

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05818

研究課題名(和文) 過酸化水素・オゾンの発生・分解システムの低環境負荷的分離分析への展開

研究課題名(英文) Development of a generation and decomposition system of hydrogen peroxide and ozone for environmental-friendly separation and analysis of metallic species

研究代表者

藪谷 智規 (Yabutani, Tomoki)

愛媛大学・紙産業イノベーションセンター・教授

研究者番号：80335786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：過酸化水素・オゾンは分解後に水や酸素以外の残留物を残さないため、機器分析での前処理や資源工学分野での低環境負荷的金属リサイクル技術にとって有利である。

本研究では、金属回収技術として汎用されている共沈法に対して、易分解性試薬である過酸化水素を溶離液として適用した。その結果、複数の金属種を含む水酸化ランタン共沈殿からバナジウム、モリブデン、タングステンが選択的に溶出できることが明らかとなった。さらに、廃触媒試料からの金属成分の回収に過炭酸ナトリウムが有効であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属回収や分離での一般的な溶媒である硝酸や有機溶媒などとは異なり、過酸化水素やオゾンは分解成分が酸素あるいは水のみである。これらの易分解性試薬を利用することで実質的に水を分離溶媒とした低環境負荷的分離システムを創成することが出来る。今回分離対象としたバナジウム、モリブデン、タングステンはその資源的有用性から、国家備蓄対象8鉱種に含まれている。経済性と低環境負荷性を両立できる本方法の社会的波及効果は極めて高いものと思われる。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen peroxide(H₂O₂) and ozone(O₃) are recognized as an environmental-friendly compound because they can be decomposed easily and their degradation products only compose of oxygen and/or water, which are low harmful and residual species. The low residual properties of H₂O₂ and O₃ may provide an advantage on pretreatments for instrumental analysis such as atomic spectrometry, and metal recycles and purification.

In this study, H₂O₂ and O₃ were applied to eluent for separation of vanadium, molybdenum and tungsten from coprecipitate and used catalysts.

As a result of this project, H₂O₂ provided selective elution of vanadium, molybdenum and tungsten from lanthanum hydroxide coprecipitate. Furthermore, it was found that sodium percarbonate was functioned as an effective solvent for elution of vanadium and tungsten, which were contained as catalyst compounds in a denitration catalyst.

研究分野：分析化学

キーワード：易分解性 過酸化水素 オゾン モリブデン バナジウム タングステン リサイクル レアメタル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般的な金属の分離法として、イオン交換、キレート固相吸着法、電気析出法・共沈法など知られている。しかし、いずれの方法でも溶離工程で酸や有機溶媒、特に溶解力に優れた硝酸・硫酸・塩酸や溶媒抽出に優れた非水溶性有機溶媒(ジクロロエタンなど)を使用することが一般的である。硝酸の使用は、処理系の腐食を招くとともに、窒素排出の総量規制(瀬戸内海法)など、工業的利用にはデメリットが多い。また、硫酸は、不揮発性なこと、あるいは硫黄の存在が機器分析前処理・リサイクルの観点において問題となる。塩酸に関しては揮発性が強く、腐食性・悪臭などがある。有機溶媒は、ジクロロエタンによる胆管がん発生などに代表されるように、生態系への影響が非常に強く、排水処理(COD,BOD)での高コスト性などの問題を抱えている。そのため、低環境負荷的な金属回収方法の確立が急務となっている。

