

# Development of recycling technology for industrial waste based on metal separation by chemical-assisted extraction technique

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2019-06-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/45442">http://hdl.handle.net/2297/45442</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博 士 論 文

化学的抽出法による金属分離に基づいた  
廃棄物の再利用技術の開発

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

物質情報解析講座

学 籍 番 号 : 1323132003

学 生 氏 名 : 澤井 光

主任指導教員名 : 長谷川 浩

提 出 年 月 : 平成 28 年 3 月



# DISSERTATION

## DEVELOPMENT OF RECYCLING TECHNOLOGY FOR INDUSTRIAL WASTE BASED ON METAL SEPARATION BY CHEMICAL-ASSISTED EXTRACTION TECHNIQUE

GRADUATE SCHOOL OF  
NATURAL SCIENCE AND TECHNOLOGY  
KANAZAWA UNIVERSITY

DIVISION OF MATERIAL SCIENCE  
MATERIAL INFORMATION ANALYSIS

School Registration : 1323132003

Name : Hikaru Sawai

Chief advisor : Prof. Dr. Hiroshi Hasegawa

Submit : Mar. 2016





## **- Abstract -**

The development of technologies for recycling of metal components remains in the industrial waste using chemical-induced extraction is described in this dissertation. Aminopolycarboxylate chelants (APCs), which can form stable complexes with metals in the aqueous mediums, is commonly utilized as the extractant for the recovery of valuable or hazardous metals from the solid industrial wastes.

Lead-Smelting Dust (LSD) and Waste Foundry Sand (WFS), which are known to include potential toxic metals and valuable metals, such as indium and copper, are the solid industrial wastes, used for the study. As a prelude to the study, the stability constant of the indium with the biodegradable APCs has been determined using the potentiometric technique to ascertain the complexation behavior. During the chelant-induced treatment of the LSDs, a difference in the extraction of indium and lead has been observed as attributable to the corresponding chemical forms of the metal-species. The extraction of copper from the WFS, on the other hand, was promoted via mechanical activation by ball-mill. The particles of WFS are comparatively large ( $>10\ \mu\text{m}$ ), and the mechanical force contributes to the diffusion of metals and thereby promotes the chelant-metal complexation. The outcome of the study suggests that the extent of complexation reaction between the chelant and metals in bulk aqueous medium controls the overall extraction rate during the chelant-assisted treatment of wastes. However, when cesium-contaminated soil is treated with APCs, the cesium in soils was partially removed by ammonium ion doped tetrasodium 3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinate extractant solution, while cesium has no known interaction ability with APCs. Therefore, the reactions on the mineral surface, such as, desorption of metal ions, chelate adsorption, ligand exchange, surface dissolution, etc. is also important for the chelant-induced extraction of metals.

In conclusion, chelant-assisted extraction contributed to the recovery of 88% of total In content in the LSD, 90% of the entire Cu content in the WFS, while the concentration of Cs-137 has been decreased by 59%. Hence, the chelant-assisted extraction, which is an eco-friendly metal separation technique, is suggested to be employed for the recycling of toxic or valuable metals from various wastes.



**-目次-**

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1・1 人類と環境.....	1
1・2:資源の消費と環境.....	1
1・3: 廃棄物のリサイクルと環境.....	6
1・4: 日本における金属資源と環境.....	7
1・4・1:日本の産業廃棄物とレアメタルのリサイクル.....	7
1・4・2: 有害金属元素と環境.....	8
1・5: 金属抽出剤としてのキレート剤.....	15
1・5・1: キレート剤と分析化学.....	15
1・5・2: キレート剤と環境化学.....	17
1・5・3: キレート剤の金属抽出薬剤としての利点.....	21
1・6: 本研究の目的と本論文の構成.....	22
1・6・1: 本研究の目的と意義.....	22
1・6・2: 本論文の構成.....	22
1・7: 第 1 章の参考文献.....	23
<b>第 2 章 電位差滴定による生分解性キレート剤-</b>	
<b>インジウムイオンの錯生成定数の決定</b> .....	<b>31</b>

2・1: 緒言	31
2・2: 実験方法	34
2・2・1: 試料・試薬	34
2・2・2: 実験器具・設備	35
2・2・3: 電位差滴定装置の構成	35
2・2・4: ガラス電極の校正	35
2・2・5: インジウムイオン-キレート剤水溶液の酸塩基滴定	36
2・3: 結果及び考察	43
2・3・1: 滴定条件の最適化	43
2・3・2: インジウムイオン-生分解性キレート剤の錯生成定数の決定	47
2・4: 第2章のまとめ	54
2・5: 第2章の参考文献	55
<b>第3章 非鉄製錬ダストに含まれるインジウムの選択的回収</b>	<b>61</b>
3・1: 緒言	61
3・2: 実験方法	63
3・2・1: 試料・試薬	63
3・2・2: 実験器具・設備	63
3・2・3: マイクロ波加熱酸分解-ICP 発光分析による LSD の全量分析	64
3・2・4: LSD のキレート洗浄	64

3・2・5 : LSD の酸抽出 .....	65
3・2・6 : LSD 抽出物の水酸化物による分別沈殿 .....	65
3・3 : 結果及び考察 .....	65
3・3・1 : LSD のキャラクタリゼーション .....	65
3・3・2 : キレート洗浄による LSD 中金属成分の抽出 .....	70
3・3・3 : LSD の酸抽出 .....	76
3・3・4 : 水酸化物沈殿によるインジウムの回収 .....	79
3・3・5 : キレート洗浄-酸抽出-水酸化物沈殿を組み合わせたインジウムの選択的回収 .....	81
3・4 : 第 3 章のまとめ .....	85
3・5 : 第 3 章の参考文献 .....	86
<b>第 4 章 鋳物廃砂中重金属成分の洗浄除去と回収 .....</b>	<b>89</b>
4・1 : 緒言 .....	89
4・2 : 実験方法 .....	91
4・2・1 : 試料・試薬 .....	91
4・2・2 : 実験器具・設備 .....	92
4・2・3 : マイクロ波加熱酸分解-ICP 発光分析による WFS の全量分析 .....	92
4・2・4 : 化学的逐次抽出法による WFS 中の PTEs の化学形態分析 .....	93
4・2・5 : WFS のキレート洗浄 .....	93
4・2・6 : 電気分解による抽出液中銅の回収 .....	96

4・2・7: WFS の PTEs 溶出性試験による環境負荷性評価 .....	97
4・3: 結果及び考察 .....	99
4・3・1: WFS のキャラクタリゼーション .....	99
4・3・2: WFS のキレート洗浄における基礎検討 .....	104
4・3・3: PTEs の除去と砂の再利用を目的とした WFS のキレート洗浄 .....	119
4・3・4: 銅の抽出を目的とした WFS の湿式粉碎洗浄 .....	124
4・3・5: 電気分解による銅の回収 .....	128
4・4: 第 4 章のまとめ .....	136
4・5: 第 4 章の参考文献 .....	137
<b>第 5 章 放射性セシウム汚染土壌の化学的洗浄 .....</b>	<b>143</b>
5・1: 緒言 .....	143
5・2: 実験方法 .....	150
5・2・1: 試料・試薬 .....	150
5・2・2: 実験器具・設備 .....	151
5・2・3: 土壌試料のキャラクタリゼーション .....	152
5・2・4: セシウム模擬汚染土壌の作成 .....	153
5・2・5: 化学的逐次抽出法に基づく模擬汚染土壌中セシウムの化学形態解析 .....	155
5・2・6: キレート剤水溶液による土壌中セシウムの湿式洗浄 .....	155
5・3: 結果及び考察 .....	157

5・3・1: 黒鉛炉原子吸光分析装置によるセシウム定量条件の最適化 .....	157
5・3・2: 自然土壌に対するセシウムの吸着挙動.....	160
5・3・3: 土壌中セシウムの存在形態と経時変化.....	166
5・3・4: 模擬セシウム汚染土壌のキレート洗浄.....	168
5・3・5: 放射性セシウム汚染土壌（実試料）への適用.....	175
5・4: 第5章のまとめ .....	177
5・5: 第5章の参考文献.....	178
<b>第6章 総括及び今後の展望.....</b>	<b>187</b>
6・1:本論文の総括.....	187
6・1・1:本研究によって得られた成果 .....	187
6・1・2:キレート洗浄のメカニズム .....	189
6・2: 今後の展望 .....	190
6・3: 第6章の参考文献.....	190
<b>謝辞 .....</b>	<b>191</b>
<b>業績目録.....</b>	<b>195</b>





---

# 第 1 章：序論

## Chapter 1: General introduction

---

### 1.1 人類と環境

環境 (*Environment*) とは、地球上において人間活動の影響が及ぶ範囲として定義される。文明黎明期、少数の人類にとっての環境は住居の周辺に限られており、人間活動に由来する住環境の悪化は自然の圧倒的な修復力によって復元されていた。そのため古代日本人の狩猟採集生活は約 1 万年にも渡り持続できたという[1]。また古代においては住環境が悪化した場合でも、人類は空間的移動により新たな環境を獲得することで対処してきた。このように古代人類にとっての環境は、限定された領域を意味するに過ぎず、住環境の再構築は比較的容易であった。一方でチリ・イースター島の例に知られるように、島嶼のような閉じられた系での無計画な資源採取は、しばしば再構築不可能な環境破壊をもたらすことがあった[2]。産業革命 (18~19 世紀) 以降の現代では、爆発的な人口増加と技術的進化に伴って環境の占める領域は宇宙を一部含む地球全土へと及び[3]、人類にとって地球という環境は無限のキャパシティをもつ空間では無くなった。人間活動によって地球環境に生じた問題は、それぞれが複雑に相互作用し、最終的に人類に大いなる禍根をもたらす ([Figure 1-1](#))。今後の人類における普遍的な課題として、繁栄と並行して地球という閉じられたシステムの保全・維持が求められている[4, 5]。

### 1.2 :資源の消費と環境

環境問題の主なるもののひとつが資源の消費・枯渇である。人類は、自然界から資源を採取し、建造物・道具の素材・燃料などのエネルギー源に用いてきた。しかしながら人口 70 億人を擁する現代の地球上では資源は無尽蔵とは見なせず、たとえば水銀 (92%)、銀 (79%)、

金（75%）などは地球上の存在量のうち既に多くの割合を採掘されている[6]。

金属元素は古くから人類の生活において汎用され、鉄器時代、青銅器時代などの呼称が示す通り、材料としての金属の利用と発展は人類の進化そのものである。紀元前 9500 年頃 of 自然銅を用いた装飾品が人類の金属利用の始まりとされており[7]、時代が下るにつれて比較的精錬が容易な鉄、銅、錫、鉛から、希土類元素[8]のように希薄で製錬が困難な金属が利用され始めた。人類の用いたエネルギーとして最古のものは火であり、森林から採集した薪を燃焼させて光と熱のエネルギーを獲得していた。また水車・風車・帆船などの形で風力・水力の自然エネルギーを用いていた。太古の時代に繁栄した動植物が、地中深くで長い年月をかけて変性した石油・石炭・天然ガスは化石燃料と呼ばれ、取り出せるエネルギー量の大きさから近代以降の文明の発展に欠かせないものとなった。特に石炭は Watt（1736-1819）が改良した蒸気機関のエネルギー源として大きな動力を生み出し、産業革命の契機となった。鉱物資源であるウランは、核分裂に伴って膨大なエネルギーを放出することから、1970 年代以降、原子力発電燃料として重要な役割を担っている。

一方で、金属製錬のプロセスは化学的に見ると金属酸化物の還元に相当し、更に言い換えるならば、仕事を投入して原料のエントロピーを下げることである。たとえば映画「もののけ姫」などのフィクション作品で描かれる[9]ように、金属資源の精製は多量の還元剤（古くは薪炭、現代ではコークスなど）とエネルギーを消費するため、森林資源の破壊と枯渇をもたらされてきた。現代の資源精製に伴うエクセルギー消費を評価した A. Valero *et al.* は、1990-2006 年のエクセルギー消費が石油換算トンで少なくとも 5.68 Gtoe と見積もられ、そのエクセルギー消費速度が 100 年前と比較して 18 倍に達することを報告している[6] ([Figure 1-2](#))。近代では、原子力・火力・水力のエネルギー資源を用いて電気エネルギーを生産しているが、前者 2 つは非再生エネルギーとよばれ、世界規模で利用されるために資源の枯渇は憂慮される問題である。また化石燃料の利用は、長い年月をかけて地下に収蔵されていた炭素を、二酸化炭素として短い期間内に排出するため、地球の復元能力の容量を大きく超過する温室効果をもたらす。二酸化炭素などの温室効果ガスは、人類に地球温暖化と呼ばれる新たな一連の環境問題への取り組みを要請している。原子力発電は、ウラン 235 の核分裂に伴って放

---

出される熱エネルギーを発電に利用する。したがって大規模な二酸化炭素の排出はないものの、放射性廃棄物の発生や破局的な原子力事故に伴う放射能汚染の危険性を有し[10, 11], 解決すべき課題は山積している。

このように近世の人類の大規模な経済発展は、資源精製に多くのエネルギーを必要とし、その過程で有害物質の拡散や周辺の汚染、ひいては環境の破壊を経て人類の衰退をも招きかねない。廃棄物の再利用や資源の節約、再生可能エネルギーの導入などを通し、持続可能な社会の形成を推進していくことが重要である。

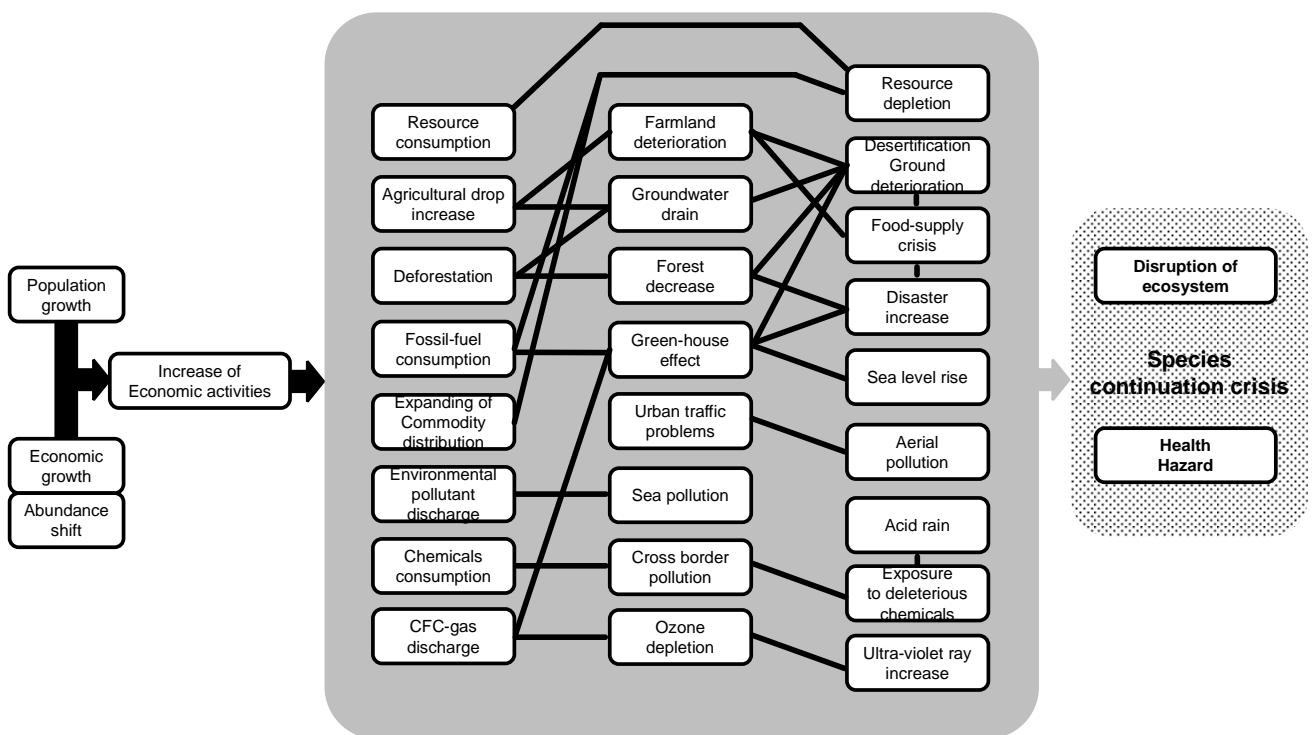
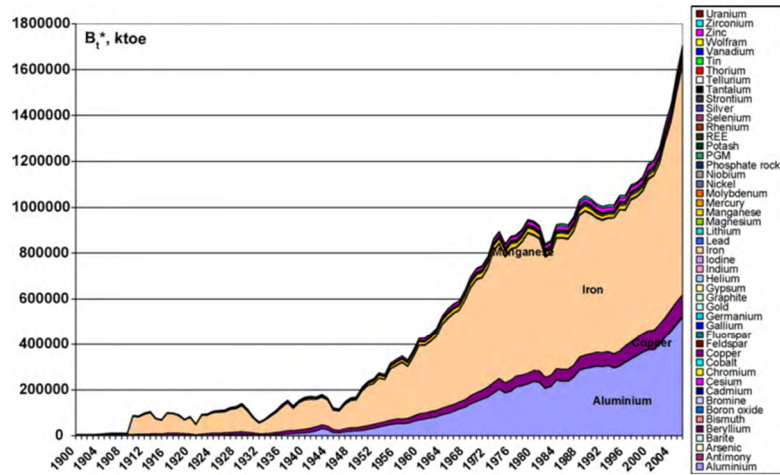
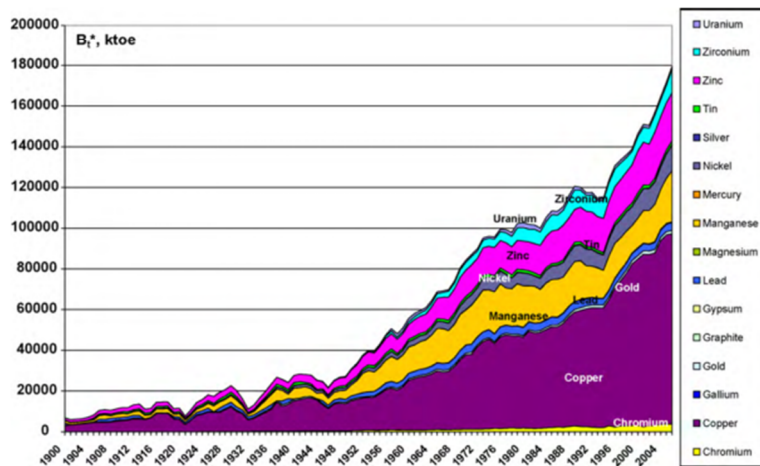


Figure 1-1: Environmental problems and their relations. Remade from Fig. 1-1-14 in Ref.[12]

(a)



(b)



**Figure 1-2:** The exergy replacement cost loss of the main non-fuel mineral commodities on earth in the 20th century.(a) exergy on 51 resources, (b) exergy on 49 resources exclude iron and aluminum.

The graph and caption was transferred from *Fig. 1* and *Fig.2* in Ref. [6]

### 1.3 : 廃棄物のリサイクルと環境

前項では資源の消費に関する問題を述べたが、人類の経済的活動の拡大に伴って大量の廃棄物が発生している。例えば E-waste と呼ばれる電子製品廃棄物は、全世界で年間 5000 万トンが発生しているが、通常の鉱石に含まれる量の 50 倍にも上る貴金属が濃縮されているため[13]，一部は適正に処理され金属資源として再利用されている[4]。近年では、世界的な資源需要の増加から、金属含有廃棄物のリサイクルを目的として先進国から発展途上国に廃棄物が越境移動するケースがあり[5]，経済協力開発機構（OECD）は、廃棄物の発生国においてその処理費用が大きく、また廃棄物処理に関する規則が強化されるなどの要因で越境移動が起こることを指摘している。しかしながら受け入れ国において廃棄物処理に関する規制が緩やかであった場合には不適切な廃棄物処理が行なわれる可能性が高く、中国[14]，インド[13]などでは電子製品廃棄物（E-waste）などの解体処理に伴って周辺環境が鉛などの重金属類で汚染されるといった深刻な問題が生じている。日本は、1993 年に廃棄物の越境移動等を規制する「有害廃棄物の国境を越える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約」を批准し、「特定有害廃棄物等の輸出入等の規制に関する法律」（バーゼル法）として、廃棄物の越境移動に対する法整備を進めてきた[15]。一方、中国においては 150 から 330 万トンの E-waste が違法に輸入されていると推測されており、そうして中国に渡った E-waste は、現地の住民によって十分な換気設備を用いないままに酸浸出に供され、或いは野外で野焼き処理されている[16]。

E-waste のような廃棄物を金属資源として再利用することは、閉じられた地球環境を持続可能なものにするために必要不可欠である。しかしながら資源循環、廃棄物処理、有害元素・化合物の無害、拡散防止にはエネルギーを要し、有価元素の回収との関係はトレード・オフの側面を持つ[17]。資源として廃棄物を見たとき、天然の鉱石に比べて有価金属の含有量は大きい不安定な組成を持ち、また存在が分散しているために大量生産システムを構成できず、経済合理性を満たす資源回収が困難なことが多い[17]。このことは処理工程が安価である途上国への廃棄物流出と、現地環境の汚染—ひいては、現地住民の健康被害—をもたらす

---

要因のひとつと考えられる。国境を越えた廃棄物問題、そして根底にある資源問題を解決するためには、安易な資源流出を制限する法整備に加えて、安価かつ安全な金属分離手法の開発などの技術的な発展が必要である。

## 1・4：日本における金属資源と環境

### 1・4・1：日本の産業廃棄物とレアメタルのリサイクル

環境省のとりまとめた平成 24 年度の我が国のマテリアル・バランスによると、年間 13 億トンの資源を自然界から取り入れ、2.4 億トン（総物質投入量の 15%）を循環利用に供している。一方で 5 億トンあまりの資源がエネルギー・産業廃棄物・食糧消費等の形で環境中に放出されている（[Figure 1-3](#)）。2010 年の日本における産業廃棄物は 3 億 7914 万トンにのぼり、汚泥(43.4%)、動物の糞尿(22.5%)、がれき類(15.5%)、煤塵(4.0%)、鉍滓(4.3%)、金属屑(1.9%)等が排出されている[18]。一方で我が国では、廃棄物の抑制と再利用などによる循環型社会の形成が国家戦略として推進されており[15]、汚泥、鉍滓、煤塵などの産業廃棄物は土壌改質剤、肥料、路盤材などへの再利用が行われている[19]。しかしながら、一部の産業廃棄物は高濃度の金属を含有する場合[20, 21]があり、環境負荷性から廃棄物の隔離埋立、或いは金属の除去[22]、固定化[23]などの対策が講じられる。産業廃棄物に有価金属が含まれる場合は、回収して金属精錬を行う山元還元に供することが資源の安定供給の観点から推奨される[24]。上記のように、廃棄物中に高濃度で含まれる金属の回収は、資源確保と環境保全双方の観点から重要である。

鉄や銅など、精錬が容易で今日でも多くの流通量がある金属をベースメタルとよぶ。これらは存在量が多く、また還元が容易なために遙か昔から人類に利用されてきた。一方で存在量が稀であるか、技術的、経済的な理由から現代においても単離が困難な鉍物種はレアメタル（Rare-metal）とよばれ、32 種及び 17 種のレアアース元素が定義されている[25]。レアメタル元素は、携帯電話などのハイテク機器や自動車触媒などの先端材料として必要不可欠な存在であり[26]、2012 年に日本政府によって 30 種の元素が戦略的確保対象に指定された



[27]。近年、先端技術の著しい発達や産業の成熟化に伴い、我が国のレアメタルの需要は更なる増加をみせている。レアメタルの原料鉱石の埋蔵量は世界に偏在がみられ、また中国・ロシアなどの資源生産国において資源ナショナリズムが盛んになり、レアメタル資源の寡占が生じている[25]。レアメタル資源の多くを輸入に頼っている我が国では、資源価格の高騰と需給逼迫が続いており[17]、レアメタル資源の供給不安が顕在化する恐れがある。たとえば、Hatayama *et al.*は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の評価項目に基づいてレアメタル元素に潜在する5種類のリスク（[Figure 1-4](#)）を評価している[27]。レアメタル資源の確保と安定供給は、国家戦略として重要視されており、特に2006年に策定された新・エネルギー国家戦略ではレアメタルなど鉱物資源のリサイクル促進が盛り込まれるなど、廃棄物中レアメタルの再利用技術の確立と普及が急務となっている。

前項1・3で述べたように、レアメタルなどの金属元素を多く含む電子製品廃棄物などのリサイクル環境は、法規制や技術の面で未成熟であり、場合によっては重金属を環境中に拡散させる恐れがある。産業廃棄物に含まれる金属元素を分離し、再利用を図る際は環境安全性と経済合理性の双方を高いレベルで充足することが強く望まれる。

#### 1・4・2：有害金属元素と環境

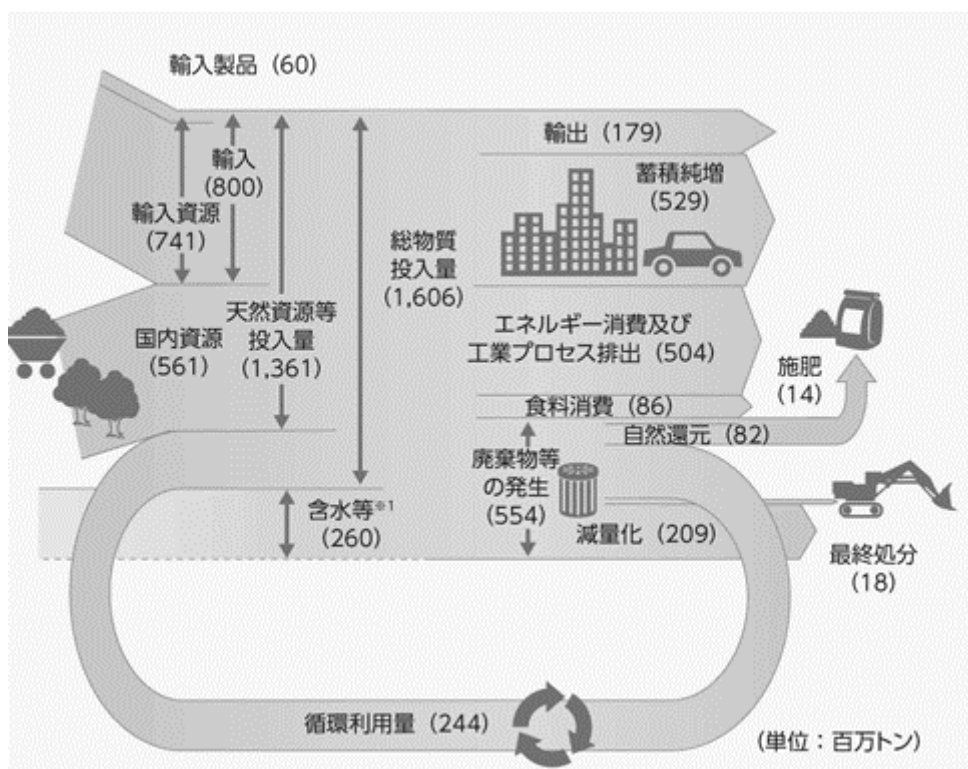
重金属には、単体の密度が4~5 g/cm<sup>3</sup>以上の金属元素が分類される。鉄、銅などの重金属は生体必須元素であるが、必要量を超えた曝露により生態毒性をもつ[28]。人類は、智慧と技術を洗練させ、活発な生産活動を行い、より豊かで快適な生活を獲得した。一方で、人類はその歴史上で幾度と重金属を始めとする有害物質による環境汚染とその害を経験してきた。歴史上の重金属汚染では、古代ローマ帝国における鉛中毒[29]、古代日本における水銀汚染[30]、近代日本における渡良瀬川流域の銅汚染[3]などの例が知られる。また近代日本においては、四大公害病として知られるイタイイタイ病、水俣病、第二水俣病などの重金属を原因とする水質や土壌の汚染事例が発生し、後の環境基本法に繋がる公害対策基本法などの法整備が行われてきた[31, 32]。現代の日本においては、水質汚濁防止法、土壌汚染対策法、農用地の土壌の汚染防止等に関する法律などにより、環境中の重金属を含む汚染物質の項目

---

が定められ ([Table 1-2](#)) [32-34], 環境基準を遵守した産業活動の遵守が義務づけられている [35]。

また有害元素によって土壌が汚染される事例として、福島第一原子力発電所における原子力事故は記憶に新しい[10, 11]。原子力事故では、ウラン 235 の核分裂生成物であるヨウ素 131 ( $^{131}\text{I}$ ), セシウム 134 ( $^{134}\text{Cs}$ ), セシウム 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) などが放出され、周辺の土壌に重篤な放射能汚染が引き起こされた。通常の重金属は、生物に取り込まれたうえで代謝経路に作用して中毒症状をもたらすが、放射性核種は直接生体内に取り込まれない場合においても、 $\gamma$  線等の放射線によりダメージを与える (外部被曝)。また原子力事故で飛散するセシウム 134, セシウム 137 は土壌へ集積するため、土壌から植物へのセシウム取り込みに主眼を置いた研究が多く報告されている[36-42]。

重金属や放射性元素によって汚染された環境への対策は、健康リスク排除のみならず、汚染物質への恐怖心を抱く住民の精神的緊張の緩和という観点からも重要である。重金属や放射性物質によって汚染された廃棄物、土壌の根本的浄化は、確実な安全性担保を保障する点で意義が大きく、安全に施行でき、かつ高効率で汚染質を分離できる技術の開発が待たれるところである。



**Figure 1-3:** Domestic material flow system in 2012, Japan. Represented from *Fig. 3-2-1* in Ref [43]

---

**Table 1-1:** The rare-metal [25]

Element		
Li	Mo	Sc <sup>a</sup>
Be	Ru	Y <sup>a</sup>
B	Rh	La <sup>a</sup>
Ti	Pd	Pr <sup>a</sup>
V	In	Nd <sup>a</sup>
Cr	Sb	Pm <sup>a</sup>
Mn	Te	Sm <sup>a</sup>
Co	Cs	Eu <sup>a</sup>
Ni	Ba	Gd <sup>a</sup>
Ga	Hf	Tb <sup>a</sup>
Ge	Ta	Dy <sup>a</sup>
Se	W	Ho <sup>a</sup>
Rb	Re	Er <sup>a</sup>
Sr	Pt	Tm <sup>a</sup>
Zr	Tl	Yb <sup>a</sup>
Nb	Bi	Lu <sup>a</sup>

<sup>a</sup>rare earth metals

	Supply risk	Price risk	Demand risk	Recycling restriction	Potential risk	Aggregated score
Al	2.3	4.4	1.9	2.3	0.0	11.0
Cr	3.5	7.3	1.9	2.3	0.9	15.9
Mn	3.5	8.8	1.9	2.3	0.9	17.4
Fe	2.9	8.8	2.9	2.3	0.0	16.9
Co	2.9	5.8	3.9	4.7	0.0	17.3
Ni	3.5	7.3	1.0	2.3	0.9	15.0
Cu	2.9	8.8	0.0	4.7	0.0	16.3
Zn	3.5	8.8	1.0	4.7	0.0	17.9
Nb	6.4	8.8	2.9	4.7	0.0	22.8
Mo	2.9	8.8	1.9	2.3	0.0	15.9
Rh	3.5	8.8	0.0	4.7	0.0	16.9
Pd	3.5	8.8	0.0	4.7	0.0	16.9
Ag	3.5	8.8	1.9	4.7	0.0	18.9
In	1.8	8.8	7.8	4.7	0.0	22.9
Sn	3.5	8.8	0.0	7.0	0.0	19.3
Nd	2.9	8.8	5.8	7.0	0.0	24.5
Dy	2.9	8.8	5.8	7.0	0.0	24.5
Ta	1.8	8.8	0.0	7.0	0.0	17.5
W	4.7	8.8	0.0	2.3	0.0	15.8
Pt	3.5	8.8	0.0	4.7	0.0	16.9
Au	3.5	8.8	0.0	4.7	0.0	16.9
Pb	2.9	8.8	1.9	2.3	0.9	16.8

**Figure 1-4:** Criticality scores for the five risk categories. Figure is represented from *Fig. 1* in Ref.

[27]

**Table 1-2:** Toxic chemicals and environment quality standards in Japan

Toxic chemicals for water contamination	Quality standard value [mg/L]	Toxic chemicals for soil contamination	Quality standard value	
			[mg L]	[mg/kg]
<i>Cd</i>	0.003	<i>Cd</i>	0.01	150 <sup>a</sup>
Total cyan	N.D.	Total cyan	N.D.	50
<i>Pb</i>	0.01	Organic P	N.D.	150
<i>Cr (VI)</i>	0.05	<i>Pb</i>	0.01	150
<i>As</i>	0.01	<i>Cr (VI)</i>	0.05	250
<i>Total Hg</i>	0.0005	<i>As</i>	0.01	150 <sup>b</sup>
<i>Alkyl Hg</i>	N.D.	<i>Total Hg</i>	0.0005	15
PCB	N.D.	<i>Alkyl Hg</i>	N.D.	
Dichloromethane	0.02	PCB	N.D.	
Carbon tetrachloride	0.002	<i>Cu</i>		125 <sup>c</sup>
1,2-dichloroethane	0.004	dichloromethane	0.02	
1,1-dichloroethylene	0.1	Carbone tetrachloride	0.002	
<i>cis</i> -1,2-dichloroethylene	0.04	1,2-dichloroethane	0.004	
1,1,1-trichloroethane	1	1,1-dichloroethylene	0.02	
1,1,2-trichloroethylene	0.006	<i>cis</i> -1,2-dichloroethylene	0.04	
Trichloroethylene	0.03	1,1,1-trichloroethane	1	
Tetrachloroethylene	0.01	1,1,2-trichloroethylene	0.006	
1,3-dichloropropene	0.002	Trichloroethylene	0.03	
Thiuram	0.006	Tetrachloroethylene	0.01	
Simazine	0.003	1,3-dichloropropene	0.002	
Benthiocarb	0.02	Thiuram	0.006	

**Table 1-2(Continuous):**

Benzene	0.01	Simazine	0.003	
<i>Se</i>	0.01	Benthiocarb	0.02	
NO <sub>3</sub> and NO <sub>2</sub>	10	Benzene	0.01	
<i>F</i>	0.8	<i>Se</i>	0.01	150
<i>B</i>	1	<i>F</i>	0.8	4000
1,4-dioxane	0.05	<i>B</i>	1	4000

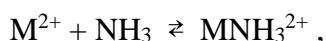
In the case of farmland, <sup>a</sup>0.4 mg/kg-rice, <sup>b</sup>15 mg/kg-soil, <sup>c</sup>Value is only suitable in the case of farmland.

Italic character elements were defined as heavy metal. ND stands for “not detection”.

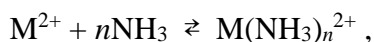
## 1・5：金属抽出剤としてのキレート剤

### 1・5・1：キレート剤と分析化学

金属イオンの空軌道に電子対を与え、配位結合を呈する分子を配位子 (*Ligand*) とよぶ。例えばアンモニアは、窒素原子上に非共有電子対 (*Lone pair*) を1対有し、金属イオン ( $M^{2+}$ ) に対して一つの配位結合を呈する単座配位子として振る舞う (式 1・1)。このような単座配位子は金属イオンに複数個配位することができ、それぞれの配位段階における錯生成定数を逐次生成定数 ( $K$  : *Stepwise stability constant*) と呼ぶ。



$$K_1 = \frac{[MNH_3^{2+}]}{[M^{2+}][NH_3]} \quad (1 \cdot 1)$$



$$K_1 = \frac{[MNH_3^{2+}]}{[M^{2+}][NH_3]}, K_2 = \frac{[M(NH_3)_2^{2+}]}{[MNH_3^{2+}][NH_3]}, \dots, K_n = \frac{[M(NH_3)_n^{2+}]}{[M(NH_3)_{n-1}^{2+}][NH_3]}$$

$$\beta = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n = \frac{[M(NH_3)_n^{2+}]}{[M^{2+}][NH_3]^n} \quad (1 \cdot 2)$$

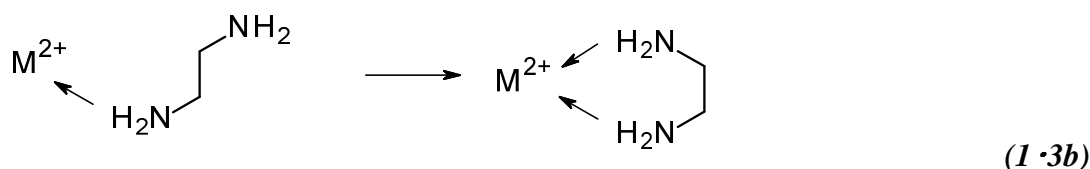
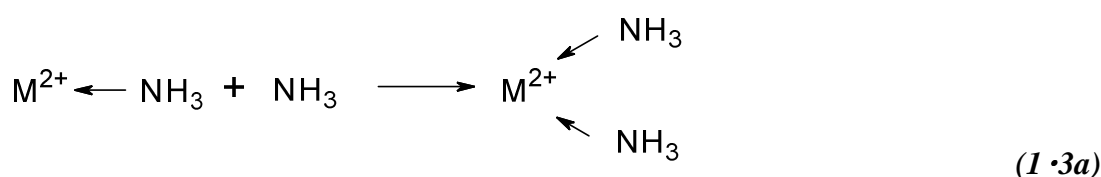
ただし、 $\beta$  は逐次生成定数の積で全生成定数 (*overall stability constant*) を表す。

一方で、金属イオンと錯形成できる基を二つ以上持つ有機試薬はキレート試薬またはキレート剤 (*Chelate agent*) とよばれ、生成した錯体はキレート (*Chelate*) とよばれる[44]。アンモニアを2分子2個のメチレンで繋いだエチレンジアミン ( $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , en) は、代表的な二座配位子であり、アンモニアに比べて大きな錯生成定数をもつ。このようにキレート



を形成する錯体は単座のものよりも安定に存在し、Schwarzenbach はこれをキレート効果 (Chelate effect) と呼んだ[45]。

キレート効果は、多座配位子の一つの窒素が金属イオンと結合を形成すると、その他の窒素は自由度を失って金属イオンのそば (エチレンジアミンの場合, 1.5-5.5 Å) に留まるために起こるとされている (式 1・3a, b) [46]。このような状態のエチレンジアミン上窒素の有効濃度は約 30 M にも達すると推測されている[47]。



また上記の原理と併せて、多座配位子の安定性は単座配位子と比べて反応後の系の分子数が増加する、エントロピー増加に起因するとされている (式 1・4a, b)。



式 1・4a では反応前後の分子数変化は 7→7 分子である一方で、1・4b では 4→7 分子である。したがって、多座配位子の反応では分子数が増えることで、反応系の乱雑さ (エントロピー  $\Delta S^\circ$ ) が増加している。化学平衡定数  $K$  は、熱力学的に次の式で表現できる (式 1・5)。

$$2.303RT \log K = -\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (1 \cdot 5)$$

与式から、エントロピー項の増大は  $\Delta G^\circ$  を負の方向に増大させ、ひいては平衡定数の増加をもたらすことが分かる。したがって反応後のエントロピー増大をもたらす多座配位子はより錯形成反応に有利となる。

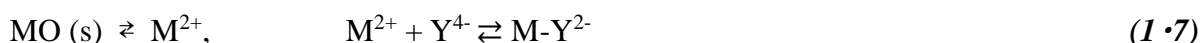
キレートの安定性には、キレート錯体の形作る環の形状も重要である。これは環の形状が4員環以下では分子の立体歪みが大きくなり、錯形成を不利たらしめるためである。一般には、5もしくは6員環が最も安定なキレート形成に寄与し、5員環が1つ形成されると錯体の安定度定数は100~1000倍になるといわれている[48]。

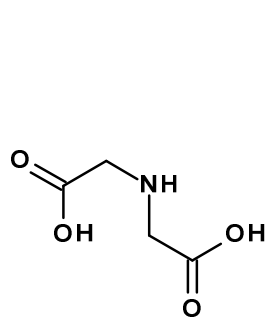
このように多座配位子として振る舞う有機分子は、熱力学的な要因によって水溶液中で金属イオンと極めて安定度の高い錯体を形成する。特にアミノポリカルボン酸 (*Aminopolycarboxylic acid*) は、アミノ基と多数のカルボキシル基が配位部位を担い、アンモニア等では得られなかった化学量論的な錯生成反応が得られることから、Schwarzenbachの着想したキレート滴定法[49]において広く用いられる錯化剤となった。アミノポリカルボン酸に属するキレート剤の一部を [Figure 1-5](#) に示す。このうち、もっともよく用いられるのは6座配位子のエチレンジアミン四酢酸 (*Ethylenediamine tetraacetic acid: EDTA*) であり、多くの金属イオンと極めて安定な1:1錯体(式1・6)を生成することから、分析用試薬のみならず金属封鎖剤、洗浄剤として活用されている。



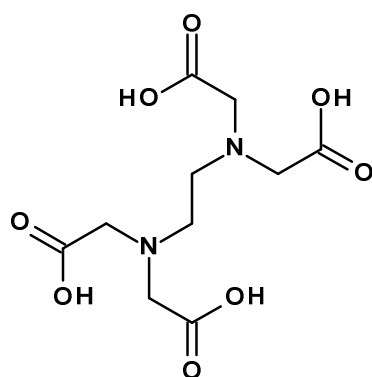
### 1・5・2: キレート剤と環境化学

キレート剤(Y)は、水溶液中で金属イオン( $M^{2+}$ )と安定度の高い錯体を形成するため、水溶液中の金属イオンを錯形成により消費する。このとき、溶液に溶けていない固体状態の金属塩が共存するとき、ル・シャトリエの原理に基づいて難溶性の金属塩の溶解平衡は移動し、金属塩の溶解が起こる[50] (式1・7)。

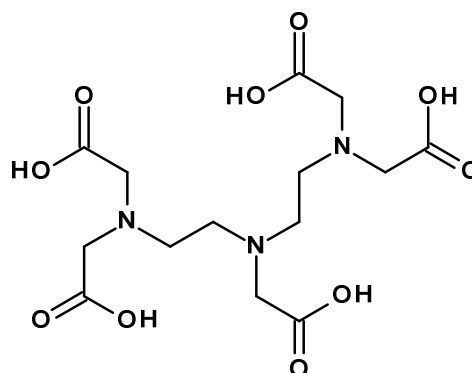




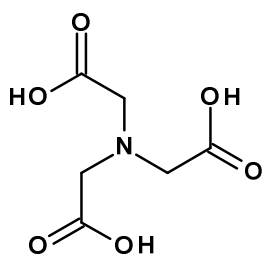
**IDA;** Iminodiacetic acid



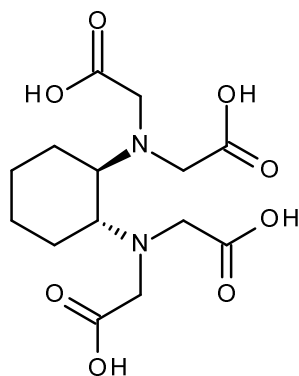
**EDTA;** Ethylenediamine-tetraacetic acid



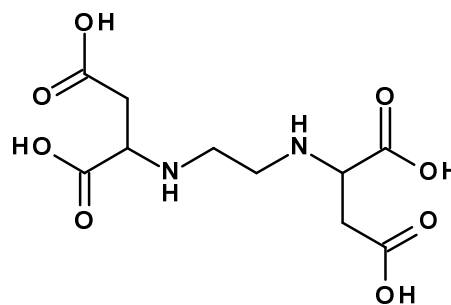
**DTPA;** Diethylenetriamine-pentaacetic acid



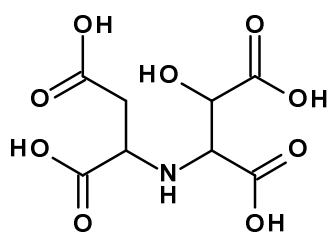
**NTA;** Nitrirotriacetic acid



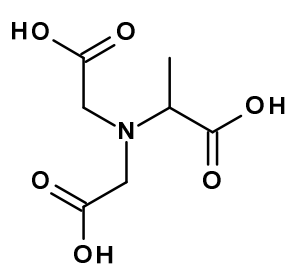
**CyDTA;** *trans*-1, 2-Diamino-cyclohexanetetraacetic acid



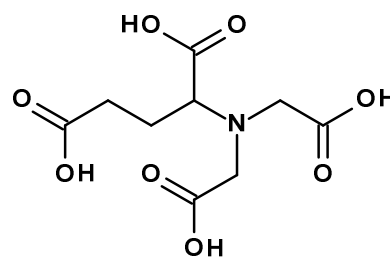
**EDDS;** Ethylenediamine-disuccinic acid



**HIDS;** 3-Hydroxy-2,2'-iminodiSuccinic acid



**MGDA;** Methylglycinediacetic acid



**L-GLDA;** L-Glutamate-N,N-diacetic acid

**Figure 1-5:** Chemical structure of amino polycarboxylic acid as chelates. IDA, NTA, EDTA, CyDTA and DTPA are “synthesized chelate agent”. EDDS, MGDA, HIDS and GLDA are “biodegradable chelate agent”.

鉄酸化物などの鉱物表面におけるキレート剤の振る舞いは、環境中におけるキレート錯体の挙動を特徴付けるうえで重要である[51]。キレート剤は、金属酸化物の表面と表面錯体 (*Ternary surface complex*) を形成して吸着する (式 1・8) [52]。このとき配位子の吸着によって鉱物表面の金属-酸素結合が弱められ、鉱物の溶解が促進される。

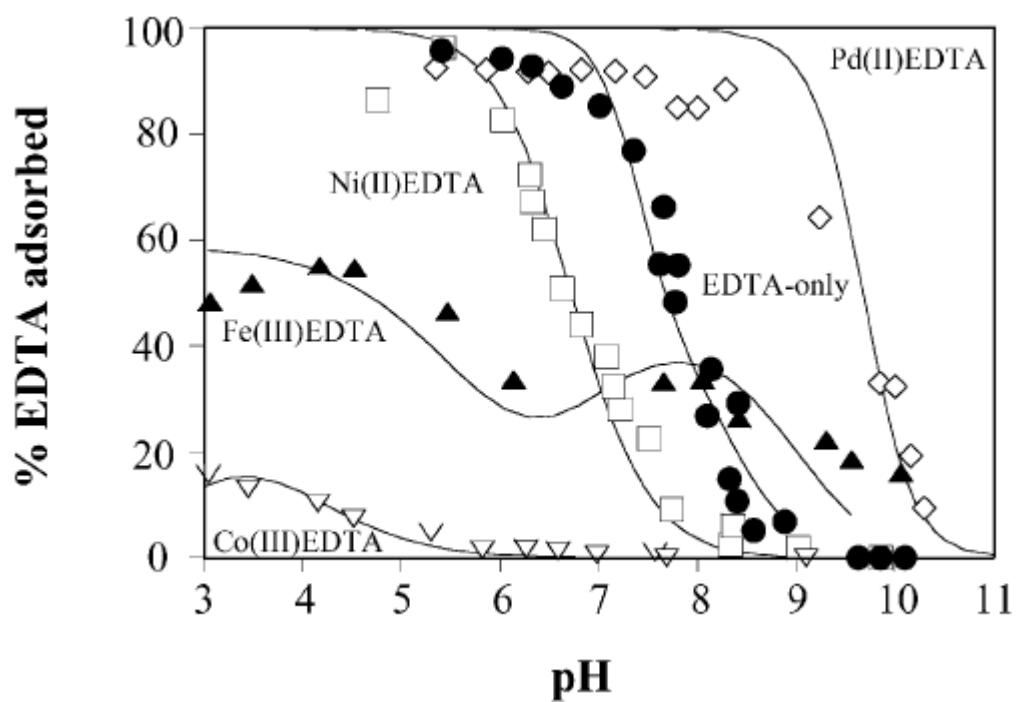


またキレート錯体自体も鉱物表面で表面錯体を形成することで、移動特性が変化する (Figure 1-6)。式 1・9 に基づく表面錯体は、通常金属イオンと同様に高 pH で優勢な表面錯体である。一方で、式 1・10 による表面錯体は、キレートによる架橋を有する錯体であり、低 pH で優勢となる。Girvin *et al.* は、Co(II)-EDTA 錯体と Co(III)-EDTA 錯体の  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面への吸着を調べ、5 座配位である Co(II)錯体が 6 座配位の Co(III)錯体よりも顕著に強く吸着することを見出している。錯生成に用いられなかった残余のカルボキシル基が表面錯体の形成に利用されたためと推察している[53]。



このように鉱物表面でのキレート剤は、吸着に伴ってバルク溶液とは異なった相互作用を呈し、金属の移動性に大きく影響を与えている。

EDTA に代表されるアミノポリカルボン酸系のキレート剤は、環境浄化などの用途で高い有用性を秘めているが、光、化学、微生物分解性に乏しい[54]ため長期にわたり残留する恐れがある。キレート剤は、自然環境中で金属イオンの移動性を高めることで自然界の金属元素の動態に顕著な影響を及ぼすことが知られており[55]、環境保全の観点から欧州では既に難分解性のキレート剤の利用は制限されている[56]。近年では、分解性に乏しい合成キレート剤の代替としてアスパラギン酸系やグルタミン酸系の生分解性キレート剤[54, 57-61] (Figure 1-5) が注目されつつある。ただし生分解キレート剤は新規性の高い薬剤であり、錯生成定数などの基礎的な知見の拡充が望まれる。



**Figure 1-6:** The adsorption of a chelate is modified by the complexed metal ion. The graph shows adsorption of free EDTA and of different metal-EDTA complexes onto goethite as a function of pH.

The figure taken from *Figure 2* in Ref [51]

---

### 1・5・3：キレート剤の金属抽出薬剤としての利点

キレート剤が固相中の金属を溶解するメカニズムとして、(1) 僅かに水に溶解する金属塩であれば、バルク溶液中でのキレート錯体の形成により金属イオンが消費され、塩の溶解平衡が移動することで二次的な溶解が促進されることが挙げられる。また、(2) 金属酸化物などの表面にキレート剤、あるいはキレート錯体が表面吸着し、表面を構成する金属間の結合を弱めることで固相の溶解を促すことが考えられる。あるいは(3) キレート剤、もしくはキレート錯体が表面吸着し、表面置換や表面特性（静電的条件、表面積など）を変化させることで、物質の吸着を抑制する反応が考えられる。このようにキレート剤は、熱力学的な安定化作用によって金属イオンを溶存態として水溶液中で強力に保持する。キレート洗浄は、高温・高圧等の外部エネルギーが不要であり、また酸抽出剤とは異なり腐食性を持たないため汎用の反応槽を活用できる運用上のメリットがある。キレート洗浄では、薬剤分子は原理的に失われなため、固相抽出、電解精錬[62]、沈殿形成[63]などの手法を用いて金属をキレートから分離し、キレート剤を再利用に供することが可能と考えられる。

人類の経済発展に伴う大規模な資源開発は、資源の枯渇のみならず、その過程で有害物質の拡散や周辺の汚染をもたらす。廃棄物の再利用や資源の節約を通し、持続可能な社会の形成を推進していくことが人類にとって必須の命題である。重金属、レアメタルなどの金属元素を含む廃棄物のリサイクルに際しては、産業廃棄物に含まれる金属元素の分離技術が核となるが、環境安全性と経済合理性を高いレベルで満足することが強く望まれる。

キレート剤による金属塩の溶解は、幅広い pH 領域でかつ常温・常圧の温和な条件で進行するため[60]、低環境負荷の新規の金属除去・分離薬剤として廃棄物処理[60, 64-67]や汚染土壌の洗浄[57-59, 68, 69]などの用途に利用できる可能性がある[70]。キレート剤を金属抽出剤として用いる廃棄物中金属元素の分離は、穏和な条件下で高い金属分離能力を有することから、環境改善技術として有望である。

## **1・6：本研究の目的と本論文の構成**

### **1・6・1：本研究の目的と意義**

本研究では、持続可能な社会の形成を見据え、廃棄物の再利用に際して低エネルギー・低汚染の新規湿式金属分離技術を提案する。金属分離技術には、キレート剤による湿式抽出法（キレート洗浄）に注目した。また本研究では、キレート剤には生分解性キレート剤を採用し、金属に対する錯形成定数、金属抽出率の評価から金属抽出剤としての有用性を評価した。具体的には、3種類の固体廃棄物（製錬飛灰・鉍滓・汚染土壌）にキレート洗浄を適用し、それぞれの廃棄物に対して最適な金属分離プロセスを提案した。得られた知見は、キレート化合物を用いた洗浄技術に留まらず、固体中金属元素の化学的湿式分離の発展に貢献するものと期待される。

### **1・6・2：本論文の構成**

第1章では、本研究の背景に根ざす環境問題として、資源と廃棄物、そしてそれらによる環境汚染問題を取り上げた。また、これらの解決の一助となりうるキレート洗浄法について基礎的な事項を取り上げ、実際の廃棄物に対するキレート洗浄のプロセス化を目的とする旨を論じた。第2章では、新規性の高いキレート剤である生分解性キレート剤（HIDS, GLDA, MGDA）と、レアメタルイオンであるインジウムイオンの錯形成反応における基礎データを整備する目的のもと、電位差滴定を用いて錯生成定数を決定した。第3章は、レアメタルの一種であるインジウムを高濃度で含有する鉛製錬ダストにキレート洗浄を適用し、低環境負荷のもとでインジウムを回収する手法の開発を試みるとともに、キレート洗浄に関する基礎的な反応条件を検討した。第4章では、鋳物廃砂と呼ばれる鉍滓廃棄物を8種類のキレート剤によって洗浄処理し、鉛、亜鉛、スズなどの重金属の除去と有価金属である銅の回収を目的とした。ここでは、振盪・粉碎などの物理的エネルギーがキレート洗浄に及ぼす影響について検討した。第5章では、2011年の福島第一原子力発電所事故によって生じた放射性セシウム汚染土壌を対象にキレート剤による洗浄効果を調べた。特に、土壌中セシウムの化学

---

形態と洗浄の関係を詳細に調べ、キレート洗浄による効果的な洗浄条件の探索を行なった。

第6章では、本研究の総括を述べ、異なる3種類の廃棄物に対して行なったキレート洗浄の知見から洗浄による金属抽出のメカニズムについて論じる。

### 1・7: 第1章の参考文献

- [1] M. Yoneda, 同位体生態学でみた縄文時代人と現代人(同位体の化学), *化学と教育*, **61** (2013) 358-361.
- [2] K. Oikawa, M. Kitano, M. Kubota, K. Kawata, 環境と生命, 三共出版, Tokyo, Japan, 2004.
- [3] M. Taga, T. Nasu, 地球の化学と環境, 2 ed., 三共出版, Tokyo, Japan, 1998.
- [4] M. Aihara, Y. Nonaka, K. Sato, H. Muraishi, 人と環境—循環型社会をめざして, 三共出版, Tokyo, Japan, 2002.
- [5] 地球環境研究会, 地球環境キーワード事典, 5 ed., 中央法規出版, Tokyo, Japan, 2008.
- [6] A. Valero, A. Valero, Physical Geonomics: Combining the Exergy and Hubbert Peak Analysis for Predicting Mineral Resources Depletion, *Resources, Conservation and Recycling*, **54** (2010) 1074-1083.
- [7] 東北大学金属材料研究所, 金属材料の最前線: 近未来を拓くキー・テクノロジー, 講談社, Tokyo, Japan, 2009.
- [8] S.B. Castor, Rare Earth Deposits of North America, *Resource Geology*, **58** (2008) 337-347.
- [9] I. Hori, Can We Coexist with Nature? – Philosophical Reflections on "Princess Mononoke", *総合政策研究*, **28** (2008) 99-107.
- [10] D. Butler, Radioactivity Spreads in Japan, *Nature*, **471** (2011) 555-556.
- [11] D. Cyranoski, G. Brumfiel, Fukushima Impact is Still Hazy, *Nature*, **477** (2011) 139-140.
- [12] Japan MOE, 21世紀社会の環境政策に与えられた課題とその基本戦略, in: Environmental White Paper, Ministry of the Environment Government of Japan, Tokyo, Japan, 2001.



- [13] J.K. Pradhan, S. Kumar, Informal E-Waste Recycling: Environmental Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Mandoli Industrial Area, Delhi, India, *Environmental Science and Pollution Research*, **21** (2014) 7913-7928.
- [14] W.T. Zhao, L. Ding, X.W. Gu, J. Luo, Y.L. Liu, L. Guo, Y. Shi, T. Huang, S.G. Cheng, Levels and Ecological Risk Assessment of Metals in Soils from a Typical E-Waste Recycling Region in Southeast China, *Ecotoxicology*, **24** (2015) 1947-1960.
- [15] Japan MOE, Law for the Control of Export, Import and Others of Specified Hazardous Wastes and Other Wastes, Law No. 108, in: Ministry of the Environment Government of Japan (Ed.), Tokyo, Japan, 1992.
- [16] L. Zhou, Z.M. Xu, Response to Waste Electrical and Electronic Equipments in China: Legislation, Recycling System, and Advanced Integrated Process, *Environmental Science & Technology*, **46** (2012) 4713-4724.
- [17] T. Nakamura, レアメタルのマテリアルフローと社会ストック, レアメタルの社会リザーブの意味, in: T. Nakamura, K. Halada (Eds.) *レアメタルの代替材料とリサイクル*, シーエムシー出版, Osaka, Japan, 2008, pp. 237-242.
- [18] Japan MOE, 産業廃棄物の排出及び処理状況等(平成24年度実績について(お知らせ)), Ministry of the Environment Government of Japan, Tokyo, Japan, 2014.
- [19] 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部, 平成23年度 廃棄物の広域移動対策検討調査及び廃棄物等循環利用量実態調査報告書(廃棄物等循環利用量実態調査編), in: Ministry of the Environment Government of Japan (Ed.), Ministry of the Environment Government of Japan, Tokyo, Japan, 2012.
- [20] R.S. Dungan, N.H. Dees, The Characterization of Total and Leachable Metals in Foundry Molding Sands, *Journal of Environmental Management*, **90** (2009) 539-548.
- [21] R. Siddique, G. Kaur, A. Rajor, Waste Foundry Sand and Its Leachate Characteristics, *Resources Conservation and Recycling*, **54** (2010) 1027-1036.
- [22] R.W. Peters, Chelant Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils, *Journal of*

- 
- Hazardous Materials*, **66** (1999) 151-210.
- [23] R. Ciccu, M. Ghiani, A. Serici, S. Fadda, R. Peretti, A. Zucca, Heavy Metal Immobilization in the Mining-Contaminated Soils Using Various Industrial Wastes, *Minerals Engineering*, **16** (2003) 187-192.
- [24] J.F. Paulino, N.G. Busnardo, J.C. Afonso, Recovery of Valuable Elements from Spent Li-Batteries, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2008) 843-849.
- [25] S. Nakamura, レアメタル資源争奪戦, 日刊工業新聞, Tokyo, Japan, 2007.
- [26] T. Okabe, レアメタルの実情と日本の課題, *工業材料*, **55** (2007) 18-25.
- [27] H. Hatayama, K. Tahara, Criticality Assessment of Metals for Japan's Resource Strategy, *Materials Transactions*, **56** (2015) 229-235.
- [28] Heavy Metal, in: R. Tamamushi, Y. Inoue, Y. Umezawa, M. Odani, K. Suzuki, K. Mudai (Eds.) エッセンシャル化学事典, 東京化学同仁, Tokyo, Japan, 1999, pp. 684.
- [29] H. Ohba, 環境問題と世界史, 公害対策技術同友会, Tokyo, Japan, 1979.
- [30] R. Nakagawa, 環境土壌中の残留水銀の形態および動態, *地球環境*, **13** (2008) 245-252.
- [31] A. Hata, The Social History of the Itai-Itai Disease(Special Issue 1: Viewpoints on the Environmental Destruction), *環境社会学研究*, (2000) 39-54.
- [32] Japan MOE, Environment Agency Notification No. 46, in: Ministry Of the Environment (Ed.), Tokyo, Japan, 1991.
- [33] Japan MOE, Environmental Agency Notification No. 10, in: Ministry Of the Environment (Ed.), Tokyo, Japan, 1997.
- [34] Japan MOE, Soil Pollution Prevention Law of Agricultural Land, Law No. 139, in: Ministry Of the Environment (Ed.), Tokyo, Japan, 1970.
- [35] Japan MOE, Basic Environment Law, Law No. 91, in: Ministry Of the Environment (Ed.), Tokyo, Japan, 1993.
- [36] L.L. Cook, R.S. Inouye, T.P. McGonigle, G.J. White, The Distribution of Stable Cesium in Soils and Plants of the Eastern Snake River Plain in Southern Idaho, *Journal of Arid*

- Environments*, **69** (2007) 40-64.
- [37] H. Tsukada, H. Hasegawa, Soil-to-Plant Transfer of Cs-137 and Other Essential and Trace Elements in Cabbage Plants, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **252** (2002) 219-224.
- [38] H. Tsukada, H. Hasegawa, S. Hisamatsu, S. Yamasaki, Transfer of Cs-137 and Stable Cs from Paddy Soil to Polished Rice in Aomori, Japan, *Journal of Environmental Radioactivity*, **59** (2002) 351-363.
- [39] H. Tsukada, H. Shibata, H. Sugiyama, Transfer of Radiocaesium and Stable Caesium from Substrata to Mushrooms in a Pine Forest in Rokkasho-Mura, Aomori, Japan, *Journal of Environmental Radioactivity*, **39** (1998) 149-160.
- [40] H. Tsukada, A. Takeda, S. Hisamatsu, J. Inaba, Concentration and Specific Activity of Fallout Cs-137 in Extracted and Particle-Size Fractions of Cultivated Soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, **99** (2008) 875-881.
- [41] P. Varskog, R. Naeumann, E. Steinnes, Mobility and Plant Availability of Radioactive Cs in Natural Soil in Relation to Stable Cs, Other Alkali Elements and Soil Fertility, *Journal of Environmental Radioactivity*, **22** (1994) 43-53.
- [42] P.J. White, M.R. Broadley, Mechanisms of Caesium Uptake by Plants, *New Phytologist*, **147** (2000) 241-256.
- [43] Japan MOE, 廃棄物等の発生、循環的な利用及び処分の現状, Environmental White Paper, Ministry of the Environment Government of Japan, Toyko, Japan, 2015.
- [44] G.D. Christian, Analytical Chemistry, 5 ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2004.
- [45] G. Schwarzenbach, Der Chelateffekt, *Helvetica Chimica Acta*, **35** (1952) 2344-2359.
- [46] F.A. Cotton, F.E. Harris, The Thermodynamics of Chelate Formation. II. A Monte Carlo Study of the Distribution of Configuration in Short Chains, *The Journal of Physical Chemistry*, **60** (1956) 1451-1454.

