

2013年12月19日
第56回近畿アグリハイテク
シンポジウム
(奈良女子大学)

タンニンゲルによる貴金属・ 重金属・セシウムの吸着・回収

佐賀大学客員研究員(特任教授)
井上勝利

講演の内容

- ❑ 柿渋液を用いたカドミウム等の重金属含有のホタテガイ内臓廃棄物の処理
- ❑ 柿渋液を用いた凝集・沈殿による金の回収
- ❑ 柿渋粉末や渋柿廃棄物を用いた金等の貴金属回収用の吸着剤の開発
- ❑ 柿渋粉末や渋柿廃棄物を用いた6価クロムやセシウムの除去技術の開発
- ❑ 渋柿廃棄物を用いたレアアースからの放射性元素の除去

柿渋液を用いたカドミウム等の重金属含有のホタテガイ内臓廃棄物の処理



黒い部分がホタテ貝の内臓でここに重金属が蓄積されている。

現行あるいは計画中の処理方法

1) 消滅処理

1-1. 焼却処理 青森県、北海道枝幸町で実施

問題点：焼却処理するだけでも飛灰の処理等も含め多大なコストがかかる

1-2. 炭化处理

問題点：炭化物の利用法、処理法

1-3. 生物処理(研究準備段階)

2) 資源回収処理 内臓廃棄物中の良質なタンパク質、脂肪を肥料、資材として有効利用する

問題点：内臓中のカドミウムの除去方法

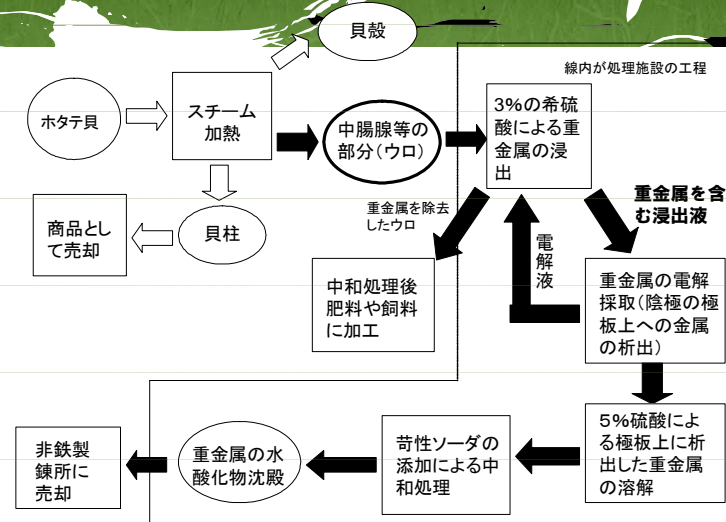
希硫酸浸出—電解採取(北海道砂原町で実プラント稼動中)

問題点：高すぎる処理コスト

北海道砂原町（現森町）のウロの処理施設



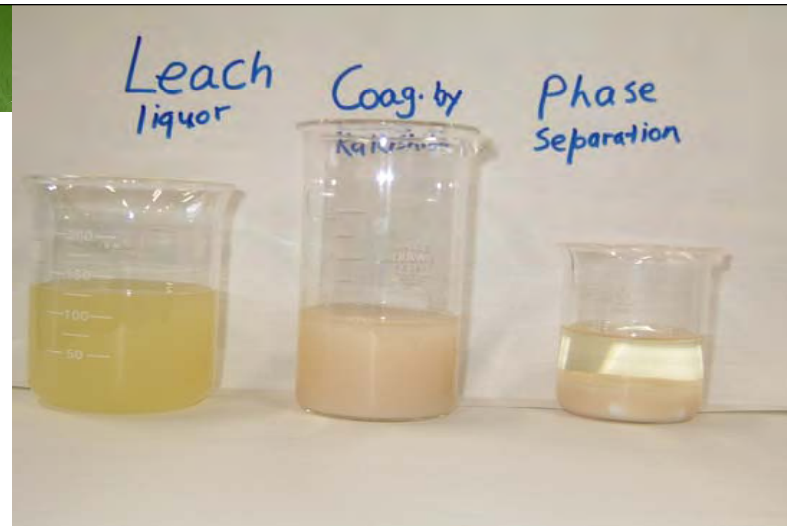
砂原町の処理施設のフローシート



問題点：希硫酸浸出液中のカドミウムの濃度は数ppm程度であり、電解採取には希薄すぎる。



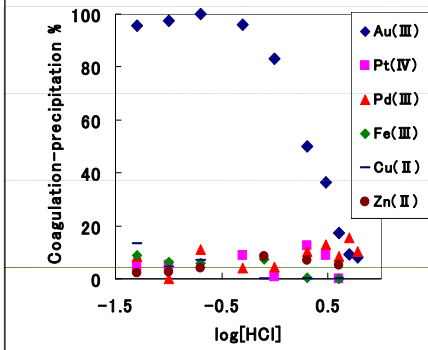
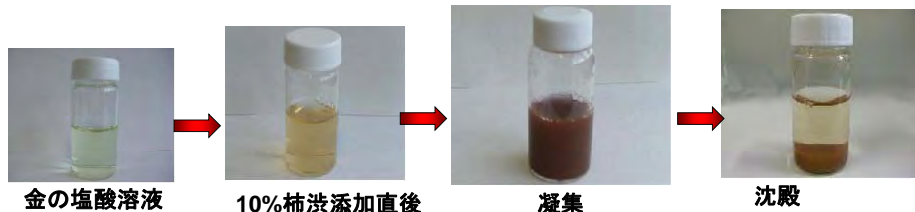
このような系においてはタンパク質、ペプチド、アミノ酸の存在が重金属の分離・除去の障害になっており、これらと脂肪等より成る生物物質と重金属の分離についての戦略を構築することが必要である。すなわち大過剰の生物物質が存在する液から微量の重金属を高選択的に分離・除去するアプローチが問題解決の根幹となる。