これまでに、申請者らはキレート固相上に吸着したオキソ酸系金属イオンの選択的分離方法を確立した。(T. Yabutani et al: Multielemental Elution Behavior of Metal Ions Adsorbed on Iminodiacetic Acid Chelating Resin by Using Hydrogen Peroxide as Eluent, Anal. Sci., 28, 463, 2012)。30 元素を超える金属を吸着したキレート固相に対して、過酸化水素を通液したところ、V, Mo, W などオキソ酸系金属イオンを高回収率かつ選択的に回収可能であった。この方法は金属の精密定量分析の現場で実用されており、Cd の同位体質量分析で問題となる Mo の選択的除去法として利用されている(水野、藤森ら, “ICP-MS を用いた尿中 Cd 定量: MoO によるスペクトル干渉の補正・除去”, Biomed. Res. Trace Elements, 28, 154, 2017)。一方、分析や回収にとって重要な金属の溶解にもペルオキシ化合物が有効である。易分解試薬の一つである過酢酸により鉄鋼試料を分解し、金属の溶出試験を行った。その結果、Mo や W に関して酢酸に比較して高い溶出率を示すことが分かった(Leaching of metals from steel samples in peracetic acid, T. Yabutani et al, Mod. Phys. Lett., B 29 1540038, 2015)。

2. 研究の目的

本申請では過酸化水素やオゾンなどの易分解性試薬を活用する低環境負荷的分離システムの構築を目指した。過酸化水素やオゾンなど易分解かつ非残留性の化合物を分離系に組み込めば、溶離後の溶液には実質的に溶離した対象物のみが含まれることとなる。実用的にも、分離後に溶離液起因のマトリクスが残らないため、分析化学分野としては機器分析におけるマトリクス分離など前処理法として、資源工学分野としてはリサイクル、精製技術に応用できる。このようなコンセプトでの分離系は例がなく、非常にチャレンジングな課題といえる。

本申請では、金属回収技術として汎用されている共沈法への過酸化水素やオゾン分離系の適用を目指して研究を行った。さらに、本技術の実用試料への応用として廃触媒試料からの金属成分の回収を検討した。

3. 研究の方法

(1) 水酸化ランタン共沈固相からの金属溶出

共沈固相としては、V, Mo, W に対して回収の有効性が確認されている水酸化ランタンを選択した(T. Yabutani et al, Simultaneous multielement determination of hydride- and oxoanion-forming elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after lanthanum coprecipitation, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 895, 2000)。溶離後の金属溶出量は誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES)で測定した。過酸化水素は沈殿に添加すると、水温にも依存するが分単位で持続的に分解されて濃度が減少する。過酸化水素の濃度変化について、水上置換法による酸素発生量の測定結果から推算した。まず、モリブデン酸(VI)イオンを含む水酸化ランタン共沈殿に過酸化水素を添加した際の溶出率と時間の関係について調査した。さらに、複数の金属を含むランタン共沈からの過酸化水素溶離時の溶出金属の選択性について調査した。この実験では、硝酸ランタンを含む溶液に、金属標準液等から調製した Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Mg, P, V, W, Zn 溶液を適宜希釈して添加し、最後にアンモニアを添加することで水酸化ランタンの沈殿を形成させた。沈殿を吸引る過後、沈殿を回収したる紙上に過酸化水素-水酸化ナトリウム水溶液を通液した。

(2) 廃触媒からの金属溶出試験

溶出液には、過炭酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$)水溶液を用いた。比較として、炭酸ナトリウム溶液、過酸化水素溶液それぞれの溶出実験も併せて行った。V と W を含む使用済み脱硝触媒に溶出液を添加し、一定時間攪拌した。この浸出液をろ過後、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で金属濃度を測定した。

4. 研究成果

(1) 過酸化水素溶離液を用いる水酸化ランタン共沈固相からの金属溶出

Fig. 1 に示したように、Mo を含む共沈殿に H_2O_2 を添加すると、次第に溶液は淡赤色となるが、10 分経過すると激しい酸素発生を経て、溶液の色が薄くなった。淡赤色の着色はモリブデン酸(VI)イオンのペルオキシ錯体に基づくものであると思われる。一方、酸素発生がほとんど無くなった 15 分経過時の溶液中の Mo 濃度について測定したところ、Mo は検出されなかった。15 分経過時には気泡はほとんど発生しておらず、酸素発生量から推算した結果から、当初添加