- 
- [47] M.J. Carter, J.K. Beattie, Kinetic Chelate Effect. Chelation of Ethylenediamine on Platinum(II), *Inorganic Chemistry*, **9** (1970) 1233-1238.
- [48] H. Ohtaki, 錯形成反応の熱力学, in: M. Ishibashi (Ed.) 錯形成反応, 丸善, Tokyo, Japan, 1974, pp. 531.
- [49] G. Schwarzenbach, Nouvelles Methodes De Dosage De Certains Cations Metalliques, *Helvetica Chimica Acta*, **29** (1946) 1338-1338.
- [50] A. Manaka, H. Sawai, M. Tafu, T. Toshima, Y. Serikawa, T. Chohji, A Simple Preprocessing Method Using Ion Exchange Resins for the Analysis of Fluoride Content in Gypsum, *Journal of Ecotechnology Research*, **16** (2011) 47-50.
- [51] B. Nowack, Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents, *Environmental Science and Technology*, **36** (2002) 4009-4016.
- [52] J.A. Davis, J.O. Leckie, Effect of Adsorbed Complexing Ligands on Trace Metal Uptake by Hydrous Oxides, *Environmental Science & Technology*, **12** (1978) 1309-1315.
- [53] D.C. Girvin, P.L. Gassman, H. Bolton, Adsorption of Aqueous Cobalt Ethylenediaminetetraacetate by Delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Soil Science Society of America Journal*, **57** (1993) 47-57.
- [54] T. Egli, Biodegradation of Metal-Complexing Aminopolycarboxylic Acids, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92** (2001) 89-97.
- [55] B. Nowack, Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents, *Environmental Science & Technology*, **36** (2002) 4009-4016.
- [56] O.J. Grundler, A.T.M. van der Steen, J. Wilmot, Overview of the European Risk Assessment on Edta, in: B. Nowack, J.M. VanBriesen (Eds.) *Biogeochemistry of Chelating Agents*, American Chemical Society, Washington, DC, 2005, pp. 336-347.
- [57] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, H. Sawai, S. Mizutani, T. Maki, H. Hasegawa, Effect of Extraction Variables on the Biodegradable Chelant-Assisted Removal of Toxic Metals from Artificially Contaminated European Reference Soils, *Water Air and Soil Pollution*, **224** (2013).

- [58] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, H. Sawai, T. Maki, H. Hasegawa, Remediation of Toxic Metal Contaminated Soil by Washing with Biodegradable Aminopolycarboxylate Chelants, *Chemosphere*, **87** (2012) 1161-1170.
- [59] D. Lestan, C.L. Luo, X.D. Li, The Use of Chelating Agents in the Remediation of Metal-Contaminated Soils: A Review, *Environmental Pollution*, **153** (2008) 3-13.
- [60] H. Sawai, I.M.M. Rahman, Y. Tsukagoshi, T. Wakabayashi, T. Maki, S. Mizutani, H. Hasegawa, Selective Recovery of Indium from Lead-Smelting Dust, *Chemical Engineering Journal*, **277** (2015) 219-228.
- [61] I.S.S. Pinto, I.F.F. Neto, H.M.V.M. Soares, Biodegradable Chelating Agents for Industrial, Domestic, and Agricultural Applications-a Review, *Environmental Science and Pollution Research*, **21** (2014) 11893-11906.
- [62] M. Pocięcha, D. Kastelec, D. Lestan, Electrochemical Edta Recycling after Soil Washing of Pb, Zn and Cd Contaminated Soil, *Journal of Hazardous Materials*, **192** (2011) 714-721.
- [63] C.S. Kim, S.K. Ong, Recycling of Lead-Contaminated Edta Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, **69** (1999) 273-286.
- [64] I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, H. Sawai, M. Ogino, Y. Furusho, S. Mizutani, H. Hasegawa, Chelant-Assisted Depollution of Metal-Contaminated Fe-Coated Sands and Subsequent Recovery of the Chemicals Using Solid-Phase Extraction Systems, *Water Air and Soil Pollution*, **226** (2015).
- [65] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Umehara, H. Sawai, T. Maki, Y. Furusho, S. Mizutani, Selective Recovery of Indium from the Etching Waste Solution of the Flat-Panel Display Fabrication Process, *Microchemical Journal*, **110** (2013) 133-139.
- [66] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Recovery of Indium from End-of-Life Liquid-Crystal Display Panels Using Aminopolycarboxylate Chelants with the Aid of Mechanochemical Treatment, *Microchemical Journal*, **106** (2013) 289-294.

- 
- [67] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Chelant-Induced Reclamation of Indium from the Spent Liquid Crystal Display Panels with the Aid of Microwave Irradiation, *Journal of Hazardous materials*, **254** (2013) 10-17.
- [68] G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafleche, Soil Washing for Metal Removal: A Review of Physical/Chemical Technologies and Field Applications, *Journal of Hazardous Materials*, **152** (2008) 1-31.
- [69] A. Poletini, R. Pomi, E. Rolle, D. Ceremigna, L. De Propris, M. Gabellini, A. Tornato, A Kinetic Study of Chelant-Assisted Remediation of Contaminated Dredged Sediment, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (2006) 1458-1465.
- [70] M. Conway, S. Holoman, L. Jones, R. Leenhouts, G. Williamson, Selecting and Using Chelating Agents, *Chemical Engineering*, **106** (1999) 86-90.



---

## 第2章：電位差滴定による生分解性

### キレート剤-インジウムイオンの錯生成定数の決定

*Chapter 2: Determination of stability constant of biodegradable chelate and indium ion by potentiometric titration*

---

#### 2-1: 緒言

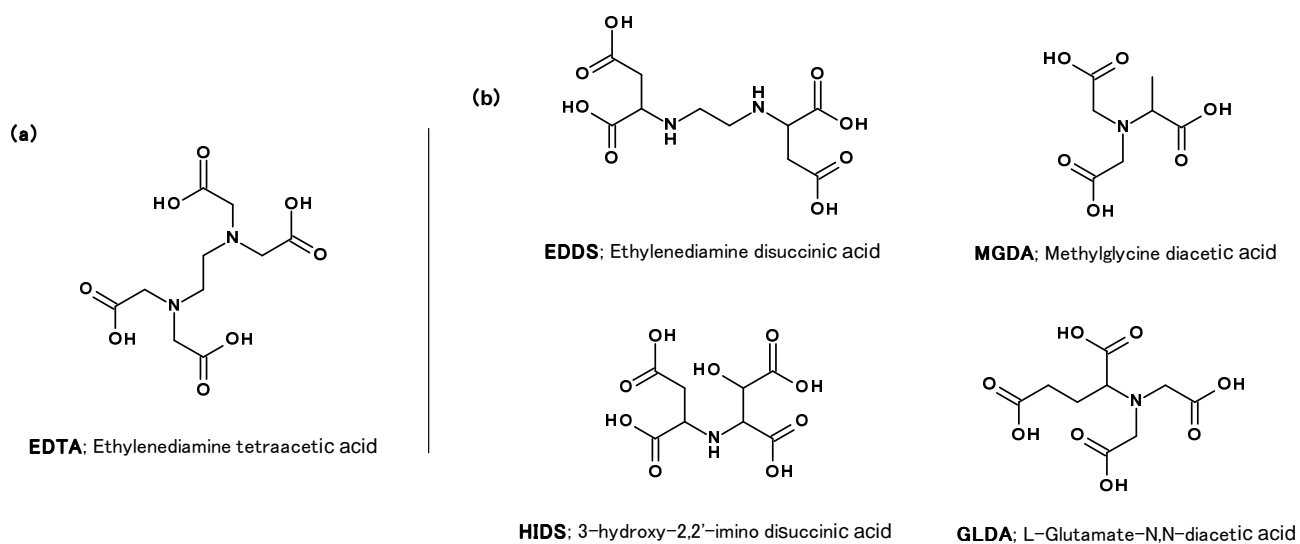
エチレンジアミン四酢酸 (Ethylenediamine tetra acetic acid: EDTA) に代表されるアミノポリカルボン酸系キレート剤 (e.g., [Figure 2-1a](#)) は、安定な水溶性金属錯体を形成することで金属塩の溶解度を増加させる働きをもつ[1]ため、廃棄物処理[1-5]や汚染土壌の洗浄[6-9]などの金属抽出剤として注目が集まっている[12]。EDTA などの合成キレート剤は、安価で錯生成能に優れ、有用な金属抽出剤である一方で、周辺環境へ逸散した場合[13, 14]には光、化学、微生物分解性に乏しい[15]ため長期にわたり残留する。キレート剤は、自然環境中で金属イオンの移動性を高めることで自然界の金属元素の動態に顕著な影響を及ぼすことが知られており[16]、環境保全の観点から欧州では既に難分解性のキレート剤の利用は倦厭・制限される傾向にある[17]。そのため近年では、分解性に乏しい合成キレート剤の代替としてアスパラギン酸系やグルタミン酸系の生分解性キレート剤 (e.g., [Figure 2-1b](#)) が研究者の関心を集め[6, 18, 19]、その錯生成挙動を中心に新たな応用可能性の探索が活発に進められている[20, 21]。

レアメタルの一種であるインジウム (In) は、透明電極材料に必須のインジウム-スズ酸化物[22]として大きな需要があるが、資源量が少なくかつ生産地域が偏在しているため、未利用資源や廃棄物からリサイクルすることが求められている[1]。インジウムは、周期律表 13 族に属し、アルミニウム、ガリウムと同様に+III の酸化数[23]をとる。水溶液中のインジウムは、中性付近で  $K_{sp} = 10^{-36.9}$ [10]の水酸化物  $\text{In}(\text{OH})_3$  として大部分が沈殿するが、その他は pH に応じて  $\text{In}^{3+}$  ( $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) から  $\text{In}(\text{OH})_n^{-(n-3)}$  ( $n = 1\sim 4$ ) の形態をとる。またインジウムイオン



は、硬い酸[24]に属するため硬い塩基である塩化物イオン、フッ化物イオン、酸素ドナーを持つ配位子と強く錯形成する傾向[23]がある。非鉄金属の製錬残渣などの固体からインジウムを分離する際は、硫酸などの腐食性の高い強酸が汎用されており[1, 25]、環境親和性の観点から穏和な抽出剤を用いたプロセスが望まれる。金属抽出剤としての生分解性キレート剤は腐食性が低く環境汚染リスクが小さいことから、廃棄物や汚染土壌の浄化に留まらず都市鉱山に含まれるインジウムなどのレアメタル類の抽出分離[1, 4, 5]に好適である。しかしながら、新規性の高い薬剤である生分解性キレート剤と金属イオンの錯形成に関する基礎データは未だコモンメタルや有害金属に限定的[26]である。生分解性キレート剤の資源回収技術への利用を見据え、インジウムを含むレアメタルや貴金属イオンとの錯生成挙動データを整備することが強く望まれる。

配位子と金属イオンの錯生成定数を測定する方法は、吸光度測定法、ポーラログラフ法、電導度測定法、溶解度測定法、液-液分配法、反応速度を利用した方法、電位差滴定法などが知られている[27]。電位差滴定法は、溶液中のイオンと可逆的に電子を交換する電極や交換膜 (e.g., 水素イオンに対するガラス電極) を用いて、電極-参照電極間の電位差から対象のイオン活量 (ひいては、濃度) を求め、それに基づいて溶液中の錯形成反応を定量的に解析する手法である。キレート剤などの配位子は、通常は弱酸として解離可能なプロトンを有しており、金属イオンを添加すると置き換えられたプロトンの放出が起こる。配位子の酸解離に関して予め知見があれば、この時放出されたプロトン量を基にして間接的に金属と配位子の結合定数 (すなわち、錯生成定数) を求めることが可能である[28]。古典的には、配位子に対するプロトン ( $\bar{n}_H$ ) や金属に対する配位子の平均結合数 ( $\bar{n}_L$ ) とプロトン濃度の相関から酸解離定数や平衡定数を求めていたが、近年では電子計算機 (コンピュータ) の普及によって、電位差滴定と数値計算に基づいて錯生成定数が導出されている。



**Figure 2-1:** Chemical structure of (a) synthesized- and (b) biodegradable-chelate agents.

例えば P. Gans *et al.*によって開発されたコンピュータプログラム HYPERQUAD[29]は、酸塩基滴定の各観測点において系の金属、配位子、水素（水酸化物）イオンのマスバランス方程式を Newton-Raphson 法を用いて解き、最小二乗法による計算値  $\text{pH}(\text{calc.})$ と実験値  $\text{pH}(\text{obs.})$ の滴定曲線におけるフィッティングから最も微小な計算残差を与えた解を平衡定数の最適解として導出する[29, 30]。電位差滴定-数値計算による錯生成定数の決定は、比較的簡便かつ不定形の腐植様物質などを含む広範な系を対象に利用できることから多くの応用が期待できる。

本章では、廃棄物中インジウム回収技術開発の基礎データとして、新規性の高い薬剤である生分解性キレート剤（2-ヒドロキシ-3,3'-イミノニコハク酸：HIDS，メチルグリシン二酢酸：MGDA，L-グルタミン酸-N,N-二酢酸：GLDA）とインジウムイオンの錯生成定数を決定した。錯生成定数の決定には、自動滴定装置とガラス電極を用いた電位差滴定法を用い、データ処理には Protonic software 社の GLEE[31]（ガラス電極校正プログラム）、HYPERQUAD 2008（滴定曲線解析プログラム）、HySS 2009[32]（化学平衡解析プログラム）を用いた。

## 2・2：実験方法

### 2・2・1：試料・試薬

すべての試薬は特級以上の純度のものを特に精製せずに用いた。エチレンジアミン四酢酸（EDTA；関東化学，東京，日本）；3-ヒドロキシ-2,2'-イミノニコハク酸（HIDS；日本触媒，大阪，日本）；エチレンジアミンニコハク酸（EDDS；中部キレスト，大阪，日本），L-グルタミン酸-N,N-二酢酸（GLDA；東京化成，東京，日本），メチルグリシン二酢酸（MGDA；BASF, Rhineland-Palatinate, Germany）をキレート剤として用いた。塩酸（HCl），硝酸（HNO<sub>3</sub>）は，関東化学製の有害金属分析用のものを用いた。滴定剤には，水酸化カリウム（KOH；関東化学）を純水に溶解させたものを用い，濃度標定には JIS K8005 に従い調製したフタル酸水素カリウム水溶液を用いた。インジウムイオンには，関東化学製原子吸光分析用 In<sup>3+</sup>標準溶液（1000 mg/L，5 % HNO<sub>3</sub>バックグラウンド）を用いた。イオン強度調整剤には，関東化

---

学製の塩化カリウム (KCl), 硝酸カリウム (KNO<sub>3</sub>) を用いた。すべての試薬の調製には, Arium Pro UV により精製された超純水 (比抵抗率 > 18.2 MΩ cm) を用いた。

### 2・2・2: 実験器具・設備

試薬溶液の保管に, 低密度ポリエチレン製試薬瓶 (Nalge Nunc, Rochester, NY, USA) を用いた。溶液の分取にニチリョー (東京, 日本) 製のマイクロピペットとチップを用いた。実験器具は, 使用前にそれぞれ 24 h アルカリ洗浄液 (Scat 20X-PF; ナカライテスク, 大阪, 日本) と 3M HCl に 24 h 浸漬し, 超純水で濯いだものを乾燥させて用いた。

### 2・2・3: 電位差滴定装置の構成

電位差滴定では, 自動滴定装置 (AT-610; 京都電子工業, 京都, 日本) とガラス電極 (京都電子工業, 京都, 日本) を用いた。恒温水循環装置と恒温槽 (アズワン, 大阪, 日本) により温度制御された水浴上に試料溶液を満たしたポリエチレン製ビーカーを配置し, パラフィルム (Bemis Company, Inc., Chicago, IL, USA) で覆いを施した。覆いを穿孔し, ガラス電極, 温度センサ, ビュレットノズル, 窒素ガスパージ用チューブを溶液に挿入した。窒素ガスパージ用チューブは窒素ガスボンベ (宇野酸素, 石川, 日本) と接続し, 滴定中のガス流量は 0.1 L/min に設定した。滴定剤は, 自動滴定装置の試薬瓶に充填し窒素ガスで空隙を満たした。また試薬瓶に窒素ガスを充填したガス捕集袋 (フッ化ビニル製, アズワン, 大阪, 日本) を接続した ([Figure 2-2](#))。

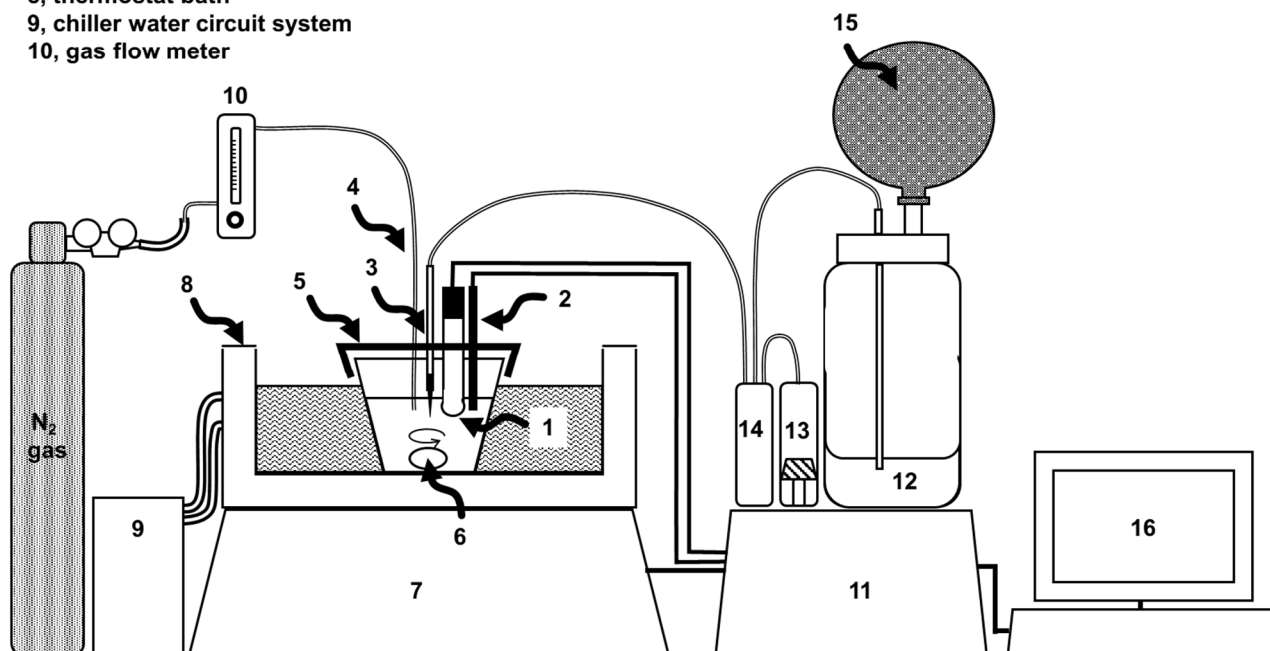
### 2・2・4: ガラス電極の校正

pH 3, 7, 9 である pH 標準溶液 (堀場製作所, 京都, 日本) を用いて予備的に 3 点校正したガラス電極を用い, 2・2・3 の装置構成のもとでイオン強度  $I=0.1$  に調製した溶液 50 mL (1.0 M イオン強度調整剤 5 mL, 0.1 M 酸水溶液 2 mL, 純水 43 mL, [Table 2-1](#)) に対して 0.02 mL/30 s の滴定間隔で 0.1 M KOH を 4 mL 滴下し, 滴定中の電位変化を記録した。得られた滴定量-電位データをガラス電極のパラメータ解析ソフトウェア GLEE (GLass Electrode Evaluation; Protonic Software, 2007) に入力し, グランプロット法により電極の標準電極電位  $E_0$  を得た。本項の校正は, 全ての滴定実験に際してそれぞれ実行した。

### 2・2・5：インジウムイオン-キレート剤水溶液の酸塩基滴定

インジウム-キレート錯体の生成定数を決定するために、前項 2・2・4 の校正操作を予め行ったガラス電極を用いて、2・2・3 の装置校正のもとでインジウム-キレート剤溶液の酸塩基滴定を行なった。このときインジウムイオン ( $\text{In}^{3+}$ ) 0.0125 mmol とキレート剤 0.01275 mmol を含み、イオン強度  $I=0.1$  に調製された溶液 50 mL を滴定溶液 (Table 2-2) とした。なお滴定溶液は、水酸化カリウム水溶液を用いて  $\text{pH} = 2.0\sim 2.5$  に調製した。試薬びん内の 0.1 M KOH は 0.02 mL/120 s の滴定間隔で滴下し、滴定中の電位変化を記録した。得られた滴定量-電位データと前項 2・2・4 で得られた電極の標準電極電位  $E_0$  とその標準偏差、グラン関数の傾きを解析ソフトウェア HYPERQUAD 2008 (Protonic Software, 2008)に入力し、滴定量-pH 曲線 (滴定曲線) の実験値を得た。また水のイオン積、インジウムの加水分解定数 (Table 2-3), キレート剤の酸解離定数 (Table 2-4) を HYPERQUAD 2008 に入力し、滴定曲線の理論値を計算した。インジウム-キレート剤の錯生成定数は未知数に設定したうえで、ニュートン-ラプソン解法、最小二乗法を用いて滴定曲線の実験値  $\text{pH}(\text{obs})$  と理論値  $\text{pH}(\text{calc})$  の残差を最小とする解を数値計算から繰返し求め、確からしい解を得た。得られたインジウムイオン-生分解性キレート剤錯体の生成定数を平衡計算プログラム (HySS2009; Protonic software, 2009) を用いて処理し、 $\text{pH}$  に対する条件平衡定数 ( $\log \beta_{\text{mL}}$ ) および溶液中でのスペシエーション解析に用いた。

- |                                 |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1, glass electrode              | 11, titration controlling unit      |
| 2, temperature sensor           | 12, reagent bottle (basic solution) |
| 3, burette nozzle               | 13, burette                         |
| 4, N <sub>2</sub> gas tube      | 14, burette injection changer       |
| 5, lid(parafilm)                | 15, gas collector (balloon)         |
| 6, magnetic stirrer tip         | 16, controlling interface           |
| 7, magnetic stirrer             |                                     |
| 8, thermostat bath              |                                     |
| 9, chiller water circuit system |                                     |
| 10, gas flow meter              |                                     |



**Figure 2-2:** Potentiometric titration equipment set-up

**Table 2-1** : Preparing of calibration solution

Solution	Volume [mL]
0.1 M HCl	2.000
1.0 M Electrolyte <sup>a</sup>	5.000
Purified water	43.000
Total	50.000

<sup>a</sup> Potassium chloride(KCl) or Potassium nitrate (KNO<sub>3</sub>) was selected as electrolyte.

---

**Table 2-2 :** Preparing of titration sample solution

Solution	Volume <sup>a</sup> [mL]	Volume <sup>b</sup> [mL]
8.754 mM In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.429	1.429
10 mM Chelate	1.275	1.275
0.1 M KOH	0.857	0.857
1.0 M Electrolyte <sup>ca</sup>	5.000	25.000
Purified water	41.439	21.439
Total	50.000	50.000

<sup>a</sup>In the case of 0.1 M electrolyte condition, <sup>b</sup>In the case of 0.5 M electrolyte condition, <sup>c</sup>Potassium chloride(KCl) or Potassium nitrate (KNO<sub>3</sub>) was selected as electrolyte.



**Table 2-3:** Equilibrium constants on water and indium ion in aqueous media [10]

Chemical reaction	Equation	$\log \beta_{\text{In}(\text{OH})_n^{-(n-3)}}$	
		$I = 0.1 \text{ M}$	$I = 0.5 \text{ M}$
$\text{In}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{InOH}^{2+}$	$\beta = \frac{[\text{InOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{In}^{3+}]}$	-4.3	-3.9
$\text{In}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_2^+$	$\beta = \frac{[\text{In}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{In}^{3+}]}$	-8.33	-7.94
$\text{In}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_3$	$\beta = \frac{[\text{In}(\text{OH})_3][\text{H}^+]^3}{[\text{In}^{3+}]}$	-12.93	-12.82
$\text{In}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_4^-$	$\beta = \frac{[\text{In}(\text{OH})_4^-][\text{H}^+]^4}{[\text{In}^{3+}]}$	-22.38	-22.02
Chemical reaction	Equation	$\log K_w$	
		$I = 0.1 \text{ M}$	$I = 0.5 \text{ M}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$	-13.79 <sup>a</sup>	-13.72 <sup>a</sup>
		-13.778 <sup>b</sup>	-13.73 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Electrolyte: KCl, <sup>b</sup>Electrolyte: KNO<sub>3</sub>

**Table 2-4:** Protonation constants of chelates

<b>EDTA[11] Protonation reaction</b>	<b>Equation</b>	<b>log <math>\beta_{LH_n}</math></b>
$\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDTAH}^{3-}$	$\beta = \frac{[\text{EDTAH}^{3-}]}{[\text{EDTA}^{4-}][\text{H}^+]}$	9.52
$\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDTAH}_2^{2-}$	$\beta = \frac{[\text{EDTAH}_2^{2-}]}{[\text{EDTA}^{4-}][\text{H}^+]^2}$	15.65
$\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDTAH}_3^{-}$	$\beta = \frac{[\text{EDTAH}_3^{-}]}{[\text{EDTA}^{4-}][\text{H}^+]^3}$	18.34
$\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDTAH}_4$	$\beta = \frac{[\text{EDTAH}_4]}{[\text{EDTA}^{4-}][\text{H}^+]^4}$	20.34
<b>EDDS[11, 14] Protonation reaction</b>	<b>Equation</b>	<b>log <math>\beta_{LH_n}</math></b>
$\text{EDDS}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDDSH}^{3-}$	$\beta = \frac{[\text{EDDSH}^{3-}]}{[\text{EDDS}^{4-}][\text{H}^+]}$	10.1
$\text{EDDS}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDDSH}_2^{2-}$	$\beta = \frac{[\text{EDDSH}_2^{2-}]}{[\text{EDDS}^{4-}][\text{H}^+]^2}$	17.0
$\text{EDDS}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDDSH}_3^{-}$	$\beta = \frac{[\text{EDDSH}_3^{-}]}{[\text{EDDS}^{4-}][\text{H}^+]^3}$	20.8
$\text{EDDS}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EDDSH}_4$	$\beta = \frac{[\text{EDDSH}_4]}{[\text{EDDS}^{4-}][\text{H}^+]^4}$	23.9
<b>HIDS[33] Protonation reaction</b>	<b>Equation</b>	<b>log <math>\beta_{LH_n}</math></b>
$\text{HIDS}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HIDSH}^{3-}$	$\beta = \frac{[\text{HIDSH}^{3-}]}{[\text{HIDS}^{4-}][\text{H}^+]}$	9.61
$\text{HIDS}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HIDSH}_2^{2-}$	$\beta = \frac{[\text{HIDSH}_2^{2-}]}{[\text{HIDS}^{4-}][\text{H}^+]^2}$	13.68
$\text{HIDS}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HIDSH}_3^{-}$	$\beta = \frac{[\text{HIDSH}_3^{-}]}{[\text{HIDS}^{4-}][\text{H}^+]^3}$	16.76
$\text{HIDS}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HIDSH}_4$	$\beta = \frac{[\text{HIDSH}_4]}{[\text{HIDS}^{4-}][\text{H}^+]^4}$	18.9

**Table 2-4(Continuous):**

<b>MGDA[26] Protonation reaction</b>	<b>Equation</b>	<b>log <math>\beta_{LH_n}</math></b>
$MGDA^{3-} + H^+ \rightleftharpoons MGDAH^{2-}$	$\beta = \frac{[MGDAH^{2-}]}{[MGDA^{3-}][H^+]}$	10.43
$MGDA^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons MGDAH_2^{-}$	$\beta = \frac{[MGDAH_2^{-}]}{[MGDA^{3-}][H^+]^2}$	12.88
$MGDA^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons MGDAH_3$	$\beta = \frac{[MGDAH_3]}{[MGDA^{3-}][H^+]^3}$	14.38
<b>GLDA[33] Protonation reaction</b>	<b>Equation</b>	<b>log <math>\beta_{LH_n}</math></b>
$GLDA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons GLDAH^{3-}$	$\beta = \frac{[GLDAH^{3-}]}{[GLDA^{4-}][H^+]}$	10.1
$GLDA^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons GLDAH_2^{2-}$	$\beta = \frac{[GLDAH_2^{2-}]}{[GLDA^{4-}][H^+]^2}$	17.0
$GLDA^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons GLDAH_3^{-}$	$\beta = \frac{[GLDAH_3^{-}]}{[GLDA^{4-}][H^+]^3}$	20.8
$GLDA^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons GLDAH_4$	$\beta = \frac{[GLDAH_4]}{[GLDA^{4-}][H^+]^4}$	23.9

## 2・3：結果及び考察

### 2・3・1：滴定条件の最適化

錯生成定数が既知であるインジウム-EDTA, EDDS 錯体を電位差滴定 ([Figure 2-3](#)) により求め、実験値の評価によって電位差滴定実験の最適化を行なった。

#### (1) 滴定間隔の影響

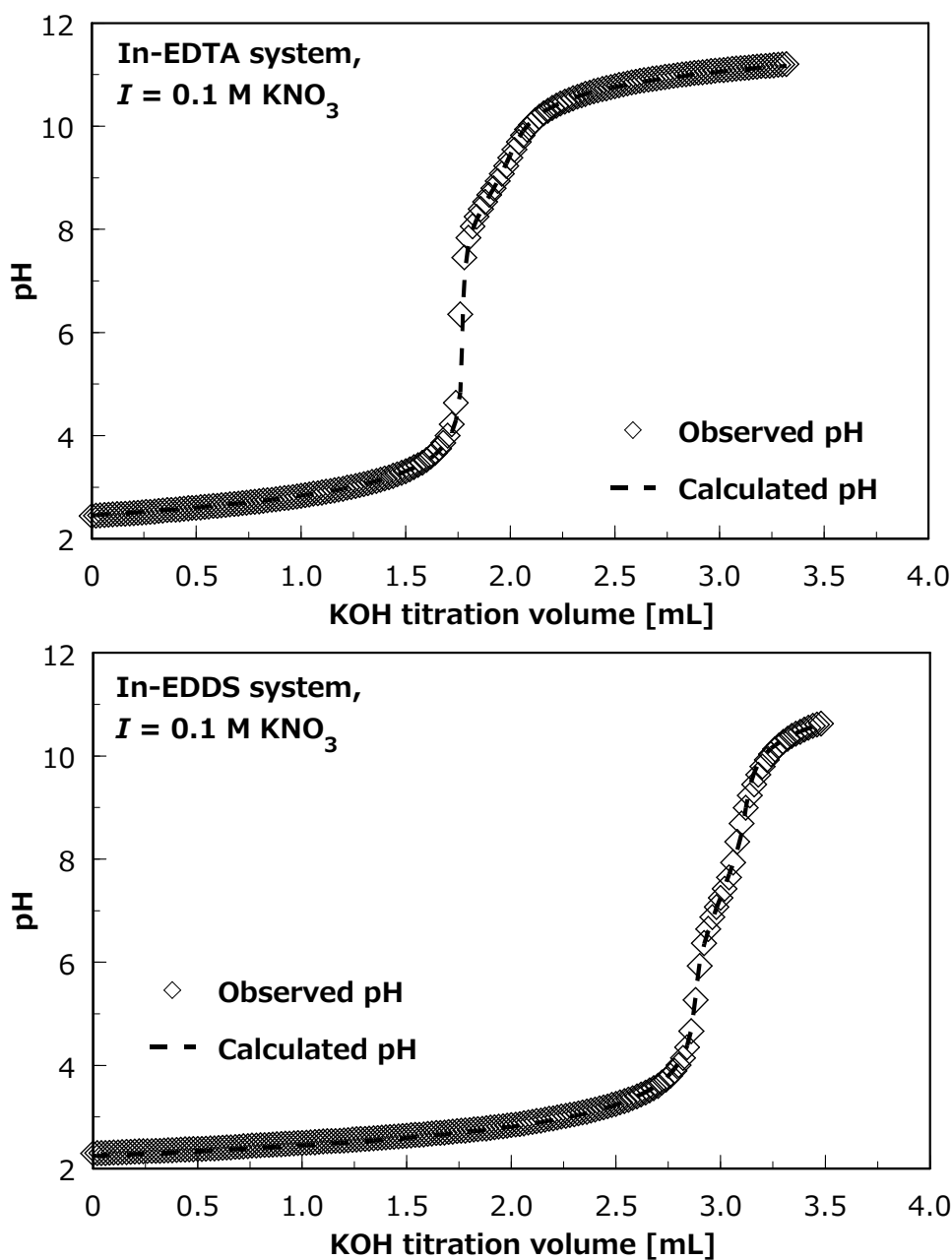
電極校正と滴定において、滴定間隔（間欠時間）を 60～180 s まで変化させたときの錯生成定数 ( $\log \beta_{\text{In-EDTA}^-}$ ) の計算値と HYPERQUAD 2008 上の計算誤差 (SD), 及び電極校正における校正誤差を [Figure 2-4](#) に示す。間欠時間 60 s では、錯生成定数の計算値は 30 と、既知の値である 24.95 から逸脱し、また数値計算の誤差 (SD) は 2 と大きな値を示した。滴定間隔が短いと In-EDTA 系化学平衡が平衡状態に至らず、正しい滴定曲線を得られなかったと考えられる。一方で間欠時間 > 120 s では、錯生成定数の計算誤差は < 0.1 と良好であったが、電極校正誤差が 0.06 mV (60 s) から 0.1 mV (150 s) と増加した。間欠時間が大きくなることで総滴定時間が長くなり、滴定溶液への炭酸ガスの混入がより進行したためと考えられる。上記から滴定間欠時間の最適条件を 120 s と定めた。

#### (2) イオン強度調整剤の影響

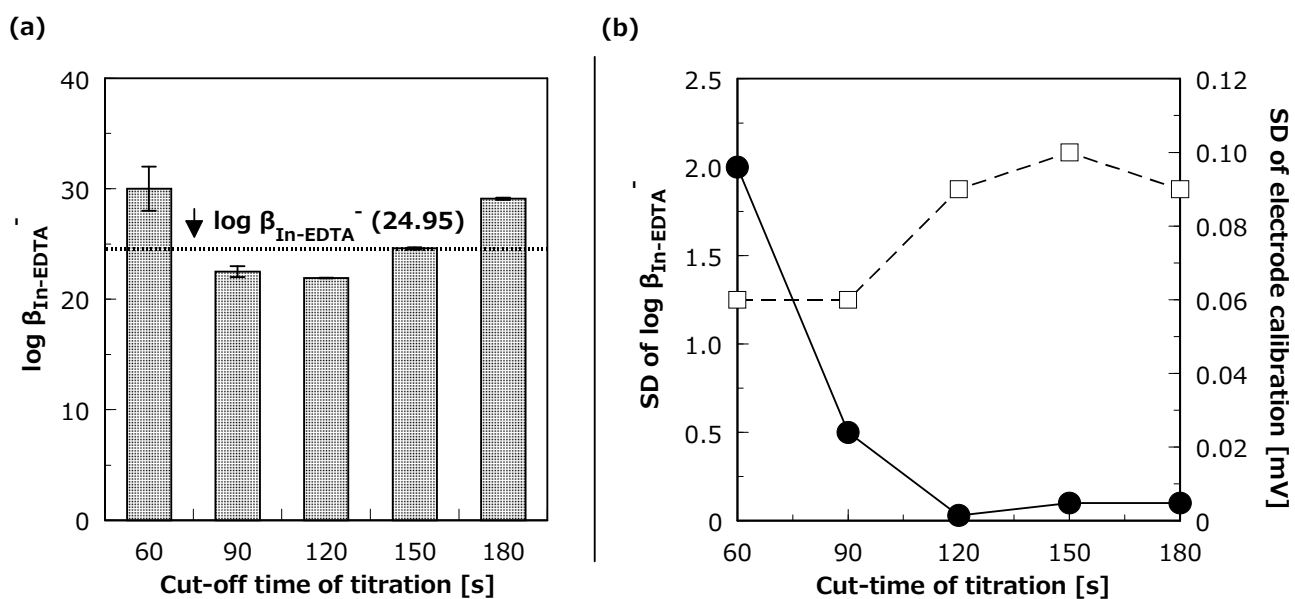
前項 2・2・5(1) の間欠時間の検討では、反応速度や炭酸ガス混入による系統誤差の最も少なくなる条件（間欠時間 120 s）での  $\log \beta_{\text{In-EDTA}^-}$  の計算値は 22.5 であり、既知の値である 24.95 を再現しなかった。一方で、イオン強度調整剤に用いた塩化カリウムによって、In-EDTA 系錯体に塩化物による影響[23]—例えば、EDTA との配位子置換 (2・1), In-EDTA-Cl 系錯体の生成(2・2)など—がもたらされた可能性がある。



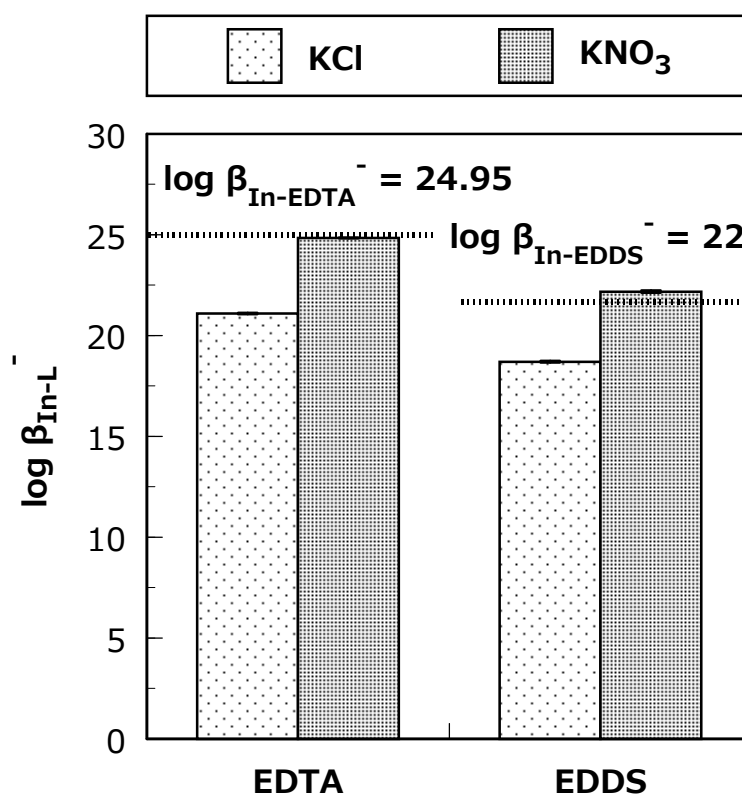
そこで、イオン強度調整剤に硝酸カリウムの利用を検討した ([Figure 2-5](#))。



**Figure 2-3:** Titration curve during potentiometric titration experiment for In-EDTA and In-EDDS system. Diamond plot indicates as observed pH; Broken line indicates calculated pH by HYPERQUAD 2008 program. Electrolyte: 0.1 M KNO<sub>3</sub>, Cut-off time of titration: 120 s.



**Figure 2-4:** (a) Effect of cut-off time of titration to calculated  $\log \beta_{\text{In-EDTA}}$  by HYPERQUAD 2008 program, (b) Effect of cut-off time of titration to calculation error (SD) of  $\log \beta_{\text{In-EDTA}}$  and calibration error of electrode in GLEE program. The value indicated in figure is literature value from [11]

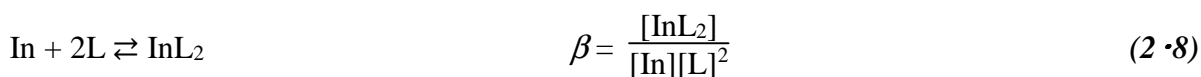
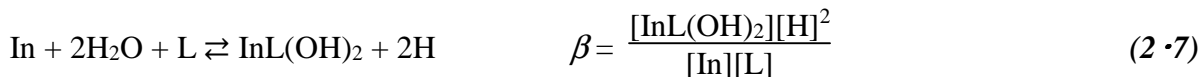
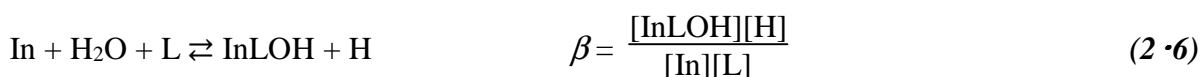
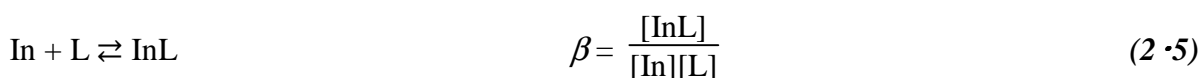
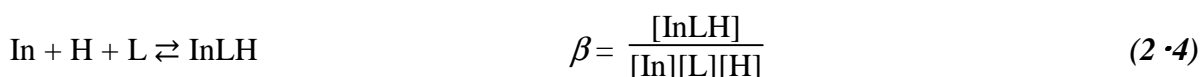
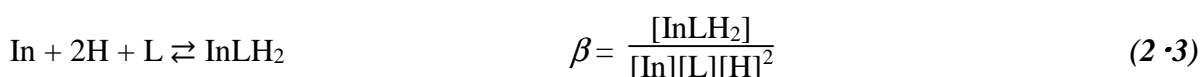


**Figure 2-5:** Effect of electrolyte to calculated  $\log \beta_{In-L}$  by HYPERQUAD 2008 program. The value indicated in figure is literature value from [11]. Cut-off time of titration: 120 s.

イオン強度調整剤に塩化カリウムを用いた場合、EDTA、EDDS における  $\log \beta_{\text{InL}^-}$  の計算値は、それぞれ  $21.09 \pm 0.03$ ,  $18.70 \pm 0.04$  と、既知の値である 24.95, 22 から逸脱した。一方、硝酸カリウムを用いた場合では、EDTA、EDDS に対してそれぞれ  $24.84 \pm 0.02$ ,  $22.18 \pm 0.05$  と既報値  $\pm 0.1$  で値を再現できた。以上から、インジウム-キレート剤の錯生成定数の測定における塩化物イオンの影響は比較的大であると考えられ、インジウムイオンと反応を示さない硝酸塩や過塩素酸塩などを用いるべきと結論づけられた。本研究では、硝酸カリウムを用いることとした。

### 2.3.2: インジウムイオン-生分解性キレート剤の錯生成定数の決定

求められた最適滴定条件のもとで、生分解性キレート剤 HIDS, MGDA, GLDA (L) とインジウム (In) イオンの錯生成定数を求めた ([Table 2-5](#))。計算上で仮定した化学種は  $\text{InLH}_2$ ,  $\text{InLH}$ ,  $\text{InL}$ ,  $\text{InLOH}$ ,  $\text{InL(OH)}_2$  および  $\text{InL}_2$  ([2.3-8](#)) であり、これらの化学種のうち存在を仮定することで計算誤差が増大したり、滴定曲線の不一致をもたらしたものは計算から排除した。またこのときの滴定曲線と滴定溶液における化学種のスペシエーションを [Figure 2-6](#), [Figure 2-7](#) に示す。





**Table 2-5** : Calculated overall stability constants of In<sup>3+</sup>-chelate

EDTA complex	In <sup>3+</sup>	L <sup>n-</sup>	H <sup>+</sup>	log β ± SD	
				I <sup>a</sup> = 0.1 M	I <sup>a</sup> = 0.5 M
InLH <sub>2</sub>	1	2	1	NA	NA
InLH	1	1	1	27.46±0.04	NA
InL <sup>b</sup>	1	0	1	24.93±0.02	25.17±0.06
InLOH	1	-1	1	16.35±0.02	17.18±0.06
InL(OH) <sub>2</sub>	1	-2	1	NA	NA
InL <sub>2</sub>	1	0	2	NA	NA
EDDS complex	In <sup>3+</sup>	L <sup>n-</sup>	H <sup>+</sup>	log β ± SD	
				I = 0.1 M	I = 0.5 M
InLH <sub>2</sub>	1	2	1	28.26±0.08	NA
InLH	1	1	1	25.36±0.09	23.5±0.2
InL <sup>c</sup>	1	0	1	22.16±0.05	21.25±0.09
InLOH	1	-1	1	15.55±0.05	17.49±0.06
InL(OH) <sub>2</sub>	1	-2	1	7.72±0.05	9.77±0.06
InL <sub>2</sub>	1	0	2	NA	NA
HIDS complex	In <sup>3+</sup>	L <sup>n-</sup>	H <sup>+</sup>	log β ± SD	
				I = 0.1 M	I = 0.5 M
InLH <sub>2</sub>	1	2	1	NA	NA
InLH	1	1	1	17.06±0.06	18.62±0.07
InL	1	0	1	13.09±0.07	15.21±0.06
InLOH	1	-1	1	8.89±0.07	10.34±0.05
InL(OH) <sub>2</sub>	1	-2	1	1.29±0.03	1.41±0.05
InL <sub>2</sub>	1	0	2	23.63±0.09	24.39±0.09

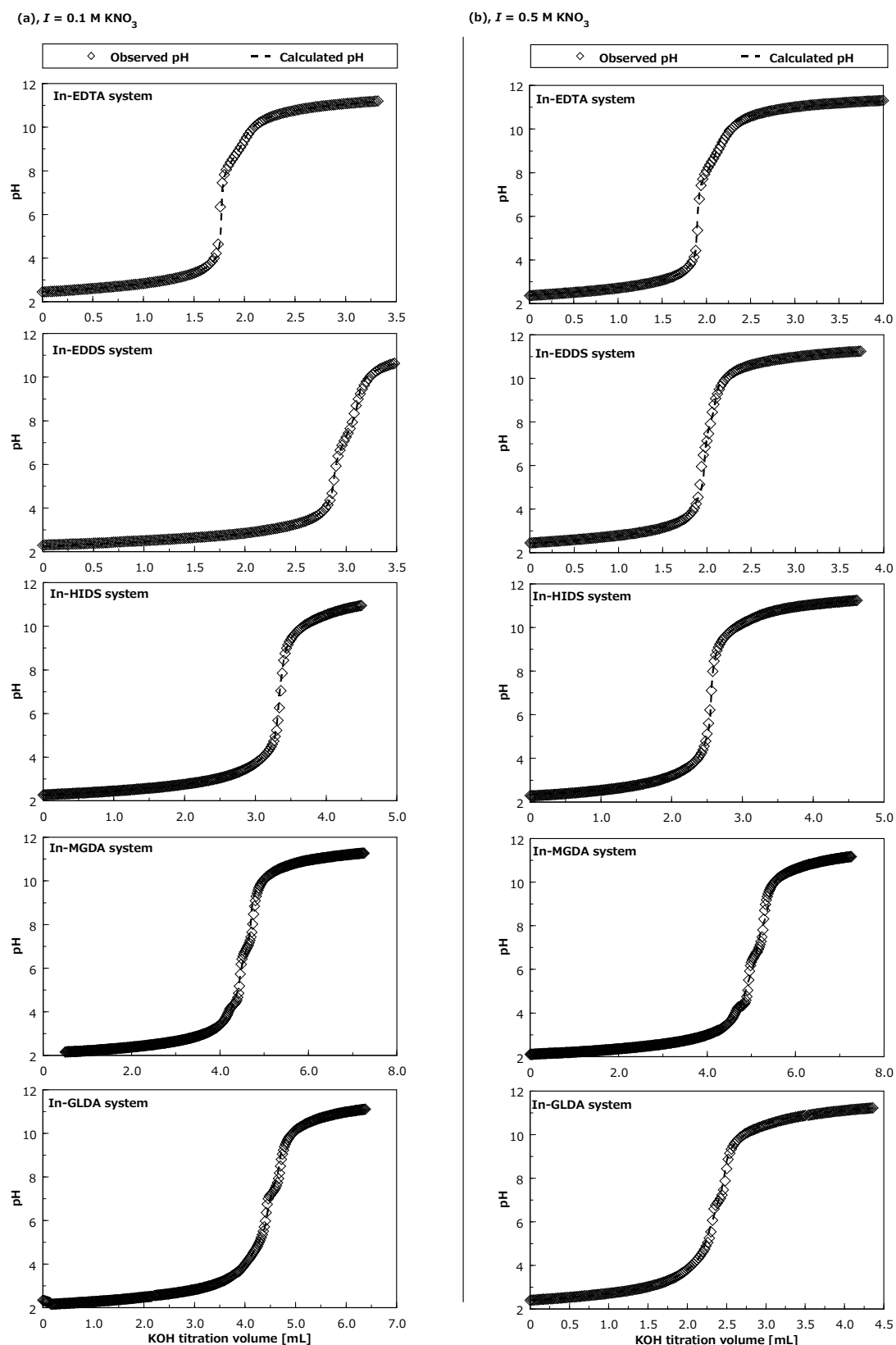
**Table 2-5(Continuous) :**

<b>MGDA</b>				<b>log <math>\beta \pm SD</math></b>	
<b>complex</b>	<b>In<sup>3+</sup></b>	<b>L<sup>n-</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>	<b>I = 0.1 M</b>	<b>I = 0.5 M</b>
InLH <sub>2</sub>	1	2	1	NA	NA
InLH	1	1	1	24.25±0.05	22.28±0.10
InL	1	0	1	19.90±0.04	18.37±0.09
InLOH	1	-1	1	13.18±0.03	12.6±0.1
InL(OH) <sub>2</sub>	1	-2	1	3.14±0.03	4.53±0.06
InL <sub>2</sub>	1	0	2	NA	NA

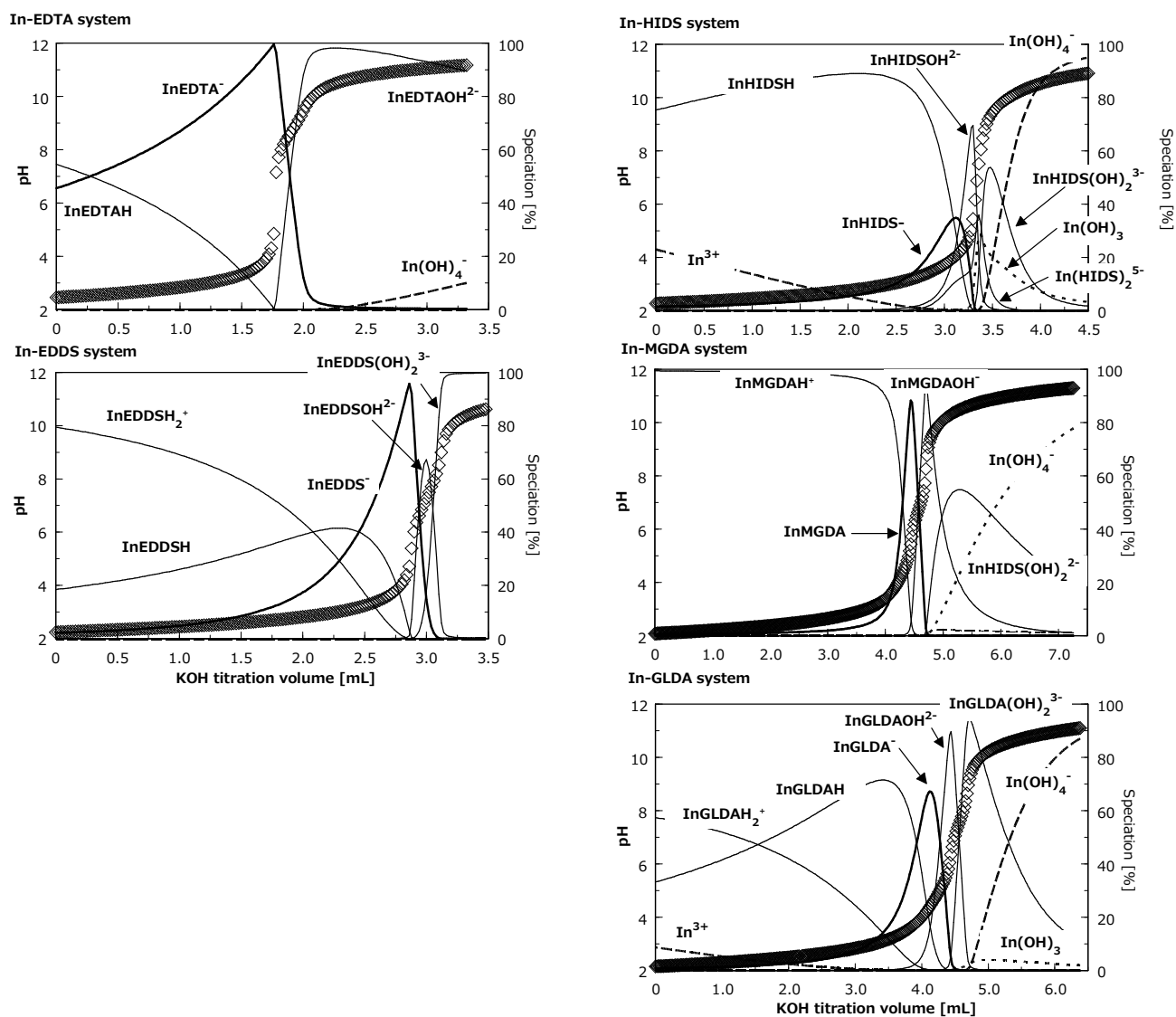
  

<b>GLDA</b>				<b>log <math>\beta \pm SD</math></b>	
<b>complex</b>	<b>In<sup>3+</sup></b>	<b>L<sup>n-</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>	<b>I = 0.1 M</b>	<b>I = 0.5 M</b>
InLH <sub>2</sub>	1	2	1	20.99±0.06	22.3±0.1
InLH	1	1	1	16.61±0.05	18.6±0.1
InL	1	0	1	14.81±0.05	14.6±0.1
InLOH	1	-1	1	9.78±0.03	8.76±0.09
InL(OH) <sub>2</sub>	1	-2	1	2.26±0.02	1.40±0.06
InL <sub>2</sub>	1	0	2	NA	NA

<sup>a</sup>Electrolyte: KNO<sub>3</sub>, <sup>b</sup>Reported value is 24.95[11], <sup>c</sup>Reported value is 22[11], “NA” stands for *Not available*.



**Figure 2-6:** Titration curve during potentiometric-titration experiment for In-chelate system. Diamond plot indicates as observed pH. Broken line indicates calculated pH by HYPERQUAD 2008 program. (a) Electrolyte: 0.1 M  $\text{KNO}_3$ , (b) Electrolyte: 0.5 M  $\text{KNO}_3$ , Cut-off time of titration: 120 s.



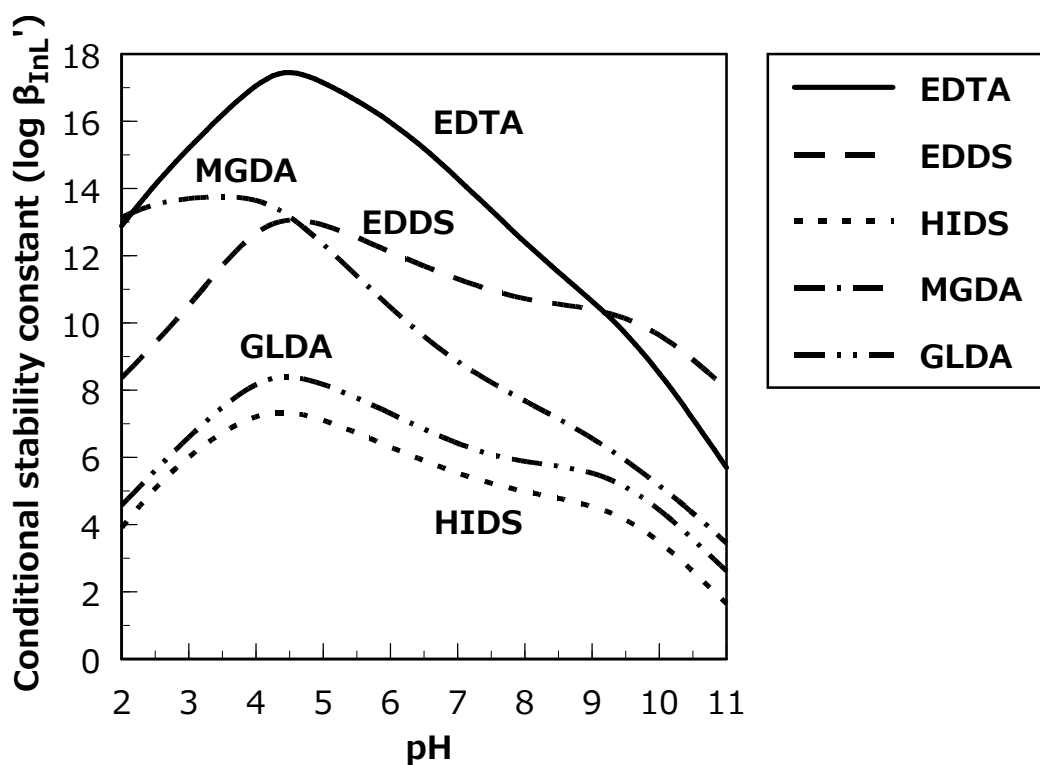
**Figure 2-7:** Complex speciation and titration curve during potential-titration experiment for In-chelate system. Diamond plot indicates as observed pH. Solid line indicates distribution of InL complexes. Broken line indicates distribution of In<sup>3+</sup> or In(OH)<sub>n</sub><sup>-n+3</sup>. Electrolyte: 0.1 M KNO<sub>3</sub>, Cut-off time of titration: 120 s.

