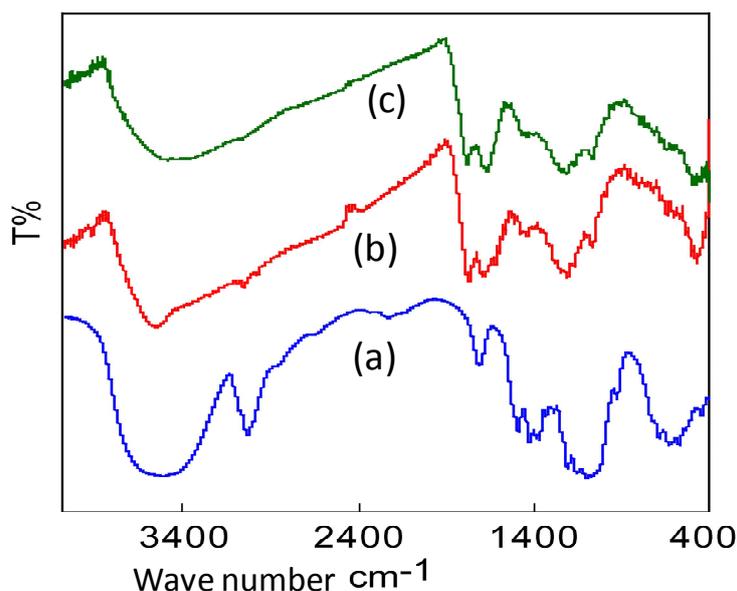


Fig. 2.7-11 FT/IR spectra of (a) crude cellulose, (b) CLC gel and (c) gold loaded CLC gel

金 (III) 吸着後のスペクトル(c)において水酸基に帰属する吸収は弱くなり 3410  $\text{cm}^{-1}$  付近の低波数側にシフトしている。これは水酸基に金属イオンが配位したことを示唆するものである。さらに C=O の伸縮振動に帰属する 1690  $\text{cm}^{-1}$  における吸収の強度は金 (III) の吸着後強くなっている。同様の傾向は他の 3 種の吸着剤についても観察された。

このような FT/IR の観察の結果より、本系における吸着は紙の吸着剤の場合と同様に Scheme 2.6-2 に示されるメカニズムで進行していると考えられる。

## 2. 8 放射線グラフト法による綿廃棄物への様々なアミン系官能基の固定化によるパラジウムの吸着剤の開発

### 2. 8. 1 放射線グラフト法に関する予備実験

放射線グラフト法は様々な高分子母体への様々な官能基の高密度な固定化を可能にする方法として注目されてきた。本研究においては、この方法により最

初リグノフェノールの高分子母体にグラフトすることを試みたが、グラフトすることはできなかった。この原因としてはリグノフェノールの高分子母体がアモルファスであるためと考えられた。そこで結晶性の高いセルロースである綿を高分子母体とすることを考えた。

綿廃棄物は衣料廃棄物、医療廃棄物等の形で大量に存在しているが、平成 21 年度は化粧品の綿を対象にして予備実験を行った。



Fig. 2.8-1 Concept of the immobilization of functional group of dimethylamine by means of irradiation grafting method

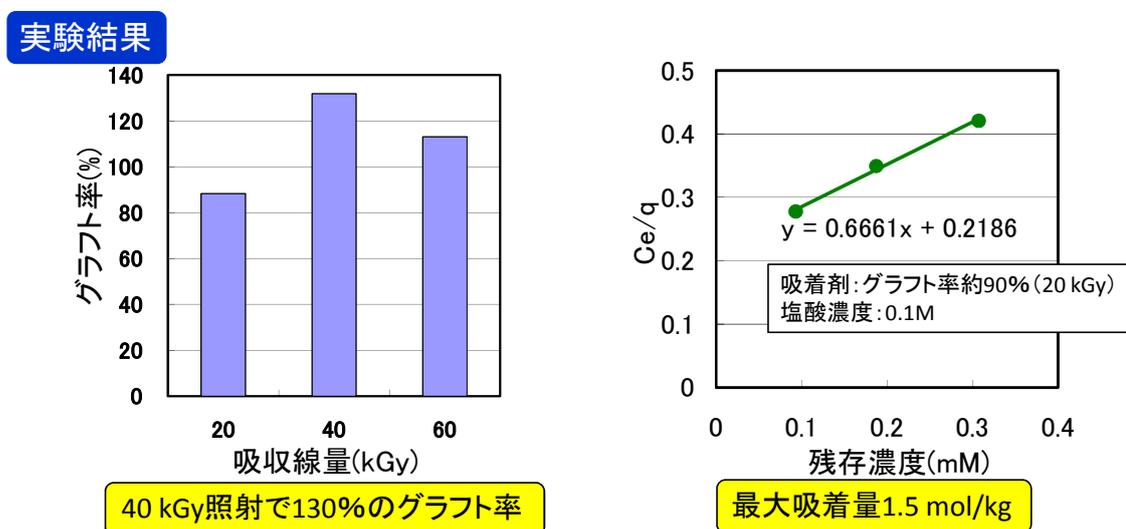


Fig. 2.8-2 % grafting on cotton (left) and Langmuir plot of the adsorption of palladium(II) (right).

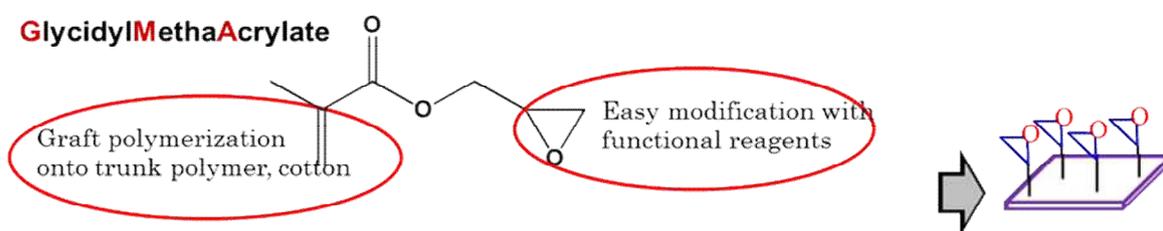
Fig.2.8-1 に放射線グラフト法によるジメチルアミンの官能基の固定化方法の概略図を示す。また Fig.2.8-2 にグラフト率とパラジウムの吸着を示す。綿に対してはグラフトによる官能基の固定化が効率的に行われたことにより、パラジ

ウムに対しての高い飽和吸着量が得られた。

## 2. 8. 2 放射線グラフト法による綿の吸着剤の開発

予備実験の結果、綿に対して放射線グラフト法による官能基の固定化が効果的に行われることが実証されたので、引き続き詳細な研究を行った。

グラフト重合は、高い官能基修飾を得られる有効な手段であり、高い選択性と吸着率を有する吸着剤を合成することが可能である。しかし、既存の化学的手法による修飾では、多量の溶媒使用、開始剤・停止剤の必要性、グラフト剤の単独重合などの課題が存在する。一方、放射線グラフト重合は、電子線またはガンマ線を基材に照射してラジカルを生成させた後、モノマーと混合するため、単独重合が起こりにくい特徴を有する。



Scheme 2.8-1 Graft modification of GMA offers the inclusion of plenty of active epoxy group onto the trunk material surface.

反応性に富む二重結合とエポキシ基を有するタクリル酸グリシジル(GMA)は、有望なグラフト重合剤であり、近年この GMA の綿基材へのグラフト重合に関する研究が多く報告されている。この重合反応における主要なパラメータは以下のとおりである。

1. GMA 溶媒
2. GMA 濃度
3. グラフト重合速度
4. 必要線量

放射線グラフト重合では、酸素によるラジカルの失活を抑制するため、綿試料を真空パック容器にいれた後、ドライアイスで冷却しながら電子線を照射する。照射後真空下でモノマーを添加し、温調しながらグラフト重合させる。1時間程度反応させた後、試料を水で洗浄すると、GMA がグラフト重合された綿試料が得られる。

吸着剤の具体的な合成は以下のとおりである。すなわち、真空用ビニール袋に市販の綿約 0.3 g を入れて、電子線照射用真空試料作成器にて真空パックし、電子線照射試料とした。照射により綿に生成するラジカルの失活を抑えるため、

電子線照射中は試料をドライアイス上に静置した。この試料をコンベアに載せ、コンベアスピード 2.6 m/min の速度で電子線加速器の照射窓下部を通過させ、鉛直方向に電子線を照射した。照射は加速電圧 2 MV 電流 3 mA の条件で 10 kGy/回とし、試料とドライアイスを搭載したコンベアを照射ゾーンに往復させることにより、上部から試料へ 10~50 kGy の吸収線量（電子線が試料に与えるエネルギー）を与えた。照射約 30 分後に試料を真空パックから素早く取り出して洗浄瓶に入れ、これを真空状態（真空度約 200 Pa）でメタクリル酸グリシジル(GMA)を含む溶媒 100 g と接触させた。試料を含む洗浄瓶は真空を保持した状態で真空ラインから取り外し、40 度に温調したウォーターバスにて一定時間静置した後、乾燥させて重量測定し、グラフト率を求めた。また、GMA グラフト後の試料への官能基導入量は、官能基修飾後の重量により評価した。

(1) 綿基材への GMA グラフト  
(GMA 溶媒の最適化)

GMA 溶媒が、綿基材への GMA グラフト率に与える影響について調べた。GMA は水に難溶性であるため、溶媒には通常有機溶媒あるいは数%の界面活性剤を含む水溶液が用いられるが、本研究では、DMSO、水、界面活性剤(Tween-20)、及び杉の精油を用いてグラフト率を比較した。杉精油については、水に杉精油を抽出した後ガンマ線を 10 kGy 照射したものをを用いた。結果を Fig.2.8-3 に示す。

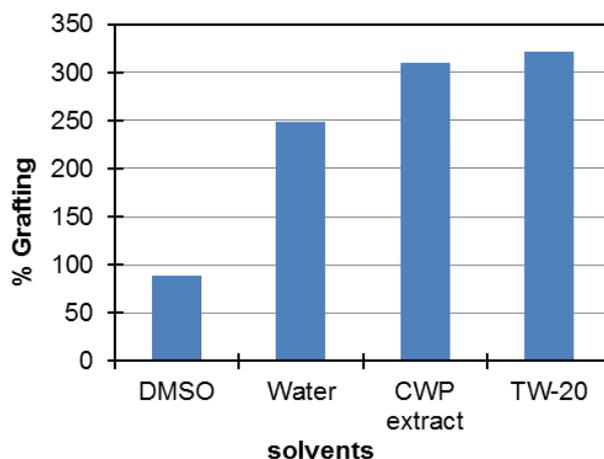


Fig. 2.8-3 Variation of degree of grafting with the type of solvent used.  
Conditions: EB dose: 20 kGy, 40 °C, 2 h, 2% GMA in: DMSO only, water only, 50 ppm TC CWP-extract in water, and 0.5 wt% TW-20 in water, respectively.

Fig.2.8-3 の結果からもわかるように、水を GMA に分散させてグラフト重合させた系のほうが、有機溶媒の DMSO を用いた場合より高いグラフト率が得られた。また、疎水性の GMA を界面活性剤である Tween20 や杉の精油に分散させた系においては、300%を超えるグラフト率が得られた。以上の結果を受けて、

低環境負荷の杉精油 50 ppmC(炭素換算濃度)を GMA 溶媒として選定した。

(GMA濃度の最適化)

GMA の濃度についても最適化を行った。実験では GMA 濃度を 1-5%、その他のパラメータ (吸収線量、反応時間、反応温度) を一定としてグラフト率を比較した。結果を Fig.2.8-4 に示す。

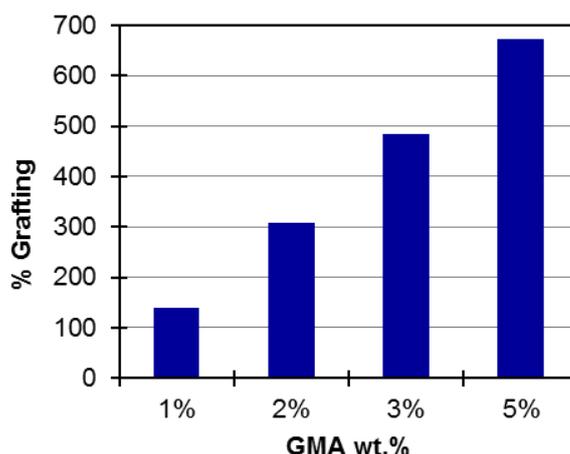


Fig.2.8-4 Variation of degree of grafting with the % of GMA.  
Conditions: EB dose = 20 kGy, 2 h, 40 °C.

グラフト率は GMA 濃度に比例して増加し、GMA 濃度 5%では 600%を超える高いグラフト率が得られたが、過度にグラフト率が高い試料、すなわち 300%超のグラフト率が得られた綿基材は脆弱で取扱いが困難であることが分かった。このため、200~300%程度のグラフト率が得られた「GMA 濃度 2%」を最適な条件とした。

(反応時間の最適化)

綿基材への GMA グラフト率約 300%に必要な反応時間を調べるため、GMA 溶媒と照射された綿基材との反応時間を 30 から 120 分の範囲で変化させた。この実験では、2%GMA を含む杉精油 50 ppmC 水溶液に 20 kGy の電子線を照射した一定の重量の綿基材を投入し、反応温度を 40°C とした。得られた結果を Fig.28 に示す。反応時間の増加とともにグラフト率が増加し、60 分及び 120 分の反応時間で、それぞれ 250%及び 300%のグラフト率が得られた。

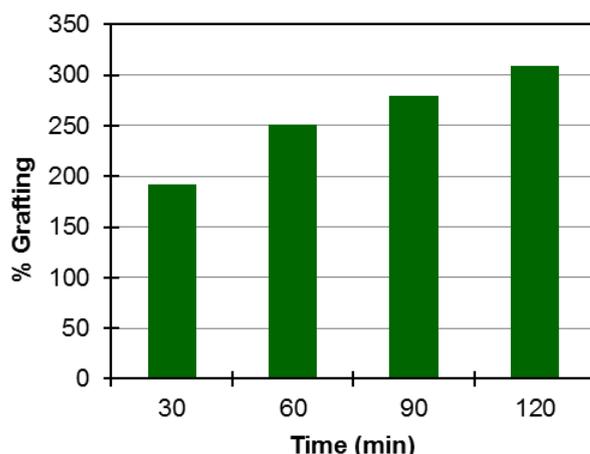


Fig. 2.8-5 Variation of degree of grafting with the contact time.  
Conditions: EB dose = 20 kGy, 2% GMA in 50 ppm TC CWP extract, 40°C.

