

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	環境保全型ゲルマイクロ反応・分離プロセスの構築
Title(English)	
著者(和文)	尾形剛志
Author(English)	Takeshi Ogata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6892号, 授与年月日:2007年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6892号, Conferred date:2007/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 18 年度 学位論文

環境保全型
ゲルマイクロ反応・分離プロセスの構築

化学環境学専攻

尾形 剛志

目次

第1章 序論	1
1.1. 本研究の背景	1
1.1.1. 持続可能な循環型社会	1
1.1.2. タンニンの性質と用途	2
1.1.3. 機能性ゲル	3
1.2. 本論文の内容および既往の研究	8
1.2.1. 環境保全型ゲルマイクロ反応・分離プロセスの提案	8
1.2.2. 貴金属回収に関する既往の研究	9
1.2.3. リンの除去・回収に関する既往の研究	10
1.3. 本論文の構成	15

Part I 工業生産プロセスにおける物質循環

第2章 工業生産におけるタンニンゲルを用いた環境保全型貴金属回収プロセス	19
2.1. 緒言	19
2.2. 実験	19
2.2.1. 試薬および試料	19
2.2.2. タンニンゲル作製	19
2.2.3. タンニンゲルの構造および物理化学的評価	20

2.2.3.1. タンニンゲルの観察	20
2.2.3.2. 元素分析	20
2.2.3.3. 熱重量・示差熱分析 (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis, TG-DTA)	20
2.2.3.4. 窒素 BET 比表面積測定	20
2.2.3.5. フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)	21
2.2.4. タンニンゲルによる金の吸着実験操作	21
2.2.5. 測定試料の調製と測定方法	21
2.2.5.1. 紫外可視吸収スペクトル法(Ultraviolet-Visible Spectrophotometry, UV-VIS)	21
2.2.5.2. 粉末X線回折法(X-ray diffraction, XRD)	22
2.2.5.3. フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)	22
2.3. 結果および考察	23
2.3.1. タンニンゲルの構造および物理化学的評価	23
2.3.1.1. タンニンゲルの観察	23
2.3.1.2. 元素分析	23
2.3.1.3. TG-DTA	25
2.3.1.4. 比表面積	25
2.3.1.5. FT-IR スペクトル	25
2.3.2. 水溶液中における金イオンの存在形態	29
2.3.3. タンニンゲルによる金の吸着挙動	31
2.3.3.1. タンニンゲルによる金吸着能	31
2.3.3.2. 金の吸着挙動に及ぼす水溶液の pH の影響	32
2.3.3.3. 金の吸着挙動に及ぼす吸着温度の影響	32

2.3.4. タンニンゲルによる金の吸着機構	41
2.3.4.1. 吸着後の金の分析	41
2.3.4.2. タンニンゲルの酸化還元反応部位	41
2.3.4.3. 吸着機構の推定	42
2.3.5. ゲルマイクロ反応分離プロセスの提案	42
2.4. 結言	47
 第3章 タンニンゲルを反応・分離場とする貴金属の分離・回収	49
3.1. 緒言	49
3.2. 実験	51
3.2.1. 試薬および試料	51
3.2.2. 吸着実験操作	51
3.2.2.1. タンニンゲルによる銀の吸着実験操作	51
3.2.2.2. タンニンゲルによる各貴金属イオンの吸着実験操作	51
3.2.2.3. タンニンゲルによる貴金属イオン混合溶液からの吸着実験操作	52
3.3. 結果および考察	52
3.3.1. タンニンゲルの酸化還元電位	52
3.3.2. 溶液中の化学形態および酸化還元電位	57
3.3.2.1. 水溶液中における金イオンの存在形態	57
3.3.2.2. 水溶液中におけるパラジウムイオンの存在形態	57
3.3.2.3. 水溶液中における白金イオンの存在形態	58
3.3.2.4. 水溶液中におけるロジウムイオンの存在形態	58
3.3.2.5. 酸化還元電位	59

3.3.3. タンニンゲルによる各貴金属イオンの吸着挙動	62
3.3.4. タンニンゲルによる貴金属イオン混合溶液からの選択的な金回収	64
3.4. 結言	68

Part II 自然環境における物質循環

第4章 タンニン/無機複合体を用いた環境中のリン資源の循環	71
4.1. 緒言	71
4.2. 実験	71
4.2.1. 試薬および試料	71
4.2.2. タンニン/無機複合体の創製	72
4.2.2.1. 無機物とタンニンの共存溶液をゲル化することによる複合化	72
4.2.2.2. タンニンゲルへの吸着による無機物の導入	72
4.2.3. タンニン/無機複合体によるリンの吸着実験操作	73
4.2.4. タンニンゲルの酸化処理	73
4.2.4.1. タンニンゲルの酸化処理	73
4.2.4.2. 酸化処理したタンニンゲルの鉄吸着挙動	73
4.2.4.3. 酸化したタンニンゲルへの吸着による鉄の導入	74
4.2.5. タンニン/無機複合体の評価	74
4.2.5.1. 粉末X線回折法(X-ray diffraction, XRD)	74
4.2.5.2. X線吸収微細構造解析(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)	74
4.3. 結果および考察	75

4.3.1. 無機物とタンニンの共存溶液のゲル化することによる複合化	75
4.3.1.1. 鉄系	75
4.3.1.2. マグネシウム・鉄系	76
4.3.2. タンニンゲルへの吸着による金属イオンの導入	78
4.3.3. タンニンゲルの酸化処理	84
4.3.3.1. タンニンゲルの酸化処理	84
4.3.3.2. 酸化処理したタンニン/無機複合体によるリンの吸着試験	84
4.3.4. タンニン/無機複合体の評価	90
4.3.4.1. 粉末X線回折法	90
4.3.4.2. X線吸収微細構造解析	90
4.4. 結言	94

第5章 タンニン/無機複合体のリン吸着特性 95

5.1. 緒言	95
5.2. 実験	97
5.2.1. 試薬および試料	97
5.2.2. 比表面積の異なるタンニン/無機複合体の作製と比表面積測定	97
5.2.2.1. 比表面積の異なるタンニン/無機複合体の作製	97
5.2.2.2. 窒素 BET 比表面積測定	97
5.2.3. タンニン/無機複合体によるリンの吸着実験操作	97
5.3. 結果および考察	98
5.3.1. 比表面積とリン吸着量	98
5.3.2. リン吸着挙動に与える pH の影響	102

5.4. 結言	105
第6章 総括	107
引用文献	109
謝辞	115

第1章

序論

1.1. 本研究の背景

1.1.1. 持続可能な循環型社会

近年、廃棄物発生量の高水準での推移や廃棄物処理施設の立地の困難性、不法投棄の増大といった問題解決のために、大量生産・大量消費・大量廃棄に支えられた社会から、持続可能な循環型社会へのパラダイムシフトが起きている。循環型社会の形成を推進する基本的な枠組となる法律として、平成12年6月に公布された循環型社会形成推進基本法では、形成すべき循環型社会の姿として、廃棄物等の発生抑制、循環資源の循環的な利用および適正な処分が確保されることにより、有限な化石資源の消費を抑制し、環境負荷を低減させる社会が挙げられている。本法では法の対象となる物を有価・無価を問わず「廃棄物等」とし、廃棄物等のうち有用なものを「循環資源」と定義し、その循環的な利用の促進を図る。また廃棄物等の処理において(1)発生抑制、(2)再使用、(3)再生利用、(4)熱回収、(5)適正処分との優先順位を法定化した。特に、循環資源の循環的な利用においては製品として価値の高い順に、可能な限り長く繰り返し利用し、最終的には燃焼させエネルギー利用するといったカスケード的な利用が必要である。また未利用資源の活用も求められている。現在、未利用率の高い植物バイオマスとして樹皮が挙げられる。平成12年度の日本における木質残廃材の総量を推定すると、樹皮3740 km³、背板5452 km³、端材1178 km³、べら板240 km³、鋸屑5452 km³、プレーナー屑1131 km³、チップ屑221 km³、総量17460 km³となり、背板と鋸屑、樹皮で全体の83.9%を占め、樹皮だけでは全体の21.4%を占める(**Figure 1.1 (a)**)。一方、樹皮は背板や鋸屑と比べて未利用率が高く、13.8%が焼・棄却処理されていた。これは焼・棄却処理されていた木質残廃材全体の58.0%を占めている(**Figure 1.1 (b)**) [Ikami and Murata, 2003]。また平成14年12月より焼却施設の規制が強化されたことから、木質残廃材の利用促進が急務となっている。

樹木にはセルロース、ヘミセルロース、リグニン等の細胞壁を構成する高分子化合物のほか、抽出成分と総称される有機溶媒または水に可溶な低分子化合物群が含まれている。代表的な抽出成分としては、

テンペル, リグナン, ノルリグナン, フラボノイド, スチルベン, タンニン, キノン類, 脂肪酸, トロポロン, アルカロイド等が挙げられる。一般に, これらの抽出成分は材部よりも樹皮に多く含有している。樹体の最も外側に存在する樹皮は, 哺乳類や昆虫による摂食や微生物の侵入を防ぎ, 紫外線から樹体内を保護する役目を果たしているため, 摂食阻害活性, 抗菌性, ラジカル捕捉作用等の生物活性を有する多種多様な抽出成分を多く含有している[Ohara, 2005; Yatagai, 2006]。このような生物資源の持つ高度な機能を利用することにより, 化石資源を原料とする物の代替としてのみならず, 製品として価値の高い次元での利用が期待できる。

1.1.2. タンニンの性質と用途

前節で述べた未利用資源である樹皮に多く含まれる物質としてタンニンがある。タンニンとはBata-Smithらにより「温水によって抽出されるポリフェノール成分で塩化第二鉄によって青色を呈し, アルカロイドおよびタンパク質と結合する化合物」と定義されているように[Bata-Smith and Swain, 1962], 化学構造で分類した名称ではなく, 前述のような性質を持つ化合物群の総称である。タンニンは化学構造の観点から, 加水分解型タンニンと縮合型タンニンの二つのグループに大別される。加水分解型タンニンはポリアルコールと没食子酸およびその酸化的代謝物とのポリエステル体であり(**Figure 1.2**)[Okuda, 1981; Niemetz and Gross, 2005], 分子量はそれほど大きくなく500–3000程度である。縮合型タンニンはカテキン類の縮合物であり, 酸との加熱によりアントシアニジンを生産する。このため, この種のタンニンはプロアントシアニジンと呼ばれている。**Figure 1.3**に縮合型タンニン分子の推定構造を示す[Ferreira *et al.*, 1999; Ohara, 2005]。フラバノール単位のA環およびB環のフェノール性水酸基の置換型により, **Table 1.1**のように分類される。最も広く植物界に分布しているのは, カテキンを基本骨格にもつプロシアニジンであり, プロデルフィニジン, プロフィセチニジン, プロロビネチニジンも広い分布を有している。また, 加水分解型に比べて分子量の幅が広く, 大きいものでは分子量が約20000に達する。

タンニンは古くから皮なめし剤, 染料, 生薬の成分等に利用されてきた。代表的な縮合型タンニンであるワットルはアカシア属樹木の樹皮から抽出されるタンニンで, 皮なめし剤として世界で最も多く使用されている。近年, タンニンの持つ機能として, タンパク質吸着能[Kawamoto *et al.*, 1990; Hagerman *et al.*, 1998a], 抗酸化作用[Hagerman *et al.*, 1998b], 抗菌作用[Ohara, 2005]などが注目されている。縮合型タン

ニンにおいて、アルデヒドやイソシアネート、イミンなどを硬化剤として木材用接着剤[Pizzi, 2000, 2006; Trosa and Pizzi, 2001; Li *et al.*, 2004], 抗菌性と生分解性を併せ持つポリウレタンフォーム[Ge *et al.*, 2003]といった機能性樹脂などの開発が進められている。また、多くの重金属、貴金属と複合体を形成する性質を持つことから[Okuda *et al.*, 1982; McDonald *et al.*, 1996], 金属吸着剤としても利用が検討されている。しかしながら、タンニンは縮合型であっても水溶性である場合があるため、吸着剤として用いるには不溶化処理が必要となる。不溶化処理技術としてアガロースやビスコースレーヨン、コラーゲン等の不溶物に担持する方法[Nakajima and Sakaguchi, 1987; Sakaguchi and Nakajima, 1987; Liao *et al.*, 2004a, 2004b; Wang *et al.*, 2005]や樹脂化・ゲル化による不溶化[Yamaguchi, *et al.*, 1992; Nakajima and Sakaguchi, 1993; Nakajima and Baba, 2004; Inoue *et al.*, 2006]などが検討されている。ゲル化により不溶化したタンニン(タンニンゲル)については次節に詳細を示す。

1.1.3. 機能性ゲル

ゲルとは「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子およびその膨潤体」と定義され[The Society of Polymer Science, Japan, 1988], 多量の溶媒を吸収した膨潤ゲルは固体と液体の中間の物質形態であり、その化学組成や種々の要因によって粘性のある液体からかなり硬い固体にまで変化する。固体(ゲル)と液体(溶媒)の共存する固液共存型ゲルは、様々なモノマーや溶媒を組み合わせることにより分子レベルのデザインが可能であるため、注目されている材料の一つである[Nakano, 2005]。

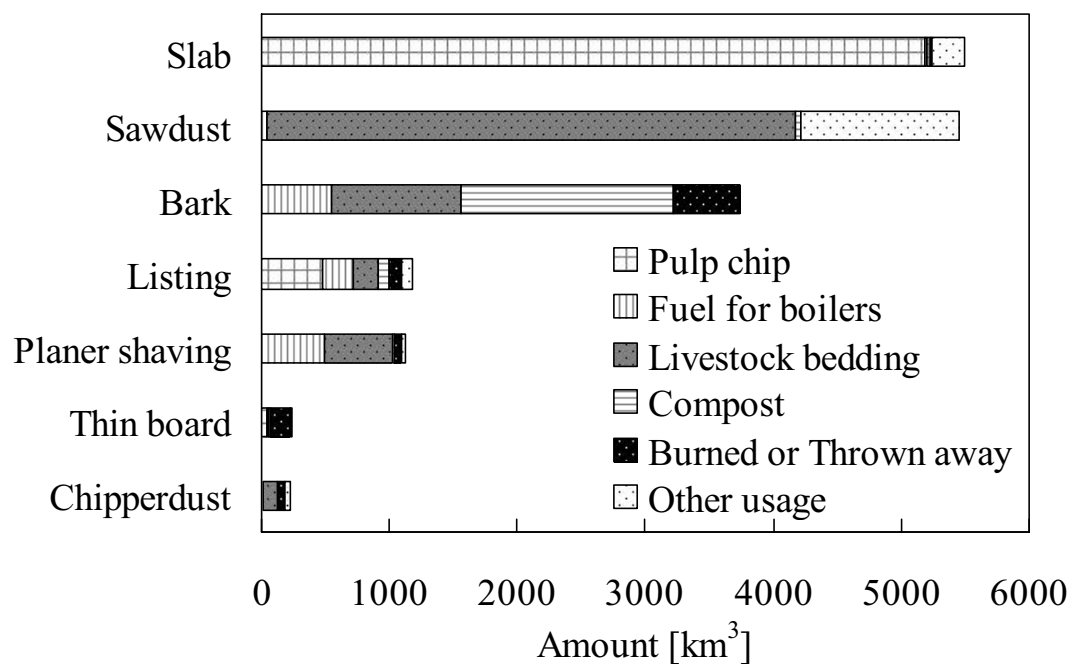
ゲルは工業製品、食品、医学・薬学、ライフサイエンス、土木・建築、農業、化学・機械・電子工学など幅広い分野に応用展開されている。近年、外界の情報を感知し、判断して、行動を起こす能力を材料自身が併せ持つ「インテリジェントゲル」や「スマートゲル」と呼ばれる高度な機能性材料へ応用する研究が進められており、すでに多くの総説・解説、成書にまとめられている[Yamauchi and Hirokawa, 1990; Osada and Kajiware, 1997; Shibayama and Kajiware, 2004; Yoshida, 2004]。ゲルを利用する技術の特長はゲル内部の特異的な反応場に様々なプロセスを集積することができる点にある。ゲルを分離技術に用いるとき、この反応場を活用していくことで従来のイオン交換樹脂やキレート樹脂にはみられない新規な機能の発現が期待できる。

上述したような高分子ゲルは主に人工的に合成されたモノマーを原料としたものである。一方で、1.1.1

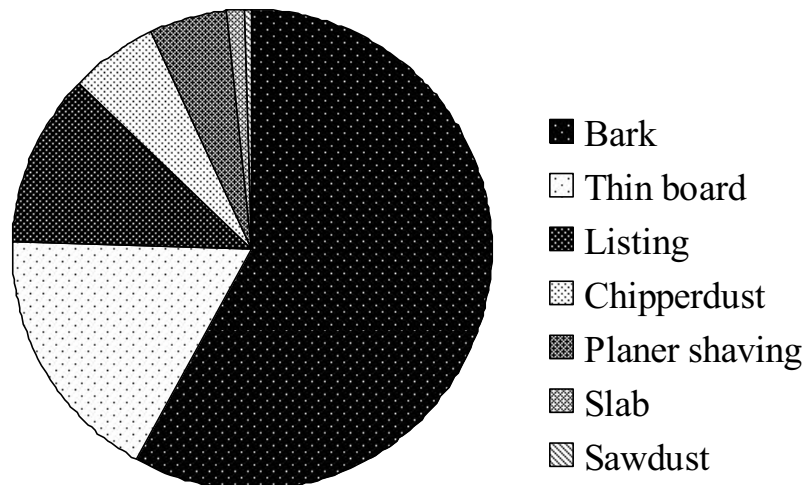
節で述べてきたように、有限な化石資源を社会の基盤とする限り、循環型社会構築は困難であることから、バイオマス等の再生可能な循環資源を基盤とする社会システムへの変換が不可欠である。特に廃棄物等のリサイクルに、新たに化学物質を合成することは賢明ではないため、高い機能を有する未利用な再生可能資源であるタンニンゲルをゲル吸着剤の原料とすることは当を得ている。

中野らはこれまでに前節で述べたワットルタンニンをゲル化することによりタンニンゲルを創製し、様々な金属イオンの吸着挙動の検討を行なっている。一連の研究において、水溶液中の六価クロムについては540 mg/g-dry gel[Nakano *et al.*, 2000, 2001a], 鉛イオンについては60 mg/g-dry gel[Zhan *et al.*, 2001], 銀イオンについては930 mg/g-dry gel[Nakano *et al.*, 2001b]の吸着量を達成できたことを報告している。またタンニンゲルが還元能を有していること示唆し、銀イオンやクロム酸イオンなど酸化還元電位が高いイオンの吸着機構は酸化還元反応を通して起こっていることを明らかにした。

以上のような背景から、本研究では天然由来のタンニン分子に着目し、タンニン分子を不溶化処理することにより得られるタンニンゲルを用いた環境保全型ゲルマイクロ反応・分離プロセスの構築を図る。



(a) Amount of the wood residue according to the kind and the usage



(b) Ratio of the wood residue burned or thrown away

Figure 1.1. Amount of generation and utilization of wood residue for a year at sawmills in Japan. (a) Amount of the wood residue according to the kind and the usage. (b) Ratio of the wood residue burned or thrown away.

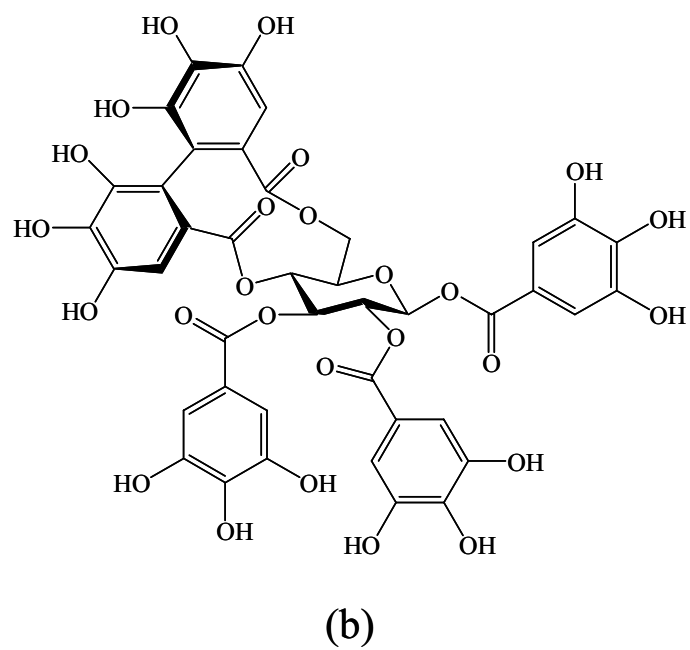
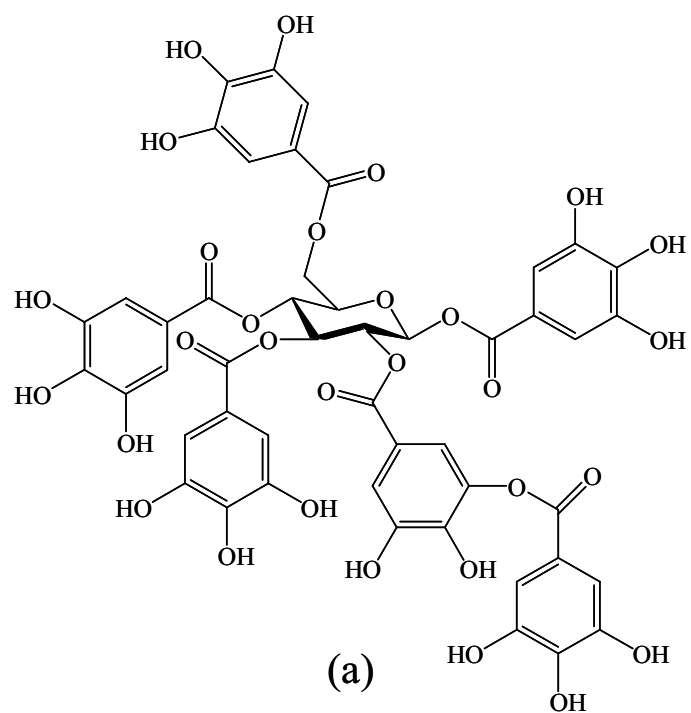


Figure 1.2. Typical chemical structures of hydrolyzable tannin molecule: (a) an example of a hexagalloylated gallotannin; (b) a typical monomeric ellagitannin.

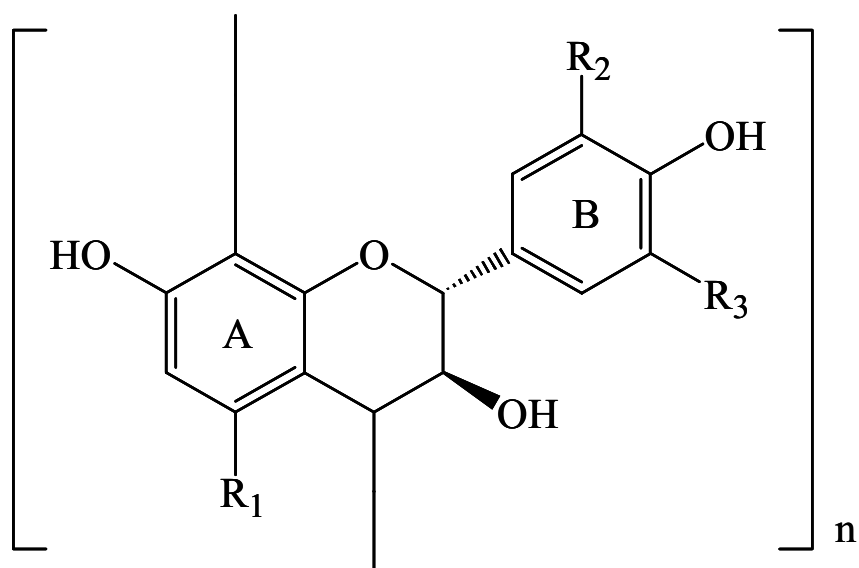


Figure 1.3. Estimated chemical structure of condensed tannin.

Table 1.1. Proanthocyanidin nomenclature: proanthocyanidin type and names of monomer unit.

Proanthocyanidin	Monomer	Hydroxylation pattern		
		R ₁	R ₂	R ₃
Proguibourtinidin	Guibourtinidol	H	H	H
Profisetinidin	Fisetinidol	H	OH	H
Prorobinetinidin	Robinetinidol	H	OH	OH
Propelargonidin	Afzelechin	OH	H	H
Procyanidin	Catechin	OH	OH	H
Prodelphinidin	Gallocatechin	OH	OH	OH

1.2. 本論文の内容および既往の研究

1.2.1. 環境保全型ゲルマイクロ反応・分離プロセスの提案

本研究の目的は持続可能な循環型社会の構築を視野に入れた、工業生産、自然環境の両面における物質の循環プロセスの提案である。工業生産を対象とするプロセスでは、再資源化を検討する物質として、希少価値が高く、工業的に広く応用されている貴金属を選定する。また自然環境を対象とするプロセスでは、枯渇が危惧されており、一方で、富栄養化の一因となっているリンを対象物質とする。廃棄物等の循環プロセスを構築する手段として、ゲルの持つ特異的な反応場を利用したゲルマイクロ反応・分離プロセスを提案する。ゲルの原料としては、再生可能な資源の利用という見地から、再生可能な資源であり、未利用バイオマスであるタンニンを用いる。

Figure 1.4に本研究で提案するタンニンゲルを中心とした物質の循環プロセスの概念図を示す。工業生産における貴金属は**Table 1.2**に示すように材料として様々な分野で応用されている[Kendall, 2006; Klapwijk *et al.*, 2006]。特に、その電気的、磁気的特性を応用し、MPU, DRAM, FRAM, チップコンデンサ、プリント配線板などの電子部品に使用されている[Okuda, 2000]。貴金属は重量あたりの値段が高く、一次資源である鉱石より産出される量が限られているため、貴金属を含んだスクラップ(二次資源)から貴金属を回収し、再資源化する試みがなされている。二次資源の一例として、近年の技術革新により著しく需要が伸びた携帯電話とCD-R, CD-RWが挙げられる。携帯電話の契約者は1994年以降大幅に増加し、2001年度末の時点で約7500万人に達し、今後も増加することが予想されている。また携帯電話の取替サイクルは短いため、年間5000万台が不要になっているといわれている[Sumio, 2002]。これらの二次資源における金の含有量は回収物1トンあたり携帯電話で200 g, CD-R, CD-RWでは700 gと極めて高い値である[Shibata and Okuda, 2002]。これは、金鉱石の金含有量が1トンあたり10 g程度で商業ベースの精錬が可能であることを考えると、良質な二次資源であるといえる。しかしながら、この回収プロセスは次節で示すように簡略化、二次廃棄物の抑制等が求められている。そこで本研究ではタンニンゲルを用いて、二次資源から貴金属を吸着、分離、回収し、再資源化することを目的とする。

自然環境中のリンは貴金属のように再資源化することは極めて困難とされている。貴金属リサイクルにおいては回収物がある程度の高い品位であり、処理量も少量であるのに対し、環境中、特に農耕排水な

どにおいてはリンの濃度が低く、処理する量が大量である。また環境中に存在するアルカリ金属等が不純物リンの品位を低下させるため、環境中のリンを高品位(リン鉱石同等)のリン資源として回収することは経済的に分がわるい。そこで、リンの用途の大部分を占めている肥料としてそのまま利用できる形態で回収することを提案する。

工業生産、環境中における物質循環プロセスの中心的な役割を果たしたタンニン¹は、有機物であるので、使用後二酸化炭素と水に分解され、自然界を循環する。

1.2.2. 貴金属の回収に関する既往の研究

貴金属は金(Au)、銀(Ag)および、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)の白金族6金属を加えた8元素の総称である。貴金属のリサイクルの手順は、大きく分けて評価、回収、精製の3つの段階からなる。評価とは集荷物に含まれる貴金属の含有量を決定することをいい、回収とは集荷物から貴金属を粗分離すること(通常、集荷物に希薄に存在しているものから貴金属を分離・濃縮)、精製とは回収において粗分離した貴金属を要求される純度(金の場合は99.999%以上)まで不純物を取り除く操作をいう。貴金属リサイクルにおける一連の手順の中で集荷物が液体であるか、固形物であるかにかかわらず、水溶液の状態とする工程を経てリサイクルされる場合が多い。固形物から貴金属を浸出する液体として工業的に多く用いられるのは硝酸、塩酸等の安価な鉱酸であり、硝酸および塩酸と硝酸の混酸である王水の組み合わせで多くの貴金属を溶解することができる。しかしながら、近年、自動車排ガス用三元触媒に代表されるように、多種の金属を複合的に使用する傾向にあり、単純な鉱酸による浸出では多種の金属が混在する浸出液となる。そのため複数の金属からの選択的な分離・回収技術が必要である。また高い酸濃度(4–10 M程度)の条件下で貴金属回収が行なわれているために、耐酸性が必要条件となる。

実際に集荷される二次資源は多種多様であり、その回収・精製法は原料の物理的形状、含有金属元素、含有量などにより異なり、古典的な沈殿分離法のほか、吸着法[Iglesias *et al.*, 1999; Sánchez *et al.*, 2000; Yokoyama *et al.*, 2001; Kinoshita *et al.*, 2006; Parajuli *et al.*, 2006], 溶媒抽出法[Akita *et al.*, 1996; Martínez *et al.*, 1996; Barroso *et al.*, 1997; Narita *et al.*, 2006]などが用いられている。溶液中に貴金属が多く含まれている場合には溶媒抽出法、電解還元法により回収され、メッキ廃液などの希薄溶液に対してはイオン

交換樹脂や活性炭に吸着させて回収する方法などが採用される。しかしながら、1つの単位操作および1回の分離工程では、十分な純度に分離することが難しく、さらに回収率が低い場合も多いため、いくつかの方法が組み合わされて分離・回収プロセスが構成されている。そのうえ、多量の化学薬品の使用に伴い、多量の二次廃棄物を排出し、かつ、多量のエネルギーが投入されている。このため、このプロセスをシンプルにすることが求められている。

また近年、バイオマスを使ったバイオソープションが注目されている[Volesky and Holan, 1995; Veglio and Beolchini, 1997; Gardea-Torresdey *et al.*, 2000; Romero-González *et al.*, 2003]。バイオソープションは自然界に豊富に存在する物質を原料としていることから、新たに合成する手順が少なく、かつ、安価で環境負荷が少ない方法である。

1.2.3. リンの除去・回収に関する既往の研究

リン鉱石は日本では産出されず、消費の全てを輸入にたよっている。日本における年間のリン輸入量は693千tであり、その20%は水域に排出されている[Tezuka *et al.*, 2002]。世界的にリン資源は枯渇の危機にあり、今後この問題は深刻化することが予想できる[Driver *et al.*, 1999]。一方で、リンは湖沼などの閉鎖性水域において富栄養化の一因であるため、排水の高度処理が求められている。現在検討されているリンを対象とした排水の処理法をTable 1.3にまとめる[Morse *et al.*, 1998]。下水処理場などの大規模施設では、従来から最も普及している凝集沈殿法が広く用いられており、除去率90%以上の高いリン除去能が期待できる[Parsons, and Berry, 2004]。生物学的除去法もまた実処理場において採用されている実用段階の技術といえる[Mino *et al.*, 1998; Onuki *et al.*, 2005]。しかし、これらの方法は広い敷地面積を必要とし、多量の汚泥を発生させるといった問題がある。また、除去したリンの再資源化が困難である場合が多い。近年、リンをカルシウムと反応させ、リン酸アパタイト(HAP)として回収する晶析法やリンと同様に富栄養化の一因である窒素をリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)として同時に回収できる造粒脱リン法[Doyle and Parsons, 2002; Suzuki *et al.*, 2002; Nagamine *et al.*, 2003; de-Bashan and Bashan, 2004]について研究が進められている。これらの方法は回収後のリンの再資源化が可能であるが、複雑な前処理や厳しい操作条件が要求されるため、農耕地から排出される田面水等の排水への適用は困難である。

吸着によるリンの除去法は、低濃度のリン除去が可能であり、汚泥が発生しないうえ、維持・管理が比較

的容易であるため、小規模事業場の排水処理や農耕排水などの処理に適している[Urano and Tachikawa, 1991; Itasaka *et al.*, 1999]. さらに除去したリンの再資源化が可能であるため、枯渇が危惧されているリンの循環資源化を可能とする高度処理手法であると考えられる. しかしながら、従来のリン吸着剤は吸着能力の割にコストが高く、また脱離・再生方法が確立されていない場合が多いため、実用化の例は少ないのが現状である. その中で水酸化鉄、層状複水酸化物(Layered double hydroxide: LDH)等は安価に作製できるため、リン吸着剤として有望視されている[Ookubo *et al.*, 1993; Seida and Nakano, 2001, 2002; Douglas *et al.*, 2004; Chitrakar *et al.*, 2006]. しかしながら含水性が高く、取扱いが不便なため、粒状化、担体固定化などの改良が必要となる.

