

氏 名	桑 原 孝 夫
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 15 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 31 年 3 月 東京大学工学部冶金学科卒業
学 位 論 文 題 目	藻類による水溶液中の金属の分離・回収に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 阿座上竹四      東北大学教授 山村 力 東北大学教授 奥脇 昭嗣      東北大学教授 千田 侖

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

藻類による金属イオンの吸着現象は、バイオソープションに包含される。バイオソープションとは、生物体がミネラルあるいは金属などをとりこむ作用であり、骨形成や真珠層生成のように古くから知られた現象であるが、1970～80年代に死後の生物体にも同様な機能があることが確認された。その場合には、生物的吸着剤は、通常の工業的吸着剤と同様な取り扱いが可能となり、工業的な適用範囲が格段に広がる可能性が出て来た。

バイオソープションは、水溶液中の溶存金属イオン濃度を減少するための一つの方法であるといえる。そこで同様の目的のために従来から用いられて来た工業的関連技術として、単純中和沈殿、活性炭、イオン交換樹脂あるいは溶媒抽出と対比して概説し、研究を進める場合にも、これらのうち前3者とできるだけ比較しながら実験した。

従来の研究文献によれば、生物的吸着剤は陽陰両機能を兼備した高分子イオン交換体であるといわれている。グラフが明示されているのは、主にクロレラを用いた吸着実験結果であるが、吸着率を縦軸、pHを横軸とするグラフとして図示した場合に、金属陽イオンは右上り、金属陰イオンは右下りの吸着曲線群として表され、イオン交換あるいは溶媒抽出の成績を表すグラフの傾向と酷似している。バイオソープション現象の解釈には、吸着剤表面の帯電により、負電荷を帯びた表面に陽イオンが引きつけられ、正電荷を帯びた表面に陰イオンが引きつけられるという考え方があり、これは誰でも納得する解釈ではあるが、工業的適用への結び付けを念頭におく場合、イオン交換現象として解釈することが、最も研究を進めやすいので、著者はその立場に立って論を進める。

本研究は、我が国において、日常入手しやすい海藻類を中心とした藻類による金属イオン吸着の

研究を目的とする。バイオソープションには、従来の湿式製錬に利用されている単位操作と異なるユニークな作用があるので、そういう作用を発展させて行けば、湿式製錬技術の補完の役割を果たし、特に廃水処理のために役立つものと期待される。

## 第2章 陽イオンの吸着

まず、実験の標準条件およびその根拠について示した。これらの条件は、以後の章においても殆ど共通するものである。銀、コバルト、カドミウム、ニッケル、銅、鉄、マンガンについて、希薄水溶液中からの藻類による吸着率をpHに対比して図示した。その結果によれば、銀を除く上記金属陽イオンは、陽イオン交換樹脂を用いた場合には、pHに無関係にほぼ100%の吸着率を示し、逆に陰イオン交換樹脂、活性炭あるいは単純中和の場合にはその金属イオン濃度を殆ど減少することができなかった。藻類を用いた場合には、藻類の種類により、大幅に吸着率が異なり、コンブ、ワカメ、アラメのような褐藻類を用いた場合、pH6において90%以上の吸着率が得られた。しかし、pHを下げるにつれて吸着率が低下し、pH2では、殆ど吸着されなかった。クロレラやスピルリナの吸着率は、同じように右上りの曲線を示したが、吸着率の値は褐藻類よりも劣っていた。pHを6に固定して、種々の金属イオン濃度の水溶液に対する吸着成績を調査したところ、藻類の種類による吸着挙動の差が更に鮮明に現れた。金属イオン濃度が十分に高い場合の、吸着剤1gあたりの金属イオン吸着量が、その吸着剤の吸着能力を表すものと思われる。

## 第3章 陰イオンの吸着

金、白金、パラジウムの塩化物塩は、水溶液中でクロロ陰イオンとして存在するものと思われる、藻類による吸着率曲線は、概してpHに対して右下がりであった。吸着率あるいは吸着能力において、陰イオン交換樹脂はpHに関係なく最高で、活性炭がそれに次いだ。藻類では、クロレラやスピルリナが高く、活性炭に匹敵している。しかし、前述のように、藻類はpHが3~4以上になると、吸着率低下が目立った。陽イオン交換樹脂を用いた場合の吸着率はきわめて低かった。