(吸収線量の最適化)

GMA 濃度 2%、反応時間 60 分、反応温度 40 度の条件で、吸収線量の最適化を行った。結果を Fig.2.8-6 に示す。吸収線量 10 kGy で 200%超、20 kGy で 250%のグラフト率が得られたが、その後はやや減少する傾向が見られた。このことから最適な吸収線量は 20 kGy と判断した。

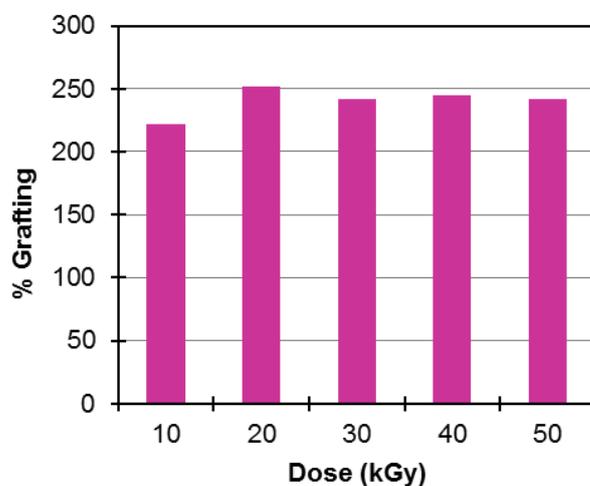


Fig. 2.8-6 Dependence of grafting on the irradiation dose.  
Condition: 2 % wt GMA, 1 h, 40 °C.

以上の結果から、綿に GMA をグラフト重合させる最適な条件は、杉精油 50 ppmC、GMA 濃度 2%、吸収線量 20 kGy、反応温度 40 度、反応時間 60 分であることがわかった。

(GMA グラフト綿の分析)

GMA が確実に綿基材にグラフトされているかを観察するため、最適条件で得

られた綿試料を FTIR で調べた。結果を Fig.2.8-7 に示す。GMA の C=O 基及びエポキシ基に帰属するピークが観察されたことから、綿基材に確実に GMA がグラフト重合していることがわかった。このことは、綿基材の電子顕微鏡写真 (Fig.2.8-8) で、グラフト重合後の綿繊維の直径が重合前と比べ大きくなっていることから確認できる。

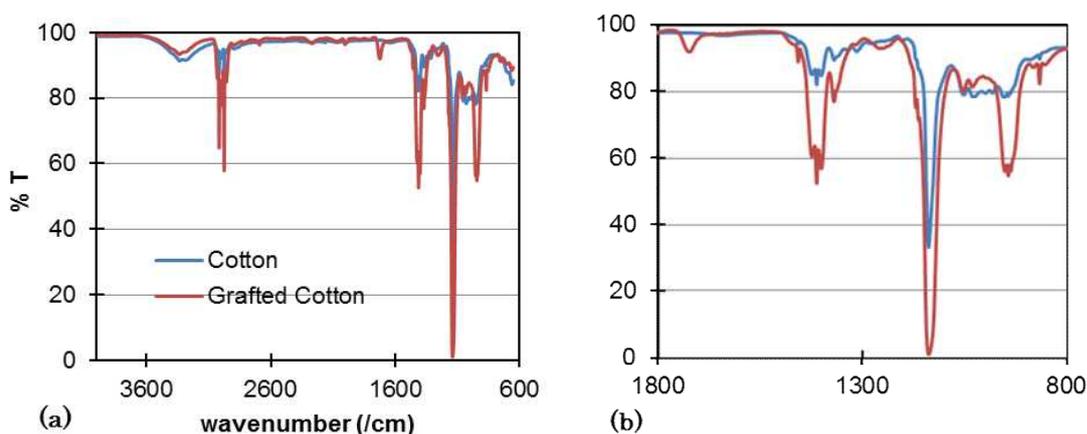


Fig. 2.8-7 FT-IR spectra of cotton and GMA-grafted cotton which show the inclusion of plenty of C=O and epoxy groups [(b) expansion of 800 to 1800 region of (a)].

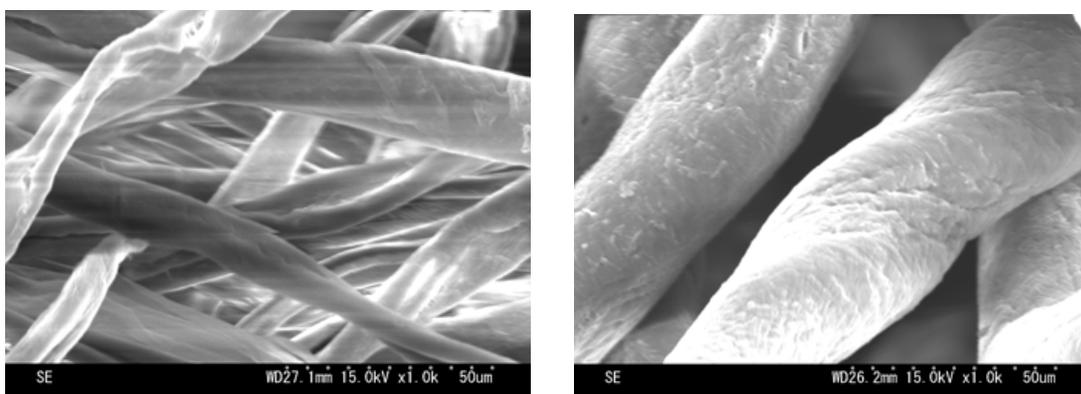


Fig. 2.8-8 SEM images of (a) cotton and (b) GMA grafted cotton at 1000x magnification.

## (2) GMA グラフト綿への官能基修飾

最適条件で得られた GMA グラフト綿に、代表的な官能基エチレンジアミンを修飾してグラフト率がエチレンジアミンの修飾率に与える影響を調べた。さらにエチレンジアミンの他、1級アミン、3級アミン、4級アミン、ならびにジチオカーバメートの官能基を修飾したものも合成した。

(グラフト率と修飾率)

グラフト率の異なる綿試料にエチレンジアミンを修飾し、その修飾率を比較

した。グラフト率 660%、530%、240%の試料で得られた結果を Fig.2.8-9 に示す。興味深いことに、グラフト率が大きく異なるにもかかわらず、エチレンジアミンの修飾率は 30-40%であった。高いグラフト率が、必ずしも基材への十分な官能基導入に必須な条件でないことが分かった。

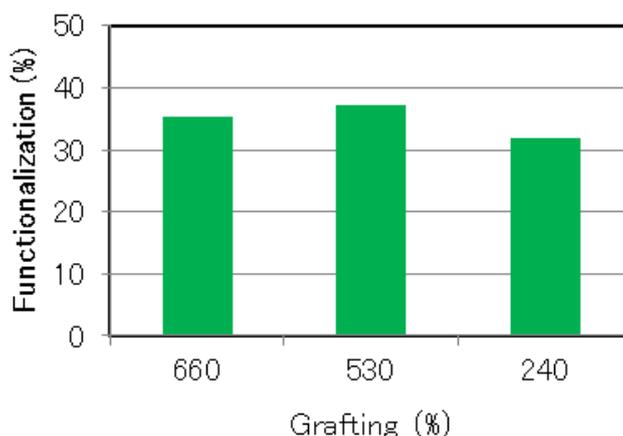
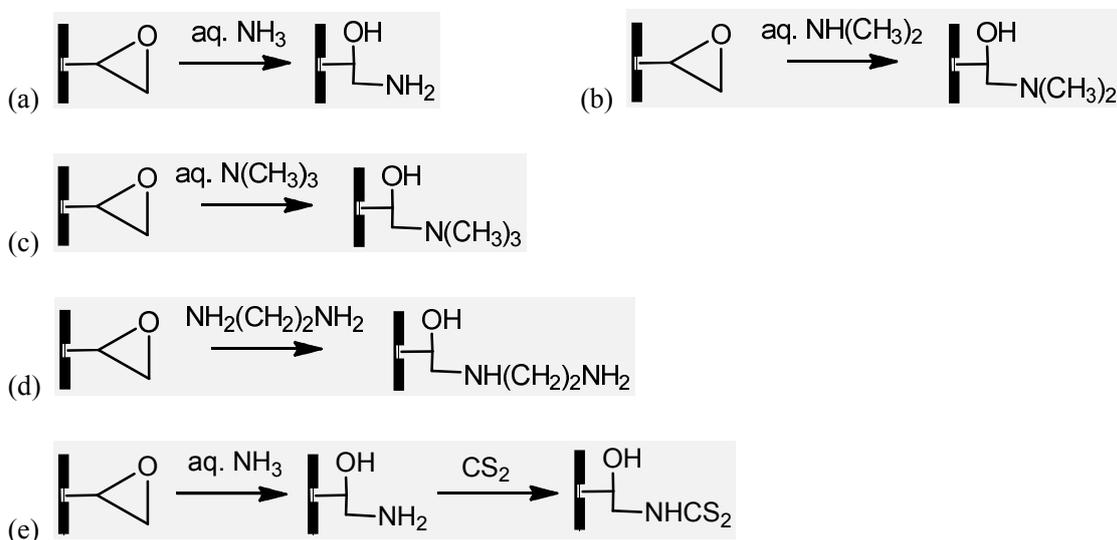


Fig. 2.8-9 Increase in weight % of different graft% cotton after modification with ethylenediamine.

GMA グラフト綿へのエチレンジアミン、1 級アミン、3 級アミン、4 級アミン、およびジチオカーバメートの官能基の修飾は Scheme 2.8-2 のように行った。



Scheme 2.8-2 Derivatives of GMA grafted cotton.

(a) primary amine (Cot-PA), (b) tertiary amine, (c) quaternary amine, (d) ethylenediamine, (e) dithiocarbamate

### 2. 8. 3 放射線グラフト法により調製した綿の吸着剤によるパラジウム(II)の吸着

(モデル液によるパラジウム(II)の吸着試験)

先に述べた合成で得られた1級アミン型、ジメチルアミン型、トリメチルアミン型及びジチオカーバメート型吸着剤のパラジウム(II)に対する最大吸着量を調べた。実験はパラジウム(II)を含む塩酸溶液 25 mL に 25 mg の合成吸着剤を投入し、一定時間後溶液中のパラジウム(II)濃度を原子吸光光度計で測定した。得られた結果を Table 3 に示す。1.0 M 塩酸以下ではエチレンジアミン型吸着剤の最大吸着量が最も大きかったが、2.0 M になるとジチオカーバメート型綿吸着剤の最大吸着量が 0.41 mol/kg となり、0.29 mol/kg のエチレンジアミン型を逆転することが分かった。

Table 2.8-1 Adsorption capacity (mol/kg) of some GMA grafted cotton derivatives for palladium(II) at varying hydrochloric acid concentration.

	[HCl]		
	0.1 M	1.0 M	2.0 M
Cot-GMA-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2.3	0.85	0.29
Cot-GMA-NH <sub>2</sub>	0.94	0.33	0.14
Cot-GMA-NHCS <sub>2</sub>	0.4	0.56	0.41
Cot-GMA-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.48	0.63	0.28
Cot-GMA-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.14	0.37	0.21

Table 2.8-1 に示されたパラジウム(II)の吸着容量は非常に大きく、例えば同じ4級アミンの官能基を有する Cot-GMA-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と先に述べた Q A P T とを比較すると、塩酸濃度が 0.1 M の場合では 36% も大きい。さらにエチレンジアミン型の Cot-GMA-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> では、2.7 倍も大きい。

したがって貴金属含有廃水からの回収においては、柿渋抽出物の吸着剤の場合と同様に最初に濃硫酸で架橋処理をした綿吸着剤を用いて金を完全回収した後、エチレンジアミン型綿吸着剤を用いてパラジウムの回収をすることが望ましい。

(電子部品スクラップを溶解した塩酸の実廃液からの吸着試験)

エチレンジアミン型吸着剤 Cot-GMA-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> を用いて、電子部品スクラップを溶解した塩酸の実廃液からのパラジウム分離試験を行った。実廃液は

エコシステムリサイクリング(株)より提供されたもので、その中の酸濃度は約 2 mol/L であり、主な金属イオン濃度は、パラジウム 11.6 ppm、銅 4510 ppm、鉄 315 ppm、ニッケル 714 ppm、亜鉛 310 ppm などである。実験は、約 1cm<sup>3</sup> の吸着剤を充填した直径 0.45 cm の小型カラムに実廃液を 0.5 mL/分の流速で連続的に通液し、合成した吸着剤のパラジウムに対する吸着について調べた。その結果、破過曲線を Fig.2.8-10 に示すように、微量のパラジウムは大過剰に共存する卑金属から十分離れて破過しており、実液中のパラジウムに対して高い吸着選択性を示した。

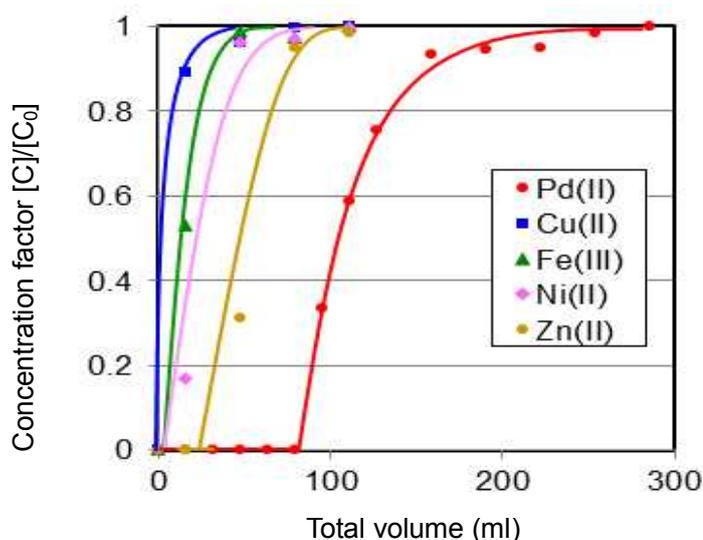


Fig. 2.8-10 Breakthrough profile from the column packed with ethylenediamine type cotton gel in the adsorption test using actual solution of electronic scraps containing Pd 11.6, Cu 4510, Fe 315, Ni 714, Zn 310 mg/L. Condition: volume of the packed gel = 1 mL, feed rate = 0.5 mL/min.

Fig.2.8-11 に塩酸とチオ尿素の混合水溶液を破過後のカラムに同一流量で通液した時の溶離曲線を示す。パラジウムは原料液中の濃度に対して約 1.5 倍程度の濃縮されて溶離するが、大過剰に存在する他の金属の検出は見られない。

これらのことより、電子線照射により合成した綿を基材とする吸着剤が実廃液に対しても有用性が高いことが明らかになった。

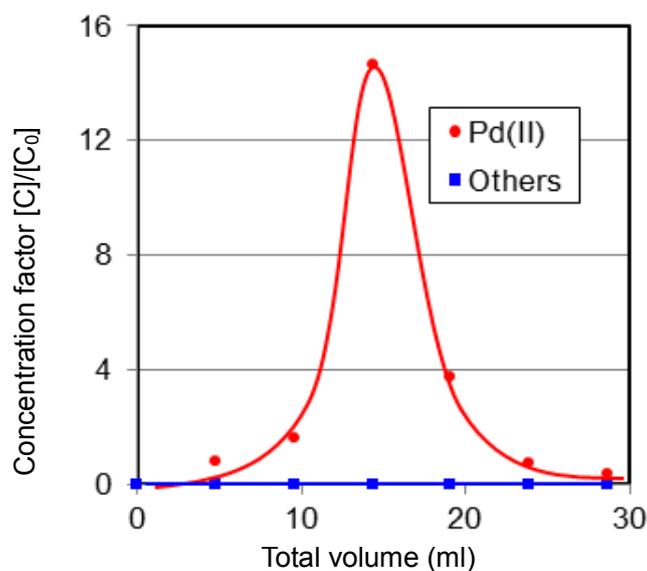


Fig. 2.8-11 Elution profile from the column after the breakthrough using aqueous mixture of thiourea and hydrochloric acid.