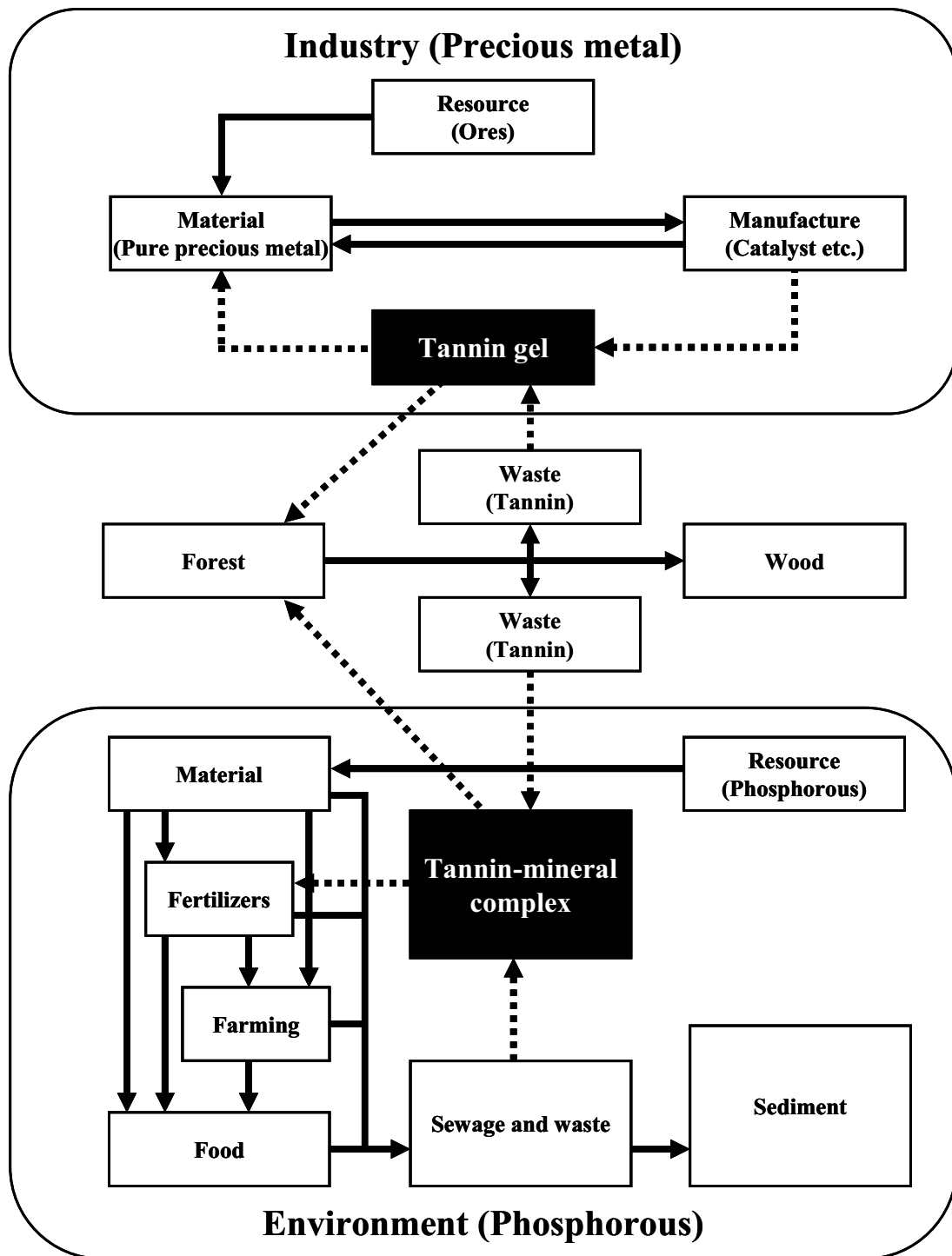


Figure 1.4. The concept of recycling-oriented social system with tannin gel.

Table 1.2. Supply and demand for precious metal from 2003 to 2005.

[Unit:tonne]	2003					2004					2005				
	Au	Pd	Pt	Rh	Au	Pd	Pt	Rh	Au	Pd	Pt	Rh	Au	Pd	Pt
Total supply	4153	200.6	192.8	22.5	3846	266.9	201.9	22.4	4036	261.0	206.2	23.4			
Jewelry	2477	7.8	78.1	—	2613	28.9	67.2	—	2712	44.5	61.0	—			
Electronics	233	28.0	8.1	0.2	259	28.6	9.3	0.3	272	30.0	11.2	0.3			
Dentistry	67	25.7	—	—	68	26.4	—	—	62	26.3	—	—			
Catalyst (Recovery)	—	107.3 (12.7)	101.7 (20.1)	20.5 (3.9)	—	117.9 (16.5)	108.6 (21.5)	23.6 (4.3)	—	118.5 (19.6)	119.0 (24.0)	25.5 (4.3)			
Chemistry	—	8.2	10.0	1.2	—	9.7	10.1	1.3	—	10.0	10.4	1.5			
Glass	—	—	6.6	0.8	—	—	9.0	1.4	—	—	11.0	1.7			
Other	1376	4.3	19.7	0.4	906	9.0	20.7	0.4	990	9.3	20.8	0.5			
Total demand	4153	168.6	203.1	19.2	3846	204.0	203.4	22.7	4036	219.0	208.4	25.2			

Table 1.3. Phosphorus removal processes from wastewater.

Technology	Process summary	Advantage	Disadvantage
Chemical precipitation	Addition of metal salt to precipitate metal phosphate removed in sludge	Established low technology Easy to install and operate P removal can be high	Requires chemicals Sludge production increases P recyclability variable
Biological method	Luxury uptake of P by bacteria in aerobic stage following anaerobic stage	Establishing technology No need for chemicals N and P removal possible	More complex technology to install and operate Sludge handling may be more difficult
Crystallization	Crystallization of calcium phosphate using sand as a seed material	Demonstrated technology Can be retrofitted Product recyclable	Requires chemicals Requires operation skills
Adsorption	Adsorption and separation	Potential for P recovery with few chemicals	Unproven technology

1.3. 本論文の構成

本論文は、序論および総括を含め以下の6章より構成される。

第1章「序論」では、持続可能な循環型社会における資源循環について既往の研究を概観すると共に、天然由来のタンニンゲルを用いたゲルマイクロ反応・分離プロセスの資源循環システムの有効性を指摘し、本研究の目的と意義について述べている。

第2章「工業生産におけるタンニンゲルを用いた環境保全型貴金属回収プロセス」では、廃電子部品等の二次資源から金を効率良く回収するプロセスとして、天然由来の高分子であるワットルタンニン分子をホルムアルデヒドで架橋したタンニンゲルを創製し、金の塩化物イオン水溶液から金を回収するゲルマイクロ反応・分離プロセスを提案するとともに、タンニンゲルへの金イオンの吸着特性および吸着機構について論じている。

第3章「タンニンゲルを反応・分離場とする貴金属の分離・回収」では、前章で提案したゲルマイクロ反応・分離プロセスを用いて、貴金属 (Au, Pd, Pt, Rh) を含む混合溶液中から金を選択的に回収するプロセスの操作条件について述べている。プロセスの操作条件の選定にあたって、タンニンゲルの酸化還元電位に着目し、タンニンゲルの酸化還元電位の算出と溶液組成が金の選択的吸着挙動に与える影響について論じている。

第4章「タンニン/無機複合体を用いた環境中のリン資源の循環」では、自然環境中のリンを回収するため、タンニンゲルと無機物からなる新規なタンニン/無機複合体を創製し、複合体の構造とリン吸着量について論じている。

第5章「タンニン/無機複合体のリン吸着特性」では、作製したタンニン/無機複合体のリン吸着特性について論じている。

第6章「総括」では、本研究により提案したゲルマイクロ反応・分離プロセスの特長とその有効性について総括している。

Part I

工業生産プロセスにおける物質循環

第2章

工業生産におけるタンニンゲルを用いた環境保全型貴金属回収プロセス

2.1. 緒言

第2章および第3章では、工業生産を対象とする環境保全型プロセスとして貴金属の再資源化について検討する。特に本章においては希少価値が高く、工業的に広く応用されている金(Au)の回収を目指し、植物由来のタンニンゲルをゲル化することにより固液共存型ゲル吸着分離剤(タンニンゲル)を開発し、タンニンゲルへのAuの吸着特性および吸着機構を検討する。

2.2. 実験

2.2.1. 試薬および試料

タンニンゲルの原料であるワットルタンニン分子は三菱原子燃料(株)より提供されたものを精製せずに使用した。Auの吸着試験溶液はテトラクロロ金(III)酸四水和物(和光純薬工業(株):試薬特級)を用いて調製した。また溶液のpH, pCl, イオン強度の調整には塩酸, 水酸化ナトリウム水溶液, 塩化ナトリウム水溶液, 過塩素酸ナトリウム水溶液を用いた。吸着試験溶液は調製後、約24時間放置してから実験に用いた。

2.2.2. タンニンゲル作製

塩基性下において、ワットルタンニン分子をホルムアルデヒドで架橋する手法によりタンニンゲルを作製する[Nakano *et al.*, 2001a]。水酸化ナトリウム水溶液(0.225 M, 50 mL)に、ワットルタンニン分子(28 g)を添加し、24時間攪拌を行なうことで十分に溶解させた。ホルムアルデヒド(37 wt%, 6 mL)を添加し、攪拌しながら室温で1時間予備架橋を行なった。その後、80°Cで24時間静置し、ゲル化させた。作製した塊状のゲルを粉碎し、125–250 μm にふるい分けし、蒸留水、硝酸(0.05 M)、蒸留水で順次洗浄した。

2.2.3. タンニンゲルの構造および物理化学的評価

2.2.3.1. タンニンゲルの観察

倒立顕微鏡 (IX71, オリンパス (株)) を用いて, タンニンゲル粒子を観察し, その投影像からタンニンゲル粒子200個の平均粒径を算出した. 観察試料は -30°C で凍らせた後, 凍結乾燥装置 (DC41, ヤマト科学 (株)) により十分に凍結乾燥したものをを用いた. 粒径は粒子の外接長方形の最長間隔を長径 l , 最短間隔を短径 b としたとき, $(l+b)/2$ で表すことができる二軸平均径を用いた.

タンニンゲルの表面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) (VE-7800, (株)キーエンス) を用いて観察した. タンニンゲルは非導電性であるが, 低加速電圧 (2 kV) に設定することにより非蒸着でタンニンゲル表面を観察した. 観察試料は -30°C で凍らせた後, 凍結乾燥装置により十分に凍結乾燥したものをを用いた.

2.2.3.2. 元素分析

タンニンゲルの構成元素は元素分析装置 (C, H, N, S: CHNS-932, LECO; O: VTF-900, LECO) を用いて分析した. 測定試料は -30°C で凍らせた後, 凍結乾燥装置により十分に凍結乾燥したものをを用いた. 測定は東京工業大学資源化学研究所に依頼した.

2.2.3.3. 熱重量・示差熱分析 (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis, TG-DTA)

タンニンゲルの熱分解 (燃焼) 温度等の情報を得るため, 示差熱・熱重量同時測定装置 (DTG-60, (株)島津製作所) を用いて分析を行なった. 測定試料は -30°C で凍らせた後, 凍結乾燥装置により十分に凍結乾燥したものをを用いた. 測定試料量は5 mg, 加熱速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 雰囲気ガスは空気, ガス流量は100 mL/minに設定した. 基準物質には α -アルミナを用いた.

2.2.3.4. 窒素BET比表面積測定

タンニンゲルの比表面積を測定するため, 全自動吸着量測定装置 (OMNISORP 100CX, ベックマン・コールター (株)) を用いて窒素ガス吸着を行なった. 測定試料は -30°C で凍らせた後, 凍結乾燥装置により十分に凍結乾燥し, 真空下 60°C で1000分間前処理を行なった. 測定試料量は1.753 g, 1回に投入する

窒素ガス量は20 mmHgに設定した。比表面積はBET式を用いて算出した。

2.2.3.5. フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

タンニンゲルの赤外線吸収スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-550, 日本分光(株))を用いて拡散反射法により測定した。タンニンゲルを -30°C で凍らせた後、凍結乾燥装置を用いて十分に凍結乾燥し、臭化カリウム中に1 wt%程度に分散させ、めのう乳鉢で十分にすりつぶして測定試料とした。

2.2.4. タンニンゲルによる金の吸着実験操作

任意の濃度, pH, pCl, イオン強度に調整した塩化金(III)酸水溶液500 mLにタンニンゲルを加え, 180 rpmで攪拌しながら任意の温度でAuの吸着実験を行なった。任意の時間に試験溶液を5 mL採取し, 孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過後, 誘導結合プラズマ発光分析装置(ICPS-8100, (株)島津製作所)により採取した溶液中のAuの濃度を測定した。Auの吸着量 q_n (n 回目のサンプリング時におけるタンニンゲル乾燥重量で1 gあたりのAu吸着量)[mg-Au/g-dry gel]は2.1式より算出した。

$$q_n = \frac{V_0 \cdot C_0 - V_n \cdot C_n - V_s \cdot \sum_{n=1} C_{n-1}}{w} \quad (2.1)$$

ここで, V_0 は初期の溶液量 [L], C_0 はAuの初期濃度 [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$], V_n は n 回目のサンプリング時における溶液体積 [L], C_n は n 回目のサンプリング時のAu濃度 [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$], V_s はサンプリング量 [L], w は投入したタンニンゲル量 [g-dry gel]である。

また採取した溶液のpHはイオンメーター(IM-40S, 東亜ディーケーケー(株))を用いて測定した。なお光によるAuイオンの還元反応の進行を抑制するため, 吸着実験は遮光して行なった。

2.2.5. 測定試料の調製と測定方法

2.2.5.1. 紫外可視吸収スペクトル法(Ultraviolet-Visible Spectrophotometry, UV-VIS)

塩化金(III)酸水溶液(Au濃度:10 ppm, pH:2.0, pCl:2.0, イオン強度:0.01)の293, 298, 313, 333 KにおけるUV-VIS吸収スペクトルを紫外可視分光光度計(V-550, 日本分光(株))を用いて測定した。測定波長範囲は190–600 nmに設定し, 吸収セルには石英セルを用いた。

2.2.5.2. 粉末X線回折法(X-ray diffraction, XRD)

塩化金(III)酸水溶液(Au濃度:100 ppm, 溶液量:500 mL, pH:2.0, pCl:2.0, イオン強度:0.01)にタンニンゲルを乾燥重量で50 mg加え, 180 rpmで攪拌しながら333 Kで8時間吸着実験を行なった. Auが吸着したタンニンゲル(Au吸着量:1017 mg-Au/g-dry gel)を吸着試験溶液から濾別し, 333 Kのドライオーブン内で乾燥させた.

上記の手順で作製した測定試料について, 粉末X線回折装置(RINT-Ultima+, (株)リガク)を用い, タンニンゲル上の金属の同定および結晶子径の測定を行なった. X線管球にはCu($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)を用い, 管電圧は40 kV, 管電流は40 mA, 測定角度範囲は $2\theta = 5\text{--}105^\circ$, 測定ステップは $2\theta = 0.02^\circ$, 走査速度は $2\theta = 1.2^\circ/\text{min}$ に設定した. XRDの分析・解析は三菱マテリアル(株)に依頼した.

2.2.5.3. フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)

塩化金(III)酸水溶液(Au濃度:100 ppm, 溶液量: 500 mL, pH:2.0, pCl:2.0, イオン強度:0.01)にタンニンゲルを乾燥重量で50 mg加え, 180 rpmで攪拌しながら333 Kで24時間吸着実験を行なった. Auが吸着したタンニンゲル(Au吸着量:987 mg-Au/g-dry gel)を吸着試験溶液から濾別し, 333 Kのドライオーブン内で乾燥させた.

上記の手順で作製した試料を臭化カリウム中に1 wt%程度に分散させ, めのう乳鉢で十分にすりつぶし, フーリエ変換赤外分光装置を用いて拡散反射法により赤外線吸収スペクトルを測定した.

2.3. 結果および考察

2.3.1. タンニンゲルの構造および物理化学的評価

2.3.1.1. タンニンゲルの観察

Figure 2.1にタンニンゲルの(a)顕微鏡写真と(b)SEM像を示す。顕微鏡写真の投影像より算出したタンニンゲルの平均粒径は $250.9\ \mu\text{m}$ であった。またSEMについては、電子ビームのエネルギーが低い低加速電圧で観察することにより、試料最表面の微細な構造まで観察することができる。タンニンゲル表面には $1\ \mu\text{m}$ 以下の孔径を有する孔が多数存在していることを確認することができた。

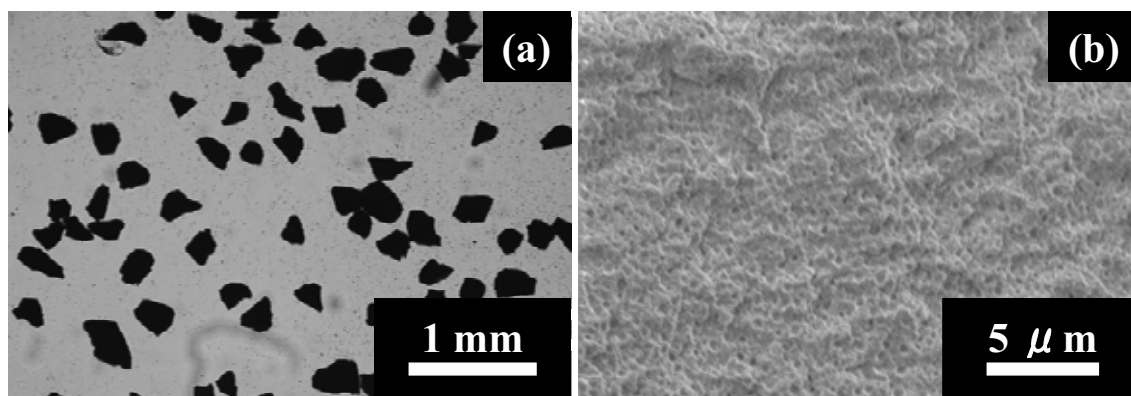


Figure 2.1. (a) Photograph of the tannin gel particles; (b) SEM image of the tannin gel.

2.3.1.2. 元素分析

タンニンゲルの元素分析結果をTable 2.1に示す。タンニンゲルは炭素と水素と酸素、そして微量の窒素から構成されていることがわかる。Ashとして存在している元素は、タンニン水溶液のICP発光分析からNaやMg, Kなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属などであることが確認された。タンニンゲルの元素分析結果を縮合型タンニンの推定構造から算出した理論値(Table 2.2)と比較すると、全体に占める炭素の割合が低いことがわかる。

Table 2.1. Elemental analyses of tannin molecule and tannin gel.

	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	O [wt%]	Ash [wt%]	Molar ratio C : H : O
Tannin molecule	53.74	5.32	0.40	40.54	0.9	1 : 1.18 : 0.57
Tannin gel	52.15	5.46	0.36	38.34	0.5	1 : 1.25 : 0.55

Table 2.2. Theoretical values calculated from estimated chemical structure of condensed tannin molecule (Figure 1.2 and Table 1.1).

Proanthocyanidin		C [wt%]	H [wt%]	O [wt%]	Molar ratio C : H : O
Proguibourtinidin	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	70.30	4.72	24.98	1 : 0.80 : 0.27
Profisetinidin	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	66.17	4.44	29.39	1 : 0.80 : 0.33
Prorobinetinidin	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	62.50	4.20	33.30	1 : 0.80 : 0.40
Propelargonidin	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	66.17	4.44	29.39	1 : 0.80 : 0.33
Procyanidin	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	62.50	4.20	33.30	1 : 0.80 : 0.40
Prodelphinidin	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	59.21	3.98	36.81	1 : 0.80 : 0.47

2.3.1.3. TG-DTA

Figure 2.2に示したタンニンゲルの熱重量・示差熱分析の結果より, 200°C付近からなだらかな重量減少が確認でき, 430°C付近において発熱を伴う急激な重量減少が確認できた. タンニンゲルは600°C程度で完全に熱分解することが明らかとなった.

2.3.1.4. 比表面積

Figure 2.3にタンニンゲルの窒素吸着等温線を示す. BET式より比表面積を算出すると0.503 m²·gであった. BETプロットは, 相対圧 $p/p_0 = 0.0543\text{--}0.243$ の範囲で行ない, このときの直線の相関係数は0.996であった.

2.3.1.5. FT-IRスペクトル

Figure 2.4に示したタンニンゲルのFT-IRスペクトルより, 3600–3000 cm⁻¹ (O–H伸縮振動), 1620–1610 cm⁻¹, 1460–1440 cm⁻¹ (C=C伸縮振動), 1300–1100 cm⁻¹ (C–H変角振動)の吸収がみられた. これらの結果はFigure 1.2に示した縮合型タンニンの推定構造をよく反映している.

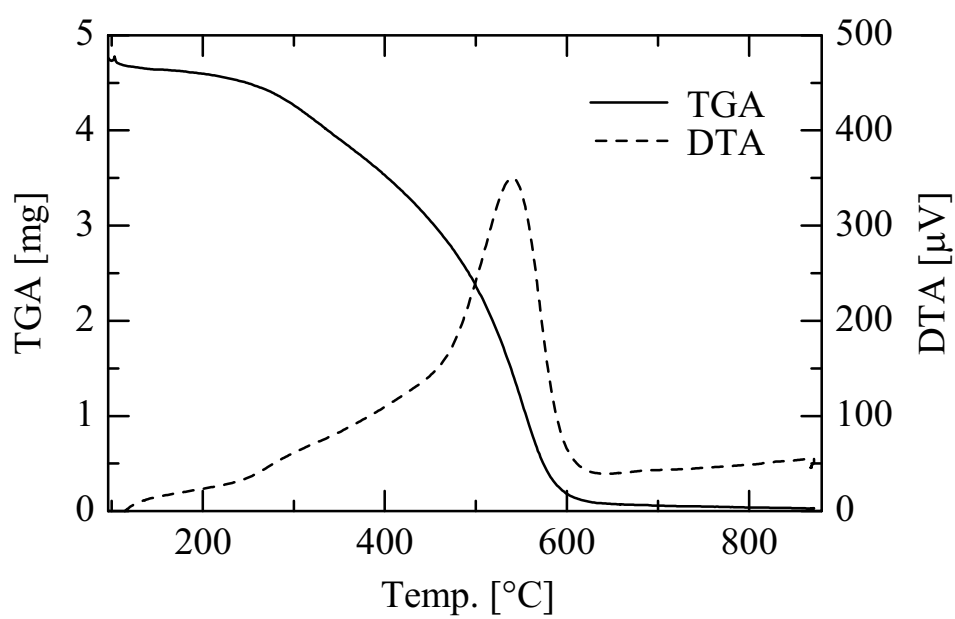


Figure 2.2. TG-DTA curves of tannin gel.

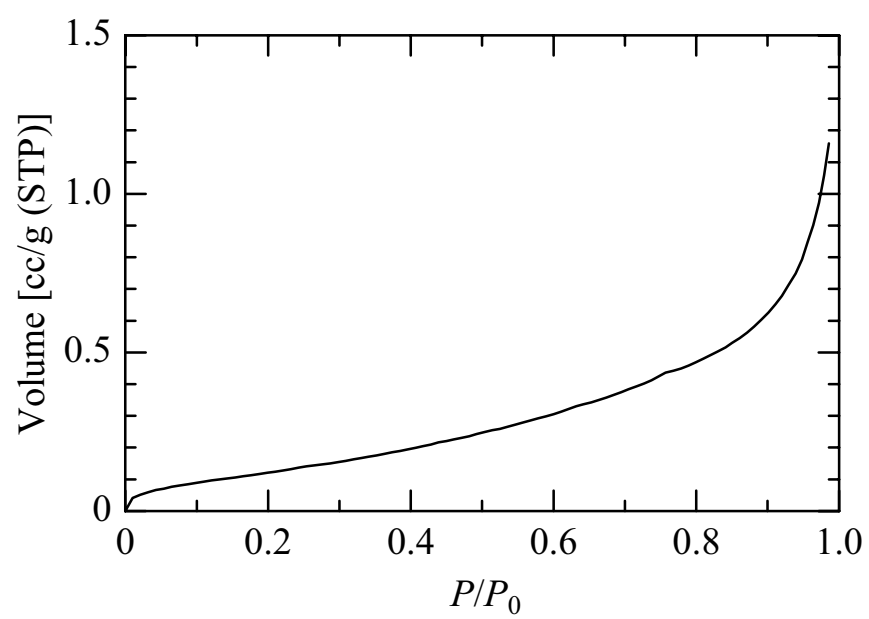


Figure 2.3. Nitrogen adsorption isotherm of the tannin gel.

