

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656207

研究課題名（和文）非強酸・非窒素系溶媒を活用した低環境負荷的希少元素リサイクル法の開発

研究課題名（英文）Recovery of rare metals by use of non-strong acid and non-nitrogen containing solvents from wastes

研究代表者

藪谷 智規 (TOMOKI YABUTANI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：80335786

研究成果の概要（和文）：

過酸化水素は酸素と水素から成り分解すれば水と酸素となることから精製の観点から見ると理想的な溶媒である。この過酸化水素溶離液中の金属含有量をプラズマ分光法で測定し回収率を算出した。その結果、30種以上含む金属溶液から V, Mo, W, Nb, Ta を高選択的に回収可能であった。これらの元素に共通する点は、オキソアニオン形成元素であるとともに過酸化水素と容易に反応する元素である。また、焼却飛灰への適用を試みたところ、V, Mo, W の良好な回収率を得た。

研究成果の概要（英文）：

Highly selective separation of oxoanion forming elements such as V, Mo, W, Nb, and Ta from over 20 elements adsorbed IDA resin by using H₂O₂ was established. Especially, V, Mo, and W are designated as stockpiled mineral species by Japanese Government. Since the method provides a selective separation of these elements from many elements in one-step process, this will be a useful method for recycling of them from industrial wastes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	0	1,500,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	420,000	3,320,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：レアメタル、資源回収、非強酸、非窒素

1. 研究開始当初の背景

V, Mo, W は製品の高付加価値化に欠かせない存在であり、国家備蓄対象鉱種にも指定されるなどその重要性は高い。しかし、これら非鉄金属類の安定供給が困難な状況が浮き彫りになってきている。こうした背景より

日本国内での有価金属のリサイクル技術確立に対する要求が高まっている。

既存の金属回収法は、工程数が多く、沈殿・ろ過等のバッチ操作の煩雑さや2次廃棄物の発生、加温によるエネルギー消費量が多いなどの課題があり、より効率的な金属回収法

の開発が望まれている。

これらの課題は、対象成分に対して選択性を有する固相を利用することである程度対処することができる。近年は主成分元素と多価金属イオンを分離する方法としてキレート樹脂法が多用されている。キレート樹脂法は、多くの金属イオンに対して良好な吸着能を発揮し、樹脂再利用が可能である等の特長がある。一方で、一般的な溶離液に硝酸、塩酸、硫酸などの強酸が用いられており、回収される金属の選択性に乏しく耐酸性の装置を装備する必要がある。

過酸化水素(H_2O_2)は、約 pH 7 で、水素と酸素原子のみで構成され、加熱により速やかに水と酸素分子に分解する。近年では、有機合成分野でも環境に優しい試薬として各種合成反応に積極的に利用されている。 H_2O_2 を溶離液とすることで、従来の強酸による溶出と比較してより温和な条件下で回収可能であり、 H_2O_2 の易分解性は有価金属のリサイクル、リユースの観点からも適切な溶媒としてみなすことができる。

2. 研究の目的

本研究では、溶離液として H_2O_2 を用いたイミノ二酢酸型キレート(IDA)樹脂からの金属溶出挙動を調査した。金属溶出挙動を誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)及び誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)で評価した。溶出した金属の溶離駆動力解明のため各種分光法により解析した。さらに本方法を焼却飛灰の酸性抽出液に適用し添加回収実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 溶離液として H_2O_2 を用いたキレート樹脂法

100 $\mu\text{g g}^{-1}$ 金属溶液 1 g と酢酸緩衝液 14 g を混合した。IDA 樹脂 (Muromac B-1) 1 g を添

加し 200 rpm で 120 分攪拌し金属を吸着させた。3500 rpm で 1 分遠心分離後、上澄み液を除去し樹脂を Milli-Q 水で洗浄後、溶離液として 30 wt % H_2O_2 10 g を添加した。この H_2O_2 中の金属含有量を ICP-MS, ICP-AES 測定し回収率を算出した。なお、既存法との比較のため硝酸で同様の操作を行った。