#### 2. 8. 4 杉精油を利用した放射線乳化重合により調製した綿吸着剤の開発 (杉精油を利用した乳化(エマルジョン)重合)

放射線グラフト法による官能基の固定化においては、ガンマ線を照射した綿にグラフト重合剤であるメタアクリル酸グリシジル (GMA) を最初に固定化し、これに官能基であるエチレンジアミンを反応させることにより問題の官能基の固定化を行う。ここで GMA は水に難溶であるため、溶媒には水に乳化させた杉精油溶液を用いた。

攪拌により水に微量溶解した杉精油溶液と GMA を混ぜ、混合溶液中の杉精油成分の総炭素濃度が 50-100 ppm 程度になるように調製した。GMA を添加する前の杉精油溶液については、ガンマ線を照射したものとしいないものを準備し、照射有無によるエマルジョン重合への効果を調べた。

吸着剤の合成は、昨年度得られた最適化条件 (吸収線量 20 kGy、GMA 濃度 2%、反応温度 40°C、反応時間 2 時間程度) で行った。乳化剤には杉精油を用いた。真空パックした化粧用コットン約 0.3 g の上部から電子線を加速電圧 2 MV 電流 3 mA の条件で 20 kGy 照射し、約 30 分後に試料を真空パックから素早く取り出して洗浄瓶に入れ、これを真空状態 (真空度約 200Pa) でエマルジョン重合溶液と接触させた。試料を含む洗浄瓶は真空を保持した状態で真空ラインから取り外し、恒温槽にて 40°C で 2 時間静置または超音波で 2 時間処理した。試料乾燥後重量を測定して、グラフト率を求めた。また、GMA グラフト後の試料へのエチレンジアミン基導入量は、官能基修飾後の重量により評価した。

得られたグラフト率を Table 2.8-2 に示す。ガンマ線照射した杉精油溶液を用いてグラフト重合した材料から高いグラフト率が得られた。再現性を確認する実験でも同様の結果が得られたことから、杉精油へのガンマ線照射が高グラフト率へ寄与していることがわかった。照射により精油成分を構成する物質に水酸基などが付加し、親水性が増したためと考えられる)。2 と 3 の試料について、エチレンジアミンの修飾を行った。その結果、修飾率は sample 2 で 46%、sample 3 で 38%となった。

Table 2.8-2 Comparison of the degree of grafting under different conditions

Sample No.	$\gamma$ ray	ultrasonic	% grafting
1	irradiation	no irradiation	270
2	irradiation	no irradiation	260
3	irradiation	irradiation	320
4	no irradiation	no irradiation	190
5	no irradiation	no irradiation	240
6	No irradiation	irradiation	220

(杉精油成分の分析)

ここで重要な役割をする杉精油については、その成分の分析を以下のように行った。すなわち杉おがくず約 3g を水 100 mL に加え 24 時間攪拌したのち、おがくずを取り除き、杉精油溶液を得た。この溶液にヘキサン 20 mL を加え、30°C で 2 時間攪拌して杉精油成分をヘキサン層へ抽出した。この抽出操作を 3 回行った。次に、ヘキサン抽出残液に酢酸エチル 20 mL 加え、同様に 30°C で 2 時間攪拌して杉精油成分を抽出した。この操作も 3 回行った。得られたヘキサン層及び酢酸エチル層各 60 mL を 5 mL まで濃縮し、GC-MS 用の試料とした。なお、杉精油溶液にはコバルト 60 ガンマ線照射有りとし無しの 2 種類を用いた。

杉精油は一般的にフェルギノールなどのテルペノイドを多く含むが、これらの多くは脂溶性であるため、今回準備した杉精油溶液からは親水基 (-OH など) を持つ芳香族系炭化水素が多く定性された。一例として、ガンマ線非照射杉精油を含むヘキサン層の GC-MS 測定により得られたトータルイオン強度スペクトルを Fig.2.8-12 に示す。イオン強度の高い 6 つのピーク (保持時間 R=42.04、49.72、50.47、54.64、55.68、58.04) のイオン強度の和は総イオン強度の 63% を占めるが、これらの物質を GC-MS のライブラリで定性解析した結果、同図に記載したような化合物であるとの結果が得られた。これらの定性解析結果はあくまで参考ではあるが、全体的な傾向としてテルペノイド系化合物及びこれらに親水基 (-OH) が付加した化合物であることが分かった。この杉精油溶液をガンマ線照

射すると水分子の解離やイオン化に伴い発生した OH ラジカル等がこれらの化合物を酸化し、Fig.2.8-13 に示すような低分子化合物が多くみられた。一方、酢酸エチル層では、照射及び未照射双方の杉精油抽出溶液からバニリンや *p*-ヒドロキノンが定性された他、照射した杉精油抽出溶液から得られたスペクトルには、未照射溶液には無い特徴的なピークが 2 本観察されたが、定性には至らなかった。

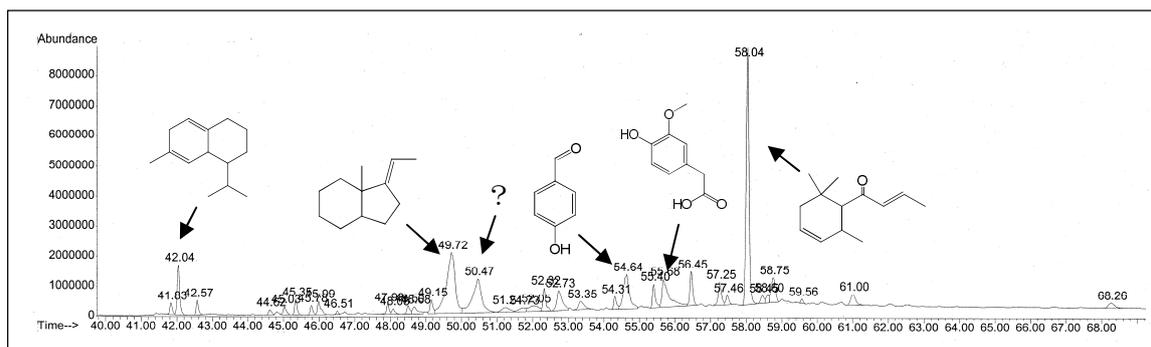


Fig. 2.8-12 GC-MS total ion intensity spectra of cedar oil dissolved in hexane before gamma-ray irradiation.

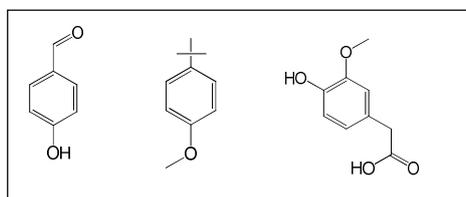


Fig. 2.8-13 Chemical structures of the components in cedar oil after gamma-ray irradiation.

(パラジウムに対する吸着能)

Table 2.8-2 に示した試料 2 と 3 にエチレンジアミンの官能基を固定化した吸着剤を用いて 0.1 および 1.0 M の塩酸中からパラジウムの吸着実験を行ったところそれぞれ Fig.2.8-14 および 2.8-15 に示す結果を得た。

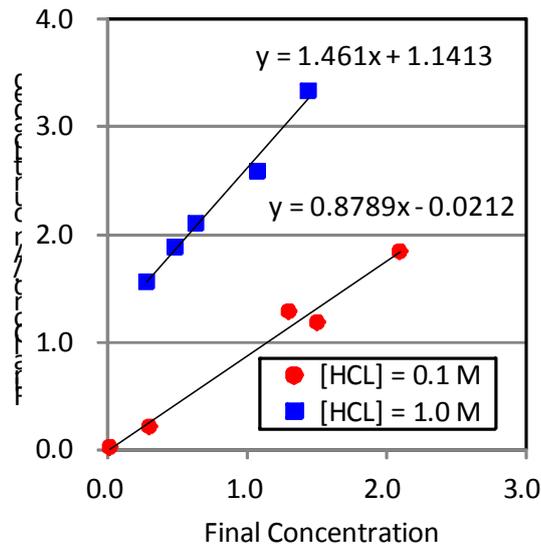


Fig. 2.8-14 Adsorption of Pd(II) from hydrochloric acid on the adsorbent prepared from the sample No.2 which was prepared without ultrasonic mixing.

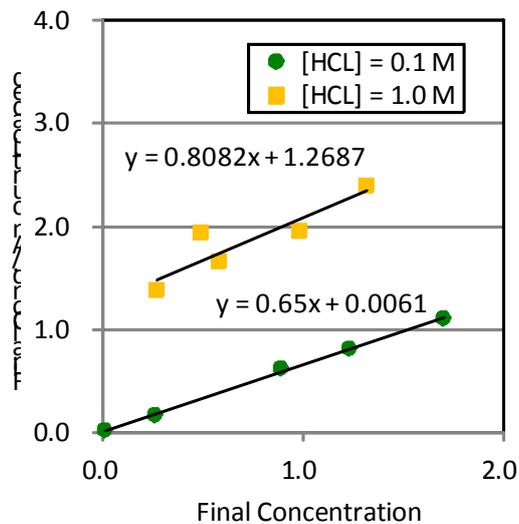


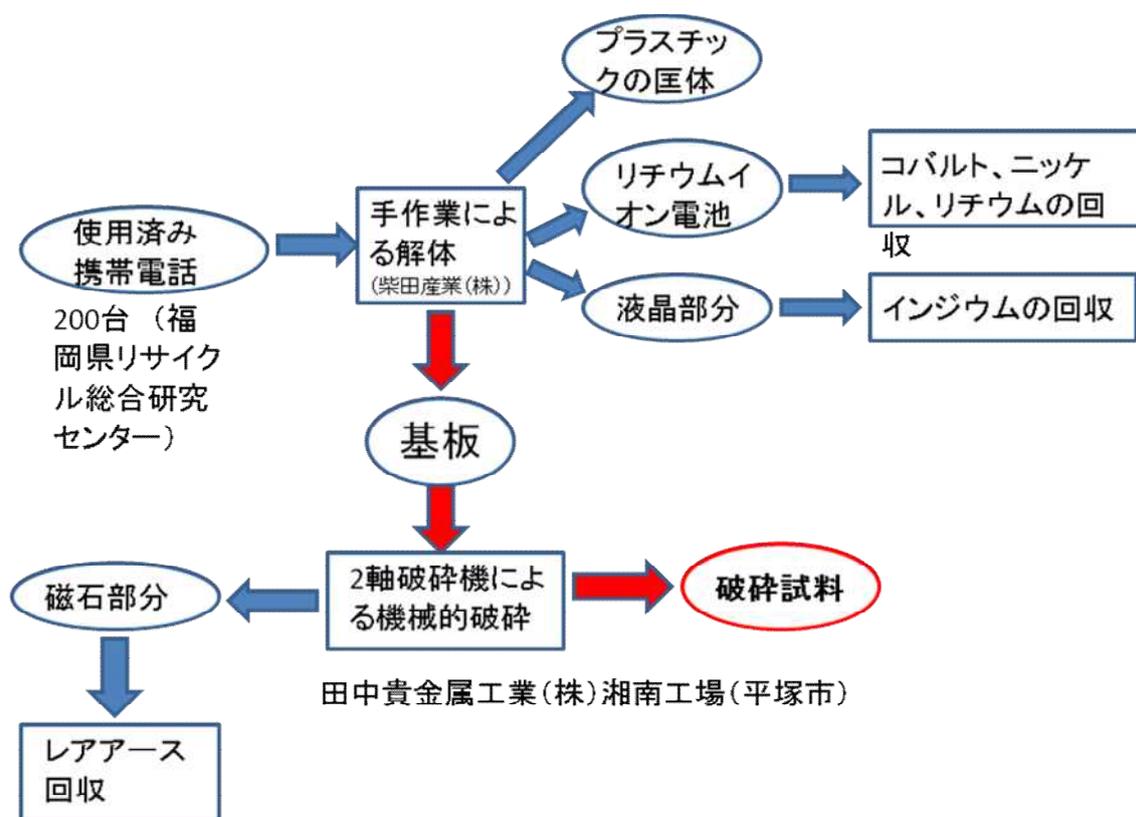
Fig. 2.8-15 Adsorption of Pd(II) from hydrochloric acid on the adsorbent prepared from the sample No.3 which was prepared by ultrasonic mixing.

これらの結果より得られたそれぞれの塩酸濃度におけるパラジウム (II) の飽和吸着量は以下のようにになった。試料 2 より調製した吸着剤：(0.1 M の塩酸において) 1.1 mol/kg、(1.0 M の塩酸において) 0.68 mol/kg。試料 3 より調製した吸着剤：(0.1 M の塩酸において) 1.5 mol/kg、(1.0 M の塩酸において) 1.2 mol/kg。これらの結果より、超音波を併用した重合が吸着能に影響を与えたと

考えられるが、重量変化から求めたエチレンジアミン修飾率は試料 2 に比べ試料 3 は低いことから、エチレンジアミンを修飾する過程で、グラフト鎖が脱離し、見かけ上修飾率が低くなった可能性が考えられる。今後は吸着剤の元素分析等を行うなどより正確に修飾率を測定する必要がある。

### 3. バイオマスの吸着剤を用いた使用済み携帯電話の基板からの貴金属の回収

#### 3. 1 使用済み携帯電話の前処理



Scheme 3.1-1 Flow sheet for the pretreatment of spent mobile phones

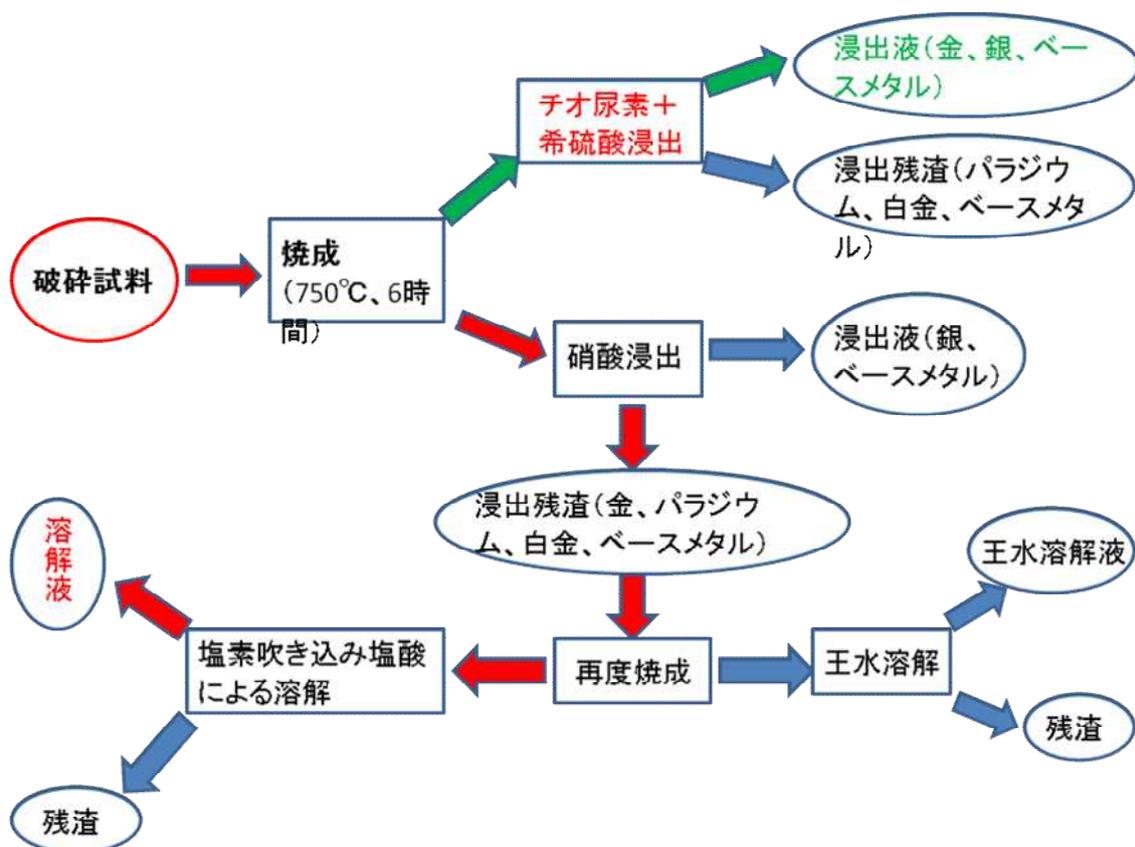
様々な小型家電製品の中で代表的な製品として携帯電話を選び、使用済み製品からの湿式製錬技術に基づく貴金属の回収の研究を行った。ここで貴金属を始めとするレアメタルは主として基板中に存在するため、Scheme 3.1-1 に示す前処理を行い、基板の破碎試料を最初に得た。