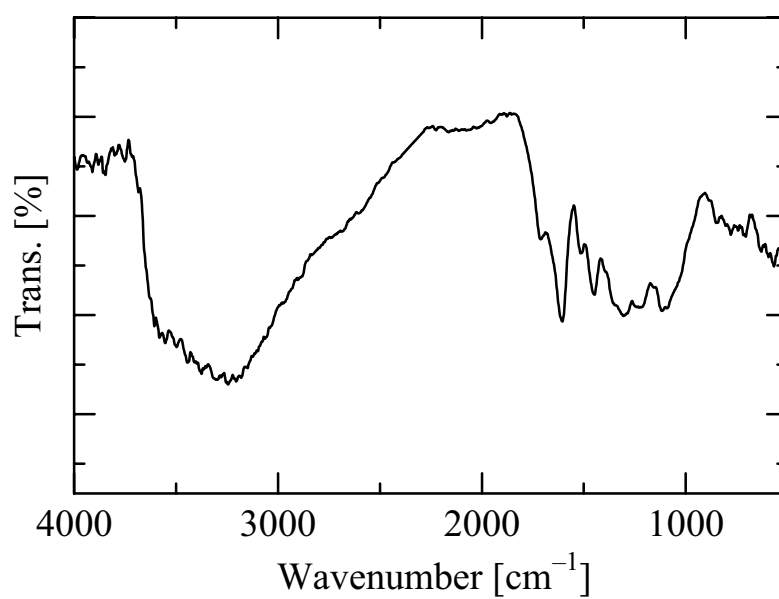
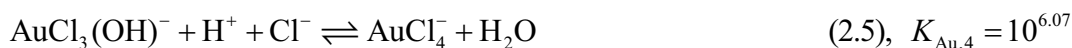
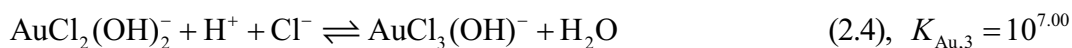
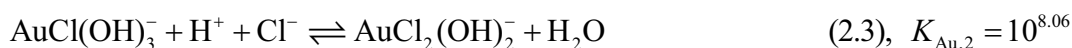
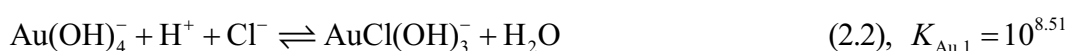


Figure 2.4. FT-IR spectrum of the tannin gel.

2.3.2. 水溶液中における金イオンの存在形態

貴金属イオンは、水溶液中のpHやpCl、温度などにより、その存在形態が変化することが知られている。また、水溶液中における化学形態によって電荷や酸化還元電位、吸着剤との相互作用などが異なるため、貴金属イオンの化学形態を把握することは重要なことである。Auの塩化物錯体については、現在までにテトラクロロ金(III)酸イオン(AuCl_4^-)の加水分解反応についての詳細な研究がなされており、 AuCl_4^- の加水分解反応は下記のような反応で段階的に進行する。各平衡式(2.2-5)の293 Kにおける平衡定数 $K_{\text{Au},n}$ ($n = 1-4$)を以下に示す[Silen, 1964].



これらの平衡定数を用い、水溶液のpClを2.0に固定して、pHを変化させた場合のpHと各種Auイオンの存在率との関係をFigure 2.5に示す。pHが3以下の領域において、水溶液中の大部分のAuイオンは AuCl_4^- として存在する。水溶液のpHが3以上の領域になると AuCl_4^- の加水分解反応が進行し、 $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ 、 $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ のようなAuの塩化物錯イオンが存在するようになることが明らかになった。

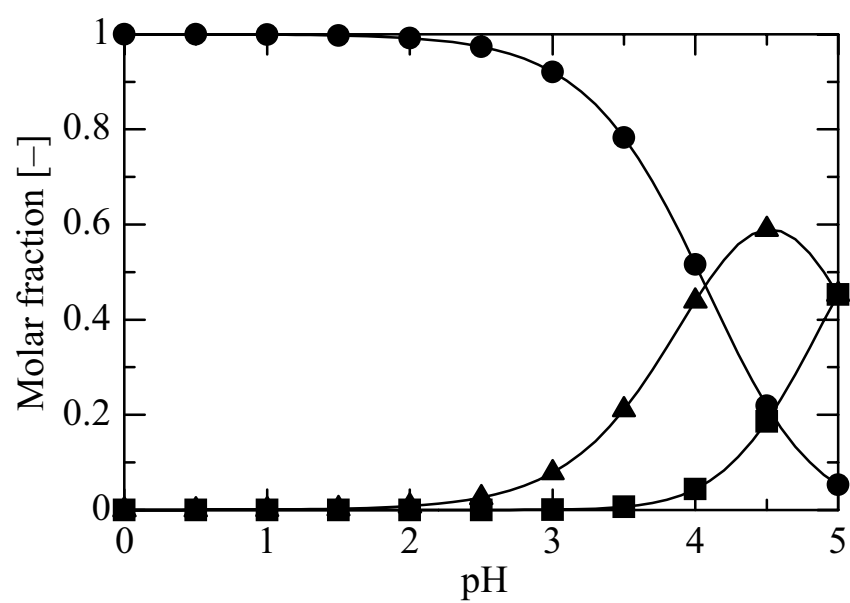


Figure 2.5. Molar fraction of Au ion calculated with equilibrium constants at pCl 2.0 and 293 K (●: AuCl_4^- , ▲: $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$, ■: $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$).

2.3.3. タンニンゲルによる金の吸着挙動

2.3.3.1. タンニンゲルによる金吸着能

タンニンゲルによるAu吸着能を確認するため、pH 2.0, pCl 2.0に調整した塩化金(III)酸水溶液(Au濃度:100 ppm, 500 mL)に、タンニンゲルを乾燥重量で50 mg加え、333 Kで吸着実験を行なった。同時に、対照実験としてタンニンゲルを加えずに同様の実験を行なった。

Figure 2.6に各試験溶液のAu濃度とタンニンゲルを加えた系におけるpHの経時変化を示す。タンニンゲルを加えていない系では、水溶液中のAu濃度に変化はみられない。一方、タンニンゲルを加えた系においては水溶液のAu濃度に著しい減少が確認でき、吸着実験開始から4時間後には水溶液中のほぼ全量のAuが吸着されていることが確認できた。またpHの推移については、Auのタンニンゲルへの吸着に伴い、水溶液のpHが低下することが確認された。吸着実験開始から2時間経過後までの水素イオン発生量とAuの吸着量との量論関係を**Figure 2.7**に示す。Auの吸着量は水素イオン発生量に対して線形関係にあり、その傾きよりAuの吸着量に対する水素イオン発生量は1対2.8であった。このことより、1 molのAuイオンが吸着すると約3 molの水素イオンが発生することが明らかになった。

上述の実験においては、水溶液中のほぼ全量のAuがタンニンゲルに吸着した結果、タンニンゲルのAuに対する最大吸着量を推算することができない。そこで、この実験条件における最大吸着量を求めるために、加えるタンニンゲルの量を50 mg-dry gelから5 mg-dry gelに減らして吸着実験を行なった。**Figure 2.8**にタンニンゲルによるAuの吸着量の経時変化を示す。タンニンゲルに吸着したAuの最大吸着量は約8000 mg/g-dry gelであった。このタンニンゲルによるAuの吸着量は、水酸化アルミニウムを吸着剤として用いた1.85 mg/g-Al[Yokoyama *et al.*, 2001]やマメ科の植物であるアルファルファを吸着剤として用いた40 mg/g-alfalfa[Gardea-Torresdey *et al.*, 2000], 合成高分子を原料としたハイドロゲルを吸着剤として用いた121 mg/g-dry gel[Kinoshita *et al.*, 2006]などと比べ、非常に高いと言える。この実験条件において、実験開始から約24時間経過後、吸着試験溶液が濁り始め(タンニンゲルと同じ赤褐色)、約48時間後には元の透明な水溶液に戻ることが観察された。水溶液が透明になったときタンニンゲルは分散することなく、一塊となってフラスコの底に沈殿していた。この現象は、タンニンゲルの投入量に対してAu吸着量が極めて多いため、すなわちAuを多量に吸着することによりゲルの構造が壊れたためである考えられる。

2.3.3.2. 金の吸着挙動に及ぼす水溶液のpHの影響

水溶液の初期pHがタンニンゲルによるAuの吸着挙動に及ぼす影響について考察するために、塩化金(III)酸水溶液(Au濃度:100 ppm, 500 mL)のpClを2.0に設定し、初期pHを異なる値(2.0, 3.0, 3.8)に調整した試験溶液について、タンニンゲルを乾燥重量で50 mg加え、293 Kでそれぞれ吸着実験を行なった。Figure 2.9に示した実験結果より、どの初期pHにおいても水溶液中のほぼ全量のAuがタンニンゲルに吸着されることが確認された。またAu吸着に伴い、水溶液のpHが低下することが確認できた。Figure 2.5をみると、pH 2.0におけるAuイオンの主な化学形態は AuCl_4^- であり、pH 3.0では92%、pH 3.8では64%と AuCl_4^- の加水分解反応が進行して $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ や $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ などの化学種として存在している。水溶液中の化学形態が異なるにもかかわらず、タンニンゲルによるAuの吸着はこの実験範囲においてほとんど初期pHの影響がみられない。このことは、Auの吸着に伴って水溶液のpHが低下するために水溶液の主な化学形態が AuCl_4^- に移行したためであると考えられる。

2.3.3.3. 金の吸着挙動に及ぼす吸着温度の影響

タンニンゲルによるAuの吸着挙動に及ぼす温度の影響について考察する。水溶液中に存在する各種Auイオンの化学形態が実験の温度範囲において変化するかどうかを確認するために、塩化金(III)酸水溶液(Au濃度:10 ppm, pH:2.0, pCl:2.0, イオン強度:0.01)の293, 298, 313, 333 KにおけるUV-VIS吸収スペクトルを測定し、その結果をFigure 2.10に示す。Figure 2.10において228, 312 nmにみられる2つ吸収ピークは AuCl_4^- 由来[Leontidis *et al.*, 2002]のものである。この2つのピークは各温度においてほぼ変化がないため、この温度範囲における化学形態の変化はほぼないと考えられる。

塩化金(III)酸水溶液(Au濃度:100 ppm, 500 mL, 初期pH:2.0, pCl:2.0)にタンニンゲルを乾燥重量で50 mg加え、各温度(293, 298, 313, 333 K)でそれぞれ吸着実験を行なった。Figure 2.11に各温度におけるAuの吸着量の経時変化を示す。タンニンゲルはどの温度においても水溶液中のほぼ全量のAuを吸着した。一般的な物理吸着現象では、温度が上がると吸着量は減少するが、このような現象はこの実験範囲ではみられなかった。吸着速度については温度が高いほど増加傾向にあることが明らかになった。Auイオンとタンニンゲルの反応は、反応初期においてタンニンゲルが過剰であるので2.6式に示す擬一次速度式で表すことができる。

$$\frac{d[\text{Au}]}{dt} = -k[\text{Au}] \quad (2.6)$$

ここで k は速度定数 [s^{-1}]である. 吸着実験開始時($t = 0$)のAuの初期濃度を $[\text{Au}]_0$, その後の時刻 t においてAuの濃度を $[\text{Au}]$ とし, これらの値を積分限界とし2.6式を積分すると2.7式が得られる.

$$\ln\left(\frac{[\text{Au}]}{[\text{Au}]_0}\right) = -kt \quad (2.7)$$

タンニンゲルによるAu吸着の293–333 Kにおける反応速度定数を算出するために, 吸着初期における $\ln([\text{Au}]/[\text{Au}]_0)$ を時間に対してプロットし, **Figure 2.12 (a)**に示した. 得られたプロットは直線となり, 最小二乗法によって近似された直線の傾きより各温度における反応速度定数を算出すると, 293–333 Kにおける反応速度定数はそれぞれ, 1.48×10^{-4} , 2.06×10^{-4} , 3.73×10^{-4} , $5.94 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった.

タンニンゲルによるAu吸着の活性化エネルギー E_a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]は2.8式に示すアレニウス式より求められる.

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.8)$$

ここで A は頻度因子 [s^{-1}], R は ガス定数 [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]である. **Figure 2.12 (a)**より得られた反応速度定数を用いて, $\ln k$ を $1/T$ に対してプロットしたグラフを**Figure 2.12 (b)**に示す. 得られたプロットは直線となり, その傾きより活性化エネルギーは $27.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と算出できた.

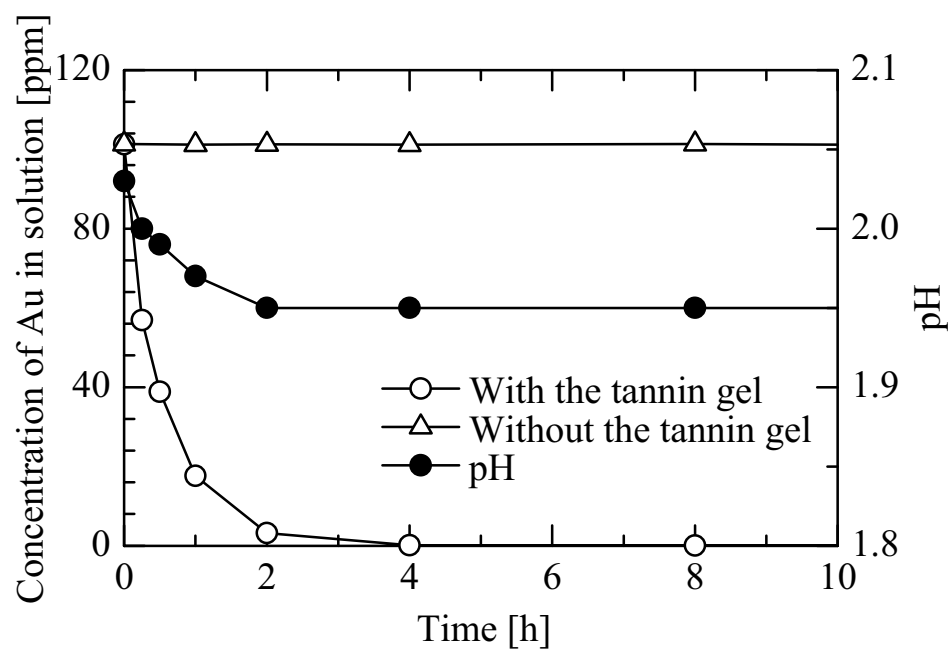


Figure 2.6. Time history of concentration of Au and pH during the adsorption in 100 ppm HAuCl_4 solution at 333 K.

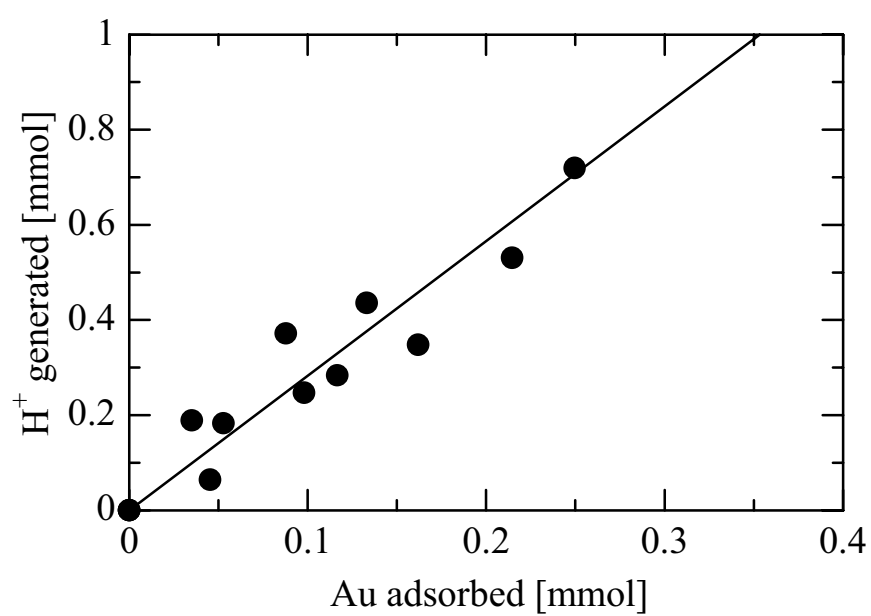


Figure 2.7. Relationship between generated hydrogen ions and amount of Au adsorbed onto the tannin gel.

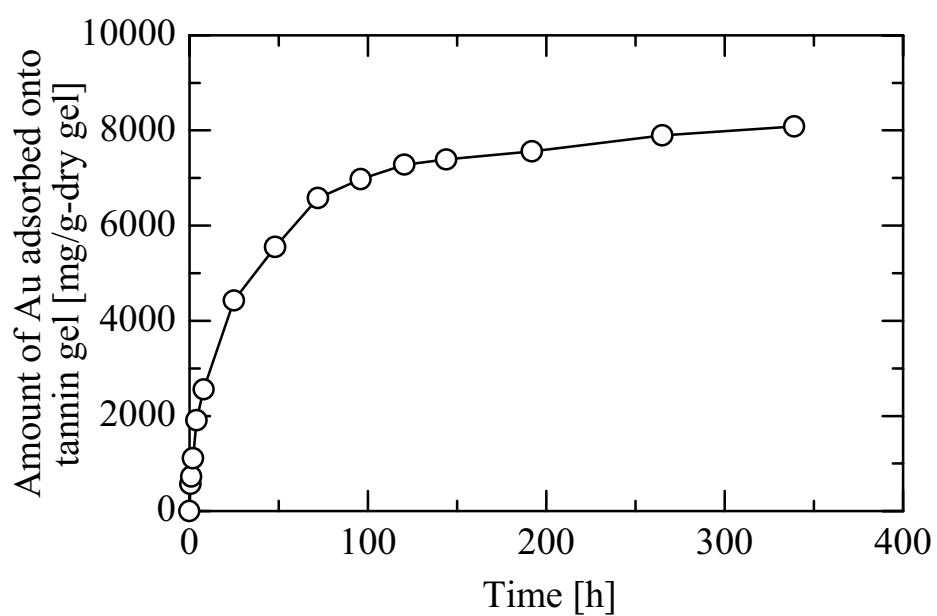


Figure 2.8. Maximum adsorption capacity of gold at initial pH 2.0, pCl 2.0, and 333 K.

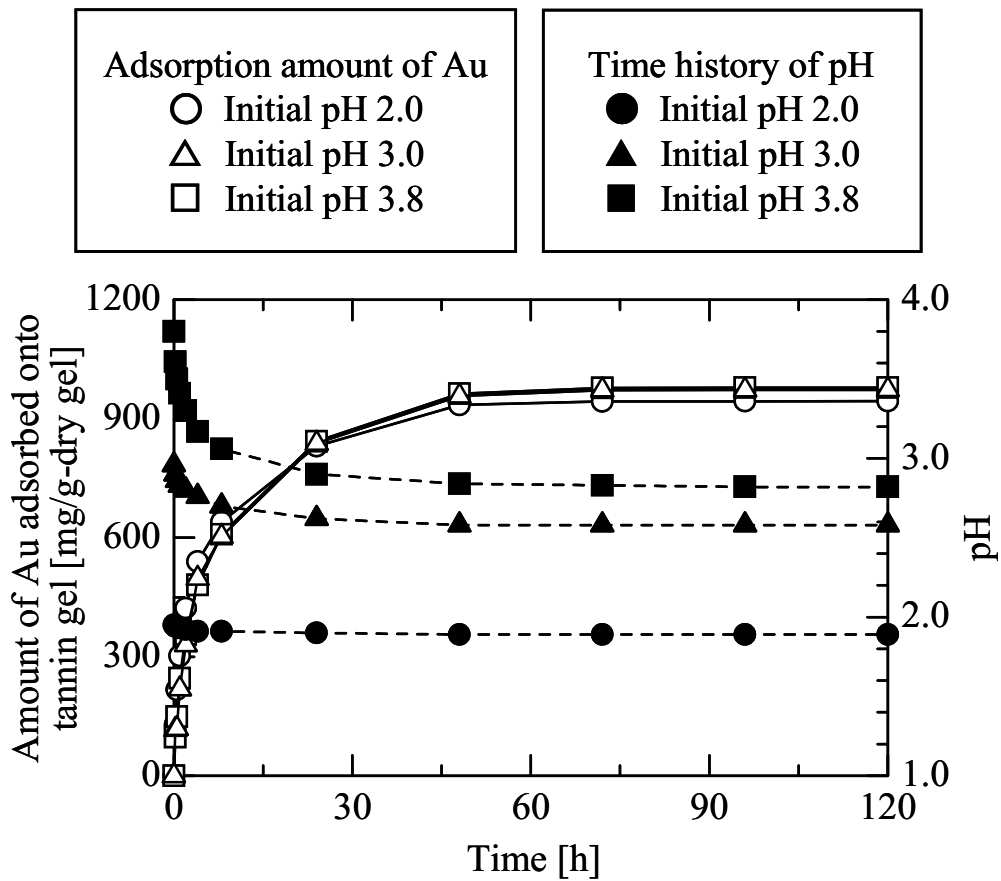


Figure 2.9. Initial pH dependency of adsorption amount of gold at initial pCl 2.0 and 293 K.

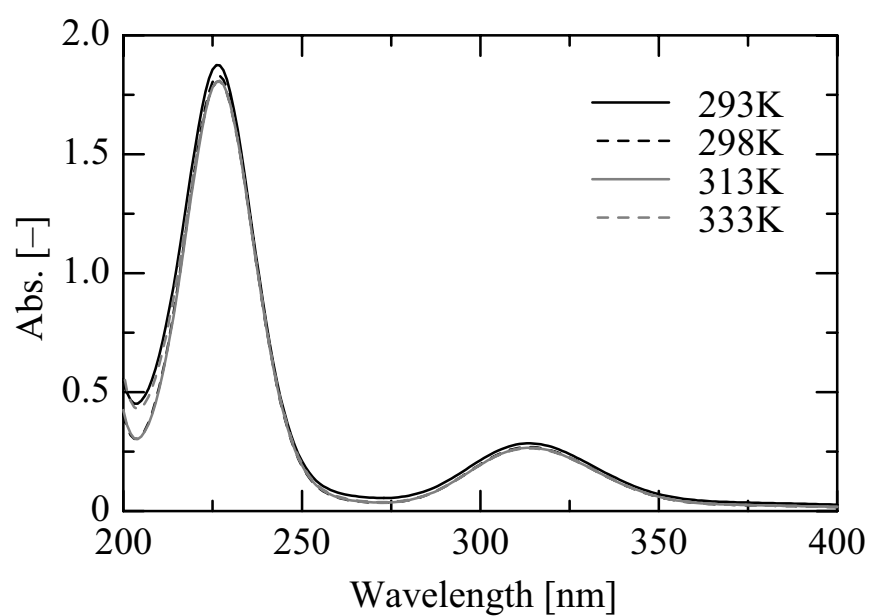


Figure 2.10. UV-VIS spectra of 10 ppm HAuCl_4 solution in temperature range of 293 to 333 K at initial pH 2.0 and pCl 2.0.

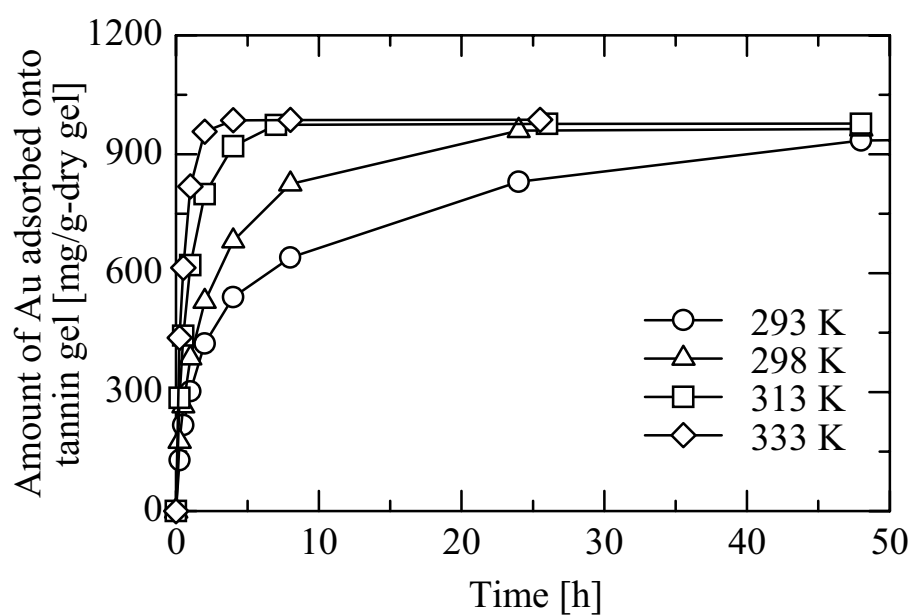


Figure 2.11. Temperature dependency of adsorption amount of gold at initial pH 2.0 and pCl 2.0.

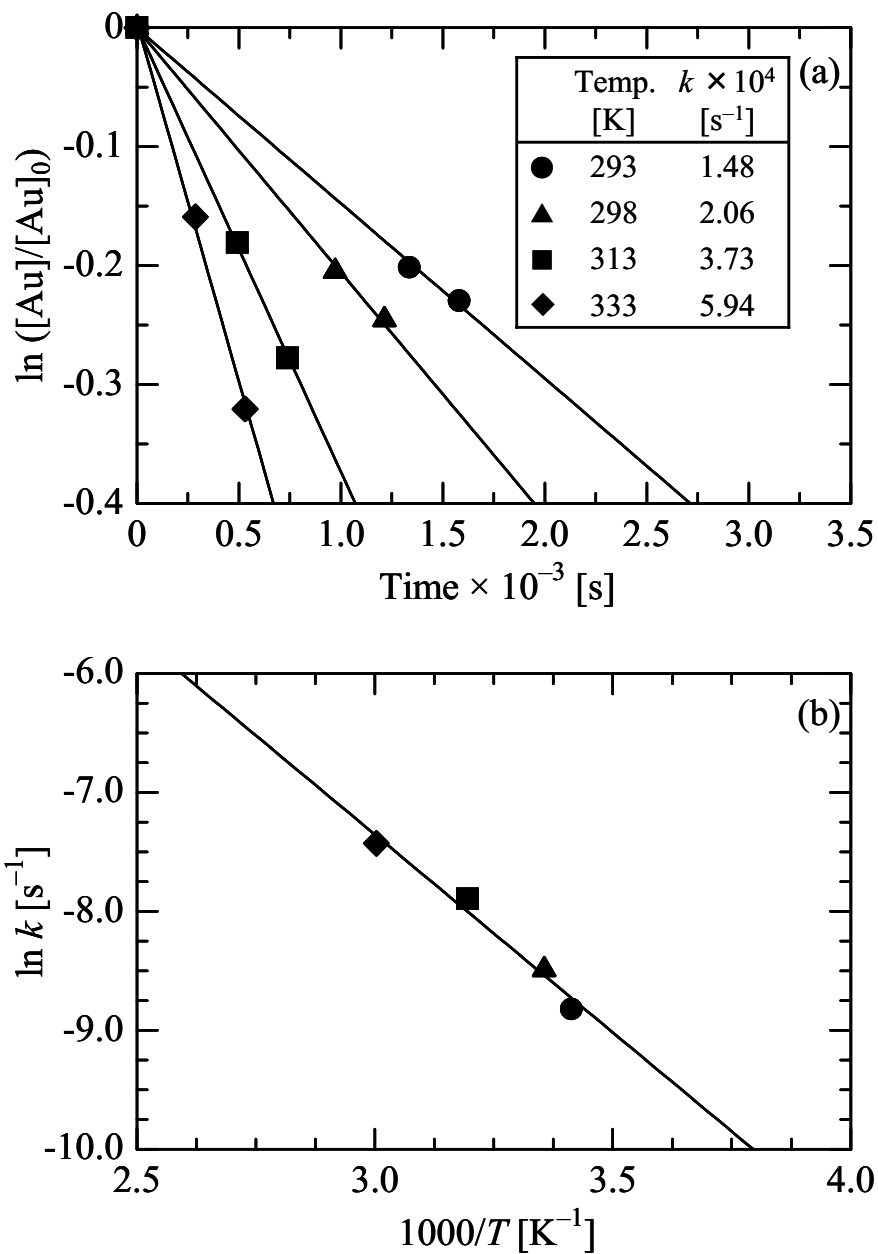


Figure 2.12. (a) The determination of the rate constants k of pseudo first-order reactions for the adsorption of gold in the temperature range of 293 to 333 K; (b) Arrhenius plot of $\ln k$ versus $1000/T$ to evaluate activation energy E_a .