滴定曲線の解析から、本章で用いたすべてのキレート剤において、インジウムイオンとの錯生成定数を相対標準偏差 1 % 以内の精度で得ることができた。既に値が知られている EDTA, EDDS に関して、プロトン付加体, ヒドロキシド付加体を含めて **2・3・1** と同様に既報値の再現に成功した。本項で得られたインジウムイオン-キレート剤の生成定数  $\log \beta_{\text{InL}}$  はイオン強度  $I = 0.1 \text{ M (KNO}_3\text{)}$  の条件の下では,  $\text{InEDTA}^-(24.93) > \text{InEDDS}^-(22.19) > \text{InMGDA}(19.90) > \text{InGLDA}^-(14.81) > \text{InHIDS}^-(13.09)$  であり, 同じく 3 価の金属イオンである  $\text{Fe}^{3+}$  の順列[26]— $\text{FeEDTA}^-(25.1) > \text{FeEDDS}^-(20.1) > \text{FeMGDA}(16.5) > \text{FeGLDA}^-(15.2) > \text{FeHIDS}^-(15)$ —と一致した。以上の様に既報値の再現と錯生成傾向の一致が得られたことから, 本法で求められた錯生成定数は妥当であると考えられる。

[Figure 2-7](#) から明らかなように, インジウムイオンは pH に応じてプロトン化錯体 (e.g.,  $\text{InLH}$ ), ヒドロキシド化錯体 (e.g.,  $\text{InLOH}$ ), 或いは配位子置換によりキレート剤分子を失ってアクア錯イオン ( $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ), ヒドロキシド錯イオン (e.g.,  $\text{InLOH}$ ) などの形態で存在する。これらの副反応を考慮した (2・9) 条件錯生成定数  $\log \beta_{\text{InM}}'$  を [Figure 2-8](#) に示す。

$$\log \beta_{\text{InL}}' = \log \beta_{\text{ML}} + \log \alpha_{\text{InL}} - \log \alpha_{\text{HL}} - \log \alpha_{\text{In}} \quad (2 \cdot 9)$$

なお  $\alpha_{\text{ML}}$ ,  $\alpha_{\text{HL}}$ ,  $\alpha_{\text{M}}$  はそれぞれ  $\text{In}^{3+}$  のプロトン化, ヒドロキシド化錯体への副反応係数; キレート剤のプロトン化副反応係数;  $\text{In}^{3+}$  のヒドロキシド錯イオンへの副反応係数である。インジウム錯体の安定度定数は pH 4~5 の弱酸性で極大値を有しており, pH 7 (中性) における条件生成定数は EDTA(14.2) > EDDS (11.3) > MGDA(8.8) > GLDA (6.4) > HIDS (5.5) と副反応を考慮しない生成定数と順列が一致した。一方で, pH 2 における条件生成定数の順列は MGDA(13.1) > EDTA(12.9) > EDDS(8.4) > GLDA(4.6) > HIDS(3.9) であり, それぞれのキレート剤における酸解離定数, およびプロトン化錯体の生成の程度の差異に起因して順列の逆転が見られた。



**Figure 2-8:** Conditional stability constant ( $\beta_{InL'}$ ) of  $In^{3+}$ -chelate complexes.

一方で、EDTA, EDDS のような比較的インジウムとの錯生成能が大きなキレート剤では、酸性領域に出現する InLH 錯体の生成定数を精度良く求めることができなかつた。これらのキレート剤による InL 錯体は、高い条件安定度定数をもつため酸性条件を含む広い pH 範囲で支配的に存在し、InLH 錯体の生成は微小となる。生成する錯体の分率が小さいことは、その錯体の生成に起因するプロトン付加や加水分解の程度が微小に留まることを示し、滴定曲線への干渉は小さくなる。従って実験的に得られた滴定曲線から、微量量の InLH 錯体を計算することが困難になったと推察される。また In-MGDA, In-GLDA 系の滴定から得られた錯生成定数は $\pm 0.1$ 程度のやや比較的大きな計算誤差を含んだ。これらのキレート剤の滴定では、インジウム錯体の加水分解に伴って等量点付近に2段の複雑な滴定曲線が得られ、数値計算による実験値と計算値のフィッティング精度が低下したと考えられる。以上から、滴定曲線の実験値と計算値を幾何学的にフィッティングして金属-配位子錯体の錯生成定数を決定する本手法は、1) 量的に微小である錯体（滴定曲線に影響が顕われにくい錯体）と2) 複雑な滴定曲線を与える系の解析が原理的に困難になる可能性が示唆された。そのような場合では、滴定条件（キレート剤、金属イオン濃度、滴定剤濃度、滴定間隔）を洗練し、より解析に適した滴定曲線を得る必要があるだろう。

#### 2・4：第2章のまとめ

本章では、レアメタルであるインジウム回収技術開発の基礎データとして、新規性の高い薬剤である生分解性キレート剤（2-ヒドロキシ-3,3'-イミノニコハク酸：HIDS, メチルグリシン二酢酸：MGDA, L-グルタミン酸-N,N-二酢酸：GLDA）とインジウムイオンの錯生成定数を決定した。

滴定実験の水酸化カリウム滴下間隔が 60 s 以下の場合、滴定系が平衡に達しないため錯生成定数の計算誤差は大きくなった。一方で滴定間隔が 150 s 以上の場合、系に混入する二酸化炭素の影響で電極校正誤差が増加した。また、イオン強度調整剤として添加された塩化カリウムは、水溶液中でインジウムイオンと副反応を呈し、錯生成定数の決定を困難にした。

---

塩化カリウムの代替に硝酸カリウムを用いることで、InEDTA 錯体の生成定数の決定において既に報告された値を再現可能であった。本研究では、滴定間欠時間を 120 s, イオン強度調整剤を硝酸カリウムと定めた。最適化された条件の下で決定されたインジウムイオンとキレート剤の錯生成定数は InEDTA<sup>-</sup>(24.93) > InEDDS<sup>-</sup>(22.19) > InMGDA(19.90) > InGLDA<sup>-</sup>(14.81) > InHIDS<sup>-</sup>(13.09)であり、同じく 3 価の金属イオンである Fe<sup>3+</sup>-キレート剤錯体の示す順列と一致した。また酸性や塩基性の水溶液ではインジウム-キレート剤錯体にプロトンやヒドロキシド (水酸化物イオン) が付加した錯体が生成し、これらを考慮した場合、例えば pH 2 の水溶液において MGDA(13.1)>EDTA(12.9) > EDDS(8.4)>GLDA(4.6)>HIDS(3.9)なる条件生成定数の順列を得た。

本章では、電位差滴定-数値計算によって生分解性キレート剤とインジウムイオンの錯生成定数を評価することが可能であり、本法が生分解性キレート剤の錯生成挙動に関する基礎データを収集する手法として有用であることが示された。

## 2・5: 第2章の参考文献

- [1] H. Sawai, I.M.M. Rahman, Y. Tsukagoshi, T. Wakabayashi, T. Maki, S. Mizutani, H. Hasegawa, Selective Recovery of Indium from Lead-Smelting Dust, *Chemical Engineering Journal*, **277** (2015) 219-228.
- [2] I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, H. Sawai, M. Ogino, Y. Furusho, S. Mizutani, H. Hasegawa, Chelant-Assisted Depollution of Metal-Contaminated Fe-Coated Sands and Subsequent Recovery of the Chemicals Using Solid-Phase Extraction Systems, *Water Air and Soil Pollution*, **226** (2015).
- [3] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Umehara, H. Sawai, T. Maki, Y. Furusho, S. Mizutani, Selective Recovery of Indium from the Etching Waste Solution of the Flat-Panel Display Fabrication Process, *Microchemical Journal*, **110** (2013) 133-139.



- [4] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Recovery of Indium from End-of-Life Liquid-Crystal Display Panels Using Aminopolycarboxylate Chelants with the Aid of Mechanochemical Treatment, *Microchemical Journal*, **106** (2013) 289-294.
- [5] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Chelant-Induced Reclamation of Indium from the Spent Liquid Crystal Display Panels with the Aid of Microwave Irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, **254** (2013) 10-17.
- [6] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, H. Sawai, T. Maki, H. Hasegawa, Remediation of Toxic Metal Contaminated Soil by Washing with Biodegradable Aminopolycarboxylate Chelants, *Chemosphere*, **87** (2012) 1161-1170.
- [7] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, H. Sawai, S. Mizutani, T. Maki, H. Hasegawa, Effect of Extraction Variables on the Biodegradable Chelant-Assisted Removal of Toxic Metals from Artificially Contaminated European Reference Soils, *Water Air and Soil Pollution*, **224** (2013).
- [8] G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafleche, Soil Washing for Metal Removal: A Review of Physical/Chemical Technologies and Field Applications, *Journal of Hazardous Materials*, **152** (2008) 1-31.
- [9] D. Lestan, C.L. Luo, X.D. Li, The Use of Chelating Agents in the Remediation of Metal-Contaminated Soils: A Review, *Environmental Pollution*, **153** (2008) 3-13.
- [10] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley Interscience, New York, US, 1976.
- [11] A.E. Martell, R.M. Smith, R.J. Maitaitis, Nist Standard Reference Database 46: Nist Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database (Version 8.0 for Windows), in, Texas A&M University, College Station, TX, 2004.
- [12] M. Conway, S. Holoman, L. Jones, R. Leenhouts, G. Williamson, Selecting and Using Chelating Agents, *Chemical Engineering*, **106** (1999) 86-90.
- [13] I.M.M. Rahman, M.M. Gossain, Z.A. Begum, M.A. Rahman, H. Hasegawa, Eco-Environmental Consequences Associated with Chelant-Assisted Phytoremediation of Metal-

- 
- Contaminated Soil., in: I.A. Golubev (Ed.) *Handbook of Phytoremediation*, Nova Science Publishers, New York, 2011, pp. 709-722.
- [14] M. Orama, H. Hyvonen, H. Saarinen, R. Aksela, Complexation of [S,S] and Mixed Stereoisomers of N,N'-Ethylenediaminedisuccinic Acid (Edds) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) Ions in Aqueous Solution, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2002) 4644-4648.
- [15] T. Egli, Biodegradation of Metal-Complexing Aminopolycarboxylic Acids, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92** (2001) 89-97.
- [16] B. Nowack, Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents, *Environmental Science & Technology*, **36** (2002) 4009-4016.
- [17] O.J. Grundler, A.T.M. van der Steen, J. Wilmot, Overview of the European Risk Assessment on Edta, in: B. Nowack, J.M. VanBriesen (Eds.) *Biogeochemistry of Chelating Agents*, American Chemical Society, Washington, DC, 2005, pp. 336-347.
- [18] B. Nowack, R. Schulin, B.H. Robinson, Critical Assessment of Chelant-Enhanced Metal Phytoextraction, *Environmental Science & Technology*, **40** (2006) 5225-5232.
- [19] S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller, J. Ritschel, L. Hauser, R. Schulin, B. Nowack, Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents, *Environmental Science & Technology*, **38** (2004) 937-944.
- [20] P.M. Pihko, T.K. Rissa, R. Aksela, Enantiospecific Synthesis of Isomers of Aes, A New Environmentally Friendly Chelating Agent, *Tetrahedron*, **60** (2004) 10949-10954.
- [21] J.G. Martins, M.T. Barros, R.M. Pinto, H.M.V.M. Soares, Cadmium(II), Lead(II), and Zinc(II) Ions Coordination of N,N'-(S,S)Bis[1-carboxy-2-(imidazol-4yl)ethyl]ethylenediamine: Equilibrium and Structural Studies, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **56** (2011) 398-405.
- [22] Y.H. Li, Z.H. Liu, Q.H. Li, Z.Y. Liu, L. Zeng, Recovery of Indium from Used Indium-Tin Oxide (ITO) Targets, *Hydrometallurgy*, **105** (2011) 207-212.

- [23] S.A. Wood, I.M. Samson, The Aqueous Geochemistry of Gallium, Germanium, Indium and Scandium, *Ore Geology Reviews*, **28** (2006) 57-102.
- [24] R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of the American Chemical Society*, **85** (1963) 3533-3539.
- [25] A.M. Alfantazi, R.R. Moskalyk, Processing of Indium: A Review, *Minerals Engineering*, **16** (2003) 687-694.
- [26] I.S.S. Pinto, I.F.F. Neto, H.M.V.M. Soares, Biodegradable Chelating Agents for Industrial, Domestic, and Agricultural Applications-a Review, *Environmental Science and Pollution Research*, **21** (2014) 11893-11906.
- [27] H. Ohtaki, 錯体の生成定数の決定法, in: M. Ishibashi (Ed.) *錯形成反応*, 丸善株式会社, Tokyo, Japan, 1974, pp. 121-305.
- [28] S. Funahashi, M. Tanaka, Kinetics of the Ligand Substitution Reaction of the Cobalt(II)-(Ethylene glycol)bis(2-aminoethyl ether)-N,N,N',N'-tetraacetate Complex with 4-(2-pyridylazo)resorcinol, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **43** (1970) 763-769.
- [29] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, Investigation of Equilibria in Solution. Determination of Equilibrium Constants with the Hyperquad Suite of Programs, *Talanta*, **43** (1996) 1739-1753.
- [30] A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, Mathematical Algorithms and Computer-Programs for the Determination of Equilibrium-Constants from Potentiometric and Spectrophotometric Measurements, *Coordination Chemistry Reviews*, **120** (1992) 389-405.
- [31] P. Gans, B. O'Sullivan, Glee, A New Computer Program for Glass Electrode Calibration, *Talanta*, **51** (2000) 33-37.
- [32] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, Hyperquad Simulation and Speciation (Hyss): A Utility Program for the Investigation of Equilibria Involving Soluble and Partially Soluble Species, *Coordination Chemistry Reviews*, **184** (1999) 311-318.
- [33] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, Y. Egawa, T. Maki, H. Hasegawa, Formation and Stability of Binary Complexes of Divalent Ecotoxic Ions (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) with

---

Biodegradable Aminopolycarboxylate Chelants (DL-2-(2-carboxymethyl)nitrilotriacetic Acid, GLDA, and 3-Hydroxy-2,2'-iminodisuccinic Acid, HIDS) in Aqueous Solutions, *Journal of Solution Chemistry*, **41** (2012) 1713-1728.



---

## 第 3 章：非鉄製錬ダストに含まれるインジウムの 選択的回収

### *Chapter 3: Selective Recovery of Indium from Non-Ferrous-Smelting Dust*

---

#### 3・1：緒言

インジウムは、電子デバイス製造に不可欠であるインジウム-スズ酸化物 (*Indium-Tin Oxide: ITO*) に必須のレアメタルとして産業上重要な金属元素であり、液晶ディスプレイ、太陽光発電基板等に広く需要がある[1]。インジウムは、方鉛鉱；閃亜鉛鉱などの非鉄金属鉱石に多く含まれ[2]、鉛や亜鉛の製錬工程から排出される非鉄製錬残渣や非鉄製錬ダスト (*Non-Ferrous-Smelting Dust*) から副生成物として製錬されている。日本は、世界供給量の 80 % を消費する屈指のインジウム消費国である一方で、その供給は諸外国からの輸入に依存している。インジウムの生産は中華人民共和国、大韓民国、ロシア連邦などの一部の国に寡占されており、経済戦略・資源保全の観点からインジウムを含有する未利用資源や廃棄物の利用が望まれている。

複雑な化学組成をもつ廃棄物からインジウムを回収する場合、組成が複雑であるとともに多量のマトリクス成分の分離が煩雑であることから、資源として利用する場合の採算性の確保が困難である[3, 4]。例えば ITO スクラップの主要マトリクスであるスズは、その化学的性質の類似性からインジウム回収を困難にしている[1]。また鉄、鉛、亜鉛等のベースメタルが多く混在する場合、抽出剤を多量に消費するためにインジウム回収のコストが増加する。事実、日本の豊羽鉱山（北海道）は高品位のインジウム含有鉱石を産する世界有数の鉱脈を有しているが、インジウムを回収による利益確保が困難であったため 2006 年に閉山を余儀なくされた。

廃棄物や未利用資源からインジウムを回収する試みとして、ITO スクラップ[1, 5-7]；廃液

晶ディスプレイ[8-10]；エッチング廃棄物[11, 12]を対象とする先行研究が報告されており、例えば Liu らは  $90^{\circ}\text{C}$ ； $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ による酸抽出，硫化水素添加によるスズ除去，亜鉛版による還元製錬を経て ITO 中のインジウムを 97 %回収している[1]。また Park らの試みでは，ポリ塩化ビニルを塩素源として  $350^{\circ}\text{C}$ でインジウムを塩素化し，液晶ディスプレイ中に含まれるインジウムの 66.7 %を回収している[8]。Li らは，非鉄製錬ダストの一種である亜鉛製錬ダストに酸化的湿式抽出剤として  $5.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ； $2.5\%$   $\text{KMnO}_4$ を  $90^{\circ}\text{C}$ の加熱・加圧条件で適用し，含まれるインジウムの 90 %以上を回収する手法を提案している[2]。多くのインジウム回収プロセスが用いる強酸，強熱条件は高いインジウム回収成績を達成するため魅力的であるが，製錬設備の著しい腐朽化をもたらすことから環境親和性と経済性の観点から倦厭され，腐食性物質の使用削減が望まれている。特に揮発性の高い元素が濃縮される非鉄製錬ダストは複雑な化学組成であるため，夾雑物の分離に起因する回収コストの大きさから高濃度のインジウムを含有するにも拘らず資源としての活用は未だ成されていない。

酸に代替する抽出剤としてカルボン酸系，リン酸系キレート剤や溶媒抽出剤の利用が報告されており，これらは抽出効率の観点では強酸抽出に及ばない一方で，金属の選択的抽出や薬剤の再生利用を可能とするなど興味深い性能をもつ。

本研究では，インジウムを含む未利用資源として非鉄製錬ダスト，特に鉛精錬に伴って排出される飛灰である鉛精錬ダスト (*Lead-Smelting Dust: LSD*) に注目した[13]。LSD 中には鉛や亜鉛に代表される夾雑物が多く含まれる一方で，高品位の鉱石に匹敵する高濃度のインジウムが含まれているため資源として有望である。本章では，LSD に生分解性キレート剤であるエチレンジアミンニコハク酸 (*Ethylenediaminedisuccinate : EDDS*) による洗浄を適用し，常温常圧の温和な条件で LSD 中の夾雑物を除去する手法を開発した。同時に，酸抽出と沈殿剤の添加を組み合わせることでインジウムの回収を試みた。

## 3・2：実験方法

### 3・2・1：試料・試薬

鉛製錬ダストは、日本国内の非鉄製錬業から排出された実試料を用いた。

すべての試薬は特級以上の純度のものを特に精製せずに用いた。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA ; 関東化学, 東京, 日本), 3-ヒドロキシ-2,2'-イミノニコハク酸 (HIDS ; 日本触媒, 大阪, 日本), エチレンジアミンニコハク酸 (EDDS ; 中部キレスト, 大阪, 日本), L-グルタミン酸-N,N-二酢酸 (GLDA ; 東京化成, 東京, 日本), メチルグリシン二酢酸 (MGDA ; BASF, Rhineland-Palatinate, Germany), イミノジ酢酸 (IDA ; 同仁科学研究所, 熊本, 日本), ニトリロ三酢酸 (NTA ; 東京化成, 東京, 日本), ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA ; 関東化学, 東京, 日本) をキレート剤として用いた。塩酸 (HCl), 硝酸 (HNO<sub>3</sub>), 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) は、関東化学製の有害金属分析用のものを用いた。抽出液の pH 調整には、4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸 (HEPES ; ナカライテスク, 大阪, 日本), N-トリス (ヒドロキシメチル)-3-アミノプロパンスルホン酸 (TAPS ; MP Biomedicals, Santa, CA, USA), 3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸 (CAPS ; MP Biomedicals, Santa, CA, USA), 酢酸, 酢酸ナトリウム (関東化学, 東京, 日本) を緩衝剤として用いた。ICP 発光分析装置による元素分析では、標準試料に 23 金属元素 (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, 5 % HNO<sub>3</sub> バックグラウンド) を 1000 mg/L 含む ICP Multi standard IV (Merck KgaA, Darmstadt, Germany) を 0.1 M HNO<sub>3</sub> で希釈したものを用いた。すべての試薬の調製には、Arium Pro UV により精製された超純水 (比抵抗率 > 18.2 MΩ cm) を用いた。

### 3・2・2：実験器具・設備

試薬溶液の保管に、低密度ポリエチレン製試薬瓶 (Nalge Nunc, Rochester, NY, USA) を用いた。抽出実験には、ポリエチレン (PE) 製遠沈管およびポリプロピレン (PP) 製試料分解容器 (DigiTUBEs ; SCP Science, Quebec, Canada) を用いた。溶液の分取にニチリョー (東京, 日本) 製のマイクロピペットとチップを用いた。実験器具は、使用前にそれぞれ 24 h アル



カリ洗浄液 (Scat 20X-PF, ナカライテスク ; 大阪, 日本) と 24 h 3M HCl に浸漬し, 超純水で濯いだものを乾燥させて用いた。

元素分析に, ICP 発光分析装置 (ICP-AES ; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) を用いた。ICP-AES の測定は, RF 出力 : 1.15 kW, プラズマガス流量 : 12 L/min, キャリアガス流量 : 1 L/min, ネブライザガス流量 : 0.5 L/min, 予備噴霧時間 : 30 s の条件で行なった。試料の状態観察に, エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX, Oxford Instruments; Oxfordshire, UK) を備えた電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7100F ; JEOL Co, 東京, 日本) 及び X 線回折装置 MiniFlex 600 (XRD ; リガク, 東京, 日本) を用いた。

### 3・2・3 マイクロ波加熱酸分解ICP 発光分析による LSD の全量分析

LSD 0.05 g を PTFE 製ベッセルに秤量し, 13.2 M HNO<sub>3</sub> 1mL, 12 M HCl 3 mL, 27 M HF 1 mL を分解試薬として添加し, マイクロ波加熱分解装置 (Multiwave3000; PerkinElmer, Waltham, MA, USA) によって加熱酸分解 (昇温時間 : 15 min, 最大出力 : 1400 W, 最大温度 : 240 °C, マイクロ波照射時間 : 120 min) に供した。分解後, 30 min の冷却ののちに 5 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 10 mL を試料に添加したうえで再び昇温時間 : 15 min, 最大出力 : 1400 W, 最大温度 : 240 °C, マイクロ波照射時間 : 30 min の運転条件でマイクロ波を照射し, 残余のフッ化水素酸をホウフッ化物 BF<sub>4</sub> にマスクングした。分解物は 50 mL PP 製試験管 (DigiTUBEs) に全量捕集し, 超純水を用いて 50 mL に定容した。得られた分解溶液に含まれる金属は, ICP-AES により定量した。LSD 中に含まれる金属成分の濃度 C<sub>LSD</sub> は, 次の式 (3・1) に従って計算した。

$$C_{LSD} [\text{mg/kg}] = \frac{C_{d.\text{sol.}} \times v_d}{m} \quad (3 \cdot 1)$$

ただし, C<sub>d.sol.</sub> : 分解溶液中の金属濃度[mg/L] ; v<sub>d</sub> : 抽出液の溶液量[L] ; m : LSD 重量[kg] である。

### 3・2・4 : LSD のキレート洗浄

LSD 0.05 g を 50 mL PE 製遠沈管に秤量し, 50 mM キレート剤 5 mL と混合した。混合物を 25 °C の恒温槽内で 180 rpm, 24 h 振盪し, キレート剤水溶液に金属成分を抽出した (キ

---

レート洗浄)。懸濁液は、1820×g (3000 rpm) の遠心分離に供し、上澄みを粒子保持能 1.0 μm の混合セルロースエステル製メンブレンフィルター (Advantec, 東京, 日本) を用いた吸引ろ過によって得た。得られた溶液を超純水で 10 倍希釈した後、ICP-AES によって金属濃度を定量した。このときのキレート洗浄による金属抽出率は、次の式 (3・2) から計算した。

$$\text{Extraction yield [\%]} = \frac{C_{\text{sol.}} \times v}{m \times C_{\text{LSD}}} \times 100 \quad (3 \cdot 2)$$

ただし、 $C_{\text{sol.}}$  : 抽出液中の金属濃度[mg/L],  $v$  : 抽出液の溶液量[L],  $m$  : LSD 重量[kg],  $C_{\text{LSD}}$  : LSD 中の金属濃度[mg/kg]である。

### 3・2・5 : LSD の酸抽出

LSD 0.05 g を 50 mL PE 製遠沈管に秤量し、1 M HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mL とそれぞれ混合した。抽出は 3・2・4 と同様に 25 °C の恒温槽内で 180 rpm, 24 h 振盪することによって行い、遠心分離と吸引ろ過によって得られた上澄み中の金属濃度を ICP-AES によって定量した。抽出率の計算は、式 (3・2) に従って行なった。

### 3・2・6 : LSD 抽出物の水酸化物による分別沈殿

混合酸抽出剤 (0.2 M HCl + 0.4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) による LSD の抽出を 3・2・5 項の操作に従って行い、抽出液の pH を 10 M NaOH 水溶液の添加によって 5 に調整した。得られた沈殿物を粒子保持能 0.45 μm のメンブレンフィルター上に捕集したうえで、800 °C で 3 h 乾燥させた。一部を王水 1 mL (12 M HCl 0.75 mL + 13.2 M HNO<sub>3</sub> 0.25 mL) に溶解し、溶解液の組成を ICP-AES によって定量した。また沈殿物を XRD 分析に供し、X 線回折パターンから含まれる金属塩を同定した。

## 3・3 : 結果及び考察

### 3・3・1 : LSD のキャラクタリゼーション

LSD からは多くの金属元素が見出され、特に重量比で 1 % 以上の高濃度を示したものは、鉛、亜鉛、インジウムであった ([Table 3-1](#))。副成分 (>0.1 %) としてはカドミウム、カル

シウム、銅、ビスマス、タリウムが認められ、副成分以上の金属元素の合計は LSD 1 g あたり 2.86 mmol であった。また蛍光 X 線分析の結果、高濃度の臭素 (23%)、硫黄 (3%) が非金属成分として検出された。LSD が galena, anglesite, sphalerite 等の硫化物鉱石の焼成によって発生することを考えると、LSD に含まれる金属成分は酸化物、硫化物、硫酸塩、臭化物の形態をもつことが推察される。FE-SEM-EDX 観察像からは、LSD 上で数  $\mu\text{m}$  スケールの元素の局在は確認されず、LSD が均一性の高い試料であることが示唆された ([Figure 3-1](#))。また、LSD から収集した X 線回折パターンを [Figure 3-2a](#) に示す。試料から得られた回折パターンは比較的微弱であり、またピークの出現パターンが複雑であったことから、LSD 中の金属成分の低い結晶度と極めて複雑な化学組成を反映していると考えられる。一方で回折パターンの一部は、臭化鉛 ([Figure 3-2d](#)) と酸化鉛 (II) ([Figure 3-2b](#)) のパターンと一致を示していたことから、LSD 重量の 4 割を占める鉛が臭化物、酸化物として存在することが示唆された。しかしながら、回折パターンの複雑さから、亜鉛、インジウムを含むその他の金属成分の化学形態の同定は困難であった。

---

**Table 3-1:** Metal concentrations in LSD by microwave-assisted digestion / ICP-AES detection

<b>Metal</b>	<b>Concentration [%]<sup>a</sup></b>
Bi	0.195 ± 0.005
Ca	0.59 ± 0.01
Cd	0.62 ± 0.01
Cu	0.234 ± 0.005
In	2.64 ± 0.06
Pb	40.6 ± 0.7
Tl	0.13 ± 0.01
Zn	5.7 ± 0.2

<sup>a</sup>Values are indicated as average ± standard deviation,  $n = 3$ .

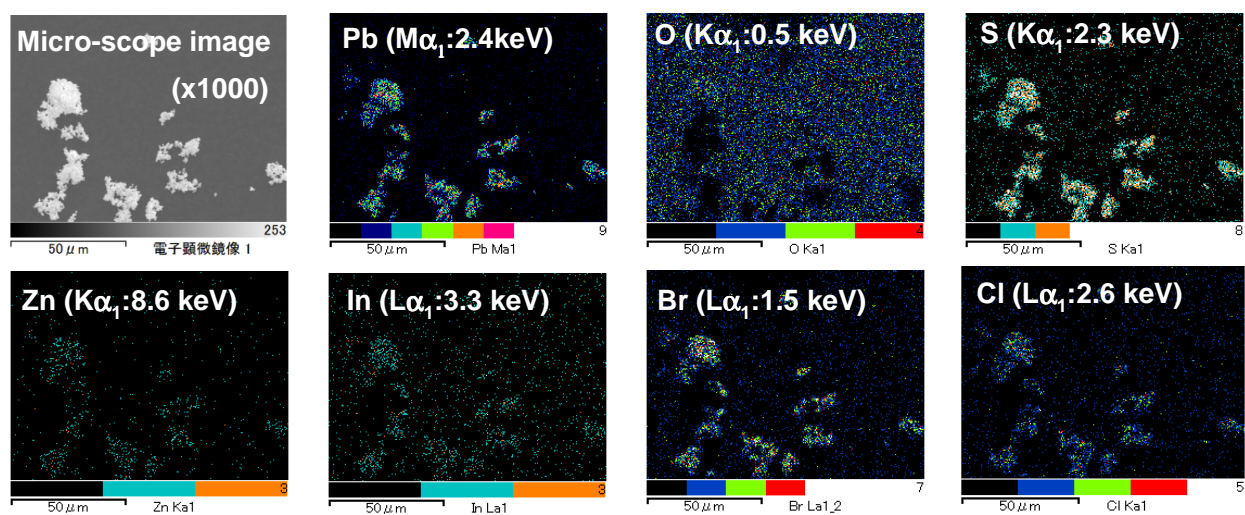
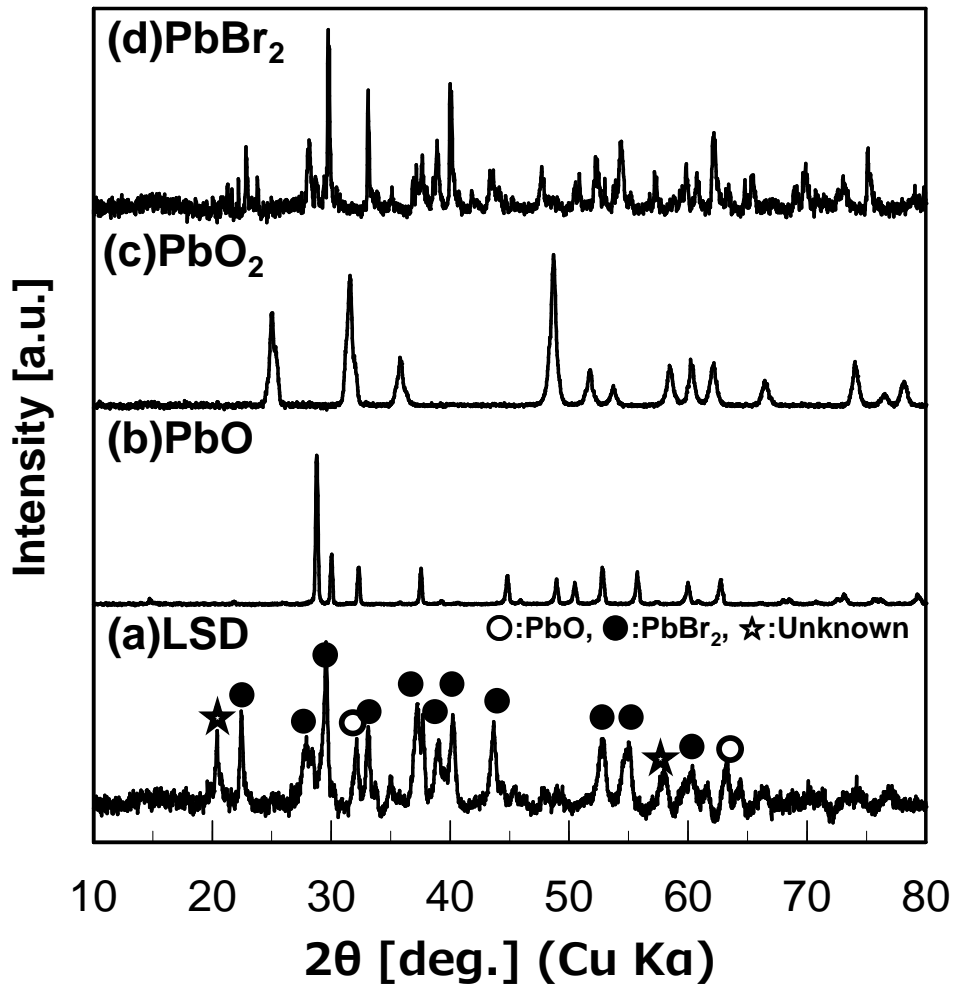


Figure 3-1: FE-SEM/EDX observation and element mapping image



**Figure 3-2:** XRD pattern comparison of (a) LSD sample with (b~d) Pb salts, which are (b) PbO, (c) PbO<sub>2</sub> and (d) PbBr<sub>2</sub>.

### 3・3・2: キレート洗浄によるLSD中金属成分の抽出

LSDに含まれる金属成分から、主成分である鉛、亜鉛、インジウムに注目して、種々の条件のキレート剤に対する抽出挙動を検討した。

#### (1) キレート種の効果

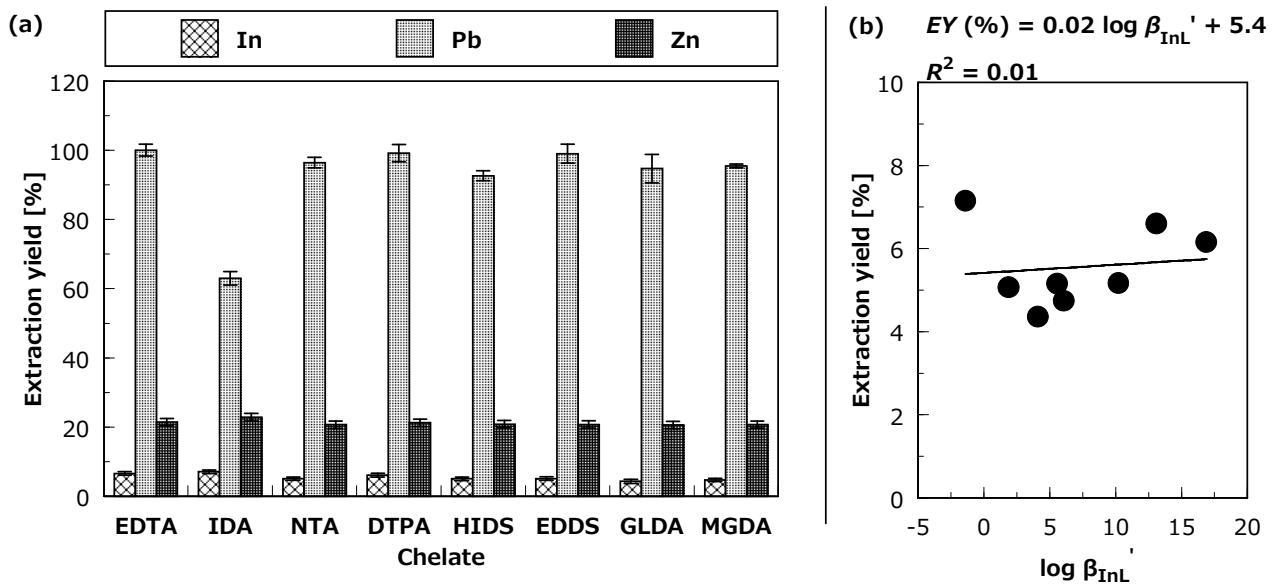
合成キレート剤 (EDTA, IDA, NTA, DTPA) と生分解性キレート剤 (HIDS, EDDS, MGDA, GLDA) を含む pH 7 の洗浄剤を LSD に適用したところ、インジウム (4~7%), 亜鉛 (20~22%), 鉛 (92~100%, IDA を除く) とキレート剤による抽出効果の差は小さかった ([Figure 3-3a](#))。またインジウム-キレート剤の条件錯生成定数  $\log \beta_{inL}$  と抽出率の相関を調べたところ、錯生成定数の抽出率に与える影響は微小であった。キレート剤による LSD 中の金属成分の抽出は、溶液中の錯生成以外の化学反応に強く依存すると考えられる。

#### (2) キレート剤濃度の影響

キレート洗浄におけるキレート剤濃度と金属成分の抽出量を調べたところ、鉛はキレート剤の種類を問わず、キレート剤の濃度増加に対して線形的に抽出率が増加し、50 mM 以上のキレート剤により LSD から定量的に除かれた ([Figure 3-4a](#))。鉛のキレート洗浄における抽出挙動から、金属成分の抽出は金属量に相当するキレート剤を消費して行なわれることが示唆された。前項 3・3・1 から LSD 中の金属成分の総量は 2.86 mmol/g と見積もられており、金属とキレート剤が 1:1 のモル比で反応 (式 3・3) すると仮定した場合、1 g の LSD 中金属が錯生成のために要求するキレート剤分子数は 2.86 mmol/g と計算することができる。



したがって LSD 中の金属成分の抽出において、キレート剤水溶液と LSD の混合比が 100 mL/g の条件では、LSD 中の金属成分が要求するキレート剤濃度は少なくとも 28.6 mM と計算された。一方で亜鉛とインジウムの抽出率は、量論比的に十分な 50~100 mM のキレート剤を用いた場合においてもそれぞれ 26%, 8% 以下に制限され ([Figure 3-4a](#))、これらの一部が LSD 中で抽出に応答しない形態で存在すると推察される。



**Figure 3-3:** (a) Effect of chelant variation, and (b) Indium-chelate stability constant on extraction yield (%) during chelant-assisted washing treatment of LSD. Extraction time: 24 h, Solution pH: 7, liquid solid ratio: 100 mL/g, temperature: 25°C.



## (3) 抽出時間の影響

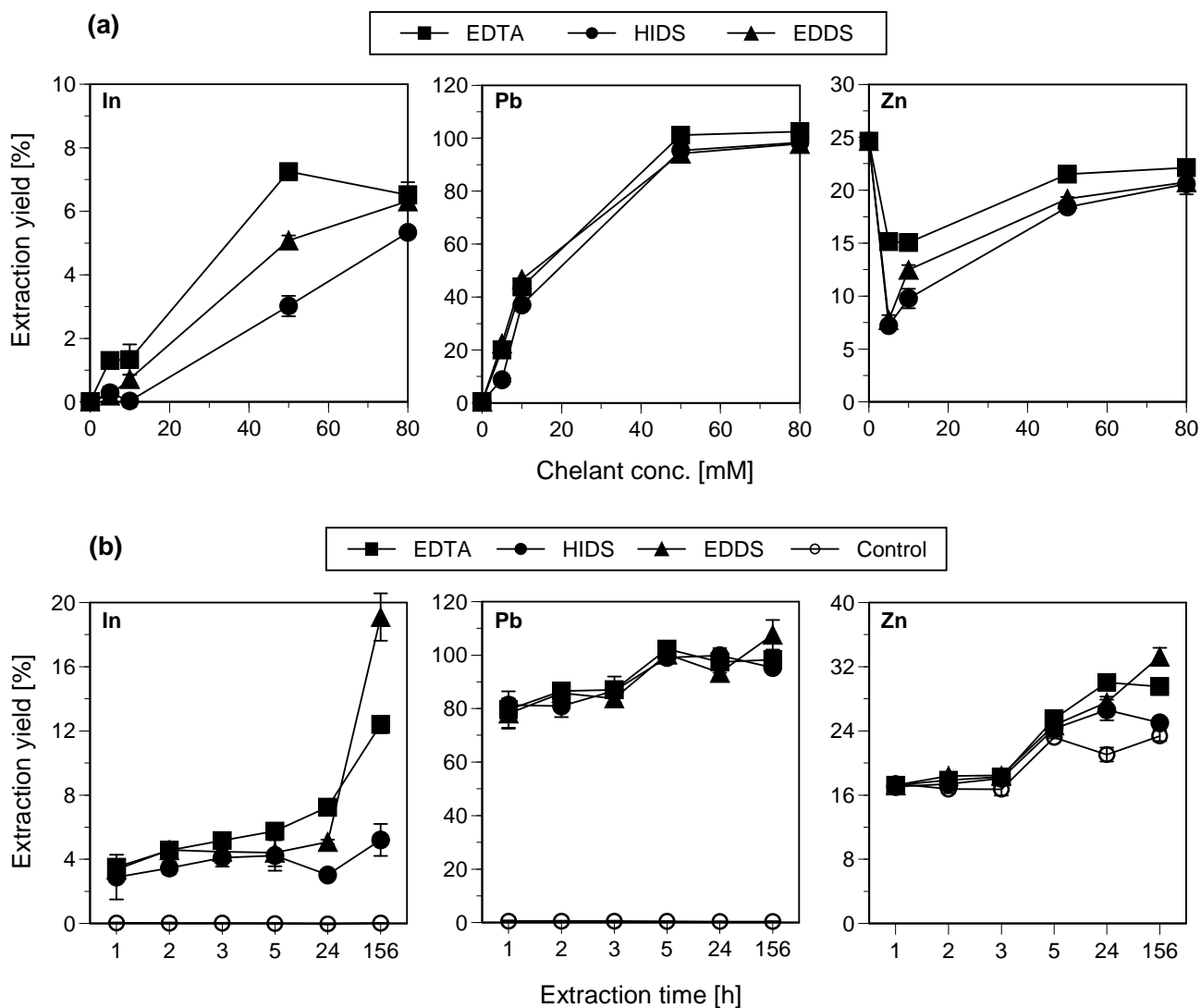
常温常圧 (25 °C, 1 気圧) における金属成分の抽出率の経時変化を [Figure 3-4b](#) に示す。鉛と亜鉛の抽出率はすべてのキレート剤を用いた場合で 5 h 以内に平衡に達しており、特に鉛は 5 h 以内に定量的に抽出された。インジウムにおいては EDTA で 24 h 以内に平衡状態が認められたが、EDDS によるインジウム抽出は 156 h (1 week) 経過時点で平衡状態を認められなかった。インジウム抽出は、遅い反応過程に支配されていると推察される。

## (4) 洗浄液における pH の影響

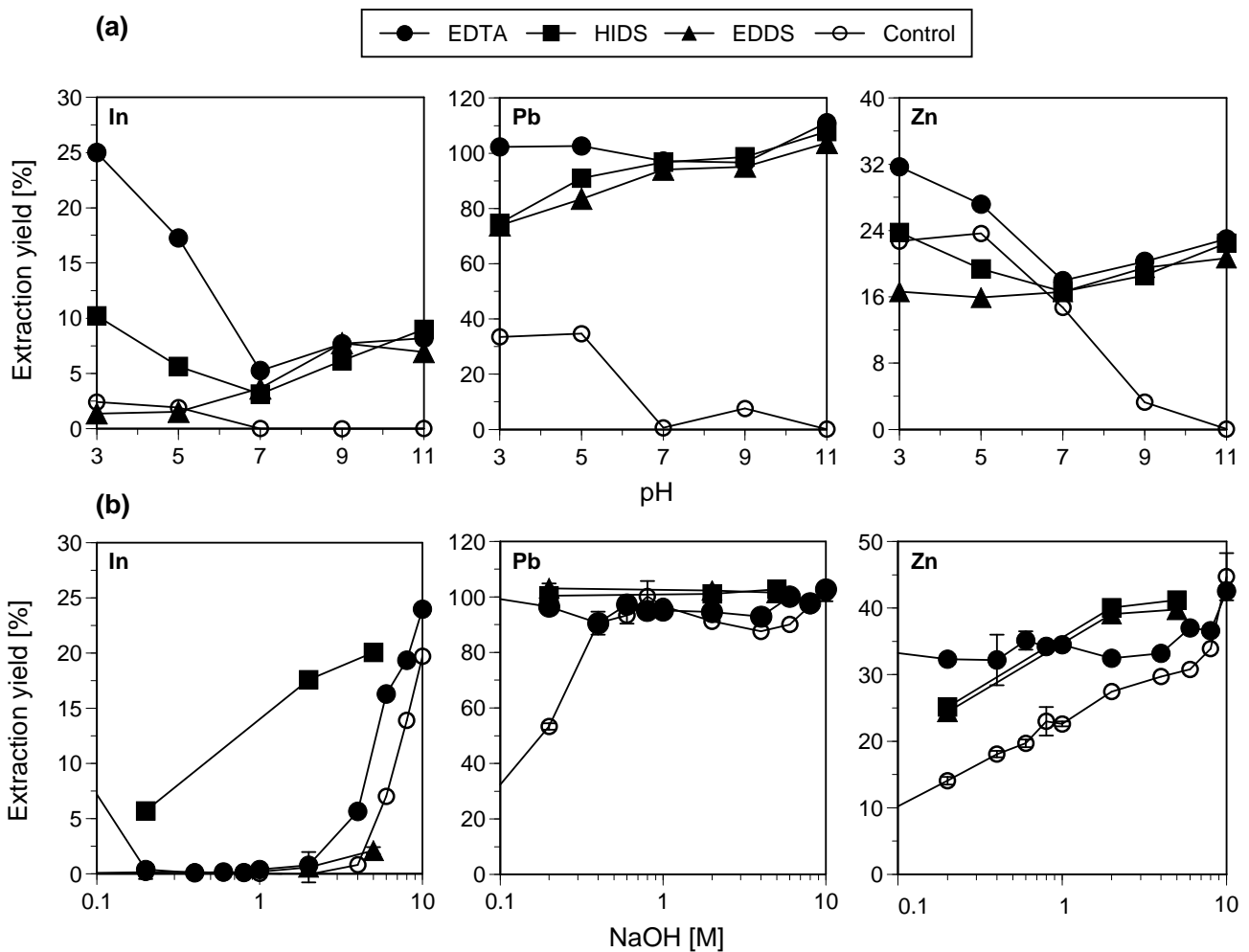
キレート剤を含まないコントロール条件では、pH 3~11 の範囲内において金属成分の抽出率は酸性領域>アルカリ性領域であった ([Figure 3-5a](#))。酸性領域の溶液中に豊富に存在する水素イオン (H<sup>+</sup>) と LSD 表面の相互作用—金属化合物の溶解や表面脱着[14]などにより金属成分の抽出が起こったと考えられる[15] (式 3・4)



一方で、キレート剤の存在下では金属成分の抽出率は大きく酸性とアルカリ性の双方で増加した。たとえば亜鉛の EDTA による抽出率は、pH 3 ; pH 11 でそれぞれ 32 % ; 24 % であり、pH 7 における 18 % を上回っている。酸性の抽出剤によって式 3・4 に示される固相から金属イオンの溶出が促進され、pH 3 で高い抽出率が得られたと推察される。対してアルカリ性の条件下では、式 3・5 に示されるようにキレート剤の酸解離が進行し、金属イオンに対する条件錯生成定数  $K'_{fMY}$  が大きくなる。この様にアルカリ性では、キレート剤の錯形成能が大きくなったことで金属成分の抽出率が増加したと考えられる。概観すると、キレート洗浄による金属成分の抽出率は、酸性>アルカリ性>中性であり、LSD 中の金属成分の液相への溶解性—ひいては、金属成分の化学形態—がキレート洗浄の抽出率を大きく支配すると推察される[16]。



**Figure 3-4:** Effect of (a) chelant concentration (extraction time: 24 h), and (b) extraction time (chelant concentration: 50 mM) on extraction yield (%) during chelant-assisted washing treatment of LSD. Solution pH: 7, liquid solid ratio: 100 mL/g, temperature: 25°C.



**Figure 3-5:** Effect of (a) solution pH (3 to 11), and (b) NaOH addition (0.1 to 10 M) on extraction yield (%) during chelant-assisted washing treatment of LSD. Chelant concentration: 50 mM, liquid solid ratio: 100 mL/g, extraction time: 24 h, temperature: 25 °C.

また、水酸化ナトリウムにより pH 11 以上の強アルカリ性に調製した抽出液を用いたところ ([Figure 3-5b](#)), EDTA, EDDS を用いた  $0.2 < C_{\text{NaOH}} < 2 \text{ M}$  の条件ではインジウムの抽出は認められなかった。In-EDTA 錯体 ( $K_f = 8.91 \times 10^{24}$ ) の生成よりも水酸化インジウム  $\text{In}(\text{OH})_3$  ( $K_{sp} = 1.26 \times 10^{-37}$ , 式 2・6) の生成が優勢であるためと考えられる。



0.1 M NaOH 以上の強アルカリ条件における鉛, 亜鉛の抽出率は, インジウムと比較して大きな値を示した。強アルカリ条件では, これらの金属成分のヒドロキシド錯体 (e.g,  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ) が生成し, 高い溶解度を示すためと考えられる。またキレート剤の酸解離 (式 3・5) が進行するため, キレート剤の存在下では高い条件錯生成定数に起因する鉛, 亜鉛のさらなる抽出が認められた[17]。強いアルカリ条件を用いるキレート洗浄では, 金属成分と水酸化物イオンの相互作用に基づく, 金属の化学形態の変化が抽出率に大きな影響を及ぼしていると推察される。

しかしながら EDTA は, 化学分解性・光分解性・生分解性に乏しい化合物であり, 環境への暴露を可能な限り避けるべきである[18-21]。一方で, 生分解性キレート剤の EDDS と HIDS[9, 22, 23]は, 強アルカリ条件下で鉛や亜鉛に対して EDTA と類似した抽出傾向を示し, これらの抽出除去に有効であった。ただし HIDS は, 強アルカリ条件下でインジウムの抽出を示した (e.g. 0.2 M NaOH: 5 %, 5 M NaOH: 20 %)。

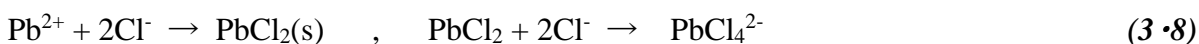
以上の知見から, 50 mM EDDS + 0.2 M NaOH を含む抽出液を用いることで, 5 h の洗浄によりインジウムとその他の金属成分の分離が可能であることが見出された。

### 3・3・3 : LSD の酸抽出

液性を調整したキレート洗浄によって、LSD 中の鉛を定量的に除き、インジウムと亜鉛を固相に濃縮することが可能であった。一方で、インジウムと亜鉛の選択的抽出は困難であった。そこで、固相に含まれるインジウムを溶液に分離するための酸抽出剤の探索を行なった。

#### (1) 酸濃度の影響

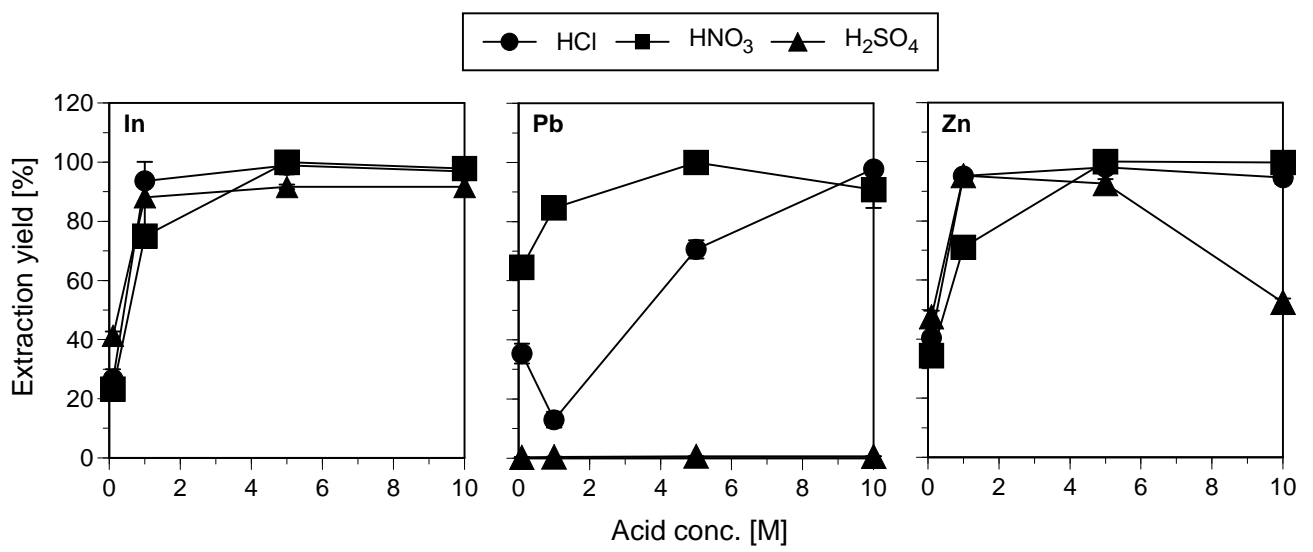
硝酸 (HNO<sub>3</sub>), 塩酸 (HCl), 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) による LSD 中金属成分の抽出を試みたところ、インジウムの定量的抽出に硝酸は >5 M ; 塩酸, 硝酸は >1 M の酸抽出剤を要した ([Figure 3-6](#))。亜鉛は、インジウムと同様の抽出挙動を示したが、鉛は硫酸抽出剤による抽出が認められなかった。式 3・7 に示される硫酸鉛 ( $K_{sp}=7.2\times 10^{-8}$ ) の生成により抽出が抑制されたと考えられる。同様に鉛は 0.1~1 M 塩酸によって塩化鉛として一部が沈殿したが、>5 M 以上の塩酸によってクロロ錯体を形成し溶解した (式 3・8)。



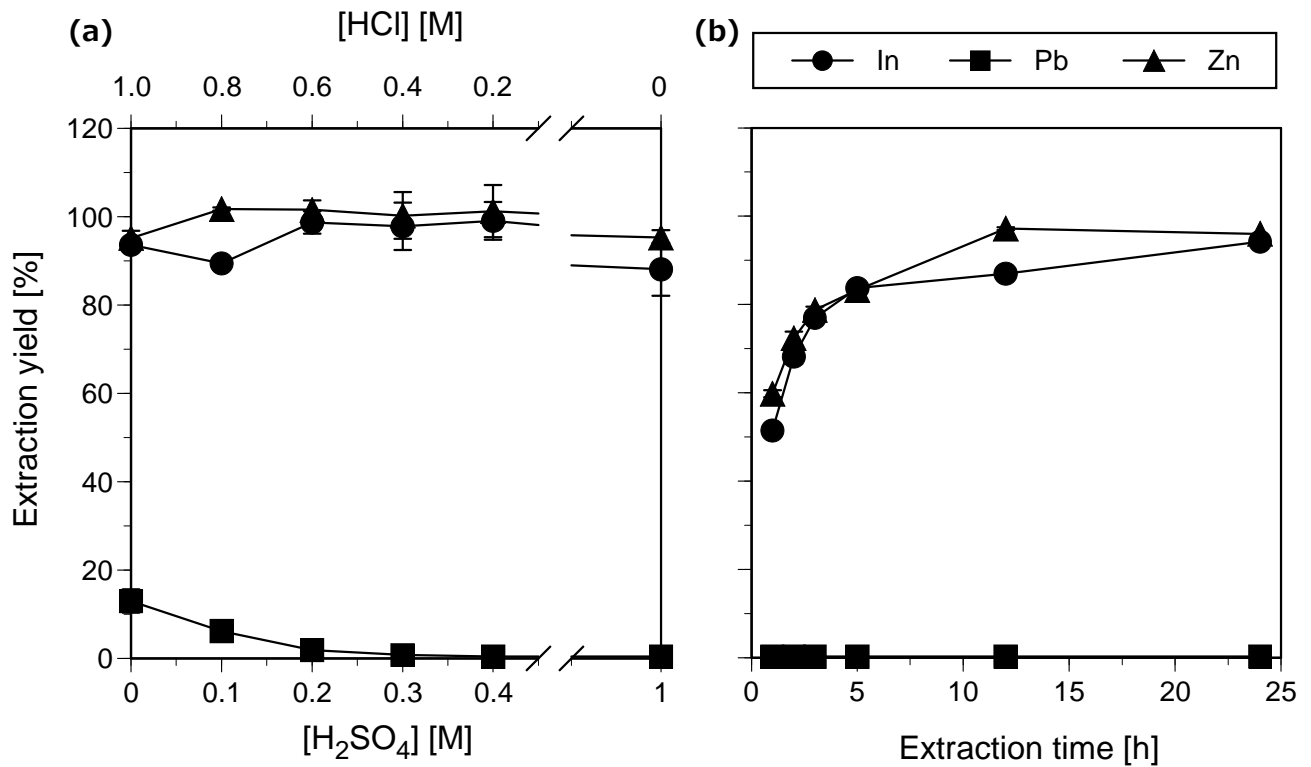
#### (2) 混酸による LSD 中金属成分の抽出—酸の組成の検討

酸抽出剤による金属成分の抽出効率は、塩酸が最も優れていたが、一方で LSD 中共雑成分の大多数を占める鉛に対して溶出抑制効果を持つ硫酸は魅力的である。そこで総水素イオン濃度を 1.0 M に固定した条件で、塩酸と硫酸の混酸を用いた LSD の酸抽出を試みた ([Figure 3-7a](#))。

硫酸濃度を増加させることで式 3・7 における硫酸イオンの共通イオン効果により鉛の抽出率は減少し、 $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 0.4 \text{ M}$  で抽出は認められなくなった。一方でインジウム、亜鉛の抽出は硫酸イオン、塩化物イオンの多寡に拘わらず定量的であった。以上のことから、鉛とその他の金属成分を分離する最適な酸の組成を硫酸 0.4 M + 塩酸 0.2 M と定めた。



**Figure 3-6:** Metal extraction yields during mineral acid leaching treatment of LSD. Liquid solid ratio: 100 mL/g, extraction time: 24 h, temperature: 25°C.



**Figure 3-7:** Extraction yields of metals (In, Pb and Zn) during acid-leaching treatments of LSD (a) Effect of varying HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ratio (extraction time: 24 h), (b) Effect of extraction time with HCl (0.2 M) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.4 M) mixture. Liquid solid ratio: 100 mL/g, temperature: 25°C.