福岡県リサイクル総合研究センターに集積された 200 台の使用済み携帯電話は最初に大牟田市の柴田産業株式会社において手解体によりプラスチックの筐体部分、リチウムイオン電池、液晶の表示板、ならびに基盤とに解体された。

この内の基板は平塚市の田中貴金属工業株式会社湘南工場に送られ、2軸破碎機による機械的破碎を行った後、750℃で6時間かけて焼成された。ここで機械的破碎時に基板に付いていた磁石（希土類磁石）は破碎機に磁着して分離された。今後の研究においては、このようにして分離・回収された使用済み磁石からの希土類金属の回収の研究の進展が望まれる。

### 3.2 焼成基板の浸出方法

焼成された基板は酸浸出により含まれていた様々な金属が浸出液中に溶出する。携帯電話等の電機、電子製品中には金、パラジウム、白金と並んで、銀がかなりの量含まれている。



Scheme 3.2-1 Flow sheet for the leaching process of waste circuit board of spent mobile phones

現在、貴金属の湿式処理としては浸出液として王水を使用する従来法、ならびに塩素吹き込み塩酸を使用する比較的新たな方法が広く行われている。また専ら金や銀を回収する方法として従来法であるアルカリシアン溶液による浸出法も用いられている。

ここで王水浸出においては強い酸化剤である硝酸が固形の金属分を酸化して

イオンとし、塩酸により安定な金属塩化物錯体が液中に形成される。また塩素吹き込み塩酸においては塩素が水に溶解して強力な酸化剤である次亜塩素酸(HClO)となり、これが固形の金属分を酸化して金属イオンに変換させる。王水中の硝酸分は加熱により NOX として除去され、次亜塩素酸は不安定なため、塩酸に変換する。従ってその後に取り扱われる浸出液は塩酸水溶液であり、金属の回収は塩酸中からの回収となる。

携帯電話の基板のように大量の銀が存在している場合は、銀の多くが水に不溶な塩化銀 AgCl となり、金等の他の金属の浸出の妨げとなる。このため現場では王水や塩素吹き込み塩酸による浸出に先立ち、硝酸による銀の浸出を行う。この場合銀と共にかなりの量の卑金属が硝酸中に溶解する。本研究においても塩素吹き込み塩酸による浸出に先立ち、硝酸による銀の浸出が行われた。

しかしながら硝酸や王水の使用はそこで発生する窒素酸化物の処理や最終排水中の窒素の除去に高いコストを要すると考えられる。そこで本研究においては上記のフローシートに示すように硝酸を使用せず、チオ尿素と希硫酸の混合水溶液である酸性チオ尿素水溶液による金と銀の浸出についても研究した。

### 3. 3 塩素吹き込み塩酸の浸出液からの柿渋抽出物の吸着剤による貴金属の吸着・回収

田中貴金属工業（株）湘南工場においては他の貴金属含有スクラップ等に対して行われているのと同じ方法に従って基盤廃棄物の処理が行われた。すなわち、先ず 2 軸破碎機により破碎した後、750°C で 6 時間焼成した。焼成物は最初に銀の大部分を除去するため、3 M の硝酸に溶解した。このときに発生する硝酸溶液を以後「硝酸溶解液」と呼ぶ。この時の発生した残渣は再度 750°C で焼成し、一部を王水で溶解し（この液を以後「王水溶解液」と呼ぶ）、他の一部を塩素を吹き込んだ塩酸（以後「塩酸—塩素」と呼ぶ）に溶解させた。貴金属を始めとする金属分の回収はこれらの王水溶解液、ならびに塩酸—塩素溶解液からが対象となる。

同社の ICP/AES で測定した硝酸溶解液中の主要な各金属濃度を Table 3.3-1 に示す。

Table 3.3-1 Constituents of metal species in the nitric acid leach liquor of calcined circuit board of spent mobile phones

metal	Ag	Cu	Fe	Sn	Pb	Ni
Concentration (mg/L)	60	21,700	3,430	300	200	110

また塩酸—塩素溶解液中の金属の組成を Table 3.3-2 に示す。

Table 3.3-2 Constituents of metal species in the leach liquor of chlorine-containing hydrochloric acid

metal	Fe	Cr	Ni	Cu	Sn	Al	Au	Pt	Pd	Ag
concentration mg/L	3500	600	400	300	200	265	170	380	10	60

### 3. 3. 1 柿タンニン抽出物の吸着剤を用いた塩酸—塩素溶解液からの金、パラジウム、白金の吸着・回収

先に述べたように柿渋粉末を濃硫酸処理して調製した吸着剤（C P T）は金(III)の対して高い選択性を有し、4級アミンの官能基を導入した吸着剤（Q A P T）は金(III)の他にパラジウム(II)および白金(IV)に対しても高い選択性を示したので、最初にC P Tを用いて金(III)の回収を行い、しかる後にパラジウム(II)と白金(IV)の回収を行った。

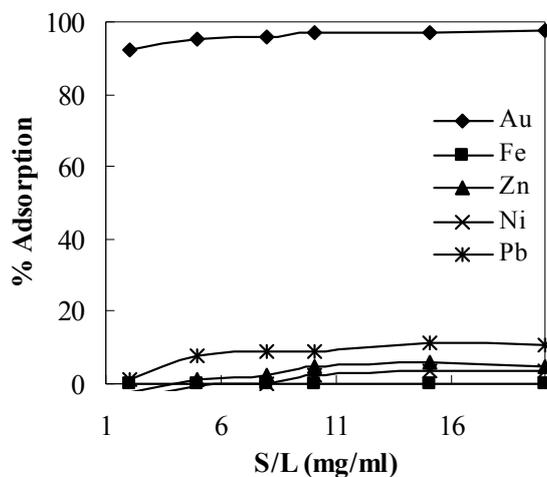


Fig. 3.3-1 Effect of solid/liquid ratio on the % recovery of various metals from leach liquor of chlorine-containing hydrochloric acid for circuit board of spent mobile phones using CPT gel. Conditions: volume of leachate = 10 ml, shaking speed = 150 rpm, shaking time = 3.5 days, temperature = 303 K.

Fig.3.3-1 にC P Tを用いた場合の塩酸—塩素溶解液からの様々の金属の吸着・回収%と固液比の関係を示す。先に述べたモデル液からのバッチ実験の結果から予想されるように金(III)だけが選択的に回収されており、他の金属の吸着は無視できる。

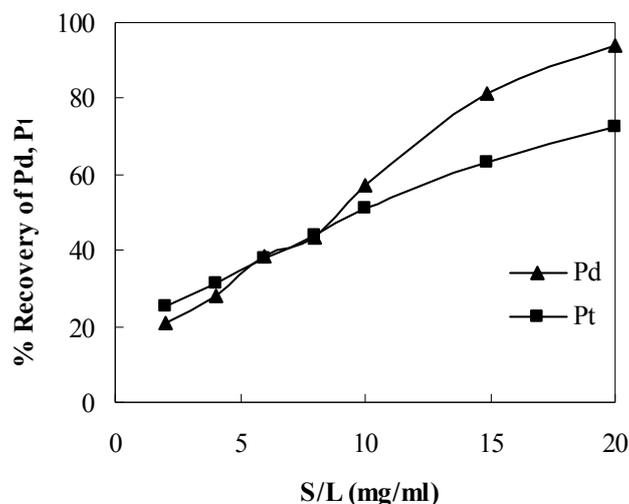


Fig.3.3-2 Effect of solid/liquid ratio on the % recovery of palladium(II) and platinum(IV) using QAPT gel from the leach liquor of chlorine-containing hydrochloric acid after the recovery of gold(III) using CPE gel. Conditions: volume of leachate = 10 ml, shaking speed = 150 rpm, shaking time = 3 days, temperature = 303 K.

Fig.3.3-2 に Fig.3.3-1 に示した金回収後の溶解液から QAPT を用いて吸着を行った場合のパラジウム(II)と白金(IV)の吸着・回収%と固液比の関係を示す。パラジウム(II)は固液比が 20 mg/ml において 90%以上回収される。これに対して、白金(IV)の回収は 70%程度である。これは既往の文献等に見られる含有量の値とは大きく異なり、本系においては液中のパラジウム(II)の濃度が 7.1 mg/L と非常に低いのに対して白金(IV)の濃度は 341 mg/L と非常に高いためと考えられる。したがって固液比をさらに大きくすると白金(IV)も 100%の回収が期待できる。

また一方、Fig.3.3-3 に CPT ゲルを用いて金を吸着・回収した後の浸出液から BTU-PT ゲルを用いて吸着を行った場合の様々な金属の吸着百分率に対する固液比（加えた吸着剤（BTU-PT ゲル）の乾燥重量/液体積）の影響を示す。パラジウム(II)は固液比の低い領域からも高選択的かつ定量的に回収されていることが分かる。これに対して白金(IV)の吸着は固液比の増加により増大するが、固液比が 15 mg/mL において 90%以上が吸着・回収される。この場合も卑金属の吸着は無視できる。従って固液比の小さい領域でパラジウム(II)の吸着・回収を行った後、固液比の高い領域で白金(IV)の吸着を行うことにより、パラジウム(II) / 白金(IV) の分離が達成できる。

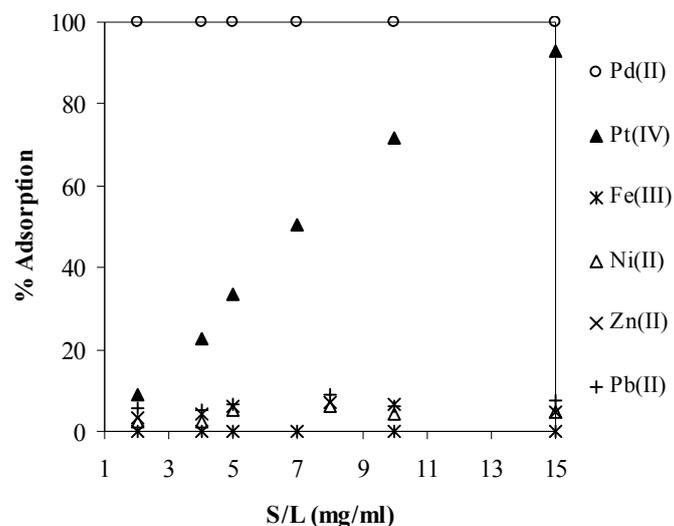


Fig. 3.3-3 Effect of solid/liquid ratio on the adsorption of Pd(II) and Pt(IV) on BTU-PT gel from acidic leach liquor of spent mobile phones after the recovery of Au(III). Conditions: volume of test solution = 10 cm<sup>3</sup>, shaking time = 90 h at 303 K, shaking speed = 150 rpm.

このようなバッチ実験の結果に基づき、Fig. 3.3-4 に示すように CTP ゲルを充てんしたカラムと BTU-PT ゲルを充てんしたカラムとを連結した装置により、金 (III) とパラジウム (II) の選択的回収を試みた。

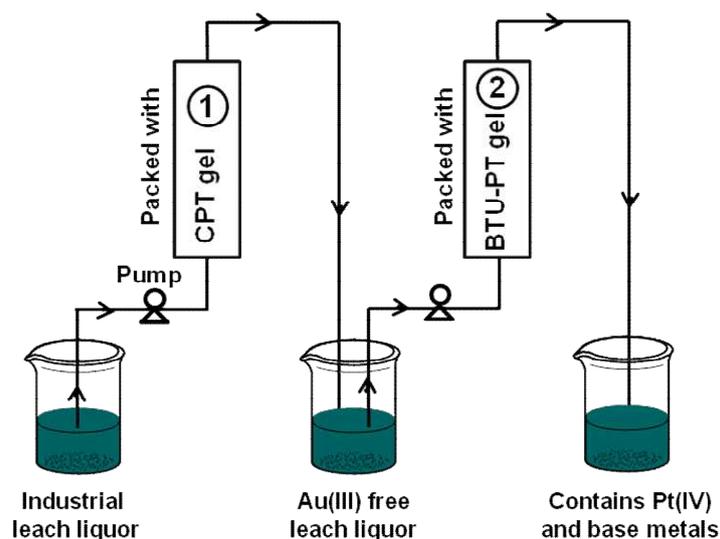


Fig. 3.3-4 Experimental setup consisted of two columns for the adsorptive recovery of Au(III) and Pd(II).

Fig.3.3-5 に CPT ゲルを充てんしたカラムに上記の浸出液を通液した時の各金属の破過曲線を示す。最初に卑金属の破過が通液後直ちに起こり、その後白金 (IV) とパラジウム (II) の破過が起きる。金 (III) の破過は 200 BV に相当する時間の後に起きる。破過曲線から金 (III) の吸着量を計算したところ 0.85 mol/kg であった。

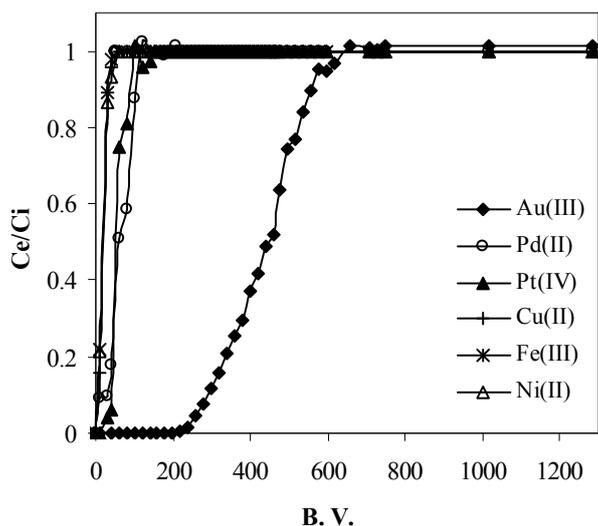


Fig. 3.3-5 Breakthrough profile of Au(III) and other metals from the column packed with CPT gel for the acidic leach liquor of spent mobile phones. Conditions; flow rate = 5 mL/h, weight of dry gel = 0.2 g, temperature = 303 K.