2.3.4. タンニンゲルによる金の吸着機構

2.3.4.1. 吸着後の金の分析

タンニンゲル上のAuの吸着形態を確認するために、Au吸着後のタンニンゲルをXRDを用いて分析し、得られた回折チャートをFigure 2.13に示す。Au吸着後のタンニンゲルは $2\theta = 38.1, 44.4, 64.6, 77.5, 81.6, 98.0^\circ$ に回折ピークが観察された。このピークは金属金の標準ピーク(回折チャート中の縦線)と一致していることから、Auイオンはタンニンゲル上に金属金の形態で存在しているということが明らかになった。タンニンゲルを加えていない系では、水溶液中のAuイオンの濃度が減少しないこと(Figure 2.6)を考慮すると、Auイオンはタンニンゲルによって還元されていると考えられる。したがってAuイオンのタンニンゲルへの吸着は、タンニンゲルとAuイオン間で酸化還元反応が起こり、Auはタンニンゲル上に金属金として吸着する機構であると考えられる。

タンニンゲル上に吸着しているAuの結晶子径は2.9式で示すScherrerの式より算出すると191 Åであった。

$$\beta \cos \theta = \frac{K_{\text{Scherrer}} \cdot \lambda}{D} \quad (2.9)$$

ここで、 β は回折ピークの半値幅 [rad], θ は回折ピークのブラッグ角 [degree], K_{Scherrer} はScherrer定数, λ はX線の波長 [Å], D は結晶子径 [Å]である。また結晶子間、あるいは単一の結晶子内で場所ごとに異なる力を受け、格子面間隔がランダムに変化した歪みについて考慮し、2.10式に示すHallの式で補正する。

$$\beta \cos \theta = \frac{K_{\text{Scherrer}} \cdot \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2.10)$$

ここで ε は不均一歪みである。2.10式よりタンニンゲル上に吸着しているAuの結晶子径は477 Åであった。

2.3.4.2. タンニンゲルの酸化還元反応部位

前節において、Auイオンはタンニンゲルにより還元されることが明らかになった。本節ではタンニンゲルの酸化反応部位について検討する。Au吸着前のタンニンゲルのFT-IRスペクトルとAu吸着後のタンニンゲルのFT-IRスペクトルをFigure 2.14に示す。Au吸着後のタンニンゲルのFT-IRスペクトルにおいて、2.3.1.5節で述べたAu吸着前タンニンゲルのスペクトルと同様に $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (O-H伸縮振動),

1620–1610 cm^{-1} , 1460–1440 cm^{-1} (C=C伸縮振動), 1300–1100 cm^{-1} (C-H変角振動)の縮合型タンニン推定構造の官能基に帰属される吸収がみられた. またAu吸着前のスペクトルにはみられなかった吸収が1720–1710 cm^{-1} に確認できた. この吸収はC=O伸縮振動に帰属されるため, タンニンゲル中の水酸基が酸化され, カルボニル基になったものであると考えられる. よってタンニンゲルの酸化反応部位はゲル中に豊富に存在する水酸基であることが明らかになった.

2.3.4.3. 吸着機構の推定

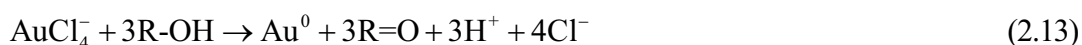
低いpH, pCl領域において, Auイオンが取りうる主な化学形態は AuCl_4^- (Figure 2.5)である. またAu吸着後のタンニンゲルのXRD分析 (Figure 2.13)より水溶液中の3価のAuイオンが最終的には0価の金属金の形態に還元され, タンニンゲル上に存在していることが明らかになった. Auが3価から0価に還元される半反応は2.11式で表すことができる.



Au吸着前後のタンニンゲルのFT-IRスペクトル (Figure 2.14)よりタンニンゲルの酸化反応部位はタンニンゲル中に多数存在する水酸基であることから, 2.12式のような半反応が考えられる.



ここでR-OHはタンニンゲルの反応部位である水酸基, R=Oは水酸基が酸化することにより生じたカルボニル基である. 2.11, 2.12式よりタンニンゲルとAuの酸化還元反応は2.13式で表すことができる.



タンニンゲルによりAuは0価まで還元され, タンニンゲル上あるいはタンニンゲルに吸着した金属金に析出していくものと考えられる. また2.13式はFigure 2.7で示した1 molのAuが吸着すると3 molの水素イオンが発生することを示した実験結果ともよく一致している.

2.3.5. ゲルマイクロ反応分離プロセスの提案

本研究では, 天然由来の高分子を原料とする固液共存型ゲルを用いたゲルマイクロ反応・分離プロセスを提案する. Figure 2.15にゲルマイクロ反応・分離プロセスの概念図を示す. Auイオンを含む水溶液にゲルを投入すると, まず, Auイオンは拡散によりゲル中に移動し, ゲルによって抽出される. ゲルに吸着

もしくは接触したAuイオンは、タンニンゲルから電子を受け取り、還元され、ゲル上に析出する。その後、Auイオンの還元反応が進むことにより還元されたAuはゲル中に濃縮される。十分にゲルにAuが濃縮された後、ゲルを液から分離することによりAuを回収する。この固液分離はタンニンゲルの粒子径が十分に大きいと容易に行なうことができる。また吸着法においてしばしば問題となる吸着質の脱着(吸着質の回収)は、Auが多量に吸着しているタンニンゲルを熱分解(燃焼)させることにより行なう。タンニンゲルは非常に安価であり、また再生可能資源であるタンニン分子から容易に作製できる吸着剤であるので、従来の吸着剤のように経済的な理由から吸着剤の再生を考えなくてもよい。また炭素、水素、酸素を主成分としているので、燃焼に伴い二酸化炭素と水のみが発生し、これはタンニン分子を含む植物の再生につながる。

このようにゲルを反応・分離場として用いることにより、Auイオンの抽出、還元・吸着、濃縮、分離などのプロセスを集積することができる。またこの分離システムではAuイオンの還元・吸着、分離に必要な不可欠な還元剤・凝集剤等の薬品の添加が不要であるため、二次廃棄物の大幅な減容化が可能である。

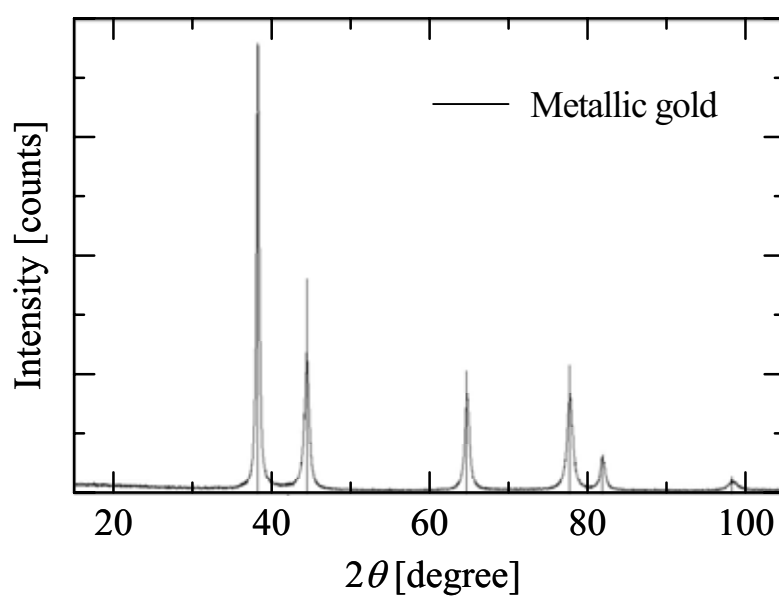


Figure 2.13. XRD pattern of gold adsorbed onto the tannin gel at initial pH 2.0, pCl 2.0, and 333 K (Vertical lines are the peaks of metallic gold.).

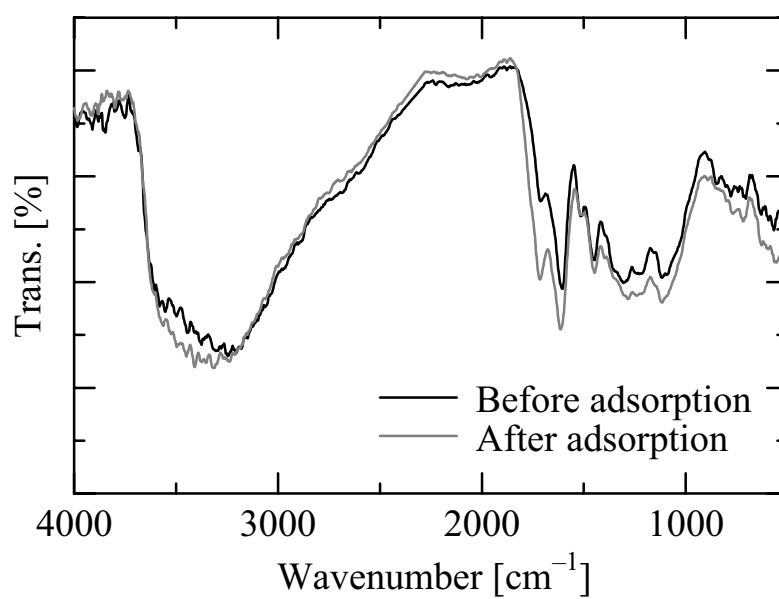


Figure 2.14. FT-IR spectra of the tannin gel before adsorption and after adsorption at initial pH 2.0, pCl 2.0, and 333 K.

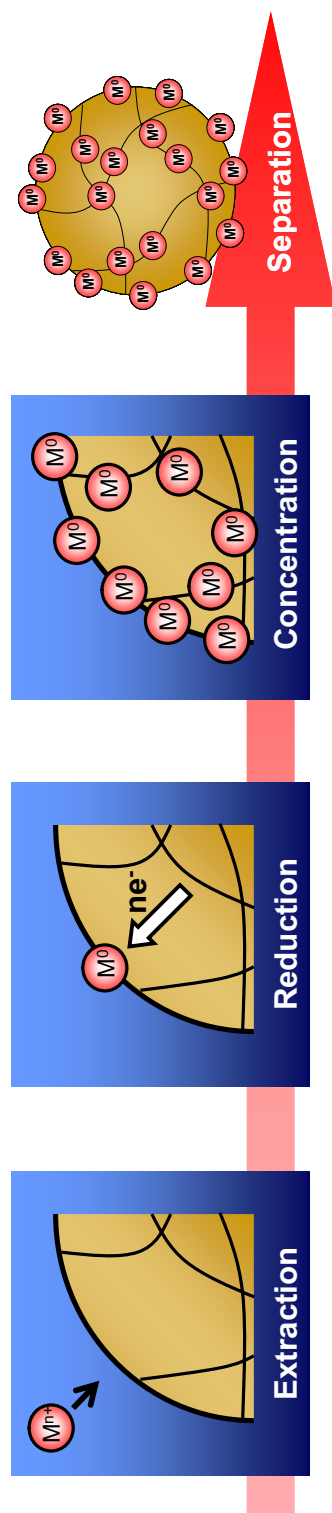


Figure 2.15. Concept for gel network micro-reaction process.

2.4. 結言

本章では, 天然由来の高分子であるワットルタンニン分子をホルムアルデヒドで架橋することによりタンニンゲルを作製し, Auの塩化物イオン水溶液からのAuの回収を試み, タンニンゲルへのAu吸着特性および吸着機構について以下の結果を得た.

- 作製したタンニンゲルは炭素, 水素, 酸素を主成分とし, 縮合型タンニンの推定構造にみられる官能基を有している. また600°C程度で完全に熱分解される.
- タンニンゲルはAuに対して非常に高い吸着能(最大値: 約8000 mg/g-dry gel)を有する吸着剤であり, 様々なpH域において高い吸着能を保ち続けることが明らかになった.
- Auの吸着速度は吸着温度に対して依存性があり, 温度が高くなるほど吸着速度は大きくなる傾向を示した.
- タンニンゲルによるAuイオンの吸着現象は2.13式で示す酸化還元反応を通して起こっていることが明らかになった.

以上の知見をもとに, 抽出, 還元・吸着, 濃縮, 分離といった一連の単位操作をゲルを構成している高分子鎖上で行なうことが可能なゲルマイクロ反応分離プロセスを提案した.

第3章

タンニンゲルを反応・分離場とする貴金属の分離・回収

3.1. 緒言

第2章ではタンニンゲルによるAuの回収プロセスについて検討し、タンニンゲルの特長を生かしたゲルマイクロ反応・分離プロセスを提案した。しかし実際のプロセスでは、Auは他成分を含む混合系で存在しており、Auの選択的な分離が必要となる。本章では、他の貴金属イオンが混在している系からAuを選択的に分離回収する可能性について検討する。

前述のゲルマイクロ反応・分離プロセスを貴金属リサイクルに適用するためには対象とする貴金属の選択的な回収が必要となる。そこで、タンニンゲルと対象となる金属の酸化還元電位の大小関係に着目した。Figure 3.1にゲルマイクロ反応・分離プロセスによる選択的回収の概念図を示す。ここで M_1 はタンニンゲルより酸化還元電位が高い金属、 M_2 はタンニンゲルより酸化還元電位が低い金属である。 M_1 イオン、 M_2 イオンが混在している水溶液にタンニンゲルを投入すると、 M_1 イオン、 M_2 イオンともにタンニンゲルへの抽出が起こる。続いてタンニンゲルより酸化還元電位が高い金属(M_1)はタンニンゲルより電子を受け取り、還元・吸着する。一方、タンニンゲルより酸化還元電位が低い金属(M_2)は酸化還元反応が起こらない。その後、タンニンゲルより酸化還元電位が高い金属(M_1)のみタンニンゲル上に還元・濃縮していくことで選択的な分離が可能となる。

このプロセスを完成させるためには、下記の二点の把握が重要となる。

- (i) タンニンゲルの酸化還元電位
- (ii) 水溶液中の金属イオンの存在形態とその酸化還元電位

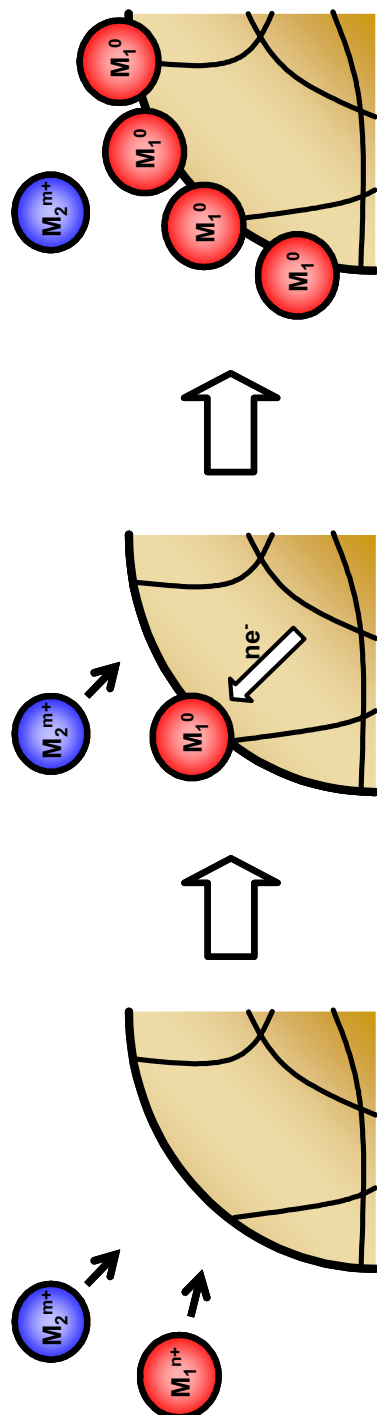


Figure 3.1. Concept for the selective recovery by gel network micro-reaction process (M_1 : Metal ion with redox potential higher than the tannin gel; M_2 : Metal ion with redox potential lower than the tannin gel).

3.2. 実験

3.2.1. 試薬および試料

タンニンゲルは2.2.2節の手順で作製し、 -30°C で凍らせた後、凍結乾燥装置により十分に凍結乾燥したものをを用いた。酸化還元電位算出に使用したAgイオンの吸着試験溶液は硝酸銀(和光純薬工業(株):試薬特級)を用いて調製した。水溶液のpHの調整には硝酸を用いた。貴金属イオンの吸着試験溶液はそれぞれテトラクロロ金(III)酸四水和物(和光純薬工業(株):試薬特級)、塩化パラジウム(II)(和光純薬工業(株):試薬特級)、ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物(和光純薬工業(株):試薬特級)、塩化ロジウム(III)三水和物(和光純薬工業(株):試薬特級)を用いて調製した。また水溶液のpH, pCl, イオン強度の調整には塩酸、水酸化ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、過塩素酸ナトリウム水溶液を用いた。吸着試験溶液は調製後、約24時間放置してから実験に用いた。

3.2.2. 吸着実験操作

3.2.2.1. タンニンゲルによる銀の吸着実験操作

硝酸銀水溶液500 mL(Ag濃度:100, 200 ppm)にタンニンゲルを乾燥重量で200 mg加え、180 rpmで攪拌しながら333 Kで吸着試験を行なった。Agの吸着が平衡に達した後、試験溶液に濃硝酸100 μL 加え、再び平衡に達するまで吸着試験を続けた。任意の時間に試験溶液を5 mL採取し、孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過後、ICP発光分析装置により水溶液中のAg濃度を測定した。タンニンゲルへのAgの吸着量は2.1式より算出した。また採取した溶液のpHはAg濃度測定後、イオンメーターを用いて測定した。なお光によるAgイオンの還元反応の進行を抑制するため、吸着実験は遮光して行なった。

3.2.2.2. タンニンゲルによる各貴金属イオンの吸着実験操作

任意のpH, pCl, イオン強度に調整した塩化金(III)酸水溶液、塩化パラジウム(II)酸水溶液、塩化白金(IV)酸水溶液、塩化ロジウム(III)酸水溶液(各貴金属濃度:1 mM)各50 mLに、それぞれタンニンゲルを5 mgずつ加え、振とうしながら各貴金属の吸着実験を行なった。任意の時間経過後、試験溶液を孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過し、ICP発光分析装置により水溶液中の各貴金属濃度を測定した。

タンニンゲルへの吸着量は初期濃度との差から算出した。

3.2.2.3. タンニンゲルによる貴金属イオン混合溶液からの吸着試験

pH 1.0, pCl 1.0に調整したAu, Pd, Pt, Rhを含む吸着試験溶液(各貴金属濃度:1 mM) 500 mLにタンニンゲルを50 mg加え, 180 rpmで攪拌しながら298 Kで貴金属の吸着実験を行なった. 任意の時間に試験溶液を5 mL採取し, 孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過後, ICP発光分析装置により採取した溶液中の貴金属の濃度を測定した. タンニンゲルへの貴金属の吸着率 [%]はタンニンゲルに吸着した金属の質量 [mg] / 系内の金属全量 [mg] $\times$ 100より算出した. なお光による貴金属イオンの還元反応の進行を抑制するため, 吸着実験は遮光して行なった.

吸着実験後のタンニンゲル上の金属の同定を粉末X線回折装置(Multiflex S, (株)リガク)を用いて行なった. X線管球にはCu($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)を用い, 管電圧は40 kV, 管電流は40 mA, 測定角度範囲は $2\theta = 20\text{--}100^\circ$, 測定ステップは $2\theta = 0.02^\circ$, 走査速度は $2\theta = 1.2^\circ/\text{min}$ に設定した.

3.3. 結果および考察

3.3.1. タンニンゲルの酸化還元電位

酸化還元電位の違いに基づく選択的な還元・吸着プロセスを確立するため, タンニンゲルの酸化還元電位を求める必要がある. しかしながら, タンニンゲルの原料であるタンニンは純粋な化合物ではなく, ゲル体の酸化還元電位を通常の方法(サイクリックボルタンメトリー等)で測定することは困難である. そこでタンニンゲルと金属イオンの酸化還元平衡定数から算出する. タンニンゲルとの酸化還元平衡をみる際の金属イオンとして, Auイオンでは酸化力が強く, 酸化還元反応が進行すると, タンニンゲルがゲル構造を保てなくなるほど酸化してしまうため, 可逆的な酸化還元反応が望めない. 一方, Agイオンは, タンニンゲルと3.1式の酸化還元平衡が成り立つ[Nakano *et al.*, 2001b].



ここでR-OHはタンニンゲルの反応部位である水酸基, R=Oは水酸基の酸化により生じたカルボニル基である. この酸化還元反応の平衡定数 K は3.2式で表すことができる.

$$K = \frac{\{R'\}_{eq} \cdot [H^+]_{eq}}{\{R\}_{eq} \cdot [Ag^+]_{eq}} \quad (3.2)$$

ここで $\{R'\}_{eq}$ は平衡時のタンニンゲルに酸化された水酸基の濃度 $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$, $[H^+]_{eq}$ は平衡時の水素イオン濃度 $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$, $\{R\}_{eq}$ は平衡時の酸化されていない水酸基の濃度 $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$, $[Ag^+]_{eq}$ は平衡時のAgの濃度 $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ である. 投入したタンニンゲル量(乾燥重量)を M [g-dry gel]とすると, 酸化された水酸基 $\{R'\}_{eq}$ と M の積は平衡時のタンニンゲルに還元されたAgの物質質量 a [mol]と等しいことから,

$$a = \{R'\}_{eq} \cdot M \quad (3.3)$$

またタンニンゲルに還元されたAgの物質質量 a は3.4式で表すことができる.

$$a = [Ag^+]_0 \cdot V_0 - V_s \cdot \sum_{n=1} C_{n-1} - [Ag^+]_{eq} \cdot V_{eq} \quad (3.4)$$

ここで $[Ag^+]_0$ はAgの初期濃度 $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$, V_0 は初期の溶液量 [L], V_s はサンプリング量 [L], C_n は n 回目のサンプリング時のAg濃度 $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$, n は平衡時までに行なったサンプリングの回数, V_{eq} は平衡時の溶液量 [L]である. Agイオンにより酸化可能なタンニンゲル中の水酸基で最大濃度を $\{R\}_0$ $[\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$ とすると, $\{R\}_0$ は3.5式で表すことができる.

$$\{R\}_0 = \{R'\}_{eq} + \{R\}_{eq} \quad (3.5)$$

3.2式に3.3式と3.5式を代入すると, 3.6式が得られる.

$$K = \frac{\frac{a}{M} \cdot [H^+]_{eq}}{\left(\{R\}_0 - \frac{a}{M} \right) \cdot [Ag^+]_{eq}} \quad (3.6)$$

x と y を3.7, 3.8式のようにおくと3.9式が得られる.

$$x = \frac{a \cdot [H^+]_{eq}}{M \cdot [Ag^+]_{eq}} \quad (3.7)$$

$$y = \frac{a}{M} \quad (3.8)$$

$$y = -\frac{1}{K} x + \{R\}_0 \quad (3.9)$$

タンニンゲルによるAgイオンの吸着実験結果を**Figure 3.2 (a)**に示す. Agの初期濃度200 ppmの系では216時間で平衡になった. その後, 濃硝酸100 μL を加え, 3.1式の平衡を左にずらすと, 217時間経過後

(吸着実験開始から433時間)再度平衡に達した. 同様に, Agの初期濃度100 ppmの系では168時間で一度目の平衡, 酸添加後97時間で二度目の平衡に達した. この4つの平衡点における $[Ag^+]_{eq}$ と $[H^+]_{eq}$ を3.7, 3.8式に代入し, y に対して x をプロットした(**Figure 3.2 (b)**). 得られたプロットはほぼ直線であり, 最小二乗法により近似した直線の傾きからAgとタンニンゲルの酸化還元平衡定数 K は7.81であることが明らかになった.

3.10式に示すタンニンゲルの酸化反応の半反応式を用いると, ネルンストの式よりタンニンゲルの酸化還元電位 E_{gel} [V]は3.11式で表すことができる.



$$E_{gel} = E_{gel}^{o'} - \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{\{R\}_{eq}}{\{R'\}_{eq} \cdot [H^+]_{eq}} \right) \quad (3.11)$$

ここで $E_{gel}^{o'}$ はタンニンゲルの式量電位 [V], R はガス定数 [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$], T は温度 [K], F はファラデー定数 [$C \cdot mol^{-1}$]である. 同様に, 3.12式に示すAgの還元反応の半反応式を用いると, ネルンストの式よりAgの酸化還元電位 E_{Ag} [V]は3.13式で表すことができる.



$$E_{Ag} = E_{Ag}^{o'} - \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{1}{[Ag^+]_{eq}} \right) \quad (3.13)$$

ここで, $E_{Ag}^{o'}$ はAgイオンの式量電位 [V]である. 平衡時には E_{gel} と E_{Ag} は等しくなるため, 3.2, 3.11, 3.13式より3.14式が導出できる.

$$\ln K = \left(\frac{F}{RT} \right) (E_{Ag}^{o'} - E_{gel}^{o'}) \quad (3.14)$$

Table 3.1に示した定数を用いて算出した $E_{gel}^{o'}$ は0.74 Vであった.

Table 3.1. Constants used to calculate of the formal redox potential of tannin gel.

Equilibrium constant	K	7.81
Faraday constant	F	$9.64853 \times 10^4 \text{ [C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Ideal gas constant	R	$8.31451 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Temperature	T	333 [K]
Formal redox potential of Ag	E_{Ag}°	0.799 [V]

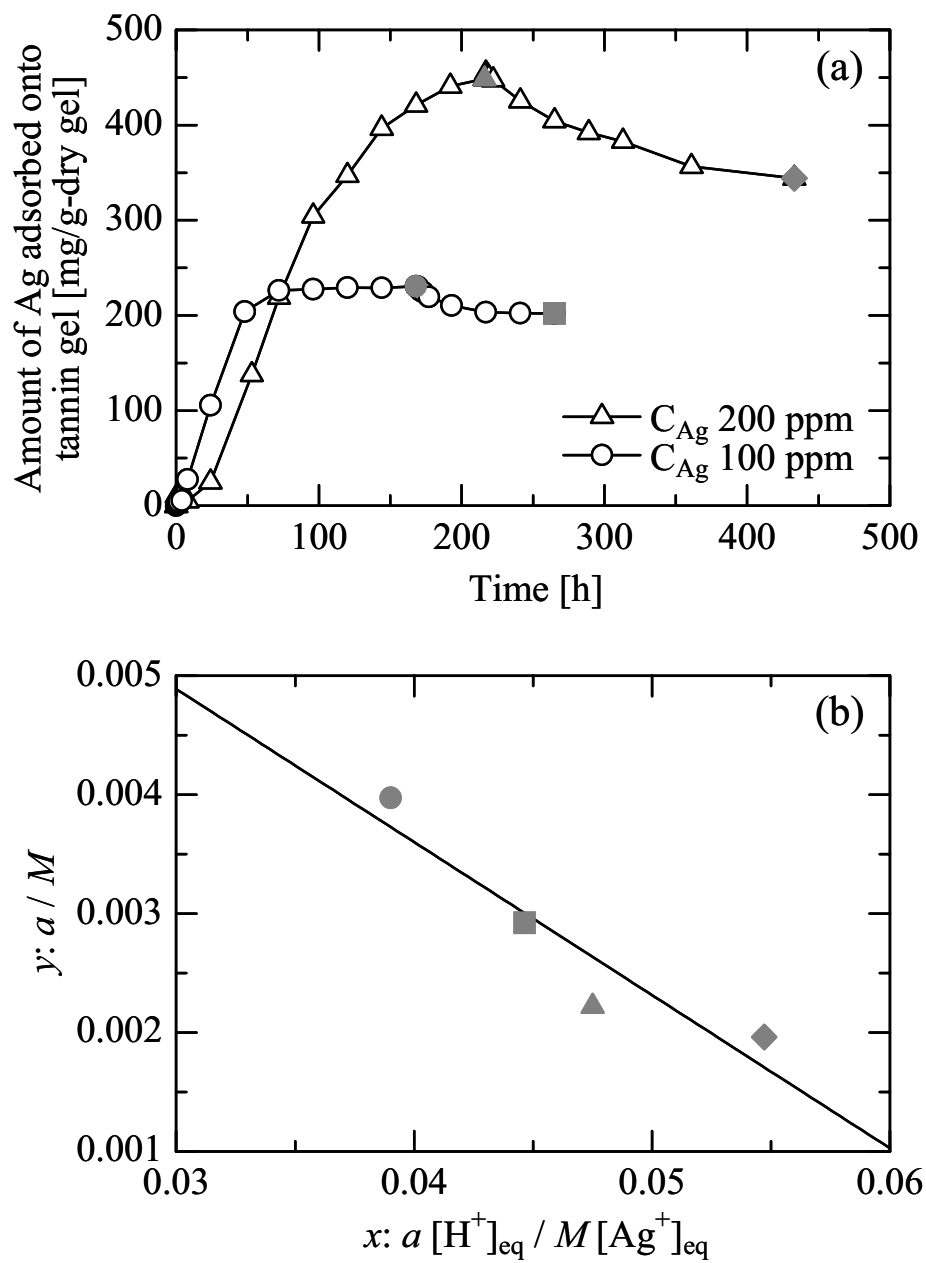


Figure 3.2. (a) Time history of amount of Ag adsorbed onto the tannin gel at 333 K. (b) Plot of a/M versus $a[H^+]_{eq}/M[Ag^+]_{eq}$ to evaluate equilibrium constant K .

3.3.2. 水溶液中の化学形態および酸化還元電位

3.3.2.1. 水溶液中における金イオンの存在形態

水溶液のpClが2.0における, pHに対するAuの化学形態の変化については2.3.2節で検討した. ここでは, 水溶液のpHを1.0に固定して, pClを変化させた場合のpClと各種Auイオンの存在率との関係を**Figure 3.3 (a)**に示す. 水溶液のpClが3.0よりも低い場合は水溶液中のほぼ全てのAuイオンは AuCl_4^- として存在し, pClに対する依存性がないことが明らかになった.

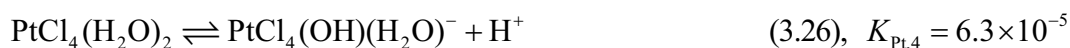
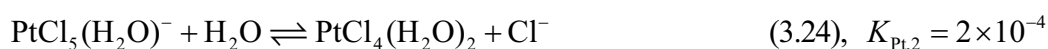
3.3.2.2. 水溶液中におけるパラジウムイオンの存在形態

各平衡式(3.15–22)の298 Kにおける平衡定数 $K_{\text{Pd},n}$ ($n = 1-8$)を以下に示す[Elding, 1972, Ruiza, *et al.*, 2000]. 水溶液のpHを1.0に固定して, pClを変化させた場合のpClと各種Pdイオンの存在率との関係を**Figure 3.3 (b)**に示す. pH 1.0, pCl 1.0のとき, 水溶液中の主なPdイオンの化学形態は PdCl_4^{2-} であることが明らかになった. 水溶液のpClが大きくなると Cl^- と H_2O の配位子交換反応が進行し, Pdイオンの化学形態はpClが2.0のときには PdCl_3^- , pClが3.0のときには PdCl_2 が主な化学形態となった.