柿渋液の添加効果

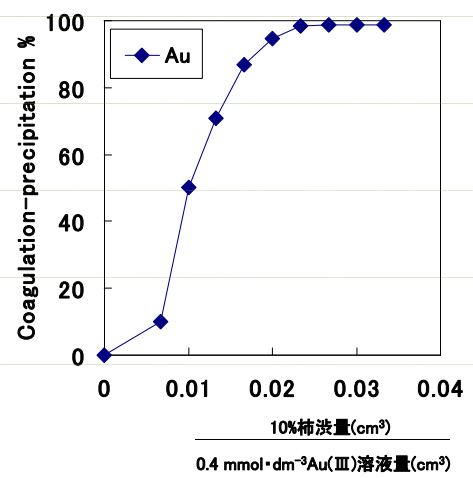
左：実際の浸出槽から採取したウロの浸出液（pH=0.7）
 中央：柿渋液を添加した直後の写真
 右：柿渋液の添加後数時間静置した後の写真。ここで沈殿したフロックには重金属が含まれてないことが確認された。重金属は上部の清澄な液中に保持される。

柿渋液を用いた凝集・沈殿による金の回収



0.05 ~ 0.5 Mの塩酸濃度領域で **Au(III)**が100%選択的に凝集沈殿

10%柿渋液添加量と金の回収率の関係



金溶液に僅か **2.3 vol.%**の柿渋液を添加することで **金(III)**を100%回収できる

生成した金粒子のデジタル顕微鏡観察



濾過



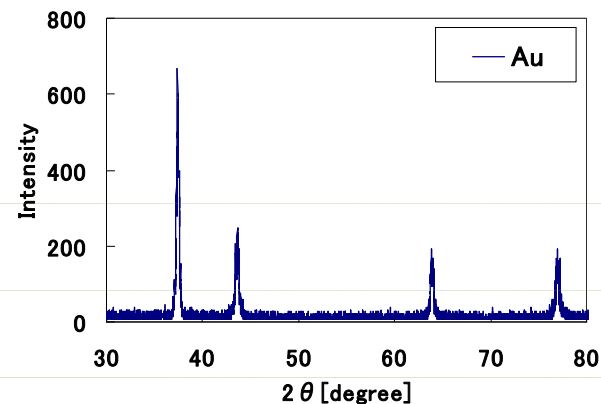
真空乾燥



Auが結晶で析出

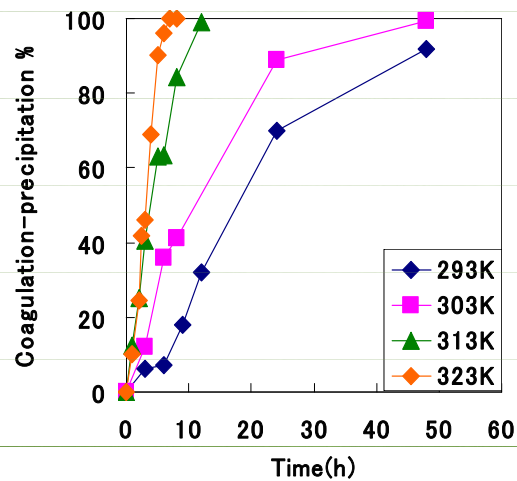
カキタンニンなどが凝集沈殿し析出した高分子

生成した沈殿物のXRD測定



Auの結晶体での析出を確認

金(Ⅲ)の凝集沈殿に対する温度の影響

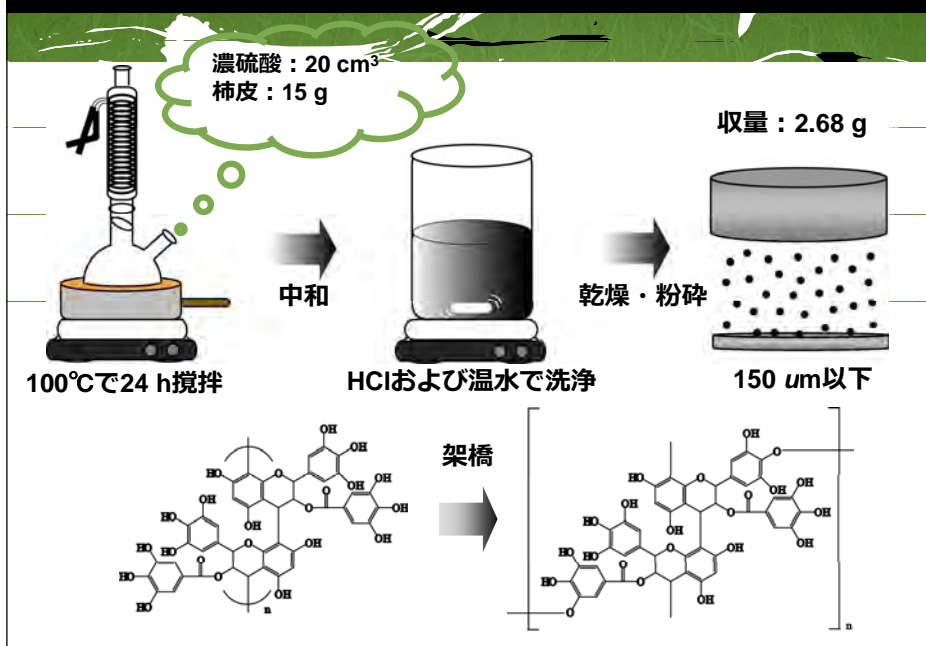


20, 30℃では金粒子の生成は緩慢であるが、50℃程度に昇温すると迅速になる。

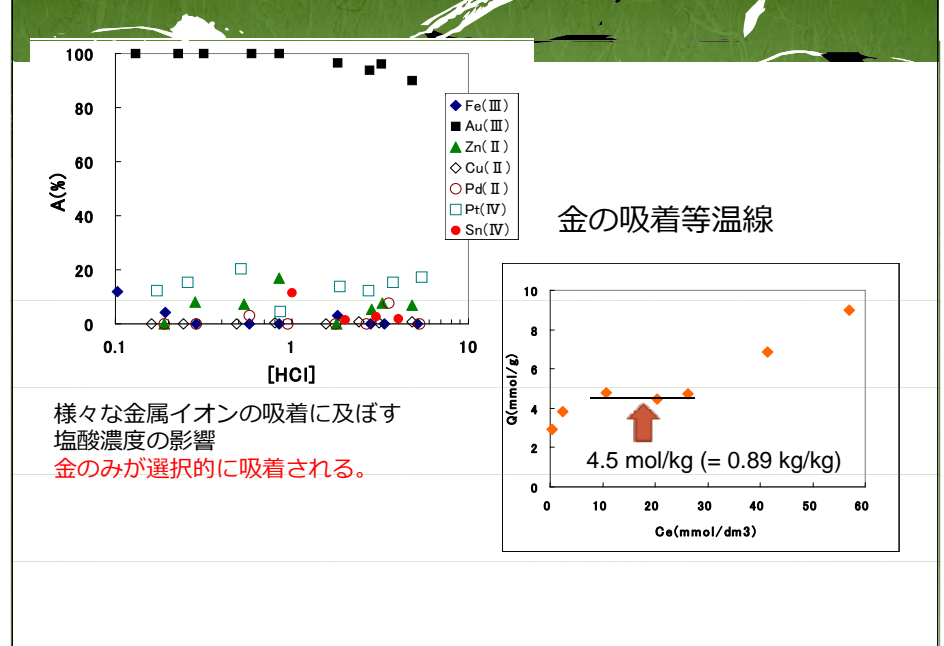
- 渋柿廃棄物：
- ① 干柿の製造に伴い発生する渋柿の皮
 - ② 柿渋液の搾りカス



