

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870473

研究課題名(和文) 過酸化水素・オゾンの非残留性に着目した金属の高度分離・回収・精製法の創成

研究課題名(英文) Development of a separation method of metals by using peroxy compounds as non-residual reagent

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：過酸化水素・オゾンの非残留性に着目した金属の高度分離・回収・精製法に関する研究を実施した。共沈法は金属の分離、濃縮に利用される方法である。申請者は微量成分を濃縮した共沈担体に溶離液に過酸化水素を適用した。その結果、ランタン水酸化物共沈殿から共沈担体が溶出させることなくモリブデン、タングステンなどが溶出可能であった。また、ペルオキシ化合物の一種である過酢酸を利用した鉄鋼試料の溶解についても実施し、鉄鋼試料の効果的な溶解が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen peroxide (H₂O₂) can be recognized as an environmental-friendly reagent because it is a simply structural reagent consisting of only hydrogen and oxygen atoms and easily decomposed to H₂O and O₂.

We investigated elution behavior of metal ions from solid states from lanthanum(La) coprecipitant by H₂O₂. As a result, Se(IV), Sb(III), Mo(VI), and W(VI) were eluted by H₂O₂ without dissolving La coprecipitant. Additionally, leaching behavior of metallic species from steel samples in peracetic acid was investigated. We compared the leaching efficiency between peracetic acid and acetic acid to estimate the role of peroxy functional group for the leaching. As a result, peracetic acid enhanced the leaching ability of metallic species from the high speed steel and the alloy steel samples. MoO₃, Mo, Mo₂C, W, WO₃, VC, MnO₂ were effectively leached by peracetic acid. While, the stainless steel had a high resistance against corrosion by peracetic acid.

研究分野：分析化学

キーワード：レアメタル ペルオキシ化合物 過酸化水素 共沈 金属分離 リサイクル

1. 研究開始当初の背景

現代社会において、金属は欠かすことの出ない資源である。また、人間を含め生物の生命・健康の維持に鉄・亜鉛など必須(微量)金属は不可欠である。金属の分離・回収法は、機器分析の前処理、濃縮操作に利用されており、また、資源工学的には金属のリサイクルに非常に重要である。

過酸化水素(H_2O_2)は、酸化還元剤、漂白剤、殺菌剤などとして汎用されており、工業的にも非常に安価である。オゾン(O_3)は酸化性気体であり、有機合成、殺菌剤、漂白剤などに利用され、無声放電などで簡単に発生可能である。 H_2O_2 および O_3 とも易分解性であり、分解すれば、酸素(水)以外の生成物を発生しない。この低残留性は分析化学・資源リサイクルの観点からは非常に有用な特長である。

2. 研究の目的

H_2O_2 は周期表内4族、5族、6族元素に対して親和性が高く、(すなわちペルオキシ錯体との高安定性)この錯形成・酸化還元反応を利用した金属分離が可能であるものと考えた。分析化学的には、溶離液中には選択的分離された金属イオンが無電解質水系に存在するのみであることから、機器分析におけるマトリックス干渉の軽減に向けた前処理法としても利用することが出来る。すなわち、環境・臨床試料などの高精度質量・分光分析において、測定の感度・精度の劣化を与える妨害成分の低減に極めて有効である。実用的一例を挙げると、Cd同位体質量分析で問題となるMoの選択的除去への応用も可能である。また、V、Mo、Wは国家備蓄対象9鉱種に含まれており、有用金属資源として日本国の元素戦略上、リサイクル技術の開発は急務である。使用済み金属材料からの金属再回収に関しては精製技術の未発達により用途先は限定されている。低価格品への再利用は、回収コストを賄いきれないため、リサイクルへの大きな障害となっている。この打開策としては、再回収時のコスト低減と再回収品の精製度の向上による高付加価値化が不可欠である。金属の精製回収には試料の溶解が必要であるが、試料溶解には一般的に硝酸、塩酸、硫酸などが用いられることが多い。ただ、いずれも劇物であり、その使用には法令に準じた慎重な取り扱いが求められる。さらに、水圏環境の富栄養化の問題から、硝酸など窒素を含む溶媒の大量使用は瀬戸内海法など環境保護に関する法令によって総量規制されている。 H_2O_2 ・ O_3 など易分解かつ低残留性試薬であるペルオキシ化合物を利用することは回収金属の単離・精製過程の省工程化に有効である。さらに、金属の溶解・精製に使用される硝酸・アンモニアに含まれる窒素は、排水において総量規制対象となっており、 H_2O_2 ・ O_3 は窒素を含まない(非窒素性)点も長所にあげられる。