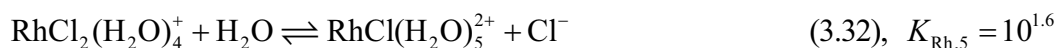
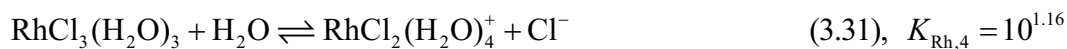
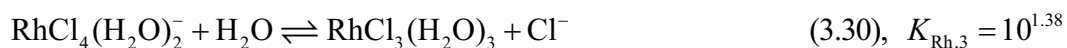
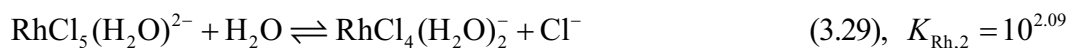
3.3.2.3. 水溶液中における白金イオンの存在形態

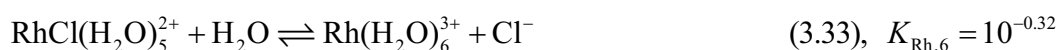
各平衡式(3.23–27)の310 Kにおける平衡定数 $K_{Pt,n}$ ($n = 1-5$)を以下に示す[Alerasool *et al.*, 1988]. 水溶液のpHを1.0に固定して, pClを変化させた場合のpClと各種Ptイオンの存在率との関係を**Figure 3.3 (c)**に示す. pH 1.0, pCl 1.0のとき, 水溶液中のほぼ全てのPtイオンは $PtCl_6^{2-}$ として存在していることが明らかになった. 水溶液のpClが大きくなると Cl^- と H_2O の配位子交換反応が進行し, Ptイオンの化学形態は $PtCl_5^-$ の割合が増加し, pClが3.0のときには $PtCl_5^-$ となった.



3.3.2.4. 水溶液中におけるロジウムイオンの存在形態

各平衡式(3.28–33)の298 Kにおける平衡定数を $K_{Rh,n}$ ($n = 1-6$)を以下に示す[Benguereel *et al.*, 1996]. 水溶液のpHを1.0に固定して, pClを変化させた場合のpClと各種Rhイオンの存在率との関係を**Figure 3.3 (d)**に示す. pH 1.0, pCl 1.0のとき, 水溶液中の主なRhイオンの化学形態は $RhCl_5^{2-}$ であることが明らかになった. 水溶液のpClが大きくなると Cl^- と H_2O の配位子交換反応が進行し, Rhイオンの化学形態はpClが2.0のときには $RhCl_2^+$ と $RhCl^{2+}$, pClが3.0のときには Rh^{3+} となった.





3.3.2.5. 酸化還元電位

Table 3.5に様々な化学形態における貴金属イオンの酸化還元電位とタンニンゲルの酸化還元電位を示す[Livingstone, 1973; Baes and Mesmer, 1976]. これより, Au, Pd, Pt, Rhのすべての貴金属イオンにおいて, Cl^- が配位していないもののほうが配位しているものより酸化還元電位が高いことがわかる(酸化還元電位: $\text{Au}^{3+}/\text{Au系} > \text{AuCl}_4^-/\text{Au系}$). また, Kimら[2005]はPdにおいてpClが高いほうが(Cl^- 配位していないほうが)還元されやすいことを実験的に示した. 貴金属イオンはpClが大きくなると, 酸化還元電位が高い化学形態に変化する傾向にあるといえる.

Table 3.5. The formal redox potentials of precious metal species and the tannin gel.

Half-reaction	Potential [V]
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1.52
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1.29
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1.188
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0.915
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Rh}$	0.758
Tannin gel	0.74
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.68
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.62
$\text{RhCl}_6^{3-} + 3\text{e}^- = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0.43

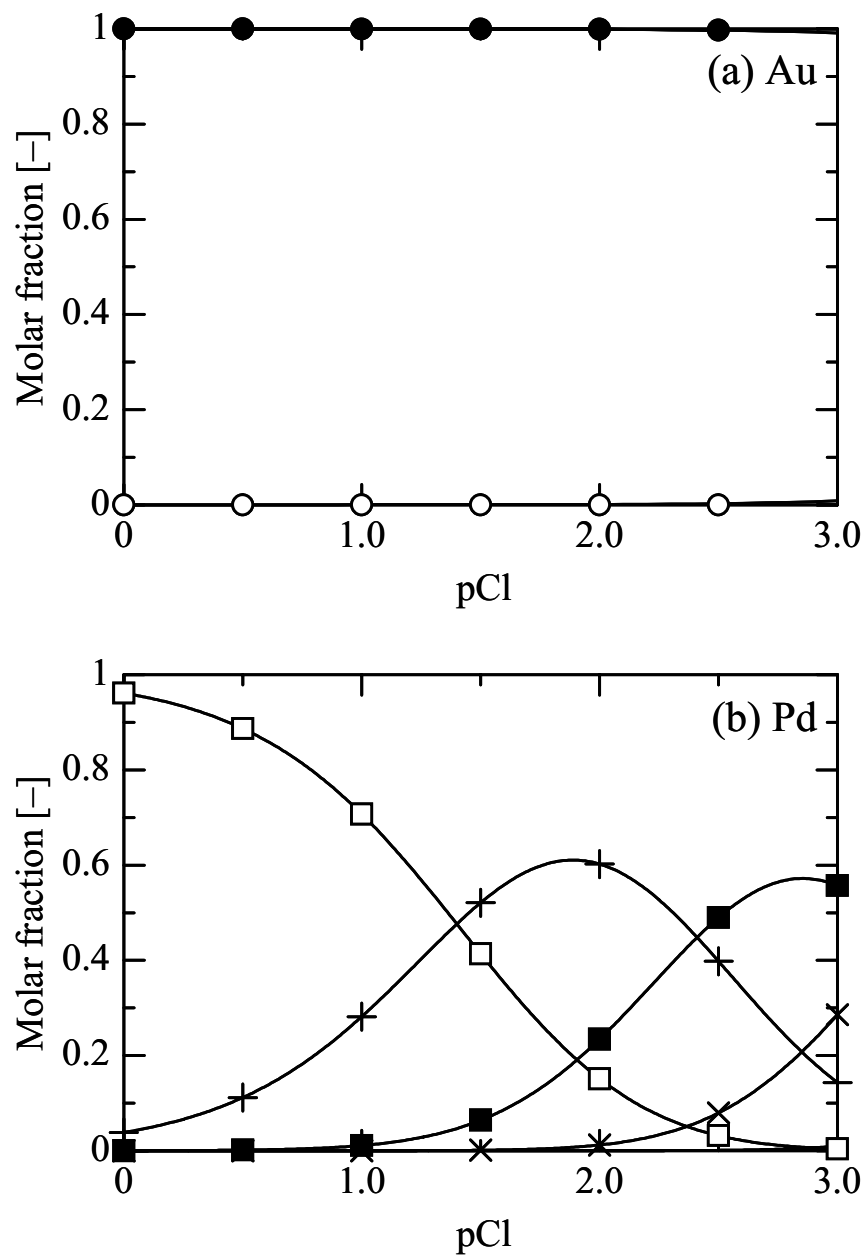


Figure 3.3. Molar fractions of precious metal ions calculated with equilibrium constants at pH 1.0. ((a) Au, $\bullet$: AuCl_4^- , $\circ$: $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$; (b) Pd, $\square$: PdCl_4^{2-} , $+$: PdCl_3^- , $\blacksquare$: PdCl_2 , $\times$: PdCl^+)

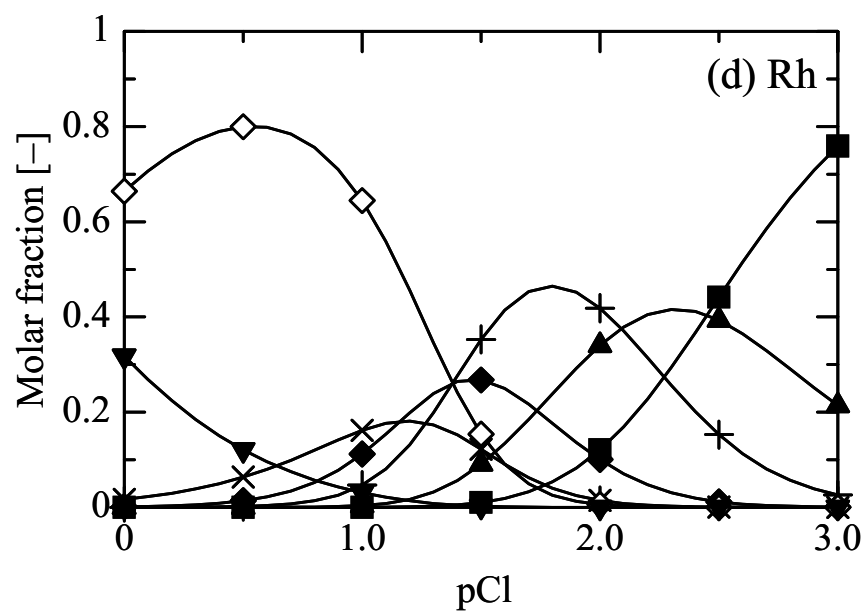
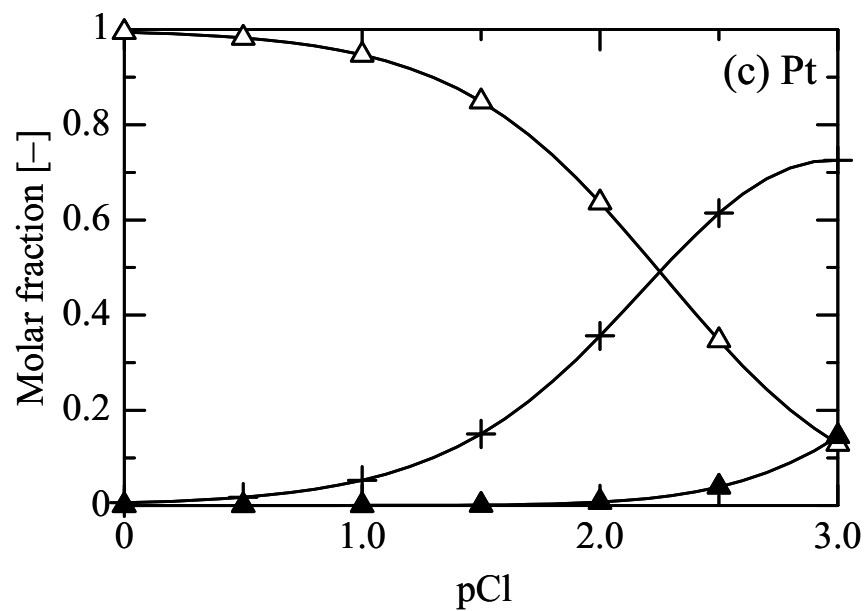


Figure 3.3. Continued. ((c) Pt, $\triangle$: PtCl_6^{2-} , $+$: PtCl_5^- , $\blacktriangle$: PtCl_4 ; (d) Rh, $\blacktriangledown$: RhCl_6^{3-} , $\diamond$: RhCl_5^{2-} , $\times$: RhCl_4^- , $\blacklozenge$: RhCl_3 , $+$: RhCl_2^+ , $\blacktriangle$: RhCl^{2+} , $\blacksquare$: Rh^{3+})

3.3.3. タンニンゲルによる各貴金属イオンの吸着挙動

水溶液中における各貴金属の存在形態がタンニンゲルへの吸着挙動に及ぼす影響について考察するために、塩化金(III)酸水溶液、塩化パラジウム(II)酸水溶液、塩化白金(IV)酸水溶液、塩化ロジウム(III)酸水溶液(各貴金属濃度:1 mM, 50 mL)の各水溶液のpHを1.0に設定し、pClを異なる値(1.0, 2.0, 3.0)に調整したものについて、タンニンゲルを乾燥重量で5 mg加え、298 Kでそれぞれ吸着実験を行った。Figure 3.4に各pClに対する各貴金属のタンニンゲルへの吸着量を示す。

この実験条件下におけるAuの化学形態は AuCl_4^- として存在し、pClに対して変化しない(Figure 3.3 (a))。また $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ 系の酸化還元電位は1.002 Vとタンニンゲルの酸化還元電位より十分に大きいため、 AuCl_4^- とタンニンゲルの間に酸化還元反応が起こる。このため、この実験条件下においてAuはどのpClにおいても水溶液中のほぼ全量のAuがタンニンゲルに吸着されることが確認された。

PdはpH 1.0, pCl 1.0において、タンニンゲルによる吸着は確認できなかった。これは、この実験条件下におけるPdイオンの主な化学形態が PdCl_4^{2-} であり、 $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$ 系の酸化還元電位が0.62 Vとタンニンゲルの酸化還元電位より十分に小さいため、 PdCl_4^{2-} とタンニンゲルの間に酸化還元反応が起こらなかったためであると考えられる。またpClが大きくなるほど、Pdの吸着量は増加する傾向にある。これは3.3.2.5節で言及したように、pClが大きいほど、Pdイオンが酸化還元電位の高い化学形態となり、タンニンゲルと酸化還元反応が起こるためであると考えられる。Ptについても同様な傾向を確認している。

Rhはこの実験条件下のpClにおいて、タンニンゲルによる吸着は確認できなかった。これは比較的酸化還元電位が高いpCl 3.0のとき、Rhの主な化学形態が Rh^{3+} であり、 Rh^{3+}/Rh 系の酸化還元電位が0.758 Vとタンニンゲルの酸化還元電位とほぼ同程度であることから、タンニンゲルとの酸化還元反応が起こらなかったためであると考えられる。

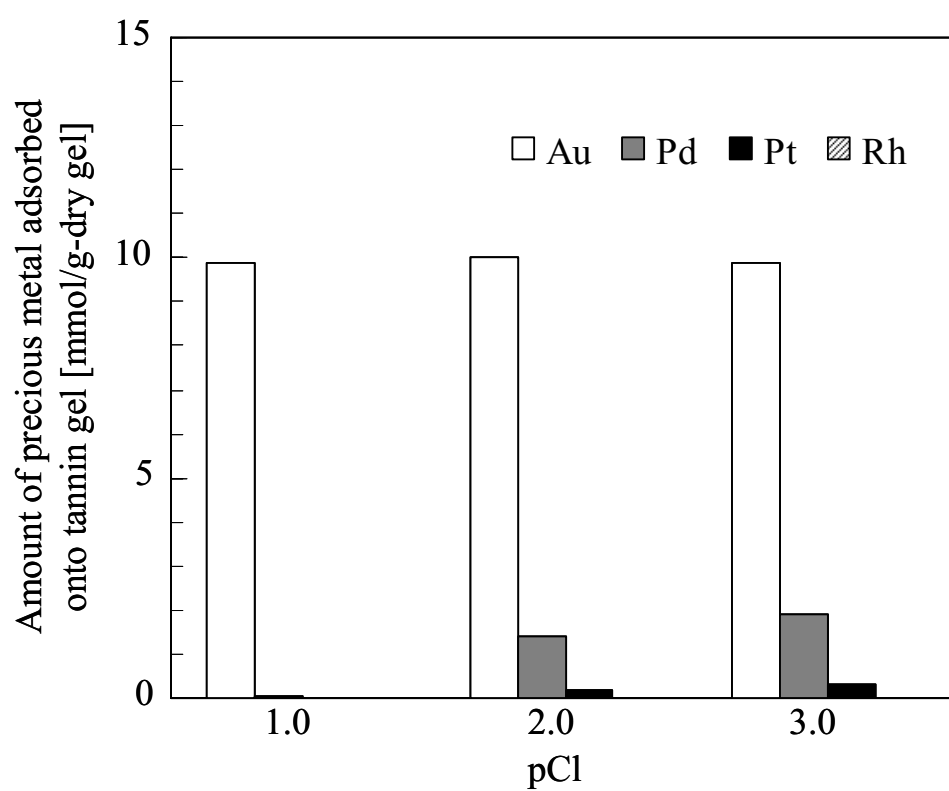


Figure 3.4. Initial pCl dependency of adsorption amounts of each precious metal at initial pH 1.0 and 298 K.

3.3.4. タンニンゲルによる貴金属イオン混合溶液からの選択的な金回収

Figure 3.5にタンニンゲルの酸化還元電位とpH 1.0, pCl 1.0における貴金属イオンの主な化学形態とその酸化還元電位を示す。この液組成において、Auのみがタンニンゲルより酸化還元電位が高い化学形態に制御できることがわかる。これは**Figure 3.4**で示した実験結果と一致する。

貴金属イオンが混在している系からAuを選択的に分離・回収する可能性について検討を行なうため、pH 1.0, pCl 1.0に調整したAu, Pd, Pt, Rhを含む吸着試験溶液(各貴金属濃度:1 mM) 500 mLにタンニンゲルを50 mg加え、180 rpmで攪拌しながら298 Kで貴金属の吸着実験を行なった。**Figure 3.6**に各貴金属イオンの吸着率の経時変化を示す。この結果より、Auのみが選択的にタンニンゲルに吸着することが確認できた。

タンニンゲル上のAuの吸着形態を確認するために、Au吸着後のタンニンゲルをXRDで分析し、得られた回折チャートを**Figure 3.7**に示す。Au吸着後のタンニンゲルから得られた回折ピークは金属金の標準ピークとよく一致していることから、Auイオン単独系からのAu吸着と同様に(**Figure 2.13**)、Auイオンはタンニンゲル上に金属金の形態で存在しているということが確認できた。

このように、水溶液の液組成を制御することにより、ある貴金属イオンのみをタンニンゲルより酸化還元電位の高い状態に制御することができ、その結果、Auの選択的な還元・吸着に成功した。

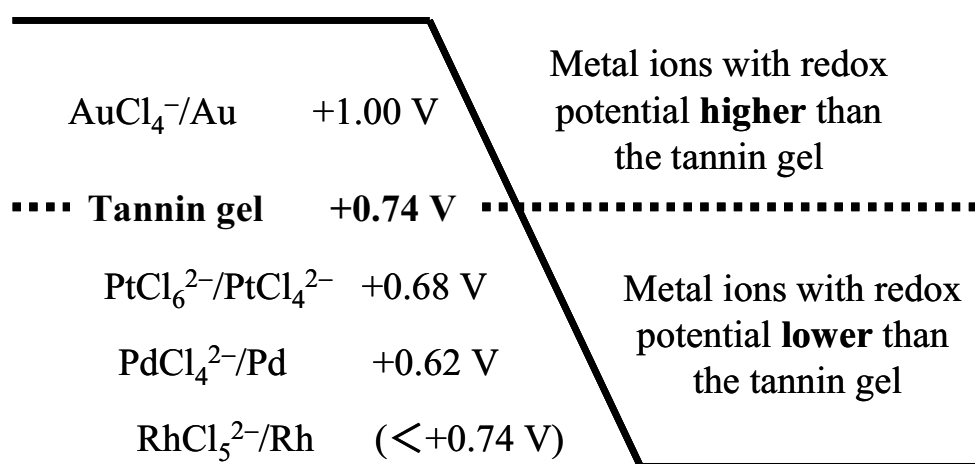


Figure 3.5. Redox potentials of tannin gel and each precious metal ion. It is assumed that the redox potential of the $\text{RhCl}_5^{2-}/\text{Rh}$ couple is lower than that of tannin gel because the redox potential of the $\text{RhCl}_6^{3-}/\text{Rh}$ couple, chemical form of which is similar in to RhCl_5^{2-} , is +0.43 V.

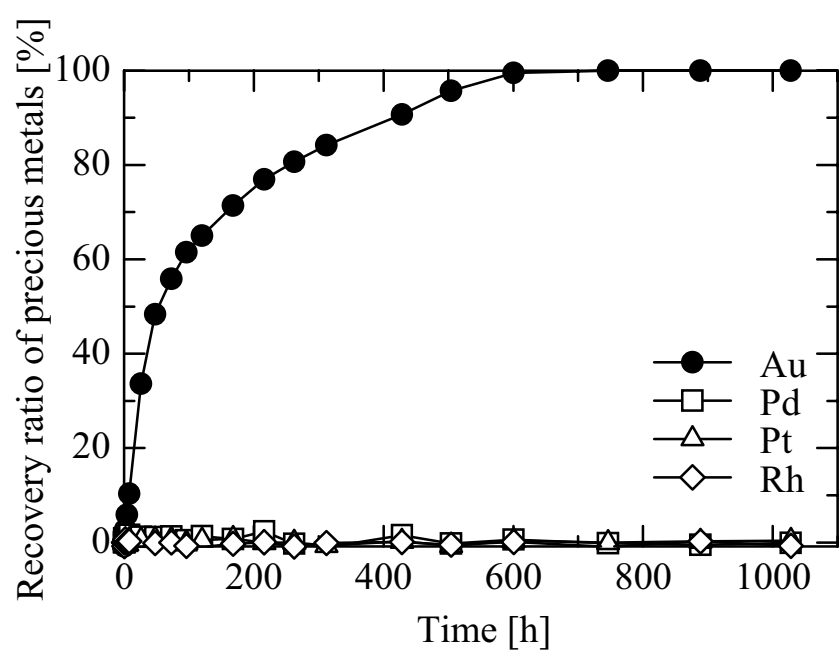


Figure 3.6. Time history of the recovery ratio of precious metals at initial pH 1.0, initial pCl 1.0, and 298 K.

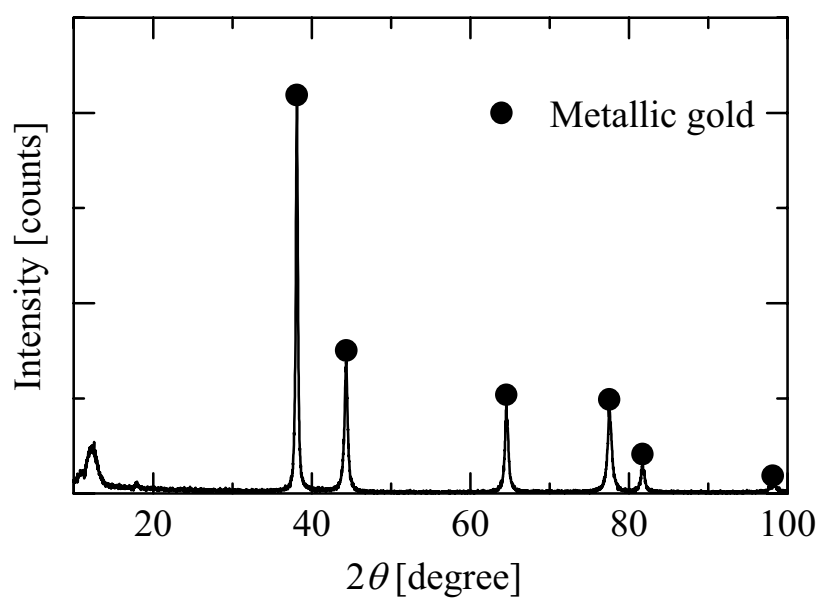


Figure 3.7. XRD pattern of Au adsorbed onto the tannin gel particles at initial pH 1.0, initial pCl 1.0, and 298 K.

3.4. 結言

本章では、タンニンゲルを用いたゲルマイクロ反応・分離プロセスにおいて、タンニンゲルと対象となる貴金属の酸化還元電位の大小関係に着目した選択的なAu回収プロセスの確立を目的とした。このプロセスを完成させるために、(i) タンニンゲルの酸化還元電位、(ii) 水溶液中の貴金属イオンの存在形態とその酸化還元電位について検討を行ない、以下の知見を得た。

- ・タンニンゲルの酸化還元電位はタンニンゲルと銀イオンの酸化還元平衡から算出でき、その値は0.74 Vであった。
- ・安定度定数から各貴金属イオンの水溶液中における存在形態を推測し、液組成をpH 1.0, pCl 1.0に調整することにより、Auイオンのみタンニンゲルよりも酸化還元電位が高い化学形態に制御することができた。
- ・上記の液組成(pH 1.0, pCl 1.0)において、Auの選択的な分離・回収が可能であることを実証することができた。

以上のように分離対象となる貴金属の化学形態およびその酸化還元電位に着目することにより、選択的な分離の可能性を示した。今後、酸化還元電位に着目した貴金属の選択的分離・回収技術の確立に向けて、対象とする金属・元素の酸化還元電位および溶液の条件に応じ、酸化還元電位の異なるゲルを組み合わせるにより、シンプルな選択的分離・回収プロセスの構築を達成することが期待できる。

Part II

自然環境における物質循環

第4章

タンニン/無機複合体を用いた環境中のリン資源の循環

4.1. 緒言

第4章および第5章では、自然環境中におけるタンニンを用いた物質循環プロセスの一例として、環境水中からのリンの回収について検討する。

第1章において環境水中からリンを回収するプロセスとして吸着法が有効であり、水酸化鉄、層状複水酸化物(Layered double hydroxide: LDH)等はリン吸着剤として有望視されているが、粒状化、担体固定化などの改良が必要であることを述べた。本研究では、特異的な反応場を有する高分子ゲルを担体とすることにより、物質を単に固定するだけではなく、ゲルの三次元的な網目構造形成に基づく新たな機能発現を期待している。それに加えて、ゲルの原料としてタンニンを用いることにより、課題であったリン吸着後のリンの回収、吸着剤の再生といった問題もリンを吸着させたタンニン吸着剤を再肥料化することにより解決することが可能である。本章ではタンニンを原料としたリン吸着剤を創製し、吸着剤の構造評価を行った。

4.2. 実験

4.2.1. 試薬および試料

ワットルタンニン分子は三菱原子燃料(株)より提供されたものを精製せずに使用した。タンニンゲルは2.2.2節の手順で作製し、 -30°C で凍らせ、凍結乾燥装置を用いて十分に凍結乾燥したものをを用いた。タンニン/無機複合体の作製には硝酸鉄(III)九水和物(和光純薬工業(株):試薬特級)、硝酸マグネシウム六水和物、(和光純薬工業(株):試薬特級)を用いた。リン吸着試験溶液はリン酸水素二ナトリウム(和光純薬工業(株):試薬特級)を用いて調製した。また水溶液のpH、イオン強度の調整には塩酸、硝酸、塩化ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液を用いた。

4.2.2. タンニン/無機複合体の創製

4.2.2.1. 無機物とタンニンの共存溶液をゲル化することによる複合化

タンニン水溶液中に複合化したい無機物を共存させ、ゲル化することにより、ゲル中に無機物を固定化する。タンニンと複合化する無機物としては、比較的安価で、リンとの親和性が高く、またリン吸着後に肥料としての使用を考慮し、環境適合性の高い無機物として鉄(Fe)とマグネシウム(Mg)を選定する。

水酸化ナトリウム水溶液(0.375 M, 60 mL)に、ワットルタンニン分子(56 g)を添加し、約24時間攪拌を行なうことで十分に溶解させた。その後、20 gずつ分取したタンニン水溶液に、タンニンとホルムアルデヒド、水酸化ナトリウムのモル比が2.2.2節の手順でタンニンゲルを作製したときと同じになるようにホルムアルデヒド(37 wt%, 2.07 mL)を添加し、30分間予備架橋を行なった。任意の濃度の金属(Fe, Mg)イオン水溶液を6.90 mL加え、1時間攪拌後、80°Cで一昼夜静置した。得られた塊状のゲルを粉碎し水洗後、-30°Cで凍らせた。その後、凍結乾燥装置を用いて十分に凍結乾燥させ、125-250 μm のふるいで分級した。ゲル中へのFeおよびMgの導入量は、ゲルを少量の王水によって分解し、その溶液を蒸留水でメスアップし、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP発光分析装置)により水溶液のFeおよびMgの濃度を測定し、算出した。

4.2.2.2. タンニンゲルへの吸着による無機物の導入

金属各種に対するタンニンゲルの高い吸着能を利用し、ゲル中に無機物を吸着・固定化する。タンニンゲルに吸着・固定化させる無機物は経済性、リンとの親和性、環境適合性に加え、タンニンゲルとの吸着反応性を考慮しFeを選定する。

タンニンゲルへの吸着によるFeの導入は1 Mの硝酸鉄水溶液に凍結乾燥させたタンニンゲルを固液比で20 mg/mLになるように加え、298 Kで振とうしながら行なった。吸着平衡時(120時間経過後)にFeの吸着したタンニンゲルを濾別し、多量の蒸留水で1週間水洗した後、-30°Cで凍らせた。その後、凍結乾燥装置を用いて十分に凍結乾燥させた。ゲル中に導入されたFe量はゲルを少量の王水によって溶解し、蒸留水でメスアップし、ICP発光分析装置を用いてFe濃度を測定し、算出した。