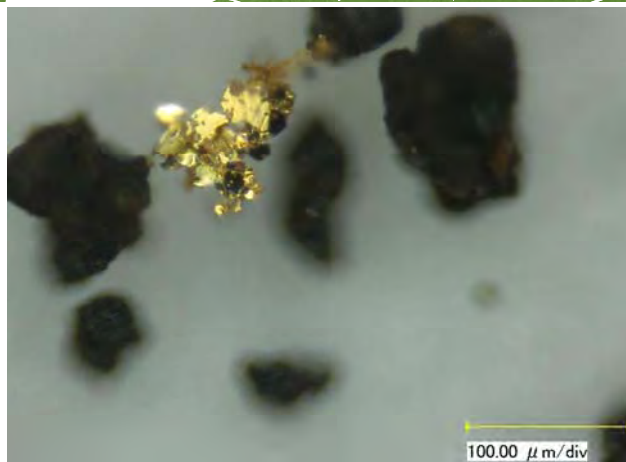
渋柿廃棄物からの吸着剤の調製



渋柿の皮の吸着剤による金の吸着・回収

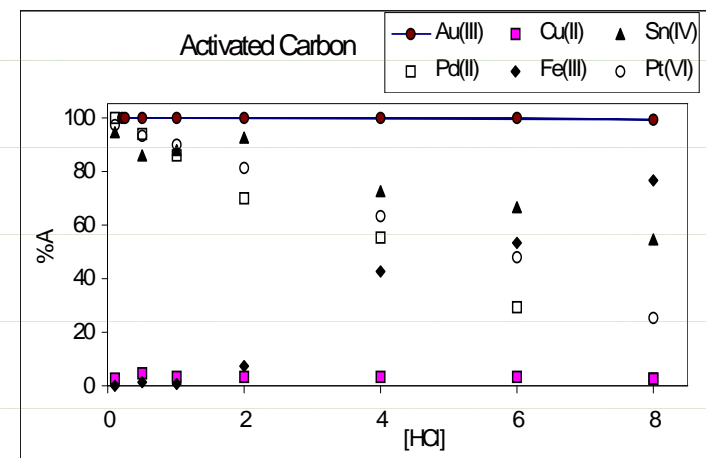


Au³⁺吸着後の吸着剤のデジタル顕微鏡写真



金色の部分が金粉、黒い部分が吸着剤である。

比較：代表的な吸着剤である活性炭による様々な金属イオンの同一条件下での吸着



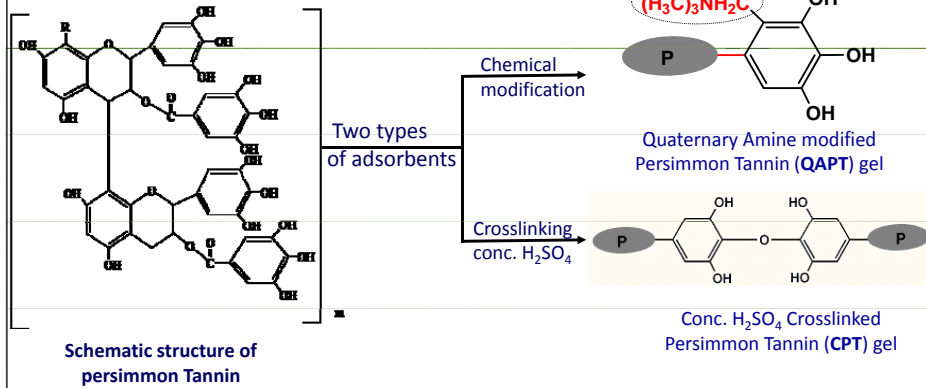
柿皮の吸着剤と大いに異なり、金に対しての選択性に乏しい（大きな欠陥）！！

柿渋粉末や渋柿廃棄物を用いた金等の貴金属回収用の吸着剤の開発

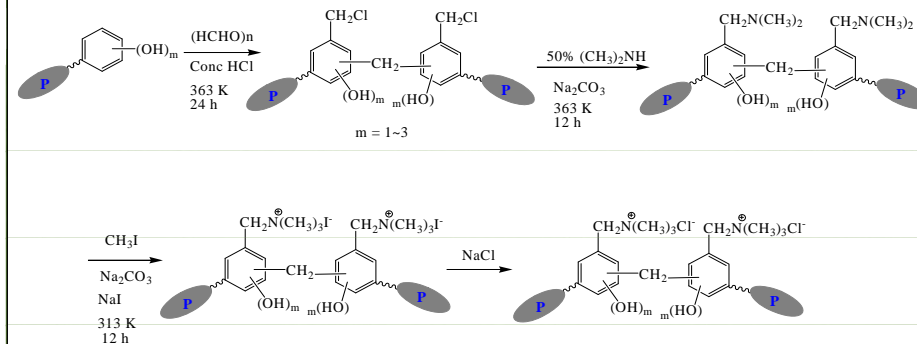


柿渋粉末

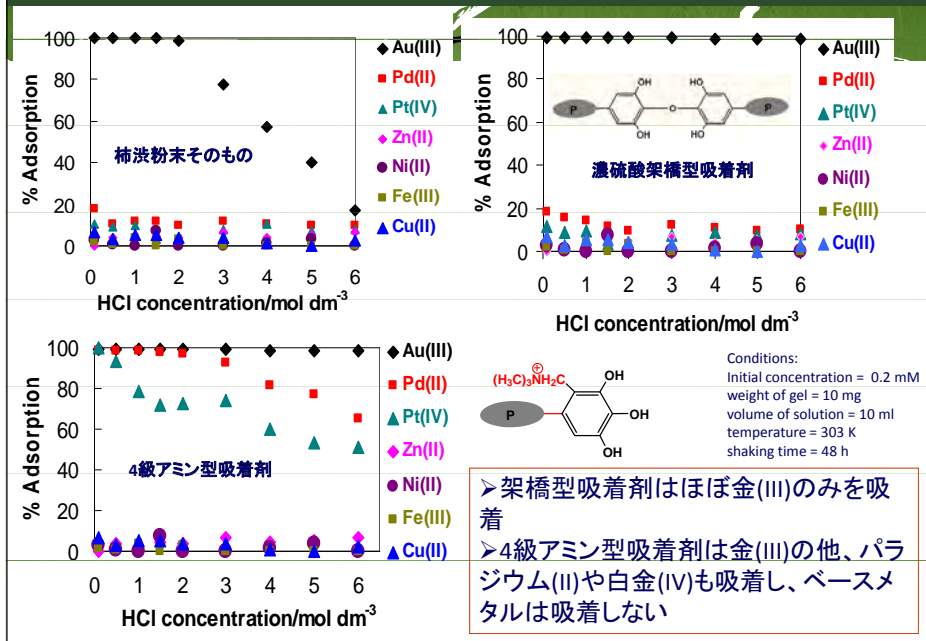
柿渋粉末: 中国山西省
晋城市柿宝科技发展有限公司製



4級アミン型吸着剤の調製

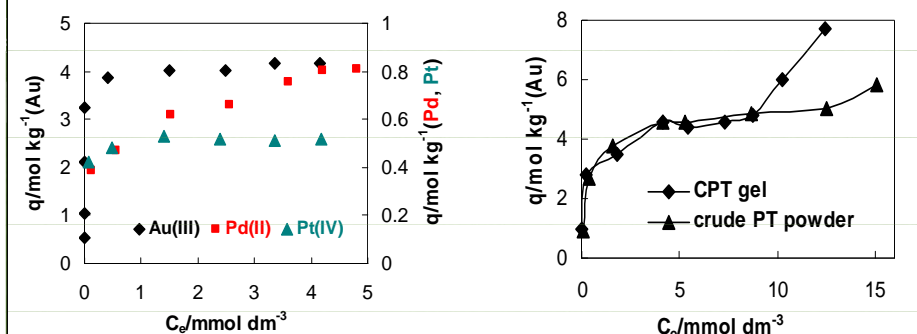