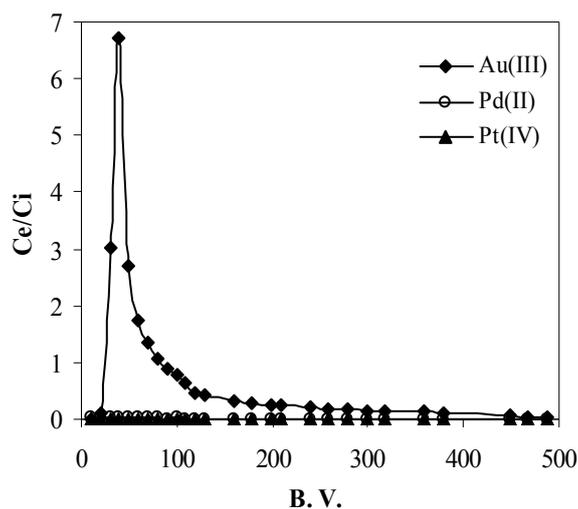


Fig. 3.3-6 Elution profile from the column packed with CPT gel loaded with Au(III) with eluting agent of 0.5 M HCl and 0.5 M thiourea at the feed rate of 5 mL/h.

金 (III) の吸着が完了した後、0.5 M の塩酸とチオ尿素の混合水溶液により溶離を行ったところ Fig.3.3-6 に示す溶離曲線が得られた。金 (III) 以外の金属イオンの溶離は見られず、金 (III) のみが供給液の濃度(150 mg/L)と比較して約 7 倍に濃縮されて溶離した。溶離した金 (III) の量を計算したところ、吸着した金 (III) の内 94.2%が溶離したことが分かった。

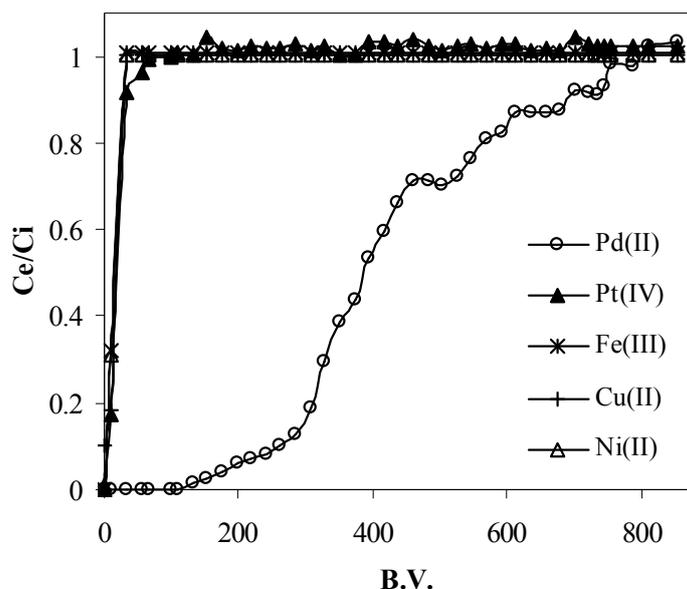


Fig. 3.3-7 Breakthrough profile of Pd(II) and other metals including Pt(IV) from the column packed with BTU-PT gel for Au(III) free acidic leach liquor of spent mobile phones. Conditions; Weight of dry gel = 0.2 g, flow rate = 5 mL/h, temperature = 303 K..

Fig.3.3-7 に金を吸着・回収した後の浸出液を BTU-PT ゲルを充てんしたカラムに通液した時の各金属イオンの破過曲線を示す。パラジウム (II) 以外の金属は白金 (IV) も含めて吸着せずに、通液後直ちに破過して流出する。これに対してパラジウムは約 120 B.V.において破過が始まる。すなわち BTU-PT ゲルを充てんしたカラムによりパラジウム (II) が選択的に回収される。破過曲線より計算されるパラジウム (II) の吸着量は 0.09 mol/kg である。

Fig. 3.3-8 にパラジウム (II) の吸着が完了した後、0.5 M のチオ尿素と塩酸の混合水溶液を用いて溶離を行った時の溶離曲線を示す。殆どパラジウム (II) のみが溶離し、供給液濃度(10 mg/L)と比較して約 40 倍に濃縮されて溶離する。溶離曲線からパラジウム (II) の溶離量を計算すると、吸着されたものの内 98%が溶離されたことが分かる。

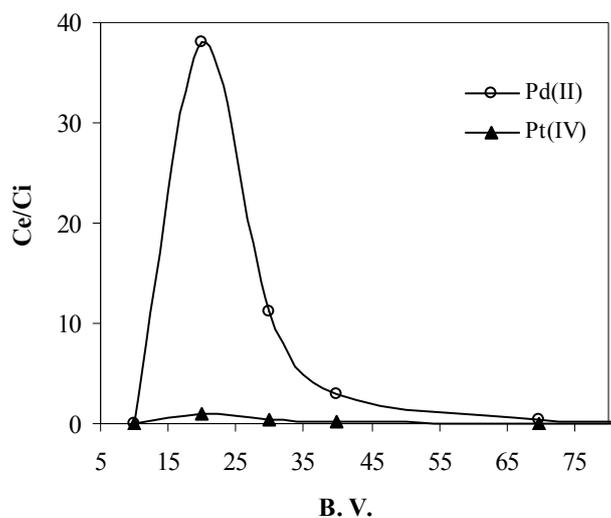


Fig. 3.3-8 Elution profile of Pd(II) and Pt(II) from the loaded column packed with BTU-PT gel with aqueous mixture of 0.5 M thiourea and hydrochloric acid. Conditions; flow rate = 5 mL/h, temperature = 303 K..

### 3. 3. 2 酸性チオ尿素の浸出液からの柿渋抽出物の吸着剤による貴金属の吸着・回収

Fig.3.3-9 に使用済み携帯電話の焼成物の粒径分布を示す。また Fig.3.3-10 に焼成物の走査型電子顕微鏡写真を示す。様々な形状の粒子が存在していることが分かる。

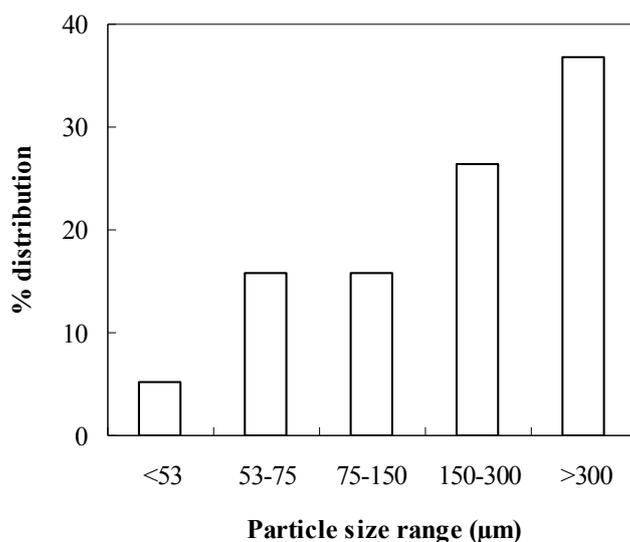


Fig. 3.3-9 Particle size distribution of calcined and powdered PCBs sample of spent mobile phones.

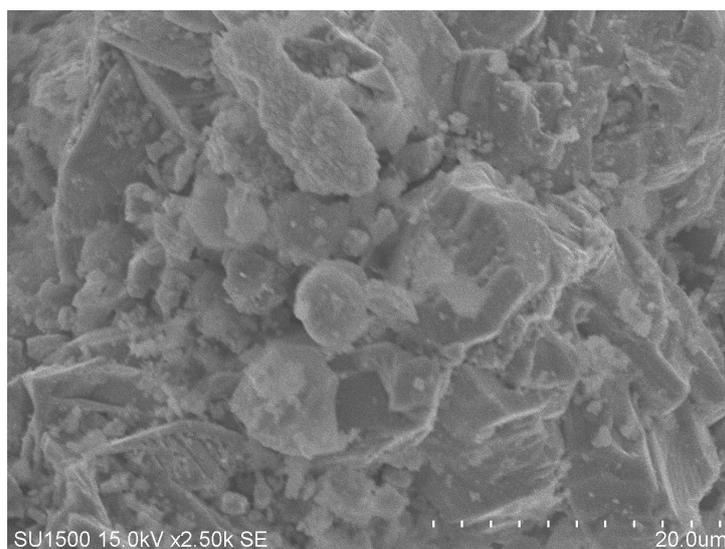


Fig. 3.3-10 SEM image of powdered sample of PCBs of spent mobile phones before leaching

粒径が  $53\sim 300\ \mu\text{m}$  の粒子について、沸騰状態の王水により全溶解させた液を ICP 発光分光分析装置により定量分析することにより算出した固体粉末試料中の金属成分の含有量を Table 3.3-3 に示す。

Table 3.3-3. Quantitative analysis of metals (mg/g) present in PCBs leached with boiling aqua regia and measured by ICP-AES.

Au	Pt	Pd	Ag	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	Pb	Cu	Al
1.63	0.01	0.39	0.52	0.11	10.5	0.20	19.1	1.69	13.2	349	0.69

Fig. 3.3-11 に Rayny EDX-800 HS 型エネルギー分散 X 線スペクトル装置を用いて測定した同じ試料の EDX スペクトルを示す。Table 3.3-3 に示した金属元素の存在が確認された。

Table 3.3-4 に各粒径の試料中に含まれる金と銀の含有量を示す。最小の粒子径の  $53\sim 75\ \mu\text{m}$  の部分に最も高濃度の金と銀が含まれていることが分かる。したがって以後の研究においてはこの部分の粒径の試料を用いて実験を行った。

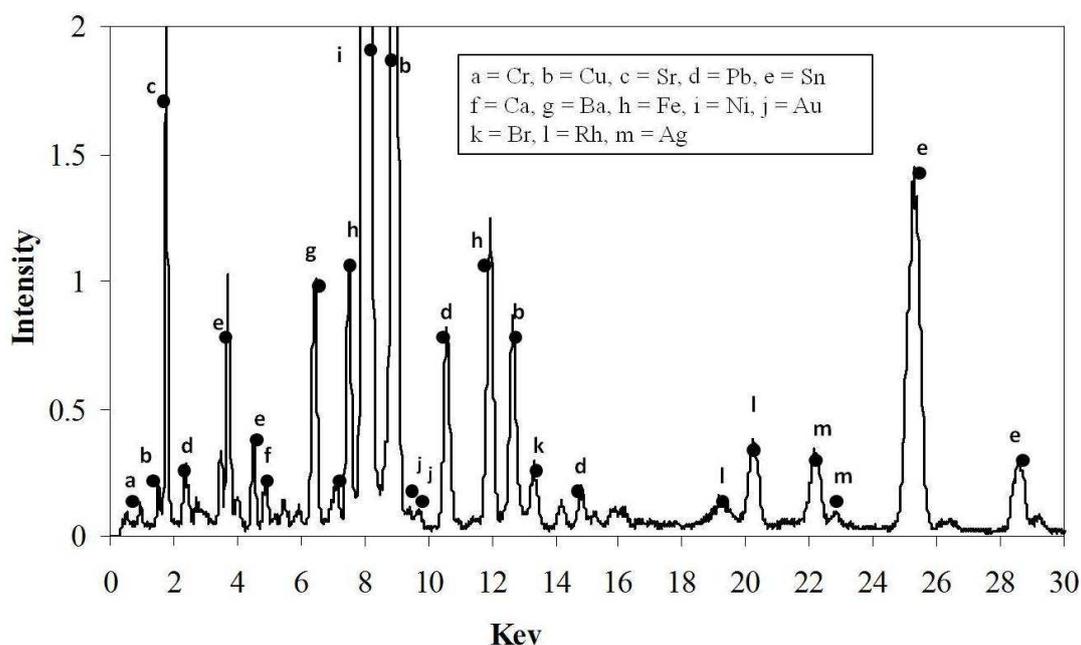


Fig. 3.3-11 EDX spectra of powdered PCBs sample

Table 3.3-4 Effect of particle size on the leaching of gold and silver from PCBs of spent mobile phones.

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Amount of metal dissolved (mg/g)	
	gold	silver
> 300	1.98	5.94
150-300	2.28	6.15
75-150	2.50	6.05
53-75	2.51	6.16

Fig.3.3-12 および 3.3-13 に 0.05 M の硫酸と 0.03~0.5 M の様々な濃度のチオ尿素 (TU) の混合水溶液により 30°C で 24 時間かけて浸出を行った時の金と銀の溶出量と固液比 (浸出液の体積/固体粉末試料の乾燥重量) の関係をそれぞれ示す。

Fig.3.3-12 よりチオ尿素の濃度が 0.075 M 以下では金の浸出はチオ尿素の濃度と共に増加するが、0.075 M 以上ではその濃度に依存しないことが分かる。このような結果より 0.5 M の濃度のチオ尿素を用いて 350 mL/g の固液比での浸出が好ましいと考えられる。

一方 Fig.3.3-13 の結果より銀の浸出は 0.5 M 以上の濃度のチオ尿素を用いな

ければ実質的に進行しないことが分かる。また 1 M のチオ尿素を用いても固液比が 100 mL/g 以上でないと効果的でないことが分かる。このことから 1 M のチオ尿素濃度で 200 mL/g の固液比での浸出が好ましいと考えられる。

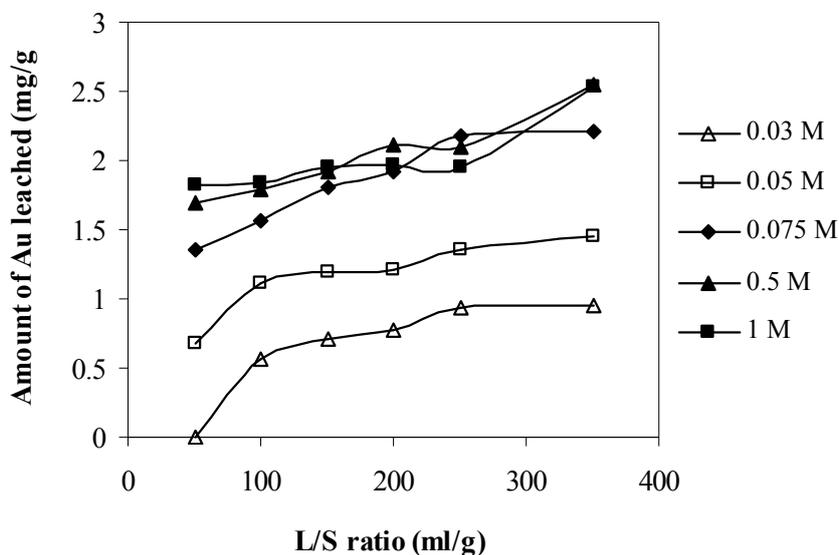


Fig. 3.3-12 Effect of TU concentration and L/S ratio on gold leaching from the powdered PCBs sample. Acid = 0.05 M  $H_2SO_4$ , contact time = 24 h at 303 K, shaking speed = 150 rpm (with 100% leaching, the amount of gold leached was 2.55 mg/g).