(2) 溶離駆動力の解析

H_2O_2 溶出液中の金属の溶出状態把握のために、X 線光電子分光分析(ESCA)、紫外可視分光分析(UV-vis)、フーリエ変換赤外分光分析(FT/IR)を行った。ここでは、吸着前の V(V), Mo(VI), W(VI) 添加試料として、 NH_4VO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ それぞれを Milli-Q 水に溶解したものを利用した。各添加試料をそれぞれ IDA 樹脂に吸着させ、30 wt % H_2O_2 で溶出した。この溶出液を蒸発させた後、凍結乾燥した。残渣をそれぞれ ESCA, FT/IR に提供した。UV-vis には、金属吸着 IDA 樹脂に 0.1 wt % H_2O_2 を通液した時の溶出液を用いた。

(3) 実試料への適用

徳島市ごみ焼却場においてボトムアッシュ、フライアッシュ混合で採取した焼却飛灰を用いた。この試料 20 g に対し王水 60 g で抽出した溶液に赤外線ランプを一晩照射した際に得られた、残渣を 2 M 硝酸 60 g で再溶解したものをフィルター処理し飛灰抽出液とした。この抽出液 0.65 g に 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ V(V) 1.5 g, Mo(VI), W(VI) 0.5 g, CH_3COONH_4 (pH 4) 緩衝液 28 g, IDA 樹脂 6 g を添加した後に、30 wt % H_2O_2 を加えて溶出させた。この H_2O_2 溶出液を ICP-MS, ICP-AES 測定し V, Mo, W 添加回収率を算出した。

4. 研究成果

(1) オキソ酸系元素の選択的回収

Table 1 に溶離液として H_2O_2 を用いた IDA 樹脂からの金属回収率を示す。既存の硝酸溶媒は元素選択性に乏しいが、 H_2O_2 を用いることで V(V), Mo(VI), W(VI), Nb(V), Ta(V) のオキソ酸系元素を高収率・高選択的に回収可能であった。IDA 樹脂を用いるアルカリ金属、他の重金属、オキソ酸系元素の新たな分離法として有用である。

Table 1 The recoveries of metal ions with the IDA resin adsorption/ H_2O_2 extraction method.

Elements	Recovery/%	
	H_2O_2 ^{a)}	HNO_3 ^{b)}
V(V)	93.8 ± 2.2	91.0
Mo(VI)	94.4 ± 2.3	92.1
W(VI)	66.5 ± 2.3	62.4
Nb(V)	80.1 ± 4.4	82.2
Ta(V)	76.8 ± 3.8	79.3
Hf(IV)	0.20 ± 0.03	75.5
Al(III)	<A.D.L. ^{c)}	42.2
Mn(II)	<A.D.L. ^{c)}	98.0
Fe(III)	<A.D.L. ^{c)}	84.1
Co(III)	0.15 ± 0.08	94.8
Ni(III)	0.06 ± 0.03	97.7
Zn(II)	<A.D.L. ^{c)}	99.2
Sr(II)	0.56 ± 0.05	94.4
Zr(IV)	2.60 ± 0.04	36.3
Cd(II)	0.57 ± 0.55	95.2
Ba(II)	0.88 ± 0.08	94.8
La(III)	<A.D.L. ^{c)}	95.8
Ce(III)	0.01 ± 0.00 ₂	94.8
Pr(III)	0.00 ₄ ± 0.00 ₁	94.8
Nd(III)	0.01 ± 0.00 ₀₀₃	95.9
Sm(III)	0.01 ± 0.00 ₃	95.6
Eu(III)	0.01 ± 0.00 ₂	96.2
Dy(III)	0.44 ± 0.46	93.0
Er(III)	0.48 ± 0.49	92.5
Yb(III)	0.53 ± 0.52	91.4
Tl(I)	2.13 ± 0.06	32.1
Pb(II)	0.28 ± 0.24	82.0

a) Mean ± standard deviation, $n=3$. The eluent was 10 g of 30 wt % H_2O_2 . b) Mean, $n=1$. The eluent was 10 g of 2 M HNO_3 . c) Analytical Detection Limit.