様々な濃度の塩酸中からの金属イオンの吸着挙動



金、パラジウム、白金に対するの吸着容量

4級アミン型吸着剤の金、パラジウム、白金に対するの吸着容量
柿渋粉末そのもの、および濃硫酸架橋型吸着剤による金の吸着容量



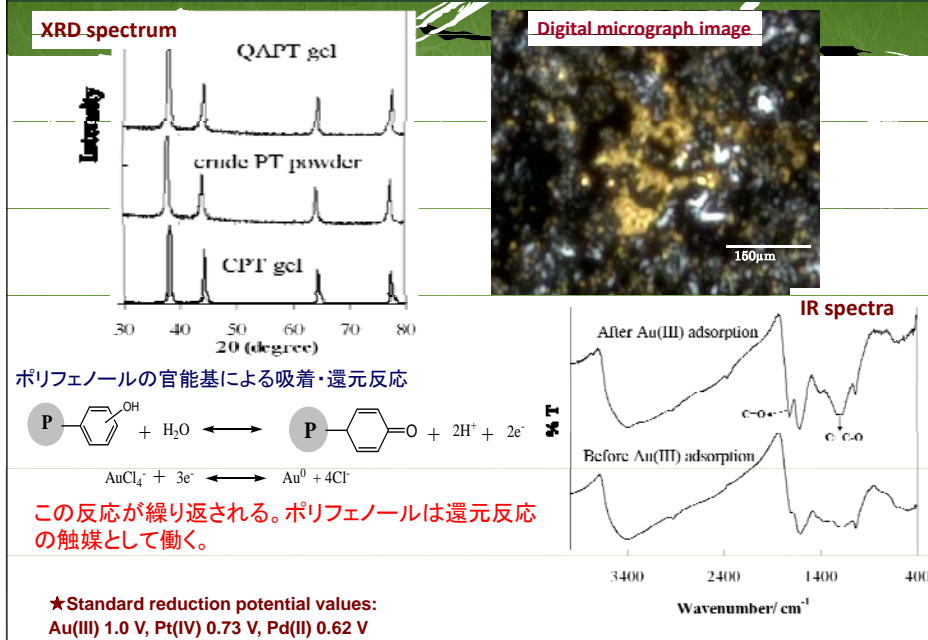
金、パラジウム、白金の飽和吸着量(mol kg⁻¹)

吸着剤	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)
4級アミン型	4.16	0.84	0.52
濃硫酸架橋型	7.7	-	-
柿渋粉末	5.8	-	-

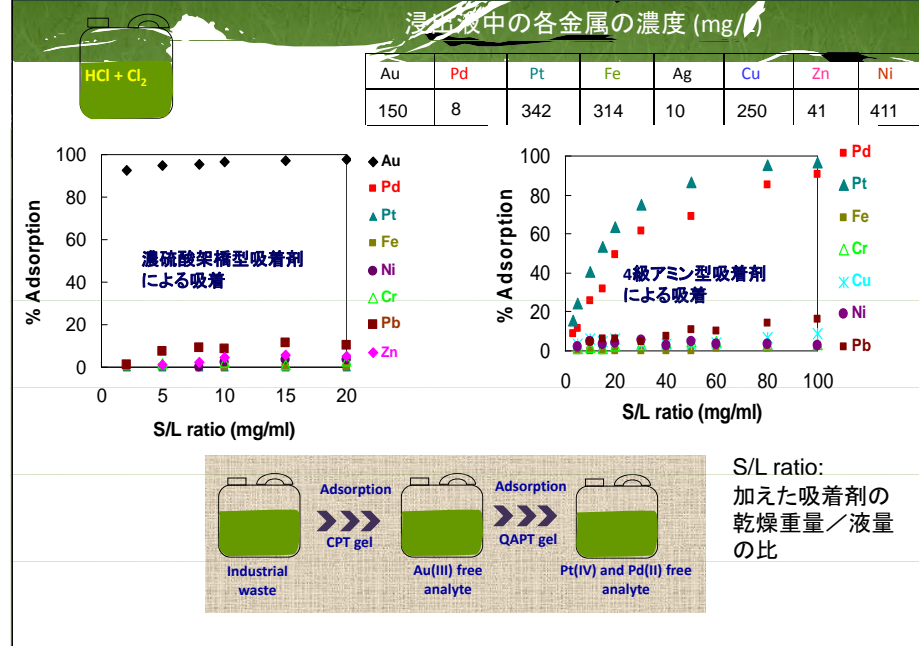
Conditions:
wt. of gel = 10 mg, vol. of solution = 10 ml [HCl] = 0.1 M, shaking time = 72 h for QAPT gel, 96 h for CPT and crude PT, temperature = 303 K