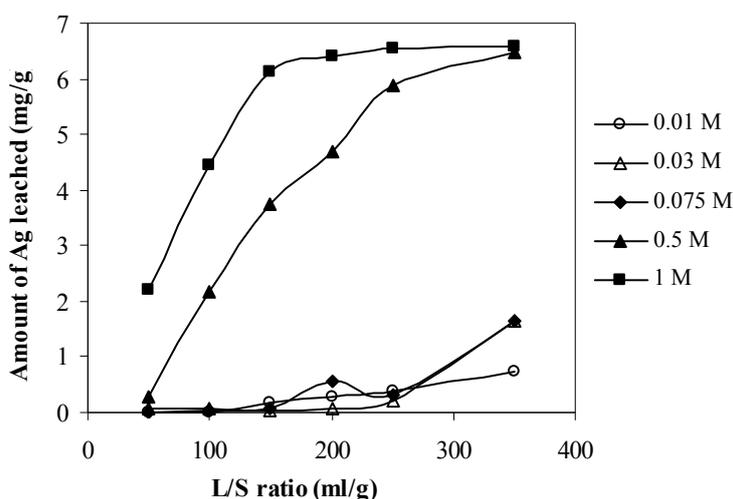


Fig. 3.3-13 Effect of TU concentration and L/S ratio on silver leaching from the powdered PCBs sample. Acid = 0.05 M  $H_2SO_4$ , contact time = 24 h at 303 K, shaking speed = 150 rpm (with 100% leaching, the amount of silver leached was 6.36 mg/g).

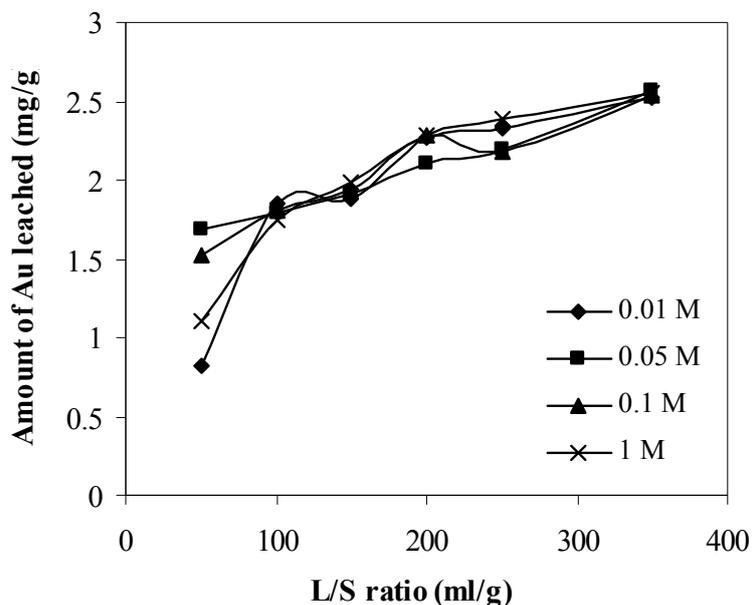


Fig. 3.3-14 Effect of sulphuric acid concentration and L/S ratio on gold leaching from the powdered PCBs sample. TU concentration = 0.5 M, Temperature = 303 K, contact time = 24 h, shaking speed = 150 rpm (with 100% leaching, the amount of gold leached was 2.63 mg/g).

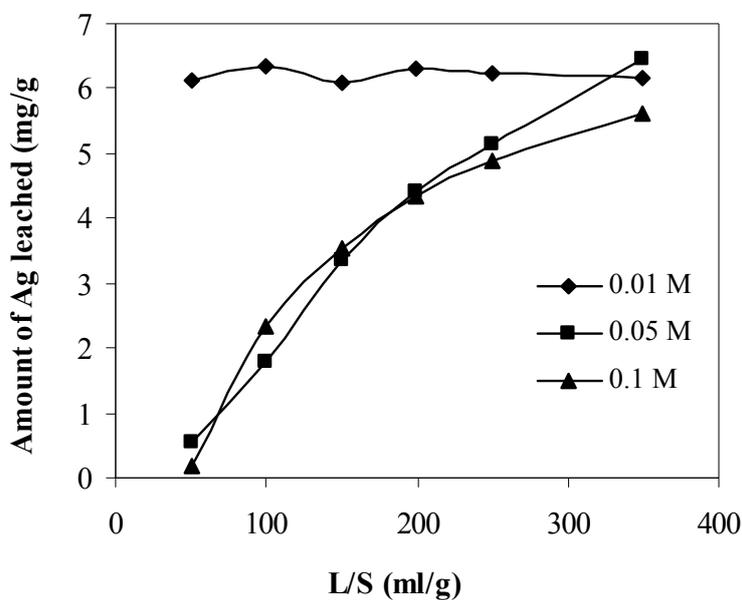


Fig. 3.3-15 Effect of sulphuric acid concentration and L/S ratio on silver leaching from the powdered PCBs sample. TU concentration = 0.5 M, Temperature = 303 K, contact time = 24 h, shaking speed = 150 rpm (with 100% leaching, the amount of silver was 6.56 mg/g).

Fig.3.3-14 および 3.3-15 に 0.5 M のチオ尿素と様々な濃度の硫酸の混合水溶液により 30°C で 24 時間かけて浸出を行った時の金と銀の溶出量と固液比の関係をそれぞれ示す。

Fig.3.3-14 の結果より固液比が 100 mL/g 以上では金の浸出は硫酸の濃度には依存しないことが分かる。この結果より金の浸出は 0.05 M の硫酸で固液比が 350 mL/g で行うことが好ましいと考えられる。

また Fig.3.3-15 より硫酸濃度が 0.05 および 0.1 M と増加すると銀の溶出が減少することが分かる。しかし硫酸の濃度が 0.01 M の時は固液比が小さい時でも定量的な浸出が得られている。

Fig.3.3-16 に 0.5 M のチオ尿素と 0.05 M の硫酸の混合水溶液を用いて浸出を行った時の金の浸出の経時変化に及ぼす振り混ぜ速度の効果を示す。150~500 rpm の振り混ぜ速度の範囲においては金の浸出速度は振り混ぜ速度には影響されない。銀の浸出の場合も同様な傾向が見られた。そこで以後の実験では 150 rpm の速度で振り混ぜを行った。

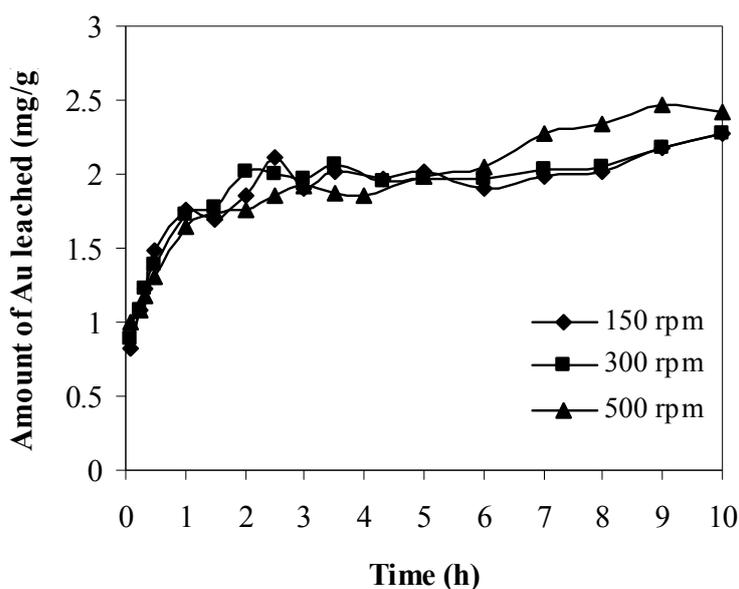
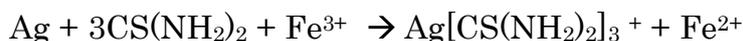
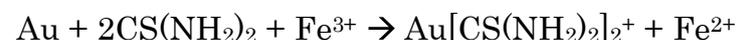


Fig. 3.3-16 Effect of shaking speed and contact time on gold leaching from the powdered PCBs sample. Temperature = 303 K, lixiviant = 0.5 M TU in 0.05 M sulphuric acid.

文献 (Li, J., Miller, J. D. “Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant”, *Hydrometallurgy*, 2007, 89, 279-288. Chen, C.K., Lung, T.N. Wan, C.C. “A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation”, *Hydrometallurgy*, 1980, 5, 207-212.) に

よれば酸性チオ尿素水溶液への金や銀の溶解は第 2 鉄イオンの触媒作用による電気化学反応である。すなわち第 2 鉄イオンの還元により金や銀は下記の反応に従ってそれぞれのイオンとなって水中に溶解することが報告されている。



Huyhua らは第 2 鉄イオンにより金の浸出速度はチオ尿素単独の場合と比較して 4 倍促進されると報告している (Huyhua, J.C., Zegarra, G. R., Gundiler, I. H. “A comparative study of oxidants on gold and silver dissolution in acidic thiourea solutions.” In: Jha, M. C., Hill, S.D. (Eds.), *Precious Metals '89. The Minerals, Metals and Materials Society*, Warrendale, pp. 287-303.)。この場合、第 2 鉄イオンの濃度が高すぎるとチオ尿素の分解が起こり、生成する元素状の硫黄やシアナミドが粒子表面に蓄積し、金や銀の溶解を阻害すると報告されている (Farinha, P. A., Correia, M. J. N., Carvalho, J. R., “Leaching of gold from a Portuguese concentrate with thiourea. *Miner. Eng.* **1992**, 5, 953-959., Ubaldini, S., Fornari, P., Massidda, R., Abbruzzese, C., “An innovative thiourea gold leaching process”, *Hydrometallurgy* **1998**, 48, 113-124.)。

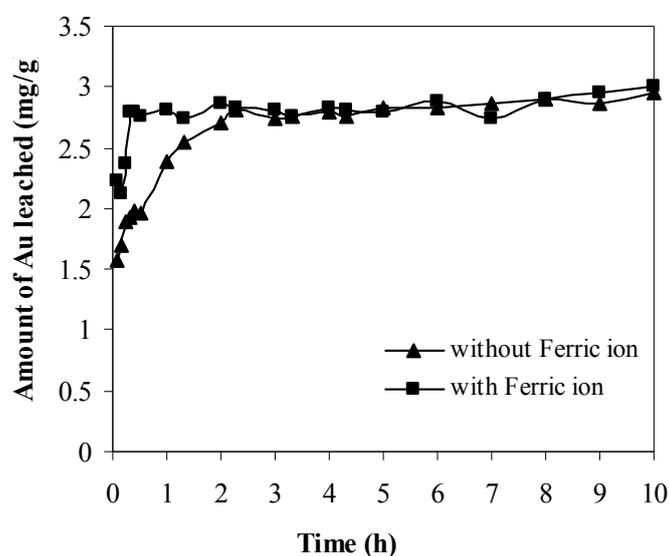


Fig. 3.3-17 Effect of ferric ion on gold leaching from the powdered PCBs sample. Lixiviant = 0.5 M TU in 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, L/S ratio = 350 ml/g, temperature = 303 K, shaking speed = 150 rpm, added ferric ion concentration = 0.01 M.

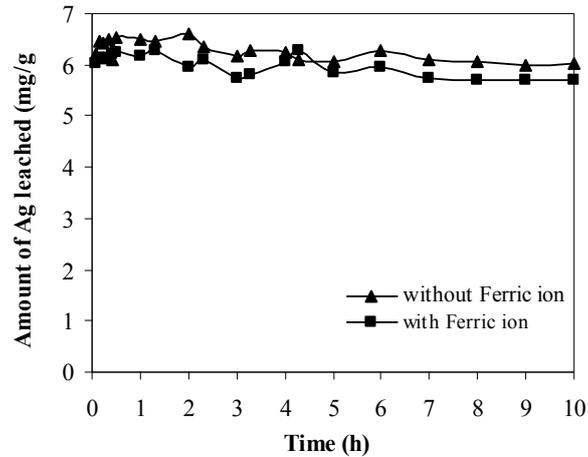


Fig. 3.3-18 Effect of ferric ion on silver leaching from the powdered PCBs sample. Conditions are the same as that for the case in Fig.3.3-17.

本系においては第2鉄イオンの濃度が0.01 Mまでは金の浸出は促進されるが、それ以上の濃度になると低下することが認められた。Fig.3.3-17 および 3.3-18 に本系において第2鉄イオンを添加した場合としない場合の金と銀の浸出の経時変化の比較をそれぞれ示す。Fig.3.3-17 に示す金の浸出においては第2鉄イオンが浸出速度を促進していることが明らかであるが、Fig.3.3-18 に示す銀の浸出には影響していない。この差異は金と銀の酸化還元電位 (ORP) の差異によるものと考えられる。すなわち本系においては元々鉄は十分存在しているので、より酸化されやすい銀はさらなる第2鉄イオンの添加無しでも容易に浸出されると考えられる。

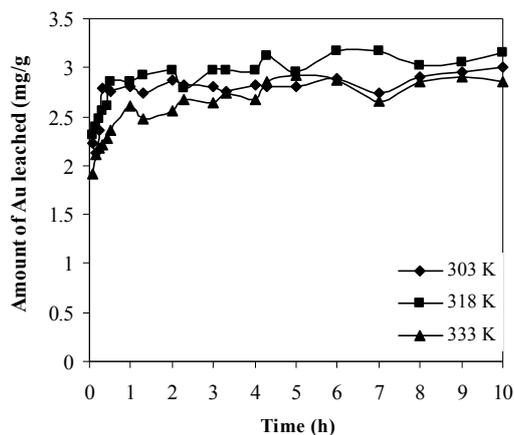


Fig. 3.3-19 Effect of temperature on gold leaching from the powdered PCBs sample. Lixiviant = 0.5 M TU in 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in presence of 0.01 M ferric ions, L/S ratio = 350 ml/g, shaking speed = 150 rpm.

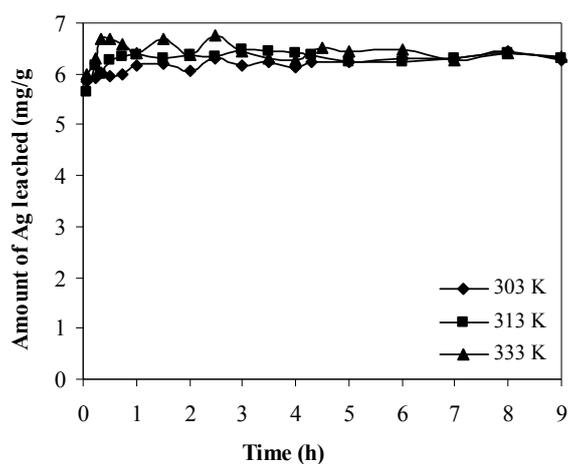


Fig. 3.3-20 Effect of temperature on silver leaching from the powdered PCBs sample. Lixiviant = 0.5 M TU in 0.01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, L/S ratio = 350 ml/g, shaking speed = 150 rpm.