そこで、本研究では多種金属を吸着した共沈固相に対して H_2O_2 、 O_3 を含有する水を溶離液とした場合の溶離挙動を調査した。また、ペルオキシ化合物で有り、非窒素、非毒劇試薬でもある過酢酸の金属試料溶解挙動についても調査した。金属回収実験の対象としては大量に生産使用されている鉄鋼試料とした。

3. 研究の方法

本研究では、多くの金属イオンを固相に吸着させた後に H_2O_2 、 O_3 などのペルオキシ化合物を溶離剤として添加した際の溶出挙動を、誘導結合プラズマ質量分析装置、発光分析装置装置などの金属の多元素同時分析可能な装置で解析した。ここでは、V、Mo、Wの回収に有効とされるLaを共沈担体元素として実験した。

さらに、鉄鋼試料に過酢酸を添加した際の金属成分の溶出挙動について調査した。

4. 研究成果

今回は、ランタン(La)水酸化物を担体とする共沈法により、各種対象金属(V、Mo、W、Sb、Seなど)を共沈させた。La水酸化物沈殿を回収後、溶離液として H_2O_2 を添加した。その際の沈殿からの金属溶出挙動を調査した。この場合には、Sb(III)、Se(IV)、W(IV)の回収率が50%を超えた。一方、共沈担体であるLaは過酸化水素相へはほとんど溶出されなかった。水酸化物共沈法で一般的に用いられる強酸による水酸化物沈殿の溶解による金属溶出メカニズムではなく、過酸化水素との錯形成もしくは酸化・還元作用に基づく溶出、あるいはLa水酸化物の構造変化が溶出をもたらしたと推測される。

鉄鋼試料は性能向上のため非鉄金属成分の添加が行われている。硬度や摩耗性向上にはMoやWが用いられることが多いがそのリサイクルは鉄鋼試料への再利用にとどまっている。鉄鋼試料からの効果的な溶解については、資源リサイクルの観点からも興味深い。

まず、鉄鋼に含まれる金属成分のモデル試薬からの過酢酸と酢酸での溶出率の比較を行った。その結果を表1に示す。FeやMn単体など鉄鋼主成分については酢酸でも溶解可能であるが、MoやW化合物については酢酸のみではほとんど溶解できない。一方、過酢酸では強い溶出促進効果が確認出来た。高速度鋼からの金属溶出では、過酢酸濃度の上昇に伴い各金属の溶出率は増加した。酢酸のみでは、溶出率がV:7.9、Mo:39.3、W:36.6、Cr:43.1、Mn:68.2、Co:81.5、Fe:77.9%であるが、 0.6 mol dm^{-3} の過酢酸を含む場合ではV:20.6、Mo:80.8、W:71.6、Cr:68.7、Mn:94.0、Co:99.0、Fe:97.8%となった。一方、ステンレス鋼はほとんど溶解しなかった。これはクロムメッキ層の高い耐酸性によるものと思われる。

さらに、鉄鋼試料からレアメタル成分を分

離する条件について検討した。過酢酸溶解液はFe, Niなどを高濃度に含む。これらの主成分と対象のレアメタル成分を一斉分離する方法として、試料中に含まれる鉄を利用した共沈分離法を適用した。本方法は、溶液にアルカリを添加するのみのきわめて簡易な方法である。鉄鋼を構成する主成分のFe, Co, Mnなどは難溶性の水酸化物を形成しやすく、一方Mo, Wは塩基性域ではオキソアニオンを形成し水溶性が高くなる。この現象を利用することで一斉分離が可能となるものと着想した。

過酢酸溶解液に水酸化ナトリウムを添加し、過して沈殿相と溶液相を分離した。それぞれの相について誘導結合プラズマ質量分析法による元素分析を行った。その結果、Fe, Cr, Co, Mnなどが沈殿相に98%を超える移行率を示した。一方、V, Mo, Wは溶液相に90%以上の定量的な残存を示した。外部から特に共沈担体を加えることなく、容易にV, Mo, Wなどを分離できる方法としての可能性を示した。

表 1 鉄鋼中の金属成分のモデル試薬の溶解試験

化合物	溶出率 (%)	
	過酢酸 ^{a)}	酢酸 ^{b)}
Mo	99.8	0.9
MoO ₃	99.6	4.6
Mo ₂ C	99.9	1.6
V	1.0	0.9
V ₂ O ₅	8.1	6.7
VC	27.9	13.5
W	60.3	0.1
WO ₃	13.1	0.1
WC	0.5	0.1
Cr	<0.1	<0.1
Cr ₃ C ₂	<0.1	<0.1
Cr ₂ O ₃	0.1	0.1
Co	69.5	66.0
Co ₂ O ₃	4.3	0.5
Fe	99.4	98.4
Fe ₂ O ₃	<0.1	<0.1
Mn	83.4	99.6
MnO ₂	99.4	6.0