★Standard reduction potential values:
Au(III) 1.0 V, Pt(IV) 0.73 V, Pd(II) 0.62 V

タンニンへの吸着による金(III) イオンの金粒子への還元



使用済み携帯電話の基板の塩酸—塩素浸出液からの貴金属の回収



柿渋粉末や渋柿廃棄物を用いたセシウム（放射性元素）や6価クロム（有害重金属）といった有害金属の除去技術の開発

柿渋を用いたセシウムの吸着・除去

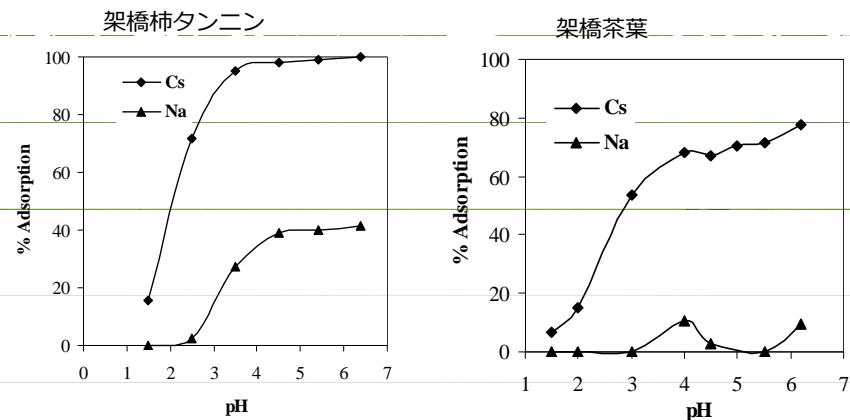
研究の背景

- スルホン酸の官能基を有するフェノール樹脂によるセシウムのイオン交換吸着
H.S.Miller, G.E.Klein, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2741-2743 (1951)
- レゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂によるセシウムの吸着
S.K.Samanta, M.Ramaswamy, B.M.Misra, Sep. Sci. Technol., 27, 255-267 (1992)
- フェノール化合物 (BAMBP) によるセシウムの溶媒抽出
B.Z.Egan, R.A.Zingaro, B.M.Benjamin, Inorg. Chem., 4, 1055-1061 (1965)

“様々なバイオマス廃棄物を用いた有用物質の回収、有害物質の除去”

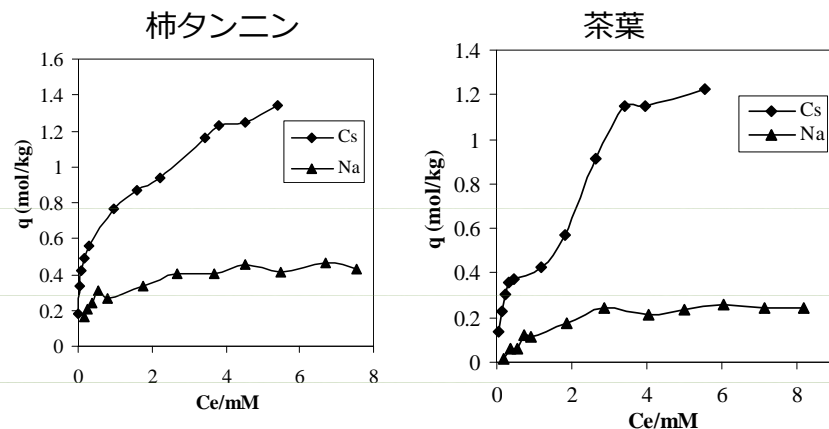
ポリフェノール化合物を含む様々なバイオマス廃棄物
茶葉（カテキン）、渋柿（柿タンニン）、ブドウ廃棄物

濃硫酸により架橋処理して調製された柿タンニン（左）および茶葉（右）の吸着剤によるセシウムとナトリウムの吸着に及ぼすpHの影響



Initial metal concentration = 0.1 mM (Cs^+ and Na^+), weight of dry adsorbent = 10 mg, volume of solution = 10 ml, shaking time = 24 h, temperature = 303 K.

濃硫酸により架橋処理して調製された柿タンニン（左）および茶葉（右）の吸着剤によるセシウムとナトリウムの吸着等温線

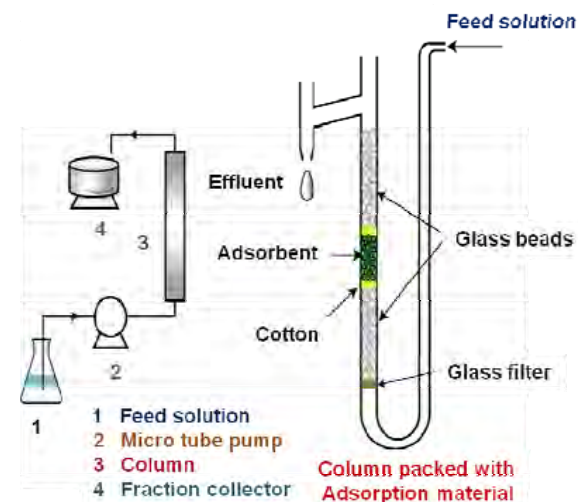


Conditions; weight of dry adsorbent = 10 mg, volume of solution = 10 ml, shaking time = 48 h, temperature = 303 K.