4.2.3. タンニン/無機複合体によるリンの吸着実験操作

タンニン/無機複合体によるリン吸着量の経時変化実験は、100 ppmのリン酸水素二ナトリウム水溶液10 mLに作製したタンニン/無機複合体を乾燥重量で50 mg加え、振とうしながら298 Kで行なった。任意の時間経過後に試験溶液を採取し、孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過後、ICP発光分析装置により水溶液中のリン濃度を測定し、マスバランスからリン吸着量を算出した。

タンニン/無機複合体によるリンの吸着等温線測定は、任意の濃度のリン酸水素二ナトリウム水溶液10 mLに作製したタンニン/無機複合体を乾燥重量で50 mg加え、振とうしながら298 Kで行なった。吸着平衡時(120時間経過後)に溶液を採取し、ICP発光分析装置により水溶液中のリン濃度を測定し、マスバランスからリン吸着量を算出した。また採取した溶液のpHはイオンメーターを用いて測定した。

4.2.4. タンニンゲルの酸化処理

4.2.4.1. タンニンゲルの酸化処理

任意の濃度(1–5 M)の硝酸に凍結乾燥させたタンニンゲルを加え(固液比: 10 mg/mL), 333 Kでタンニンゲルの酸化処理を行なった。任意の時間経過後、濾別し、十分に水洗した後、凍結乾燥させた。

酸化処理したタンニンゲルを臭化カリウム中に1 wt%程度に分散させ、めのう乳鉢で十分にすりつぶし、フーリエ変換赤外分光装置を用いて拡散反射法により赤外線吸収スペクトルを測定した。

4.2.4.2. 酸化処理したタンニンゲルの鉄吸着挙動

各濃度の硝酸で酸化処理したタンニンゲルの酸化処理時間に対するFe吸着量変化について検討するために、100 ppm, pH 2.0に調整した硝酸鉄水溶液10 mLにタンニンゲルを乾燥重量で50 mg加え、振とうしながら298 Kで実験を行なった。任意の時間に試験溶液を採取し、孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過後、ICP発光分析装置により水溶液中のFe濃度を測定し、マスバランスからFe吸着量を算出した。

4.2.4.3. 酸化したタンニンゲルへの吸着による鉄の導入

酸化改質したタンニンゲルへの吸着によるFeの導入は、1 Mの硝酸鉄水溶液に凍結乾燥させた酸化改質タンニンゲル(2 Mの硝酸で1時間酸化処理したもの)を固液比で20 mg/mLになるように加え、298 Kで振とうしながら行なった。濾別し、十分に水洗した後、凍結乾燥法により乾燥させた。ゲル中に導入されたFe量はゲルを少量の王水によって溶解し、蒸留水でメスアップし、ICP発光分析装置を用いてFe濃度を測定し、算出した。

4.2.5. タンニン/無機複合体の評価

4.2.5.1. 粉末X線回折法(X-ray diffraction, XRD)

タンニン/無機複合体について、粉末X線回折装置(Geiger flex, (株)リガク)を用い、タンニンゲル上のFeの形態を分析した。X線管球にはCu($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)を用い、管電圧は40 kV、管電流は30 mA、測定角度範囲は $2\theta = 5\text{--}70^\circ$ 、測定ステップは $2\theta = 0.02^\circ$ に設定した。

4.2.5.2. X線吸収微細構造解析(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)

各元素には特有のイオン化エネルギー(吸収端エネルギーに相当)があり、それよりも高いエネルギーのX線を吸収すると内殻電子が光電子としてとび出していく。このたたき出された光電子は球面波(直接波)として広がるが、さらに周辺原子との間で散乱を繰り返す(散乱波)。その結果、直接波と散乱波が干渉を起こし、吸収端より数100–1000 eVの高エネルギー領域にわたり周期的吸収スペクトルが観察される。これはX線吸収広域微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)と呼ばれ、着目原子の周辺原子数、種類および原子間距離等の情報を含む。また、吸収端より数十 eV高エネルギー側では、比較的鋭い吸収が得られる。これはX線吸収端微細構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)と呼ばれ、対象原子の電子構造や原子価などの情報を得ることができる。

X線吸収分光装置(R-XAS Looper, (株)リガク)を用いて酸化改質し、Feをタンニンゲル中に導入したタンニン/無機複合体(Sample 1)について、Fe-K吸収端中におけるXAFS測定を行い、ゲル内で生成した鉄化合物の構造を分析した。また、鉄化合物の構造参照基本試料として鉄酸化物、鉄水酸化物についてもXAFS測定を行った。測定したサンプルを以下にまとめる。

Sample 2: --COONa 末端を有するアクリル系樹脂吸着剤に Fe^{3+} をイオン交換で吸着させたもの

Sample 3: Sample 2をアンモニア水で処理(吸着鉄イオンの加水分解を想定)したもの

Sample 4: 市販の α -FeOOH(ナカライテスク(株))

Sample 5: 市販の Fe_3O_4 (ナカライテスク(株))

4.3. 結果および考察

4.3.1. 無機物とタンニンの共存溶液のゲル化することによる複合化

4.3.1.1. 鉄系

リン吸着剤として有望視されている水酸化鉄様の物質をゲル中に固定化することを目的とした。Table 4.1にタンニンゲル作製時に加えたFeの量[mmol]とタンニン量(9.655 g) 1 gあたりのFe添加量[mg/g-tannin], ゲル中に導入されたFeの量[mg/g-dry gel]を示す。また作製した複合体によるリン吸着実験の結果もあわせて示す。

作製したタンニン/無機複合体中にはタンニン量(9.655 g) 1 gあたりのFe添加量とほぼ同等の量のFeが固定化されていた。このタンニン/無機複合体を用いてリン吸着試験を試みたがリン吸着は確認できなかった。これはタンニンゲル中に固定化されているFeの量が微量であることが原因であると考えられる。

そこで添加するFeの量を増やして実験を行なった。予備架橋時のタンニン水溶液は粘性のある褐色の液体であるが、Fe水溶液を添加すると黒色の微細な沈殿物が生成し、その後温度を上げてもゲル化しなかった。Figure 4.1に(a)タンニンゲルと(b)黒色沈殿のSEM写真を示す。黒色沈殿は一次粒子が数百nm程度の凝集体であることが確認できた。これはタンニン分子とFeが結合し凝集し、沈殿したものであると考えられる。この凝集・沈殿によりゲルへの金属導入量を増やすことができなかった。

Table 4.1. The addition amounts of Fe, Fe contents of the tannin gel and the amounts of P adsorbed onto tannin gel-Fe complex.

Sample	Addition [mmol]	Addition [mg/g-tannin]	Content [mg/g-dry gel]	Adsorption of P [mmol/g-dry gel]
1	0.639	3.57	3.81	No detected
2	0.463	2.68	2.94	No detected
3	0.309	1.78	2.03	No detected
4	0.157	0.890	1.04	No detected

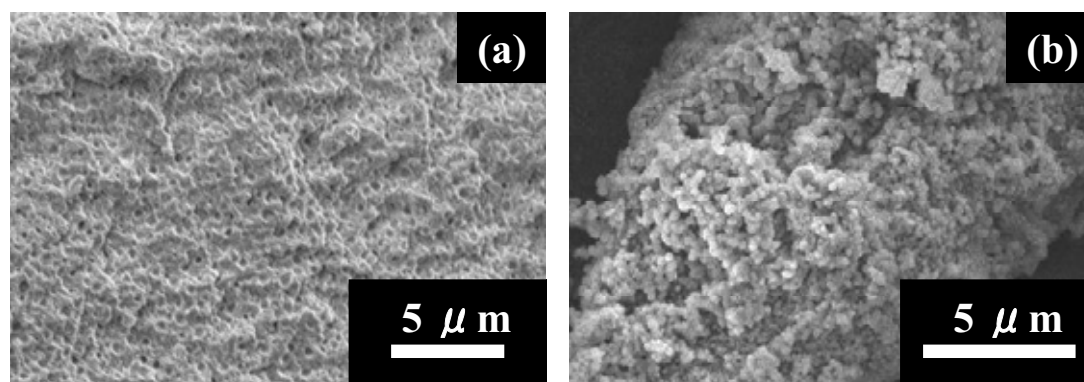


Figure 4.1. SEM images of (a) the tannin gel and (b) the black precipitate.

4.3.1.2. マグネシウム・鉄系

リン吸着剤として有望視されているLDH様の物質をゲル中に固定化することを目的とした。ハイドロタルサイトに代表されるLDHは $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$ で表される化合物である。ここで、 M^{2+} は2価、 M^{3+} は3価の金属イオン、 $A^{n-}_{x/n}$ は層間陰イオンを表している。金属イオンを6つのOHが取り囲んで形成する八面体が互いに稜を共有することによって作られている水酸化物シート($[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]$)が幾重にも重なってハイドロタルサイト様化合物の層状構造を形成している。このようなLDHは合成が比較的容易に行なえることが知られている。本研究ではMgを2価、Feを3価の金属イオンとして入れることにより、パイ

ロオーバーライト様なLDHをゲル中で作製する.

Table 4.2にタンニンゲル作製時に加えたFe, Mgの量[mmol]とゲル中に導入することができたFe, Mgの量[mmol/g-dry gel]を示す. また作製した複合体によるリン吸着実験の結果もあわせて示す.

作製したタンニン/無機複合体中にFe, Mgの両方の金属を同時に固定化することができた. 導入量は仕込み比に比べMgが多く固定化される傾向がみられた. しかしながら, 前節で示した結果と同様に金属導入量が微量でリン吸着は確認できず, また金属添加量を増やすと沈殿物が生成し, ゲル化しなかった. このため無機物とタンニンの共存溶液のゲル化することによる複合化によるリン吸着剤の開発は困難である.

Table 4.2. The addition amounts of metals, the metal (Fe, Mg) contents of the tannin gel and the amounts of P adsorbed onto tannin gel-metal complex.

Sample	Addition [mmol]		Content [mmol/g-dry gel]		Adsorption of P [mmol/g-dry gel]
	Fe	Mg	Fe	Mg	
5	0	0.636	0	0.113	No detected
6	0.212	0.424	0.0243	0.0822	No detected
7	0.312	0.312	0.0368	0.0619	No detected
8	0.479	0.160	0.0474	0.0517	No detected

4.3.2. タンニンゲルへの吸着による金属イオンの導入

Figure 4.2にタンニンゲルによるFe吸着量の経時変化を示す。吸着は50時間程度で平衡に達した。その吸着量は36.9 mg-Fe/g-dry gelであった。この値は4.3.1.節で検討してきた手法での導入量に比べて約10倍である。作製したタンニン/無機複合体を用いてリンの吸着試験を行なった。**Figure 4.3**に298 Kにおけるリン吸着量の経時変化を示す。水溶液中のリンとタンニン/無機複合体は50時間程度で吸着平衡に達することが明らかになった。**Figure 4.4**に298 Kにおけるリンの吸着等温線を示す。この溶液条件におけるタンニン/無機複合体によるリンの飽和吸着量は約1.7 mg-P / g-gelである。またこのリン吸着等温線は4.1式に示すFreundlich式で整理する。

$$Q = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (4.1)$$

ここで Q は吸着剤単位重量あたりの吸着量 [mg/g], K_F は吸着定数 [L/g], C_{eq} はリンの平衡濃度 [mg/L] である。両辺の対数をとると4.2式のような一次式が得られる。

$$\log Q = \log K_F + (1/n) \log C_{eq} \quad (4.2)$$

$\log C_{eq}$ を $\log Q$ に対してプロットし、**Figure 4.5**に示した。得られたプロットは、最小二乗法によって近似した結果、直線となり、その傾きより $1/n$, y軸との切片から K_F を求めた。それぞれの値は $1/n = 0.27$, $K_F = 0.56$ であった。よってタンニン/無機複合体によるリン吸着の吸着等温式は4.3式のように表わすことができる。

$$Q = 0.56 C_{eq}^{0.27} \quad (4.3)$$

環境中における低濃度のリンの回収を対象としたとき、吸着剤の性能は平衡濃度が高いところ(飽和吸着量)ではなく、実際の排水の濃度に即した濃度で議論されるべきである。下水の一次処理水や小規模で高負荷の河川水などにおける平均的なリン濃度として、1 mg-P/Lにおけるリンの平衡吸着量 Q_{eq1} とし、**Table 4.3**に各種リン吸着剤の吸着等温式と Q_{eq1} をまとめる[Itasaka *et al.*, 1999]。水酸化ジルコニウムや塩基性炭酸イットリウム、キレート樹脂はリンに対して高い吸着能を有しているが、高価であるため水処理用の吸着剤として安価に提供できるかどうかが課題である。硫酸アルミニウム添着活性アルミナやハイドロタルサイト様の化合物等は比較的安価で合成も容易に行なえるため水処理用の吸着剤として有望である。今回作製したタンニン/無機複合体はこれらの吸着剤に比べて極めて吸着量が小さいため、更なる改善が必要である。

Table 4.3. Typical adsorbents for the recovery of phosphorous.

Adsorbent	Adsorption isotherm	Q_{eq1} [mg-P/g]
Zirconium hydroxide	$Q = 64C_{eq}^{1/4}$	64
Basic Yttrium carbonate	$Q = \frac{67C_{eq}}{1 + 0.51C_{eq}}$	44
Aluminum sulfate-impregnated activated alumina	$Q = 37C_{eq}^{1/25}$	37
Chelate resin	—	24
Pyroaurite-like compound	$Q = 14C_{eq}^{1/3.6}$	14
Hydrotalcite-like compound	$Q = \frac{16C_{eq}}{1 + 0.28C_{eq}}$	12
Magnesia	$Q = 8.8C_{eq}^{1/4.5}$	8.8
Tamarind nut shell activated carbon	$Q = 2.5e^{0.243C_{eq}}$	3.2
Zirconium-impregnated zeolite	—	2
Fe-loaded tannin gel	$Q = 0.56C_{eq}^{0.27}$	0.56
Lanthanum-impregnated silica gel	$Q = \frac{0.63C_{eq}}{1 + 0.19C_{eq}}$	0.53
Montmorillonite	$Q = 0.067C_{eq}^{1/1.5}$	0.067
Slag	$Q = 0.002C_{eq}^{1/1.1}$	0.002

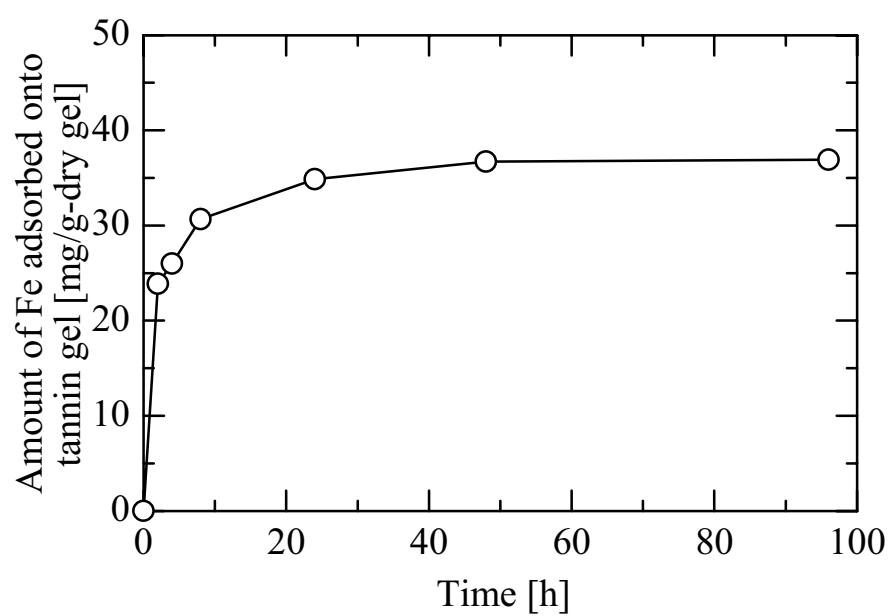


Figure 4.2. Time history of the adsorption amount of Fe on tannin gel in 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution.

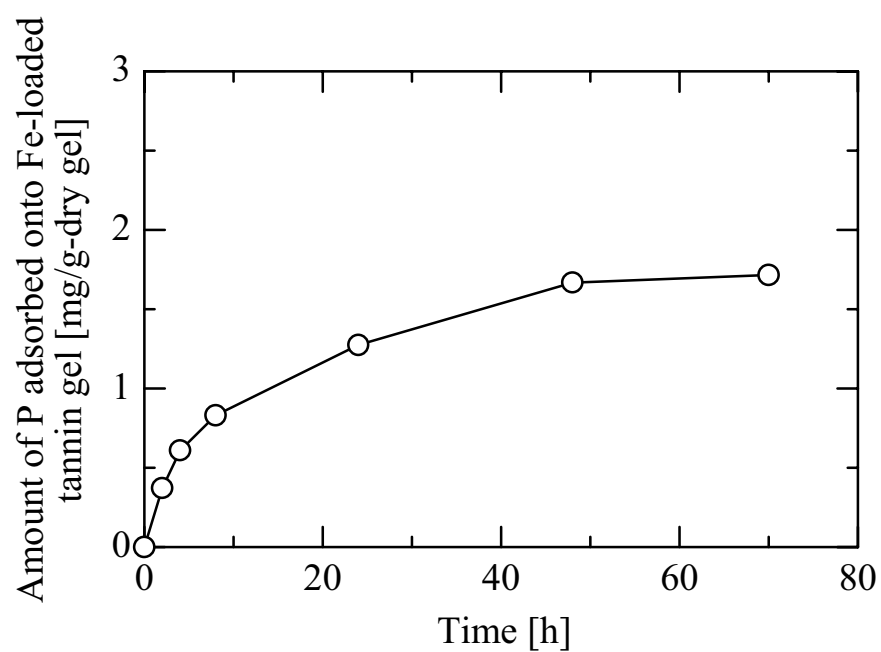


Figure 4.3. Time history of adsorption amount of phosphorous on Fe-loaded tannin gel at 298 K.

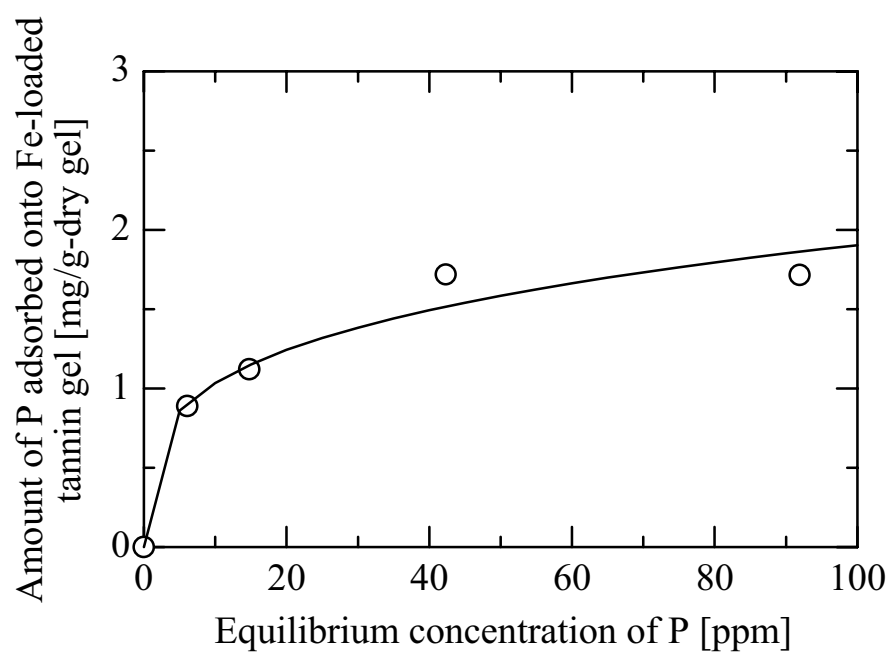


Figure 4.4. The adsorption isotherm of phosphorous using Fe-loaded tannin gel at 298 K.

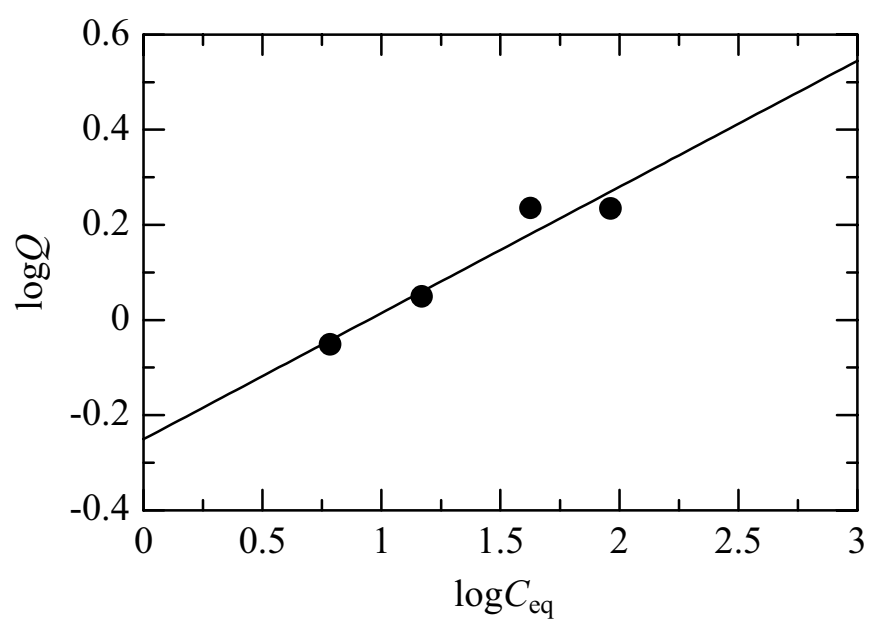


Figure 4.5. Freundlich plot for the adsorption of phosphorous using Fe-loaded tannin gel.

4.3.3. タンニンゲルの酸化処理

4.3.3.1. タンニンゲルの酸化処理

タンニンゲルに導入するFe量を増加させるために硝酸による酸化処理を行なった。酸化処理に用いた硝酸の濃度と酸化処理時間がタンニンのFe吸着量に与える影響を考察するため1, 2, 5 Mの硝酸で10, 20, 30, 60, 120, 240分間酸化処理を行なったものを用いて、Feの吸着実験を行ない、結果をFigure 4.6に示した。この条件下では1 M硝酸で酸化処理を行なったものは、どの酸化処理時間においても、酸化処理していないタンニンゲルと同様に、Feの吸着がほとんど確認できなかった。一方、2 M, 5 M硝酸で酸化させたものは酸化処理していないタンニンゲルと比較してFeの吸着量は増加した。しかし酸化する時間が長いとゲルが壊れ、Feの吸着量が減少するため、2 M硝酸で0.5–2 時間程度の酸化時間が最適であると考えられる。Figure 4.7に1 M硝酸で4時間酸化処理を行なったタンニンゲルと2 Mの硝酸で1時間酸化処理を行なったタンニンゲルのFT-IRスペクトルを示す。1 M硝酸で4時間酸化処理を行なったものは酸化処理していないタンニンゲルとほぼ変化がなく、2 Mの硝酸で1時間酸化処理を行なったものには $1720\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ にC=O伸縮振動に帰属される吸収が確認できた。

4.3.3.2. 酸化処理したタンニン/無機複合体によるリンの吸着試験

Figure 4.8に2 Mの硝酸で1時間酸化処理を行なったタンニンゲルによるFeの吸着量の経時変化を示す。吸着は50時間程度で平衡に達し、その吸着量は $85.1\text{ mg-Fe/g-dry gel}$ であった。酸化改質を行なうことにより導入できるFe量が約2.3倍になった。この作製したタンニン/無機複合体を用いてリンの吸着試験を行なった。Figure 4.9に298 Kにおけるリンの吸着等温線を示す。前節と同様に、リンの吸着等温線をFreundlich式(4.1式)に適合し、 $\log C_{eq}$ を $\log Q$ に対してプロットしたものをFigure 4.10に示した。得られたプロットは直線となり、最小二乗法によって近似された直線の傾きより、 $1/n = 0.31$, $K_F = 2.82$ という値が得られた。酸化改質したタンニンゲルを原料とするタンニン/無機複合体によるリン吸着の吸着等温式は4.4式のように表わすことができる。

$$Q = 2.82C_{eq}^{0.31} \quad (4.4)$$

リンの平衡濃度が1 ppmのときの平衡吸着量を比較すると、タンニンゲルを酸化改質することによりリンの吸着量を5倍程度増加させることができた。

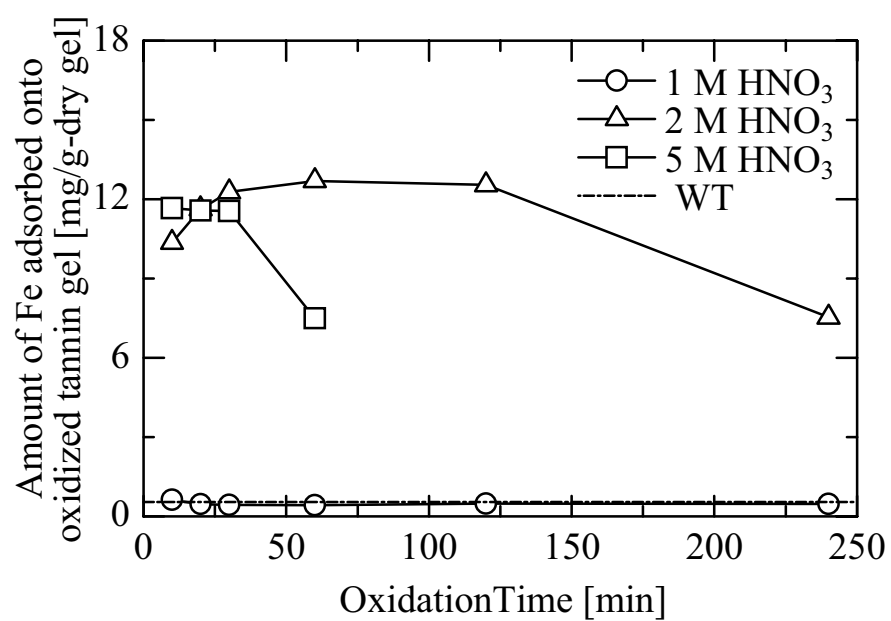


Figure 4.6. Oxidation time dependency of adsorption amount of Fe at 293 K.

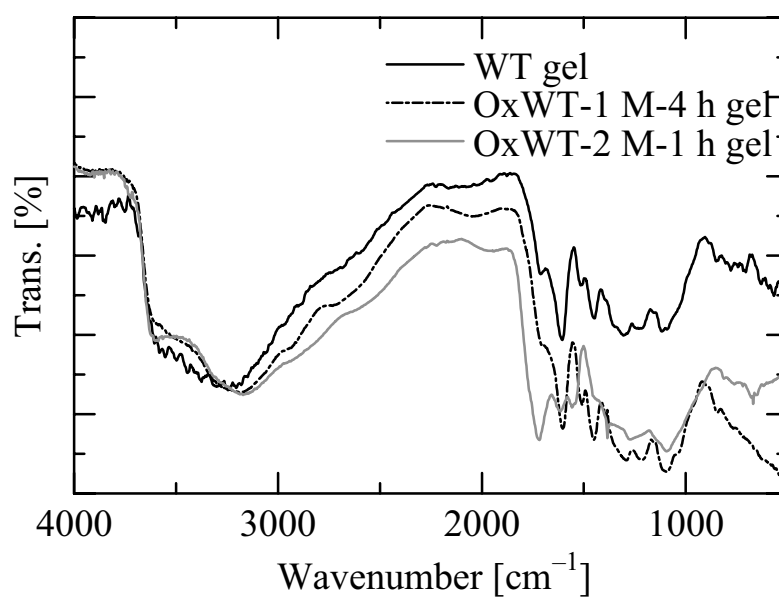


Figure 4.7. FT-IR spectra of the tannin gel and the oxidized tannin gel.

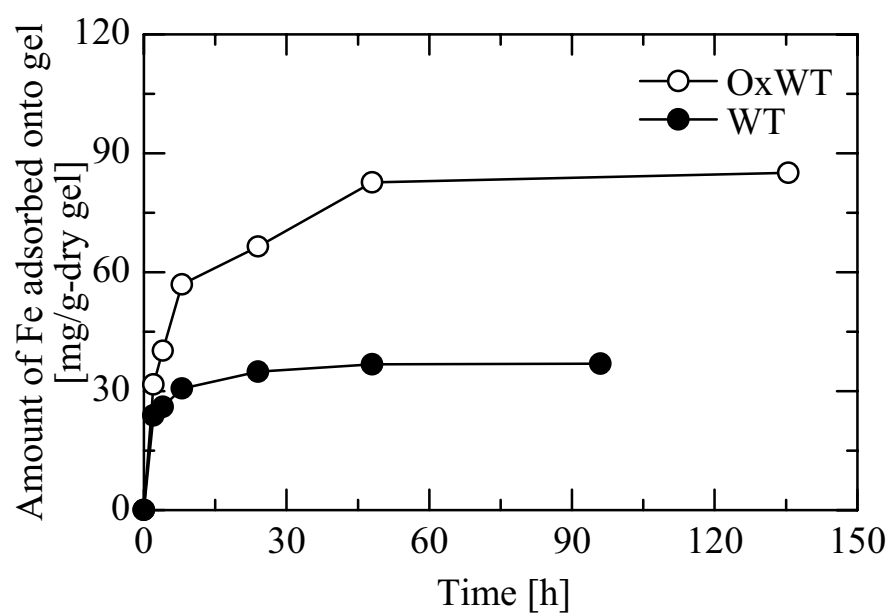


Figure 4.8. Time history of adsorption amount of Fe on the tannin gel and the oxidized tannin gel at 298 K.