### (3) 混酸による LSD 中金属成分の抽出—抽出時間の検討

硫酸 0.4 M + 塩酸 0.2 M を含む抽出剤による LSD 中金属成分の抽出における抽出時間の影響を検討した ([Figure 3-7b](#))。亜鉛の抽出は 12 h 経過時点で平衡 (抽出率 : 97 %) に達したが、インジウムの抽出平衡 (抽出率 : 94 %) に至るまでに 24 h を要した。以上のことから、LSD 中のインジウムの最適分離条件を硫酸 0.4 M ; 塩酸 0.2 M ; 抽出時間 24 h と決定した。

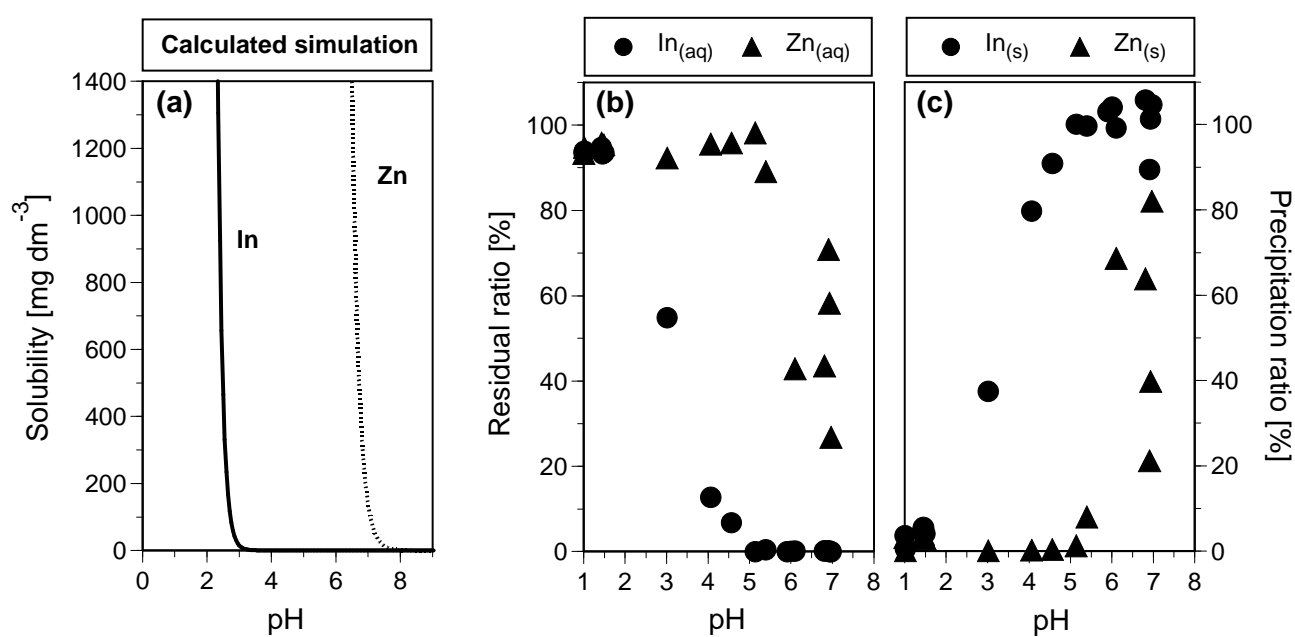
#### 3.3.4 : 水酸化物沈殿によるインジウムの回収

インジウムと亜鉛の分離は、両者の類似した化学的挙動からキレート洗浄と酸抽出では困難であった。インジウムと亜鉛の水酸化物は、水に対して難溶性の塩として存在する一方で、両者の溶解度積は大きく異なる (式 3.6,  $K_{sp-In(OH)_3} = 1.26 \times 10^{-37} \text{ mol}^4/\text{L}^{12}$  ; 式 3.9,  $K_{sp-Zn(OH)_2} = 2.0 \times 10^{-17} \text{ mol}^3/\text{L}^9$ ) ため、水酸化物イオン濃度、すなわち溶液の pH を調整することで両者の分離が期待できる。そこで 3.3.3 において得られた LSD の酸抽出液の pH を調整し、インジウムと亜鉛の分離を試みた。



溶解度積を基にした分離シミュレーションでは、インジウムと亜鉛がそれぞれ  $\text{pH} > 4$  ;  $\text{pH} > 7$  において沈殿を生じることが示された ([Figure 3-8a](#))。したがってこれらを含む溶液の pH を、 $4 < \text{pH} < 7$  に調整することで分離が可能と考えられる。LSD 酸抽出液 ( $\text{pH} = 0.2$ ) の pH を変化させた際の液相、沈殿相におけるインジウムと亜鉛の分配を [Figure 3-8b, c](#) にそれぞれ示す。 $\text{pH} > 2$  においてインジウムの沈殿が生じ始め、 $\text{pH} = 5$  において沈殿量は定量的となった。一方で亜鉛は、 $\text{pH} > 5.4$  より沈殿が生じた。従って、水酸化ナトリウム溶液によって溶液を  $\text{pH} 5$  に調整することで、両者の分離が可能であった。





**Figure 3-8:** Separation of indium from zinc using the hydroxide-precipitation technique. (a) calculated simulation. (b) residual ratio (%) in the aqueous medium of the supernatant. (c) precipitation ratio (%) during hydroxide precipitation.

### 3・3・5：キレート洗浄-酸抽出-水酸化物沈殿を組み合わせたインジウムの選択的回収

本章で検討したキレート洗浄 (3・3・2)、酸抽出 (3・3・3)、分別沈殿 (3・3・4) から得られた知見を組み合わせて、これらの操作を逐次的に適用して LSD 中に含まれるインジウムの回収を試みた (Figure 3-9)。

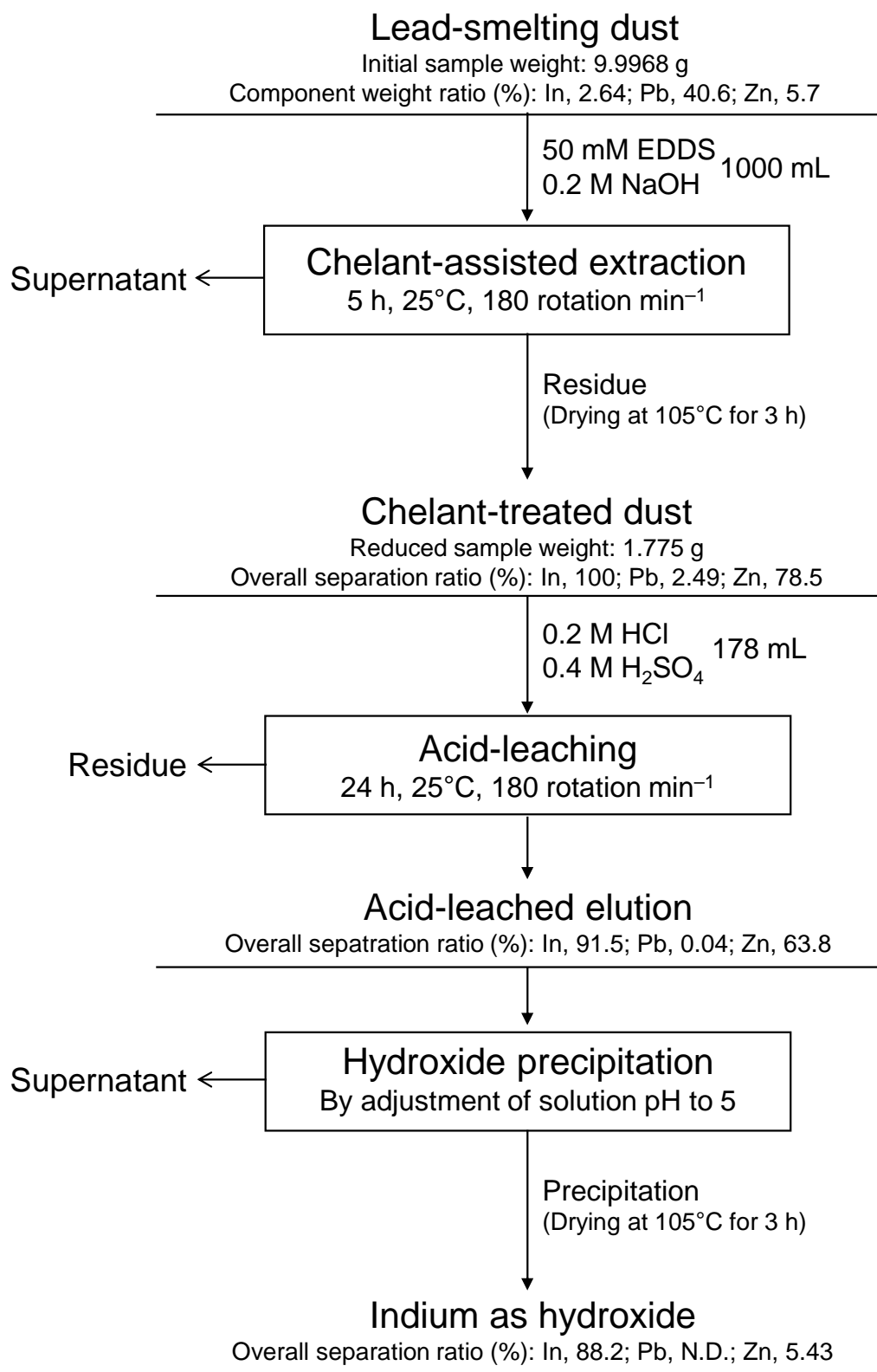
LSD 9.9968 g を出発物質として、50 mM EDDS + 0.2 M NaOH からなる 1000 mL の抽出液を 25 °C で 5 h 作用させたところ、LSD からほとんど定量的に鉛が除去された。また亜鉛の 22% が取り除かれた一方で、インジウムは抽出されずダスト上に濃縮された。続いて、LSD のキレート洗浄残渣 1.775 g に 0.2 M HCl + 0.4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> からなる酸抽出剤 178 mL を添加し、24 h、25 °C で酸抽出を行なったところ、インジウム (1.1 g/L) と亜鉛 (2.1 g/L) を含む酸抽出液が得られた。LSD 酸抽出液に対して 10 M 水酸化ナトリウムを加えて pH5 に調整して沈殿物 1.0463 g を得た。沈殿物を酸分解/ICP 発光分析に供したところ、0.23 g のインジウムと 0.03 g の亜鉛が認められ、インジウムの全回収率は 88.2 % であった。

Figure 3-9 によるインジウムの逐次的回収操作における、インジウム；鉛；亜鉛の物質収支を Figure 3-10 に示す。なお、図中の物質収支の計算は次の式 3・10 によって行なった。

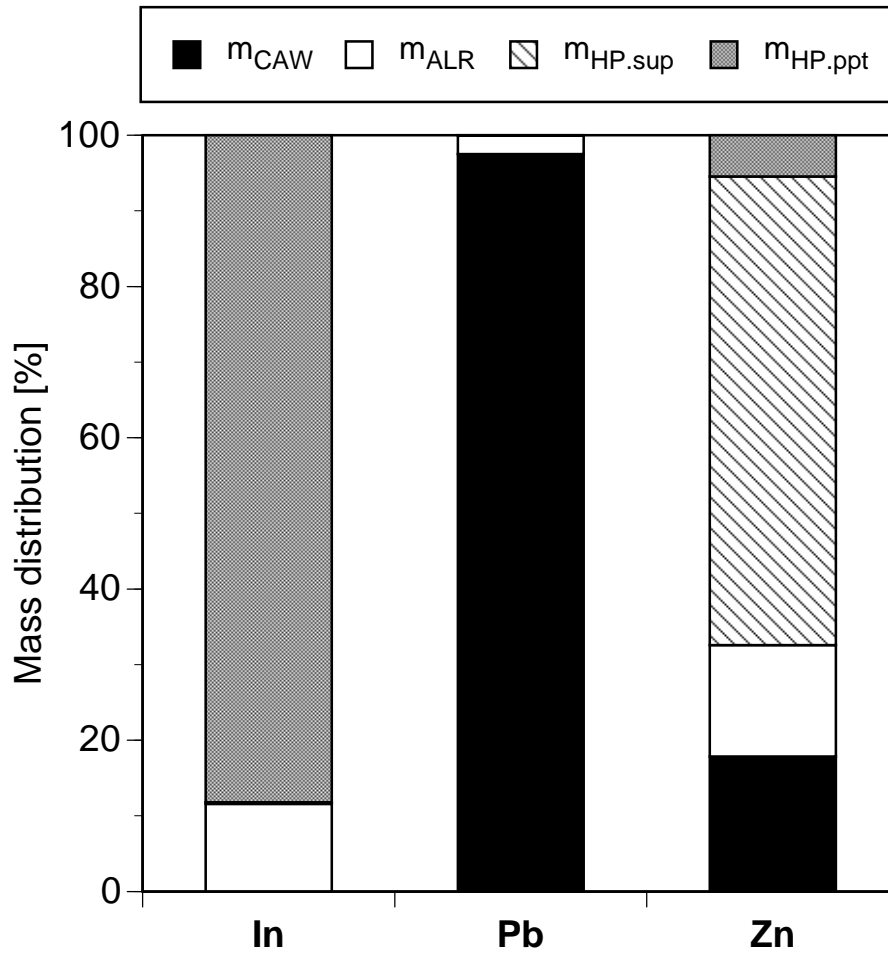
$$\text{Mass distribution [\%]} = \frac{m}{m_{\text{CAW}} + m_{\text{ALR}} + m_{\text{HP,sup}} + m_{\text{HP,ppt}}} \times 100 \quad (3 \cdot 10)$$

式 3・10 において、 $m$ ：各画分の金属量、 $m_{\text{CAW}}$ ：キレート洗浄による除去画分、 $m_{\text{ALR}}$ ：酸抽出における残渣画分、 $m_{\text{HP,sup}}$ ：水酸化物沈殿における上澄み画分、 $m_{\text{HP,ppt}}$ ：水酸化物沈殿によって沈殿した画分をそれぞれ示す。インジウムにおいて、全画分のインジウム回収率は 96 % であり、うち 88 % は水酸化物沈殿に選択的に分画された。

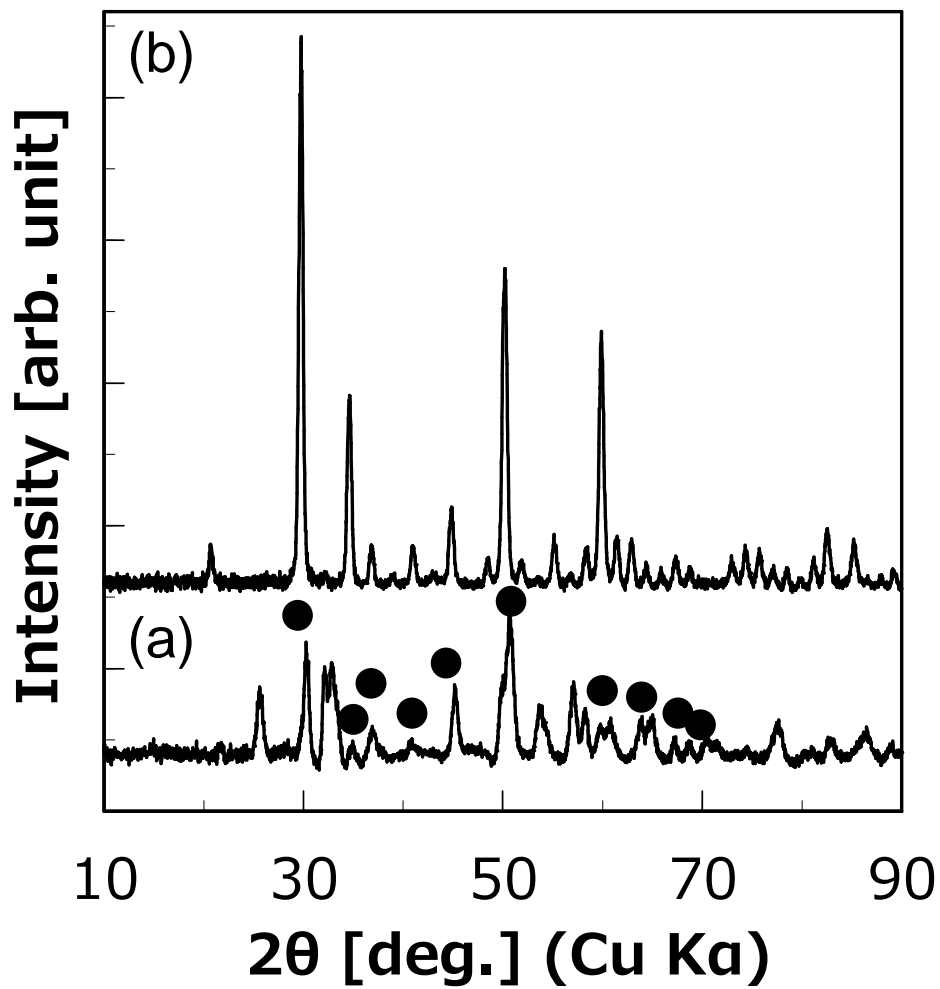
得られた回収物を X 線回折分析に供したところ、酸化インジウム (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のピークが認められ、酸化物としてインジウムの回収が確認された (Figure 3-11)。



**Figure 3-9:** Sequential scheme for selective indium separation from LSD. In the figure, ‘N.D.’ stands for ‘not detected’.



**Figure 3-10:** Mass distribution of the major metal components of the LSD during the sequential separation process. The symbols stand for the following.  $m_{\text{CAW}}$  (%): metal in the chelant-assisted washing eluate,  $m_{\text{ALR}}$  (%): metal in the acid-leaching residue,  $m_{\text{HP.sup}}$  (%): metal in the hydroxide-precipitation supernatant,  $m_{\text{HP.ppt}}$  (%): metal in the hydroxide precipitate.



**Figure 3-11:** XRD pattern comparison of (a) Hydroxide precipitation (after pyrolysis at 800 °C) from LSD with (b)  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

---

### 3・4: 第3章のまとめ

本研究では、非鉄製錬ダストの一種である鉛精錬ダスト (LSD) に含まれるインジウムの選択的な回収を試みた。本章においては、従来法で汎用される酸抽出剤や苛烈な加熱条件の使用を最小限に留めることを目標に、温和な条件で使用可能なキレート剤の使用を試みた。

LSD は極めて複雑な化学的組成を有していたが、含まれる金属のうち主なものはインジウム (2.64 %)、鉛 (40.6 %)、亜鉛 (5.7 %) であり、うち鉛は臭化鉛として同定された。

LSD 中の金属成分の抽出は、抽出液の pH—すなわち、水素イオンや水酸化物イオンと金属成分の相互作用、ひいては金属成分の溶解性—に強く影響を受けた。また金属成分の抽出に伴い、金属量に相当するキレート剤分子が消費された。一方で、キレート剤に応答しない化学形態の金属成分が認められた。LSD に 50 mM EDDS + 0.2 M NaOH を 100 mL/g, 25 °C, 5 h, 180 rpm で適用し、インジウムを固相に濃縮しつつ含まれる鉛の定量的除去と 80 % 以上の LSD 重量の減容化を達成した。酸抽出では、0.2 M HCl + 0.4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 mL/g, 25 °C, 24 h, 180 rpm) によってインジウムと亜鉛を溶液化し、抽出液の pH を 5 に調整することでインジウムの選択的回収が可能であった。

以上の知見から多段的にキレート洗浄, 酸抽出, pH 調整による分別沈殿を施したところ、インジウムを水酸化物沈殿として 88 % 以上選択的に回収可能であった。本章の提案するインジウム回収プロセスは加熱操作を要さず、また LSD 重量の 40 % 以上を占める鉛の除去に効果が高いキレート洗浄を組み合わせることでインジウムの溶液化に必要な酸抽出液の使用量削減に貢献した。このように本研究では、環境親和性に優れた資源回収システムを提案した。

3・5：第3章の参考文献

- [1] Y.H. Li, Z.H. Liu, Q.H. Li, Z.Y. Liu, L. Zeng, Recovery of Indium from Used Indium-Tin Oxide (ITO) Targets, *Hydrometallurgy*, **105** (2011) 207-212.
- [2] X.H. Li, Y.J. Zhang, Q.L. Qin, J.A. Yang, Y.S. Wei, Indium Recovery from Zinc Oxide Flue Dust by Oxidative Pressure Leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20** (2010) S141-S145.
- [3] J.C. Park, The Removal of Tin from Ito-Scrap Using Molten Naoh, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **29** (2008) 255-256.
- [4] J.C. Park, The Removal of Tin from ITO-Scrap Via Ozonization, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **30** (2009) 3141-3142.
- [5] S. Virolainen, D. Ibane, E. Paatero, Recovery of Indium from Indium Tin Oxide by Solvent Extraction, *Hydrometallurgy*, **107** (2011) 56-61.
- [6] S.J. Hsieh, C.C. Chen, W.C. Say, Process for Recovery of Indium from Ito Scraps and Metallurgic Microstructures, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, **158** (2009) 82-87.
- [7] J.C. Park, The Recovery of Indium Metal from Ito-Scrap Using Hydrothermal Reaction in Alkaline Solution, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **32** (2011) 3796-3798.
- [8] K.S. Park, W. Sato, G. Grause, T. Kameda, T. Yoshioka, Recovery of Indium from  $\text{In}_2\text{O}_3$  and Liquid Crystal Display Powder Via A Chloride Volatilization Process Using Polyvinyl Chloride, *Thermochimica Acta*, **493** (2009) 105-108.
- [9] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, H. Sawai, S. Mizutani, T. Maki, H. Hasegawa, Effect of Extraction Variables on the Biodegradable Chelant-Assisted Removal of Toxic Metals from Artificially Contaminated European Reference Soils, *Water Air and Soil Pollution*, **224** (2013).
- [10] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani,

- 
- Recovery of Indium from End-of-Life Liquid-Crystal Display Panels Using Aminopolycarboxylate Chelants with the Aid of Mechanochemical Treatment, *Microchemical Journal*, **106** (2013) 289-294.
- [11] H.N. Kang, J.Y. Lee, J.Y. Kim, Recovery of Indium from Etching Waste by Solvent Extraction and Electrolytic Refining, *Hydrometallurgy*, **110** (2011) 120-127.
- [12] H.M. Liu, C.C. Wu, Y.H. Lin, C.K. Chiang, Recovery of Indium from Etching Wastewater Using Supercritical Carbon Dioxide Extraction, *Journal of Hazardous Materials*, **172** (2009) 744-748.
- [13] H. Sawai, I.M.M. Rahman, Y. Tsukagoshi, T. Wakabayashi, T. Maki, S. Mizutani, H. Hasegawa, Selective Recovery of Indium from Lead-Smelting Dust, *Chemical Engineering Journal*, **277** (2015) 219-228.
- [14] Y.J. Tu, S.C. Lo, C.F. You, Selective and Fast Recovery of Neodymium from Seawater by Magnetic Iron Oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *Chemical Engineering Journal*, **262** (2015) 966-972.
- [15] T.T. Lim, J.H. Tay, J.Y. Wang, Chelating-Agent-Enhanced Heavy Metal Extraction from a Contaminated Acidic Soil, *Journal of Environmental Engineering-Asce*, **130** (2004) 59-66.
- [16] A. Barona, I. Aranguiz, A. Elias, Metal Associations in Soils before and after EDTA Extractive Decontamination: Implications for the Effectiveness of Further Cleanup Procedures, *Environmental Pollution*, **113** (2001) 79-85.
- [17] K. Fischer, H.P. Bipp, Removal of Heavy Metals from Soil Components and Soils by Natural Chelating Agents. Part II. Soil Extraction by Sugar Acids, *Water Air and Soil Pollution*, **138** (2002) 271-288.
- [18] T. Egli, Biodegradation of Metal-Complexing Aminopolycarboxylic Acids, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92** (2001) 89-97.
- [19] X. Liu, J.H. Fan, Y. Hao, L.M. Ma, The Degradation of EDTA by the Bimetallic Fe-Cu/O-2 System, *Chemical Engineering Journal*, **250** (2014) 354-365.
- [20] A. Vintiloiu, M. Boxriker, A. Lemmer, H. Oechsner, T. Jungbluth, E. Mathies, D. Ramhold,



Effect of Ethylenediaminetetraacetic Acid (Edta) on the Bioavailability of Trace Elements During Anaerobic Digestion, *Chemical Engineering Journal*, **223** (2013) 436-441.

- [21] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, M. Nakano, Z.A. Begum, Y. Egawa, T. Maki, Y. Furusho, S. Mizutani, Recovery of Toxic Metal Ions from Washing Effluent Containing Excess Aminopolycarboxylate Chelant in Solution, *Water Research*, **45** (2011) 4844-4854.
- [22] I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, H. Sawai, M. Ogino, Y. Furusho, S. Mizutani, H. Hasegawa, Chelant-Assisted Depollution of Metal-Contaminated Fe-Coated Sands and Subsequent Recovery of the Chemicals Using Solid-Phase Extraction Systems, *Water Air and Soil Pollution*, **226** (2015).
- [23] Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, H. Sawai, T. Maki, H. Hasegawa, Remediation of Toxic Metal Contaminated Soil by Washing with Biodegradable Aminopolycarboxylate Chelants, *Chemosphere*, **87** (2012) 1161-1170.

---

## 第 4 章：鋳物廃砂中重金属成分の洗浄除去と回収

### *Chapter 4: Hydrometallurgy of valuable metal and decontamination for heavy-metal laden Waste Foundry Sand*

---

#### 4・1：緒言

自動車産業などにおける金属部材の製造では、鋳造プロセスが汎用されている。鋳造は、熔融金属を砂で整形した砂型に注湯し、冷却固化して金属製品を整形するプロセスであり、砂型には粒径の揃ったケイ砂 (*Silica sand*) やベントナイトなどの粘土鉱物、バインダーと呼ばれる有機系の添加物の混合物が用いられる[1, 2]。たとえば *Green Sand* と呼ばれる粘土含有型砂の場合、ケイ砂 (85-95%)、ベントナイト (4-10%)、黒鉛 (2-10%) から構成される[3, 4]。そのほか、*chemically-bonded sand* は 93-99% ほどのケイ砂にフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ケイ酸ナトリウムなどの化成品からなるバインダーを 1-3% 配合したものとして利用されている[3, 5]。こういった型砂は、大凡 8-10 回ほど鋳造プロセスで繰返し使用され[6, 7]、利用不可能となると鋳物廃砂 (*Waste Foundry Sand: WFS*) [8]として排出される。米国の鋳造業種からは、年間 900 万トン[6, 9]の WFS が排出されており、またアジア地域では中国から 3000 万トン[10]の排出量がある。日本での廃棄物統計上、WFS は鉍滓廃棄物[11] (150 万トン) に分類されており、うち 64% が WFS に相当するとされている[12]。銑鉄製品 1 トンの製造からはおよそ 0.5 トンの WFS が生じ[13]、発生量の膨大さから再利用の気運が高まっている。

排出された WFS の再生利用法として土壌被覆材[3]、路盤材[9, 14, 15]、コンクリート材料[7, 16, 17]などの用途が研究されており、廃棄物量の削減と建設資源の節約のメリットを持つとされる。また米国環境保護局は、シリカ系鋳物廃砂を路盤材等へ転用することで年間 800 戸分の消費電力; 840 台分の二酸化炭素排出; 7.8 億ガロンの水使用量の削減が可能として、

再利用を奨励する見解を述べている[18]。一方で、WFSには有害金属元素 (*Potentially Toxic Elements: PTEs*) として亜鉛, マンガン, 鉄, 鉛, 銅を含有するものが存在し[19, 20], 土壌, ひいては地下水の汚染を通してヒト健康への悪影響が懸念される[21]。このような WFS に対しては, コストを投じた上で粉碎・セメント原料化し, PTEs の溶出を抑制する処理法が採られている[22]。

PTEs を含む WFS はその毒性に関心が集まる一方で, 金属成分の種類, 含有量と回収コストによっては, 未利用の金属資源としての有用性を秘めている。特に非鉄金属系 WFS の一部から高濃度で見出される銅は, 電気伝導性・加工性に富む優れたベースメタルとしての需要をもつ[23, 24]。この様に銅などの PTEs を含有する WFS は, 環境負荷性を有すると同時に金属資源としての価値を併せ持つため, PTEs の洗浄除去によって再生 WFS の安全性担保と同時に資源回収を試みることは, 環境保全, 資源戦略上の観点から重要である。

このような理由から, WFS に限らず鋳滓マット[25], 電子製品廃棄物[26-29]などの固体廃棄物から PTEs を除去, 回収する試みは広く行なわれている。廃棄物からの元素回収で用いられる湿式法は, 汎用の攪拌槽が利用可能であり, またエネルギーコストも小さいなど焼成プロセス[30]を含む乾式法と比べて経済上の利点がある[25, 31]。しかしながら, 湿式法によって固体廃棄物から金属成分を分離する場合, まず抽出剤として用いられるのは鉍酸[27, 28, 32, 33]である。鉍酸を用いる湿式洗浄は, 反応設備の腐食が著しく[31], また中和処理に多量の薬剤を必要とするために好ましくない。さらには, 苛烈な抽出剤を適用することで WFS の表面状態—ひいては, 力学的特性—が変化し, 建設資材としての品質を損なう恐れがある[13]。

汎用の抽出剤と比較して, キレート化合物は常温・大気圧下で有効な金属除去剤[34-37]として働き, また腐食性が低いことから反応設備の劣化やケイ砂表面特性の変化を伴わずに WFS 中の金属成分を分離できると期待される。そこで本研究では, 非鉄金属系の WFS に含まれる PTEs (e.g., 銅, 鉛, 亜鉛) の除去と, 比較的高濃度で含まれる銅の回収を目的に, 環境親和性の高い湿式金属分離法の開発を行なった。本章では, 始めに WFS に含まれる PTEs の分離に際して, エチレンジアミン四酢酸 (*Ethylenediaminetetra acetate: EDTA*) を抽出剤に

---

選択し、抽出補助剤としてのアンモニア (*Ammonia: NH<sub>3</sub>*) や、湿式洗浄に伴う物理的攪拌、粉砕の効果について検証した。また得られた WFS 抽出液に電荷還元 (*Electrowinning*) を適用し、有価金属の回収を試みた。

## 4・2：実験方法

### 4・2・1：試料・試薬

WFS 試料は、株式会社明石合銅（白山市，石川，日本）から排出された非鉄金属製品の鑄造型砂を用いた。本研究で用いた試料は、鑄物砂の段階ではケイ砂（85 %），ベントナイト（7 %），コーンスターチ（5 %），水分（3 %）によって構成されていた。また，WFS を砂再生機（USR-II；新東工業株式会社，愛知，日本）によって 1～8 回表面研磨処理した研磨 WFS を用いた。

すべての試薬は特級以上の純度のものを特に精製せずに用いた。エチレンジアミン四酢酸（EDTA，関東化学；東京，日本），イミノジ酢酸（IDA；同仁科学研究所，熊本，日本），ニトリロ三酢酸（NTA；東京化成，東京，日本），ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA；関東化学，東京，日本），*trans*-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸（CyDTA；同仁科学研究所，熊本，日本），3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノニコハク酸（HIDS；日本触媒，大阪，日本），エチレンジアミンニコハク酸（EDDS；中部キレスト，大阪，日本），L-グルタミン酸-N,N-二酢酸（GLDA；東京化成，東京，日本），メチルグリシン二酢酸（MGDA；BASF, Rhineland-Palatinate, Germany）をキレート剤として用いた。塩酸（HCl），硝酸（HNO<sub>3</sub>），水酸化ナトリウム（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）は，関東化学製の有害金属分析用および特級のものをを用いた。抽出液の pH 調整には，4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸（HEPES，ナカライテスク；大阪，日本），N-トリス（ヒドロキシメチル）-3-アミノプロパンスルホン酸（TAPS；MP Biomedicals, Santa, CA, USA），3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸（CAPS；MP Biomedicals, Santa, CA, USA），酢酸，酢酸ナトリウム（関東化学，東京，日本）を緩衝剤として用いた。ICP 発光分析装置による元素分析では，標準試料に 23 金属元素（Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe,

Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, 5 % HNO<sub>3</sub>バックグラウンド) を 1000 mg/L 含む ICP Multi standard IV (Merck KgaA, Darmstadt, Germany) およびすず標準液 (1000 mg/L, 2.5 M 塩酸バックグラウンド; 関東化学, 東京, 日本) を 0.1 M HNO<sub>3</sub> および 0.1 M HCl で希釈したものを用いた。すべての試薬の調製には, Arium Pro UV により精製された超純水 (比抵抗率 > 18.2 MΩ cm) を用いた。

#### 4・2・2: 実験器具・設備

試薬溶液の保管に, 低密度ポリエチレン製試薬瓶 (Nalge Nunc, Rochester, NY, USA) を用いた。抽出実験には, ポリエチレン (PE) 製遠沈管およびポリプロピレン (PP) 製試料分解容器 (DigiTUBEs; SCP Science, Quebec, Canada) を用いた。溶液の分取にニチリョー (東京, 日本) 製のマイクロピペットとチップを用いた。実験器具は, 使用前にそれぞれ 24 h アルカリ洗浄液 (Scat 20X-PF; ナカライテスク, 大阪, 日本) と 3M HCl に 24 h 浸漬し, 超純水で濯いだものを乾燥させて用いた。

元素分析に, ICP 発光分析装置 (ICP-AES; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) を用いた。ICP-AES の運転は, RF 出力: 1.15 kW, プラズマガス流量: 12 L/min, キャリアガス流量: 1 L/min, ネブライザガス流量: 0.5 L/min, 予備噴霧時間: 30 s の条件の下行なった。試料の状態観察に, 卓上型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF, Epsilon3; PANalytical, Almelo, The Netherlands), エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX; Oxford Instruments, Oxfordshire, UK) を備えた電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7100F; JEOL Co, 東京, 日本) 及び X 線回折装置 MiniFlex 600 (XRD; リガク, 東京, 日本) を用いた。

#### 4・2・3: マイクロ波加熱酸分解 ICP 発光分析による WFS の全量分析

WFS 0.05 g を PTFE 製ベッセルに秤量し, 13.2 M HNO<sub>3</sub> 1 mL, 12 M HCl 3 mL, 27 M HF 1 mL を分解試薬として添加し, マイクロ波加熱分解装置 (Multiwave3000; PerkinElmer, Waltham, MA, USA) によって加熱酸分解 (昇温時間: 15 min, 最大出力: 1400 W, 最大温度: 240°C, マイクロ波照射時間: 120 min) に供した。分解後, 30 min の冷却ののちに 5 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 10 mL を試料に添加したうえで再び昇温時間: 15 min, 最大出力: 1400 W, 最大温度: 240°C, マ

マイクロ波照射時間：30 min の運転条件でマイクロ波を照射し、残余のフッ化水素酸をホウフッ化物  $\text{BF}_4$  にマスクングした。分解物は 50 mL PP 製試験管 (DigiTUBEs) に全量捕集し、超純水を用いて 50 mL に定容した。得られた分解溶液に含まれる金属は、ICP-AES により定量した。WFS 中に含まれる金属成分の濃度  $C_{\text{WFS}}$  は、次の式 (4・1) に従って計算した。

$$C_{\text{WFS}} [\text{mg/kg}] = \frac{C_{\text{d.sol.}} \times v_{\text{d.}}}{m} \quad (4 \cdot 1)$$

ただし、 $C_{\text{d.sol.}}$ ：分解溶液中の金属濃度[mg/L]、 $v_{\text{d.}}$ ：抽出液の溶液量[L]、 $m$ ：WFS 重量[kg]である。

#### 4・2・4：化学的逐次抽出法による WFS 中の PTEs の化学形態分析

Tessier *et al.*[38]の方法を用いて、段階的に抽出強度が大きくなる化学試薬を用いて WFS に含まれる PTEs を逐次的に抽出 (*Selective Sequential Extraction: SSE*) ([Table 4-1](#)) し、F1：交換態 (*Exchangeable*)、F2：酸溶出態/炭酸塩態 (*Acid soluble or Bound to carbonate*)、F3：還元溶出態/鉄-マンガン酸化物態 (*Reducible or Bound to Fe-Mn oxide*)、F4：酸化溶出態/有機物態 (*Oxidisable or Bound to organic matter*)、F5：残渣態 (*Residual*) に分画し、WFS における存在形態を評価した。

#### 4・2・5：WFS のキレート洗浄

##### (1) 振盪による湿式抽出

WFS 0.5 g を 50 mL PE 製遠沈管に秤量し、洗浄補助剤として NaOH,  $\text{NH}_3$  を含む 50 mM キレート剤 5 mL と混合した。混合物を 25 °C の恒温槽内で 180 rpm, 24 h 連続振盪し、キレート剤水溶液に金属成分を抽出した (キレート洗浄)。懸濁液は、1820×g (3000 rpm) の遠心分離に供し、上澄みを粒子保持能 0.45  $\mu\text{m}$  の混合セルロースエステル製メンブレンフィルター (Advantec, 東京, 日本) を用いた吸引ろ過によって得た。得られた溶液を超純水で 10 倍希釈した後、ICP-AES によって金属濃度を定量した。このときのキレート洗浄による金属抽出率 (Leaching Efficiency: %LE) は、次の式 (4・2) から計算した。

$$\% \text{LE} [\%] = \frac{C_{\text{sol.}} \times v}{C_{\text{WFS}} \times m_{\text{WFS}}} \times 100 \quad (4 \cdot 2)$$

ただし、 $C_{\text{sol.}}$  : 抽出液中の金属濃度[mg/L],  $v$  : 抽出液の溶液量[L],  $C_{\text{WFS}}$  : WFS 中の金属濃度[mg/kg],  $m$  : WFS 重量[kg]である。キレート洗浄後の WFS は、PTEs の溶出性試験に先立って硝酸、水酸化ナトリウムで pH 5, 7, 9 に調製した水でそれぞれ 5 回濯いだ後、105 °C, 3 h 乾燥させた。

**Table 4-1:** Chemical interpretation and the extraction conditions of the protocol that was used for fractionating the solid phase PTEs from the WFS

<i>Fraction</i>	<i>Chemical interpretation</i>	<i>Extraction conditions (for 0.5 g of WFS)</i>			
		<i>Extractants and other conditions</i>	<i>Duration</i> h	<i>Temp.</i> °C	<i>Agitation</i>
F1	Exchangeable	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH 7; 4 mL)	1	25 ± 2	continuous
F2	Acid soluble <sup>a</sup>	1 M NaOAc (pH 5, adjusted with acetic acid; 4 mL)	5	25 ± 2	continuous
F3	Reducible <sup>a</sup>	0.04 M NH <sub>2</sub> OH·HCl in 25% (v/v) acetic acid (10 mL)	6	96 ± 3	occasional
		0.02 M HNO <sub>3</sub> (3 mL) + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2, adjusted with HNO <sub>3</sub> ; 2.5 mL)	2	85 ± 3	occasional
F4	Oxidisable <sup>a</sup>	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2, adjusted with HNO <sub>3</sub> ; 1.5 mL)	3	85 ± 3	intermittent
		3.2 M NH <sub>4</sub> OAc in 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> (2.5 mL)	0.5	85 ± 3	continuous
F5	Residual	Microwave-assisted acid decomposition <sup>b</sup>	–	–	–

<sup>a</sup> The fraction names ‘acid-soluble’, ‘reducible’ and ‘oxidisable’ were originally called ‘bound to carbonates’, ‘bound to iron and manganese oxides’ and ‘bound to the organic matter’ by Tessier, Campbell and Bisson [38].<sup>b</sup> The detailed microwave-assisted acid decomposition procedure for determining the PTEs contents in WFS is available in Section 4.2.3.



## (2) 遊星ボールミル装置による湿式粉砕抽出

WFS 15 g, 0.3 M NH<sub>3</sub>/50 mM EDTA からなる pH 9 の抽出液 150 mL を 300 mL 容積のジルコニア製ミルポット内で混合し, 8 mmφ のジルコニア製ボール 50 個を加えた。ジルコニア製ミルポットは, 遊星ボールミル装置 (pulverisette 6 ; Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany) 内に設置し, 25 °C, 240 rpm で遊星回転させて湿式粉砕抽出した。抽出液に含まれる粒子はポリエチレン製シリンジと粒子保持能 0.45 μm のディスク型メンブレンフィルター (Sartorius Stadium Biotech, Göttingen, Germany) を用いた加圧ろ過によって取り除いた。ろ過後の溶液を超純水で 10 倍希釈し, ICP-AES によって含まれる元素濃度を測定した。また式 (4・2) から, 金属の抽出率を求めた。

湿式粉砕後の懸濁粒子は, 堀場製作所製レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置 (Partica LA-950V2 ; 京都, 日本) によって粒度分布を測定し, 粉砕効果を評価した。

**4・2・6 : 電気分解による抽出液中銅の回収**

ガラス製 200mL ビーカーに 4・2・5(2) で得られた抽出液 150 mL と支持電解質として 1M NaCl を添加し, 電極としてアルミニウム板 (陽極, 表面積 20 cm<sup>2</sup>) とステンレス鋼板 (陰極, 表面積 20 cm<sup>2</sup>) を間隔 1 cm で溶液に挿入して電解槽を構成した。発泡ポリスチレン容器に氷水を張り, 内部にビーカーを配置して冷却槽とした (Figure 4-1)。電極は電源装置 (AP-3005 ; Custom, 東京, 日本) と電氣的に接続し, 定電流密度下で直流電流を印加した。電気分解後の溶液上澄みを 0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引ろ過し, 得られたろ液を超純水で 10 倍希釈後, 次の式 (4・3) を用いて電気分解による金属の析出量 (*Electrowinning Recovery, ER*) を求めた。

$$ER [mg] = (C_0 - C_{AE}) \times v \quad (4 \cdot 3)$$

ここで,  $C_0$ ,  $C_{AE}$  はそれぞれ電気分解前, 後の溶液中金属濃度 [mg/L],  $v$  は電気分解に供した溶液量 [L] である。また, 電気分解後の電解槽に発生した沈殿物と電極表面の元素組成解析に FE-SEM/EDX あるいは XRF を用いた。

---

#### 4・2・7 : WFS の PTEs 溶出性試験による環境負荷性評価

PTEs の溶出性評価は、環境省告示法[39, 40]に従って行なった。洗浄前および洗浄後の WFS 試料 0.5 g を、50 mL ポリエチレン製遠沈管に秤量し、水酸化ナトリウムと塩酸を用いて pH 5.8~6.3 に調製した水 5mL;或いは、1 M 塩酸水溶液 16.7 mL と混合した。混合物を 180 rpm, 25° C でそれぞれ 6 h, 1 h 連続振盪することで PTEs を溶出させ、3000 rpm, 30 min の遠心分離と 0.45 μm メンブレンフィルターによる吸引ろ過で固液分離した。溶液成分の PTEs 含有量を ICP-AES で定量し、水溶出量 (溶出量:  $L_{\text{water}}$ ) と酸溶出量 (含有量:  $L_{\text{HCl}}$ ) として評価した。

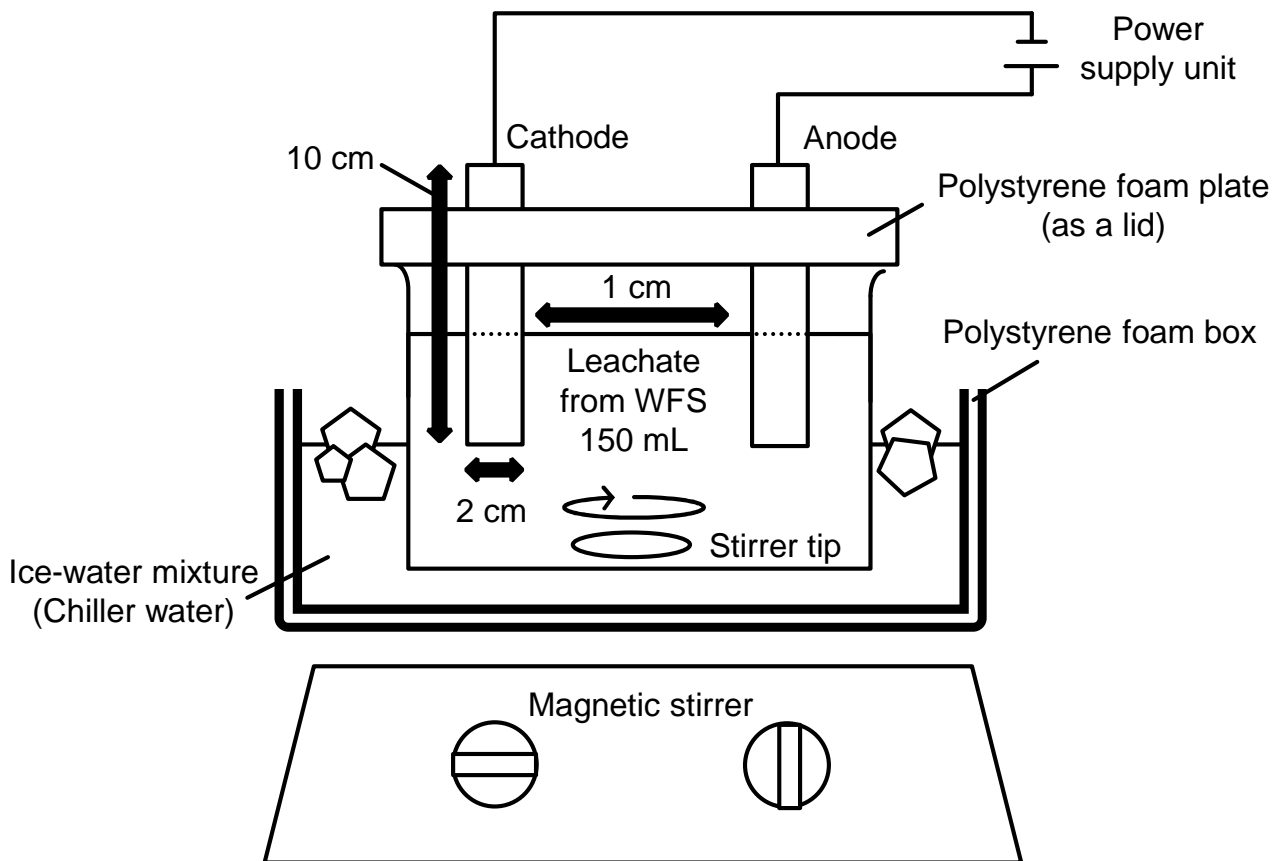


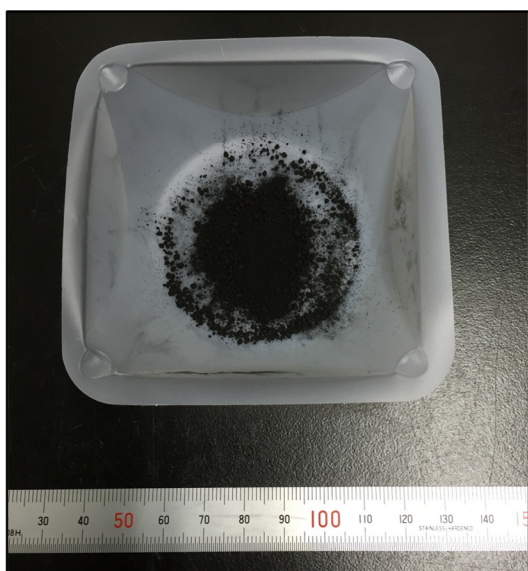
Figure 4-1: Electrowinning set-up for PTEs included leachate from WFS

### 4・3：結果及び考察

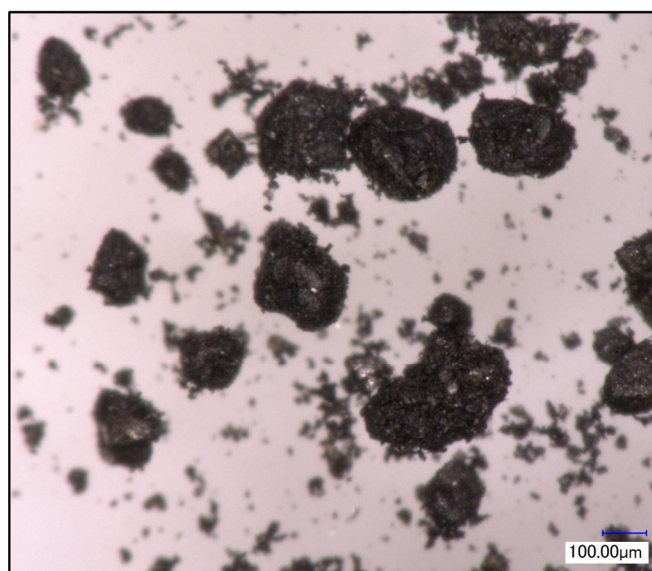
#### 4・3・1：WFS のキャラクターゼーション

今回用いた WFS の外観を [Figure 4-2](#) に示す。WFS のバルク外観は黒色の砂状の固体廃棄物であり、マイクロスコープ観察像 ([Figure 4-2b](#)) から、直径数 10~100  $\mu\text{m}$  の砂粒子の周りに数  $\mu\text{m}$  の黒色微粒子を伴っていた。試料の組成から、大きな砂粒子はケイ砂、微粒子は熱変性を受けたコーンスターチ、ベントナイトなどの粘土鉱物であると推測される。WFS をマイクロ波加熱酸分解/ICP-AES 分析に供したところ、主要な PTEs として亜鉛 (3.01 %), 銅 (2.4 %), 鉛 (0.41 %), スズ (0.120 %) が定量された ([Table 4-2](#))。高濃度のアルミニウムは添加物として混合されている粘土鉱物に起因すると考えられる。電子顕微鏡による WFS の観察像と元素マッピングイメージを [Figure 4-3](#) に示す。EDX による元素分析 ([Figure 4-3c](#)) から、酸分解/ICP-AES 分析で定量された金属成分以外に、ケイ砂 ( $\text{SiO}_2$ ) の構成成分と推察されるケイ素、酸素が蛍光 X 線強度の高い元素として見出された。主成分の一つである銅は、ケイ砂と独立した数 10  $\mu\text{m}$  以上の粒子として観察された ([Figure 4-3a](#))。 [Figure 4-3b](#) は、高濃度の銅を含む粒子の観察像である。この観察領域からは、銅を含む粒子の表面を纏う Si, Al の存在が示され、粘土鉱物の一片であると考えられる。PTEs のひとつであるスズは、銅と良い相関を示したが、一方で鉛、亜鉛の局在は不明瞭であり、ケイ砂・銅粒子・粘土鉱物の表面から普遍的に検出された。表面を研磨した WFS に含まれる元素の濃度を XRF によって半定量分析したところ、アルミニウム、鉄、鉛、亜鉛は研磨回数に伴って WFS 中から除かれた ([Figure 4-4a](#))。一方で、ケイ素は研磨に伴って濃度が増加し、銅、スズは研磨回数に関係なく一定濃度で WFS から見出された。表面研磨によって除かれる成分は、黒色の微粒子 ([Figure 4-2b](#)) に相当すると考えられ、アルミニウム、鉄、鉛、亜鉛は、粘土鉱物や熱変性コーンスターチ等の微粒子に吸着、保持されるものと考えられる。一方で、研磨に際して濃度変化が見られなかった銅、スズの微細粒子への帰属の程度は微小であると考えられ、大部分が大きな粒子状の金属塊として WFS に混入しているものと推察される。WFS への PTEs の混入状態は、鑄造された金属製品の組成を反映していると考えられる。

**(a)**



**(b)**



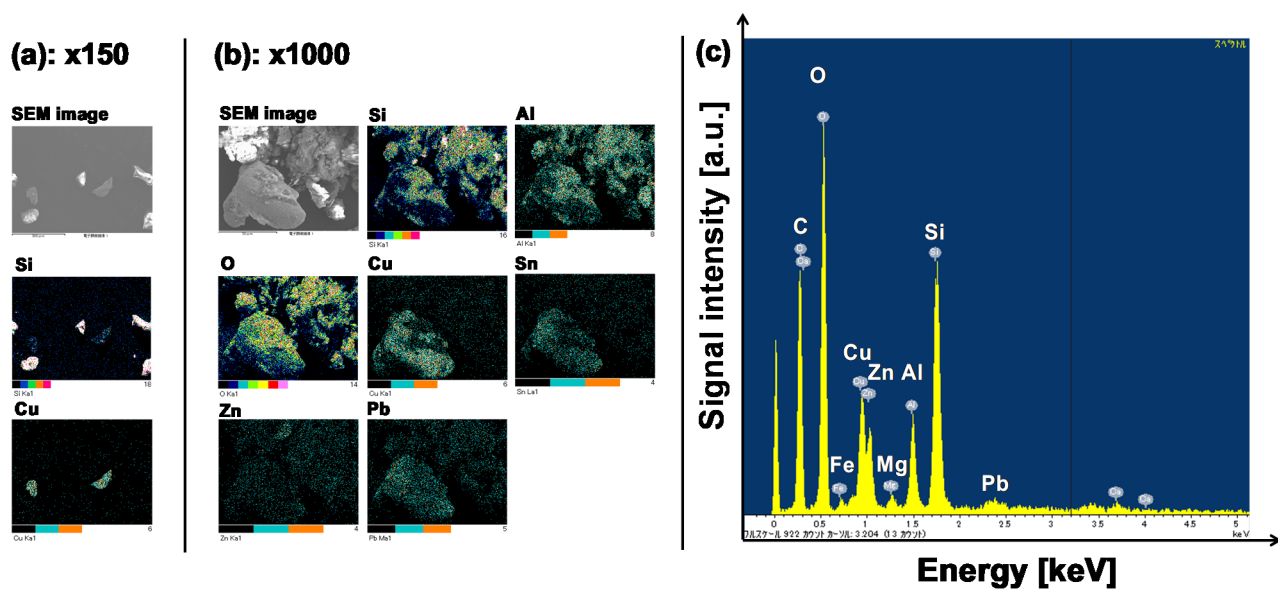
**Figure 4-2:** WFS sample appearance. (a): Bulk appearance, (b): Micro scope observation

---

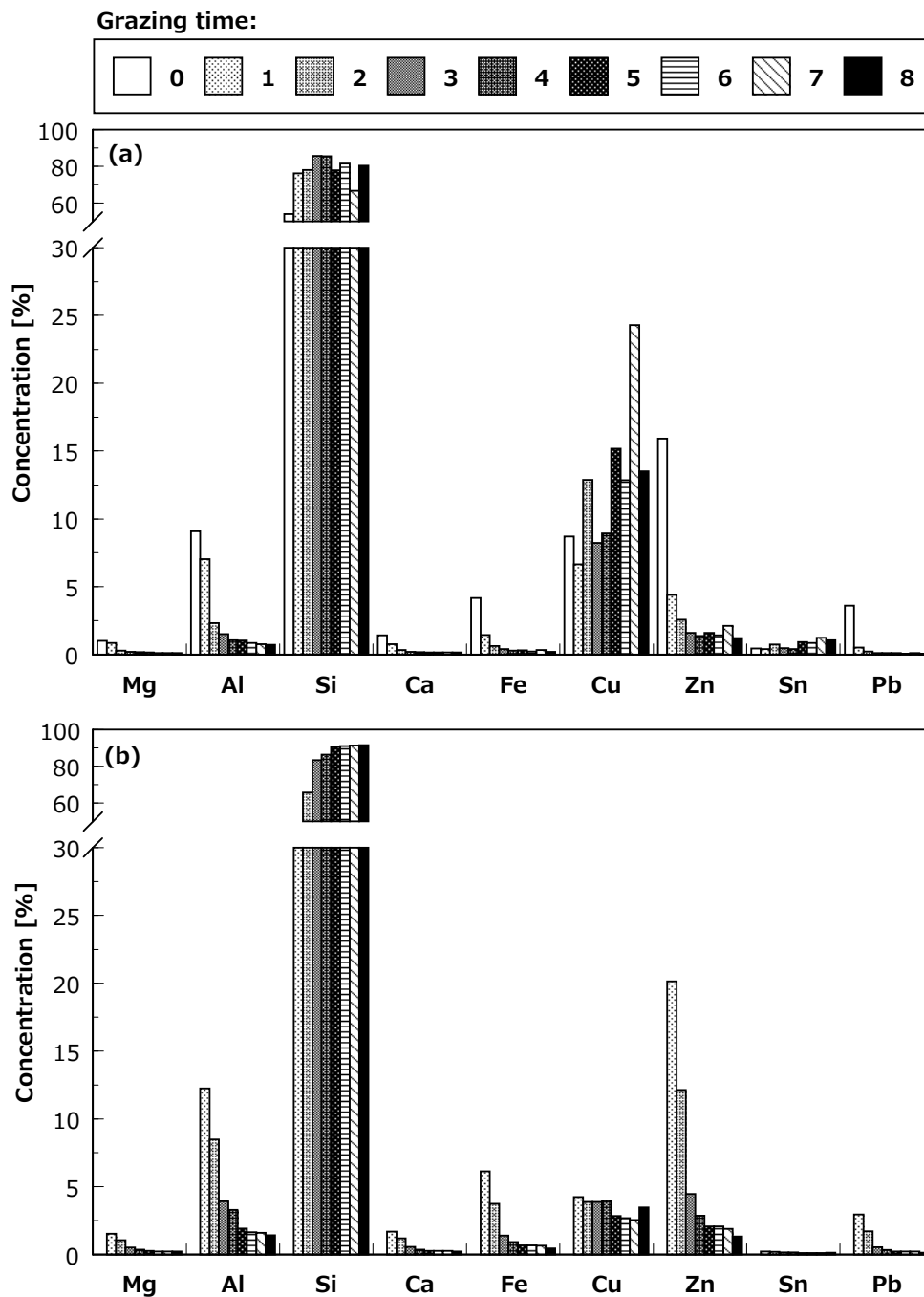
**Table 4-2:** Metal concentrations in WFS by microwave-assisted digestion / ICP-AES detection

<b>Metal</b>	<b>Concentration [%]<sup>a</sup></b>
Al	2.13 ± 0.01
Cu	2.17 ± 0.06
Fe	0.840 ± 0.003
Pb	0.410 ± 0.005
Sn	0.120 ± 0.004
Zn	3.01 ± 0.04

<sup>a</sup>Values are indicated as average ± standard deviation,  $n = 3$ .



**Figure 4-3:** Element mapping images of WFS samples by FE-SEM and EDX. (a), (b) Mapping images of WFS particles. (c) X-ray fluorescence spectrum on the area of (b). The signal of carbon was due to carbon tape used as a background material.