(2) 溶離駆動力の解析

吸着した金属への H_2O_2 の還元作用に基づく溶離を考慮して、吸着・溶離前後の酸化状態を ESCA 分析で評価した。その結果、V, Mo, W それぞれの結合エネルギーは、517.4 eV, 232.5 eV, 35.4 eV に検出されており、V(V), Mo(VI), W(VI) と判明した。¹⁾ よって、酸化数は変化しておらず酸化還元反応は溶離に寄与していないと考えられる。

また、前遷移金属のうち最高酸化数の d^0 配置のイオンは、 H_2O_2 との反応でルイス酸と

して機能する。²⁾ V(V), Mo(VI), W(VI) は d^0 配置を有しており、 H_2O_2 存在下でペルオキシ錯体として比較的高い反応性を示す。³⁾ そこで、ペルオキシ錯体の形成を UV-vis, FT/IR を用いて調査した。Fig. 1 に、 ν_{O-O} 伸縮振動数に対して ligand-to-metal charge transfer (LMCT) エネルギーの逆数と溶出液中の V(V), Mo(VI), W(VI) 種の極大波長(λ_{max})をプロットしたものを示す。白抜きで示したのが文献値で、黒で示したのが本研究の値である。 ν_{O-O}/cm^{-1} に対する ΔE の逆数と λ_{max}/nm の間には相関関係が成立することが知られている。³⁾ 本研究のプロットは相関関係を示す直線上に乗っており、diperoxo 錯体を示すプロットに極めて近い位置にプロットされている。この結果より、V, Mo, W は diperoxo 錯体を形成することで、V, Mo, W-IDA 錯体形成の副反応として作用し H_2O_2 相に分配されたものと考えられる。

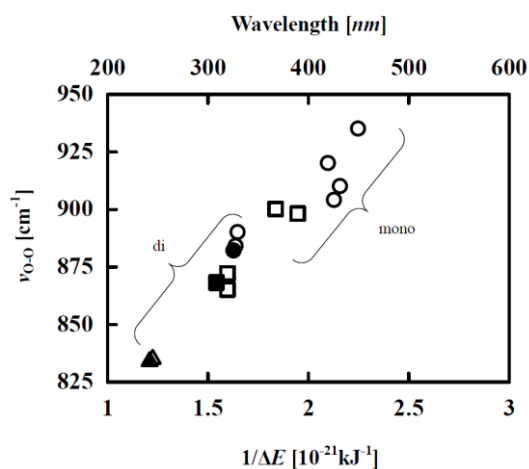


Fig. 1 Plot of O-O stretching frequency vs the reciprocal of the ligand-to-metal charge transfer (LMCT) energy (lower x axis) and wavelength (upper x axis) for the peroxo complexes in literature and this work.

The symbols indicate that ○, ●:vanadium, □, ■:molybdenum, and △, ▲:tungsten for literature³⁾ and this work, respectively.

(3) 実試料への適用

Table 2 に焼却飛灰抽出液に V(V), Mo(VI), W(VI) を添加し本方法を適用した結果を示す。V(V), Mo(VI) は Table 1 の結果と比べると若干回収率が低下しているが、80 % 以上回収可能

であった。W(VI)は Table 1 と同様の回収率を示した。また、他元素の除去率は 92.4~99.9 % 以上と良好な結果を示した。本研究で構築した回収系は、共存イオンが多量に存在する実試料からの選択的回収にも有効である。

Table 2 The recovery and removal rate of metal ions from fly ash extract with the IDA resin adsorption/H₂O₂ extraction method.