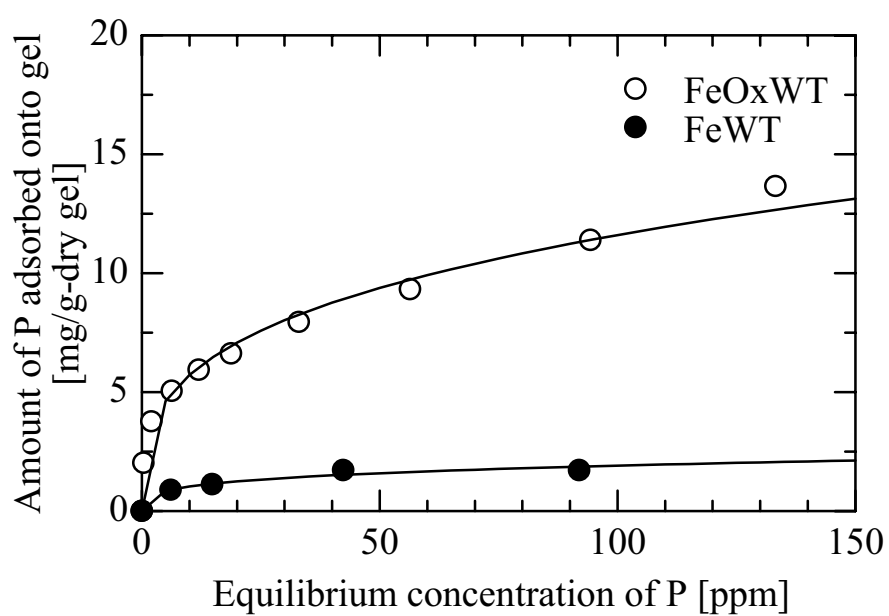


Figure 4.9. The adsorption isotherm of phosphorous using the Fe-loaded oxidized tannin gel at 298 K.

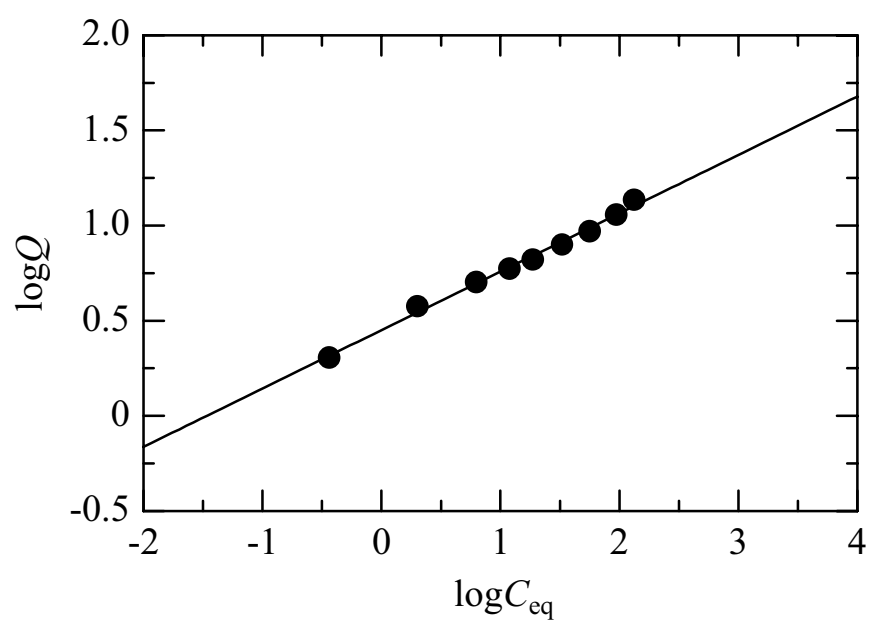


Figure 4.10. Freundlich plot for the adsorption of phosphorous using Fe-loaded oxidized tannin gel.

4.3.4. タンニン/無機複合体の評価

4.3.4.1. 粉末X線回折法

Figure 4.11に酸化改質したタンニンゲルを原料としたタンニン/無機複合体のXRDスペクトルを示す。XRDスペクトルはハローピークのみ観測され、回折線は得られなかった。タンニンゲルと複合化したFeは、ゲル中で非晶性の化合物として存在することが示唆された。

4.3.4.2. X線吸収微細構造解析

各試料におけるFe-K吸収端近傍のXANESの微分スペクトルを**Figure 4.12**に示す。Sample 2, 3, 4はFeの価数が3価であり、Sample 5は2価と3価のFeが混在する試料である。微分スペクトルのピーク位置は、吸収端エネルギーに対応する。酸化改質Feをタンニンゲル中に導入したタンニン/無機複合体(Sample 1)においてXANESの微分スペクトルのピーク位置はSample 2, 3, 4のピーク位置とほぼ同じであることから、タンニンゲル中のFeは3価の状態にあるとわかる。各試料のEXAFS振動をフーリエ変換して得たFe原子の動径構造関数を**Figure 4.13**に示す。1.5 Å付近に見られる強いピークはFe原子を中心とする第一配位圏に存在する原子に対応するもので、本系ではFe-O結合に対応する。作製したタンニン/無機複合体(Sample 1)中のFeのFe-O原子間距離はSample 2, 3中のFe-O原子間距離と異なり、一方、Sample 4におけるFe-O原子間距離と等しいことから、タンニンゲル中のFeは水酸化物形態で存在すると考えられる。また、第二配位圏に由来するピーク位置もSample 4に近いことから、 α -FeOOHに類似の水酸化物形態で存在すると推察される。

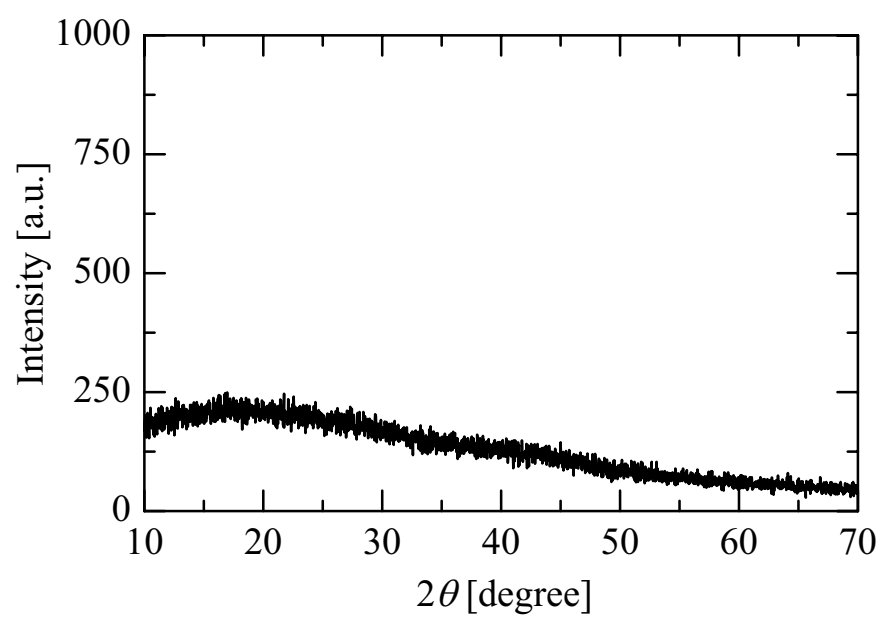


Figure 4.11. XRD pattern of the Fe-loaded oxidized tannin gel.

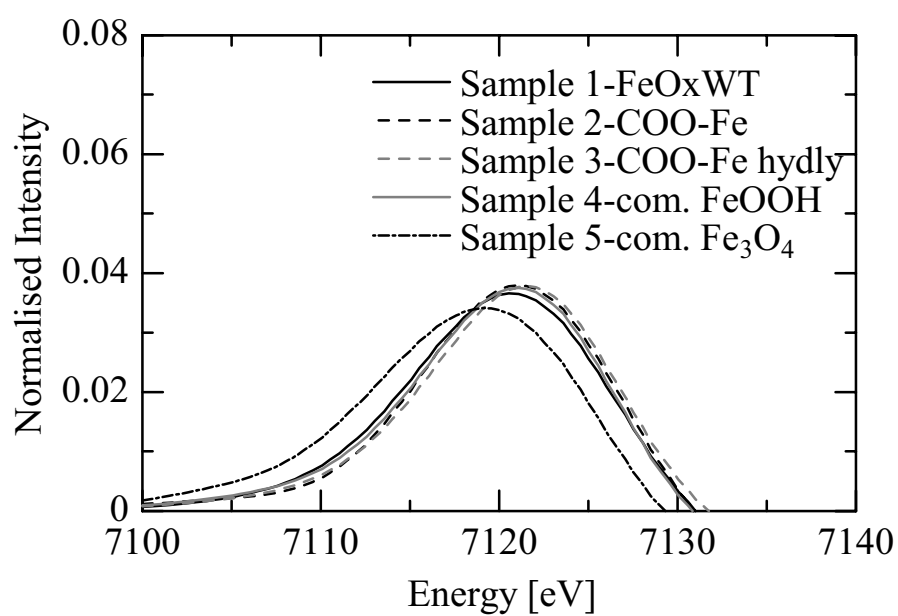


Figure 4.12. Normalized Fe K-edge differential XANES spectra.

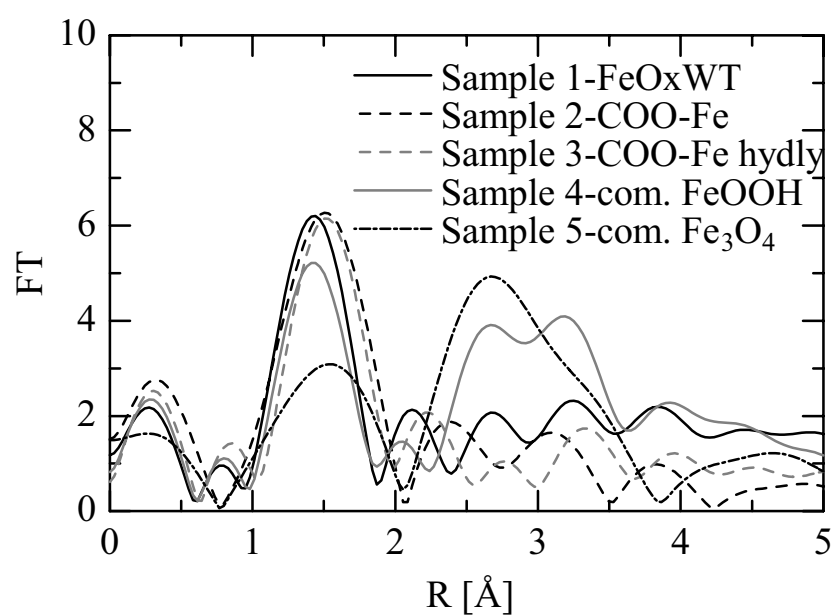


Figure 4.13. Fourier-transform of the EXAFS spectra.

4.4. 結言

本章では、天然由来の高分子であるワットルタンニン分子を原料とし、環境中のリン回収を目指した新規なリン吸着剤の開発を試みた。タンニンゲルは水中で陰イオンの形態をとるリン酸に対して吸着能が認められないため、リンと親和性があり、比較的安価である無機物と複合化している。さらに、本研究においては、リン吸着後に肥料としての使用を考えているので、環境適合性という点も考慮し、タンニンと複合化する無機物としてFe, Mgを選定した。無機物との複合化の方法として、無機物とタンニンの共存溶液をゲル化し複合化する手法とタンニンゲルへの吸着による金属イオンの導入について検討し、以下の知見を得た。

- ・無機物とタンニンの共存溶液をゲル化し複合化する手法は、添加する無機物の量を多くするとタンニンが無機物を吸着し、凝集沈殿するため、ゲル化が困難であった。そのため、無機物をゲル中に十分導入することができないために、リン吸着がほとんどみられなかった。
- ・タンニンゲルにFeを吸着させることでゲル中に金属を固定化することができた。さらに、タンニン分子を酸化改質することによりタンニンゲルへのFeの導入量を飛躍的に向上させることができ、単にFeをタンニンゲルに吸着させた場合に比べて、リンの吸着量を5倍程度増加させることができた。
- ・タンニンゲルと複合化したFeは、ゲル中で非晶性の α -FeOOHに類似の形態として存在することが示唆された。

以上のようにタンニンにFeを吸着させることにより新規なリン吸着剤を作製することができた。

第5章

タンニン/無機複合体のリン吸着特性

5.1. 緒言

第4章では、天然由来の高分子であるワットルタンニン分子を原料とし、酸化改質したタンニンゲルに鉄を吸着させることで、環境中のリンを対象とした新規なリン吸着剤を創製した。また、リン吸着剤中の鉄は、ゲル中で非晶性の α -FeOOHに類似の水酸化物形態で存在することが示唆された。

鉄の酸化物については、古くから系統的な研究がなされてきている。Table 5.1に鉄の酸化物の一般的な性質をまとめる[*Cornell and Schwertmann, 1996*]。鉄の酸化物は安価なリン吸着剤として注目されている。鉄の酸化物のリン吸着能は粒子径、結晶の熟成度、比表面積などに依存する。これは鉄の酸化物におけるリン吸着が表面吸着であることに起因している[*Chitrakar et al., 2006*]。また、溶液のpH、イオン強度にも依存性があり、これは鉄の酸化物の表面電荷から説明できる。

本章では作製したタンニン/無機複合体の比表面積とリン吸着量の関係、リン吸着挙動に与えるpHの影響を検討する。

Table 5.1. General properties of the iron oxides.

Oxide	Colour	Magnetism	S. A. ^(a) [m ² g ⁻¹]	Solubility ^(b)	p. z. c. ^(c)	i. e. p. ^(d)
Goethite	α -FeOOH Dark brown, Black, Yellow	Antiferromag.	8–200	–0.02–1.4	7.4–9.5	7.5–9.38
Lepidocrocite	γ -FeOOH Orange	Antiferromag.	15–260	1.39–2.72	—	6.7–7.45
Akaganeite	β -FeOOH Yellow-brown	(Antiferromag.)	22–60 100–150	3.04	6.4–7.3	7.2
Feroxyhyte	δ -FeOOH Reddish-brown	Ferrimag.	140–240	—	—	—
Ferrihydrite	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O Red-brown	Speromag.	100–400	3.54–3.97	—	7.8–7.9
Haematite	α -Fe ₂ O ₃ Red, Black, Sparkling grey	Weakly ferromag. Antiferromag.	2–90	–1.88–1.69	7.0–9.4	7.5–9.5
Magnetite	Fe ₃ O ₄ Black	Ferrimag.	4–100	12.02	6.2–6.8	6.4–7.1
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃ Red-brown	Ferrimag.	8–130	1.59	—	—
Wüstite	FeO Black	Antiferromag.	—	—	—	—

(a): Surface area; (b): log*K at 25°C; (c): Point of zero charge; (d): Isoelectric point.

5.2. 実験

5.2.1. 試薬および試料

ワットルタンニン分子は三菱原子燃料(株)より提供されたものを精製せずに使用した. タンニン/無機複合体は4.2.4.3節の手順で作製した. リン吸着試験溶液はリン酸水素二ナトリウム(和光純薬工業(株): 試薬特級)を用いて調製した. また水溶液のpH, イオン強度の調整には塩酸, 塩化ナトリウム水溶液を用いた.

5.2.2. 比表面積の異なるタンニン/無機複合体の作製と比表面積測定

5.2.2.1. 比表面積の異なるタンニン/無機複合体の作製

架橋剤であるホルムアルデヒドの添加量を増減し, 架橋密度を変えることにより比表面積を変化させる. 水酸化ナトリウム水溶液に, ワットルタンニン分子(28 g)を添加し, 約24時間攪拌を行なうことで十分に溶解させた. ホルムアルデヒド(37 wt%)を添加し, 攪拌しながら室温で1時間予備架橋を行なった. ただし, 水酸化ナトリウム水溶液とホルムアルデヒドの液量の和が50 mLに, 水酸化ナトリウム濃度が0.225 Mになるように調整した. その後, 80°Cで24時間静置し, ゲル化させた. 作製した塊状のゲルを粉碎し, 125–250 μm にふるい分けし, 蒸留水, 硝酸(0.05 M), 蒸留水で順次洗浄した.

5.2.2.2. 窒素BET比表面積測定

タンニン/無機複合体の比表面積を測定するため, 全自動吸着量測定装置を用いて窒素ガス吸着を行なった. 測定試料は-30°Cで凍らせた後, 凍結乾燥装置を用いて十分に乾燥し, 真空下60°Cで1000分間前処理を行なった. 測定試料量は約1 g, 1回に投入するガス量は20 mmHgに設定した. 比表面積はBET式を用いて算出した.

5.2.3. タンニン/無機複合体によるリンの吸着実験操作

タンニン/無機複合体によるリンの吸着試験は, 任意の濃度, pH, イオン強度に調整したリン酸水素二ナトリウム水溶液10 mLに作製したタンニン/無機複合体を乾燥重量で50 mg加え, 振とうしながら298 Kで行

なった。吸着平衡時(120時間経過後)に溶液を採取し、ICP発光分析装置により水溶液中のリン濃度を測定し、マスバランスからリン吸着量を算出した。また、採取した溶液のpHはイオンメーターを用いて測定した。

5.3. 結果および考察

5.3.1. 比表面積とリン吸着量

ホルムアルデヒドの添加量を2.2.2節の手順で作製したタンニンゲル(WT)と比べて、2倍(2WT)、3分の1(1/3WT)にしたタンニンゲルを作製し、4.2.4.3節の手順でタンニン/無機複合体を作製した。ただし、ホルムアルデヒド量が3分の1以下であるときはゲル化しなかった。

作製したタンニン/無機複合体の比表面積とFe導入量をTable 5.2に示す。ここでFeOxWTはWTを、2FeOxWTは2WTを、1/3FeOxWTは1/3WTをそれぞれ酸化改質し、Feを吸着させたものである。タンニンゲルは架橋剤の添加量が少ないほど比表面積が大きくなる傾向にあり、酸化・Fe吸着・凍結乾燥のプロセスを経ると比表面積が小さくなった。

この異なる比表面積を有するタンニン/無機複合体を用いて、リンの吸着実験を行なった。Figure 5.1に298 Kにおけるリンの吸着等温線を示す。導入されたFeあたりの吸着量で比較すると、比表面積が大きいほどリンの吸着量は大きいことがわかる(Figure 5.1 (a))。吸着剤の単位表面積あたりのリン吸着量は40 mg/m²以上であった。Figure 5.2には各種鉄の酸化物の比表面積とリンの吸着量の関係を示す[Borggaard, 1983]。これより、リンの吸着量は、鉄の酸化形態にそれほど依存せず、吸着剤の比表面積の大きさに正比例していることがわかる。この傾きより算出される鉄の酸化物の単位表面積あたりのリン吸着量は0.086 mg/m²である。この値と本研究で得られた値を比較してみると、本研究で作製したタンニン/無機複合体は単位表面積あたりのリン吸着量が約500倍と非常に大きい値を示した。

Table 5.2. Specific surface area and content of Fe.

	Specific surface area [m^2/g]	Content of Fe [mg/g-dry gel]
WT	0.503	—
FeOxWT	0.346	78.45
2WT	0.435	—
2FeOxWT	0.302	74.98
1/3WT	0.534	—
1/3FeOxWT	0.442	88.67

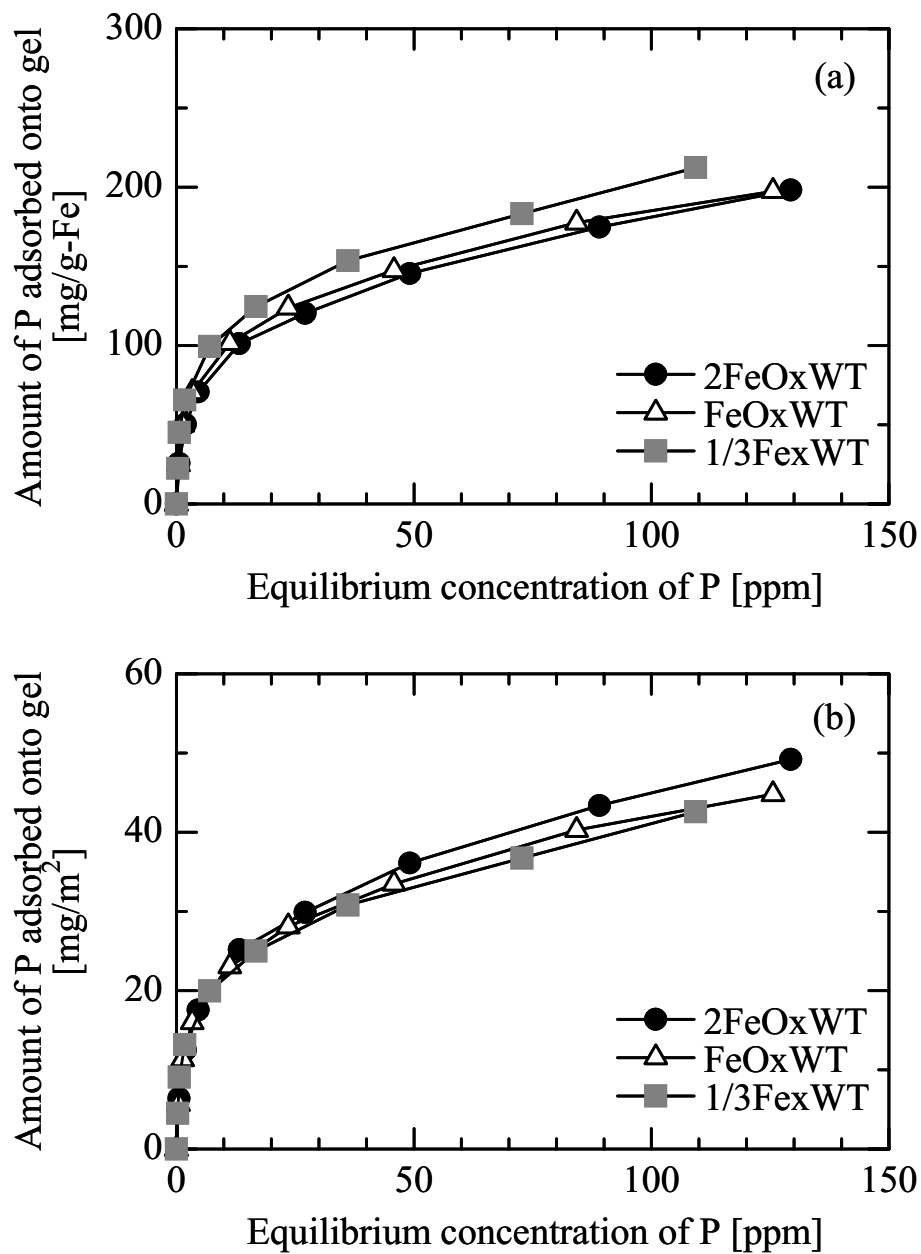


Figure 5.1. The adsorption isotherms of phosphorus at 298 K. (a) Based on the amount of Fe in the gel. (b) Based on the specific surface area of gel.

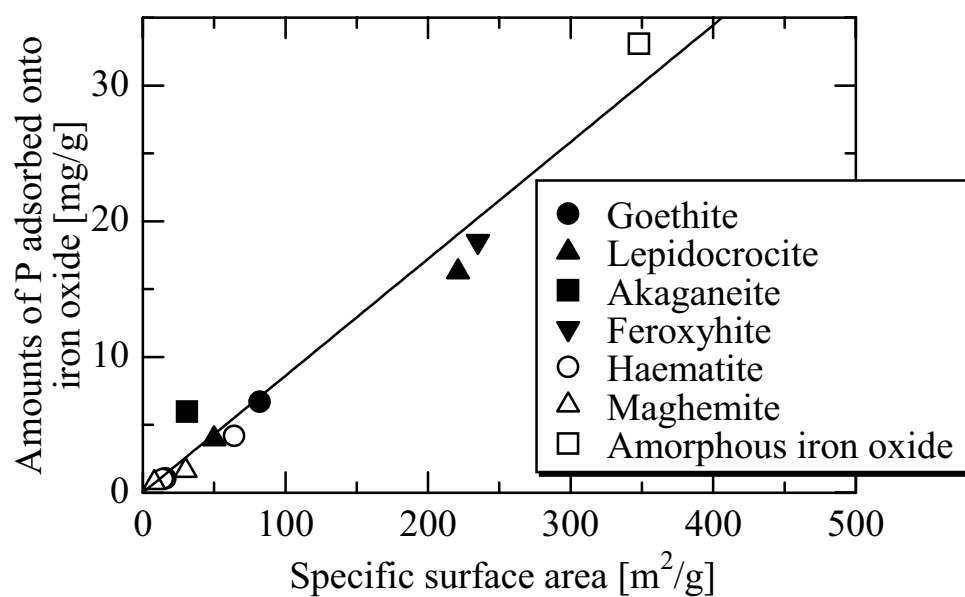


Figure 5.2. Relationship between specific surface area and phosphorus adsorption amount of various iron oxides.

5.3.2. リン吸着挙動に与えるpHの影響

リンの吸着挙動に及ぼす水溶液のpHの影響を考察するために、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いて任意のpHに調整した100 ppmのリン酸水素二ナトリウム水溶液を吸着試験溶液とし、リンの吸着実験を行なった。このとき、イオン強度はすべて0.1に調整した。Figure 5.3に各初期pHおよび平衡pHにおけるリンの吸着量を示す。実験後のpHの変化は初期pH 6以上ではpHが下がる傾向があり、pH 3以下ではpHは上がる傾向が確認できた。

リン吸着量のpH依存性について、平衡pH 3以下でリン吸着量の急激な減少が確認できる。Figure 5.4にpHに対するリンの化学形態の変化を示す。これより、pH 3以下では H_3PO_4 として存在するリンの割合が大きいことがわかる。リン吸着は水酸化鉄表面の水酸基への静電的な吸着を想定しているため、リンの化学形態が H_3PO_4 では静電引力が働かず、吸着しないと考えられる。

一方、平衡pH 3-7にかけては一定のリン吸着量が得られた。吸着法が有効だと考えられる下水の高度処理水や河川水の処理を考えた場合、それらは中性から弱アルカリ性であるため、吸着剤の最適pHがこの範囲にあることが望ましい。

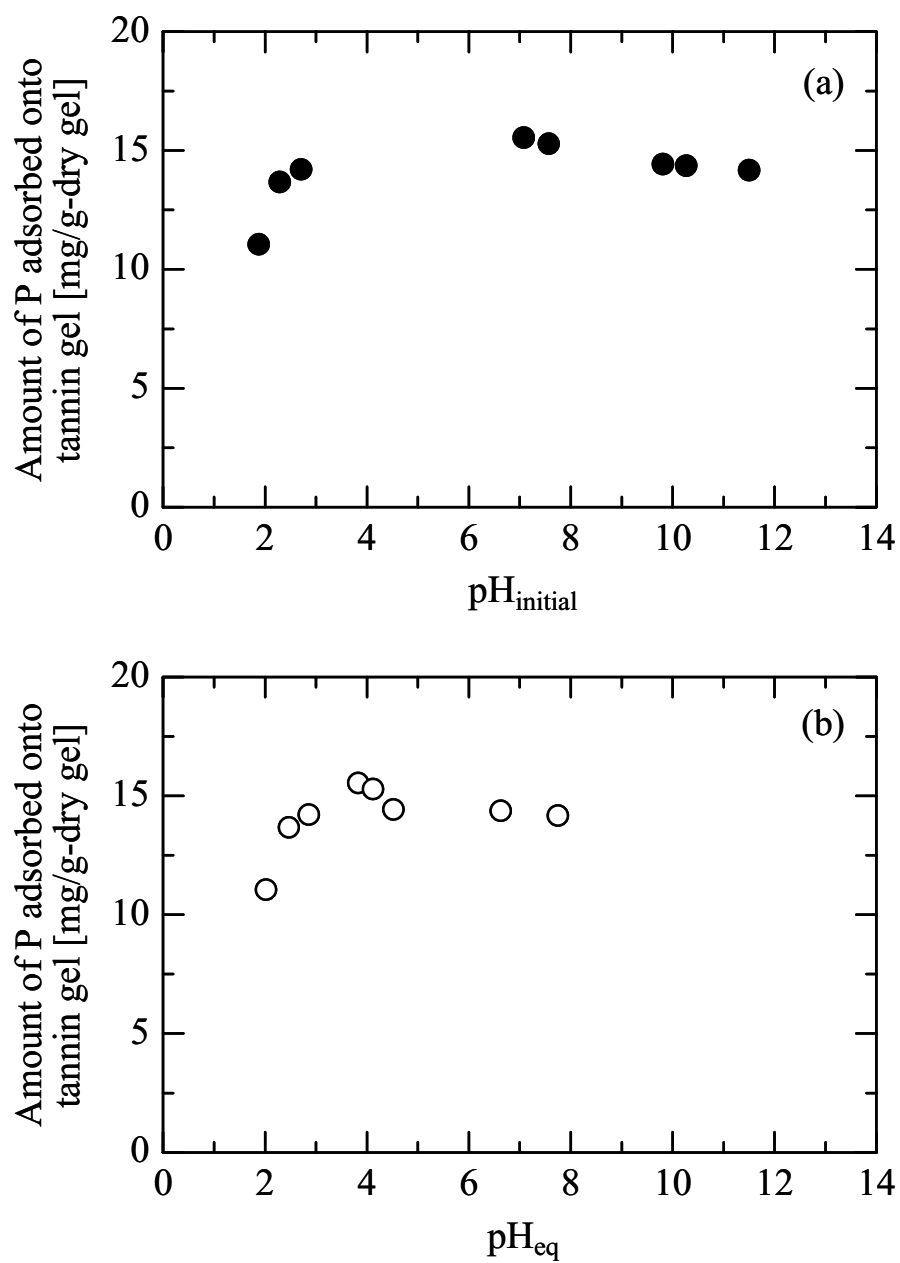


Figure 5.3. pH dependency of adsorption amount of phosphorus: (a) initial pH; (b) equilibrium pH.