**Figure 4-4:** Metal's concentration in WFS and grazed WFS by XRF measuring. (a) Grazed WFS. (b) Grazed dust.



## 4・3・2 : WFS のキレート洗浄における基礎検討

## (1) キレート剤の影響

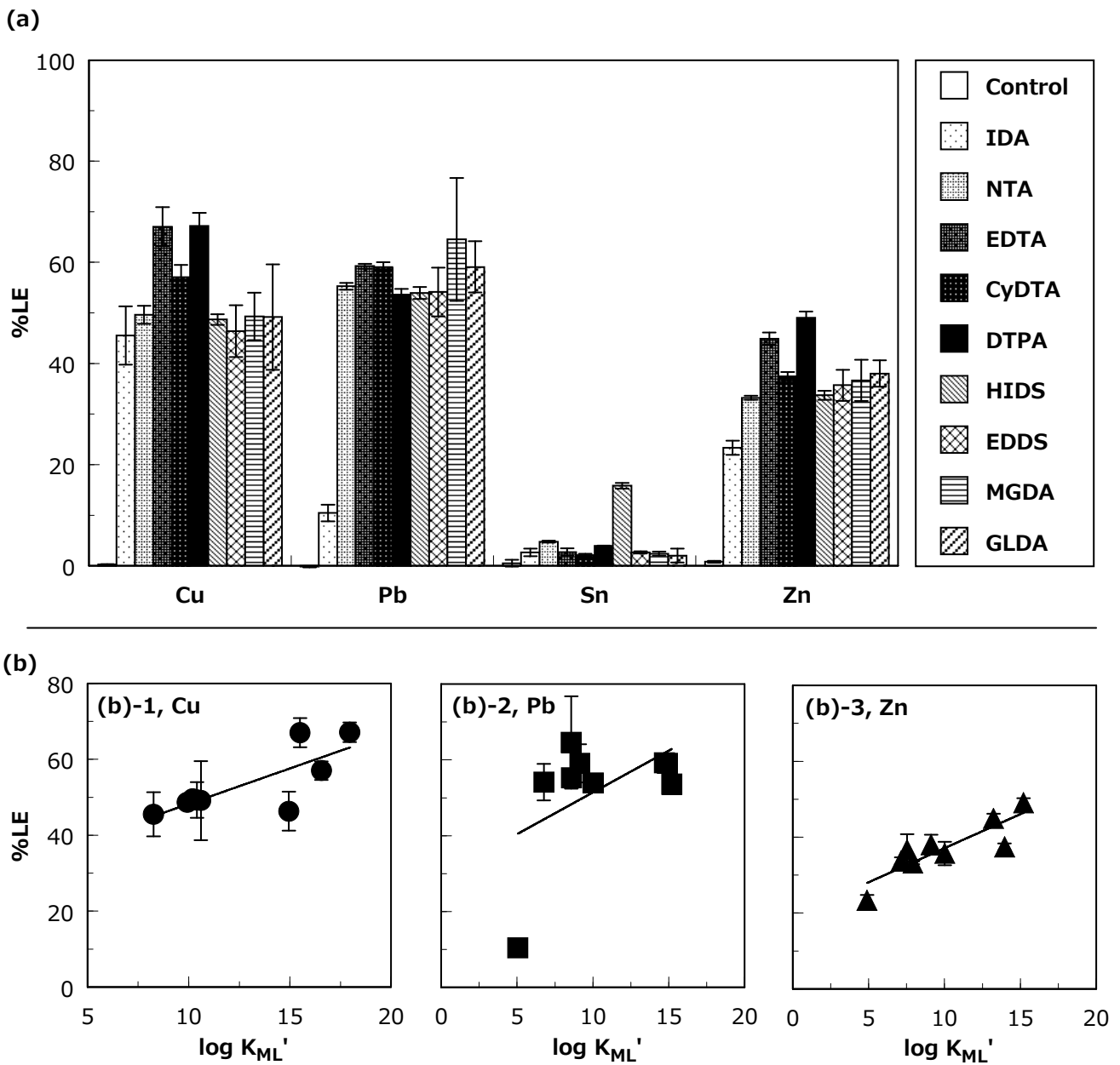
洗浄液として用いるキレート剤の種類を検討したところ、キレート剤を含まないコントロール条件では PTEs の抽出は認められなかった (Figure 4-5a)。一方で、9 種類のキレート剤を用いた場合、スズ以外の金属では大幅な抽出率の増加が見出された。PTEs とキレート剤 ( $Y^{4-}$ ) は、水溶液中で次のように反応し、安定度の高い水溶性錯体を形成する (式 4・4)。



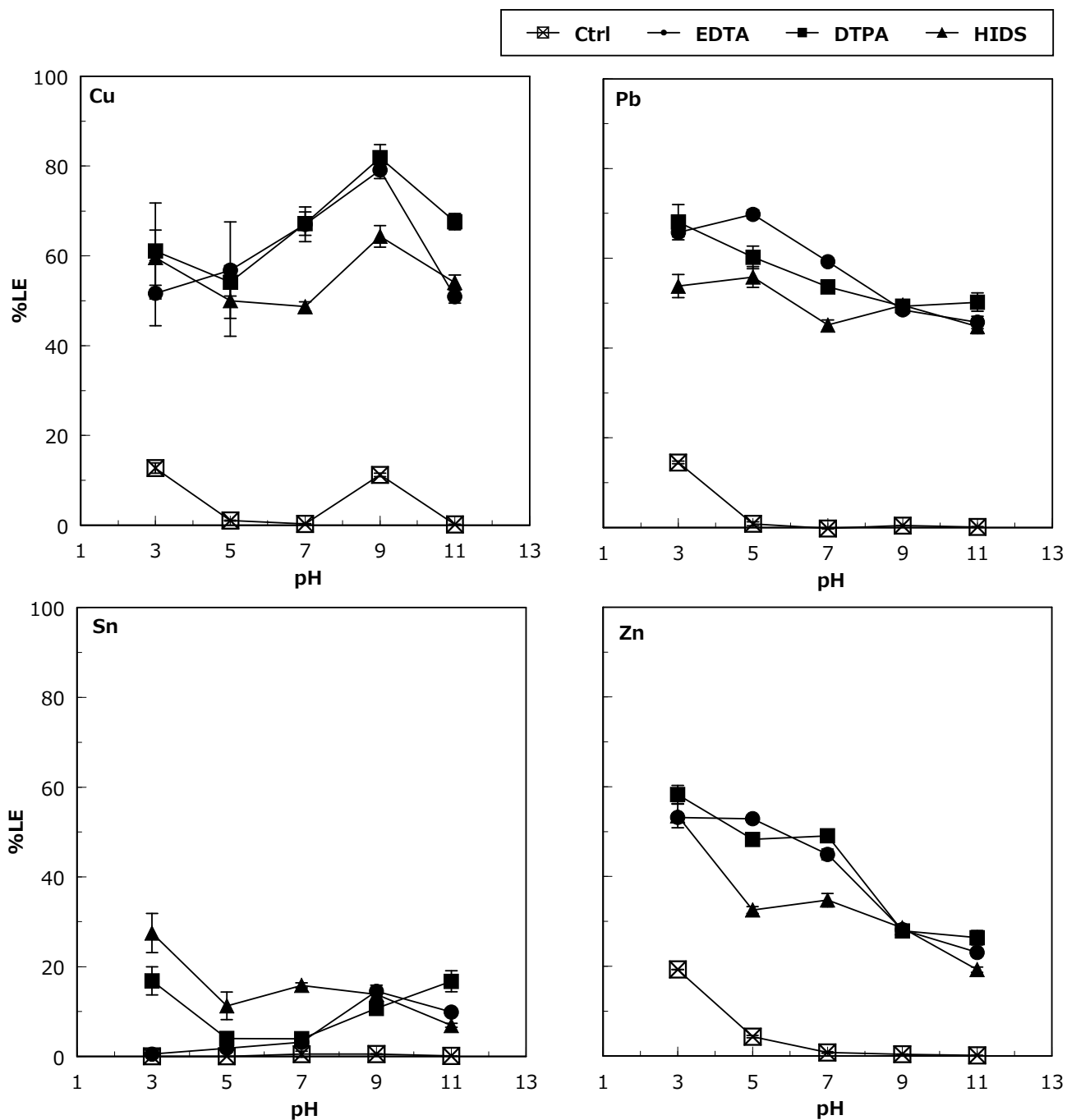
この反応によって、WFS に含まれる難溶性金属成分の溶解平衡が移動した結果、高い金属抽出率が得られたものと考えられる。スズを除く各 PTEs の抽出率と、キレート剤との条件安定度定数の関係を調べたところ (Figure 4-5b)、両者の相関における決定係数は銅、鉛、亜鉛に対してそれぞれ  $R^2 = 0.60, 0.26, 0.75$  であった。銅、亜鉛ではキレート剤の錯生成能力と PTEs の抽出率との間にはやや強い正の相関が認められ、式 (4・4) を経由した PTEs の抽出が示唆される。一方で鉛は IDA 以外のすべてのキレート剤によって一様に 60 % 程度が抽出されており、抽出率とキレート剤の安定度定数の相関は小さかった。鉛の抽出は水溶液中での錯形成反応以外の過程に比較的強く支配されているものと推察される。抽出過程の違いは、それぞれの金属の存在形態を反映しているものと推察される。

## (2) pH の影響

生化学用緩衝剤で pH 3~11 に調製した EDTA, DTPA, HIDS による WFS のキレート洗浄の結果を Figure 4-6 に示す。キレート剤の存在しないコントロール条件において、銅は pH 3, 9 でそれぞれ 12.7 %, 11.2 % の溶解が認められた。平衡計算から、pH 3 ではプロトンの作用による銅の溶解が、pH 9 では加水分解生成物である  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  の生成が銅の溶解に寄与するものと考えられる。同様にキレート洗浄における銅の抽出では、pH 3, 9 で 61.1 %, 81.9 % (DTPA) とそれぞれ高い抽出率が認められた。一方で平衡計算の結果から、いずれの液性においても溶存銅の優占種として Cu-キレート錯体が見出された。



**Figure 4-5:** Effect of chelants to chelant-assisted extraction for WFS. (a) Leaching efficiency (%LE) of PTEs by chelant-assisted extraction. (b) Relationship between additional stability constant of metal-chelate complex and %LE. (b)-1: Copper, (b)-2: Lead, (b)-3: Zinc. Extraction condition: L/S: 10 mL/g, pH: 7, Chelant conc.: 50 mM, Buffer agents: 0.1 M HEPES, Extraction time: 24 h, Agitation speed: 180 rpm, Extraction temp.: 25 °C.



**Figure 4-6:** Effect of pH to chelant-assisted extraction for WFS. "ctrl." is represented as control solution, Extraction condition: L/S: 10 mL/g, Chelant conc.: 50 mM, Buffer agents: 0.1 M CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa(pH 3, 5), HEPES(pH 7), TAPS(pH 9), CAPS(pH 11), Extraction time: 24 h, Agitation speed: 180 rpm, Extraction temp.: 25 °C.

---

このことから、キレート洗浄においては、まず pH に依存した金属成分の溶解（式 4・5）が起こり、次いで配位子置換によってより安定度の高いキレート錯体を形成（式 4・6）し、金属成分の溶解度が上昇するものと考えられる。同様に鉛、亜鉛のキレート洗浄においても、それぞれの抽出率はコントロール洗浄における金属成分の溶液への溶解に依存した。

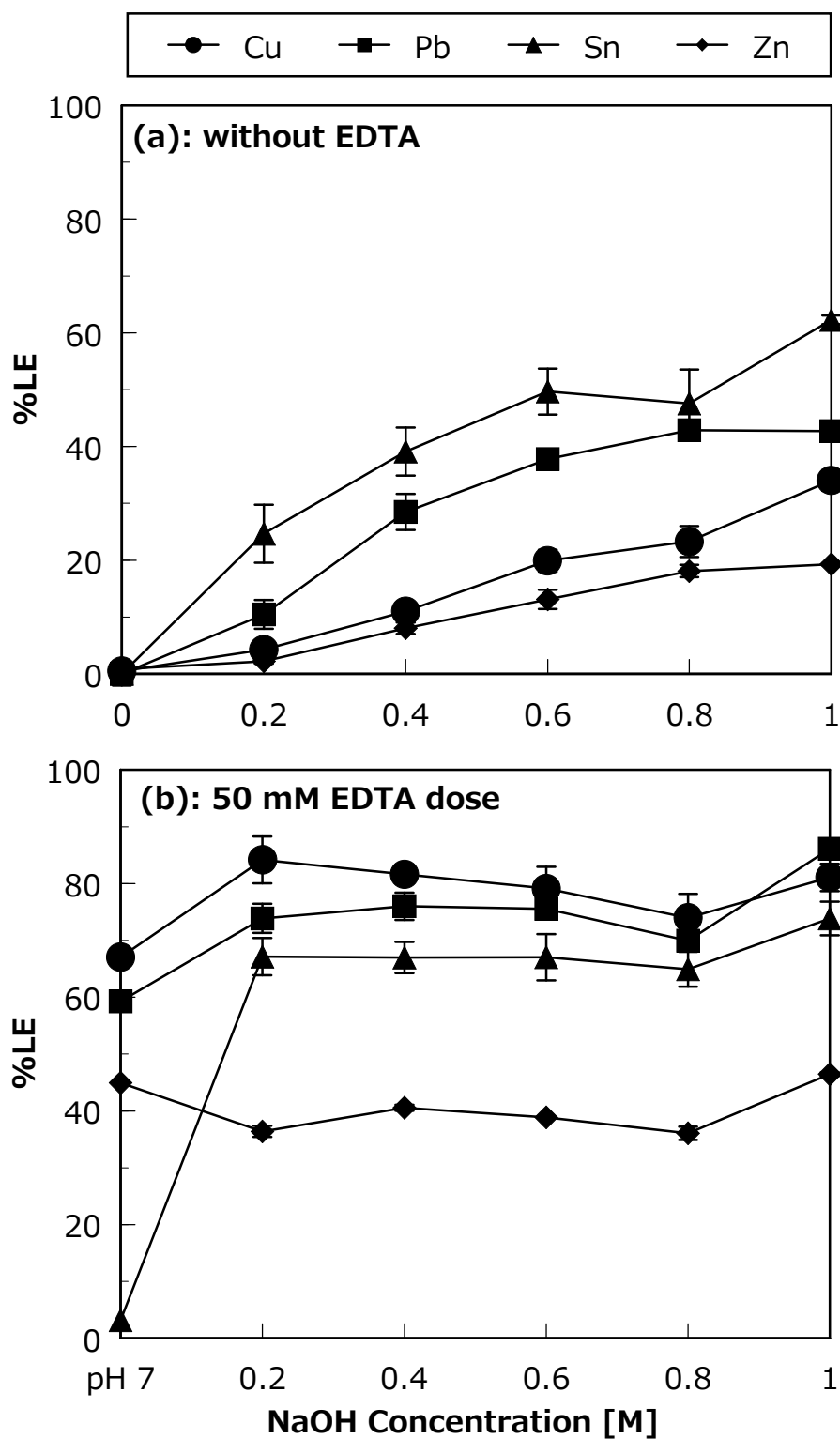


pH 3 のような酸性領域では、キレート剤の配位子としての活性部位であるカルボキシル基にプロトンが付加し（e.g., EDTA のプロトネーション：式 4・7）、金属イオンとの条件錯生成定数が減少するにもかかわらず、プロトンの作用による金属成分の溶解はキレート洗浄を有利にした。このことから、液性や化学形態に依存する金属成分の遊離の程度がキレート洗浄による金属抽出反応に強く影響を及ぼしていると考えられる。



一方で pH 11 のアルカリ性の条件では、金属イオンの水酸化物沈殿の形成（式 4・8）に伴ってキレート洗浄による PTEs 抽出率は低下した（[Figure 4-6](#)）。しかしながら、アルカリ性の条件は、式 4・7 の逆反応（キレート剤の酸解離）に伴う、金属イオンとの条件錯生成定数の増加や、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  のような可溶性ヒドロキシド錯体の生成（式 4・9）などによって、溶存金属成分が増加しキレート洗浄による PTEs 抽出率が大きくなることが期待される。





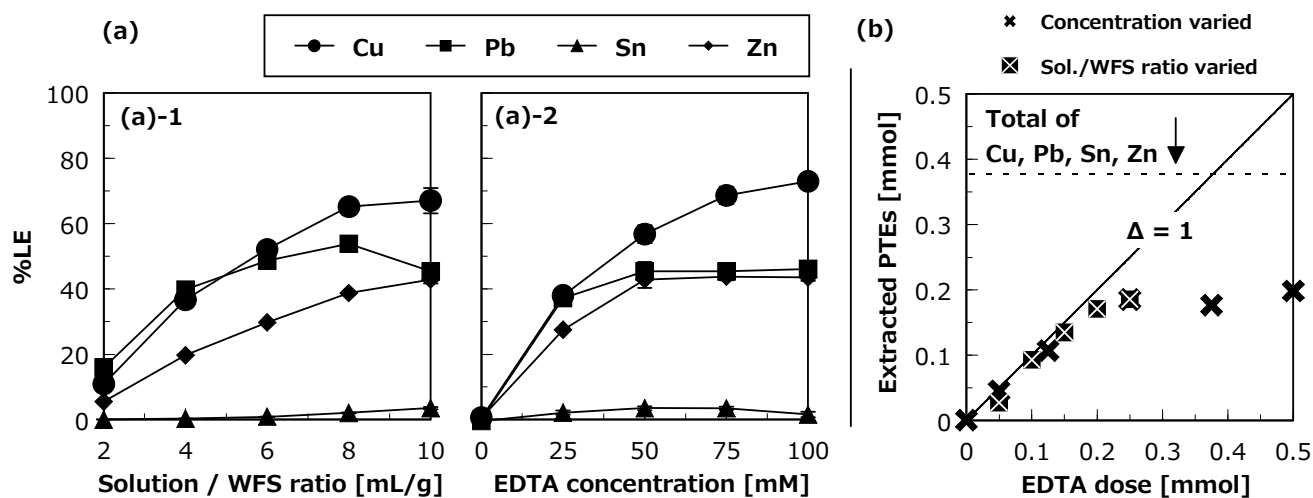
**Figure 4-7:** Effect of NaOH concentration to EDTA-assisted extraction for WFS. Extraction condition: L/S: 10 mL/g, EDTA conc.: 50 mM, Extraction time: 24 h, Agitation speed: 180 rpm, Extraction temp.: 25 °C.

そこで、水酸化ナトリウムを用いて EDTA 溶液をアルカリ性に調製し、PTEs の抽出挙動を調べた([Figure 4-7](#))。50 mM EDTA+0.2 M NaOH 条件では、pH 7 と比べて PTEs の抽出率は鉛 (pH 7: 59 %~0.2 M NaOH: 74 %)、銅 (pH 7: 67 %~0.2 M NaOH: 84 %) において増加した。亜鉛の抽出率は、アルカリ性の抽出剤によって変化しなかった。スズは、0.2 M 水酸化ナトリウム以上のアルカリ性条件において、3.2 % (pH 7) から 67 % (0.2 M NaOH) まで飛躍的に増加した。銅とともに大きな粒子を構成すると考えられるスズは、両性金属に分類される。-4 から+4 までの価数をもつスズイオンは、一般には+2, +4 価として存在する。このうち  $\text{Sn}^{2+}$  は強力な還元剤として振る舞い、容易に  $\text{Sn}^{4+}$  へ酸化されるが、このものは多核ポリマー状化合物を経て安定なスズ酸化物  $\text{SnO}_2$  ( $\log K_{\text{sp}} = -8.4$ [41]) を生じる。このため通常の pH 範囲におけるスズの溶液度は極めて小さく ([Figure 4-6](#))、Johnson *et al.* は、 $\text{Sn}(\text{OH})_3^+$  などのスズ (IV) の単核水酸化錯体は > 0.3 M NaOH のアルカリ条件でのみ観察されることを報告している[42]。アルカリ性では、スズ水酸化錯体の溶解とキレート錯体への置換が起こり、高いスズの抽出率が得られたものと考えられる。

以上の結果より、キレート洗浄を用いた PTEs の抽出は 0.2 M 水酸化ナトリウムによって大きく促進されることが明らかとなった。

### (3) キレート剤添加量の影響

EDTA 溶液と WFS の混合比 (液固比) を変化させたときの PTEs の抽出率を [Figure 4-8a-1](#) に示す。液固比の増加に伴って PTEs の抽出率は増加し、液固比 8~10 mL/g においてそれぞれ最大の抽出率が得られた。また EDTA 濃度を変化させたところ ([Figure 4-8a-2](#))、50 mM EDTA までは EDTA 濃度の増加に伴って PTEs 抽出率の増加が認められたが、75 mM 以上の EDTA 濃度では抽出率は一定であった。以上の液固比変化、EDTA 濃度変化の 2 種の操作は、本質的には WFS に作用させた EDTA の分子数変化と考えることができる。添加した EDTA 量と抽出された PTEs の合計量の関係を調べたところ、2 種の検討における PTEs の抽出量に差は認められなかった ([Figure 4-8b](#))。2~10 mg/L の液固比の変化による攪拌効率の変化は PTEs の抽出率に影響を及ぼさないものと考えられる。EDTA の添加量が 0.2 mmol までの条件では、EDTA と等量の PTEs が WFS から除かれた。



**Figure 4-8:** Effect of chelants dose amount to chelant-assisted extraction for WFS. (a)-1: Leaching efficiency (%LE) of PTEs during variation in ratio of solution volume / WFS weight, (a)-2: %LE of PTEs during variation in EDTA concentration. (b) Relationship between EDTA dose and extracted amount of PTEs. “Total of Cu, Pb, Sn, Zn” is 0.374 mmol, pH: 7, Chelan: EDTA, Buffer agents: 0.1 M HEPES, Extraction time: 24 h, Agitation speed: 180 rpm, Extraction temp.: 25 °C.

---

一方、EDTA 添加量 0.25 mmol 以上の PTEs 抽出率は、約 0.2 mmol で一定の量を示した。

EDTA = 0.2 mmol 以下までは、EDTA と PTEs が式 4・4 に示される錯形成反応によって抽出されているものと考えられる。このときに生成される錯体の組成比 (PTEs : EDTA) は、[Figure 4-8b](#) における EDTA 添加量と PTEs 抽出量の関係式の傾きから、大部分が 1 : 1 であるものと推定される。一方で EDTA > 0.25 mmol では、PTEs の抽出量が 0.2 mmol で一定となったところから、WFS 中で EDTA に応答可能 (すなわち、抽出することが可能) と応答不可能な化学形態の PTEs が存在するものと考えられる。[4・3・2\(2\)](#)では、キレート洗浄による PTEs の抽出は、WFS 中での PTEs の溶解性に依存することを述べた。このことから、PTEs のうち溶解性の高い形態で存在するものは EDTA に応答して抽出されるが、ある程度以上溶解度の小さな PTEs は EDTA によっても抽出されないものと考えられる。

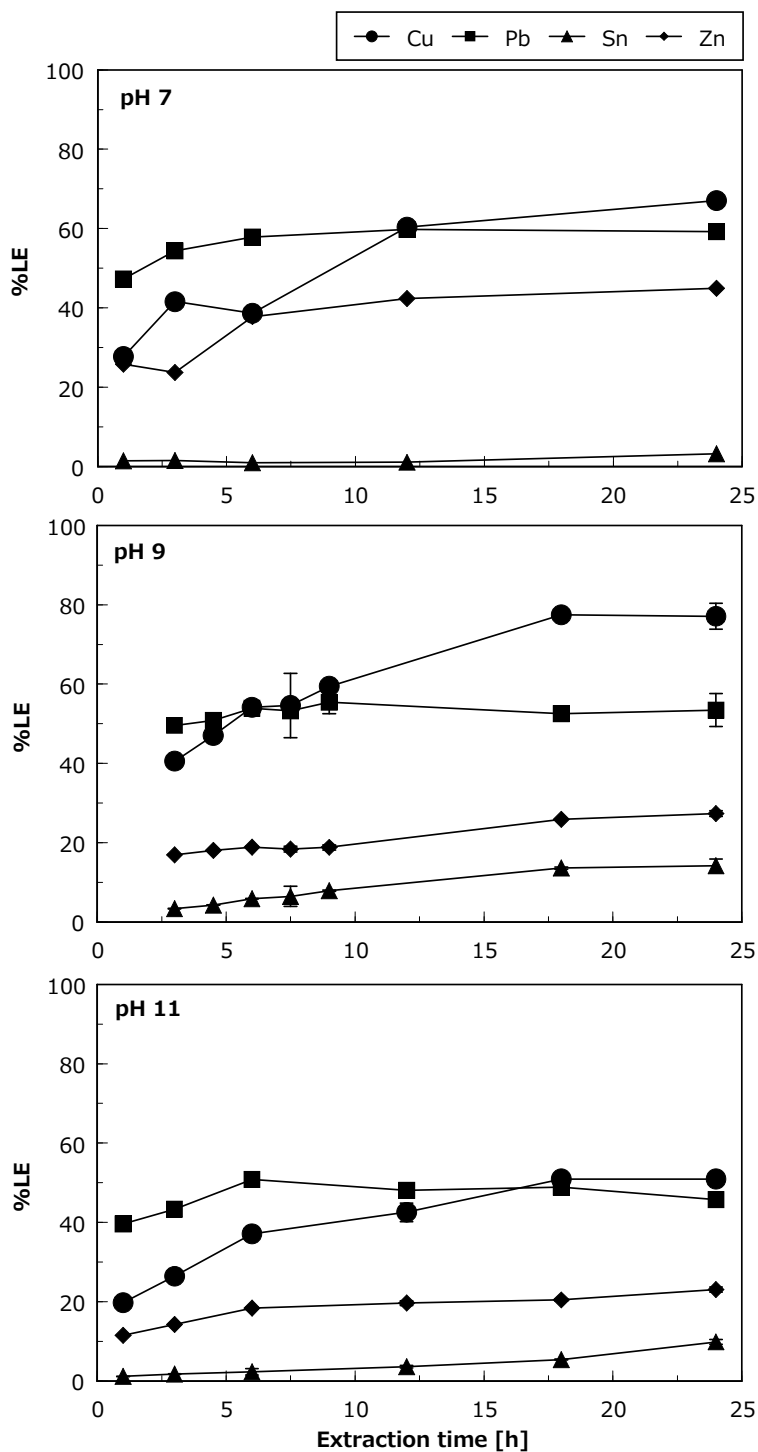
#### (4) 抽出時間の影響

pH 7, 9, 11 に調製した EDTA 溶液によるキレート洗浄を行い、PTEs の抽出率の時間変化を調べた ([Figure 4-9](#))。概観すると、鉛、亜鉛は抽出開始から 6 h 以内に抽出量が平衡に達した一方で、銅とスズの抽出率は平衡に至るまで 18 h 前後の時間を必要とした。[Figure 4-3](#), [Figure 4-4](#) では、WFS において銅とスズは砂と同程度の大きさを持つ粒子として、他方で鉛と亜鉛は粒径の小さな粘土鉱物などに存在することが示されており、粒子径の差異に起因する固液界面の表面積の差が、抽出速度に差を与えているものと推察される。

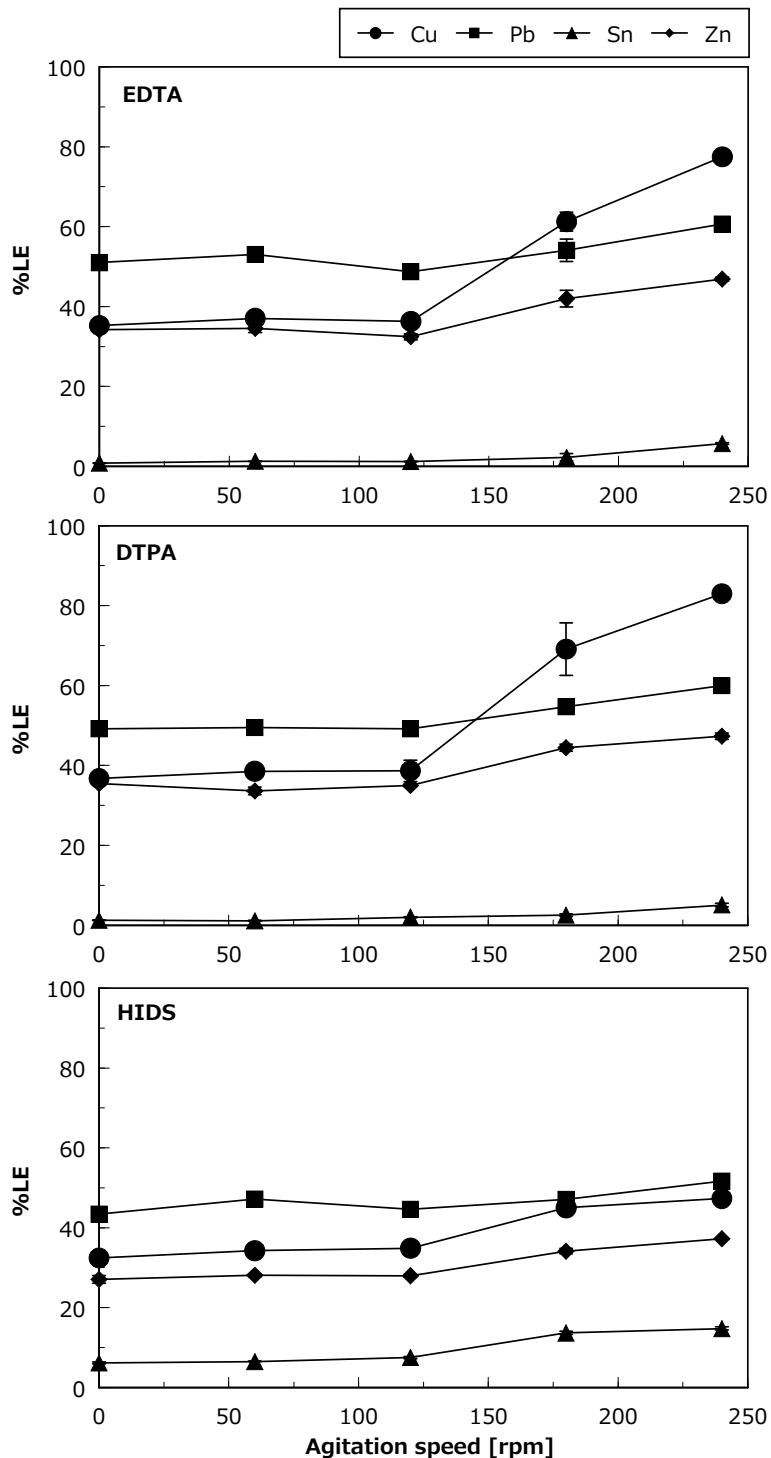
#### (5) 攪拌速度の影響

EDTA, DTPA, HIDS を用いたキレート洗浄に際して、振盪速度を変化させることで PTEs の抽出に対する攪拌の影響を調べた。EDTA 洗浄において、0~120 rpm までは PTEs の抽出率は変化を示さなかった ([Figure 4-10](#))。振盪速度 180 rpm 以上の条件では、鉛、亜鉛の抽出率はそれぞれ 10 % 前後微増した一方で、銅は 36 % (120 rpm) から 77 % (240 rpm) まで大幅に抽出率が増加した。DTPA キレート洗浄においても、EDTA の場合と同様の傾向が見られた。大きな粒子に存在する銅は、激しい攪拌によって粒子同士で摩擦し、表面積の増大等の物理的作用を経て固液反応が促進されるものと考えられる。一方で微細な粒子に存在する鉛、亜鉛の抽出に対して、攪拌による物理的効果は相対的に小さかった。





**Figure 4-9:** Effect of extraction time to chelant-assisted extraction for WFS. Chelant, 50 mM EDTA, Buffer agents: 0.1 M HEPES(pH 7), TAPS(pH 9), CAPS(pH 11), Agitation speed: 180 rpm, Extraction temp.: 25 °C.



**Figure 4-10:** Effect of agitation speed to chelant-assisted extraction for WFS. pH: 7, Chelant: 50 mM EDTA, DTPA, HIDS, Buffer agents: 0.1 M HEPES, Extraction time: 24 h, Extraction temp.: 25 °C.

#### (6) 抽出温度の影響

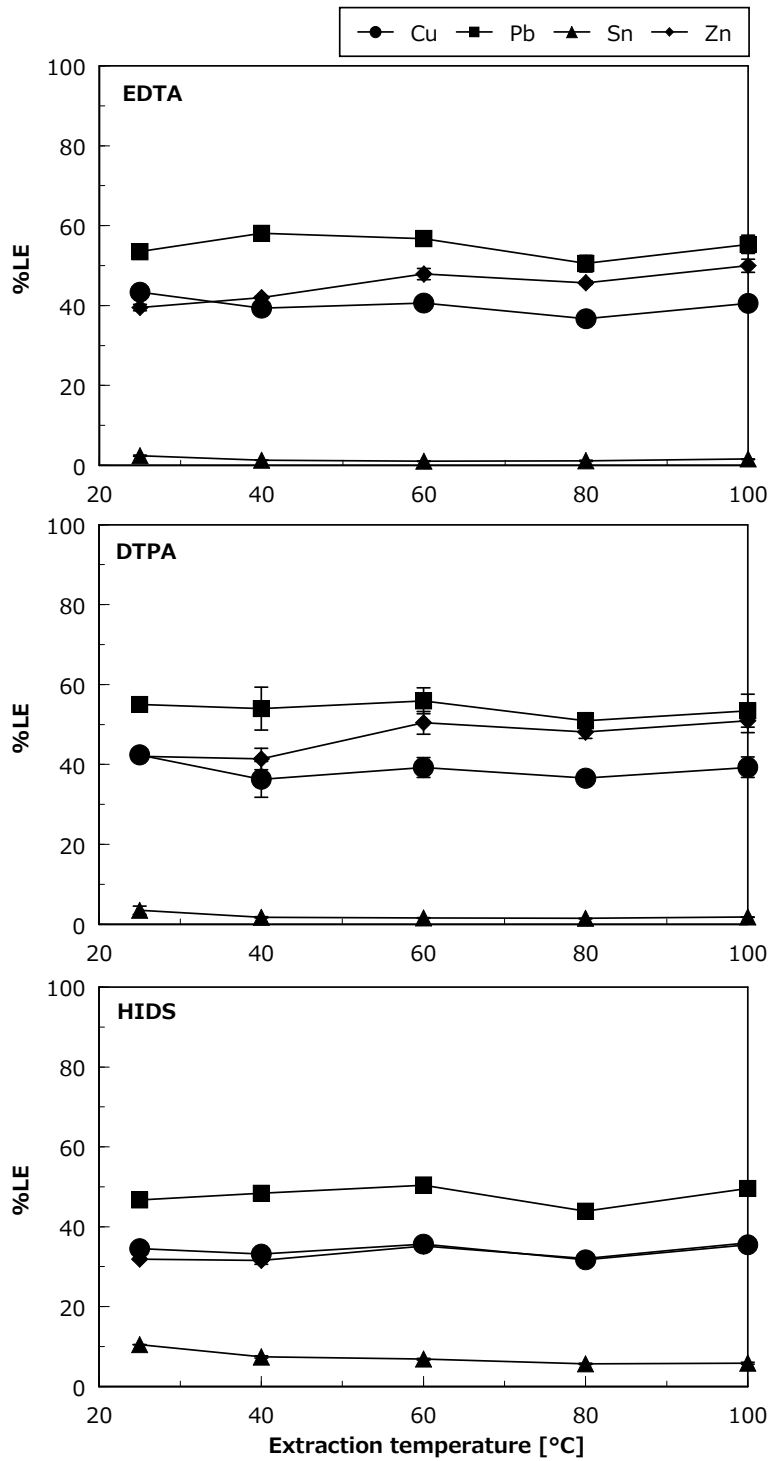
ヒートブロック式加熱分解装置を用いて静置条件でキレート洗浄を行なったところ、PTEsの抽出率は、温度変化に関わらず一定であった ([Figure 4-11](#))。温度増加による化学反応の活性化や金属塩の溶解度変化は、WFS のキレート抽出において大きく影響を及ぼさない可能性が高い。HIDS キレート剤の PTEs 抽出率においても顕著な変化は認められず、100 °C 程度までは生分解性キレート剤の分解に伴う PTEs 抽出能への影響がないことが分かった。

#### (7) キレート洗浄前後における PTEs の化学形態変化

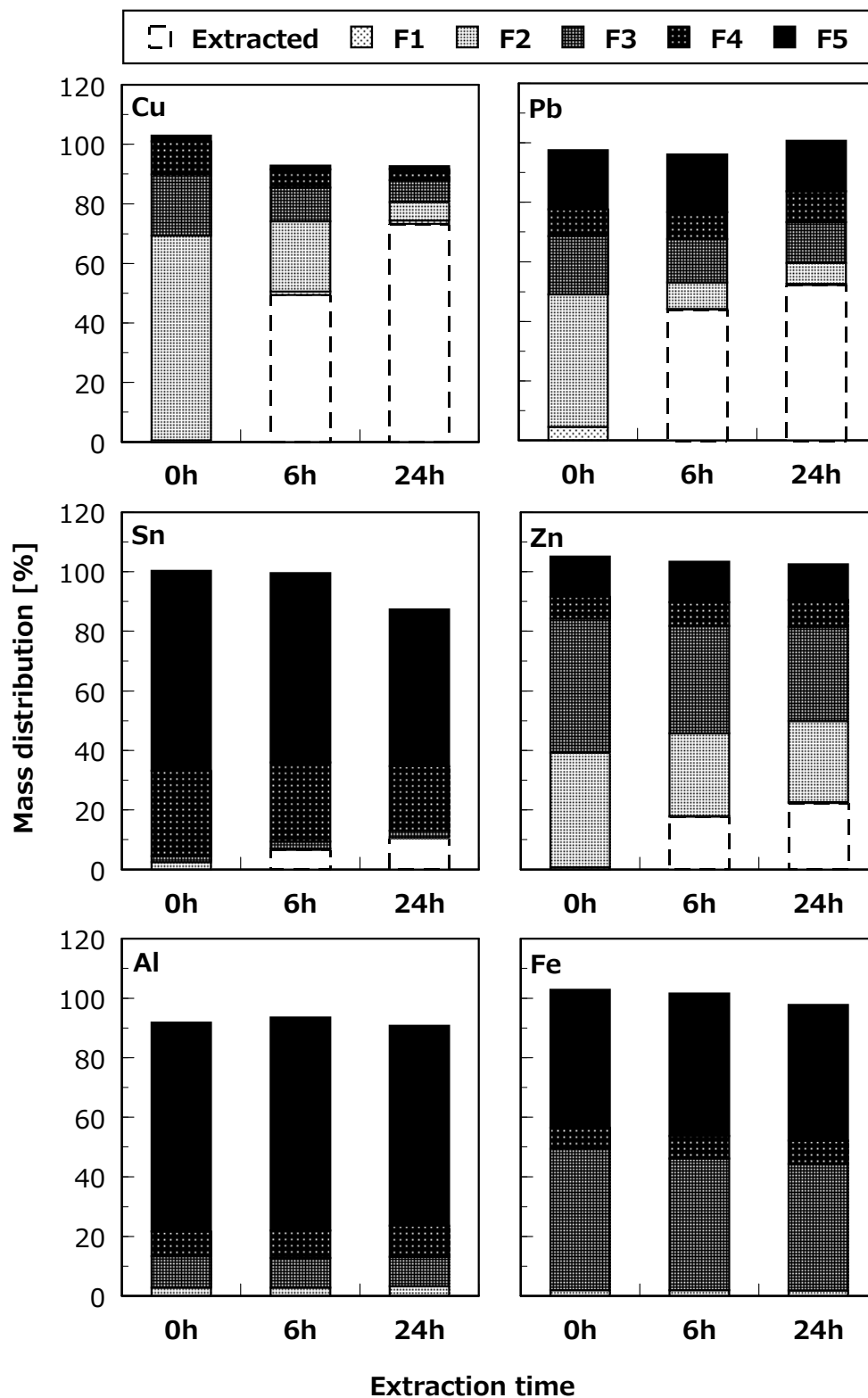
EDTA を用いたキレート洗浄の前後において、WFS 中の銅、鉛、スズ、亜鉛、アルミニウム、鉄の化学形態を化学的逐次抽出法 (SSE) によって解析した ([Figure 4-12](#))。WFS 中の銅は 68.9 % が酸可溶態 (F2) として存在しており、残り 20.5 %, 11.2 %, 1.9 % をそれぞれ還元溶出態 (F3), 酸化溶出態 (F4), 残渣態 (F5) が占めた。EDTA 洗浄を 6 h, 24 h 施した WFS からは、49.4 %, 73.3 % の銅が除かれた一方で、F2 画分の銅が 23.5 %, 6.0 % に減少した。EDTA 洗浄によって除かれた銅は F2 画分の銅と良い量的一致を見せており、[4・3・2\(2\),\(3\)](#)で論じた「キレート洗浄によって抽出可能な形態の金属」が F2 画分—酸可溶態—の金属に分類される可能性が高いと考えられる。鉛、亜鉛においても銅と類似した挙動が見られた一方で、これらの金属では F2 画分の減少が 6 h 洗浄後時点で概ね平衡に達していた。[4・3・2\(4\)](#)では、粒径の大きさと関連して抽出速度に差異が生じることを述べたが、キレート洗浄による F2 画分の減少が粒径に依存していることが示された。ただし、亜鉛の F2 画分は、銅、鉛と異なり 38 % (洗浄前) から 27 % (24 h 洗浄後) と減少量が小さかった。今回用いた pH 9 の抽出液では、亜鉛の水酸化物沈殿形成 (式 [4・8](#)) が競合した可能性が考えられる。先から述べたように、キレート洗浄による抽出率が金属成分の溶解性に大きく依存するならば、pH 9 における水酸化亜鉛程度の条件溶解度が抽出の可否を決定する分水嶺である可能性が示唆される。

#### (8) 添加剤としてのアンモニアの影響

キレート洗浄による PTEs, 特に銅の抽出率向上を目的として、アンモニアを洗浄添加剤に適用した。



**Figure 4-11:** Effect of extraction temperature to chelant-assisted extraction for WFS. pH: 7, Chelant: 50 mM EDTA, DTPA, HIDS, Buffer agents: 0.1 M HEPES, Extraction time: 24 h, No agitation.

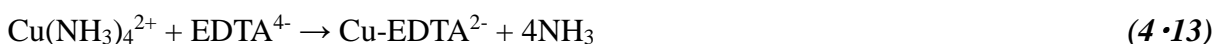


**Figure 4-12:** Comparative temporal distribution of PTEs in the WFS during chelant-assisted extraction. “*Extracted*”: Extracted PTEs, F1: Exchangeable, F2: Acid soluble, F3: Reducible, F4: Oxidisable, and F5: Residual. Extraction conditions: pH: 9, Chelant: 50 mM EDTA, Buffer agents: 0.1 M TAPS, Extraction time: 24 h, Extraction temp.: 25 °C, Agitation speed: 240 rpm.

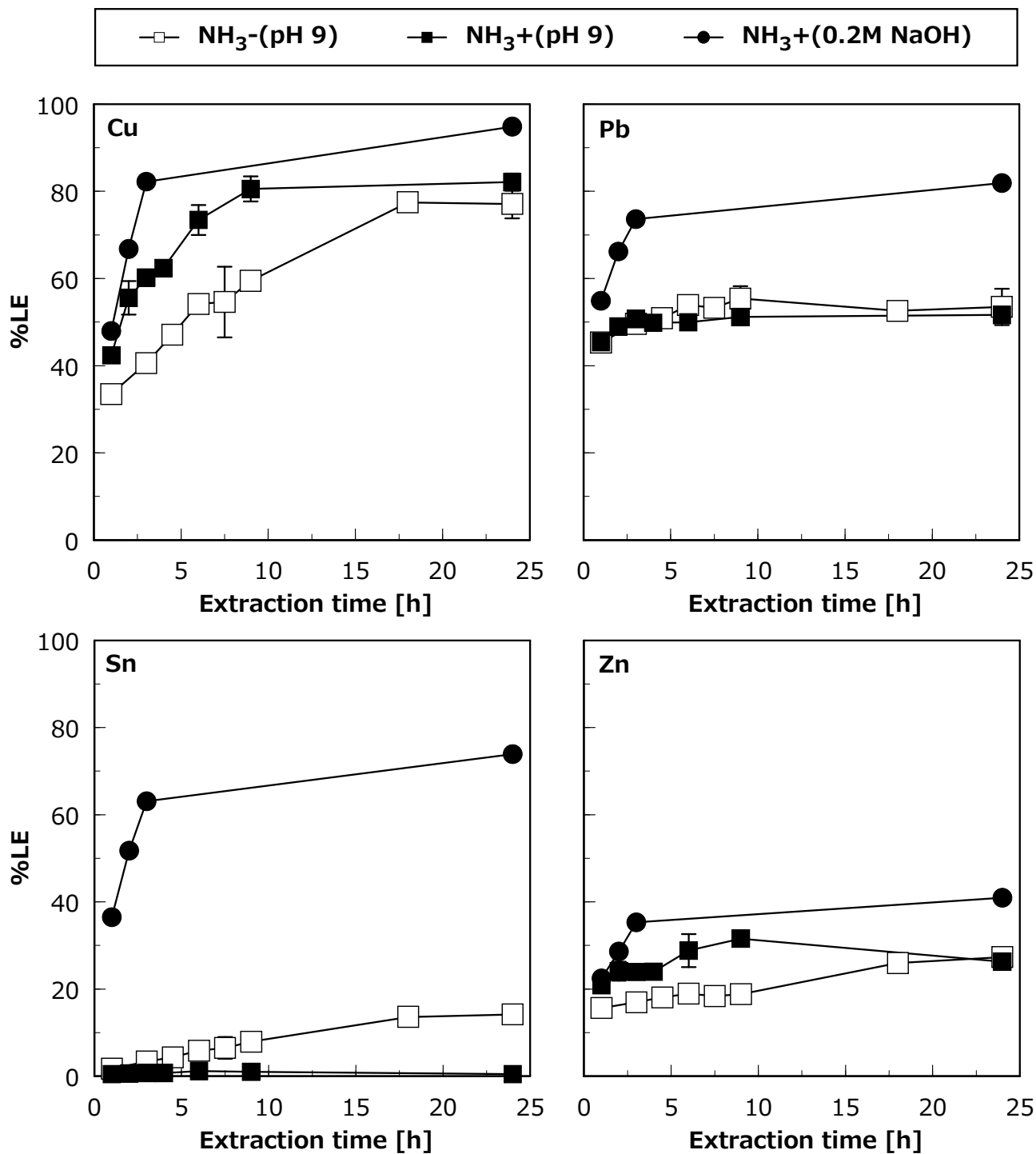
アンモニアは、銅などの金属イオンに対して単座配位子として働き、アンミン錯体を生じることから、WFS から PTEs を抽出する際にキレート剤の働きを補助する効果が期待できる (式 4・10)。



pH 9 における EDTA 洗浄の経時変化において、[Figure 4-9](#) で述べたように銅は抽出平衡に至るまで 18 h 程度の時間を要した。一方で、0.3 M アンモニアを pH 緩衝剤の代わりに用いた場合では、銅の抽出平衡は 9 h 以内に達成された ([Figure 4-13](#))。さらに、溶液の pH を 0.2 M 水酸化ナトリウムによりアルカリ性に調整することで、3 h 以内に抽出率は 80 % 以上に達した。Cu-EDTA<sup>2-</sup> (log K<sub>ML</sub> = 18.80, 式 4・7) は Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> (log β = 12.6, 式 4・10) よりも熱力学的に安定であり、実際に [Figure 4-13](#), pH 9 における平衡時の銅の抽出率を比べると、アンモニアの有無による抽出率の差は微小であった。アンモニア存在下では、アンモニアは銅に対して過渡的な配位子として働き、銅を固相からバルク溶液と拡散させる働き (式 4・11, 12) を持つものと推察される。溶液中では、配位子置換によって安定度の高い銅-EDTA 錯体の形成を促進させることで抽出を補助するものと考えられる (式 4・13)。



亜鉛の抽出においても銅と同様の傾向が見られ、亜鉛-アンミン錯体の形成がキレート洗浄を促進しているものと考えられる。一方で、アンミン錯体を形成しない鉛に対しては、アンモニアの有無による抽出速度への影響は認められなかった。銅、亜鉛とは対照的にスズは、アンモニアの存在下では抽出率が低下した。pH 9 の溶液中ではアンモニアは一部がアンモニウムイオンとして存在し、負の電荷を帯びたケイ砂表面[43]へ吸着することで電荷を中和することが考えられる。電荷が中和されたことで陰イオン種である Sn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>などの吸着



**Figure 4-13:** Effect of ammonia dose to chelant-assisted extraction for WFS. “ $\text{NH}_3^-$ ”, “ $\text{NH}_3^+$ ” indicate “no existing  $\text{NH}_3$ ” and “existing  $\text{NH}_3$ ”, respectively.,  $C_{\text{NH}_3}$ : 0.3 M, pH: 9, 0.2 M NaOH, Chelant: 50 mM EDTA, Buffer agents: 0.1 M TAPS, Extraction time: 24 h, Extraction temp.: 25 °C, Agitation speed: 240 rpm.

---

が充進され、スズの抽出率が低下した可能性がある。

#### (9) キレート洗浄の基礎検討のまとめ

キレート洗浄の基礎検討より、洗浄の最適条件は 1) キレート剤：EDTA, 2) 液性：pH 9 または 0.2 M NaOH, 3) EDTA 濃度：50 mM, 4) 振盪速度：240 rpm, 5) 温度：常温, 6) 添加剤：0.3 M アンモニアであった。WFS 中の銅は大きな粒子として存在し、強い攪拌などの物理的な操作によって抽出率が向上することが分かった。

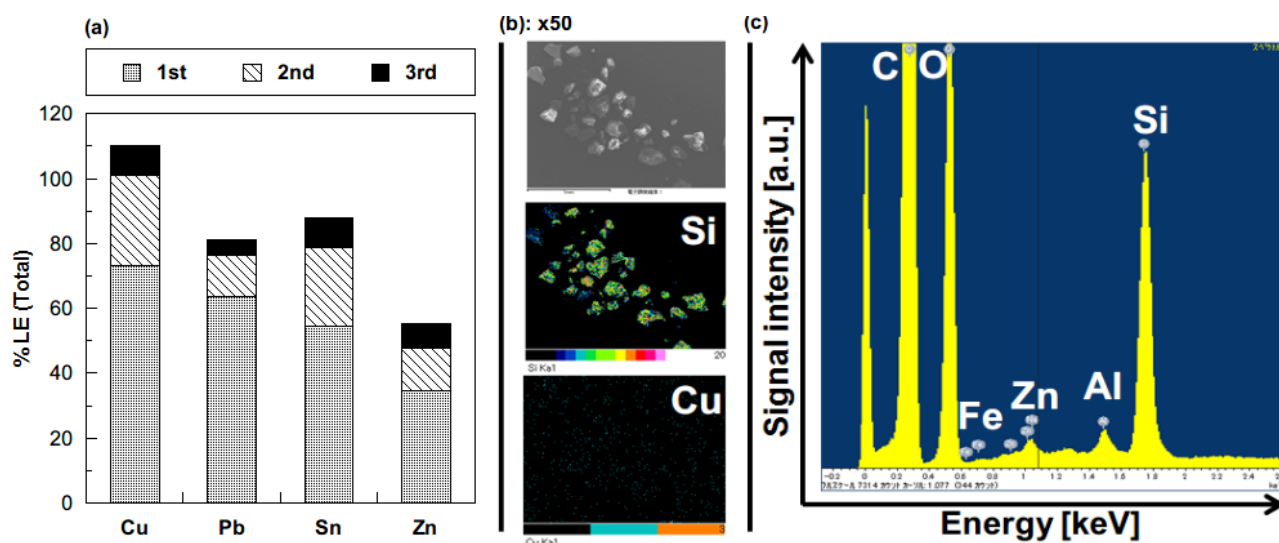
### 4・3・3：PTEs の除去と砂の再利用を目的とした WFS のキレート洗浄

前項より、キレート洗浄によって WFS 中の PTEs を抽出するための最適条件が得られた。WFS を路盤材等の建設資材として再利用する際、重要視されるのは 1) PTEs による環境負荷が低減されているか、2) ケイ砂としての力学特性が失われていないかの 2 点である。最適条件では強い攪拌が有効であることが示されたが、砂の粒径を著しく変える操作は洗浄後のケイ砂の力学特性を大きく損なわせるため、攪拌操作は振盪程度に留める必要がある。また、スズの抽出率を高めるために 0.2 M NaOH 以上のアルカリ条件は必須である。そこで本項では湿式粉碎などの過剰な攪拌は行わず、0.2 M NaOH, 0.3 M NH<sub>3</sub>, 50 mM EDTA を含む抽出剤を選択して WFS の洗浄を試みた。また洗浄済み WFS に抽出剤が残存し、残滓の PTEs の溶出が起こる可能性がある。そこで WFS の濯ぎ条件についても検討した。

#### (1) 多段洗浄による WFS 中 PTEs の除去

4・3・2(8); [Figure 4-13](#) から、水酸化ナトリウムとアンモニアを併用することで抽出時間 3 h で高い PTEs 抽出率が得られることが分かった。そこで、洗浄処理時間を短縮する目的で 3 h の洗浄を 3 回繰り返す繰り返し洗浄を検討した。3 回の洗浄による PTEs の抽出率は、銅、鉛、スズ、亜鉛でそれぞれ >100, 81.2, 87.8, 55.3 % であった ([Figure 4-14a](#))。FE-SEM/EDX ([Figure 4-14b](#)) によって洗浄済み WFS の表面観察を行なったところ、PTEs に由来する特性蛍光 X 線は亜鉛のもののみ確認された ([Figure 4-14c](#))。以上から、最適条件のキレート洗浄によって、WFS に含まれる PTEs の除去と砂の浄化が可能であることが示された。



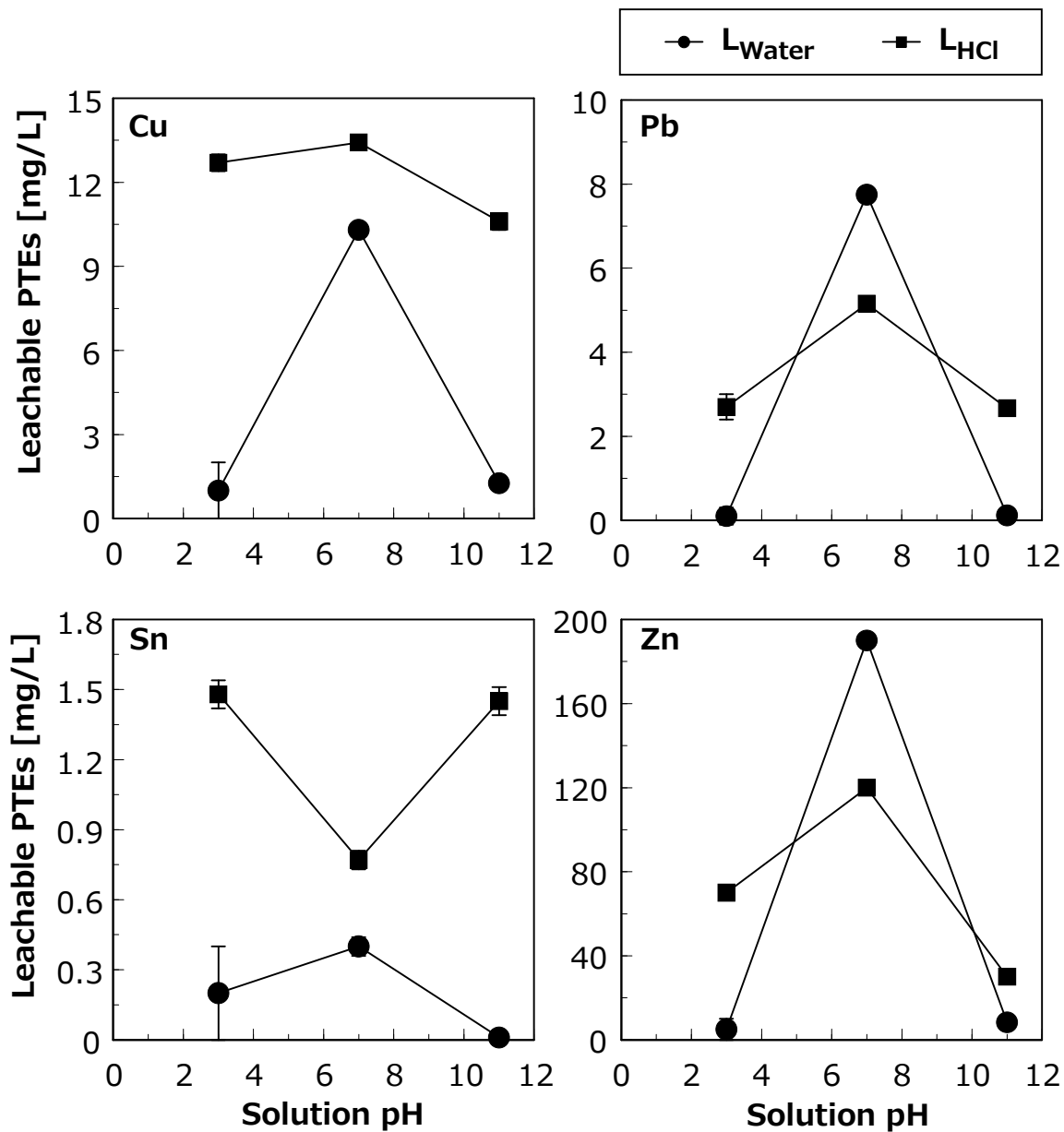


**Figure 4-14:** PTEs leaching efficiency and Element mapping image of WFS sample by FE-SEM and EDX. (a) Leaching efficiency of metals from WFS, (b) Mapping images of WFS particles, (c) X-ray fluorescence spectrum on the area of (b) signal of carbon was due to carbon tape as background material.

## (2) 洗淨 WFS の濯ぎ処理と PTEs 溶出量評価

前項においてキレート洗淨を施した WFS (洗淨 WFS) に対して、pH 3 , pH 7 または pH 11 の水を用いた濯ぎを 5 回行なった。また濯ぎ後の WFS を 105°C, 3 h 乾燥させ、環境省告示法[39, 40]に従って PTEs の溶出量を評価した。銅, 鉛, 亜鉛は、pH 3 および 11 の水によって濯ぎ落とされ、その後の水溶出量, 酸溶出量試験で低い評価値を得ることができた ([Figure 4-15](#))。特に pH 11 の水は、残存していた PTEs-EDTA 錯体を濯ぎ落とす効果が最も大きかった。したがって pH 11 の水を濯ぎの最適条件と定め、得られた洗淨 WFS の PTEs 溶出量を日本, 米国, 中国の産業廃棄物基準と比較した ([Table 4-3](#))。

未洗淨の WFS からは、多くの PTEs 溶出が認められ、特に鉛の水溶出量, 酸溶出量はそれぞれ 2 mg/L, 94 mg/L と日本における廃棄物処理法 (特別管理産業廃棄物の判定基準, 0.3 mg/L) および土壤汚染対策法 (土壌含有量基準, 4.55 mg/L) に抵触する状態であった。一方で濯ぎを行なった洗淨 WFS における PTEs の溶出量は未洗淨のものと比較し 10 分の 1 程度に減少しており、鉛の溶出量は  $L_{\text{water}} = 0.12 \text{ mg/L}$ ,  $L_{\text{HCl}} = 2.67 \text{ mg/L}$  と日本における基準値を充足した。一方、米国, 中国の PTEs の溶出試験では、日本とは異なりそれぞれ pH 2.88 の酢酸, pH 3.2 の硝酸/硫酸混酸を用い、例えば鉛に対してそれぞれ 5 mg/L の判定基準を設けている。このように米国, 中国は日本の酸溶出試験で用いる 1M HCl と比較して弱い酸を試験に用いていることから、日本の評価法による溶出量値は両国の方法における評価値より常に大きくなると予想される。したがって、ここでは日本の酸溶出量試験の評価値で各国の基準値の充足の有無を判断した。銅は、 $L_{\text{HCl}} = 577 \text{ mg/L}$  から 10.6 mg/L と洗淨によって大幅に取り除かれ、中国の基準値 100 mg/L を満たした。また亜鉛は 627 mg/L が 1 M HCl によって溶出したが、洗淨後の酸溶出量は 30 mg/L まで減少し、中国の基準値を充足した。以上より、0.2 M NaOH, 0.3 M NH<sub>3</sub>, 50 mM EDTA を含む抽出剤による 3 回の洗淨と pH 11 の水による 5 回の濯ぎ処理によって、WFS に含まれる PTEs の溶出量を法定基準値以下に抑制し、WFS を土木資材として再資源化できることを明らかにした。



**Figure 4-15:** Effect of rinsing solution pH used to test leaching of PTEs from the solvent-treated WFS. “ $L_{\text{water}}$ ” and “ $L_{\text{HCl}}$ ” assigned “water soluble PTEs” or “1 M HCl soluble PTEs”, Condition of leaching test:  $L_{\text{water}}$ : solution / sample ratio: 10 mL/g, leaching solution: water adjusted to pH 5.8-6.3,  $L_{\text{HCl}}$ : solution / sample ratio: 33.4 mL/g, leaching solution: 1 M HCl.