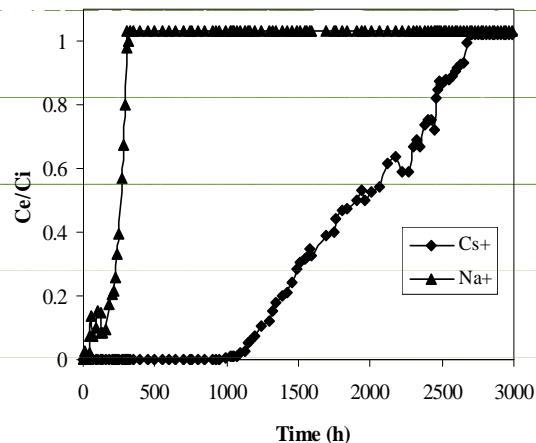
様々な吸着剤によるセシウムの吸着容量の比較

吸着剤	pH	温度 (K)	吸着容量 (mmol/g)	研究者
濃硫酸架橋柿タンニンゲル	6.1	303	1.31	本研究
濃硫酸架橋柿渋搾汁残渣	5.7	303	0.76	本研究
未処理の柿渋搾汁残渣	5.7	303	0.11	本研究
濃硫酸架橋茶葉	6.1	303	1.22	本研究
Zeolite A	8	298	1.67	Faghihian et al., 2013
Prussian blue	7.5	310	5.38	Faustino et al., 2008
Unmodified coir pich	5	300	0.41	Parab et al., 2010
NiHCF modified coir pich	5	300	0.70	Parab et al., 2010
Dictyota indica biomass	5.5	303	0.23	Jalali-Rad et al., 2004
FASI derived Scinaia carnosa	5.5	303	0.67	Jalali-Rad et al., 2004
Chemically modified walnut shell		298	0.03	Ding et al., 2013
Dry Azolla filiculoides adsorbent	8		0.53	Maskani et al., 2009

柿渋吸着剤を充填したカラムによるセシウムの分離・除去

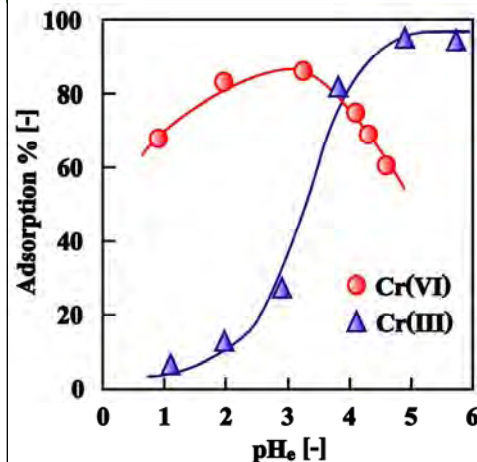


柿タンニンゲルを充てんしたナラムによるセシウムとナトリウムの相互分離



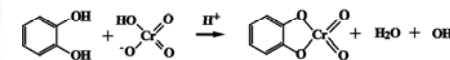
Feed concentrations: [Cs and Na] = 0.1 mM and 0.6 mM, weight of gel = 0.2 g, flow rate = 5.4 ml/h, volume of fixed bed = 0.4192 cm³, pH of solution = 6.5.