した H_2O_2 はほぼ全量が分解していた。すなわち、溶液相に分配される Mo は溶液相中の H_2O_2 濃度に依存し、ランタン水酸化物固相の間で比較的速く、可逆的に分配されることが判明した。共沈担体であるランタンの溶出量も併せて調査したところ、この間に La はほとんど溶出していないことが判明した。このことは、水酸化物が溶出して Mo が溶出しているのではなく、ランタン共沈殿固相中の吸着(吸蔵)サイトと溶液間での平衡移動により溶出が行われていることを意味している。

続いて、実験の効率化と溶出液の接触時間の制御性を考慮して、バッチ式から連続的な溶出方式(フロー式)に条件を変更した。対象物質を共沈させた水酸化ランタンを吸引し、次いで溶離液を連続的に通液した。過酸化水素溶出液に少量の水酸化ナトリウムを添加することで溶出率の改善が観察されていたため、まず過酸化水素-水酸化ナトリウム混合液組成の溶出率への影響を調査した。その結果、20%過酸化水素-0.5 mol dm⁻³水酸化ナトリウム条件下で、バナジウム:65%, モリブデン:57%, タングステン: 55%の回収率が得られた。さらに、過酸化水素 水酸化ナトリウム系溶離液の添加に伴う水酸化ランタンの構造変化について、粉末 X 線回折法(XRD)により調査したところ、溶離操作前後では XRD スペクトルには特段の構造変化がないことが確認された。この結果から、溶出機構としては、吸着固相である水酸化ランタンの構造変化ではなく、各金属イオンと過酸化水素とのペルオキシ錯体形成に伴う溶離液相への分配の促進が支配的であることが示唆された。

V, Mo, W の溶出に対する他の共存金属イオンの影響について調査した。共存イオンとして金属材料等で汎用される Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, P, Zn を選択し、それぞれの元素を共沈させた水酸化ランタンに対して、10%過酸化水素- 0.1 M 水酸化ナトリウムを作用させた。溶離率は、V 42%, Mo 59%, W 41%, Al 24%となり、それ以外はほとんど検出されなかった。溶離された Mo, V, W についてはペルオキシ錯体の形成が寄与しているものと思われる。Al は両性金属であることから、塩基性条件下で溶離液相へ溶出したものと考えられる。

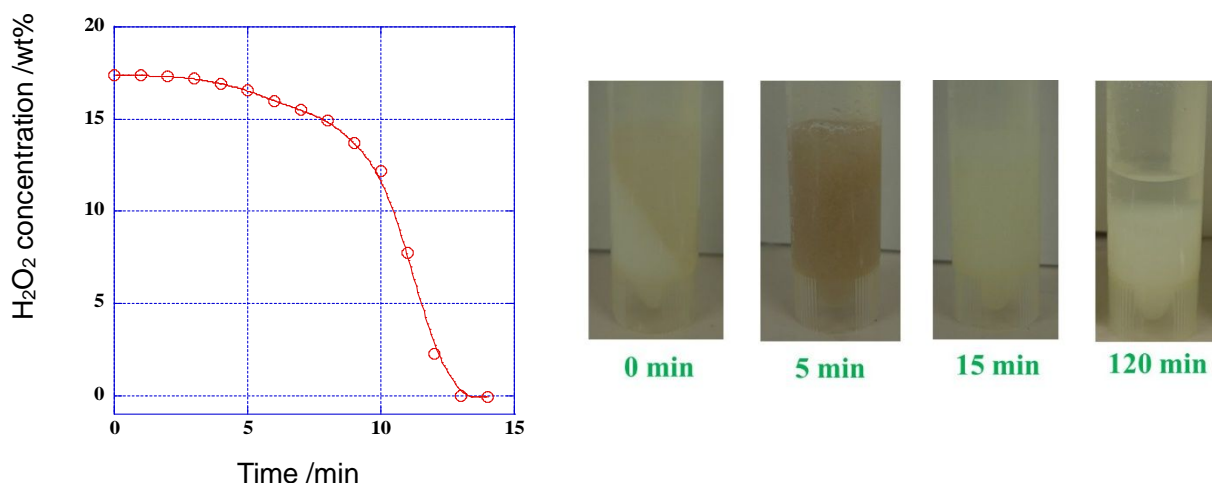


Fig. 1 Change of concentration of hydrogen peroxide (left) and images (right) of the sample in the time after loading it onto lanthanum hydroxide coprecipitate containing molybdenum oxoanion.