**Table 4-3:** Characterization of WFS in terms of leaching toxicity and comparison with regulatory limits

Metal	Cu	Pb	Sn	Zn
(i) Untreated WFS				
$C_{WFS}$ [%]	$1.8 \pm 0.2$	$0.43 \pm 0.01$	$0.100 \pm 0.009$	$2.4 \pm 0.1$
$L_{Water}^a$ [mg/L]	$12 \pm 3$	$2 \pm 6$	ND	$14 \pm 4$
$L_{HCl}^b$ [mg/L]	$577 \pm 2$	$94 \pm 3$	$34 \pm 3$	$627 \pm 6$
(ii) EDTA/NaOH/NH <sub>3</sub> -assisted washed WFS				
$C_{WFS}$ [%]	$0.054 \pm 0.003$	$0.115 \pm 0.005$	$0.013 \pm 0.001$	$0.55 \pm 0.04$
$L_{Water}^a$ [mg/L]	$1.26 \pm 0.1$	$0.12 \pm 0.03$	$0.0100 \pm 0.0001$	$8.3 \pm 0.5$
$L_{HCl}^b$ [mg/L]	$10.6 \pm 0.3$	$2.67 \pm 0.03$	$1.45 \pm 0.06$	$30 \pm 30$
(iii) Regulatory limits: Japan [39, 40, 44]				
$L_{Water}^a$ [mg/L]	NA	0.3 (0.01 <sup>e</sup> )	NA	NA
$L_{HCl}^b$ [mg/L]	NA	4.55 <sup>f</sup>	NA	NA
(iv) Regulatory limits: China [45, 46]				
$L_{GB5085.3-2007}^c$ [mg/L]	100	5	NA	100
(v) Regulatory limits: USA [47, 48]				
$L_{TCLP}^d$ [mg/L]	NA	5	NA	NA

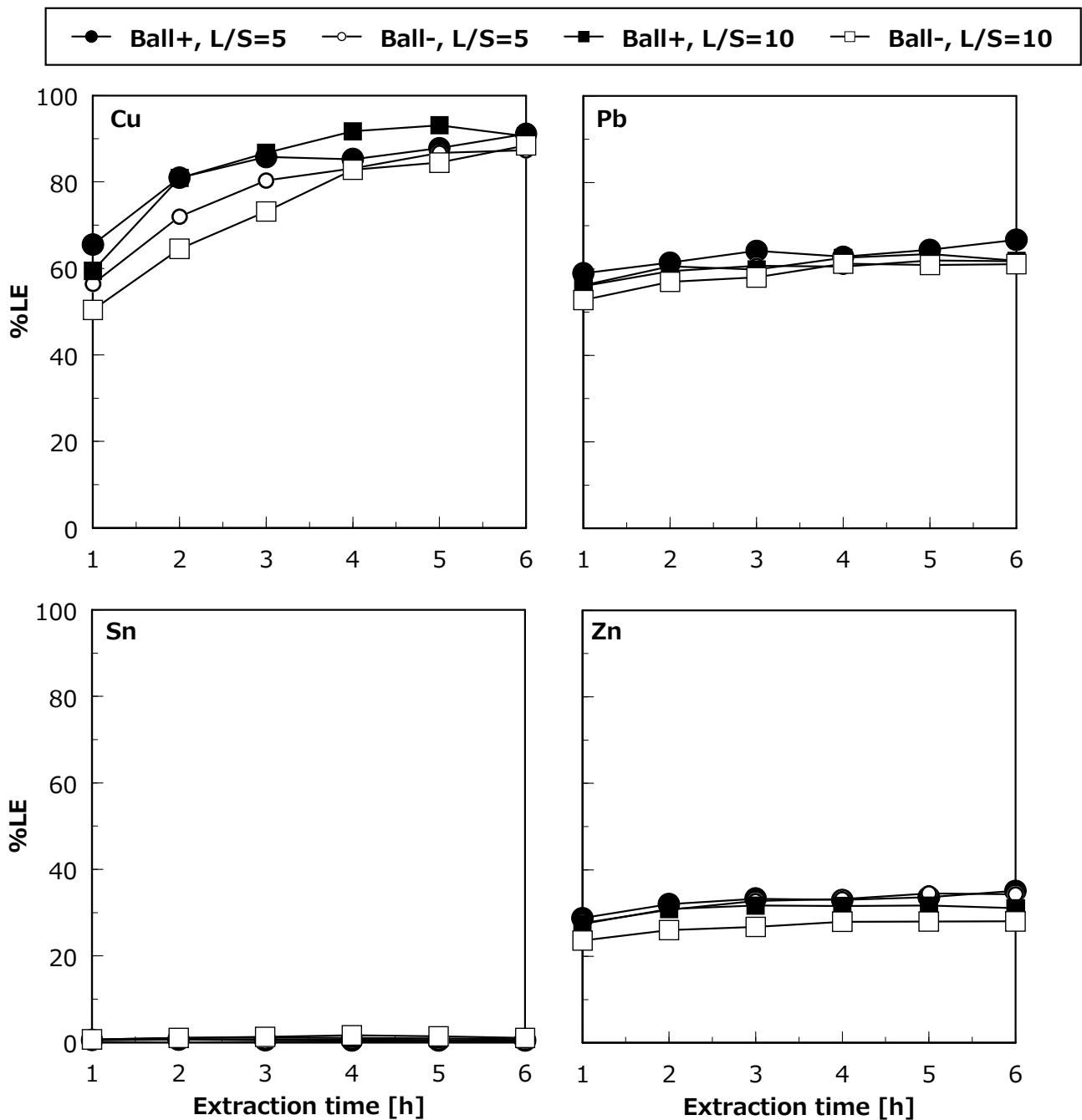
The abbreviation was defined as following:  $C_{WFS}$  is the content of PTEs in WFS as confirmed by microwave-assisted digestion and ICP-AES analysis. ND stands for “Not detected or Below Detectable Limit”. NA stands for “Not available”. <sup>a</sup> $L_{Water}$ : Leachable metal due to leaching by water lixiviant adjusted to pH 5.8-6.3. <sup>b</sup> $L_{HCl}$ : Leachable metal due to 1 mol/L HCl lixiviant. <sup>c</sup> $L_{GB5085.3-2007}$ : Leachable metal due to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> mixed lixiviant adjusted to pH  $3.20 \pm 0.05$ . <sup>d</sup> $L_{TCLP}$ : Leachable metal due to acetic acid or acetate buffer lixiviant adjusted to pH 2.88 or 4.93. <sup>e</sup>Environmental limitation of natural soil. <sup>f</sup>Original value is 150 mg-PTEs/kg-Waste.

#### 4・3・4：銅の抽出を目的としたWFSの湿式粉碎洗浄

本項では、WFSに含まれる銅成分の回収を目的に、0.3 M NH<sub>3</sub>, 50 mM EDTA を含む pH 9 の抽出剤を選択した。さらに大きな粒子として存在する銅の抽出は、機械的な攪拌によって迅速に進行することがこれまでに明らかになっている。従って、銅の抽出をより促進させる湿式粉碎洗浄の適用を検討した。

##### (1) 遊星ボールミルを用いたWFSの湿式粉碎キレート洗浄

WFS 15 g に EDTA 75 mmol, NH<sub>3</sub> 45 mmol を含む pH 9 の溶液と直径 8 mm のジルコニア製ボール 50 g を添加し、6 時間の湿式粉碎洗浄を行なった (Figure 4-16)。ボールの無い場合では、薬剤の添加分子数が同じであれば Figure 4-8a の結果とは異なり、液固比の小さい方が PTEs の抽出量は大きくなった。粒子濃度が大きくなったため、WFS を構成する砂粒子同士の摩擦による攪拌作用により抽出率が大きくなったものと考えられる。ボールの有無で抽出率を比較すると、各 PTEs の抽出速度はボールミルによる粉碎によって増加した。例えば、銅における抽出率は 1 h の抽出時点で 56 % (ボール無し, L/S = 5 mL/g) から 66 % (ボール有り, L/S = 5 mL/g) に増加した。一方で抽出平衡に達していると思われる 6 h 時点では 87 % (ボール無し, L/S = 5 mL/g) から 91 % (ボール有り, L/S = 5 mL/g) と微増に留まった。ボールミルに依る湿式粉碎洗浄は、銅の抽出速度の迅速化に寄与する一方で、平衡時点での抽出量に与える影響は小さいものと考えられる。また、鉛、亜鉛においてはボールミルに抽出速度増加の程度は銅に比べて微小であった。元来、WFS 中で微細粒子として存在しているこれらの金属元素に対しては、ボールミル粉碎による攪拌効果は相対的に小さいと推測される。スズは、いずれの場合においても抽出されず、粉碎によって粒径が細かくなった WFS に対して表面吸着が更に進行した結果と考えられる。以上から、ボールミルを用いた湿式粉碎洗浄は、銅のように粒径の大きな金属塊を粉碎することで抽出速度を迅速化する働きをもつと結論づけた。



**Figure 4-16:** Effect of mechanical activation by milling to chelant-assisted extraction for WFS.

“Ball-”, “Ball+” indicate “no existing zirconia-ball” and “existing zirconia-ball”, respectively.

Liquid / solid ratio (L/S) is either 75 mL/15g (5 mL/g) or 150 mL/15g (10 mL/g),  $C_{\text{NH}_3}$ : 0.3 M, pH: 9, Chelant: 50 mM EDTA, Zirconia-ball addition: 8 mm $\phi$ , 50 g (50 pieces), Extraction temp.: 25 °C, milling speed: 240 rpm.

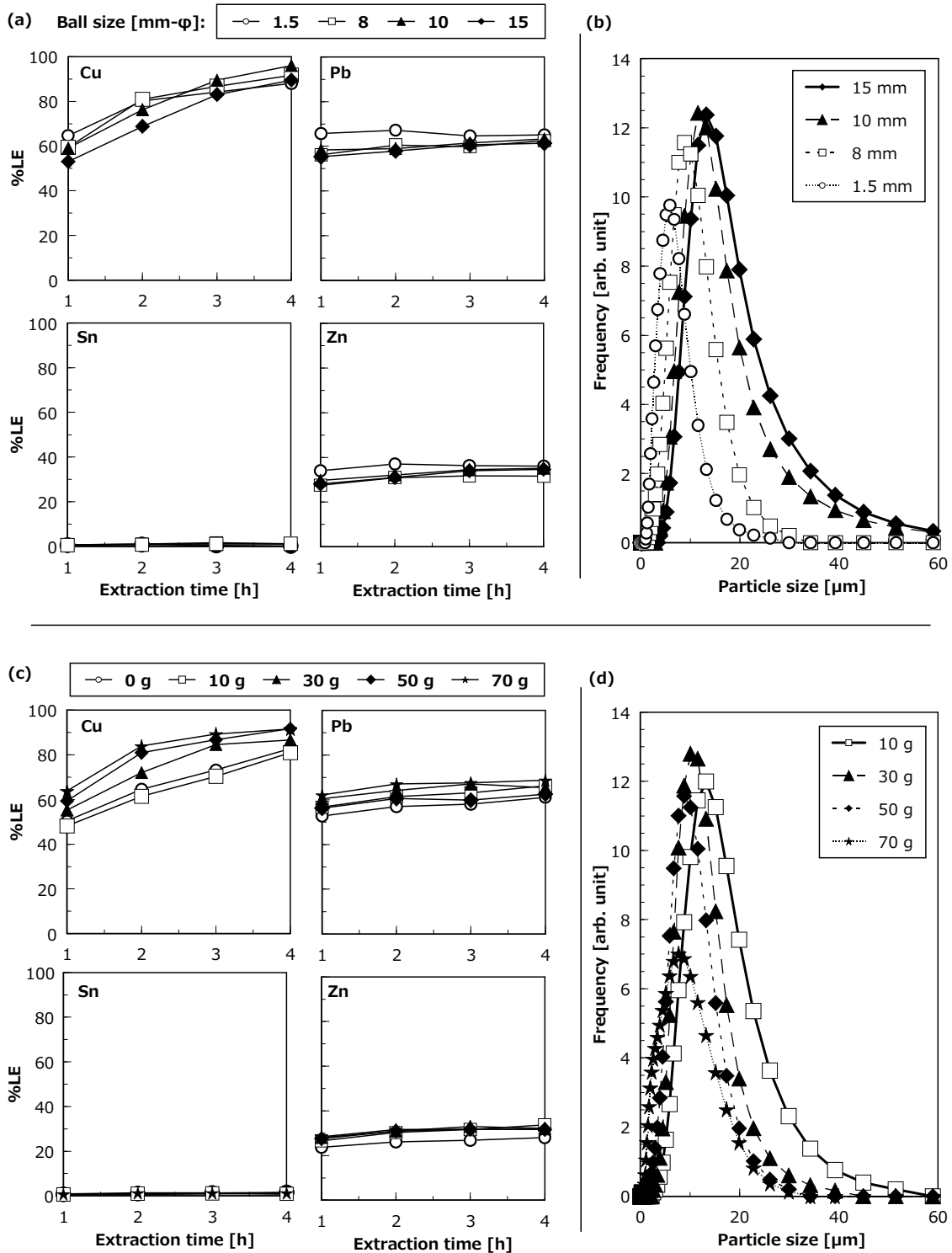
### (2) 湿式粉碎洗浄におけるボール粒径の影響

直径 1.5, 8, 10, 15 mm のジルコニアボールをそれぞれ 50 g 用いて湿式粉碎キレート洗浄を行なった。抽出時間 4 h 時点での銅の抽出率は、ボール径 10 mm (96 %) > 8 mm (92 %) > 15 mm (90 %) > 1.5 mm (88 %) であった ([Figure 4-17a](#))。ボール径に比例して抽出率が概ね増加したことから、大きな粒子を構成する銅はより大きなボールによる粉碎の寄与を受けると推察される。大きなボールの衝突はより強い力学的エネルギーを粒子に与えると予想され、銅のような大きな金属塊の抽出においては物理的エネルギーの付与が有効である可能性が示唆される。一方で 15 mm ボールのみ若干抽出率が低下したが、大きすぎるボールがミルポット内で相互干渉し、攪拌効率が低下したためと考えられる。ボール粒径が小さくなるにつれて、洗浄後 WFS の粒径は小さくなった ([Figure 4-17b](#))。また小さな粒子として存在する鉛、亜鉛の抽出効率は、ボールの粒径と反比例した。ボールミルで一般に観測されるように、小さなボールは、より小さな対象に対して高効率な粉碎作用を与えられると考えられる。

### (3) 湿式粉碎洗浄におけるボール添加量の影響

直径 8 mm のジルコニアボールをそれぞれ 10, 30, 50, 70 g 用いて湿式粉碎洗浄を行なった。銅において、抽出時間 4 h 時点での抽出率は 70 g (92%) = 50 g (92 %) > 30 g (87 %) > 10 g (81 %) であった ([Figure 4-17c](#))。洗浄後 WFS の粒径は、ボール量が多いほど小さく砕かれており、ボール量に比例して大きな力学的エネルギーを受けたことが示された ([Figure 4-17d](#))。前項 4・3・4(2) で述べたように、銅の抽出は多量のボールによる粉碎効果に大きく影響を受けることが示唆された。スズを除く他の PTEs も概ね同様の抽出傾向を示し、キレート洗浄における粉碎と攪拌の寄与の大きさが示された。

4・3・4(1)～(3)の検討より、抽出時間 4 h で銅抽出率 92 % を与えたボールサイズ 8 mm、ボール添加量 50 g、液固比 150 mL/15g の湿式粉碎条件を銅回収の最適条件と定めた。



**Figure 4-17:** Effect of ball size and ball amount to chelant-assisted extraction with mechanical activation for WFS. (a) Ball size variation, ball amount = 50 g. (b) Size distribution of washed WFS during ball size varied extraction. (c) Ball amount variation, ball size = 8 mm. (d) Size distribution of washed WFS during ball amount varied extraction. Liquid / solid ratio (L/S): 150 mL/15g (10 mL/g),  $C_{\text{NH}_3}$ : 0.3 M pH: 9, Chelant: 50 mM EDTA, Extraction temp.: 25 °C, milling speed: 240 rpm.



## 4・3・5：電気分解による銅の回収

金属溶液に含まれる金属の回収では、硫化物などの沈殿剤により難溶性の金属塩を回収する手法が用いられる[49]。一方で、EDTA や NTA、クエン酸などの錯生成配位子が共存する溶液では、これらが安定度の高い水溶性錯体を形成するために沈殿分離が困難になる場合がある[50]。一方でこのような溶液に含まれる金属と EDTA を共に回収することは、資源回収と抽出剤の再生の観点から有意義である[51]。本研究では、WFS の湿式粉碎/キレート洗浄によって得られた WFS 抽出液を電気分解に供し、金属成分とキレート剤を分離することを検討した。[Table 4-4](#) のような金属成分を含む WFS 分解液 150 mL を [4・3・4](#) の操作によって作成し、[Figure 4-1](#) の電気分解装置に供した。

## (1) 電流密度の影響

電解時間に対する金属の析出量を [Figure 4-18a](#) に示す。電流密度  $96 \text{ mA/cm}^2$  のとき、42 min 間の直流電流の印加によって銅、鉛、亜鉛はそれぞれ 161 mg, 24 mg, 23 mg が溶液から除かれた。電流密度の増加は、PTEs の析出量を増加させ、例えば銅では  $161 \text{ mg} (63 \text{ mA/cm}^2) < 192 \text{ mg} (96 \text{ mA/cm}^2) < 169 \text{ mg} (146 \text{ mA/cm}^2) < 241 \text{ mg} (196 \text{ mA/cm}^2)$  であった。印加した電気量に応じて PTEs の回収量が増加していることから、陰極上では EDTA 錯体の乖離 (式 [4・15](#)) に伴う PTEs イオンの電解還元 (式 [4・16](#)) が進行しているものと考えられる。また電解槽における溶液の pH は電気分解に伴って上昇しており ([Figure 4-18b](#))、陰極上で水の電気分解が進行していることが示唆される (式 [4・17](#))。



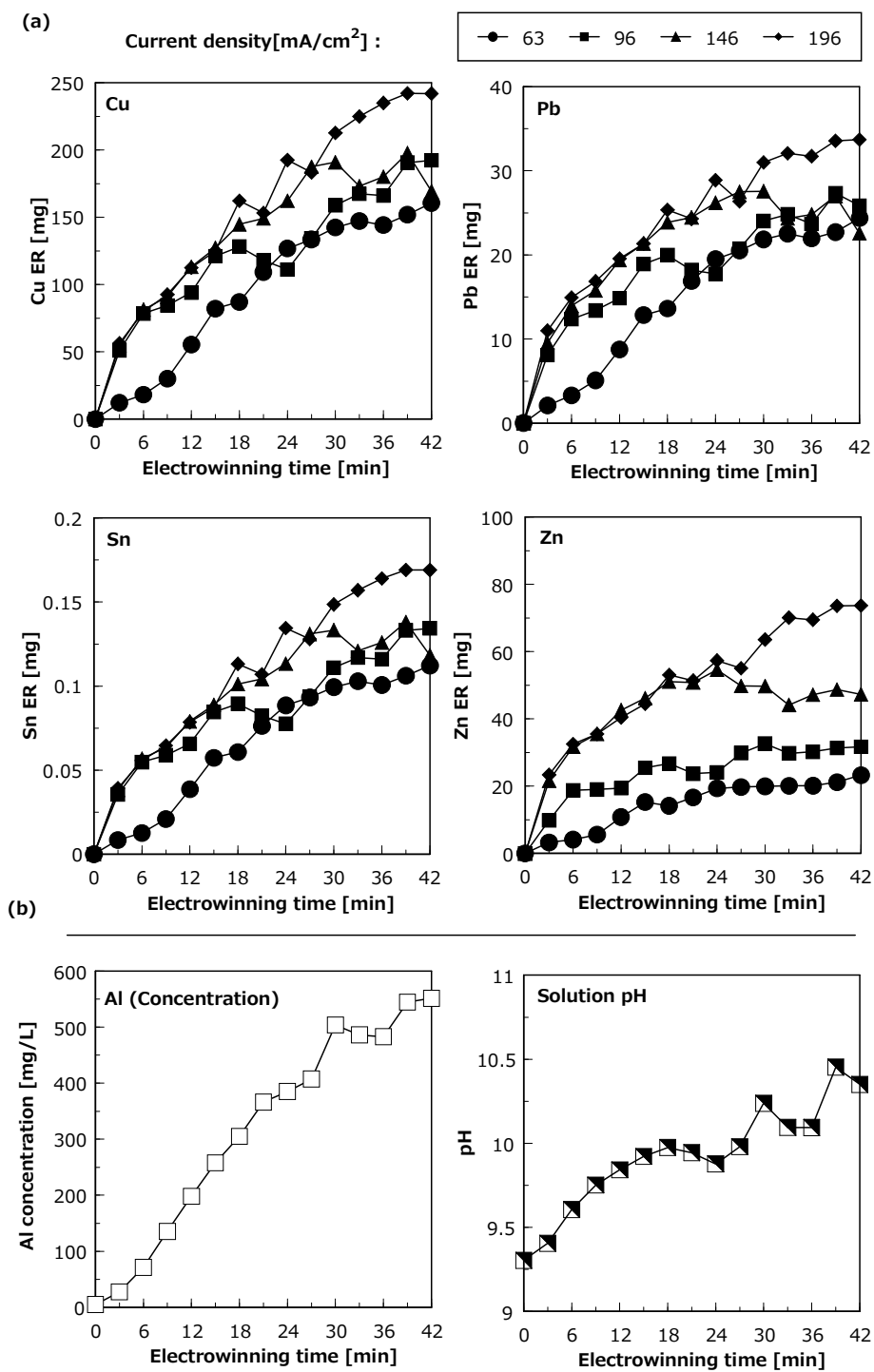
電解槽のアルミニウム濃度は電気分解に伴って増加しており、アルミニウム陽極上でアルミニウムイオンの酸化溶出 ([4・18](#)) が起こっていることが確認された ([Figure 4-18b](#))。



**Table 4-4:** Concentration of PTEs in extracted leachate from WFS due to chelant-assisted extraction with mechanical activation<sup>a</sup>

Metal	Cu	Pb	Sn	Zn
Concentration [mg/L]	1774	273	1.2	843
Content [mg] in 150 mL leachate	266	41.0	0.18	126

<sup>a</sup>Extraction condition: Liquid/solid ratio (L/S): 150 mL/15g (10 mL/g),  $C_{\text{NH}_3}$ : 0.3 M, pH: 9, Chelant: 50 mM EDTA, Zirconia-ball addition:  $\phi = 8$  mm, 50 g (50 pieces), Extraction time: 4 h, Extraction temp.: 25 °C, milling speed: 240 rpm.



**Figure 4-18:** Electrowinning of WFS-leachate in constant current density. (a) PTEs recovery (b) Al concentration and pH rising with electrowinning at current density in 96 mA/cm<sup>2</sup>. WFS-leachate: 150 mL.

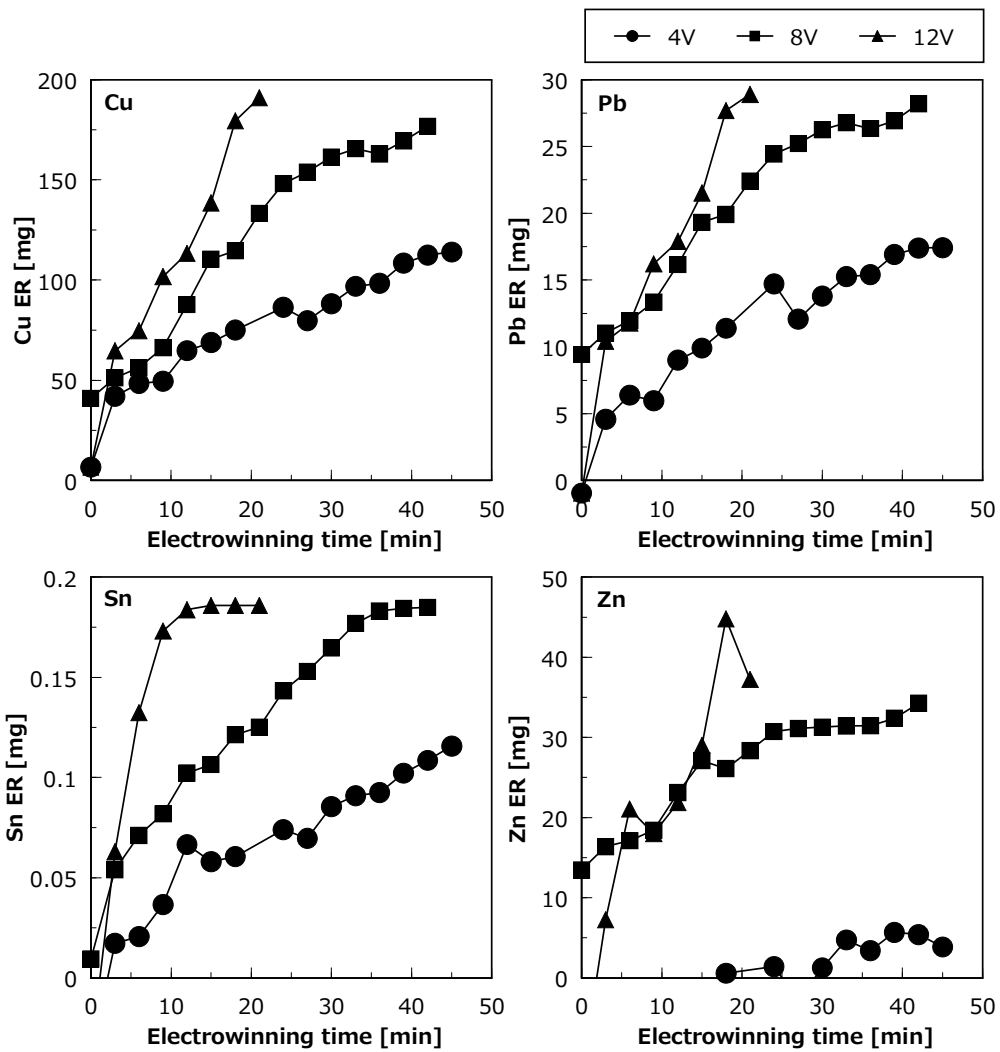


Figure 4-19: Electro-winning of WFS-leachate in constant voltage. WFS-leachate: 150 mL.

## (2) 電圧の影響

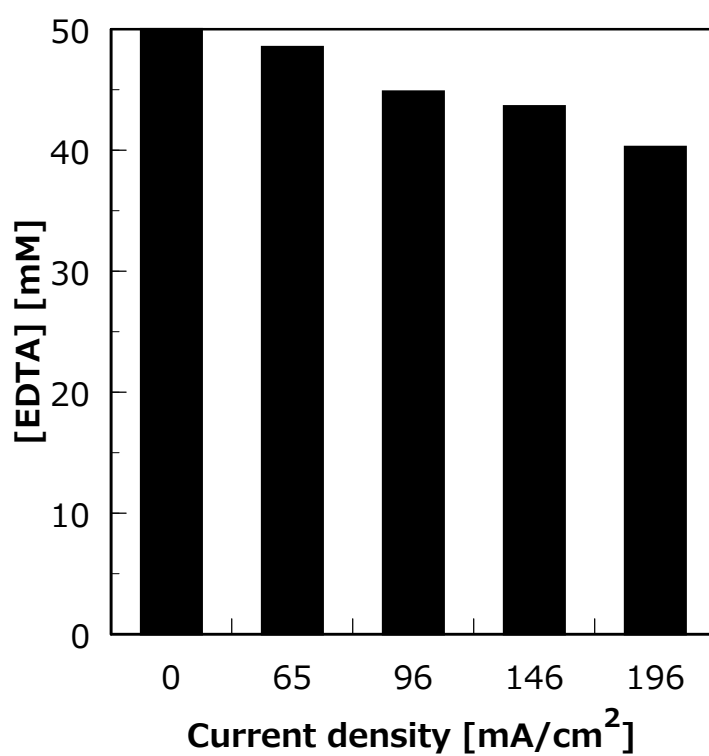
電気分解に際して電圧を4, 8, 12 Vに固定し、直流電圧を印加した ([Figure 4-19](#)) ところ、電圧の上昇に伴ってPTEsの析出速度は大きくなった。電気分解開始後21 min時点における各PTEsの回収量は、例えば銅では86 mg (4 V) < 133 mg (8 V) < 190 mg (12 V)であり、電圧の増加に伴って増加した。一方で電圧4 Vにおける亜鉛の回収量は、45 minに至るまで5 mg以下に制限された。電解槽中に存在する金属イオンの酸化還元電位を比較すると、 $\text{Cu}^{2+}$  (+0.337 V) >  $\text{Pb}^{2+}$  (-0.126 V) >  $\text{Zn}^{2+}$  (-0.763 V)の順列であり、4 Vでは電子が $\text{Cu}^{2+}$ などに供給され、最も還元されにくい亜鉛の還元が比較的行なわれなかったものと推察される。

以上から、電気分解に際しては電子の供給量と供給速度、また金属イオンの酸化還元電位が重要な役割を担うと考えられる。

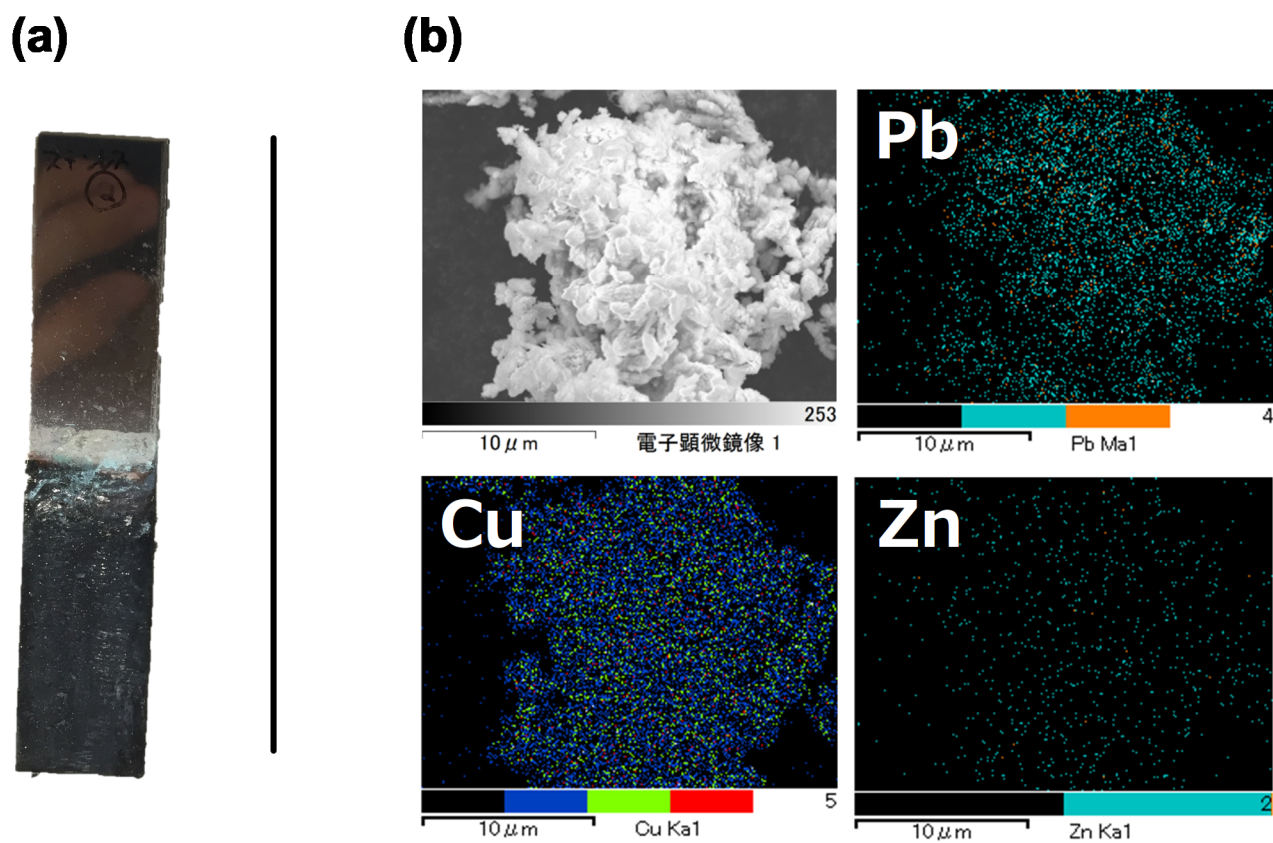
## (3) 電気分解がEDTA濃度に与える影響

電気分解に際しては、金属イオンが還元される際にEDTA錯体の解離が進行し、EDTAを金属成分から分離することが可能になると期待される。電解槽の上澄み中に残るEDTAを定量したところ、[Figure 4-20](#)に示すように電流密度に比例してEDTA濃度が減少することが見出された。電気分解に伴って、陽極では水と塩化物イオンから次亜塩素酸ラジカルが生成 (式 4-19) することが報告されており、次亜塩素酸ラジカルがEDTAのような有機分子を酸化・分解 (式 4-20) することでEDTA濃度を減少させた可能性がある[52]。





**Figure 4-20:** EDTA residual concentration WFS-leachable during electrowinning in constant current density. WFS-leachate: 150 mL.



**Figure 4-21:** (a) Picture of cathode undergone electro-winning at  $196 \text{ mA/cm}^2$  of constant current density. (b) FE-SEM micro-scope imaging and element mapping image supplied by EDX detector.

#### (4) 電気分解により析出した固体成分分析

定電流密度 ( $196 \text{ mA/cm}^2$ ) で 42 min 電気分解を行なった後の陰極の写真を [Figure 4-21a](#) に示す。また陰極に生成した固体成分を一部分取し、FE-SEM/EDX によって観察した ([Figure 4-21b](#))。固体成分から顕著に見出された特性蛍光 X 線は銅に由来するものであり、その他に鉛、亜鉛が微量認められた。また陰極の析出物を分取し、王水に溶解後 ICP-AES で元素組成を定量したところ、銅、鉛、亜鉛がそれぞれ  $54 \pm 7 \%$ 、 $7.8 \pm 0.9 \%$ 、 $8 \pm 4 \%$  見出された。このことから、WFS キレート洗浄溶液の電気分解により、陰極に銅を主成分とする固体を捕集できることが確認された。

一方で、電気分解を行なうと、陽極においてもコロイド状の固体成分の生成が認められた。式 4-18、[Figure 4-18b](#) から陽極ではアルミニウムイオンが生成することが明かであるが、陰極において式 4-17 を経て水酸化物イオンが生じ、電解槽の pH は上昇する ([Figure 4-18b](#))。このため、水酸化アルミニウムの沈殿が陽極において生成したものと考えられる。陽極の固体成分を  $105^\circ\text{C}$ 、3 h 乾燥させたのち、XRF を用いて元素組成を半定量分析したところ、アルミニウム、銅、亜鉛、鉛がそれぞれ  $87.4 \%$ 、 $7.6 \%$ 、 $4.5 \%$ 、 $0.5 \%$  見出された。アルミニウム以外は WFS 抽出液の主成分であり、これらが生成した水酸化アルミニウムのコロイド状沈殿に吸着されて共沈を呈したものと理解できる。この様に電気分解による金属成分の回収においては、陽極、陰極の双方に金属成分が分配する可能性があり、銅などの陰極に析出する有価金属の品位を向上させるためには、電解条件を更に工夫する必要があると考えられる。

本研究では、 $196 \text{ mA/cm}^2$  の電流印加を 42 min 施すことで、溶液中の銅を 242 mg (90 %) 以上取り除き、陰極上に銅 54 % からなる析出物を回収することが可能であった。また、このときに WFS 抽出剤である EDTA を 80 % 溶液中に維持することが可能であった。一方で、陽極に生成する副反応物に一部の銅が分配することが示され、電解条件の最適化に課題が残る。



#### 4.4: 第4章のまとめ

本章では、非鉄金属系の WFS に含まれる PTEs (e.g., 銅, 鉛, スズ, 亜鉛) の除去と、銅の回収を目的にキレート剤を用いた湿式抽出法の開発を行なった。WFS は、直径数 10~100  $\mu\text{m}$  の砂と数  $\mu\text{m}$  以下の微粉状の粒子から構成されており、銅, スズはケイ砂と同程度の粒径をもつ大きな粒子として、鉛, 亜鉛は微細粒子に見出された。

キレート洗浄においては、金属の存在形態や溶液の pH に起因する遊離イオンの存在量が抽出率に大きく影響を与え、また大きな粒子である銅は、振盪や攪拌効率を向上させることで抽出速度が大きくなった。抽出促進剤としてのアンモニアは、銅の抽出速度を促進させた一方で、平衡状態における銅の化学形態に影響を与えなかった。洗浄の最適条件として、洗浄の最適条件は 1) キレート剤: EDTA, 2) 液性: pH9, または 0.2 M NaOH, 3) EDTA 濃度: 50 mM, 4) 振盪速度: 240 rpm, 5) 温度: 常温, 6) 添加剤: 0.3 M アンモニアであった。

最適条件のうち、0.2 M NaOH を含む 50 mM EDTA, 0.3 M  $\text{NH}_3$  洗浄液を用いて WFS を 3 h, 3 回洗浄したところ、PTEs の抽出率は、銅, 鉛, スズ, 亜鉛でそれぞれ >100, 81.2, 87.8, 55.3 % であった。洗浄後の WFS を pH 11 の水で 5 回濯ぎ、環境省告示法による溶出量試験に供したところ、洗浄 WFS は日本における廃棄物処理法および土壌汚染対策法による基準値を充足した。

また pH 9, 50 mM EDTA, 0.3 M  $\text{NH}_3$  洗浄液を、抽出時間 4 h, ボールサイズ 8 mm, ボール添加量 50 g, 液固比 150 mL/15g の湿式粉碎洗浄のもとで WFS に適用したところ銅抽出率 92 % を得ることができた。得られた WFS 抽出液に 196 mA/cm<sup>2</sup> の電流印加を 42 min 施すことにより溶液中の銅を 242 mg (90 %) 以上取り除き、陰極上に銅 54 % からなる析出物を回収することが可能であった。また、このときに WFS 抽出剤である EDTA を 80 % 溶液中に維持することが可能であった。

以上より本研究では、キレート洗浄により WFS に含まれる金属成分を分離し、1) 土木、建設資材としての砂の再利用と 2) 金属資源としての銅の回収をそれぞれ達成した。

---

#### 4・5 : 第4章の参考文献

- [1] R.S. Dungan, N.H. Dees, The Characterization of Total and Leachable Metals in Foundry Molding Sands, *Journal of Environmental Management*, **90** (2009) 539-548.
- [2] R. Siddique, G. Kaur, A. Rajor, Waste Foundry Sand and Its Leachate Characteristics, *Resources Conservation and Recycling*, **54** (2010) 1027-1036.
- [3] R. Siddique, A. Noumowe, Utilization of Spent Foundry Sand in Controlled Low-Strength Materials and Concrete, *Resources Conservation and Recycling*, **53** (2008) 27-35.
- [4] S. Monosi, D. Sani, F. Tittarelli, Used Foundry Sand in Cement Mortars and Concrete Production, *The Open Waste Management Journal*, **3** (2010) 18-25.
- [5] E.S. Winkler, A.A. Bol'shakov, Characterization of Foundry Sand Waste, University of Massachusetts, Lowell, MA, USA, 2000, pp. 82.
- [6] R.S. Dungan, J. Huwe, R.L. Chaney, Concentrations of Pcd/Pcdfs and Pcb in Spent Foundry Sands, *Chemosphere*, **75** (2009) 1232-1235.
- [7] Y. Guney, Y.D. Sari, M. Yalcin, A. Tuncan, S. Donmez, Re-Usage of Waste Foundry Sand in High-Strength Concrete, *Waste Management*, **30** (2010) 1705-1713.
- [8] H.M. Basar, N.D. Aksoy, The Effect of Waste Foundry Sand (Wfs) as Partial Replacement of Sand on the Mechanical, Leaching and Micro-Structural Characteristics of Ready-Mixed Concrete, *Construction and Building Materials*, **35** (2012) 508-515.
- [9] R.J. Collins, S.K. Ciesielski, Recycling and Use of Waste Materials and by-Products in Highway Construction, National Academy Press, Washington, D.C., 1994.
- [10] H.F. Zhang, L. Su, X.Y. Li, J.E. Zuo, G.L. Liu, Y.J. Wang, Evaluation of Soil Microbial Toxicity of Waste Foundry Sand for Soil-Related Reuse, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **8** (2014) 89-98.
- [11] M. Fukayama, K. Terazono, Y. Koga, Insolubilization Method of the Fluorine in Waste Foundry Sand and the Production Method of the Roadbed Material (in Japanese), *J. Jpn. Soc.*

- Civil Eng. (Env. Res.)*, **68** (2012) 39-47.
- [12] S. Murakawa, S. Shibata, N. Nishio, Survey Report on Beneficial Use of the Foundry Sand Waste, in: 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, Mie, Japan, 2002, pp. 47-52.
- [13] R. Tachibana, K. Okamoto, S. Nakai, K. Fujie, H. Daimon, Treatment and Reforming of Waste Molding Sand Discharged During Casting Process Using High-Temperature and High-Pressure Water Reaction, *Journal of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, **21** (2010) 202-209.
- [14] J.R. Kleven, T.B. Edil, C.H. Benson, Evaluation of Excess Foundry System Sands for Use as Subbase Material, *Recycled and Secondary Materials, Soil Remediation, and in Situ Testing*, (2000) 40-48.
- [15] Y. Guney, A.H. Aydilek, M.M. Demirkan, Geoenvironmental Behavior of Foundry Sand Amended Mixtures for Highway Subbases, *Waste Management*, **26** (2006) 932-945.
- [16] G. Kaur, R. Siddique, A. Rajor, Properties of Concrete Containing Fungal Treated Waste Foundry Sand, *Construction and Building Materials*, **29** (2012) 82-87.
- [17] M.A. Mastella, E.S. Gislou, F. Pelisser, C. Ricken, L. da Silva, E. Angioletto, O.R.K. Montedo, Mechanical and Toxicological Evaluation of Concrete Artifacts Containing Waste Foundry Sand, *Waste Management*, **34** (2014) 1495-1500.
- [18] USEPA, Reuse of Spent Foundry Sands Yields Environmental Benefits, The U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, US, 2015.
- [19] A. Deng, P. Tikalsky, Metallic Characterization of Foundry by-Products Per Waste Streams and Leaching Protocols, *Journal of Environmental Engineering-Asce*, **132** (2006) 586-595.
- [20] S. Javed, Use of Waste Foundry Sand in Highway Construction (Joint Highway Research Project: Fhwa/in/Jhrp-94/02j; Project C-36-50n), West Lafayette, IN, US, 1994.
- [21] M.A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J.N. Sahu, B. Sengupta, Remediation Technologies for Heavy Metal Contaminated Groundwater, *Journal of Environmental Management*, **92** (2011)

---

2355-2388.

- [22] 鋳物廃砂再生利用調査研究報告書--鋳造廃棄物の有効利用促進に向けて, 素形材センター-研究調査報告, (2000) 1-160.
- [23] T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka, J.C. Lee, Recovery of High Purity Copper Cathode from Printed Circuit Boards Using Ammoniacal Sulfate or Chloride Solutions, *Hydrometallurgy*, **89** (2007) 82-88.
- [24] I.M. Ahmed, Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud, Cementation of Copper from Spent Copper-Pickle Sulfate Solution by Zinc Ash, *Hydrometallurgy*, **110** (2011) 62-66.
- [25] B.J. Jin, X.W. Yang, Q.F. Shen, Pressure Oxidative Leaching of Lead-Containing Copper Matte, *Hydrometallurgy*, **96** (2009) 57-61.
- [26] C.L. Duan, X.F. Wen, C.S. Shi, Y.M. Zhao, B.F. Wen, Y.Q. He, Recovery of Metals from Waste Printed Circuit Boards by a Mechanical Method Using a Water Medium, *Journal of Hazardous materials*, **166** (2009) 478-482.
- [27] E.Y. Kim, M.S. Kim, J.C. Lee, J. Jeong, B.D. Pandey, Leaching Kinetics of Copper from Waste Printed Circuit Boards by Electro-Generated Chlorine in Hcl Solution, *Hydrometallurgy*, **107** (2011) 124-132.
- [28] J.F. Paulino, N.G. Busnardo, J.C. Afonso, Recovery of Valuable Elements from Spent Li-Batteries, *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2008) 843-849.
- [29] J.R. Cui, L.F. Zhang, Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review, *Journal of Hazardous materials*, **158** (2008) 228-256.
- [30] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova, Leaching of Copper and Tin from Used Printed Circuit Boards after Thermal Treatment, *Journal of Hazardous materials*, **183** (2010) 866-873.
- [31] D. Dreisinger, Copper Leaching from Primary Sulfides: Options for Biological and Chemical Extraction of Copper, *Hydrometallurgy*, **83** (2006) 10-20.
- [32] Y.J. Li, I. Perederiy, V.G. Papangelakis, Cleaning of Waste Smelter Slags and Recovery of

- Valuable Metals by Pressure Oxidative Leaching, *Journal of Hazardous materials*, **152** (2008) 607-615.
- [33] C.C. Li, F.C. Xie, Y. Ma, T.T. Cai, H.Y. Li, Z.Y. Huang, G.Q. Yuan, Multiple Heavy Metals Extraction and Recovery from Hazardous Electroplating Sludge Waste Via Ultrasonically Enhanced Two-Stage Acid Leaching, *Journal of Hazardous materials*, **178** (2010) 823-833.
- [34] H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Recovery of the Rare Metals from Various Waste Ashes with the Aid of Temperature and Ultrasound Irradiation Using Chelants, *Water Air and Soil Pollution*, **225** (2014).
- [35] R.W. Peters, Chelant Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils, *Journal of Hazardous Materials*, **66** (1999) 151-210.
- [36] L.H. Zhang, Z.L. Zhu, R.H. Zhang, C.S. Zheng, H. Zhang, Y.L. Qiu, J.F. Zhao, Extraction of Copper from Sewage Sludge Using Biodegradable Chelant Edds, *Journal of Environmental Sciences-China*, **20** (2008) 970-974.
- [37] A. Poletini, R. Pomi, E. Rolle, D. Ceremigna, L. De Propriis, M. Gabellini, A. Tornato, A Kinetic Study of Chelant-Assisted Remediation of Contaminated Dredged Sediment, *Journal of Hazardous materials*, **137** (2006) 1458-1465.
- [38] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, **51** (1979) 844-851.
- [39] Japan MOE, Environment Agency Notification No. 46, in: M.O.T. Environment (Ed.), Ministry Of the Environment, Tokyo, Japan, 1991.
- [40] Japan MOE, Environment Agency Notification No. 19, in: M.O.T. Enviromnet (Ed.), Ministry Of the Enviromnet, Tokyo, Japan, 2003.
- [41] C.F. Baes, R.E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, Wiley Interscience, New York, US, 1976.
- [42] J.S. Johnson, K.A. Kraus, G. Scatchard, Distribution of Charged Polymers at Equilibrium in a Centrifugal Field, *The Journal of Physical Chemistry*, **58** (1954) 1034-1039.
- [43] S. Montes-Sotomayor, R. Houot, M. Kongolo, Technical Note - Flotation of Silicated Gangue

- 
- Iron Ores: Mechanism and Effect of Starch, *Minerals Engineering*, **11** (1998) 71-76.
- [44] Japan MOE, Waste Management and Public Cleansing Law in: M.O.T. Environment (Ed.) Law No. 137, Tokyo, Japan, 1970.
- [45] China SEPA, Identification Standards for Hazardous Waste - Identification for Extraction Toxicity in: S.E.P. Administration (Ed.) GB 5085.3-2007, Beijing, China, 2007.
- [46] China SEPA, Solid Waste-Extraction Procedure for Leaching Toxicity - Sulphuric Acid & Nitric Acid Method in: S.E.P. Administration (Ed.) HJ/T299-2007, Beijing, China, 2007.
- [47] US EPA, Hazardous Waste Characteristics - A User-Friendly Reference Document, in: U.E.P. Agency (Ed.), Washington D.C., USA, 2009.
- [48] US EPA, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, in: U.E.P. Agency (Ed.) Method 1311, Washington D.C., USA, 1992.
- [49] A.E. Lewis, Review of Metal Sulphide Precipitation, *Hydrometallurgy*, **104** (2010) 222-234.
- [50] R.S. Juang, L.C. Lin, Efficiencies of Electrolytic Treatment of Complexed Metal Solutions in a Stirred Cell Having a Membrane Separator, *Journal of Membrane Science*, **171** (2000) 19-29.
- [51] M. Pocięcha, D. Kastelec, D. Lestan, Electrochemical EDTA Recycling after Soil Washing of Pb, Zn and Cd Contaminated Soil, *Journal of Hazardous Materials*, **192** (2011) 714-721.
- [52] M. Pocięcha, D. Lestan, Recycling of Edta Solution after Soil Washing of Pb, Zn, Cd and as Contaminated Soil, *Chemosphere*, **86** (2012) 843-846.



---

## 第 5 章：放射性セシウム汚染土壌の化学的洗浄

### *Chapter 5: Decontamination of*

### *Radio-Active Cesium Contaminated Soil by Chemical Washing Treatment*

---

#### 5.1: 緒言

我が国の東北地方，関東地方を中心とする広範囲に激甚な被害を与えた東日本大震災（2011年3月11日）は，地震の規模もさることながら，東北地方沿岸を襲った大津波の脅威は推量して余り有る。福島県浪江町に位置する東京電力福島第一原子力発電所（*Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant: FDNPP*）もまた津波の被害を被り，発電設備における電源喪失から原子炉冷却装置の停止を経て炉心溶融，放射性核種の環境逸出に至る破局的な原子力事故が発生した[1]。国際原子力機関（*International Atomic Energy Agency: IAEA*）は，FDNPP 原子力事故の国際原子力事象評価尺度を最高のレベル 7—「深刻な事故」—と評価しており，同事故の与える社会への影響の深刻さが推量できる[2]。

FDNPP における原子力事故では，水蒸気爆発による建屋の崩壊と核燃料物質の飛散[3]に伴い，警戒区域・計画的避難区域を中心とした広大な範囲にヨウ素 131 ( $^{131}\text{I}$ )，セシウム 134 ( $^{134}\text{Cs}$ )，セシウム 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) を中心とする  $\gamma$  線放射性核種が環境中に飛散した[4-9]。特にウラン，プルトニウムなど核燃料の核分裂生成物に相当するセシウム 137 は半減期が 30.2 year と長く[10]， $\beta$  壊変によりバリウム 137m ( $t_{1/2} = 2.55 \text{ min}$ ) を生ずるが，この娘核種は迅速に  $\gamma$  壊変（バリウム 137）する[11]。またセシウムは，アルカリ金属であるために溶解性の高い塩として存在し，海洋[12]，土壌[13-16] において食物連鎖に組み込まれ，海産，農産物[17-19]を経てヒトに健康被害をもたらす恐れがある[20-22]。

FDNPP 事故によって放出されたセシウム 134，セシウム 137 の総量はそれぞれ  $1.8 \times 10^{16} \text{ Bq}$ ， $0.6 \sim 1.5 \times 10^{16} \text{ Bq}$  程度と見積もられており[8, 10, 23]，うち 10～20%相当が降雨とともに東北



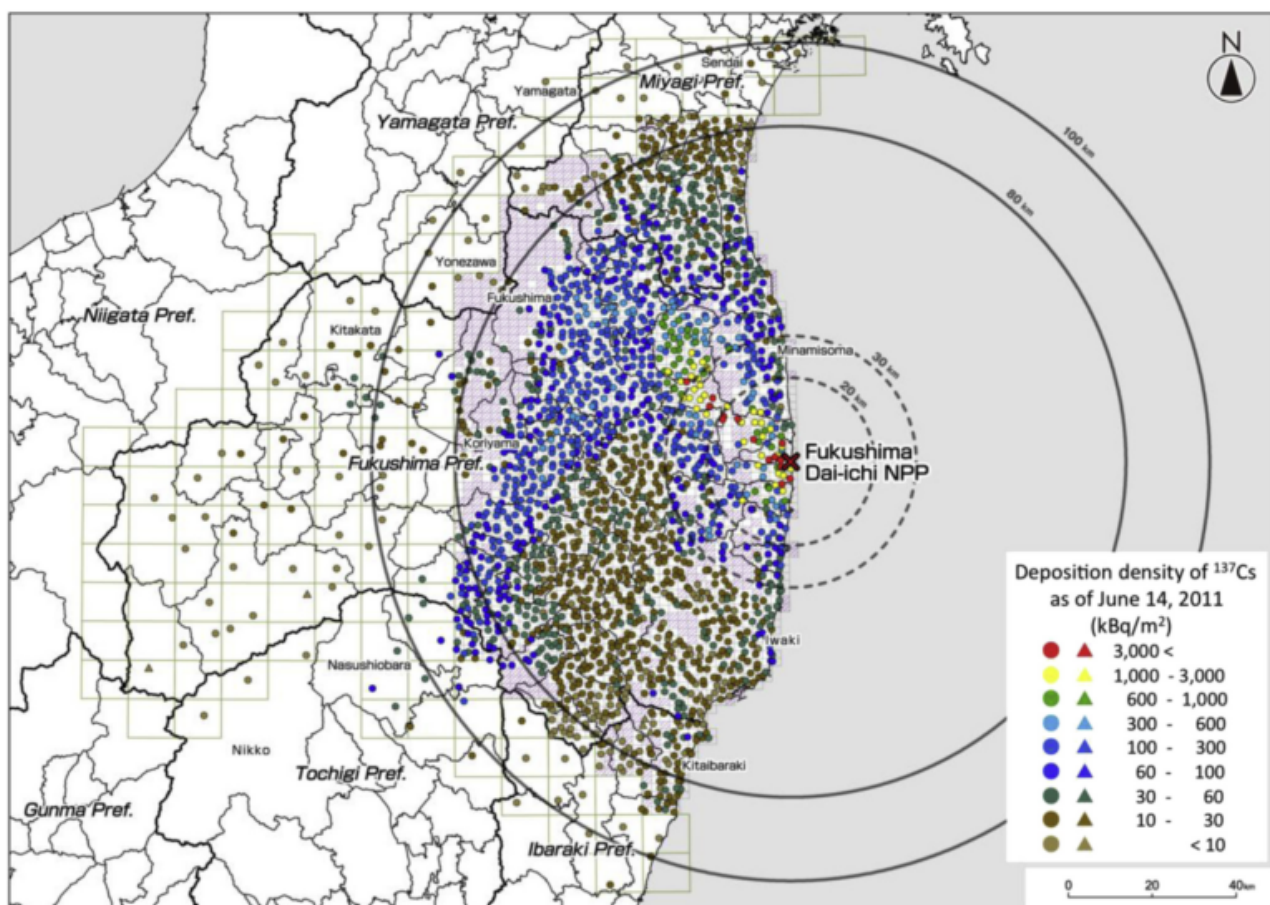
地方の土壌に沈降したと試算されている ([Figure 5-1](#)) [14, 24, 25]。また雨水に付随して沈降したセシウムは、土壌環境において表層数 10 cm までに保持される傾向が観察されている [25-27]。放射性セシウムの土壌への集積性に起因して、市井においては放射性セシウムによる農作物汚染の不安が高まっており、土壌から植物へのセシウム取り込みに主眼を置いた研究がチェルノブイリ原子力事故の時代から多く報告されている [17, 18, 28-32]。また表面土壌に高濃度で集積した放射性セシウムによる外部被曝 [33, 34] や、舞い上がった粉塵の吸入を経た内部被曝 [9] のリスクも無視できない。このような汚染地域—ひいては汚染土壌—への対策は健康リスク排除のみならず、見えざる放射性物質への虞を内包する住民感情の緩和という観点からも重要である。

セシウム 137 などに汚染された放射能汚染土壌への対策として、最も即効性を発揮するのは表土の剥ぎ取りである。前述の通り、セシウム塩は土壌表土に集積する傾向が強く、表面より 10 cm 以内程度の剥ぎ取りが空間線量の低減に有効と報告されている [25, 35, 36]。一方で、剥ぎ取られて回収された表土は依然膨大であり、静置保管する用地の確保—あるいは、汚染土壌の減容化—に課題が残っている [37]。被災地の早期復興を達成するためにも、未だ膨大な低・中レベル放射性汚染土壌の経済的な減容化は急務の課題である。

セシウム 137 をはじめとする放射性核種の除染処理として、高圧水洗浄；分級；塩類による脱離などが挙げられる。水洗浄は、高圧の水を噴射することで建屋；道路表面などに存在する放射性物質を洗い流す手法であり、既に実用実績がある [35, 38]。また放射性セシウムは土壌中において粘土鉱物などの微細粒子に強固に保持される傾向が強いため [30]、水洗浄を組み合わせた分級によってセシウムが多く含まれる微細粒子を物理的に除くことができる [39]。また海水のように高濃度のカリウム塩を含む水溶液は、イオン交換作用に基づいてセシウムを溶脱させることが可能である [40]。しかしながら、これらの手法は本質的に物理的分離に相当するため、原理的に高濃度の放射性廃棄物の発生が避けられない。また塩類による溶脱は弱い相互作用を利用するため効果が小さく、強固に保持された放射性セシウムの分離は鉱酸を用いた場合でも難しいことがある [41]。

---

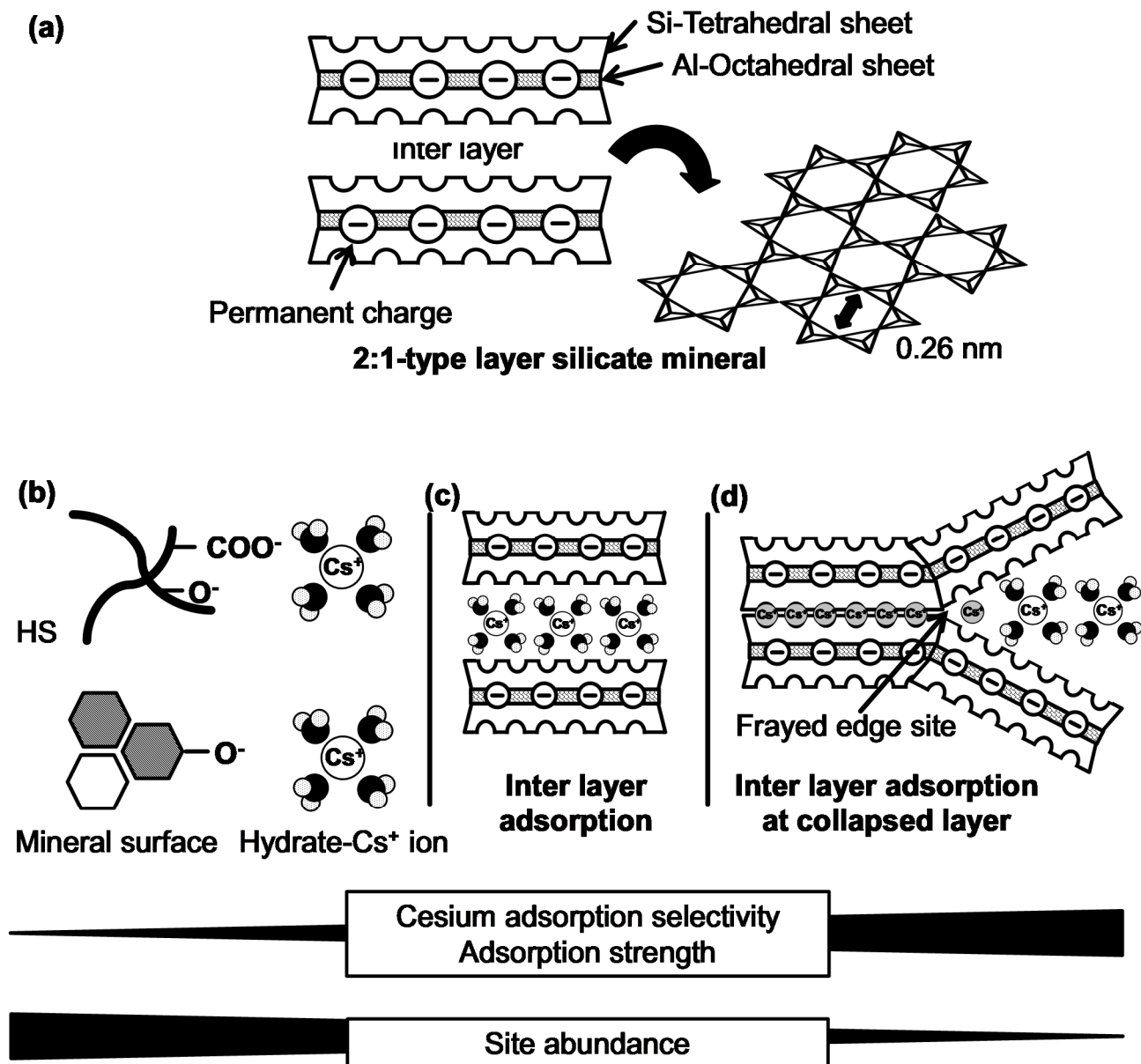
土壌とセシウムの物理的・化学的な相互作用は、極めて特徴的であるために多くの研究者の興味を惹きつけ、これまでに優れた研究が多く報告されている[42]。前述したとおり、セシウムの粘土鉱物への吸着と保持は極めて強力であり、土壌と平衡状態にある溶液におけるセシウムの分配係数は、日本の農耕地土壌では 270～36000 L-sol./kg-soil と報告されている[43]。このことは農作物を含む植物へのセシウム移行を最小限に留めているものの、空間線量の低減化を目的とした汚染土壌の除染に一際の困難さを与えている。



**Figure 5-1:** Cesium-137 deposition density mapping on northern *Kanto*- and *Tohoku*-region of Japan at 14 June 2011, Exported from *Fig. 2* in Ref[9].