渋柿廃棄物の吸着剤によるクロムの吸着に及ぼすpHの影響

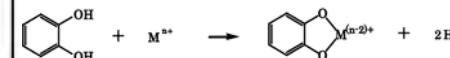


吸着機構の相違

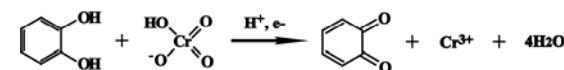
Cr(VI)・・・エステル化反応



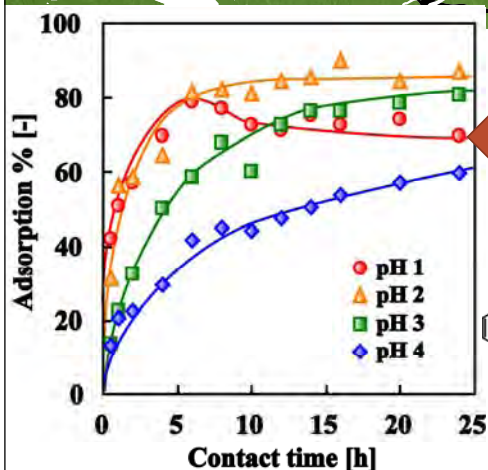
Cr(III)・・・イオン交換反応



Cr(VI)のCr(III)への還元反応

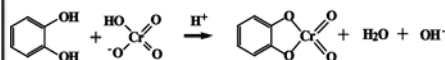


渋柿廃棄物の吸着剤によるCr(VI)の吸着速度



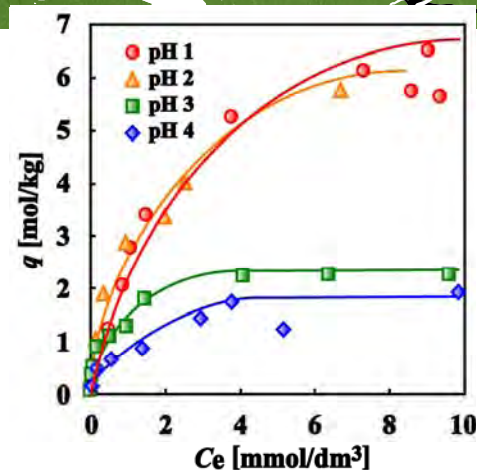
pH=1における異常な吸着挙動

pH減少につれて反応速度上昇



Cr(VI)濃度 : 1.0 mmol/dm³ pH : 1-4
振とう時間 : 0.5 - 24 h 温度 : 30℃

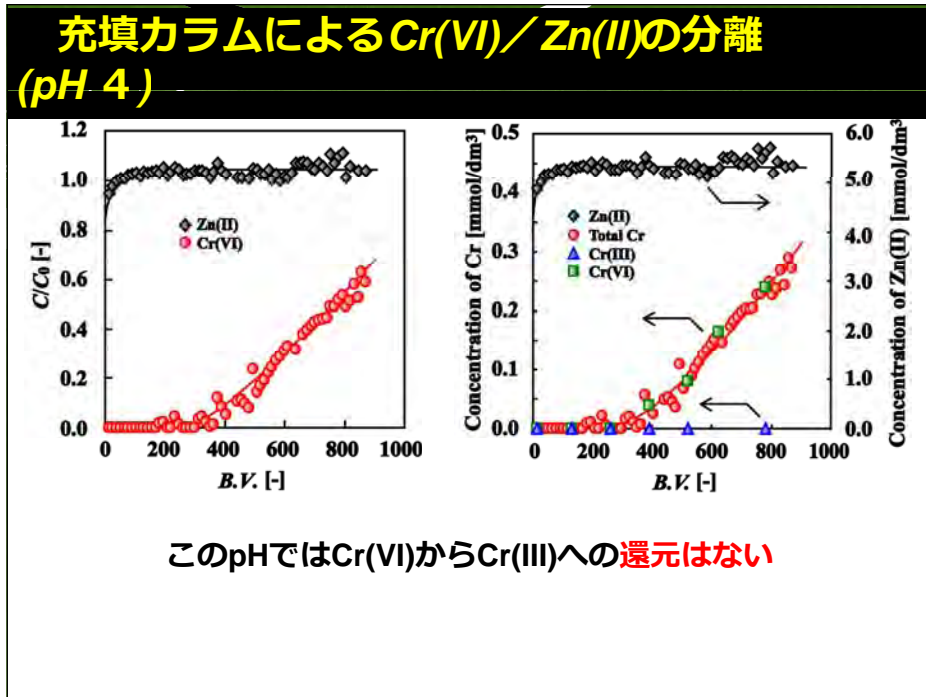
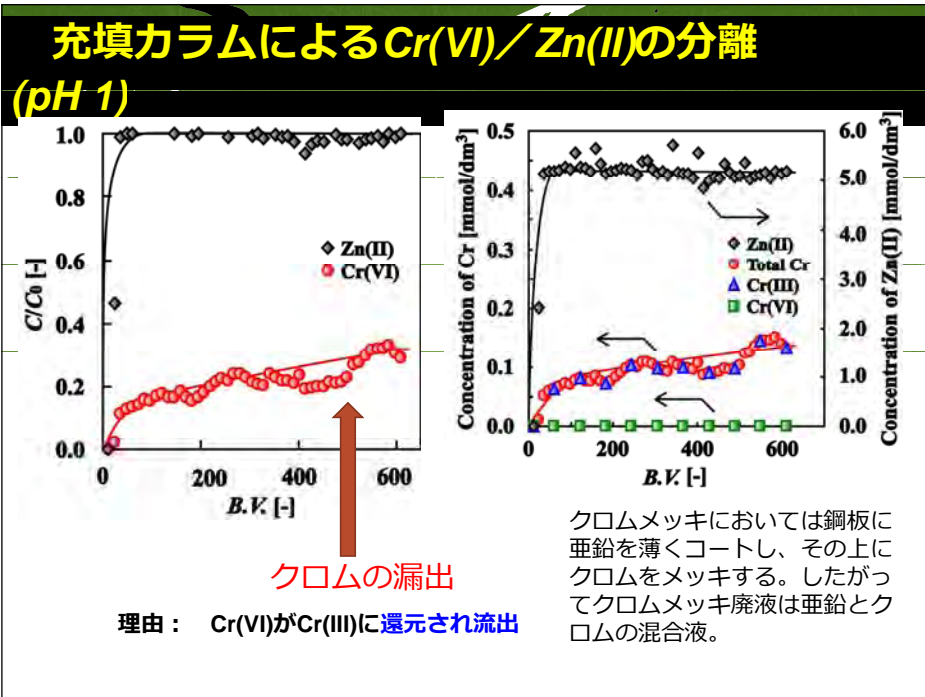
渋柿廃棄物の吸着剤へのCr(VI)の吸着等温線