Fig. 3.3-19 および 3.3-20 に金および銀の浸出の経時変化に及ぼす温度の影響を示す。本系においてはいずれの場合も温度は顕著な影響を及ぼさないことが分かる。

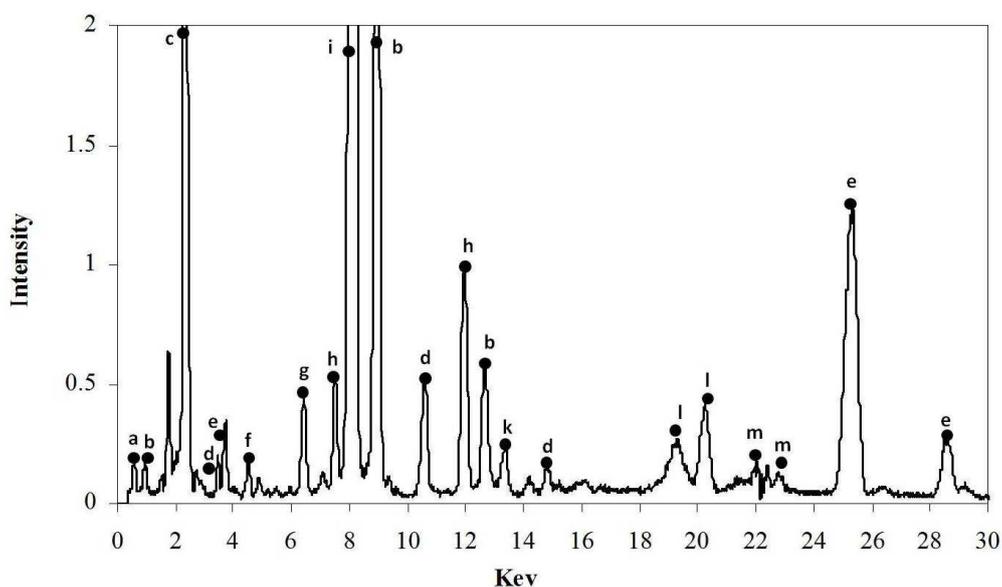


Fig. 3.3-21 EDX spectra of gold leached residue under its optimum conditions.

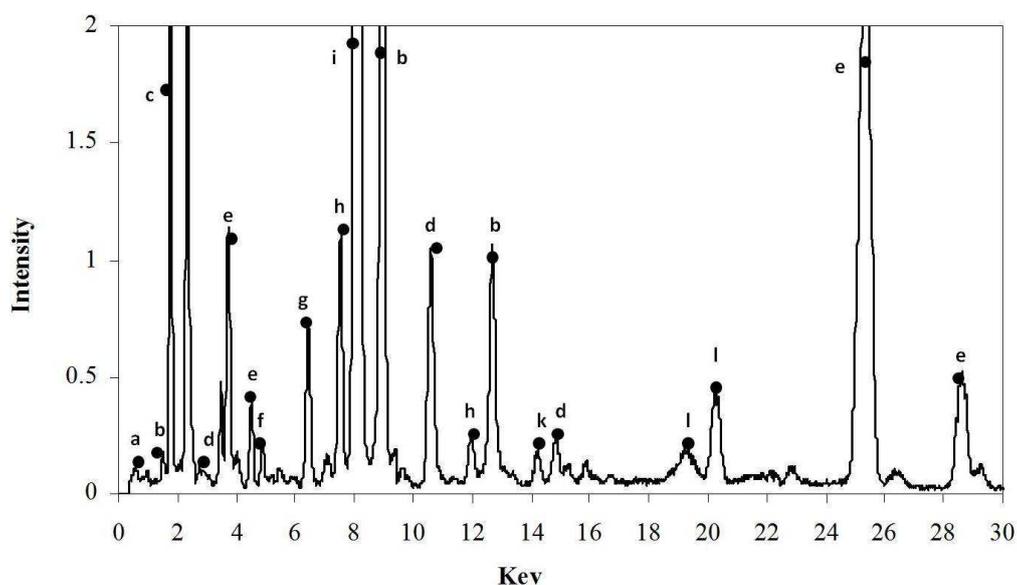


Fig. 3.3-22 EDX spectra of silver leached residue under its optimum conditions.

Fig. 3.3-21 および 3.3-22 にそれぞれの最適条件（金の場合は 0.01 M の第 2 鉄イオンを添加、銀の場合はその添加無しで他の条件は同一）で浸出を行った後の浸出残渣の EDX スペクトルを示す。Fig.3.3-21 において金のピークの消失が確認でき、金が完全に液中に溶出したことが分かる。また Fig.3.3-22 よりこの条件で銀の浸出を行うと金のピークも銀のピークも消出している。すなわち定量的に浸出されていることが分かる。

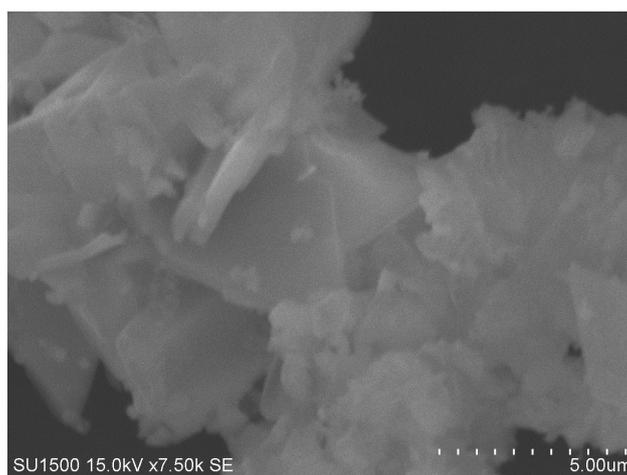


Fig. 3.3-23 SEM image of the leach residue after the leaching of gold and silver

Fig.3.3-23 に金と銀の浸出後の浸出残渣の走査型電子顕微鏡写真を示す。先の Fig.3.3-10 に示した浸出前のものと比較すると浸出操作により粒子表面が丸みを帯びたものになっていることが分かる。

Table 3.3-5 に 0.5 M のチオ尿素と 0.01 M および 0.05 M の硫酸との混合水溶液 140 mL を用いて 1 g の焼成試料を 4 時間かけて浸出した時の浸出液中の各金属濃度ならびに沸騰状態の王水 60 mL を用いて 1 g の焼成試料を 4 時間かけて全溶解した時の金属濃度を示す。

Table 3.3-5 Metal concentrations (mg/L) in the leach liquor of acidthiourea solution and in the total dissolution solution of aqua regia.

Metal ion	0.01 M sulfuric acid + 0.5 M thiourea	0.05 M sulfuric acid + 0.5 M thiourea	Total dissolution by aqua regia
Al	0	0	128
Si	3.72	11.7	2176
Ca	8.46	12.3	298
Fe	0	47.6	182
Co	0	0.05	2.03
Ni	47.8	54.2	203
Cu	1389	3004	4016
Zn	2.65	3.87	3.33
Au	13.0	22.8	34.7
Pd	0.989	0.64	1.87
Pt	0.453	0.93	9.22
Ag	44.6	41.1	12.3
Pb	5.60	28.7	132

上記のような酸性チオ尿素水溶液においては前述のように金と銀は定量的に浸出されるが、パラジウムや白金は浸出されない。また卑金属は一部浸出される。Table 3.3-3 に示した各卑金属の含有量と比較すると亜鉛、鉄、ニッケル、鉛はそれぞれ 12%、15%、24%、および 34% が浸出される。

Fig.3.3-24 に上記の操作で得られた酸性チオ尿素の浸出液に濃硫酸処理した柿渋抽出物のゲル (CPT ゲル) を加えて吸着を行った場合の各金属の吸着百分率と固液比 (添加した CPT ゲルの乾燥重量 / 浸出液の体積) の関係を示す。金と銀の吸着量は吸着剤の添加量と共に増加し、40 mg/mL の添加によりいずれもほぼ定量的に吸着・回収できる。これに対して鉄 (III) や銅 (II) 等の共存す

る不金属の吸着は僅かである。

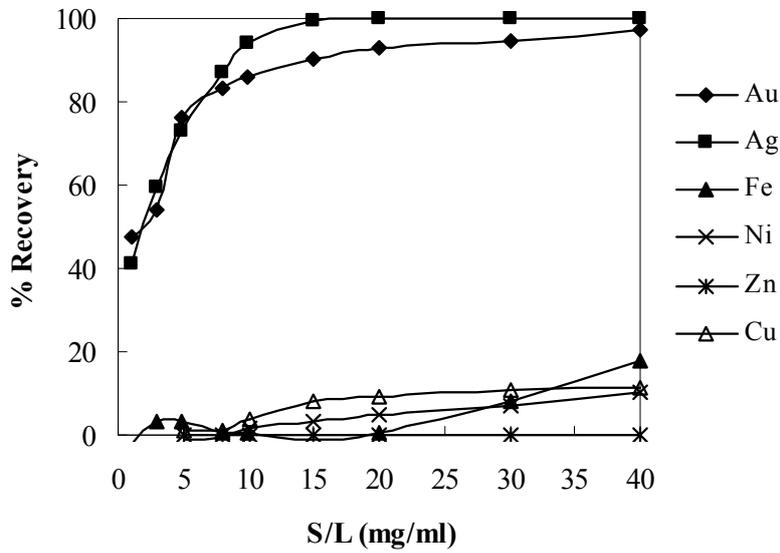


Fig. 3.3-24 Adsorption of gold and silver from acidothiurea leachate by using crosslinked persimmon tannin gel (CPT gel). Volume of solution = 10 ml, time = 24 h, temperature = 30 °C, shaking speed = 150 rpm.

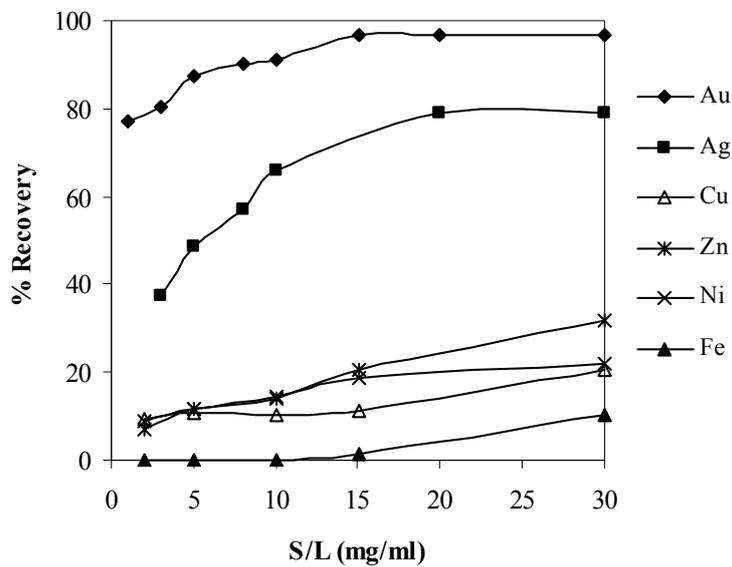


Fig. 3.3-25 Adsorption of gold and silver from acidothiurea leachate by using activated carbon. Volume of solution = 10 ml, time = 24 h, temperature = 30 °C, shaking speed = 150 rpm.

Fig.3.3-25 に比較のために市販の活性炭（和光純薬製、平均粒径 2~5 mm）を用いて同一の条件で吸着・回収を行った場合の結果を示す。銀は固液比を大きくしても 70%程度しか回収できていない。また鉄等の卑金属がかなり吸着されている。両者の比較より、柿渋抽出物より調製される CPT ゲルの方が市販の活性炭と比較して優れた選択性、吸着能を有していることが明らかである。

Table 3.3-6 Oxidation-reduction potential of various metal ions

<a href="#">ナトリウム</a> (Na),	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s}),$	$E^\circ = -2.714 \text{ V}$
<a href="#">マグネシウム</a> (Mg),	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s}),$	$E^\circ = -2.356 \text{ V}$
<a href="#">アルミニウム</a> (Al),	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s}),$	$E^\circ = -1.676 \text{ V}$
<a href="#">マンガン</a> (Mn),	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s}),$	$E^\circ = -1.18 \text{ V}$
<a href="#">タンタル</a> (Ta),	$\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{s}) + 10 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Ta}(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O},$	$E^\circ = -0.81 \text{ V}$
<a href="#">亜鉛</a> (Zn),	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.7626 \text{ V}$
<a href="#">クロム</a> (Cr),	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.74 \text{ V}$
<a href="#">鉄</a> (Fe),	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.44 \text{ V}$
<a href="#">カドミウム</a> (Cd),	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.4025 \text{ V}$
<a href="#">コバルト</a> (Co),	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.277 \text{ V}$
<a href="#">ニッケル</a> (Ni),	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.257 \text{ V}$
<a href="#">スズ</a> (Sn),	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.1375 \text{ V}$
<a href="#">鉛</a> (Pb),	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}),$	$E^\circ = -0.1263 \text{ V}$
<a href="#">水素</a> ( $\text{H}_2$ ),	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}),$	$E^\circ = 0 \text{ V}$
<a href="#">アンチモン</a> (Sb),	$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Sb}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O},$	$E^\circ = 0.1504 \text{ V}$
<a href="#">ビスマス</a> (Bi),	$\text{Bi}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{s}),$	$E^\circ = 0.3172 \text{ V}$
<a href="#">銅</a> (Cu),	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}),$	$E^\circ = 0.340 \text{ V}$
<a href="#">水銀</a> (Hg),	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}),$	$E^\circ = 0.7960 \text{ V}$
<a href="#">銀</a> (Ag),	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}),$	$E^\circ = 0.7991 \text{ V}$
<a href="#">パラジウム</a> (Pd),	$\text{Pd}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s}),$	$E^\circ = 0.915 \text{ V}$
<a href="#">イリジウム</a> (Ir),	$\text{Ir}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ir}(\text{s}),$	$E^\circ = 1.156 \text{ V}$
<a href="#">白金</a> (Pt),	$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s}),$	$E^\circ = 1.188 \text{ V}$
<a href="#">金</a> (Au),	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s}),$	$E^\circ = 1.52 \text{ V}$

さらにアルカリシアン溶液からの金や銀の回収に古くから利用されているセメンテーション法による回収も検討した。これは Table 3.3-6 に示す各金属のイオン化傾向の相違を利用した酸化・還元反応を利用した分離・回収法である。

表より例えば上記の金属イオンが共存する水溶液に例えば元素状の銅の固体を添加すると銅より酸化還元電位、 $E^0$ 、の高い水銀、銀、パラジウム、イリジウム、白金、金は還元されて析出し、銅の一部は酸化されて溶解することが分かる。したがって金、銀、ならびに卑金属を含む酸性チオ尿素浸出液に銅粉末を添加することにより金と銀が析出して回収できると予想される。そこで CPT ゲルによる吸着法とセメンテーション法との比較も行った。Fig.3.3-26 に本浸出液に銅粉末を添加してセメンテーションを行った場合の各金属の回収百分率と固液比（添加した銅粉末の重量／浸出液体積）の関係を示す。

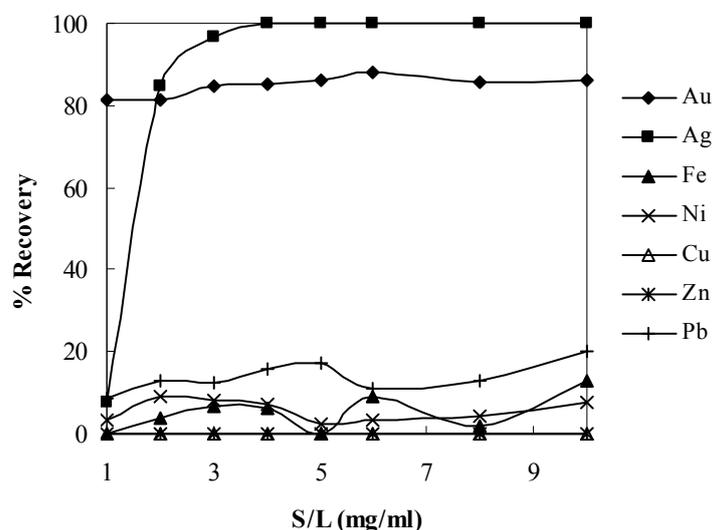


Fig. 3.3-26 Recovery of gold and silver by means of cementation with copper powder. Liquid = 10 ml of gold and silver containing acidthiourea leach solution, shaking speed = 150 rpm, time = 10 h at 303 K.