土壌とセシウムイオンなどの陽イオンの相互作用を記述する上で重要なパラメータに陽イオン交換容量 (*Cation Exchange Capacity: CEC*) が定義されており、これは主に腐植物質 (*Humic Substance: HS*) 上のカルボキシル基やケイ酸塩鉱物末端やアロフェン、イモゴライトに存在する水酸基に起因する負電荷の総量を定量的に表している[42]。一方で、土壌中に存在するセシウムの吸着サイトは、その吸着特性から一様ではないことが知られている。すなわち 3 種のサイト—i) イオン交換選択性がセシウムイオン < カルシウムなどの他の陽イオンであり、またセシウム保持強度が比較的小さなサイト ; ii) セシウムイオンに対する選択性を有するが、他のイオンとの競合によりセシウムを脱離可能であるなど保持強度は大きくないサイト ; iii) セシウムイオンに対する選択性を有し、またセシウムの脱離が困難である極めて保持強度の大きなサイト—に大別できる (**Figure 5-2**)。i) のサイトは土壌 CEC の大多数を占め、酸解離可能な官能基 (すなわち pH 依存性) 由来の負電荷をもつ HS や鉱物表面に帰属される[42]。この様な吸着サイトとセシウムイオンの相互作用は比較的弱く、セシウムは脱水されることなく水和イオンとして表面と外圏錯体を形成し、容易に脱離可能である (**Figure 5-2b**)。

一方で土壌中に存在する粘土鉱物の中でも、セシウム吸着能が高いものに雲母、イライト、バーミキュライトなどがある[42]。これらの粘土鉱物は 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物と呼ばれ、ケイ素イオン ( $\text{Si}^{4+}$ ) に酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) が 4 つ配位した四面体シートと、アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) と 6 つの  $\text{O}^{2-}$  からなる八面体シートの積層によって構成されている (**Figure 5-2a**)。1 枚の単位層は、ケイ素四面体シート 2 枚にアルミニウム八面体シートが挿入された形状を持ち、これが積層して 2:1 型層状ケイ酸塩を構成する。2:1 層では、 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  ;  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  のようなイオンサイズの類似性に起因した同形置換が起こりうるため、2:1 層において正電荷の不足—すなわち、層間における負電荷の発現—が起こる。これは構造に由来する永久荷電であり、官能基由来の pH 依存性負電荷と比較される。この負電荷によって 2:1 層の層間では、ケイ素四面体シート間に生じる直径 0.26 nm の空間にカリウムイオン、セシウムイオン、ルビジウムイオン、アンモニウムイオンなどがサイズ選択的に補足され、ii) で示したサイトとして振る舞う (**Figure 5-2c**)。



**Figure 5-2:** Negative charge on clay mineral crystal structure potentially capturing radio-active cesium in soil. (a) Structure of 2:1-type layer silicate mineral. (b) i)-type adsorbing site attributed to HS and mineral surface. (c) ii)-type adsorbing site due to permanent charge on clay mineral crystal. (d) iii)-type adsorbing site characterized as “*Frayed edge site*”[42, 44] .

---

粘土鉱物の層間においては、セシウムイオンなどの水和が起こりにくいイオンが吸着し、その正電荷に層状構造の負電荷が強く引きつけられることで層間の縮小が起こることがある[45]。このような吸着挙動を示すサイトは *iii*) で説明したように振る舞う。セシウムイオンの場合、風化が進行したバーミキュライトなどの鉱物結晶縁辺では、カリウムイオンの除去に伴う層間膨潤が起こっており、この様な領域にセシウムイオンが到達することで層間収縮により固定化される。風化による膨潤層と収縮した層間との境界は、フレイド・エッジ・サイト (*Frayed Edge Site: FES*) と呼ばれ、水和の程度の小さな陽イオン—とくにセシウムイオン[46]—に高い選択性を示すことが知られている[44, 47] ([Figure 5-2d](#))。

土壌に対するセシウムの挙動は、3種の異なる親和性を有するサイトによって支配され、吸着等温線は Freundlich モデルに適合する[48]。Cremer *et al.*は、FES 以外の負電荷 (*Regular Exchange Site: RES*) をチオ尿素銀で飽和させることでセシウムイオン-土壌鉱物系の吸着モデルに Langmuir 理論を適用し、土壌における FES/CEC 比が 0.001~6%であることを報告している[49]。このように土壌の総負電荷に対する FES の量的寄与は極めて微小である。一方、Takata *et al.*[50]は、警戒区域内の農耕地土壌 (2011年11月) におけるセシウム 134, セシウム 137 の放射能強度の最大値をそれぞれ 91 kBq/kg-soil, 112 kBq/kg-soil と見積もっている。この土壌に含まれる放射性セシウムが物質質量にして 27 nmol/kg-soil と極めて低濃度であることを考えると、セシウムに対して顕著な吸着選択性と強度を示す FES は放射性セシウムの動態に重要な影響を及ぼしている可能性が高い。

土壌に到達した放射性セシウムの植物への移行は、時間経過とともに減少することが Takeda *et al.*によって報告されている[51]。これは、RES に保持されていた放射性セシウムが経時変化によって FES に再分配されるために起こり、エイジング効果と呼ばれている[42]。Comans *et al.*は、イライト上の RES, FES に相当する3種のサイトへのセシウム吸着挙動を速度論的に解析し、セシウムイオンは初期の速い可逆的吸着に続き、数週間~数ヶ月にかけて遅い不可逆的吸着を呈すると報告している[52, 53]。

以上のように放射性セシウム汚染土壌の浄化において、土壌における放射性セシウムの物理化学的振る舞いは洗浄効率を左右する重要な要因である。特に、比較的容易に脱離させる



ことが可能である RES と比較して、時間とともに FES に保持されるセシウムの除去は重要な課題である。本研究では、汚染された土壌に含まれる放射性セシウム—特に、脱離困難な FES に保持されるセシウム—の湿式洗浄による除去法の開発を目的とした。湿式洗浄は、攪拌槽などの汎用の装置によって実施できるため、大規模の汚染土壌に対して比較的容易に実施可能な点で有利である。また洗浄剤には、FES に対して効果が小さく、かつ設備劣化をもたらす恐れのある酸洗浄剤に代替して、強い化学的相互作用によって土壌中の金属成分を溶脱させる生分解性キレート剤の適用を試みた。本章では、洗浄剤のスクリーニングにおいて安定同位体セシウム 133 を人工的に含ませた土壌（模擬汚染土壌）を放射性セシウム 134, 137 汚染土壌のアナログ[17, 30, 31]に用いた。また異なる抽出強度の化学試薬による逐次抽出法[54]に基づいてセシウム汚染土壌におけるセシウム化学形態のエイジング効果を詳細に調べた上で、洗浄剤による洗浄効果との関係を明らかにした。さらには最適組成の洗浄条件を実際の放射性セシウム汚染土壌に適用し、本研究で開発した洗浄剤の効果を確かめた。

## 5.2: 実験方法

### 5.2.1: 試料・試薬

セシウム模擬汚染土壌の作成には、北陸地方の運動場（赤色土: *Redclay*）、森林（褐色森林土: *Leafmold*）、田畑（黒ボク土: *Andosol*）から採集した自然土壌を用いた。放射性セシウム汚染土壌は、2013年6月に福島県浪江町（N37.56.02, E140.67.44）において採集した。土壌は木片、落葉などを除去した後に 24 h, 60° C で予備乾燥させ、2000~212 μm（粗砂, SF-1）、212~63 μm（細砂, SF-2）、< 63 μm（シルト+粘土, SF-3）に篩い分けした。

すべての試薬は特級以上の純度のものを特に精製せずに用いた。エチレンジアミン四酢酸（EDTA；関東化学，東京，日本）、イミノジ酢酸（IDA；同仁科学研究所，熊本，日本）、ニトリロ三酢酸（NTA；東京化成，東京，日本）、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA；関東化学，東京，日本）、3-ヒドロキシ-2,2'-イミノニコハク酸（HIDS；日本触媒，大阪，日本）、エチレンジアミンニコハク酸（EDDS；中部キレスト，大阪，日本）、L-グルタミン酸-N,N-二

---

酢酸 (GLDA ; 東京化成, 東京, 日本), メチルグリシン二酢酸 (MGDA ; BASF, Rhineland-Palatinate, Germany), 塩化アンモニウム (関東化学, 東京, 日本) を洗浄剤として用いた。

塩酸 (HCl), 硝酸 (HNO<sub>3</sub>), 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), フッ化水素酸 (HF), ホウ酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) は, 関東化学製の有害金属分析用のものを用いた。抽出液の pH 調整には, 4-(2-ヒドロキシエチル)-1-ピペラジンエタンスルホン酸 (HEPES ; ナカライテスク, 大阪, 日本), N-トリス (ヒドロキシメチル) -3-アミノプロパンスルホン酸 (TAPS; MP Biomedicals, Santa, CA, USA), 3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸 (CAPS; MP Biomedicals, Santa, CA, USA), 酢酸, 酢酸ナトリウム (関東化学 ; 東京, 日本) を緩衝剤として用いた。

化学的逐次抽出法においては, 次の塩化マグネシウム六水和物 (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ; 関東化学, 東京, 日本), 酢酸, 酢酸ナトリウム, 塩化ヒドロキシルアミン (NH<sub>2</sub>Cl·HCl ; 関東化学, 東京, 日本), 過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; 関東化学, 東京, 日本) をそれぞれ抽出試薬に用いた。

ICP 発光分析装置による元素分析では, 標準試料に 23 金属元素 (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, 5 % HNO<sub>3</sub> バックグラウンド) を 1000 mg/L 含む ICP Multi standard IV (Merck KgaA, Darmstadt, Germany) を 0.1 M HNO<sub>3</sub> で希釈したものを用いた。黒鉛炉原子吸光分析装置によるセシウム定量では, 標準試料に関東化学製原子吸光用セシウム標準溶液 (CsCl, 1000 mg/L) を 0.1 M 塩酸に希釈して用いた。またマトリクス修飾剤として, 1 % 硫酸を用いた。γ 線検出器による放射性セシウムの定量では, 放射線強度 0.266±0.009 Bq/g (<sup>137</sup>Cs, 2013 年 9 月 24 日) の標準試料を用いた。試薬の調製には, Arium Pro UV により精製された超純水 (比抵抗率> 18.2 MΩ cm) を用いた。

### 5.2.2: 実験器具・設備

試薬溶液の保管に, 低密度ポリエチレン製試薬瓶 (Nalge Nunc, Rochester, NY, USA) を用いた。抽出実験には, ポリエチレン (PE) 製遠沈管 (アズワン, 大阪, 日本) およびポリプロピレン (PP) 製試料分解容器 (DigiTUBEs; SCP Science, Quebec, Canada) を用いた。溶液の分取にニチリョー (東京, 日本) 製のマイクロピペットとチップを用いた。実験器具は, 使用前にそれぞれ 24 h アルカリ洗浄液 (Scat 20X-PF; ナカライテスク, 大阪, 日本) と 24



h 3M HCl に浸漬し、超純水で濯いだものを乾燥させて用いた。

溶液中の元素分析には、ICP 発光分析装置 (ICP-AES; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) を用いた。ICP-AES の運転は、RF 出力：1.15 kW，プラズマガス流量：12 L/min，キャリアガス流量：1 L/min，ネブライザガス流量：0.5 L/min，予備噴霧時間：30 s の条件の下で行なった。溶液中の安定同位体セシウムの分析には、偏光ゼーマン補正黒鉛炉原子吸光分析装置 (GF-AAS, AAnalyst600 ; PerkinElmer, Waltham, MA, USA) を用いた。GF-AAS による分析では、光源にホロカソードランプ (浜松ホトニクス, 静岡, 日本) による波長 852.1 nm の光を用い、パージガスはアルゴンを 250 mL/min で用いた。試料の加熱プログラムは予備乾燥 (110°C, 30 s), 乾燥 (130°C, 30 s), 灰化 (750°C, 20 s), 原子化 (1900°C, 4 s) の条件の下で行なった。試料は、オートサンプラーを用いてグラファイトファーネス内に 20  $\mu$ L 滴下し、同様にマトリクス修飾剤 (1 % 硫酸) 20  $\mu$ L を添加した。土壌中のセシウム 137 の分析は、鉛製ブロックで形成されたチャンバー内に設置されたゲルマニウム半導体  $\gamma$  線スペクトロメーター (GEM-25-P4; ORTEC, Oak Ridge, TN, USA) によって行なった。電気加熱炉 (KDF S-8 ; ケニス, 大阪, 日本) は、土壌水分量と有機物量の測定に使用した。

### 5・2・3：土壌試料のキャラクタリゼーション

#### (1) 土壌中金属成分の定量～マイクロ波加熱酸分解/ICP-AES 分析

土壌試料 0.25 g を PTFE 製ベッセルに秤量し、13.2 M HNO<sub>3</sub> 2.5 mL, 12 M HCl 1 mL, 27 M HF 1.5 mL を分解試薬として添加し、マイクロ波加熱分解装置 (Multiwave300; PerkinElmer, Waltham, MA, USA) によって加熱酸分解 (昇温時間 15 min, 最大出力 1400 W, 最大温度 240°C, マイクロ波照射時間：120 min) に供した。分解後、30 min の冷却ののちに 5 % H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 10 mL を試料に添加したうえで再び昇温時間 15 min, 最大出力 1400 W, 最大温度 240°C, マイクロ波照射時間：30 min の運転条件でマイクロ波を照射し、残余のフッ化水素酸をホウフッ化物 BF<sub>4</sub> にマスクングした。分解物は 50 mL PP 製試験管 (DigiTUBEs) に全量捕集し、超純水を用いて 50 mL に定容した。得られた分解溶液に含まれる金属とセシウムは、ICP-AES と GF-AAS によりそれぞれ定量した。土壌中に含まれる金属成分の濃度  $C_{\text{soil}}$  は、次の式 (5・1) に

従って計算した。ただし、 $C_{d.sol}$  : 分解溶液中の金属濃度[mg/L],  $v_d$  : 抽出液の溶液量[L],  $m$  : 土壌重量[kg]である。また 10  $\mu\text{g}$  のセシウム 133 を添加した試料を同様に分解し、添加回収率[55] (*Additional Recovery: %AR*) によってマイクロ波加熱酸分解/GF-AAS 測定の定量性を評価した (式 5・2)。

$$C_{soil} [\text{mg/kg}] = \frac{C_{d.sol.} \times v_d.}{m} \quad (5 \cdot 1)$$

$$\% \text{AR} = \frac{C_{detection}}{C_{content} + C_{Added}} \quad (5 \cdot 2)$$

ここで、 $C_{detection}$  は、セシウム添加試料中のセシウム量 [mg],  $C_{content}$  はセシウムを添加していない試料中のセシウム量[mg],  $C_{added}$  は添加したセシウム量[mg]—すなわち、0.01 mg—である。

## (2) 土壌中有機物の定量

約 1 g の土壌試料を風袋秤量後の磁製るつぽに精秤し、電気炉を用いて 110 $\pm$ 5  $^{\circ}\text{C}$ , 1 h, および 650 $\pm$ 50  $^{\circ}\text{C}$ , 2 h 強熱し加熱後の重量を精秤した。強熱後の重量減少量から土壌中有機物量を求めた。

### 5・2・4: セシウム模擬汚染土壌の作成

自然土壌 3 種 3 画分それぞれを 3 g ずつ PE 製遠沈管に秤量し、5 mg/L  $^{133}\text{CsCl}$  水溶液を 30 mL 添加したうえで 24 h, 25 $^{\circ}\text{C}$ , 200 rpm で振盪させた。溶液と土壌の懸濁液は、13000 rpm, 30 min 遠心分離 (GR20GIII ; Hitachi, 東京, 日本) に供し、上澄みを除去した。土壌を 5 mL の超純水で 5 回洗浄したのち、60  $^{\circ}\text{C}$ , 3 h 乾燥させて模擬汚染土壌とした。

**Table 5-1:** Chemical interpretation and the extraction conditions of the protocol that was used for fractionating the solid phase cesium from the soil

Fraction	Chemical interpretation	Extraction conditions (for 0.25 g soil)			
		Extractants and other conditions	Duration h	Temp. °C	Agitation
F1	Exchangeable	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH 7; 4 mL)	1	25 ± 2	continuous
F2	Acid soluble <sup>a</sup>	1 M NaOAc (pH 5, adjusted with acetic acid; 4 mL)	5	25 ± 2	continuous
F3	Reducible <sup>a</sup>	0.04 M NH <sub>2</sub> OH·HCl in 25% (v/v) acetic acid (10 mL)	6	96 ± 3	occasional
		0.02 M HNO <sub>3</sub> (3 mL) + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2, adjusted with HNO <sub>3</sub> ; 2.5 mL)	2	85 ± 3	occasional
F4	Oxidisable <sup>a</sup>	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2, adjusted with HNO <sub>3</sub> ; 1.5 mL)	3	85 ± 3	intermittent
		3.2 M NH <sub>4</sub> OAc in 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> (2.5 mL)	0.5	85 ± 3	continuous
F5	Residual	Microwave-assisted acid decomposition <sup>b</sup>	–	–	–

<sup>a</sup> The fraction names ‘acid-soluble’, ‘reducible’ and ‘oxidisable’ were originally called ‘bound to carbonates’, ‘bound to iron and manganese oxides’ and ‘bound to the organic matter’ by Tessier, Campbell and Bisson [54].<sup>b</sup> The detailed microwave-assisted acid decomposition procedure for determining the soil cesium contents is available in Section 5.2.3.

### 5・2・5： 化学的逐次抽出法に基づく模擬汚染土壤中セシウムの化学形態解析

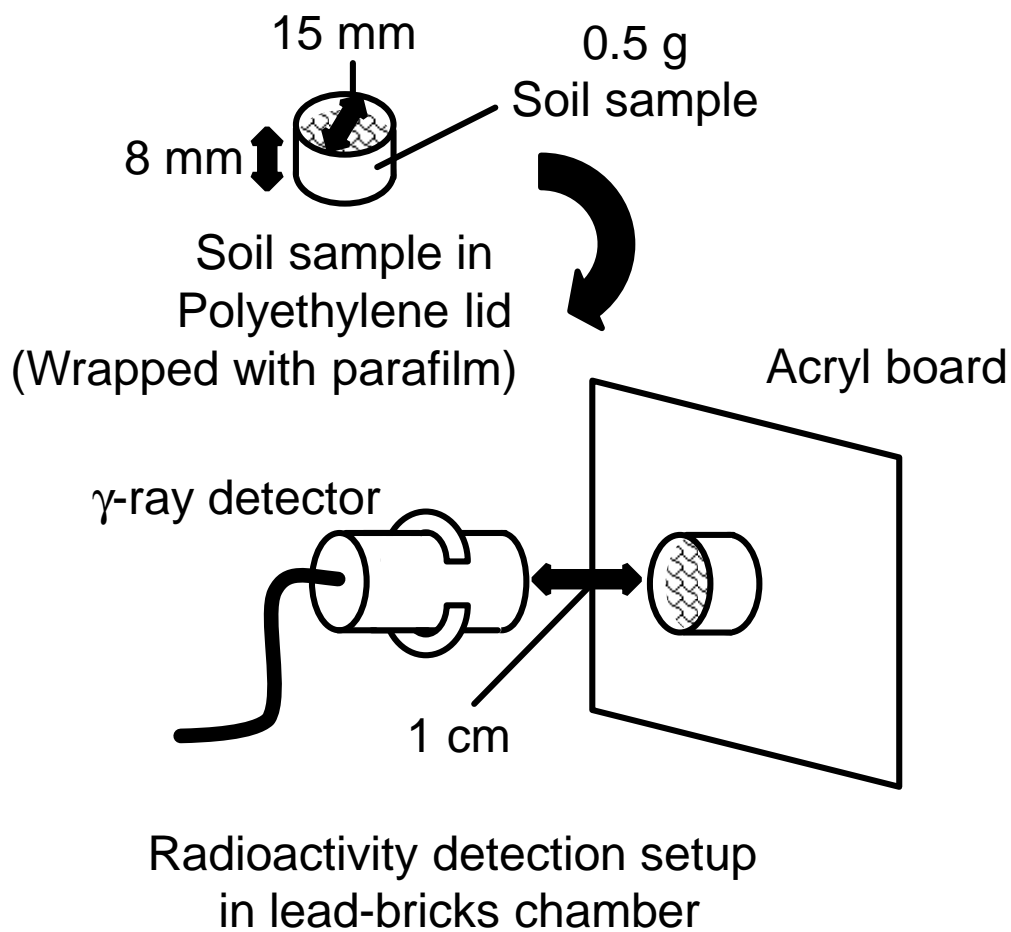
Tessier *et al.*[54]の方法を用いて、段階的に抽出強度が大きくなる化学試薬を用いて模擬汚染土壤に含まれるセシウムを逐次的に抽出 (*Selective Sequential Extraction: SSE*) した ([Table 5-1](#))。SSEによって、土壤中のセシウムを F1：交換態 (*Exchangeable*)、F2：酸溶出態/炭酸塩態 (*Acid soluble or Bound to carbonate*)、F3：還元溶出態/鉄-マンガン酸化物態 (*Reducible or Bound to Fe-Mn oxide*)、F4：酸化溶出態/有機物態 (*Oxidisable or Bound to organic matter*)、F5：残渣態 (*Residual*) に分画し、土壤における存在形態を評価した。

### 5・2・6： キレート剤水溶液による土壤中セシウムの湿式洗浄

土壤試料と 50 mM キレート剤水溶液 (0.1 M pH 緩衝剤) 及び 50 mM 塩化アンモニウム溶液を液固比 1 g/10 mL で混合し、200 rpm, 25°C で 24 h, 連続振盪した。洗浄後の上澄みは、ポリエチレン製シリンジと粒子保持能 0.45 µm のディスク型メンブレンフィルター (Sartorius Stadium Biotech, Göttingen, Germany) による加圧ろ過により PP 製試験管 (DigiTUBEs) に収集した。上澄みに体積比 3 倍量の 30 % 過酸化水素水を添加し、ヒートブロック式試料加熱分解装置 (DigiPREP Jr.; SCP science, Quebec, Canada) において 100 °C, 3 h 反応させて分析前処理とした。得られた溶液を GF-AAS による分析に供し、含まれるセシウム濃度を定量した。洗浄によるセシウム除去率 (*Removal Efficiency: RE*) は、次の式 (5・3) から求めた。

$$\%RE = \frac{C_{sol.} \times v}{C_{soil} \times m} \times 100 \quad (5 \cdot 3)$$

ただし、 $C_{sol.}$  は洗浄液中セシウム濃度 [mg/L],  $v$  は洗浄液量 [L],  $C_{soil}$  は模擬汚染土壤中のセシウム濃度 [mg/kg],  $m$  は模擬汚染土壤の重量[kg]を示している。



**Figure 5-3:** Radioactivity detection setup for  $^{137}\text{Cs}$  in contaminated soil samples.

一方、洗浄後の土壌は、洗浄液を取り除いた後に水洗浄を行い、100° C で 8 h 乾燥させた。乾燥させた洗浄土 0.5 g を秤量し、直径 15 mm、深さ 0.8 mm のポリエチレン製バイアル瓶蓋に充填させ、パラフィルム (Bemis Company, Inc, Chicago, IL, USA) で密閉した。試料を充填させたバイアル瓶蓋はアクリル板にビニールテープで固定し、アクリル板を地面に対して垂直に直立させた。試料を固定させたアクリル板を鉛製ブロックで形成された測定チャンパー内に配置し、 $\gamma$  線スペクトロメーターの検出器を試料のパラフィルム面から 1 cm 離して設置した (Figure 5-3)。試料に含まれるセシウム 137 に由来する  $\gamma$  線 (0.662 MeV) を 3 h (標準試料は 12 h) 以上積算して検出し、次の式 (5・4) に基づいてセシウム 137 の除去率 RE を求めた。

$$\%RE = \frac{R_{washed}}{R_{orig.}} \times 100 \quad (5 \cdot 4)$$

ここで、 $R_{washed}$  は洗浄後土壌 1 kg あたりの  $^{137}\text{Cs}$  の放射能 [Bq/kg]、同様に  $R_{orig.}$  は洗浄前土壌 1 kg の  $^{137}\text{Cs}$  放射能 [Bq/kg] である。

### 5・3：結果及び考察

#### 5・3・1：黒鉛炉原子吸光分析装置によるセシウム定量条件の最適化

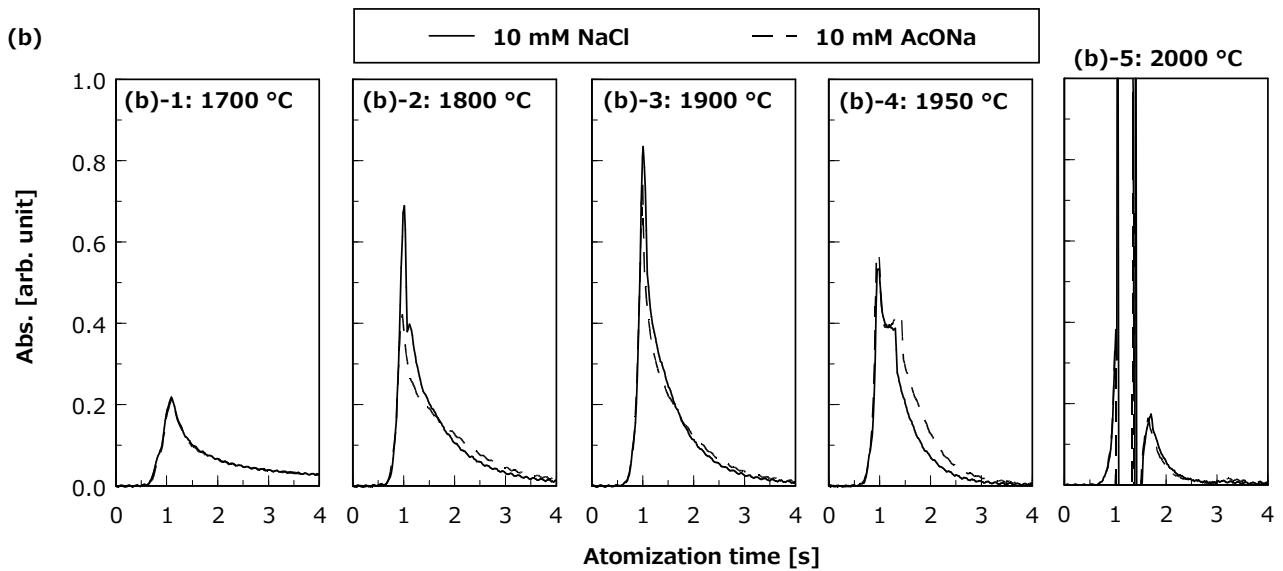
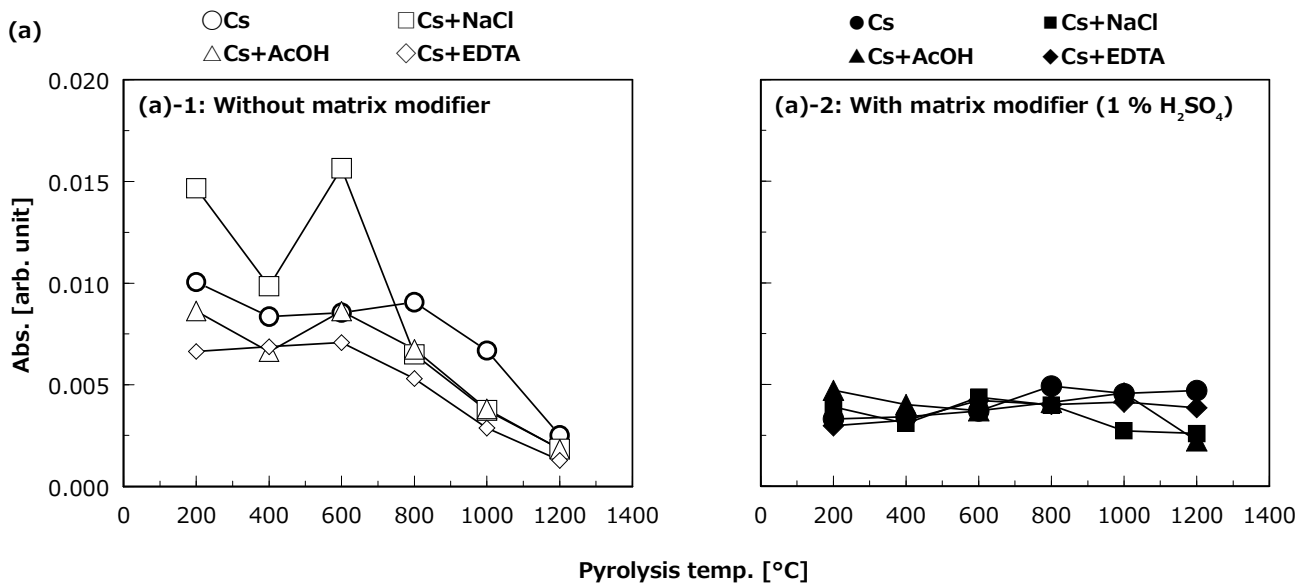
誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (*Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer: ICP-AES*) は、多元素同時定量が可能であるなど優れた性能を持つため、溶液系の微量分析に好んで用いられる。一方、イオン化エネルギーの小さなセシウムの定量においては、誘導結合プラズマ内でセシウム原子のイオン化が亢進するため、原子発光の感度が極めて悪くなる。黒鉛炉原子吸光分析装置 (*Graphite Furnace Atomic Absorbance Spectrometer: GF-AAS*) は、数 10  $\mu\text{L}$  レベルの極めて微少な試料量で数  $\mu\text{g/L}$  オーダーの定量分析が可能であり、比較的安価で運用できる利点がある。本研究では、GF-AAS によるセシウム定量条件のうち、マトリクス修飾剤とファーネスプログラムについて探索した。

##### (1) マトリクス修飾剤と灰化温度の最適化

マトリクス修飾剤として、試料と同体積の1%硫酸を添加したときのセシウムの吸光度を [Figure 5-4a](#) に示す。マトリクス修飾剤を添加しない場合、塩類や有機物の存在によってセシウムの原子吸光度は大きくばらつくとともに、1000 °C 以上の灰化温度ではセシウムの揮発損失が見られた。一方で、マトリクス修飾剤を添加した場合、塩化ナトリウム、酢酸 (*Acetic acid: AcOH*)、EDTA を添加したいずれの条件においてもほぼ同様の吸光度を示した。塩化ナトリウム共存条件以外では、1000 °C までの灰化温度で安定した吸光度を維持した。硫酸の添加によって、セシウムが熱的に安定な硫酸セシウムとして固定され、灰化処理において共存成分との分離が有利に進行したためと考えられる。本研究では、1%硫酸マトリクス修飾剤の存在下、750 °C を灰化温度の最適条件として決定した。

## (2) 原子化温度の最適化

[Figure 5-4b](#) は、最適マトリクス修飾剤と灰化温度における原子化温度の検討である。マトリクス修飾剤の影響で塩類の存在下における吸光度ピークの形状は安定したが、原子化温度 1700 °C 以下では、十分な原子化に至らず吸光度は低下した。原子化温度 1900 °C までは、温度の上昇に伴って吸光度は増加した。1950 °C 以上の原子化温度では、急激な原子化に伴う自己吸収現象により吸光度ピークは大きく崩れ、セシウム定量を困難にした。



**Figure 5-4:** Optimization for furnace program during Cs determination. (a), Effect of sulfuric acid dose as matrix modifier to intensity of atomic absorbance during increasing of pyrolysis temperature. Atomization temp.: 1900 °C. Circle(●, ○), Square(■, □), Triangle(▲, △), and Diamond(◆, ◇) indicate as “Cs solution”, “Cs + NaCl solution”, “Cs + AcOH solution”, and “Cs + EDTA solution”, respectively. Cesium’s concentration is 50 µg/L, NaCl, AcOH, and EDTA are 10 mM. (b) Effect of atomization temperature ( $T_A$ ) to cesium absorbance peak. Solid line and break line indicate NaCl and AcONa coexisting condition, respectively. (b)-1:  $T_A = 1700$ , (b)-2: 1800, (b)-4: 1900, (b)-5: 1950 (e): 2000 °C. Pyrolysis temp.: 750 °C, Matrix modifier: 1 %  $H_2SO_4$  20 µL, Sample volume, 20 µL.

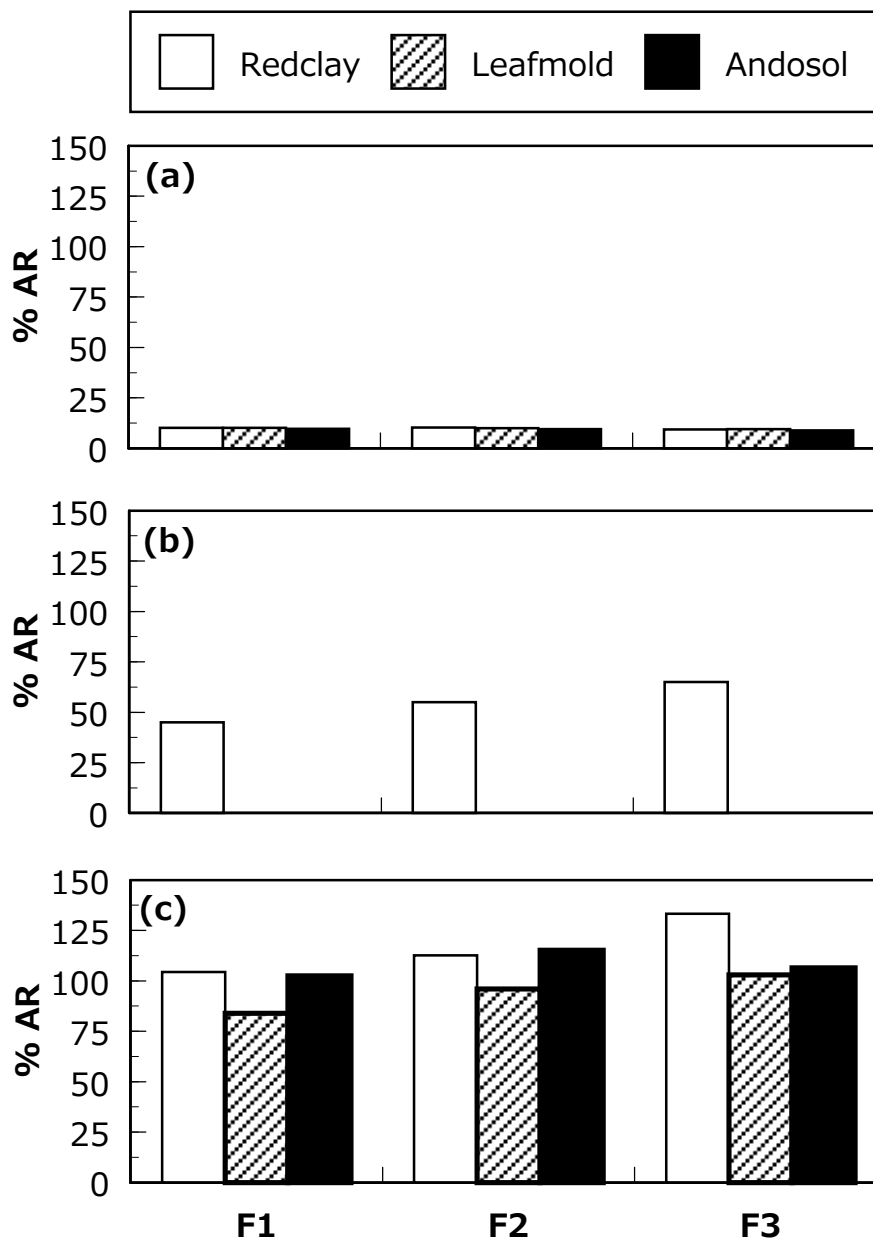


以上の知見より、セシウム定量の際の最適条件を、試料の添加量 20  $\mu\text{L}$  に対して、マトリクス修飾剤：1% 硫酸 20  $\mu\text{L}$ 、灰化温度：750  $^{\circ}\text{C}$ 、原子化温度：1900  $^{\circ}\text{C}$  と定めた。この条件下で、セシウム濃度 5~10  $\mu\text{g/L}$  である溶液を用いて検量線を作成したところ、直線近似の決定係数は 0.9991 であった。またブランク測定値 (0.1 M 硝酸,  $n=5$ ) の標本標準偏差から、本法のセシウム検出限界は 1.7  $\mu\text{g/L}$  と計算された。

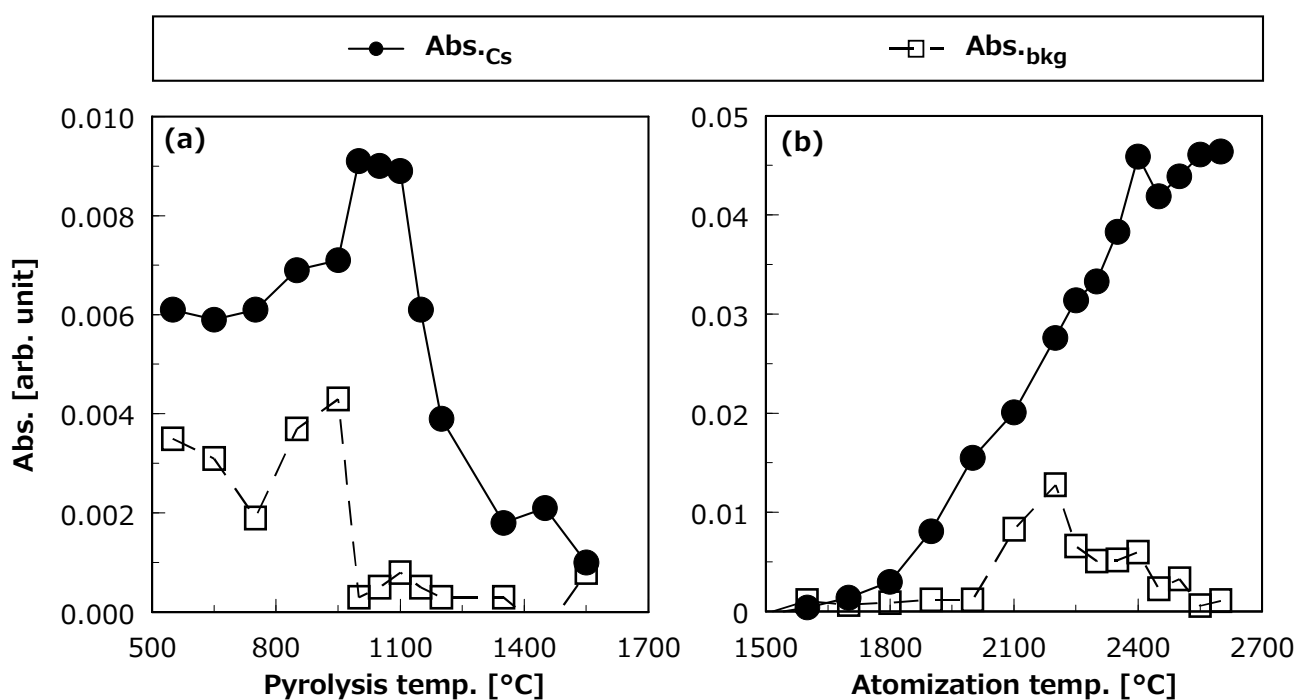
### 5.3.2: 自然土壌に対するセシウムの吸着挙動

#### (1) 土壌中セシウムの全含有量分析

模擬汚染土壌中のセシウムの全量分析において、分解操作を添加回収率によって評価したところ、すべての土壌試料における添加回収率は 10% であった ([Figure 5-5a](#))。土壌の分解操作では、高濃度の酸類とホウ酸を用いているため、分解液試料中の共存物質は多様かつ高濃度であると予想される。そこで、全量分析分解液の分析に特化したファーネスプログラムの再検討を行なった ([Figure 5-6](#))。灰化温度 900  $^{\circ}\text{C}$  までは、煙による光散乱に起因するバックグラウンド吸光度が認められたが、1000  $^{\circ}\text{C}$  以上の灰化によってこの影響は取り除かれた。一方で、1150  $^{\circ}\text{C}$  以上の灰化は、セシウムの揮散のため吸光度の減少が見られた ([Figure 5-6a](#))。そのため、最適灰化温度を 1050  $^{\circ}\text{C}$  と定めた。原子化温度の上昇に伴ってセシウムの吸光度は線形的に増加した ([Figure 5-6b](#)) が、黒鉛炉の耐用寿命を鑑みて原子化温度を 2400  $^{\circ}\text{C}$  とした。再設定したファーネスプログラムによる赤色土における全分解溶液の分析結果を [Figure 5-5b](#) に示すが、添加回収率は 50% 前後であった。そこでマイクロ波加熱酸分解の分解試薬 (13.2 M  $\text{HNO}_3$  2.5 mL, 12 M  $\text{HCl}$  1 mL, 27 M  $\text{HF}$  1.5 mL, 5%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) のみを 5.2.3(I) の全分解処理に供し、得られた溶液を用いてセシウム標準溶液を作成した。この標準溶液は、土壌全分解試料とほぼ同様の組成をもつ標準試料であり、マトリクスの影響を最小限に抑制できると期待できる (マトリクスマッチング法)。マトリクスマッチング法を用いて土壌全分解溶液を分析したところ、添加回収率は 90~130% と比較的良好な成績を得た ([Figure 5-5c](#))。以上から、灰化温度：1050  $^{\circ}\text{C}$ 、原子化温度：2400  $^{\circ}\text{C}$ 、マトリクスマッチング法のもとで自然土壌と、模擬セシウム汚染土壌のセシウム含有量を評価した。



**Figure 5-5:** Optimization for determination method of cesium concentration. (a) pyrolysis temp. ( $T_P$ ) = 750 °C, atomization temp. ( $T_A$ ) = 1900 °C, (b)  $T_P$  = 1050°C,  $T_A$  = 2400°C. “Leafmold” and “Andosol”-type soil are not available. (c) Applicable matrix matching technique:  $T_A$  = 1900 °C,  $T_P$  = 2400°C. Both of sample volume and 1 %  $H_2SO_4$  (as matrix modifier) volume are 20  $\mu L$ .



**Figure 5-6:** Optimization of furnace program for determination of cesium in microwave-assisted digestion solution. Matrix modifier: 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 μL, Sample volume: 20 μL.

---

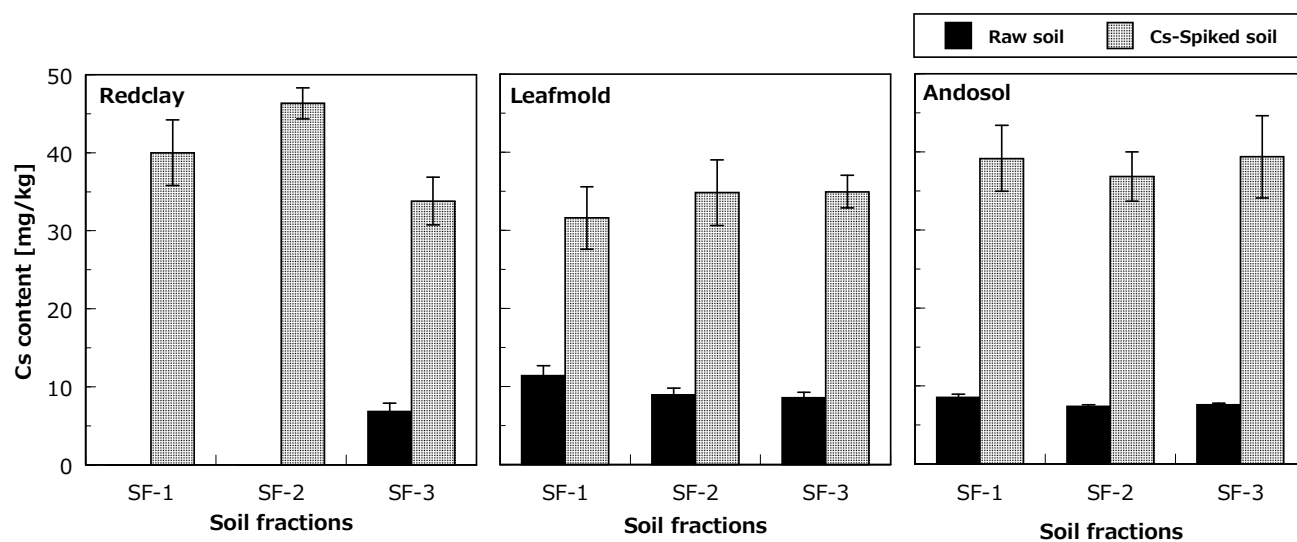
自然土壌中のセシウム 133 含有量は、たとえば微細なシルト、粘土画分ではそれぞれ赤色土、 $6.5 \pm 1.3$ ；褐色森林土、 $8.5 \pm 0.7$ ；黒ボク土、 $7.6 \pm 0.2$  mg/kg であり、一般に自然土壌に認められるセシウム含有量（0～26 mg/kg[28]）と一致した（[Figure 5-7](#)）。赤色土では、土壌粒径の減少に伴ってセシウム 133 含有量が増加する傾向が見られ、原子力事故や核実験で逸散したセシウム 137 もまた同様の分配を呈すると考えられる。一方で、模擬セシウム汚染土壌では、土壌の種類に関係なく一様に 35～45 mg/kg 程度のセシウム 133 が見出された。

### (2) 土壌中含有金属とセシウム吸着量の関係

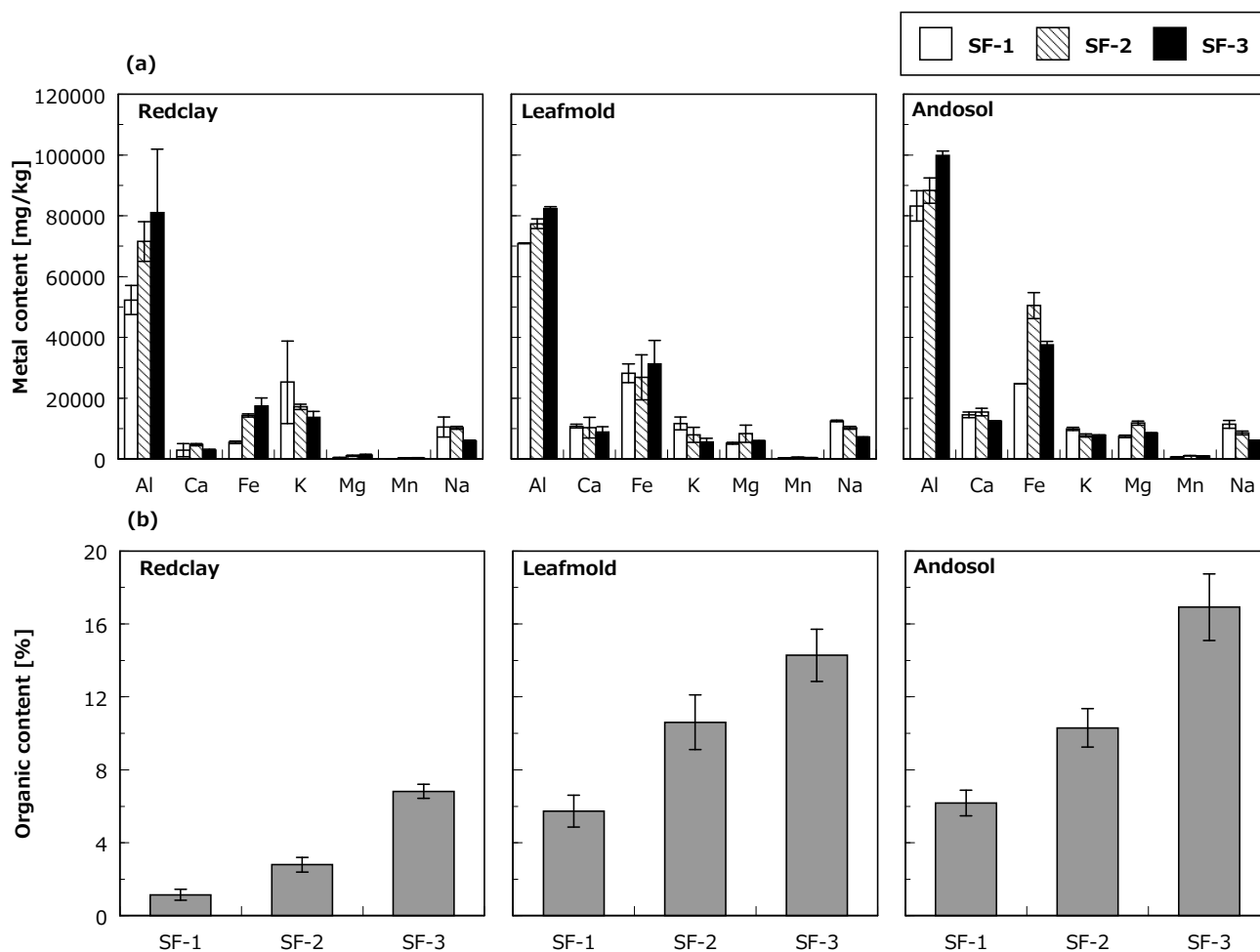
土壌に含まれるアルミニウム、カルシウム、鉄、カリウム、マグネシウム、マンガン、ナトリウムを定量した（[Figure 5-8a](#)）。カルシウム、マグネシウムはより細かい粒径の土壌に、対してナトリウム、カリウムはより粗い粒径の土壌に分配した。水和エネルギーの大きな 2 価金属（e.g.,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ）は、水和水と多数結合した状態で粘土鉱物の吸着サイトに到達し、層間を拡張するために固定されることはない[44, 56]。一方でカリウムイオンは、水和エネルギーが小さいためにセシウムイオンと同様に層間に選択的に吸着される傾向がある[57]。カリウムイオンは、セシウムイオンと吸着競合を呈するため、赤色土 SF-1, SF-2 によりカリウムイオンの多い土壌環境ではセシウムの吸着が不利になる可能性がある。すべての土壌において、粒径が小さくなるにつれてアルミニウム含有量は増加し、微細土壌を構成する粘土鉱物（アルミノケイ酸塩）に起因している可能性が高い。またアルミニウム、鉄はすべての土壌にそれぞれ 5～10 %、1～5 % 含まれており、含有量の順列は黒ボク土≒褐色森林土>赤色土と自然土壌中のセシウム含有量と類似した傾向を示した。土壌中で酸化物として存在する鉄やアルミニウム成分は、鉱物表面で陽イオンの吸着サイトを提供するため[58, 59]、土壌においてセシウムの吸着能に影響を与えた可能性がある。

### (3) 土壌中有機物とセシウム吸着量の関係

土壌中の有機物は、土壌粒径が細くなるにつれて含有量が増加した（[Figure 5-8b](#)）。土壌の種類で比較すると、鉄やアルミニウムと同様に黒ボク土≒褐色森林土>赤色土の順で含有量が増加した。今回作成した模擬セシウム汚染土壌では、有機物量の少ない赤色土で比較的セシウムの吸着量が最大となった。



**Figure 5-7:** Cesium concentrations in the raw and cesium-spiked soils ( $n = 3$ ). SF-1: Size fraction of 2000–212  $\mu\text{m}$  (coarse sand). SF-2: Size fraction of 212–63  $\mu\text{m}$  (fine sand). SF-3: Size fraction of < 63 $\mu\text{m}$  (silt and clay).

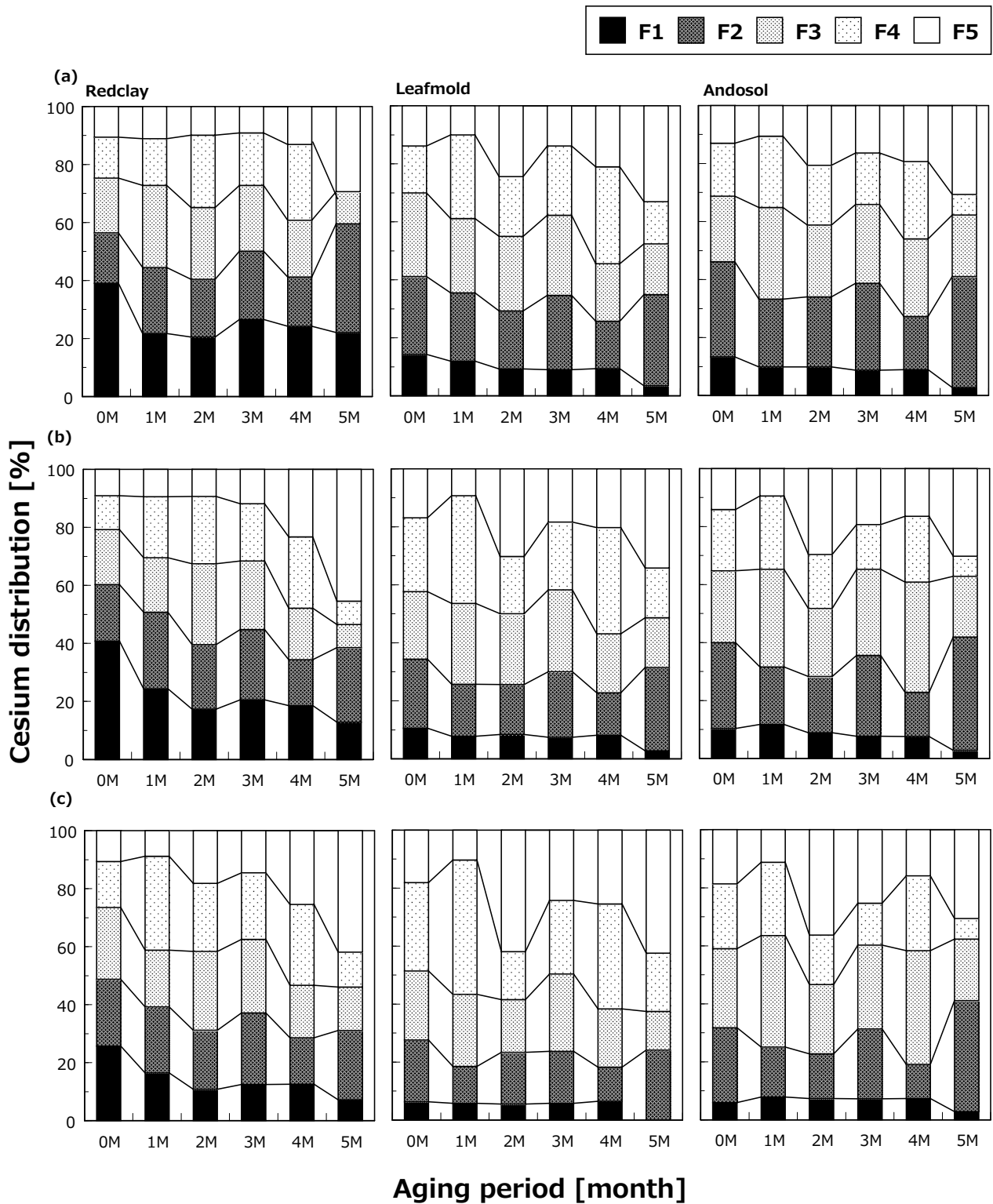


**Figure 5-8:** The distribution patterns of (a) metal elements and (b) organic matter in soil ( $n = 3$ ). SF-1: Size fraction of 2000–212  $\mu\text{m}$  (coarse sand). SF-2: Size fraction of 212–63  $\mu\text{m}$  (fine sand). SF-3: Size fraction of < 63 $\mu\text{m}$  (silt and clay).

今回作成した模擬セシウム汚染土壌においては、粒径の細かな土壌—特に褐色森林土と黒ボク土における微細画分—で有機物由来のサイトは量的に豊富であるため、安定同位体セシウムの保持基体の一部として振る舞っているものと考えられる。しかし、一般に土壌中有機物—すなわち、HS などが有する負電荷—は CEC に帰属されるセシウム選択性の小さな吸着サイトを構成することが知られており、極微量の放射性セシウム核種に対しては優先的な吸着サイトにはなり得ない[49, 60, 61]。むしろ、有機物が粘土鉱物表面を被覆すること[62, 63]で放射性セシウムの土壌への分配を妨げ[64]、吸着量を減少させることが報告されている。これは、水和の強い 2 価カチオン[65]や粒子間のバインダーとして働く有機物[42]の存在が粘土鉱物の凝集をもたらし、セシウムの層間へのアクセスが制限されたためと考えられる。

### 5.3.3: 土壌中セシウムの存在形態と経時変化

化学的逐次抽出法を用いて、模擬セシウム汚染土壌中のセシウムを異なる存在形態別に分画した (Figure 5-9)。なお土壌は 5 ヶ月間に渡って 25 °C のインキュベータ内に保存し、毎月化学形態解析を行なった。セシウムは、黒ボク土 > 褐色森林土 > 赤色土の順で強固な吸着形態に多く分画される傾向が見られた。同じ土壌でも、より微細な土壌では難溶性のセシウムが多く認められた。一方で、F1 に分画された弱い吸着態のセシウムは経時に伴って最も強固な F5 画分へと変化した。この傾向は赤色土で最も顕著であった。赤色土のように、初期に交換態セシウムが多い土壌に関しては、水洗浄などの既存の手法がセシウム除去に効果を発揮すると予想されるが、数ヶ月の経時によって難溶性セシウムが増え、除染はより困難になると考えられる。土壌においては、鉱物表面の SiOH 基や腐植物質のカルボキシル基、水酸基に由来する負電荷に速やかにセシウムの吸着が起こると考えられるが、これは徐々に粘土鉱物層間の膨潤層を占めるカチオンとイオン交換し、脱水を経て固着されるものと考えられる。粘土鉱物に対するセシウムの吸着は、迅速な可逆反応に続き、数週間から数ヶ月の不可逆的な反応を経由することが報告されており [53, 66]、Comans *et al.* は数学的移動モデル (3 ボックスモデル) [52] によって説明した。今回得られた土壌中セシウムの形態変化は、交換態画分 (F1) の減少と残渣態画分 (F5) の増加という形で既報を支持・再現した [67]。



**Figure 5-9:** Comparative temporal distribution of cesium in the soil solid-phases. (a) size fraction of 2000–212  $\mu\text{m}$  (*coarse sand*). (b) size fraction of 212–63  $\mu\text{m}$  (*fine sand*). (c) size fraction of < 63 $\mu\text{m}$  (*silt and clay*). F1: Exchangeable, F2: Acid soluble, F3: Reducible, F4: Oxidisable, and F5: Residual.