Elements	Spike/μg	Found/μg	Recovery/% ^{a)}	R.S.D. ^{b)}
V(V)	160	133	83.4 ± 2.5	3.0
Mo(VI)	53.3	48.5	88.1 ± 3.3	3.7
W(VI)	52.6	36.5	69.3 ± 5.4	7.8
	Before/μg	After treatment/μg	Removal/% ^{a)}	
Ca	23100	4.48	> 99.9	
Na	4912	106	97.8	
Mg	1663	< A.D.L. ^{c)}	> 99.7	
Al	5041	< A.D.L. ^{c)}	> 99.8	
Fe	2301	< A.D.L. ^{c)}	> 99.9	
Zn	142	< A.D.L. ^{c)}	> 99.9	
Mn	52.2	< A.D.L. ^{c)}	> 99.6	
Pb	47.0	< A.D.L. ^{c)}	> 92.4	
Cu	27.6	< A.D.L. ^{c)}	> 98.1	
Ni	13.6	< A.D.L. ^{c)}	> 99.8	
Ga	2.17	< A.D.L. ^{c)}	> 99.9	
Co	1.16	< A.D.L. ^{c)}	> 99.3	
In	0.03	< A.D.L. ^{c)}	> 97.3	

a) Mean ± standard deviation, n=3. b) Relative standard deviation. c) Analytical Detection Limit.

参考文献

- 1) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database
- 2) R. A. Sheldon and J. K. Kochi: "Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds, Academic", New York, 71, (1981)
- 3) M. S. Reynolds, A. Butler: *Inorg. Chem.*, **35**, 2378, (1996)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Le Thi Xuan Thuy, Mikito Yasuzawa, Tomoki Yabutani, Study of multielementals adsorption in activated carbon, *International Journal of Modern Physics : Conference Series*, **6**, 121-126, 査読有、2012、DOI: 10.1142/S2010194512003042

② Tomoki Yabutani, Hidehiko Sumi, Takamasa Nakamura, Shinsuke Akatsuki, Le Thi Xuan Thuy, Multielemental elution behavior of metal ions adsorbed on

iminodiacetic acid chelating resin by using hydrogen peroxide as an eluent, *Analytical Sciences*, **28**, 463-468, 査読有、2012、DOI: 10.2116/analsci.28.463

[学会発表] (計 5 件)

① 藪谷 智規、非強酸系溶媒を溶離液とするイミノジ酢酸系キレート樹脂からの金属イオン溶出、日本化学会西日本大会、2011. 11. 7、熊本大学 (熊本市)

② 藪谷 智規、非窒素、非強酸系溶媒による廃棄物中の重金属成分の溶出、日本化学会西日本大会、2011. 11. 7、熊本大学 (熊本市)

③ 藪谷 智規、過酸化水素水を溶離液とするイミノジ酢酸系キレート樹脂からの金属イオン溶出、日本分析化学会第 60 回年会、2011. 9. 16、名古屋大学 (名古屋市)

④ 藪谷 智規、プラズマ分光法を用いた高速度鋼からの多種金属溶出挙動の解析、日本分析化学会第 60 回年会、2011. 9. 16、名古屋大学 (名古屋市)

⑤ 藪谷 智規、Removal of lead using activated carbon and poly-γ-glutamic acid as flotating reagents, Removal of lead using activated carbon and poly-γ-glutamic acid as flotating reagents, AMDP 2011、2011. 7. 15、徳島大学 (徳島市)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：レアメタルの選択的回収方法

発明者：藪谷智規

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2010-164850

出願年月日：平成 22 年 1 月 22 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：レアメタルの選択的回収方法

発明者：藪谷智規

権利者：同上

種類：特許

番号：特開 2012-25995

取得年月日：平成 24 年 2 月 9 日

国内外の別：国外

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪谷 智規 (TOMOKI YABUTANI)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研
究部・准教授
研究者番号：80335786

(2) 研究分担者

安澤 幹人 (MIKITO YASUZAWA)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研
究部・准教授
研究者番号：70210250

倉科 昌 (MASASHI KURASHINA)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研
究部・助教
研究者番号：30400708

鈴木 良尚 (YOSHIHISA SUZUKI)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研
究部・准教授
研究者番号：60325248

(3) 連携研究者

()
研究者番号：