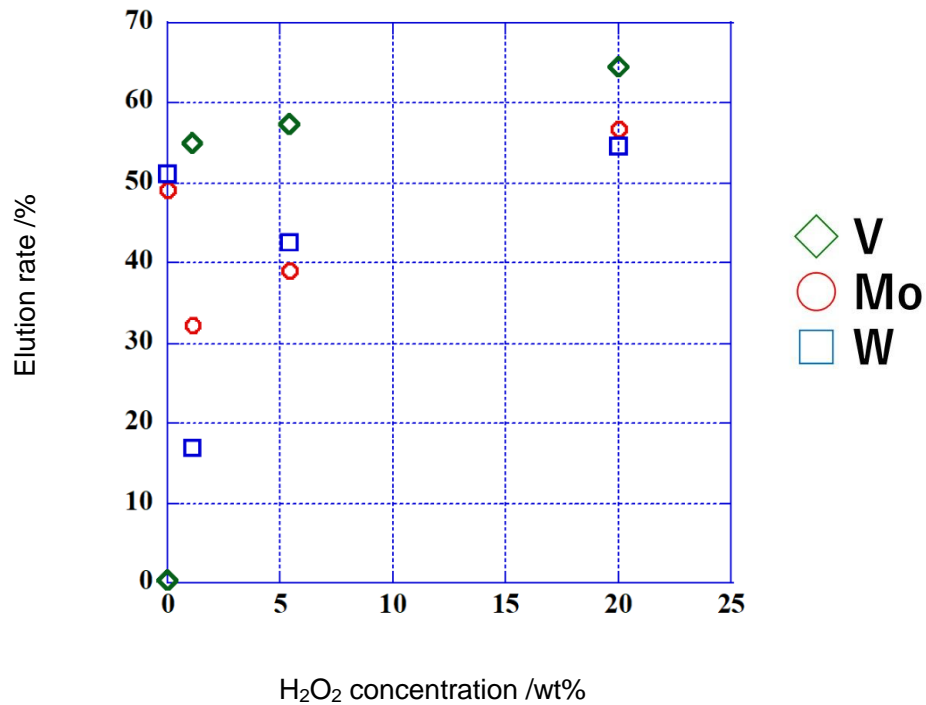


Fig. 2 Dependence of H₂O₂ concentration on the elution rate of V, Mo, W left from lanthanum hydroxide coprecipitate. The eluate was an H₂O₂ solution containing 0.5 mol dm⁻³ NaOH.

(2) 廃触媒からの過炭酸による金属溶出

V と W が担持されたチタン酸化物脱硝触媒からのペルオキシ化合物（過炭酸ナトリウム Na₂CO₃ · H₂O₂）による金属溶出について検討した。過炭酸ナトリウムは安価であり、過酸化水素と異なり固体かつ非劇物の試薬であることから、易取扱性の点で産業利用上のメリットがある。過炭酸の溶出効果を比較するために、炭酸ナトリウム水溶液と過酸化水素についてもそれぞれ溶出率を求めた。その結果、Fig. 3 に示したように炭酸ナトリウム水溶液及び過酸化水素それぞれ単体で用いた場合と比較して、過炭酸ナトリウム水溶液は V と W を効率的に溶出できることが判明した。