## 第4章 溶 離

コバルトの溶離は、水溶液のpHを2程度まで低下させるだけで達成された。しかし、金の溶離は、pH調節だけでは殆ど行うことができず、2-メルカプトエタノールやチオ尿素のような硫黄を含む溶離剤が必要であった。特別な溶離剤が必要な理由は、吸着された金の少なくとも一部は、金属状態で存在するからであると思われる。コバルトについて、希薄な水溶液を対象として、小さな固液比で褐藻類に吸着させ、次に大きな固液比で溶離することにより、コバルト濃度の濃縮された水溶液を得ることができた。また、何回もくり返して吸着と溶離再生を行うことができた。褐藻類はコバルトの吸着率が、pH6で90%以上、pH2では殆ど0という結果であることにより、吸着操作のときにpHをコントロールする必要があることが分かる。しかし、逆に溶離の際にはpH2程度の弱酸性で溶離が完了するので、pHを0.5以下まで低下させないと溶離が完了しない陽イオン交換樹脂に比して非常に有利である。

コバルトの吸着と溶離は pH 調節だけで可逆的に行われるので、陽イオン交換反応の式を適用した場合の可逆反応としての平衡について考察した。その結果、水溶液中に存在するコバルトイオン量に対して、吸着剤が十分余裕をもって存在する場合には、固相と水相へのコバルトの分配比を pH によって可逆的に制御することができたが、吸着剤量が不足している場合には、吸着剤に吸着されたコバルト量が最大吸着量に達した時点で、分配比が頭打ちになるので、そういう範囲では pH によって分配比を可逆的に制御できるとはいえなかった。

## 第5章 希土類イオンなどの吸着

Sm, Nd, Y, La の塩化物水溶液からの藻類などへの吸着挙動を調査した結果、これらのイオンは陽イオン交換樹脂に対して pH とは無関係に100%の吸着率を示し、藻類に対して概して右上りの吸着率曲線を示したので、陽イオン交換反応的吸着を行うものと判断された。しかし、クロレラあるいはスピルリナを用いた場合の希土類イオン吸着率曲線は pH 3~4.5 に極大値をもつものであった。スピルリナを水で抽出して得た青色色素フィコシアニンは、pH 3~4.5 において凝集し、この凝集色素が希土類イオン吸着に際して良好な選択性を示し、希土類イオンは吸着するが、コバルト、銅、ニッケルのようなコモンメタルは殆ど吸着されないことが判明した。大豆蛋白および卵白を用いた比較実験により、この吸着挙動はフィコシアニン固有のものであることが分かった。

ヒ酸カリウム水溶液からの As(V) の吸着実験によれば、藻類粉末をそのまま用いた場合の As(V) の吸着率は低いものであったが、鉄イオンあるいはアルミニウムイオンを予め吸着させる前処理を施した藻類を用いた場合には、pH 4~6 において約90%の As(V) 吸着率を示した。亜セレン酸水溶液あるいはセレン酸ナトリウム水溶液からのセレンイオン吸着は、陰イオン交換樹脂あるいはワカメを用いた場合、pH 6 において約90%の吸着率を示した。

## 第6章 オートクレーブ処理による藻類の金イオン吸着能力の改善

藻類の濾過性向上のために徹底した水洗の実験を行った際、洗浄迅速化のために373K を越える熱水で浸出したところ、金に対する吸着能力が飛躍的に向上した。殊に、安価で、未処理状態では吸着能力の比較的小さいワカメ、アラメ、コンブのような褐藻類の金吸着能力の改善幅が著しかった。この熱水浸出処理の際の可溶分除去による金吸着能力改善の理由は、見掛密度が減少することと藻類の表面の微細な凹凸が増加することにより表面積が増大すること、および全体のうちで金吸着能力の大きい細胞壁部分の比率が増大することによるのであろうと思われる。