褐色森林土、黒ボク土の SF-2, SF-3 粒径画分では、F1 から F5 へのセシウムの形態変化は4~5ヶ月目で僅かに認められるに留まった ([Figure 5-9b, c](#))。これらの土壌画分に比較的多く含まれる有機物は、粘土鉱物とセシウムの相互作用に干渉し、平衡到達までの時間を長くすることが指摘されている[68]。またこれらの自然土壌に元来 10 mg/kg 程度含まれていたセシウムは、その性質から初期から粘土鉱物層間 (FES) に固定化されていた可能性が高い。量的には CEC のうち限られた割合を占めるに過ぎない FES が既に飽和されており、人工添加セシウムの F1 から F5 への形態変化が遅く、また小規模に制限されたものと考えられる。このように、有機質に富む土壌や安定同位体のセシウムを多く含む土壌に飛来した放射性セシウムは、FES へのアクセスが制限されるとともに、安定同位体による吸着サイトの占有のために固定化が妨げられるものと推察される。

#### 5.3.4: 模擬セシウム汚染土壌のキレート洗浄

##### (1) キレート剤を含む溶液中のセシウム定量

黒鉛炉原子吸光分析装置(GF-AAS)によるキレート剤含有溶液中セシウムの分析においては、キレート剤などの有機物がセシウム定量の妨害成分として働く可能性がある。そこで、酸化剤の添加によってキレート剤を分解処理する方法を検討した。50 mM EDTA と 50 µg/L セシウム 133 を含む溶液を 1)未処理, 2) 30%過酸化水素水添加, 3)過酸化水素水添加+マイクロ波照射, 4)過酸化水素添加+100 °C 加熱のそれぞれの方法で前処理し、GF-AAS による分析値とセシウム添加量の比を比較した。

キレート剤を含む溶液を未処理で GF-AAS に供した場合、セシウムの定量値は 50 %前後に減少した。酸化剤である過酸化水素を加えることで、定量値は 80 %を示した。過酸化水素の作用により溶液中の EDTA が分解されたものと考えられる。マイクロ波照射、ホットプレート加熱の方法でそれぞれ過酸化水素の作用を促進させたところ、両者共にセシウムは定量的に検出され、分析誤差はホットプレート加熱 ( $\pm 0.004$  mg/L) <マイクロ波加熱 ( $\pm 0.008$  mg/L) であった。以上より本研究では、最適な前処理法として試料に過酸化水素水を添加し、ホットプレート上で3時間加熱する方法を見出した。

**Table 5-2:** Recovery of cesium in chelant coexisting solution during GF-AAS analysis <sup>a</sup>

Pretreatment	Addition [mg/L]	Detection [mg/L]	Recovery <sup>b</sup> [%]
Un-treated		0.026 ± 0.005	53 ± 10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dose		0.039 ± 0.006	80 ± 10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dose + Heating by microwave-assistant <sup>c</sup>	0.05	0.054 ± 0.008	110 ± 20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dose + Heating by heating device <sup>d</sup>		0.055 ± 0.004	110 ± 8

Coexisting EDTA = 50 mM, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration = 30 %, dose volume = 3 mL/ 1 mL of sample solution. <sup>a</sup>*n* = 4; <sup>b</sup>Recovery was defined as “*detection*”/”*addition*”×100. <sup>c</sup>Irradiation power = 1400 W, Irradiation time = 60 min, Max temperature = 240 °C. <sup>d</sup>Heating time = 180 min, Temperature = 100 °C

## (2) 模擬汚染土壌中セシウムの化学形態とキレート洗浄

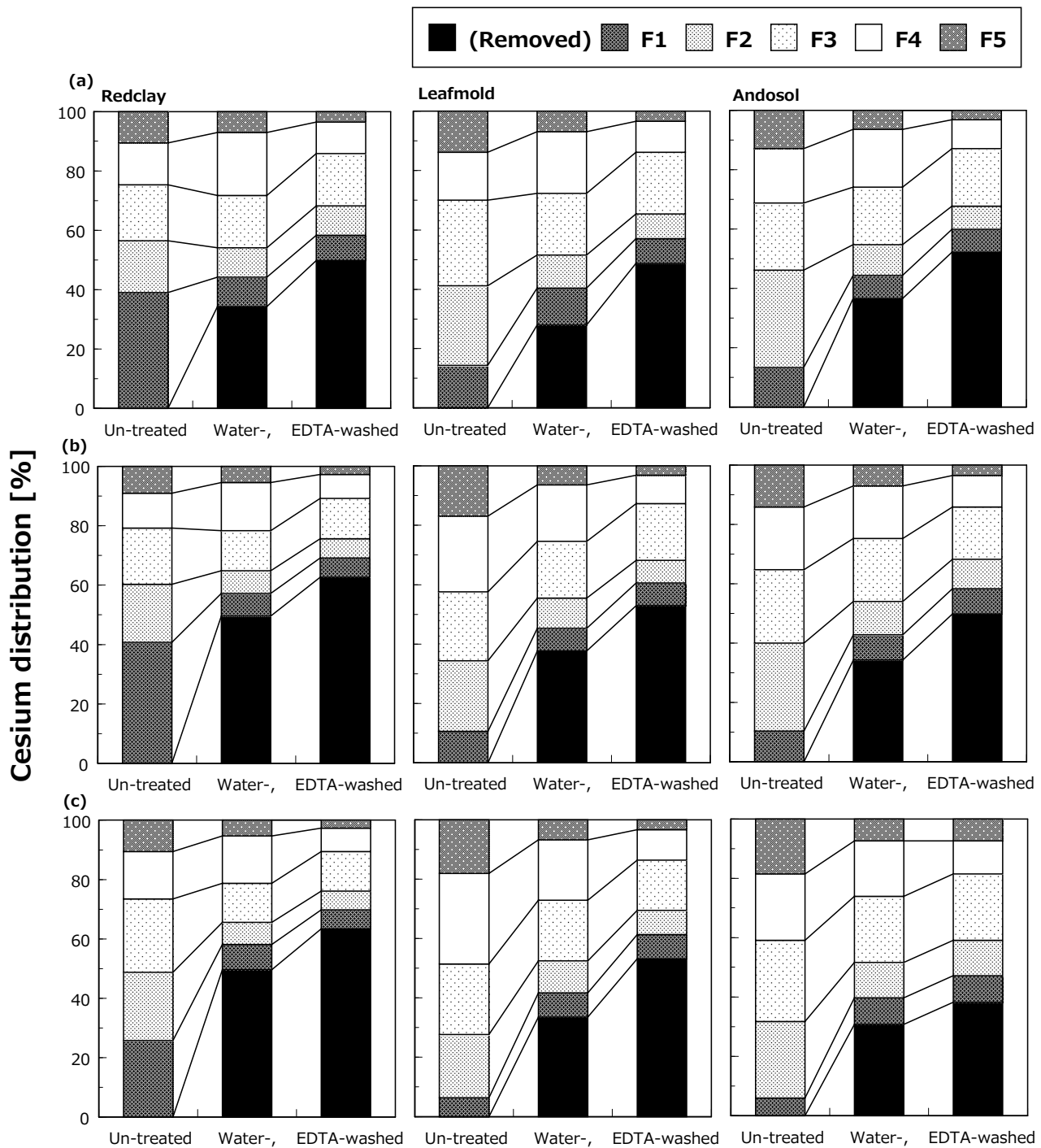
調製直後の模擬セシウム汚染土壌に対して、pH 7, 50 mM EDTA による洗浄を適用した。また、洗浄前後のセシウムの化学形態を、化学的逐次抽出法に従って解析した ([Figure 5-10](#))。模擬セシウム汚染土壌に含まれるセシウムのうち、F1 (交換態) と F2 (炭酸態) に分類されるセシウムは、pH 7 の水洗浄により除去されることが示された。一方で、EDTA による洗浄では、水洗浄で除去された F1, F2 に加えて F4 (有機物態) の減少が認められた。

Tessier *et al.*らの分類による F4 は、有機物吸着態以外に酸化的環境下で溶出する硫化物などの金属成分を含み[54]、難溶性金属塩の表面溶解に伴って、吸着したセシウムの溶離が進行したものと考えられる。褐色森林土や黒ボク土において比較的多く含まれる F4 画分のセシウムの除染に有効である可能性が示された。粘土+シルト画分のモデルセシウム含有土壌におけるコントロール、キレート洗浄によるセシウム除去率は、それぞれ 49, 63 % (赤土), 34, 53 % (森林土), 31, 38 % (黒ボク土)であった([Figure 5-10](#))。キレート剤による洗浄効果が、水のみによる洗浄に比べてセシウム除去能において有利であることが示された。

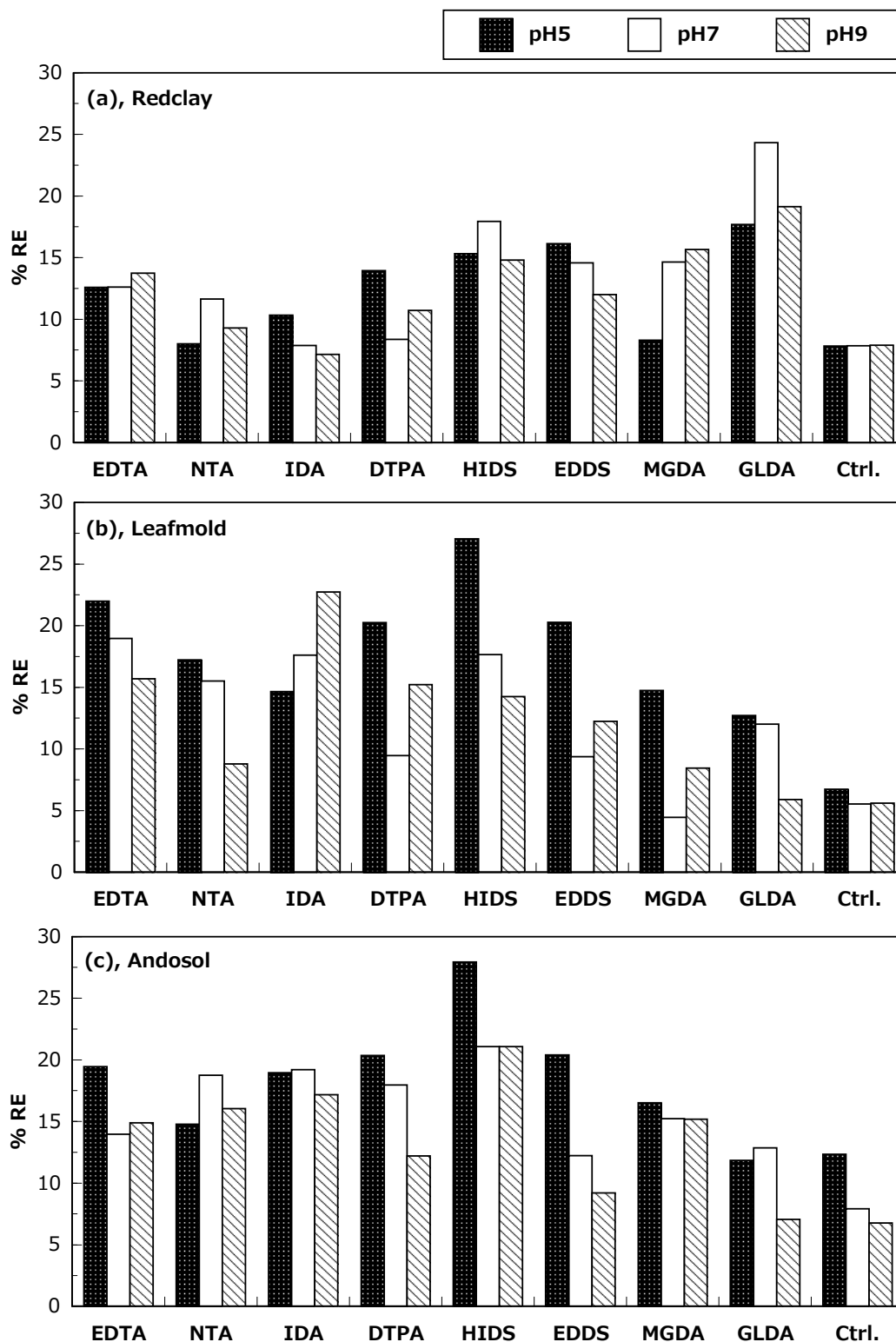
## (3) キレート洗浄におけるキレート剤のスクリーニング

シルト+粘土画分のモデル土壌に対するキレート洗浄の結果、水洗浄 (*Control: ctrl.*) と比較すると全てのキレート剤で比較的高いセシウム除去効果が得られた ([Figure 5-11](#))。洗浄剤の pH を弱酸性(pH 5), 中性(pH 7), 弱アルカリ性(pH 11)に調製したところ、中性と比較して弱酸性では水洗浄、キレート洗浄共にセシウム除去率の増加が認められた。セシウムの吸着担体として働く金属塩の溶解や、水素イオンによるイオン交換がセシウムの溶離と脱着をもたらしたものと考えられる。弱アルカリ性条件では、一部のキレート剤によりセシウムの除去率は増加した。キレート剤の酸解離がキレート-金属錯体の生成定数を増加させ、土壌鉱物を構成する金属塩がキレート錯体の生成を通じて溶解したためと推察される。

一方、鉄、マンガン等の土壌中に普遍的に認められる金属に対するキレート剤の錯生成定数とセシウム除去率に明瞭な相関は認められなかった。鉱物表面へのキレート剤の吸着等に起因する、錯形成以外の要因がセシウム除去率に影響を与えている可能性が考えられる。ここでは、セシウム除去率の大きなキレート剤として、HIDS および GLDA を見出した。



**Figure 5-10:** Comparison on distribution of cesium in the soil during EDTA-assisted washing treatment. (a) size fraction of 2000–212 μm (*coarse sand*). (b) size fraction of 212–63 μm (*fine sand*). (c) size fraction of < 63μm (*silt and clay*). (Removed): removed cesium by washing treatment, F1: Exchangeable, F2: Acid soluble, F3: Reducible, F4: Oxidisable, and F5: Residual.



**Figure 5-11:** Removal efficiency of cesium from artificial contaminated soil by chelant-assisted washing treatment. Soil size fraction: SF-3(Silt and clay), Concentration of chelant: 50 mM. (a) Redclay, (b) Leafmold, (c) Andosol, “Ctrl.” indicates water washing.

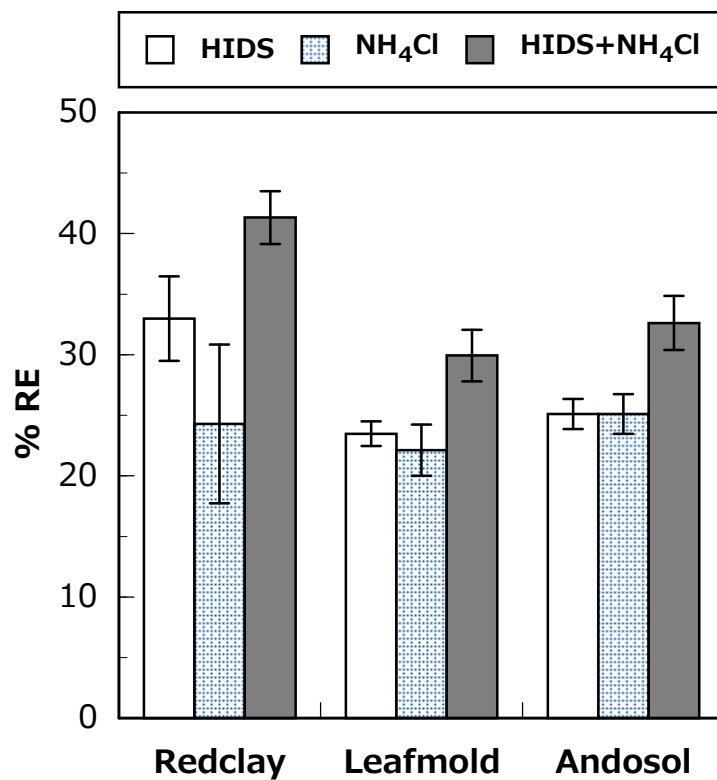
#### (4) 塩化アンモニウム洗浄補助剤の効果

ここまで得られた知見から、キレート剤が鉱物粒子の溶解に伴ってセシウムの吸着担体を溶解させ、土壤中セシウムの除去に水洗浄以上の効果を持つことが示された。一方、SSEによる分画で残渣態(F1)に分類されるような、FESに強く分配したセシウムの除去は容易ではない。FESへのセシウムの選択性と強い吸着は、2:1型層状ケイ酸塩の空孔とセシウムイオンのサイズが適合することと、セシウムイオンの水和エネルギーの小ささが関与している[45]。従って同様に、水和エネルギーが小さく、かつセシウムイオンとサイズの類似したカリウム、アンモニウムイオンは、それぞれセシウムイオンと比較して1/1000, 1/200程度の割合でFESに選択的に配置される[46]。特にアンモニウムイオンは、FESに配置したセシウムの液相への溶脱に深く関係することが報告されている。たとえば、湖沼堆積物へのセシウム137の移行係数とアンモニウムイオン濃度には負の相関[69]が、また還元培養した底泥においてアンモニウムイオンとセシウム137イオン濃度に相関[70]が見出されている。同様にWauters *et al.*[71]は、高濃度のアンモニウムイオンがFESに固定されたセシウムの移動を亢進させる可能性を指摘している。以上のことから、アンモニウムイオンはキレート剤の洗浄補助剤として土壤中のセシウム除去に有用である可能性がある。

各土壌のSF-3画分を対象に、pH 5の50 mM HIDSキレート剤と50 mM 塩化アンモニウムNH<sub>4</sub>Clを含む洗浄剤を適用したところ、NH<sub>4</sub>Cl水溶液は、HIDS水溶液と同程度(褐色森林土、黒ボク土)かやや低い(赤色土)セシウム除去率を示した([Figure 5-12](#))。一方で、両者の混合溶液を土壌に適用したところ、それぞれを単独で用いた場合に比べて5~15%程度セシウム除去率が増加した。キレート剤によるセシウム吸着層の溶解と、アンモニウム塩によるFESの置換作用の協奏効果によってセシウムの除去が促進されたものと考えられる。

#### (5) 洗浄剤の最適組成

以上の検討から、セシウム汚染土壌に対する化学的洗浄剤の最適条件を次の様に定めた。  
キレート剤：50 mM HIDS, 洗浄補助剤：50 mM NH<sub>4</sub>Cl, pH：5, 洗浄剤/土壌比：10 mL/g



**Figure 5-12:** Removal efficiency of cesium from artificial contaminated soil by chelant-assisted washing treatment. Soil size fraction: SF-3(Silt and clay). Concentration of HIDS: 50 mM, Concentration of NH<sub>4</sub>Cl: 50 mM, pH 5.

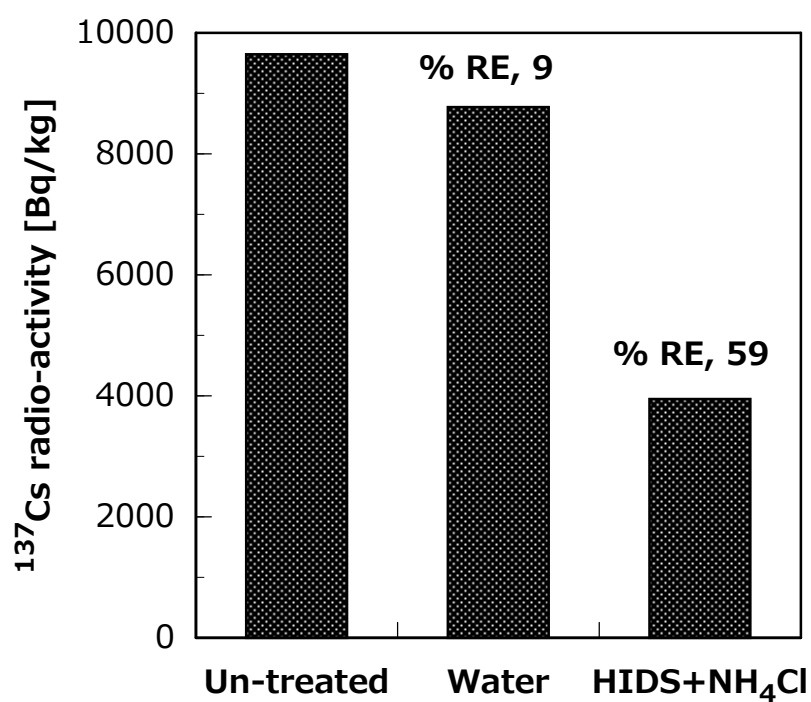
### 5・3・5：放射性セシウム汚染土壌（実試料）への適用

FDNPP から 34.4 km 離れた福島県浪江町において採集した実試料に対して、前項 5・3・4 において決定された最適条件の洗浄操作を施し、放射性セシウムの除去効率を調べた。なお実試料の  $^{137}\text{Cs}$  に由来する放射能は 9600 Bq/kg、pH は 6.8、有機物含有量は  $11.2\pm 0.2\%$  であり、外観および組成上の特徴から赤色土に類似する土壌であった。

$\gamma$  線スペクトロメーターによる洗浄後土壌の放射能測定の結果、pH 5 の水洗浄土壌では放射能が 9 % 低下しており、主に交換態に属すると思われるセシウム 137 の除去が確認された (Figure 5-13)。一方で、50 mM HIDS と 50 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合洗浄液を適用した結果、セシウム 137 に起因する放射能は 59 % 減少し、キレート剤とアンモニウム塩の洗浄効果が水を用いた場合と比べて卓越していることが示された。

自然土壌中のセシウムの総物質量は、放射性核種（セシウム 134, 137）と比べて安定同位体のセシウム 133 が圧倒しており、その量も 0~26 mg/kg 程度である。そのため、洗浄薬剤がセシウムの存在量に対して充分過剰に供給され、模擬セシウム汚染土壌以上に良好な洗浄効果が示されたと考えられる。また最近の研究からは、FDNPP から飛散した放射性セシウムの一部が水溶性の低い 2  $\mu\text{m}$  ほどの粒子として飛散していることが指摘されている[42]。土壌構成物に吸着された放射性セシウムは極めて移動性が低いことが知られている一方で、このような粒子に付随するセシウムの挙動は、土壌、粘土への吸着とは異なる振る舞いを呈する可能性が高く、ひいては人体への被爆可能性や化学的湿式洗浄に対する挙動が不明である。今回の実試料では、模擬セシウム汚染土壌以上の洗浄効果が確認されており、化学洗浄剤の開発において多様なセシウム汚染モデルを構築し、化学的洗浄メカニズムの知見を洗練させる必要があると考えられる。





**Figure 5-13:** Comparison of  $^{137}\text{Cs}$  radio-activity among washed and un-treated contaminated soils. “% RE” is removal efficiency rate for  $^{137}\text{Cs}$  in soil. “Un-treated” soil is no treated soil. “Water” indicates a water washed soil. “HIDS+NH<sub>4</sub>Cl” is replaced to washed soil by 50 mM HIDS + 50 mM NH<sub>4</sub>Cl washing agent. Washing agent’s pH: 5, washing time: 24 h, washing temperature: 25 °C.

---

#### 5.4: 第5章のまとめ

本章では、キレート洗浄を放射性セシウム汚染土壤に適用し、低環境負荷かつ高機能な除染手法を開発することを目的とした。まず安定同位体セシウム 133 を人工的に含ませた模擬汚染土壤を放射性セシウム 134, 137 汚染土壤のアナログに用い、逐次抽出法(SSE)に基づいてセシウム汚染土壤におけるセシウム化学形態のエイジング効果とキレート洗浄の評価を行なった。その上で抽出率の観点からキレート洗浄条件のスクリーニングと補助剤としてのアンモニウム塩の適用を検討した。最適組成の洗浄条件を実際の放射性セシウム汚染土壤に適用し、本研究で開発した洗浄剤の効果を確かめた。得られた知見は次のとおりである。

1) 黒鉛炉原子吸光装置によるセシウム定量条件を明らかにした。SSE で用いられる試薬マトリクスに対しては、灰化温度：750° C, 原子化温度：1900° C, マトリクス修飾剤：1% 硫酸が適用可能であった。ただし、マイクロ波加熱酸分解による土壤全分解溶液に対しては、灰化温度：1050° C, 原子化温度：2400° C, マトリクス修飾剤：1% 硫酸を用いた上でマトリクスマッチング法を用いることで全分解と分析操作における添加回収率 90~130 %を得た。

2) 模擬汚染土壤として、セシウム濃度 35~48 mg/kg の土壤を作成した。セシウム吸着量と鉄、カリウム、有機物量に正または負の相関が認められたが、明瞭ではなかった。土壤中のセシウムを SSE によって分画したところ、より微細な画分では難溶性のセシウムが多く、更に土壤のエイジングによって最も易溶性である交換態セシウムは、より難溶性である形態に移行した。

3) キレート剤である EDTA は、交換態、炭酸態、有機物態のセシウム溶出に水洗浄以上の効果を示した。キレート剤による吸着担体の溶解に起因すると思われる。また最も洗浄効果が高いキレート剤は 50 mM HIDS であり、金属成分の溶解性が大きくなる酸性条件下で最も良好なセシウム除去効率を示した。

4) 洗浄補助剤としての 50 mM 塩化アンモニウムは、HIDS とともに用いることでそれぞれを単独で用いる場合以上の洗浄効果を示した。層間に固定されたセシウムの除去により、

キレート剤の働きを補助したものと推察される。

5) 最適条件での洗浄を、福島県で採取したセシウム汚染土壌（実試料）に適用したところ、水洗浄（除去率9%）以上の除去効果（59%）を示し、本研究で開発したセシウム除染方法の優位性が確認された。

### 5・5: 第5章の参考文献

- [1] Seismic Damage Information (the 11th Release), in, Nuclear and Industrial Safety Agency; Ministry of Economy, Trade and Industry, Tokyo, Japan, 2011.
- [2] J.G. Martins, M.T. Barros, R.M. Pinto, H.M.V.M. Soares, Cadmium(Ii), Lead(Ii), and Zinc(Ii) Ions Coordination of N,N'-(S,S)Bis[1-Carboxy-2-(Imidazol-4yl)Ethyl]Ethylenediamine: Equilibrium and Structural Studies, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **56** (2011) 398-405.
- [3] H. Matsumura, K. Saito, J. Ishioka, Y. Uwamino, Diffusion of Radioactive Materials from Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Obtained by Gamma-Ray Measurements on Expressways, *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan*, **10** (2011) 152-162.
- [4] T. Sanami, S. Sasaki, K. Iijima, Y. Kishimoto, K. Saito, Time Variations in Dose Rate and  $\Gamma$  Spectrum Measured at Tsukuba City, Ibaraki, Due to the Accident of Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan*, **10** (2011) 163-169.
- [5] N. Yamaguchi, S. Eguchi, H. Fujiwara, K. Hayashi, H. Tsukada, Radiocesium and Radioiodine in Soil Particles Agitated by Agricultural Practices: Field Observation after the Fukushima Nuclear Accident, *Science of the Total Environment*, **425** (2012) 128-134.
- [6] D. Butler, Radioactivity Spreads in Japan, *Nature*, **471** (2011) 555-556.
- [7] G. Brumfiel, D. Cyranoski, Fukushima Deep in Hot Water, *Nature*, **474** (2011) 135-136.

- 
- [8] D. Cyranoski, G. Brumfiel, Fukushima Impact Is Still Hazy, *Nature*, **477** (2011) 139-140.
- [9] K. Saito, I. Tanihata, M. Fujiwara, T. Saito, S. Shimoura, T. Otsuka, Y. Onda, M. Hoshi, Y. Ikeuchi, F. Takahashi, N. Kinouchi, J. Saegusa, A. Seki, H. Takemiya, T. Shibata, Detailed Deposition Density Maps Constructed by Large-Scale Soil Sampling for Gamma-Ray Emitting Radioactive Nuclides from the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant Accident, *Journal of Environmental Radioactivity*, **139** (2015) 308-319.
- [10] M. Chino, H. Nakayama, H. Nagai, H. Terada, G. Katata, H. Yamazawa, Preliminary Estimation of Release Amounts of I-131 and Cs-137 Accidentally Discharged from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant into the Atmosphere, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **48** (2011) 1129-1134.
- [11] G.L. Voelz, H.D. Bruner, T.A. Lincoln, V.H. Smith, H. Spencer, N. Wald, J.W. Healy, Management of Persons Accidentally Contaminated with Radionuclides, in: G.L. Voelz (Ed.) NCRP Report, National Council on Radiation Protection & Measurements, Bethesda, Maryland, USA, 1980.
- [12] Q. Schiermeier, Radiation Release Will Hit Marine Life, *Nature*, **472** (2011) 145-146.
- [13] N. Victorova, O. Voitesekhovitch, B. Sorochinsky, H. Vandenhove, A. Konoplev, I. Konopleva, Phytoremediation of Chernobyl Contaminated Land, *Radiation Protection Dosimetry*, **92** (2000) 59-64.
- [14] T.J. Yasunari, A. Stohl, R.S. Hayano, J.F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari, Cesium-137 Deposition and Contamination of Japanese Soils Due to the Fukushima Nuclear Accident, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108** (2011) 19530-19534.
- [15] N. Yoshida, Y. Takahashi, Land-Surface Contamination by Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident, *Elements*, **8** (2012) 201-206.
- [16] J. Hilton, R.S. Cambray, N. Green, Chemical Fractionation of Radioactive Cesium in Airborne Particles Containing Bomb Fallout, Chernobyl Fallout and Atmospheric Material

- from the Sellafield Site, *Journal of Environmental Radioactivity*, **15** (1992) 103-111.
- [17] H. Tsukada, H. Hasegawa, S. Hisamatsu, S. Yamasaki, Transfer of Cs-137 and Stable Cs from Paddy Soil to Polished Rice in Aomori, Japan, *Journal of Environmental Radioactivity*, **59** (2002) 351-363.
- [18] H. Tsukada, H. Shibata, H. Sugiyama, Transfer of Radiocaesium and Stable Caesium from Substrata to Mushrooms in a Pine Forest in Rokkasho-Mura, Aomori, Japan, *Journal of Environmental Radioactivity*, **39** (1998) 149-160.
- [19] R.S. Hayano, M. Tsubokura, M. Miyazaki, H. Satou, K. Sato, S. Masaki, Y. Sakuma, Internal Radiocesium Contamination of Adults and Children in Fukushima 7 to 20 Months after the Fukushima Npp Accident as Measured by Extensive Whole-Body-Counter Surveys, *Proceedings of the Japan Academy Series B-Physical and Biological Sciences*, **89** (2013) 157-163.
- [20] B. Le Gall, F. Taran, D. Renault, J.C. Wilk, E. Ansoborlo, Comparison of Prussian Blue and Apple-Pectin Efficacy on Cs-137 Decorporation in Rats, *Biochimie*, **88** (2006) 1837-1841.
- [21] P.J. Faustino, Y. Yang, J.J. Progar, C.R. Brownell, N. Sadrieh, J.C. May, E. Leutzinger, D.A. Place, E.P. Duffy, F. Houn, S.A. Loewke, V.J. Mecozzi, C.D. Ellison, M.A. Khan, A.S. Hussain, R.C. Lyon, Quantitative Determination of Cesium Binding to Ferric Hexacyanoferrate: Prussian Blue, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **47** (2008) 114-125.
- [22] S. Kadono, 放射性核種体外除去を目的としたイノシトール6リン酸金属錯体の開発, in: Division of Pharmaceutical Sciences, Graduate School of Medical Sciences, Kanazawa University, Kanazawa, Japan, 2014, pp. 33.
- [23] Fukushima Daiichi Status Report, in, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 2012, pp. 11.
- [24] Y. Morino, T. Ohara, M. Nishizawa, Atmospheric Behavior, Deposition, and Budget of Radioactive Materials from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in March 2011,

---

*Geophysical Research Letters*, **38** (2011).

- [25] M. Nakano, R.N. Yong, Overview of Rehabilitation Schemes for Farmlands Contaminated with Radioactive Cesium Released from Fukushima Power Plant, *Engineering Geology*, **155** (2013) 87-93.
- [26] C. Yin, H.B. Ji, A Cs-137 Erosion Model with Moving Boundary, *Journal of Environmental Radioactivity*, **150** (2015) 152-158.
- [27] R.H. Velasco, M. Belli, U. Sansone, S. Menegon, Vertical Transport of Radiocesium in Surface Soils - Model Implementation and Dose-Rate Computation, *Health Physics*, **64** (1993) 37-44.
- [28] L.L. Cook, R.S. Inouye, T.P. McGonigle, G.J. White, The Distribution of Stable Cesium in Soils and Plants of the Eastern Snake River Plain in Southern Idaho, *Journal of Arid Environments*, **69** (2007) 40-64.
- [29] H. Tsukada, H. Hasegawa, Soil-to-Plant Transfer of Cs-137 and Other Essential and Trace Elements in Cabbage Plants, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **252** (2002) 219-224.
- [30] H. Tsukada, A. Takeda, S. Hisamatsu, J. Inaba, Concentration and Specific Activity of Fallout Cs-137 in Extracted and Particle-Size Fractions of Cultivated Soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, **99** (2008) 875-881.
- [31] P. Varskog, R. Naeumann, E. Steinnes, Mobility and Plant Availability of Radioactive Cs in Natural Soil in Relation to Stable Cs, Other Alkali Elements and Soil Fertility, *Journal of Environmental Radioactivity*, **22** (1994) 43-53.
- [32] P.J. White, M.R. Broadley, Mechanisms of Caesium Uptake by Plants, *New Phytologist*, **147** (2000) 241-256.
- [33] T. Imanaka, S. Endo, M. Sugai, S. Ozawa, K. Shizuma, M. Yamamoto, Early Radiation Survey of Iitate Village, Which Was Heavily Contaminated by the Fukushima Daiichi Accident, Conducted on 28 and 29 March 2011, *Health Physics*, **102** (2012) 680-686.

- [34] Y. Taira, N. Hayashida, S. Yamashita, T. Kudo, N. Matsuda, J. Takahashi, A. Gutevitc, A. Kazlovsky, N. Takamura, Environmental Contamination and External Radiation Dose Rates from Radionuclides Released from the Fukushima Nuclear Power Plant, *Radiation Protection Dosimetry*, **151** (2012) 537-545.
- [35] 福島環境再生事務所, 環境省, 除染等工事共通仕様書 (第7版), in: 福島環境再生事務所 (Ed.), Ministry of the Environment Government of Japan, Fukushima, Japan, 2014, pp. 98.
- [36] K. Wakasugi, N. Haraguchi, Efficient Radioactive Decontamination Methods for Removal of Surface Soils in Farmlands, *J. Jpn. Soc. Soil Phys*, **126** (2014) 23-30.
- [37] 福島民報社, 【農地の表土剥ぎ取り】処理法に苦慮 費用負担、誰が, in: 東日本大震災, 「3.11 大震災・断面」アーカイブ, 福島民報社 (Fukushima-Minpo co., LTD.) , Fukushima, Japan, 2011.
- [38] 独立行政法人日本原子力研究開発機構, 平成24年度除染技術評価等業務報告書, 独立行政法人日本原子力研究開発機構, 東京, 日本, 2012, pp. 32.
- [39] Y. Yamashita, N. Yanase, T. Nagano, H. Mitamura, H. Naganawa, Decontamination and Volume Reduction of Cesium-Contaminated Soil by Combining Soil Solidification with Interpolyelectrolyte Complex and Wet Classification, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **305** (2015) 583-587.
- [40] S.A. Bea, J. Carrera, J.M. Soler, C. Ayora, M. Saaltink, Simulation of Remediation Alternatives for a Cs-137 Contaminated Soil, *Radiochimica Acta*, **92** (2004) 827-833.
- [41] L. Vandebroek, M. Van Hees, B. Delvaux, O. Spaargaren, Y. Thiry, Acid Extraction as a Predictive Tool of Radiocaesium Interception Potential (Rip) in a Worldwide Scale, *Radioprotection*, **44** (2009) 635-638.
- [42] N. Yamaguchi, Adsorption Mechanism of Radiocesium on Soil, *J. Jpn. Soc. Soil Phys.*, **126** (2014) 11-21.
- [43] N. Kamei-Ishikawa, S. Uchida, K. Tagami, Distribution Coefficients for  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in

- 
- Japanese Agricultural Soils and Their Correlations with Soil Properties, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **277** (2008) 433-439.
- [44] B.L. Sawhney, Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals: A Review, *Clays and Clay Minerals*, **20** (1972) 93-100.
- [45] B.C. Bostick, M.A. Vairavamurthy, K.G. Karthikeyan, J. Chorover, Cesium Adsorption on Clay Minerals: An Exafs Spectroscopic Investigation, *Environmental Science & Technology*, **36** (2002) 2670-2676.
- [46] E. Brouwer, B. Baeyens, A. Maes, A. Cremers, Cesium and Rubidium Ion Equilibriums in Illite Clay, *The Journal of Physical Chemistry*, **87** (1983) 1213-1219.
- [47] J. Wauters, A. Elsen, A. Cremers, A.V. Konoplev, A.A. Bulgakov, R.N.J. Comans, Prediction of Solid/Liquid Distribution Coefficients of Radiocaesium in Soils and Sediments. Part One: A Simplified Procedure for the Solid Phase Characterisation, *Applied Geochemistry*, **11** (1996) 589-594.
- [48] M. Goto, R. Rosson, J.M. Wampler, W.C. Elliott, S. Serkiz, B. Kahn, Freundlich and Dual Langmuir Isotherm Models for Predicting Cs-137 Binding on Savannah River Site Soils, *Health Physics*, **94** (2008) 18-32.
- [49] A. Cremers, A. Elsen, P.D. Preter, A. Maes, Quantitative Analysis of Radiocaesium Retention in Soils, *Nature*, **335** (1988) 247-249.
- [50] Y. Takata, K. Kohyama, H. Obara, Y. Maejima, N. Ishitsuka, T. Saito, I. Taniyama, Spatial Prediction of Radioactive Cs Concentration in Agricultural Soil in Eastern Japan, *Soil Science and Plant Nutrition*, **60** (2014) 393-403.
- [51] A. Takeda, H. Tsukada, A. Nakao, Y. Takaku, S. Hisamatsu, Time-Dependent Changes of Phytoavailability of Cs Added to Allophanic Andosols in Laboratory Cultivations and Extraction Tests, *Journal of Environmental Radioactivity*, **122** (2013) 29-36.
- [52] R.N.J. Comans, D.E. Hockley, Kinetics of Cesium Sorption on Illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** (1992) 1157-1164.



- [53] R.N.J. Comans, M. Haller, P. Depreter, Sorption of Cesium on Illite - Nonequilibrium Behavior and Reversibility, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55** (1991) 433-440.
- [54] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, **51** (1979) 844-851.
- [55] A. Manaka, H. Sawai, M. Tafu, T. Toshima, Y. Serikawa, T. Chohji, A Simple Preprocessing Method Using Ion Exchange Resins for the Analysis of Fluoride Content in Gypsum, *Journal of Ecotechnology Research*, **16** (2011) 4.
- [56] B.L. Sawhney, Sorption and Fixation of Microquantities of Cesium by Clay Minerals: Effect of Saturating Cations<sup>1</sup>, *Soil Science Society of America Journal*, **28** (1964) 183.
- [57] B.L. Sawhney, Potassium and Cesium Ion Selectivity in Relation to Clay Mineral Structure, *Clays and Clay Minerals*, **18** (1970) 47-52.
- [58] V.C. Farmer, M.J. Wilson, Experimental Conversion of Biotite to Hydrobiotite, *Nature*, **226** (1970) 841-842.
- [59] J.Q. Jiang, N.J.D. Graham, Enhanced Coagulation Using Al/Fe(II) Coagulants: Effect of Coagulant Chemistry on the Removal of Colour-Causing NOM, *Environmental Technology*, **17** (1996) 937-950.
- [60] S. Lofts, E.W. Tipping, A.L. Sanchez, B.A. Dodd, Modelling the Role of Humic Acid in Radiocaesium Distribution in a British Upland Peat Soil, *Journal of Environmental Radioactivity*, **61** (2002) 133-147.
- [61] J. Wauters, M. Vidal, A. Elsen, A. Cremers, Prediction of Solid/Liquid Distribution Coefficients of Radiocaesium in Soils and Sediments .2. A New Procedure for Solid Phase Speciation of Radiocaesium, *Applied Geochemistry*, **11** (1996) 595-599.
- [62] J.P. Bellenger, S. Staunton, Adsorption and Desorption of (85)Sr and (137)Cs on Reference Minerals, with and without Inorganic and Organic Surface Coatings, *Journal of Environmental Radioactivity*, **99** (2008) 831-840.
- [63] S. Staunton, M. Barthes, E. Leclerc-Cessac, F. Pinel, Effect of Sterilization and Experimental

- 
- Conditions on the Isotopic Exchange of Nickel in Two Contrasting Soils, *European Journal of Soil Science*, **53** (2002) 655-661.
- [64] S. Staunton, M. Roubaud, Adsorption of Cs-137 on Montmorillonite and Illite: Effect of Charge Compensating Cation, Ionic Strength, Concentration of Cs, K and Fulvic Acid, *Clays and Clay Minerals*, **45** (1997) 251-260.
- [65] K. Fukushi, H. Sakai, T. Itono, A. Tamura, S. Arai, Desorption of Intrinsic Cesium from Smectite: Inhibitive Effects of Clay Particle Organization on Cesium Desorption, *Environmental Science & Technology*, **48** (2014) 10743-10749.
- [66] J.P. McKinley, J.M. Zachara, S.M. Heald, A. Dohnalkova, M.G. Newville, S.R. Sutton, Microscale Distribution of Cesium Sorbed to Biotite and Muscovite, *Environmental Science & Technology*, **38** (2004) 1017-1023.
- [67] H. Sawai, I.M.M. Rahman, C. Lu, Y. Tsukagoshi, Z.A. Begum, T. Maki, H. Hasegawa, Temporal Variations of Accumulated Cesium in Natural Soils after an Uncharacteristic External Exposure, *Microchemical Journal*, **118** (2015) 158-165.
- [68] J.P. Absalom, S.D. Young, N.M.J. Crout, Radiocesium Fixation Dynamics - Measurement in 6 Cumbrian Soils, *European Journal of Soil Science*, **46** (1995) 461-469.
- [69] R.N.J. Comans, J.J. Middelburg, J. Zonderhuis, J.R.W. Woittiez, G.J.D. Lange, H.A. Das, C.H.V.D. Weijden, Mobilization of Radiocaesium in Pore Water of Lake Sediments, *Nature*, **339** (1989) 367-369.
- [70] D.W. Evans, J.J. Alberts, R.A. Clark, Reversible Ion-Exchange Fixation of Cesium-137 Leading to Mobilization from Reservoir Sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47** (1983) 1041-1049.
- [71] J. Wauters, L. Sweeck, E. Valcke, A. Elsen, A. Cremers, Availability of Radiocesium in Soils - A New Methodology, *Science of the Total Environment*, **157** (1994) 239-248.



---

## 第 6 章：総括及び今後の展望

### *Chapter 6: General conclusion and future prospects*

---

#### 6・1：本論文の総括

本論文は、キレート剤による湿式抽出法（キレート洗浄）による固体廃棄物中金属元素の分離に基づく廃棄物の再利用技術について論じたものである。資源枯渇，廃棄物問題の解決において低エネルギー・低汚染の環境親和型の金属分離技術は根幹を担う重要な要素である。本研究では，常温・常圧・広範な pH 条件で利用可能かつ高い金属分離効率が期待できるキレート洗浄を 3 種類の廃棄物（製錬飛灰・鉍滓・汚染土壌）に適用することで有価金属の回収と有害金属の除去を試み，それぞれの廃棄物に対して最適な金属分離プロセスを提案した。得られた知見は，キレート化合物を用いた洗浄技術に留まらず，固体中金属元素の化学的湿式分離技術の発展に広く貢献するものと期待される。

#### 6・1・1：本研究によって得られた成果

第 1 章では，本研究の背景に根ざす環境問題として資源と廃棄物，そしてそれらによる環境汚染問題を取り上げた。また，これらの解決の一助となりうるキレート洗浄法について基礎的な事項を取り上げ，本論文が実際の廃棄物に対するキレート洗浄のプロセス化を目的とする旨を論じた。第 2 章では，新規性の高い薬剤である生分解性キレート剤（2-ヒドロキシ-3,3'-イミノニコハク酸：HIDS，メチルグリシン二酢酸：MGDA，L-グルタミン酸-N,N-二酢酸：GLDA）とレアメタルであるインジウムイオンの錯生成定数を電位差滴定から求め， $\text{InEDTA}^- (24.93) > \text{InEDDS}^- (22.19) > \text{InMGDA} (19.90) > \text{InGLDA}^- (14.81) > \text{InHIDS}^- (13.09)$ なる値を得た。第 3 章では，鉍滓廃棄物である鉛精錬ダスト（*Lead-Smelting Dust, LSD*；組成：インジウム 2.64%，鉛 40.6%，亜鉛 5.7%）に含まれるインジウムを選択的かつ穏和な条件で回収することを試みた。キレート洗浄による金属成分の抽出は，抽出液の pH や金属成分の化

学形態に強く影響を受けた。そこで LSD に 50 mM EDTS + 0.2 M NaOH からなる抽出剤を適用し、インジウムを固相に濃縮するとともに含まれる鉛を選択的かつ定量的に除去した。続く酸抽出と pH 調整によって、インジウムを水酸化物として 88 % 以上選択的に回収できた。本章の提案するインジウム回収プロセスは加熱操作を要さず、また LSD 重量の 40 % 以上を占める鉛の除去に効果が高いキレート洗浄を組み合わせることでインジウムの溶液化に必要な酸抽出液の使用量削減に貢献した。第4章では、キレート洗浄によって鋳物廃砂 (*Waste Foundry Sand, WFS*) に含まれる重金属 (e.g., 鉛, スズ, 亜鉛) の除去と、有価金属である銅の回収を行なった。キレート洗浄においては、金属の粒径, 存在形態や遊離イオンの生成量が抽出率に大きく影響を与え、粒径の大きな金属に対しては振盪や攪拌, 粉碎といった物理的エネルギーが抽出率向上に寄与することが明らかとなった。抽出剤として 0.2 M NaOH を含む 50 mM EDTA, 0.3 M NH<sub>3</sub> を用いて WFS を 3 h, 3 回洗浄したところ, 銅, 鉛, スズ, 亜鉛はそれぞれ >100, 81.2, 87.8, 55.3 % が除かれ, 洗浄後の WFS は定められた環境基準値を満たした。また WFS を pH 9 の 50 mM EDTA, 及び 0.3 M NH<sub>3</sub> 洗浄液とともにボールミルで湿式粉碎洗浄したところ, 90 % 以上の銅を 4 h 以内に抽出可能であった。抽出液の電解製錬では, 陰極上に銅 54 % からなる析出物を回収した。キレート洗浄に基づいて WFS に含まれる金属成分を分離し, 土木, 建設資材としての砂の再利用と金属資源として銅の回収をそれぞれ達成した。第5章では, キレート洗浄を放射性セシウム汚染土壤に適用した。安定同位体セシウム 133 を含む模擬汚染土壤に対してセシウムの化学形態とキレート洗浄率を調べたところ, キレート洗浄は交換態, 炭酸態, 有機物態のセシウム溶出に水洗浄以上の効果を示した。また生分解性キレート剤である HIDS は, pH 5 で最も良好なセシウム除去効率を示し, 洗浄補助剤 (塩化アンモニウム) 存在条件でセシウム汚染土壤 (実試料) に対して水洗浄 (除去率 9 %) 以上の除染効果 (59 %) が認められた。土壤中でセシウムが吸着する鉱物表面に HIDS が作用し, 表面置換やそれに伴う鉱物表面の溶解を経てセシウムが抽出されたものと考えられる。

### 6・1・2:キレート洗浄のメカニズム

廃棄物に対するキレート洗浄では、水洗浄と比較して大きな金属抽出量が得られ、キレート剤の添加量と金属抽出量は正の相関関係を示したことから両者の錯形成反応が示唆された。キレート洗浄による抽出率は金属成分の化学形態に影響を受け、溶液の pH によって大きく変化した。例えば、アルカリ性条件 (0.2 M NaOH) のキレート洗浄を鉛精錬ダストに適用することで、インジウムを固相に濃縮しつつ夾雑物の鉛を定量的に除去できた。キレート洗浄の抽出効率は固相から金属イオンが溶液相に拡散する過程に依存し、鑄物廃砂中の銅のように大きな金属粒子に対しては、激しい振盪やボールミルによる粉砕などの物理的作用により抽出速度が大きくなった。またヒドロキシド錯体やアンミン錯体の生成は金属イオンの溶解を促進し、さらに溶液中で安定なキレート錯体に配位子置換されることで金属成分の抽出を補助した。以上から、キレート剤は、主にバルク溶液に存在する遊離の金属イオンと反応し、溶解平衡の移動を通して難溶性金属塩の溶解度を増加させたと考えられる。このとき、粉砕は固液界面の表面積を増加させ、抽出補助剤の添加や強い攪拌は金属イオンのバルク溶液への拡散を促進することで抽出を促進すると考えられる。

一方で、一部のキレート洗浄条件では上記のメカニズムでは説明できない現象が認められた。第3章では、鉛精錬ダスト中のインジウムが 0.2 M NaOH 条件において生分解性キレート剤である HIDS によってのみ抽出された[1]。第2章では HIDS とインジウムの錯生成定数が導かれたが、その値は EDTA と比べて  $10^{10}$  程度小さく、鉛精錬ダストの抽出で見られた現象を溶液中での錯生成反応で説明することが困難であった。興味深いことに HIDS は、鑄物廃砂中のスズ (第4章)、汚染土壌中のセシウム (第5章)、ヒ素の洗浄[2]においても他のキレート剤以上の抽出効果を示した。HIDS は、キレート剤と安定な錯体を形成しないアルカリ金属 (セシウム) イオンやオキソアニオン (ヒ酸) に対しても有効な抽出剤として働くことから鉱物表面への吸着置換や溶解など溶液中での錯体形成以外の化学反応によってこれらの成分を溶液中に拡散させている可能性が高い。

## 6.2: 今後の展望

本研究では、キレート洗浄の本質が水溶性錯体の形成により穏和な条件下で廃棄物中金属成分の溶解平衡を移動させる点にあることを見出し、金属イオンの拡散を促すことで、キレート洗浄による金属分離が促進可能だった。また、一部の条件では直接キレート錯体を形成しない成分に対してもキレート洗浄の有効性が確認できた。本研究で得られたキレート洗浄に関する知見やメカニズムを多様な廃棄物に適用することで、資源・廃棄物問題に対する解決の一助となり、持続可能な社会の形成に貢献すると期待できる。

## 6.3: 第6章の参考文献

- [1] H. Sawai, I.M.M. Rahman, Y. Tsukagoshi, T. Wakabayashi, T. Maki, S. Mizutani, H. Hasegawa, Selective Recovery of Indium from Lead-Smelting Dust, *Chemical Engineering Journal*, **277** (2015) 219-228.
- [2] H. Sawai, Y. Ikebe, H. Ishiwata, H. Hasegawa, 自然由来の砒素で汚染されたシールド掘削土の浄化技術の開発(その 1)キレート剤を用いた湿式洗浄の基礎的検討, in: 土木学会第 70 回年次学術講演会要旨集, 公益社団法人 土木学会, Okayama, Japan, 2015, pp. VII-087.

---

# 謝辞

## *Acknowledgement*

---

本論文を執筆するにあたり博士前期課程・後期課程の5年間を長谷川 浩 教授（金沢大学理工研究域物質化学系）主宰の分析・環境化学研究室にて過ごし、研究を遂行しました。長谷川 浩 教授の機知に富み、懇切真摯かつ温かく親切なる御指導のもとで本研究は初めて成り立ちます。ここに心からの感謝を申し上げます。

本論文の審査に参加頂いた國本 浩喜 教授、井村 久則 教授、太田 明雄 准教授（金沢大学理工研究域）、間中 淳 准教授（富山高等専門学校物質化学工学科）からは、本研究の細部に至るまで御丁寧な審査と御助言を賜りました。また牧 輝弥 准教授をはじめとする金沢大学理工研究域物質化学系の教員各位に多くの御指導を賜りました。感謝申し上げます。

Ismail Md. Mofizur Rahman 准教授（福島大学環境放射能研究センター）、Zinnat Ara Begum 博士には、論文執筆要領の御教授・英文推敲など多くの御助力を頂きました。本研究の廃棄物に関する部分は、水谷 聡 准教授（大阪市立大学工学研究科）との共同研究に基づいて構成されています。水谷 准教授には、試料の御提供からポストドクトラル研究員の受入候補の御思量に至るまで一際の御尽力を賜りました。大矢 昌樹 氏、山本 幸人 氏（株式会社金沢舗道）には、本論文第4章で取り扱った鋳物廃砂試料の御提供と研究に関する有益な御助言を頂きました。諸氏をはじめとする共同研究者の皆様に深く御礼を申し上げます。

学士課程を過ごした富山高等専門学校物質化学工学科の袋布 昌幹 教授をはじめとするエコテクノロジー研究室の教員、学生各位には、金沢大学進学後も御懇意を頂きました。富山高等専門学校の教員・学生諸氏に深く感謝申し上げます。社団法人日本分析化学会には、年次大会、討論会などの学術会議の場で本論文の成果の一部を発表する機会を与えて頂きました。並びに日本分析化学会中部支部の諸先生方には、様々な場面において多大なる御厚意を賜りました。先生方の多くの御指導御鞭撻に御礼申し上げます。



本論文を構成する研究データ群は、多くの諸氏の御助力に支えられて採集されたものです。廃棄物試料の定性に活躍した粉末 X 線回折装置、電界放出型走査型電子顕微鏡は、川江 健准教授（金沢大学理工研究域）の御厚意で使用させて頂きました。本論文第 5 章では、横山 明彦 教授（金沢大学理工研究域）、長村 雄一郎 技官（金沢大学学際科学実験センター・アイソトープ理工系研究施設）の御指導の下でゲルマニウム半導体検出器によりセシウム 137 を定量しています。大型放射光施設 SPring-8 ; BL27SU, BL05SS における廃棄物試料の放射光 X 線吸収分光、放射光蛍光 X 線分析は、財団法人高輝度光科学センターにより萌芽的研究支援課題にお認め頂き実施することができました。また SPring-8 での実験は、岩崎 望 教授（立正大学地球環境科学部）、為則 雄祐氏（財団法人高輝度光科学研究センター）、早川 慎二郎 教授（広島大学大学院工学研究科）の御丁寧なサポートにより実施されました。本論文第 2 章では、小谷 明 教授（金沢大学医薬保健研究域）から有益な御助言を賜りました。多くの関係諸氏の御協力と御教示に御礼申し上げます。

また本研究では、分析・環境化学研究室の学生諸氏による直接的な御尽力のお蔭様で多くの有益な研究データが得られました。特に本論文の全体に渡って、レアメタル研究班の若林 友弥 氏、池邊 祐哉 氏、地井 直行 氏、渋谷 歩 氏、橋本 有未 氏に御助力を頂きました。また本論文第 2 章は武田 浩幸 氏、國見 綾乃 氏、庄野 未来 氏；第 3 章は江川 侑二 氏、中野 俊宏 氏；第 4 章は藤田 真悠子 氏；第 5 章は盧 超 氏、塚越 義則 氏にそれぞれ大きく支えられています。研究室諸氏の御協力に感謝申し上げます。

本論文の基礎データを集めた博士前期課程の 2 年間は、独立行政法人学生支援機構の奨学金により生活を営むことができました。その上で奨学金返還の全額免除を御容赦頂き、困窮することなく研究に専念できましたことをこの場を借り感謝申し上げます。また本論文を執筆した博士後期課程の 3 年間は、独立行政法人日本学術振興会・特別研究員の身分を賜りつつ研究に従事しました。本論文の糧となった科学研究費補助金（25・5863）のみならず、特別研究員奨励費として経済的な御支援を頂いた独立行政法人日本学術振興会に深く感謝申し上げます。

---

そして大学院博士後期課程に至るまで学業に身を躰すことを受容し, 惜しむことなく種々の支援を与えてくれた父 進, 母 美千代をはじめとする郷里の家族に心からの感謝を申し上げます。ありがとうございました。

平成 28 年 3 月 澤井 光



---

# 業績目録

*Achievements*

---

## 1: 原著論文

- 1) **H. Sawai**, I.M.M. Rahman, Y. Tsukagoshi, T. Wakabayashi, T. Maki, S. Mizutani, H. Hasegawa, Selective recovery of indium from lead-smeltingdust, *Chem. Eng. J.*, **277** (2015) 219-228.
- 2) I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, **H. Sawai**, M. Ogino, Y. Furusho, S. Mizutani, H. Hasegawa, Chelant-assisted depollution of metal-contaminated Fe-coated sands and subsequent recovery of the chemicals using solid-phase extraction systems, *Water Air Soil Poll.*, **226** (2015) 37-48.
- 3) **H. Sawai**, I.M.M. Rahman, C. Lu, Y. Tsukagoshi, Z.A. Begum, T. Maki, H. Hasegawa, Temporal variations of accumulated cesium in natural soils after an uncharacteristic external exposure, *Microchem. J.*, **118** (2015) 158-165.
- 4) H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, **H. Sawai**, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Recovery of the rare metals from various waste ashes with the aid of temperature and ultrasound irradiation using chelants, *Water Air Soil Poll.*, **225** (2014) 2112-2124.
- 5) I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, **H. Sawai**, T. Maki, H. Hasegawa, Decontamination of spent iron-oxide coated sand from filters used in arsenic removal, *Chemosphere*, **92** (2013) 196-200.
- 6) H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Umehara, **H. Sawai**, T. Maki, Y. Furusho, S. Mizutani, Selective recovery of indium from the etching waste solution of the flat-panel display

- fabrication process, *Microchem. J.*, **110** (2013) 133-139.
- 7) H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, **H. Sawai**, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Chelant-induced reclamation of indium from the spent liquid crystal display panels with the aid of microwave irradiation, *J. Hazard. Mater.*, **254** (2013) 10-17.
- 8) Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, **H. Sawai**, S. Mizutani, T. Maki, H. Hasegawa, Effect of extraction variables on the biodegradable chelant-assisted removal of toxic metals from artificially contaminated european reference Soils, *Water Air and Soil Poll.*, **224** (2013) 1381-1401.
- 9) H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, **H. Sawai**, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Recovery of indium from end-of-life liquid-crystal display panels using aminopolycarboxylate chelants with the aid of mechanochemical treatment, *Microchem. J.*, **106** (2013) 289-294.
- 10) Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, **H. Sawai**, Y. Tate, T. Maki, H. Hasegawa, Stability constants of Fe(III) and Cr(III) complexes with DL-2-(2-carboxymethyl)nitrilotriacetic acid (GLDA) and 3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinic acid (HIDS) in aqueous solution, *J. Chem. Eng. Data*, **57** (2012) 2723-2732.
- 11) A. Manaka, **H. Sawai**, Y. Sato, S. Igarashi, On-off type micro-plate visual determination of residual chlorine in tap water, *Bunseki Kagaku*, **61** (2012) 777-781.
- 12) Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, **H. Sawai**, T. Maki, H. Hasegawa, Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants, *Chemosphere*, **87** (2012) 1161-1170.
- 13) A. Manaka, **H. Sawai**, M. Tafu, T. Toshima, Y. Serikawa, T. Chohji, A simple preprocessing method using ion exchange resins for the analysis of fluoride content in gypsum, *J. Ecotech. Res.* **16** (2011) 47-50.

---

## 2: 査読なし原著論文

- 1) 澤井 光, I.M.M. Rahman, 長谷川 浩, 生分解性キレート剤による放射性セシウム汚染土壌洗浄法の開発, *ケミカルエンジニアリング*, **61** (2016) 66-71.

## 3: 書籍

- 1) Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, H. Sawai , H. Hasegawa, Chemical-induced washing remediation of metal-contaminated soils, in: H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, M.A. Rahman (Eds.) *Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils*, Springer Japan KK, Tokyo, Japan, 2015, pp. 197-218.
- 2) I. M. M. Rahman, Z. A. Begum, H. Sawai, Solidification/stabilization: A remedial option for metal-contaminated soils, in: H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, M.A. Rahman (Eds.) *Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils*, Springer Japan KK, Tokyo, Japan, 2015, pp. 125-146.

## 4: 特許

- 1) 特願 2014-194423, 汚染土壌の処理方法 ; 長谷川浩, 澤井光, 塚越義則, 石渡寛之
- 2) 特願 2014-096794, 鋳物廃砂中の有害金属の除去方法 ; 長谷川浩, 澤井光, 塚越義則, 若林友弥

**5: 学会における優秀発表賞（筆頭・国際会議/全国大会以上）**

- 1) Good Student Award, Simple analysis for fluoride in gypsum by ion exchange resin and absorptiometry with lanthanum-alizarine complexone, 16th Asian Symposium on Ecotechnology (Dalian, China)2009.10.22
- 2) 若手講演ポスター賞, イオン交換樹脂を用いる難溶性無機塩の高速溶解現象に基づくセッコウ中不純物のオンサイト分析法の開発, 日本分析化学会第 71 回分析化学討論会, (島根大学松江キャンパス 島根) 2010.5.15
- 3) Best Presentation Award, Simple determination of fluoride compounds in the gypsum using ion exchange resin dissolution, 17th Asian Symposium on Ecotechnology (Kurobe, Toyama, Japan)2010.11.17
- 4) 若手ポスター賞, 非鉄精錬ダストに含まれるレアメタルの化学的抽出法の開発, 日本分析化学会第 60 年会, (名古屋大学東山キャンパス 愛知)2011.9.14\_
- 5) Excellent Research Award for International Session, Decontamination of Heavy-Metal-Laden Waste Foundry Sand using Chelant-Assisted Washing Treatment, The 25th Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management, (Hiroshima Institute of Technology, Hiroshima, Japan) 2014.9.15
- 6) 若手優秀ポスター賞, 土壌中セシウムの化学形態解析とキレート剤による湿式洗浄の適用, 日本分析化学会第 63 年会, (広島大学東広島キャンパス, 広島) 2014.9.17

---

## 6: 学会における優秀発表賞（筆頭・地方大会）

- 1) 優秀発表賞, 電位差滴定による生分解性キレート剤とインジウムイオンの錯生成定数の決定, 日本分析化学会中部支部「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 15 回高山フォーラム (高山市図書館“煥章館”, 岐阜)2015.11.14
- 2) 優秀発表賞, 非鉄精錬ダスト中インジウムの回収を目的としたキレート洗浄法の検討, 日本分析化学会中部支部「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 11 回高山フォーラム (高山市図書館“煥章館”, 岐阜)2011.11.12

## 7: 依頼講演

- 1) 澤井 光, 廃棄物の資源化を可能にする金属分離技術としてのキレート抽出法の開発, 第 33 回分析化学中部夏期セミナー・ポスドク, プレドク依頼講演 (いこいの村磯波風, 富山市, 富山) 2014.9.4
- 2) 澤井 光, 土壌中セシウムの化学形態における経時変化解析, PerkinElmer For the Better Forum2014 (六本木アカデミーヒルズ 49, 港区, 東京) 2013.11.20