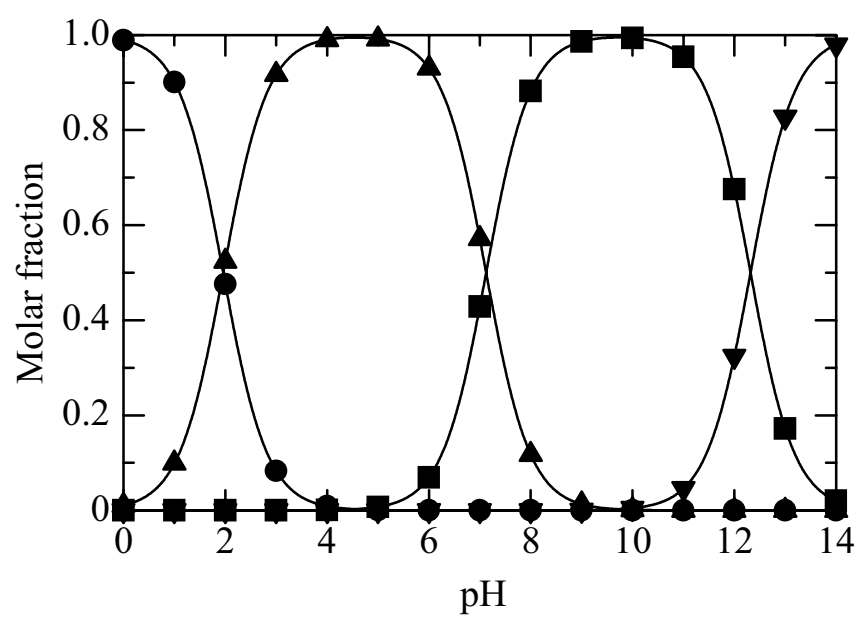


Figure 5.4. Molar fraction of phosphorus species calculated with equilibrium constants (●: H_3PO_4 , ▲: H_2PO_4^- , ■: HPO_4^{2-} , ▼: PO_4^{3-}).

5.4. 結言

本章では, 第4章において作製したタンニン/無機複合体の比表面積とリン吸着量の関係, リン吸着挙動に与えるpHの影響について検討し, 以下の結果を得た.

- ・タンニン/無機複合体の単位表面積あたりのリン吸着量は 40 mg/m^2 以上であり, 通常の鉄の酸化物(0.086 mg/m^2)と比べて, 非常に高い値を示した.
- ・実際の河川水を想定したpH(中性から弱アルカリ性)において良好な吸着能を得られた.

以上のことから, 作製したタンニン/無機複合体は自然環境中におけるリン回収に有効な吸着剤であるといえる.

第6章

総括

循環型社会構築というテーマは様々な分野の研究者から関心を集め、多くの研究が行なわれている。しかし、資源をリサイクルするために、化石資源を使って新たに化学物質を合成するといったような矛盾が生じている。そこで、本研究では天然由来のタンニン分子に着目し、タンニン分子を不溶化処理したタンニンゲルを用いた環境保全型ゲルマイクロ反応・分離プロセスの構築を図った。

本研究の目的は持続可能な循環型社会の構築を視野に入れた、工業生産、自然環境の両面における物質の循環プロセスの提案であり、工業生産を対象とするプロセスでは、再資源化を検討する物質として、希少価値が高く、工業的に広く応用されている貴金属を選定した。また自然環境を対象とするプロセスでは、枯渇が危惧されており、一方で、富栄養化の一因となっているリンを対象物質とした。廃棄物等の循環プロセスを構築する手段として、ゲルの持つ特異的な反応場を利用したゲルマイクロ反応・分離プロセスを提案し、ゲルの原料としては、再生可能な資源の利用という見地から、未利用バイオマスであるタンニンを用いた。

第2章では、廃電子部品等の都市鉱山から金を効率良く回収するプロセスとして、天然由来の高分子であるワットルタンニン分子をホルムアルデヒドで架橋したタンニンゲルを創製し、金の塩化物イオン水溶液から金を回収するゲルマイクロ反応・分離プロセスを提案するとともに、タンニンゲルへの金イオンの吸着特性および吸着機構について検討した。タンニンゲルは金に対して非常に高い吸着能(最大値:約8000 mg/g-dry gel)を有する吸着剤であり、水溶液中のpHの影響も少なく、金に対する高い吸着能を保ち続けることが明らかになった。また、金の吸着速度は吸着温度に対して依存性があり、温度が高くなるほど吸着速度は大きくなる傾向を示した。金の吸着現象は、タンニンゲル中に豊富に存在する水酸基と金イオンの酸化還元反応を通して起こっていることが明らかになった。これらの知見をもとに、抽出、還元・吸着、濃縮、分離といった一連の単位操作をゲルを構成している高分子鎖上で行なうことが可能なゲルマイクロ反応・分離プロセスを提案した。

第3章では、前章で提案したゲルマイクロ反応・分離プロセスを用いて、貴金属・白金族(Au, Pd, Pt, Rh)を含む混合溶液中から金を選択的に回収するプロセスの操作条件について検討した。プロセスの操作条件の選

定にあたって、タンニンゲルの酸化還元電位および水溶液中の貴金属・白金族イオンの化学形態とその酸化還元電位・液組成について精査し、タンニンゲル/銀の可逆反応系からタンニンゲルの酸化還元電位を求めた結果、その値は0.74 Vであった。水溶液をpH 1.0, pCl 1.0に調整することで、Au, Pd, Pt, Rhの化学形態はそれぞれ AuCl_4^- , PdCl_4^- , PtCl_6^{2-} , RhCl_5^{2-} となり、これら錯イオンの酸化還元電位の順位は、 $\text{AuCl}_4^-/\text{Au系} > \text{Tannin gel} > \text{PdCl}_4^-/\text{Pd系}$, $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}\text{系} > \text{RhCl}_5^{2-}/\text{Rh}$ となった。これらの知見をもとにプロセスの操作条件をpH 1.0およびpCl 1.0に選定することで、金イオンのみを選択的に分離・回収することが可能であることを示した。

第4章では、リンと親和性があり、比較的安価である無機物とタンニンゲルを複合化することにより、新規なタンニン/無機複合体を創製し、リンの吸着量とタンニン/無機複合体の構造について検討した。タンニンゲルにFeを吸着させることで、ゲル中に無機物を固定化することができた。さらに、タンニンゲルを酸化改質することによりタンニンゲルへのFeの導入量を飛躍的に向上させることができ、単にFeをタンニンゲルに吸着させた場合に比べて、リンの吸着量を5倍程度増加させることができた。タンニンゲルと複合化したFeは、ゲル中で非晶性の $\alpha\text{-FeOOH}$ に類似の形態として存在することが示唆された。

第5章では、タンニン/無機複合体によるリン吸着特性について検討した。タンニン/無機複合体の単位表面積あたりのリン吸着量は 40 mg/m^2 以上であり、鉄の酸化物(0.086 mg/m^2)と比べて、非常に高い値を示した。また、実際の河川水を想定したpH(中性から弱アルカリ性)において良好な吸着能を得られたことから、タンニン/無機複合体は自然環境中におけるリン回収に有効な吸着剤である。

このように本論文では、工業生産を対象とする物質の再資源化プロセスと環境を対象とする物質の循環プロセスの両面において、天然由来のタンニンを原料としたタンニンゲルが有効であることを示した。

引用文献

A

Akita, S., Yang, L., and Takeuchi, H.; “Solvent Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Media by Nonionic Surfactants,” *Hydrometallurgy*, **43**, 37–46 (1996). [1.2.2]

Alerasool, S., Boecker, D., Rejai, B., Gonzalez, R. D., Angel, G. D., Azomosa, M., and Gomez, M.; “The Role of Preparative Variables on the Surface Composition of Supported Platinum-Ruthenium Bimetallic Clusters,” *Langmuir*, **4**, 1083–1090 (1988). [3.3.2.3]

B

Baes, C. F. and Mesmer, R. E.; *The Hydrolysis of Cations*, p. 279, John Wiley and Sons, New York, USA (1976). [3.3.2.5]

Barroso, M. A., Lopez, F. A., Sastre, A., and Alguacil, F. J.; “Study of the Extraction of Gold(III) in Aqueous Hydrochloric Acid Media by the Phosphine Oxide Cyanex 925,” *Hydrometallurgy*, **45**, 199–209 (1997). [1.2.2]

Bata-Smith, E. C. and Swain, T.; *Comprehensive Biochemistry*, p. 764, Academic Press, New York, USA (1962). [1.1.2]

Benguerel, E., Demopoulos G. P., and Harris, G. B.; “Speciation and Separation of Rhodium(III) from Chloride Solutions: a Critical Review,” *Hydrometallurgy*, **40**, 135–152 (1996). [3.3.2.4]

Borggaard, O. K.; “Effect of Surface Area and Mineralogy of Iron Oxides on Their Surface Charge and Anion-Adsorption Properties,” *Clay Clay Min.*, **31**, 230–232 (1983). [5.3.1]

C

Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., and Hirotsu, T.; “Phosphate Adsorption on Synthetic Goethite and Akaganeite,” *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 602–608 (2006). [1.2.3, 5.1]

Cornell, R. M. and Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 1st ed., VCH, New York, USA (1996). [5.1]

D

de-Bashan, L. E. and Bashan, Y.; “Recent Advances in Removing Phosphorus from Wastewater and Its Future Use as Fertilizer (1997–2003),” *Water Res.*, **38**, 4222–4246 (2004). [1.2.3]

Douglas, G. B., Robb, M. S., Coad, D. N., and Ford, P. W.; “A Review of Solid Phase Adsorbents for the Removal of Phosphorus from Natural and Waste Waters,” *Phosphorus in Environmental Technologies Principles and Applications*, pp. 291–320, IWA, London, UK (2004). [1.2.3]

Doyle, J. D. and Parsons, S. A.; “Struvite Formation, Control and Recovery,” *Water Res.*, **36**, 3925–3940 (2002). [1.2.3]

Driver, J., Lijmbach, D., and Steen, I.; “Why Recover Phosphorus for Recycling, and How,” *Environ. Technol.*, **20**, 651–662 (1999). [1.2.3]

E

Elding, L. I.; “Palladium(II) Halide Complexes. I. Stabilities and Spectra of Palladium(II) Chloro and Bromo Aqua Complexes,” *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 647–651 (1972). [3.3.2.2]

F

Ferreira, D., Nel, R. J. J., and Bekker, R.; “Condensed Tannins,” *Comprehensive Natural Products Chemistry*, **3**, pp. 748–792, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1999). [1.1.2]

G

Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Gamez, G., Dokken, K., Cano-Aguilera, I., Furenlid, L. R., and Renner, M. W.; “Reduction and Accumulation of Gold(III) by *Medicago sativa* Alfalfa Biomass: X-ray Absorption Spectroscopy, pH, and Temperature Dependence,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4392–4396 (2000). [1.2.2, 2.3.3.1]

Ge, J., Shi, X., Cai, M., Wu, R., and Wang, M.; “A Novel Biodegradable Antimicrobial PU Foam from Wattle Tannin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2756–2763 (2003). [1.1.2]

H

Hagerman, A. E., Riedl, K. M., Jones, G. A., Sovik, K. N., Ritchard, N. T., Hartzfeld, P. W., and Riechel, T. L.; “High Molecular Weight Plant Polyphenolics (Tannins) as Biological Antioxidants,” *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1887–1892 (1998b). [1.1.2]

Hagerman, A. E., Rice, M. E., and Ritchard, N. T.; “Mechanisms of Protein Precipitation for Two Tannins, Pentagalloyl Glucose and Epicatechin₁₆ (4→8) Catechin (Procyanidin),” *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 2590–2595 (1998a). [1.1.2]

I

Iglesias, M., Anticó, E., and Salbadó, V.; “Recovery of Palladium(II) and Gold(III) from Diluted Liquors Using the Resin Duolite GT-73,” *Anal. Chim. Acta*, **381**, 61–67 (1999). [1.2.2]

Ikami, Y. (伊神裕司), 村田光司; “製材工場における木質残廃材の発生と利用,” *森林総合研究所研究報告*, **2**, 111–114 (2003). [1.1.1]

Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Oshima, T., and Murakami, H.; “Adsorptive Removal of Uranium and Thorium with a Crosslinked Persimmon Peel Gel,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **267**, 435–442 (2006). [1.1.2]

Itasaka, N. (板坂直樹), 高梨啓和, 平田誠, 羽野忠; “水中低濃度リンの除去・回収用吸着剤の開発状況と課題,” *用水と廃水*, **41**, 195–203 (1999). [1.2.3, 4.3.2]

K

Kawamoto, H., Nakatsubo, F., and Murakami, K.; “Relationship Between the B-ring Hydroxylation Pattern of Condensed Tannins and Their Protein-Precipitating Capacity,” *J. Wood Chem. Technol.*, **10**, 401–409 (1990). [1.1.2]

Kendall, T.; Platinum 2006, Johnson Mathey, England (2006). [1.2.1]

Kim, Y. H. and Nakano, Y.; “Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel,” *Water Res.*, **39**, 1324–1330 (2005). [3.3.2.5]

Kinoshita, T., Ishigaki, Y., Nakano, K., Yamaguchi, K., Akita, S., Nii, S., and Kawaizumi, F.; “Application of Acrylate Gel Having Poly(Ethylene Glycol) Side Chains to Recovery of

Gold from Hydrochloric Acid Solutions,” *Sep. Purif. Technol.*, **49**, 253–257 (2006). [1.2.2, 2.3.3.1]

Klapwijk, P., Walker, P., Ryan, P., Newman, P., Always, B., Meader, N., Spencer, T., Kavalis, N., Han, V., Arole, S., Tankard, W., and Alexander, C.; Gold Survey, Gold Fields Mineral Services, London, UK (2006). [1.2.1]

L

Leontidis, E., Kleitou, K., Kyprianidou-Leodidou, T., Bekiari, V., and Lianos, P.; “Gold Colloids from Cationic Surfactant Solutions. 1. Mechanisms That Control Particle Morphology,” *Langmuir*, **18**, 3659–3668 (2002). [2.3.3.3]

Li, K., Geng, X., Simonsen, J., and Karchesy, J.; “Novel Woodadhesives from Condensed Tannins and Polyethylenimine,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 327–333 (2004). [1.1.2]

Liao, XP., Lu, ZB., Du, X., Liu, X., and Shi, B.; “Collagen Fiber Immobilized *Myrica rubra* Tannin and Its Adsorption to UO_2^{2+} ,” *Environ. Sci. Technol.* **38**, 324–328 (2004a). [1.1.2]

Liao, XP., Zhang, M., and Shi, B.; “Collagen-Fiber-Immobilized Tannins and Their Adsorption of Au(III),” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2222–2227 (2004b). [1.1.2]

Livingstone, S. E.; The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum, p. 1233, 1275, 1330, Pergamon Press, Oxford, UK (1973). [3.3.2.5]

M

Martínez, S., Navarro, P., Sastre, A. M., and Alguacil, F. J.; “The Solvent Extraction System Au(III) — HCl-Cyanex 471X,” *Hydrometallurgy*, **43**, 1–12 (1996). [1.2.2]

McDonald, M., Mila, I., and Scalbert, A.; “Precipitation of Metal Ions by Plant Polyphenols: Optimal Conditions and Origin of Precipitation,” *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 599–606 (1996). [1.1.2]

Mino, T., van Loosdrecht, M. C. M., and Heijnen, J. J.; “Microbiology and Biochemistry of the Enhanced Biological Phosphate Removal Process,” *Water Res.*, **32**, 3193–3207 (1998). [1.2.3]

Morse, G. K., Brett, S. W., Guy, J. A., and Lester, J. N.; “Review: Phosphorus Removal and Recovery Technologies,” *Sci. Total Environ.*, **212**, 69–81 (1998). [1.2.3]

N

Nagamine, S., Ueda, T., Masuda, I., Mori, T., Sasaoka, E., and Joko, I.; “Removal of Phosphorus from Wastewater by Crystallization on the Surface of Macroporous TiO_2 with a Fibrous Microstructure,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 4748–4752 (2003). [1.2.3]

Nakajima, A. and Sakaguchi, T.; “Recovery of Uranium by Tannin Immobilized on Agarose,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **40**, 223–232 (1987). [1.1.2]

Nakajima, A. and Sakaguchi, T.; “Uptake and Removal of Gold by Immobilized Persimmon Tannin,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **57**, 321–326 (1993). [1.1.2]

Nakajima, A. and Baba, Y.; “Mechanism of Hexavalent Chromium Adsorption by Persimmon Tannin Gel,” *Water Res.*, **38**, 2859–2864 (2004). [1.1.2]

Nakano, Y., Tanaka, M., Nakamura Y., and Konno, M.; “Removal and Recovery System of Hexavalent Chromium from Waste Water by Tannin Gel Particles,” *J. Chem. Eng. Jpn.*,

33, 747–752 (2000). [1.1.3]

Nakano, Y., Takeshita, K., and Tsutsumi, T.; “Adsorption Mechanism of Hexavalent Chromium by Redox within Condensed-Tannin Gel,” *Water Res.*, **35**, 496–500 (2001a). [1.1.3, 2.2.2]

Nakano, Y., Miyazaki, A., and Yamazaki, K.; “Recovery of Silver from Metal Scraps by Gel/Liquid Extraction,” Proceeding of 6th World Congress of Chemical Engineering, 1–6 (CD), Melbourne, Australia (2001b). [1.1.3, 3.3.1]

Nakano, Y.; “Science and Technology of Polymer Gels,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **38**, 605–614 (2005). [1.1.3]

Narita, H., Tanaka, M., Morisaku, K., and Abe, T.; “Extraction of Gold(III) in Hydrochloric Acid Solution Using Monoamide Compounds,” *Hydrometallurgy*, **81**, 153–158 (2006). [1.2.2]

Niemetz, R. and Gross, G. G.; “Enzymology of Gallotannin and Ellagitannin Biosynthesis,” *Phytochemistry*, **66**, 2001–2011 (2005). [1.1.2]

O

Ohara, S. (大原誠資); 樹皮タンニンの多彩な機能と有効利用, 八十一出版, 東京, 日本 (2005). [1.1.1, 1.1.2]

Okuda, T. (奥田拓男); “タンニンの化学,” *化学の領域*, **35**, 264–272 (1981). [1.1.2]

Okuda, T. (奥田拓男), 毛利和子, 塩田光世, 伊田和子; “タンニンと共存物質との相互作用の効果 (第2報) 重金属イオンの還元および沈殿の可溶化,” *薬学雑誌*, **102**, 735–742 (1982). [1.1.2]

Okuda, A. (奥田晃彦); “電子部品などに使用されている貴金属のリサイクル技術,” *エレクトロニクス実装学会誌*, **3**, 533–539, (2000). [1.2.1]

Onuki, M. (小貫元治), 味埜俊, 佐藤弘泰; “生物学的リン除去プロセスにおける微生物群集像:現状と展望,” *水環境学会誌*, **28**, 479–483 (2005). [1.2.3]

Ookubo, A., Ooi, K., and Hayashi, H.; “Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-Like Compound,” *Langmuir*, **9**, 1418–1422 (1993). [1.2.3]

Osada, Y. (長田義仁), 梶原莞爾; *ゲルハンドブック*, エヌ・ティー・エス, 東京, 日本 (1997). [1.1.3]

P

Parajuli, D., Adhikari, C. R., Kuriyama, M., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., and Funaoka, M.; “Selective Recovery for Gold by Novel Lignin-Based Adsorption Gels,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 8–14 (2006). [1.2.2]

Parsons, S. A. and Berry, T. A.; “Chemical Phosphorus Removal,” Phosphorus in environmental technologies Principles and Applications, pp. 260–271, IWA, London, UK (2004). [1.2.3]

Pizzi, A.; “Tannery Row - The Story of Some Natural and Synthetic Wood Adhesives,” *Wood Sci. Technol.*, **34**, 277–316 (2000). [1.1.2]

Pizzi, A.; “Recent Developments in Eco-Efficient Bio-Based Adhesives for Wood Bonding: Opportunities and Issues,” *J. Adhesion Sci. Technol.*, **20**, 829–846 (2006). [1.1.2]

R

Romero-González, M. E., Williams, C. J., Gardiner, P. H. E., Gurman, S. J., and Habesh, S.;

“Spectroscopic Studies of the Biosorption of Gold(III) by Dealginated Seaweed Waste,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4163–4169 (2003). [1.2.2]

Ruiza, M. Sastre, A. M., and Guibal, E.; “Palladium Sorption on Glutaraldehyde-Crosslinked Chitosan,” *React. Funct. Polym.*, **45**, 155–173 (2000). [3.3.2.2]

S

Sakaguchi, T. and Nakajima, A.; “Recovery of Uranium from Seawater by Immobilized Tannin,” *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1609–1623 (1987). [1.1.2]

Sánchez, J. M., Hidalgo, M., and Salvadó, V.; “The Separation of Au(III) and Pd in Hydrochloric Acid Solutions by Strong Anion Type II Exchange Resins: the Effect of Counter Ion Concentration and Temperature,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, **18**, 1199–1217 (2000). [1.2.2]

Seida, Y. and Nakano, Y.; “Removal of Phosphate in Dissolution-Coagulation Process of Layered Double Hydroxide,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**, 906–911 (2001). [1.2.3]

Seida, Y. and Nakano, Y.; “Removal of Phosphate by Layered Double Hydroxides Containing Iron,” *Water Res.*, **36**, 1306–1312 (2002). [1.2.3]

Shibata, J. (芝田隼次), 奥田晃彦; “貴金属のリサイクル技術,” *資源と素材*, **118**, 1–8 (2002). [1.2.1]

Shibayama, M. (柴山充弘), 梶原莞爾; 高分子ゲルの最新動向, シーエムシー, 東京, 日本 (2004). [1.1.3]

Silen, L. G.; Stability Constants of Metal-Ion Complexes, p. 289, The Chemical Society, London, UK (1964). [2.3.2]

Sumio, K. (住尾健太郎); “携帯電話のリサイクル促進に対する行政の役割について,” *郵政研究所月報*, **10**, 67–79 (2002). [1.2.1]

Suzuki, K., Tanaka, Y., Osada, T., and Waki, M.; “Removal of Phosphate, Magnesium and Calcium from Swine Wastewater Through Crystallization Enhanced by Aeration,” *Water Res.*, **36**, 2991–2998 (2002). [1.2.3]

T

Tezuka, K. (手塚和彦), 能智美佳, 須藤隆一; “わが国における窒素・リンの循環とその収支,” *用水と廃水*, **44**, 563–570 (2002). [1.2.3]

The Society of Polymer Science, Japan ed. (高分子学会編); 新版高分子辞典, p. 129, 朝倉書店, 東京, 日本 (1988). [1.1.3]

Trosa, A. and Pizzi, A.; “A No-Aldehyde Emission Hardener for Tannin-Based Wood Adhesives for Exterior Panels,” *Holz Als Roh-und Werkst.*, **59**, 266–271 (2001). [1.1.2]

U

Urano, K. and Tachikawa, H.; “Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 1. Preparation Method and Adsorption Capability of a New Adsorbent,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1893–1896 (1991). [1.2.3]

V

Veglio, F. and Beolchini, F.; “Removal of Metals by Biosorption: a Review,” *Hydrometallurgy*, **44**, 301–316 (1997). [1.2.2]

Volesky, B. and Holan, Z. R.; “Biosorption of Heavy Metals,” *Biotechnol. Prog.*, **11**, 235–250 (1995). [1.2.2]

W

Wang, R., Liao, XP., and Shi, B.; “Adsorption Behaviors of Pt(II) and Pd(II) on Collagen Fiber Immobilized Bayberry Tannin,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4221–4226 (2005). [1.1.2]

Y

Yamaguchi, H., Higuchi, M., and Sakata, I.; “Methods for Preparation of Absorbent Microspherical Tannin resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1455–1462 (1992). [1.1.2]

Yamauchi, A. (山内愛造), 廣川能嗣; 機能性ゲル, 共立出版, 東京, 日本 (1990). [1.1.3]

Yatagai, M. (谷田貝光克); 植物抽出成分の特性とその利用, 八十一出版, 東京, 日本 (2006). [1.1.1]

Yokoyama, T., Matsukado, Y., Uchida, A., Motomura, Y., Watanabe, K., and Izawa, E.; “Uptake of Au(III) Ions by Aluminum Hydroxide and Their Spontaneous Reduction to Elemental Gold (Au(0)),” *J. Colloid Interface Sci.*, **233**, 112–116 (2001). [1.2.2, 2.3.3.1]

Yoshida, R. (吉田亮); 高分子ゲル, 共立出版, 東京, 日本 (2004). [1.1.3]

Z

Zhan, X., Miyazaki, A., and Nakano, Y.; “Mechanisms of Lead Removal from Aqueous Solutions Using a Novel Tannin Gel Adsorbent Synthesized from Natural Condensed Tannin,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**, 1204–1210 (2001). [1.1.3]

謝辞

本研究は、私が2002年4月に東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻入学以来、5年間に渡り従事してきた研究の成果をまとめたものであります。この間、懇切丁寧にご指導をいただいたばかりでなく、終始励ましやご助言を賜りました東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻 中野 義夫 教授に心より御礼申し上げます。中野先生には研究の進め方、論文のまとめ方、発表の仕方などをご指導頂き、また国内外で数多くの発表をする機会を与えて頂きました。これらの経験は、今後の人生において大きな財産であります。

本論文の審査をして頂きました東京工業大学資源化学研究所 山瀬 利博 教授、同研究所 池田 富樹 教授、東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻 馬場 俊秀 教授、同専攻 渡辺 隆行 助教授に厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり数多くの貴重なご意見を賜りました東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻 清田 佳美 客員助教授に深く感謝いたします。XAFSの解析など事あるごとに有益な助言を頂きました。

研究上の諸事ならびに研究活動全般にわたり、多大なるご助力をいただきました森貞 真太郎 助手に深く感謝いたします。一番身近な尊敬すべき先生として、常日頃から研究、生活に対して助言を頂きました。

また同じ博士課程在籍生として苦楽をともにしてきた金 演鎬 氏に深く感謝いたします。研究に対する真摯な姿勢などいつも私に大きな感銘と良い刺激を与えてくれました。

最後に、研究室生活全般にわたり、お世話になりました中野研究室のみなさまに感謝いたします。

本論文に関する著者の発表論文

Ogata, T. and Nakano, Y.; “Mechanisms of Gold Recovery from Aqueous Solutions Using a Novel Tannin Gel Adsorbent Synthesized from Natural Condensed Tannin,” *Water Res.*, **39**, 4281–4286 (2005).

(第2章に対応)

Ogata, T., Kim, Y. H., and Nakano, Y.; “Selective Recovery Process for Gold Utilizing a Functional Gel Derived from Natural Condensed Tannin,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, in press.

(第3章に対応)

Ogata, T., Seida, Y., and Nakano, Y.; “Recovery of Phosphate in Native Environment by Iron-Loaded Gel and Its Application to Fertilizer,” in preparation.

(第4章に対応)

Ogata, T., Seida, Y., and Nakano, Y.; “Adsorption Behavior of Phosphate on Iron-Loaded Gel Derived from Natural Tannin,” in preparation.

(第5章に対応)

一般寄稿

中野義夫 尾形剛志 金演鎬, “ゲル/液抽出法による貴金属・白金族の高度分離,” *ケミカルエンジニアリング*, **49**, 853–858 (2004).

国際会議

Ogata, T. and Nakano, Y.; “Novel Recovery System of Gold from Aqueous Solutions Using a Tannin Gel,” 10th the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Kitakyushu, Japan (2004.10).

Ogata, T. and Nakano, Y.; “Reduction and Adsorption of Gold from Aqueous Solutions by a Tannin Gel,” 6th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, Beppu, Japan (2004.10).

Ogata, T. and Nakano, Y.; “Novel Recovery System of Precious Metals Using a Functional Gel Derived from Natural Condensed Tannin,” The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA (2005.12).

Ogata, T. and Nakano, Y.; “Selective Recovery System of Gold from Mixed Solution of Various Precious Metals Utilizing the Functional Gel Prepared from Natural Condensed Tannin,” 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic (2006.08).