銀は固液比が 4 mg/mL 以上では定量的に回収されるが、金は固液比によらず約 80%程度しか回収できていない。また酸化還元電位が比較的高い鉛も不純物としてかなり析出する。

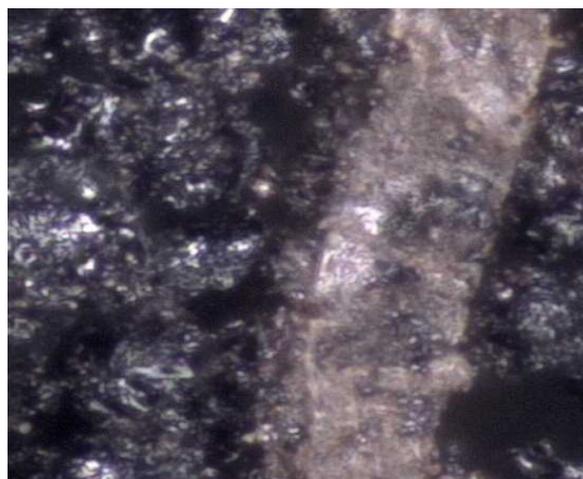


Fig. 3.3-27 Image of optical micrograph of filter cake of CPT gel after adsorption from the leach liquor.

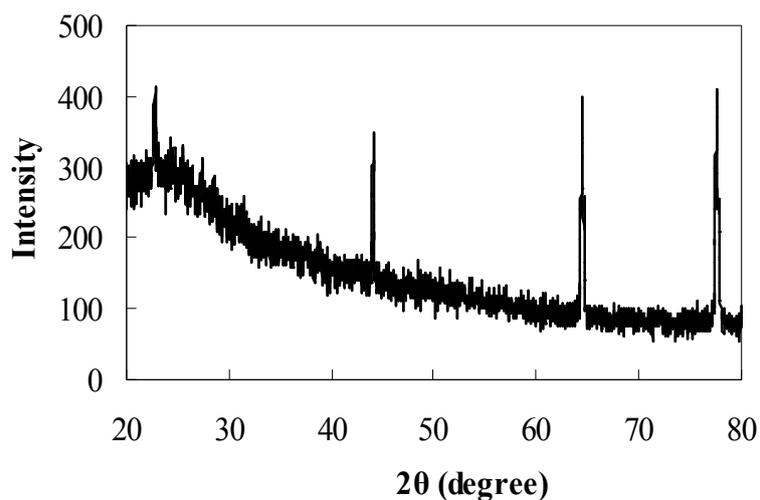


Fig. 3.3-28 XRD pattern of the filter cake of CPT gel taken after adsorption from the leach liquor.

Fig. 3.3-27 および 3.3-28 に酸性チオ尿素浸出液からの吸着を行った後の濾過ケーキの光学顕微鏡写真と X 線回折スペクトルをそれぞれ示す。Fig.3.3-28 において  $2\theta = 22.8, 44.08, 64.42$ , および  $77.56$  おいて見られる 4 本の鋭いピークは金粒子の存在を示すものであり、CPT ゲルに吸着された金が還元されて金粒子として析出されたことを示している。Fig.3.3-27 においてもその存在が実際に見られる。

CPT ゲルに定量的に吸着した金と銀は紙等の吸着剤の場合と同様に吸着剤の

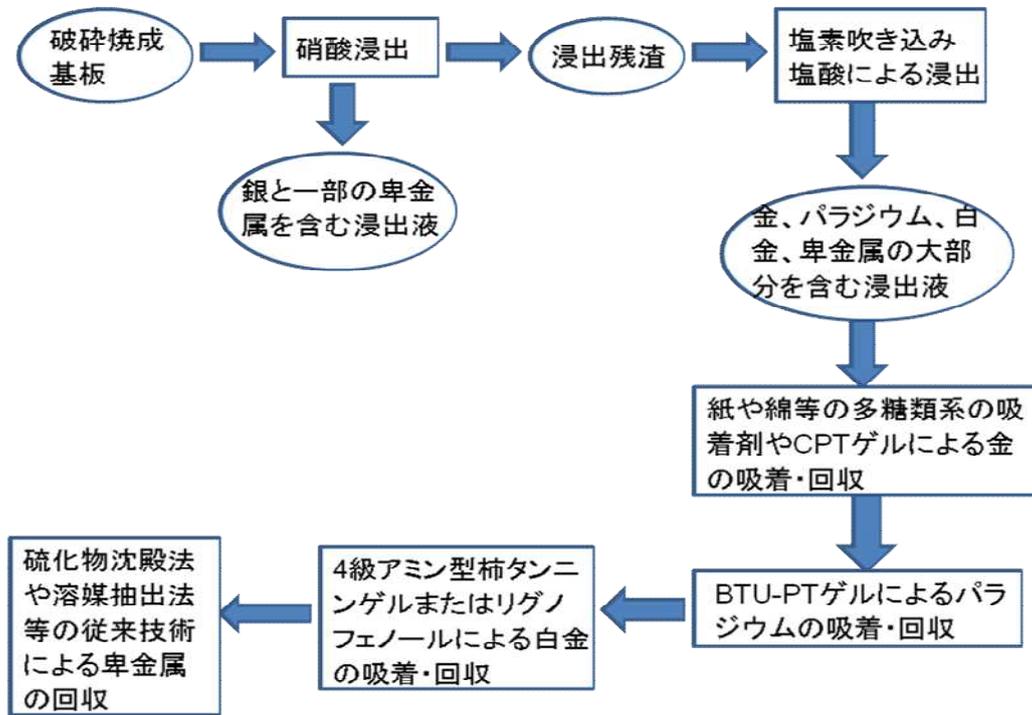
焼却処理により回収できる。酸性チオ尿素の浸出残渣に残された白金とパラジウムは塩素吹き込み塩酸により定量的に浸出され、先に述べた BTU-PT の吸着剤や前年度研究した 4 級アミン型柿タンニン吸着剤等により選択的に分離・回収することが可能である。

#### 4. 結言

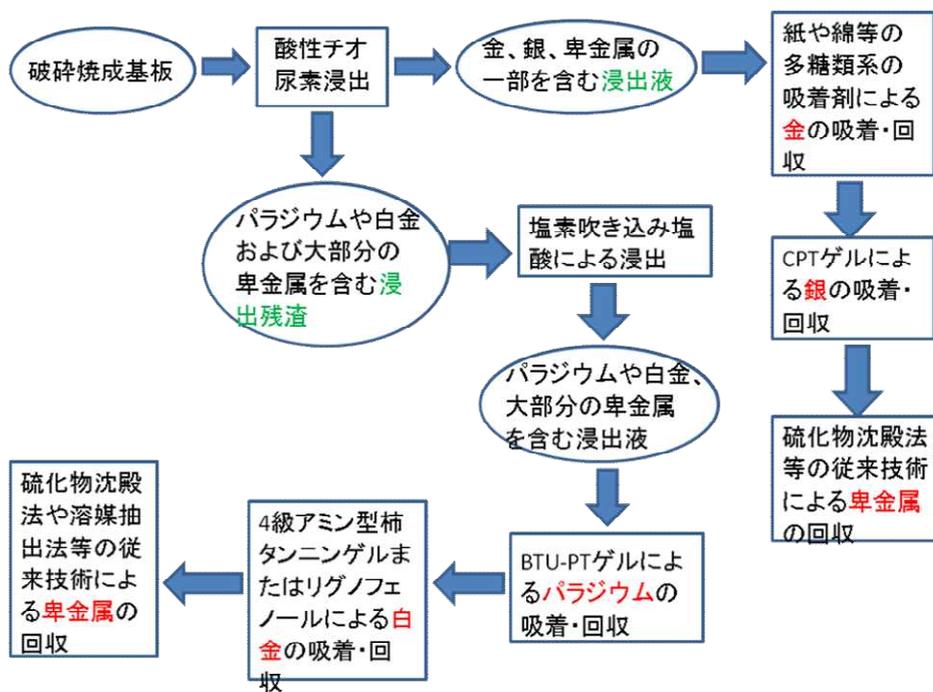
平成 21～23 年度の研究より以下のことが結論される。

- ・セルロース等の多糖類を濃硫酸で処理することにより、金のみを高選択的かつ高容量で吸着する吸着剤が調製できる。これを応用することにより木綿の衣類廃棄物や紙等の植物性繊維の廃棄物あるいはミカン搾汁残渣を利用した金の吸着剤の製造が可能である。
- ・稲藁、麦藁、木質廃棄物より金を高選択的、かつ高容量で吸着するリグノフェノールの吸着剤を調製することが可能である。さらにこれに 3 級アミンや 4 級アミンの官能基を固定化することにより、金の他、白金やパラジウムも選択的に吸着する吸着剤の調製が可能である。
- ・代表的ポリフェノール化合物である柿タンニンを多量に含む柿渋抽出物を多糖類の場合と同様に濃硫酸で処理することにより、金のみを高選択的かつ高容量で吸着する吸着剤が調製できる。
- ・柿渋抽出物にビスチオ尿素やアミノグアニジンの官能基を導入することにより、あるいは 4 級アミン化合物にすることにより、金の他に、特にパラジウムに対して高い選択性を有する吸着剤の調製が可能である。
- ・これらのバイオマスの吸着剤を用いて金を吸着した場合は、いずれの場合においても金は還元されて元素上の金粒子、あるいはその凝集体として回収できる。この場合の金の吸着・還元機構についても考察した。
- ・電子線を照射した綿に様々な官能基をグラフトすることにより、パラジウム(II)に対して高い吸着容量を有する吸着剤の調製が可能である。

- ・使用済み携帯電話の基板の破碎・焼成物の塩素吹き込み塩酸による浸出液から貴金属を回収するために以下のフローシートで示すプロセスが提案される。



- ・一方、酸性チオ尿素の浸出液を用いるとフローシートを以下に示す回収プロセスが提案できる。



## 謝辞

本研究においてCPTゲルおよびBTU-PTゲルの原料物質である柿渋抽出物の試料の提供を頂いた中国山西省晋城市柿宝科技发展有限公司に記して謝意を表します。

## 文献

1. K.Khunathai, D.Parajuli, K.Ohto, H.Kawakita, H.Harada, K.Inoue, K.Hirota, M.Funaoka: “Adsorption behavior of quaternary amine types of lignophenol compounds for some precious metals”, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 28, 403-414 (2010)
2. 例えば M.Funaoka: “A new type of phenolic lignin-based network polymer with the structure-variable function composed of 1,1-diarylpropane units”, *Polymer International*, 47, 277-290 (1998)
3. D.Parajuli, K.Inoue, K.Ohto, T.Oshima, A.Murota, M.Funaoka, K.Makino: “Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel”, *Reactive & Functional Polymers*, 62, 129-139 (2005)
4. D.Parajuli, C.R.Adhikari, M.Kuriyama, H.Kawakita, K.Ohto, K.Inoue, M.Funaoka: “Selective recovery of gold by novel lignin-based adsorption gels”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 8-14 (2006)
5. D.Parajuli, H.Kawakita, K.Inoue, M.Funaoka: “Recovery of gold(III), palladium(II), and platinum(IV) by aminated lignin derivatives”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 6405-6412 (2006)
6. D.Parajuli, K.Hirota, K.Inoue: “Trimethylamine-modified lignophenol for the recovery of precious metals”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 10163-10168 (2009)
7. K.Khunathai, M.Matsueda, B.K.Biswas, H.Kawakita, K.Ohto, H.Harada, K.Inoue, M.Funaoka, S.Alam: “Adsorption behavior of lignophenol compounds and their dimethylamine derivatives prepared from rice and wheat straws for precious metal ion”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44, 781-787 (2011)
8. T.Sakaguchi, A.Nakajima: “Recovery of uranium from seawater by immobilized tannin”, *Separation Science & Technology*, 22, 1609-1623 (1987)
9. A.Nakajima, T.Sakaguchi: “Uptake and recovery of gold by immobilized persimmon tannin”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 57, 321-326 (1993)

10. A.Nakajima, Y.Baba: "Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel", *Water Research*, 38, 2859-2864 (2004)
11. Y.Xiong, C.R.Adhikari, H.Kawakita, K.Ohto, H.Harada, K.Inoue: "Recovery of precious metals by selective adsorption on dimethylamine modified persimmon peel", *Waste Biomass Valorization*, 1, 339-345 (2010)
12. M.Gurung, B.B.Adhikari, H.Kawakita, K.Ohto, K.Inoue, S.Alam: "Recovery of Au(III) by using low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract", *Chemical Engineering Journal*, 174, 556-563 (2011)
13. M.Gurung, K.Inoue, K.Ohto, H.Kawakita, S.Alam: "Adsorptive recovery of precious metals using persimmon tannin gels", Proceedings of EARTH 2011 (The 11th International Symposium on East Asia Resources Recycling Technology), pp.729-732 (2011)
14. M.Gurung, K.Inoue, B.B.Adhikari, K.Ohto, H.Kawakita, S.Alam: "Recovery of precious metals by means of adsorption using persimmon tannin gels", Proceedings of 50<sup>th</sup> Annual Conference of Metallurgists of CIM, pp.59-68 (2011)
15. K.Inoue, H.Paudyal, H.Nakagawa, H.Kawakita, K.Ohto: "Selective adsorption of chromium(VI) from zinc(II) and other metal ions using persimmon waste gel", *Hydrometallurgy*, 104, 123-128 (2010)
16. K.Inoue, B.Pangeni, M.Abe, H.Kawakita, K.Ohto, B.B.Adhikari, S.Alam: "Selective recovery of gold from e-wastes by using cellulosic wastes", Proceedings of 50<sup>th</sup> Annual Conference of Metallurgists of CIM, pp.41-50 (2011)
17. B.Pangeni, H.Paudyal, K.Inoue, H.Kawakita, K.Ohto, S.Alam: "An assessment of gold recovery using cross-linked paper gel", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 796-804 (2012)