## 第7章 結 論

本研究の研究成果をつぎの4項目に集約する。

1. 藻類の種類により、陽イオンの吸着に向くものと陰イオンの吸着に向くものがあり、希土類イオンと藻類の適当な組み合わせを選ぶことが必要なことが判明した。
2. 陽イオンとしてのコモンメタルは海藻類特に褐藻類により、中性に近い pH において高い吸着率で吸着され、pH 2 以下において用意に溶離される。そのように酸性度の弱い溶離液が得ら

れることは、後続の工程が電解採取工程である場合には、非常な利点となるが、そうでなくても、この溶離工程において酸の使用が非常に少なくすむことは以後の工程における種々の薬品の使用量の減少につながり、結局、産業廃棄物の生成の減少につながるので、地球にやさしい湿式製錬を志向することができる。

3. 藻類のような生物的吸着剤には、通常の吸着剤と異なるユニークな機能が内在されており、特に比較的簡便な前処理を施すことにより、その能力を発現できるという事実の一端が、今回の研究によって判明した。
4. したがって、バイオソープションの将来は、広く深い。特にバイオリーチング、アルコールによる晶析技術、炭酸ガス利用による藻類栽培などを組み合わせて、低品位原料処理システムとしてのバイオリサイクルメタラジのシステムを組み立てれば、高品位精鉱を処理する現行の製錬システムを補完する21世紀の製錬システムを構築できる可能性がある。

## 審 査 結 果 の 要 旨

藻類をはじめとするバイオソープション用吸着剤は、陽イオン交換機能と陰イオン交換機能を兼ね備えた高分子イオン交換体と考えられる。

本研究は、藻類、とくに我が国近海に豊富に見られる海藻類を中心として吸着剤を選び、種々の金属イオンとくに貴金属、レアメタル、希土類から、さらには環境保全上関係の深い有害元素等の吸着について調べ、湿式製錬における中和沈殿、溶媒抽出、イオン交換等による濃縮、分離除去操作を補完し、さらに金属の製錬、精製にも利用することを目的として行った研究をとりまとめたもので全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では藻類による水溶液中の金属イオンの吸着は基本的にイオン交換に類似しているという考え方にに基づき、まず陽イオン交換反応的吸着をするとと思われる通常の金属イオン、すなわち、Cu, Ni, Co, Cd, Fe, Mn, Ag等の吸着について調べ、これらの陽イオンの吸着率は褐藻類および陽イオン交換樹脂では高く、クロレラ、スピルリナ、活性炭、陰イオン交換樹脂等では低いこと、また、pH1～2というような酸性下では陽イオン交換樹脂の場合を除いて低く、pH6といった中性付近では一般に吸着率が高くなることを明らかにした。

第3章は逆に陰イオン交換反応的と思われる吸着すなわちAu, Pt, Pdの吸着について研究した結果を述べている。その結果、これらの貴金属イオンの吸着率はクロレラ、スピルリナでは高く、褐藻類では低いことを明らかにした。これは基本的に重要な知見である。

第4章では回収の立場から藻類に吸着させた金属の溶離について述べている。Coの場合はpHの低下だけで効果的な溶離を行うことができたので吸着反応を含めて可逆反応とみなす平衡論的な考察を行った。一方、Auの場合はpHの調整だけではほとんど溶離できず、効果的な溶離のためには2-メルカプトエタノールやチオ尿素のような含硫黄溶離剤の併用が必要であることを明らかにした。

第5章では希土類の吸着の場合、スピルリナやクロレラに対してpH3～4で吸着率の極大が現れたが、この現象はフィコシアニンという青色色素の凝集によるものであることを明らかにした。これは新しい知見である。

第6章では藻類の濾過性改善のための温水洗浄の温度を上げ、100℃以上の熱水で処理すると褐藻類のAuに対する吸着能力が格段に増大することを見出している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、藻類を吸着剤として水溶液中の微量金属イオンを分離、回収するという新しいプロセスの基礎として広範な研究を行ったもので、その成果は金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。