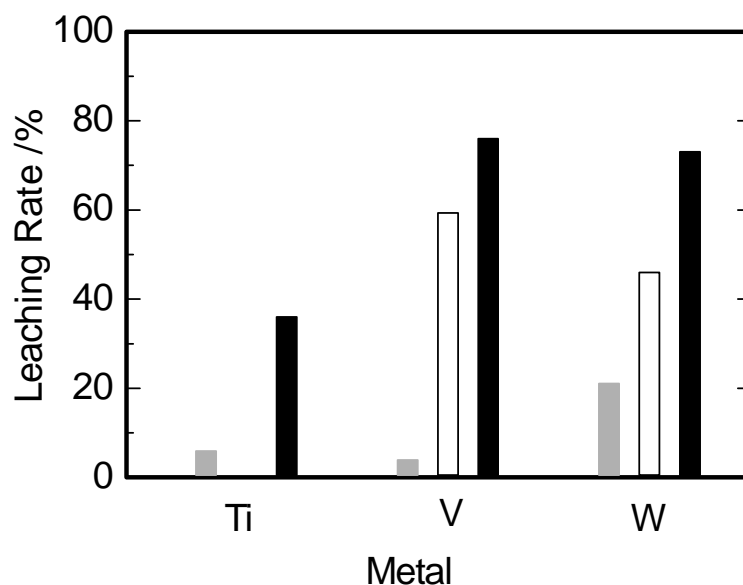


Fig. 3 Leaching rates of metals in a denitration catalyst using 1.1 mol kg⁻¹ sodium carbonate (gray solid), 1.5 mol kg⁻¹ H₂O₂ (white hollow), and 1.0 mol kg⁻¹ sodium percarbonate (black solid) solutions.

Leaching conditions: leaching temperature 70 °C; leaching time 2 h.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomoki Yabutani, Takamasa Nakamura, Toshio Takayanagi, Yohei Yamada	4. 巻 32
2. 論文標題 Effect of leaching conditions on the elution of metals from denitration catalyst wastes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Modern Physics B	6. 最初と最後の頁 1840062 ~ 1840062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S0217979218400623	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoki Yabutani, Shingo Kishibe, Miki Kamimura, Kosuke Nozoe, Yohei Yamada, Toshio Takayanagi	4. 巻 34
2. 論文標題 Copper Speciation for Natural Water by On-site Sample Treatment/Solid-phase Extraction/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 725 ~ 728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.18SBP08	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山田洋平
2. 発表標題 過酸化水素を溶離液とした水酸化ランタン共沈殿からの金属回収 / タンパク質結晶の鋳型材料への応用
3. 学会等名 第11回中四国若手CE合宿 2017年8月 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田洋平・高柳俊夫・村井 啓一郎・藪谷智規
2. 発表標題 水酸化ランタン固相と過酸化水素溶離系における抽出金属イオン種の選択性評価
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ランタン共沈 過酸化水素を利用したバナジウム、モリブデン、タングステン選択分離法の開発
2. 発表標題 藪谷智規・山田洋平
3. 学会等名 日本海水学会 第6回海水・生活・化学連携シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 洋平・高柳 俊夫・藪谷 智規
2. 発表標題 水酸化ランタンへのMo(VI), V(V), W(VI)の吸着挙動とH ₂ O ₂ による溶離挙動の解析
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藪谷 智規
2. 発表標題 オンサイト試料処理/固相抽出/誘導結合プラズマ質量分析法による 天然水中の銅のスペシエーション法の開発
3. 学会等名 第6回メタロミクス研究フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoki Yabutani, Takamasa Nakamura, Yohei Yamada
2. 発表標題 Utilization of peroxocompounds for selective separation of vanadium, molybdenum and tungsten
3. 学会等名 8th International Conference on Advanced Materials Development and Performance (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田洋平, 椋田千景, 村井啓一郎, 高柳俊夫, 藪谷智規
2. 発表標題 過酸化水素添加時の水酸化ランタン担体からのMo(), V(), W()の溶離挙動
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田 洋平 ・ 椋田 千景 ・ 村井 啓一郎 ・ 高柳 俊夫 ・ 藪谷 智規
2. 発表標題 過酸化水素を溶出液とする水酸化ランタン共沈殿からのオキソ酸金属イオンの回収
3. 学会等名 日本分析化学会 第65年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 藪谷智規 ・ 山田洋平
2. 発表標題 過酸化水素を利用した低環境負荷的希少元素リサイクル法の開発
3. 学会等名 第3回海水・生活・化学連携シンポジウム
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	山田 洋平 (Yamada Yohei) (70706936)	阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・講師 (56101)	