溶出液：a)0.6 mol dm⁻³の過酢酸を含有する 7.9 mol dm⁻³酢酸, b)7.9 mol dm⁻³酢酸

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. T. Yabutani, T. Nakamura, T. Takayanagi
Leaching of metals from steel samples in peracetic acid, *Mod. Phys. Lett. B*, **29(6&7)**, 1540038 (5 pages) (2015). 査読有,
DOI: 10.1142/S0217984915400382
2. T. Yabutani, G. I. N. Waterhouse, D.

Sun-Waterhouse, J. B. Metson, A. Iinuma, L. T. X. Thuy, Y. Yamada, T. Takayanagi, J. Motonaka, Facile synthesis of platinum nanoparticle-containing porous carbons, and their application to amperometric glucose biosensing, *Microchim. Acta*, **181**, 1871-1878, (2015), 査読有,
DOI: 10.1007/s00604-014-1270-1

3. T. Yabutani, Y. Inoi, A. Kimura, Y. Yamada, and T. Takayanagi, Speciation of Chromium(VI) and Selenium(IV and VI) by High-Performance Liquid Chromatography - Fluorometric Detection Using 2,3-Diaminonaphthalene as a Single Derivatizing Reagent, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1402-1406 (2014). 査読有,
DOI: 10.1246/bcsj.20140109

〔学会発表〕(計 10 件)

T. Yabutani, Selective separation of rare metals from fly ash by iminodiacetic acid chelating resin as adsorbent and hydrogen peroxide as eluent ICFMM-2015, 28-29 Dec. 2015, Aurangabad, India

藪谷 智規, 過酢酸を用いる鉄鋼からの金属溶出, 日本海水学会 海水・生活・化学連携シンポジウム, 2015年10月23日, 石巻専修大学(宮城県・石巻市)

藪谷 智規, 低残留性試薬としてのペルオキシ化合物を利用したレアメタル回収, 「レアメタル戦略グリーンテクノロジー創出への学際的教育研究拠点の形成」第2回公開シンポジウム, 2014年12月6日, 高知大学, (高知県・高知市)

小西雅志, 藪谷智規, 高柳俊夫, セルロース上へのMo(VI), W(VI), V(V)を含む多種金属イオンの吸着挙動
日本分析化学会第63年会 2014年9月17-19日, 広島大学(広島県・東広島市)

藪谷智規, 金属を含む化学種の分離・分析法の高度化, 第32回九州分析化学若手の会夏季セミナー 2014年7月25~26日, かんぼの宿北九州(福岡県・北九州市)

T. Yabutani, T. Nakamura and T. Takayanagi, Leaching of metals from steel samples by peracetic acid, Seventh International Conference on Advanced Materials Development and Performance, 19-21 July, 2014, Busan, Korea

藪谷智規, 小西雅志, 椋田千景, 隅 英彦, 中村崇聖, 高柳俊夫, 金属分離・回収に向けたペルオキシ化合物の利用,

第 74 回分析化学討論会，2014 年 5 月 24-25 日、日本大学（福島県・郡山市）

小西 雅志, 隅 英彦, 明槻 伸介, 藪谷 智規, 高柳 俊夫, 過酸化水素を溶離液とするイミノ二酢酸型キレート樹脂からの V, Mo, W の回収, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013 年 10 月 21-23 日、タワーホール船堀（東京都）

小西 雅志, 隅 英彦, 明槻 伸介, 藪谷 智規, 高柳 俊夫, Recovery of V, Mo and W on iminodiacetate chelating resin by hydrogen peroxide as eluant, 第 19 回中国四国支部分析化学若手セミナー, 2013 年 8 月 31-9 月 1 日, 国立淡路青少年交流の家（兵庫県・南あわじ市）

T. Yabutani, C. Mukuta, M. Konishi, Y. Yamada and T. Takayanagi
Selective Separation of Oxoanion-Forming Elements Adsorbed on Solid States by Using Hydrogen Peroxide as Eluent, ASIANALYSIS XII The Twelfth Asian Conference on Analytical Sciences, Fukuoka, 22-24 Aug. 2013, Fukuoka, Japan

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

藪谷 智規 (TOMOKI YABUTANI)
愛媛大学・社会連携推進機構 紙産業イノベーションセンター・教授
研究者番号：80335786