pH	q _{max} [mol/kg]
1	7.18
2	6.11
3	2.38
4	1.96

低いpH領域で高い吸着量を示した

Cr(VI)濃度 : 0 - 20 mmol/dm³ pH : 1-4
振とう時間 : 24 h 温度 : 30℃

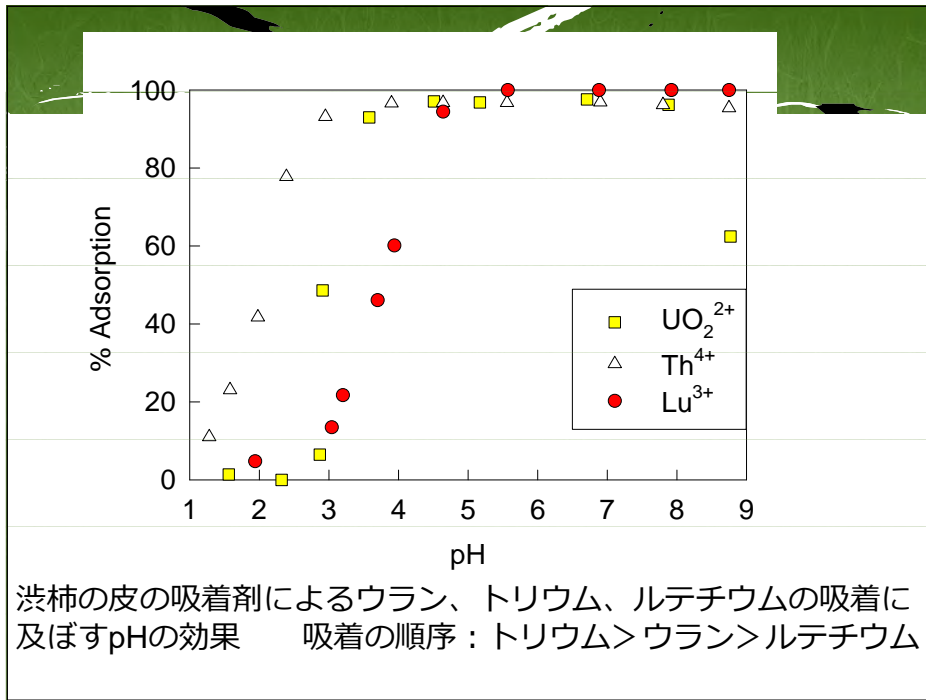


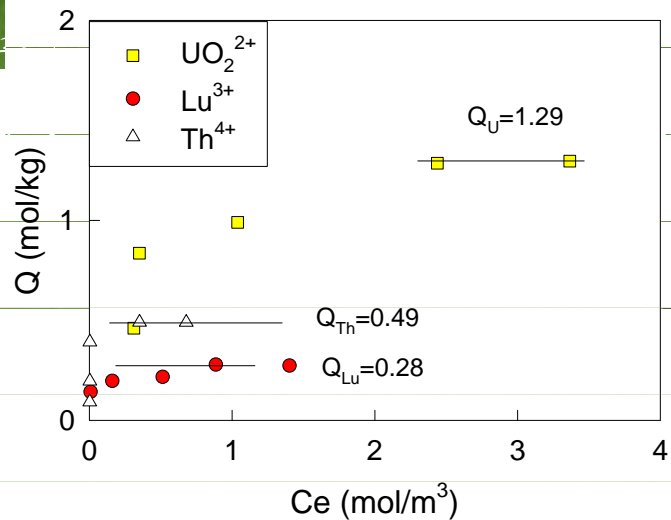
渋柿の皮の吸着剤を用いたレアアースからの放射性元素（ウラン、トリウム）の除去

レアアース鉱石

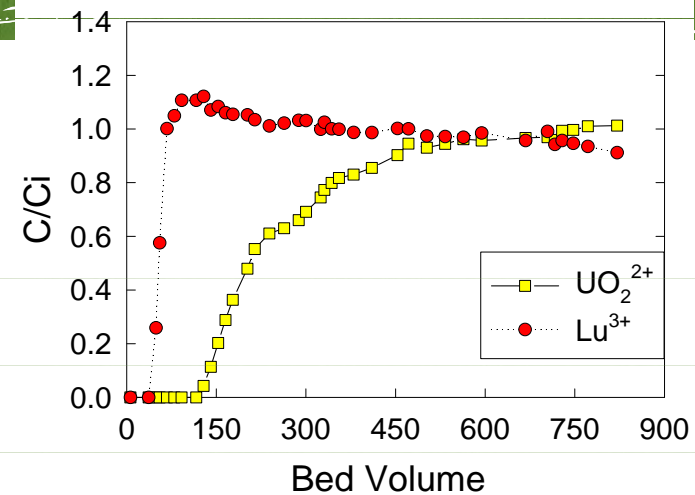
- ①モナザイト、②バストネサイト、③ゼノタイム、④イオン吸着鉱（中国、江西省で産出する特殊な鉱石）

ウランやトリウムといったアクチノイド元素はランタノイド元素であるレアアース元素に科学的に類似しているため、④以外の鉱石中にはウランやトリウムが含まれている。したがってレアアースの鉱石の処理、特に鉱滓の管理においてはこれら放射性元素の安全管理が重要。かつてマレーシアでレアアース鉱山を運営していた日本の化学企業がこの問題で撤退を余儀なくされる。したがってレアアースの鉱山開発では、レアアースからのウランやトリウムの分離・除去が重要。

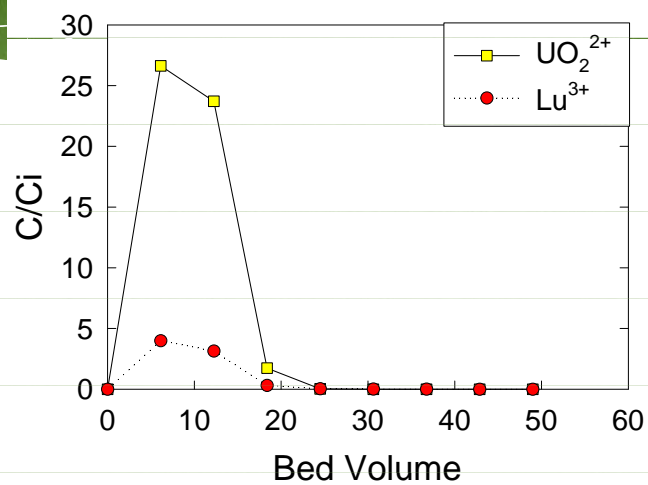




渋柿の皮の吸着剤によるウラン、トリウム、ルテチウムの吸着等温線

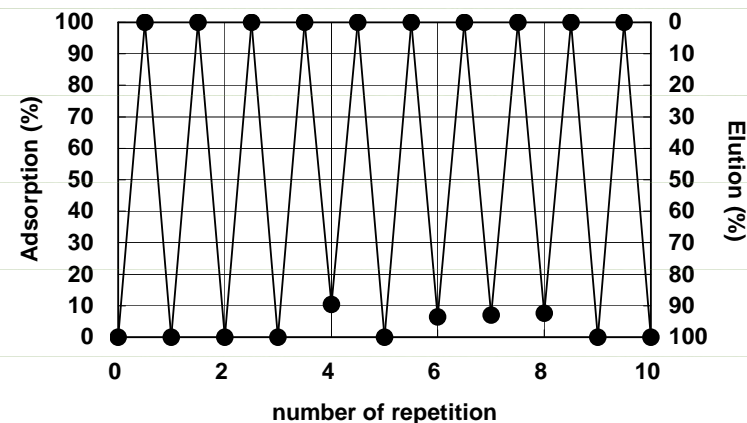


渋柿の皮の吸着剤を充填したカラムにウランとルテチウムの混合液を通液した場合の破過曲線



ウランの破過後に 1 M の塩酸を通液して溶離を行った場合の両元素の溶離曲線

渋柿の皮の吸着剤を用いてウランの吸着-溶離を繰り返した場合の吸着剤の耐久試験の結果



10回繰り返し使用しても吸着-溶離性能の劣化は見られない。

まとめ

- ① 柿渋や渋柿の廃棄物（干し柿製造で発生する渋柿の皮、柿渋液の搾汁残渣）や柿渋粉末を濃硫酸処理という簡単な処理により調製される吸着剤は、金の回収や環境中の微量のセシウムや6価クロムといった有害物、ならびにレアアース中のウランやトリウム除去に極めて優れた機能を発現する。
- ② 柿渋粉末は化学修飾により様々な官能基の固定化が容易であり、これにより調製された吸着剤は白金やパラジウム等の貴金属の回収に優れた機能を発現する。
- ③ 柿渋液を利用した凝集・沈殿法によりホタテガイの内臓廃棄物からのカドミウムの除去方法、および金の回収方法が開発された。