

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26740041

研究課題名(和文)多成分系ガラスにおけるアルカリ金属-レアメタル複合濃縮相の生成メカニズムの解明

研究課題名(英文)Phase separation of alkaline metal-rare metal condensed materials from multi-component glass

研究代表者

岡田 敬志 (Okada, Takashi)

福井大学・学術研究院工学系部門・講師

研究者番号：30641625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：還元溶融プロセスは、スラグ相から重金属 - 貴金属の合金相を分離する手法であり、使用済み製品中の有用金属を回収するための有用な分離技術でもある。しかし、レアメタルのうち、卑な金属(希土類元素、遷移金属)はスラグ相に残留するため、現時点では回収が困難である。これを解決する手段として、還元溶融においてアルカリ金属化合物の濃縮相が生成する現象に着目し、ここにレアメタルを移行させるプロセスを検討した。本研究では、この現象のメカニズム解明を目的として、重金属酸化物を含んだ多成分系シリケートガラスからのアルカリ金属化合物生成挙動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Reduction-melting can separate heavy metals and precious metals from slag phase, and this process is useful for metal recovery from end-of-life products. However, less noble metals such as rare earth element and transition metals cannot be separated from the slag phase. For separation of these less noble metals, we focused on enrichment of alkaline metal compounds during the reduction-melting. If the less noble metals transfer to the condensed materials of alkaline metals, they are separated from the slag phase. In this study, multi-component heavy metal silicate glass was heat treated under a reductive atmosphere to mechanistically investigate the behavior of alkaline metal enrichment.

研究分野：環境学

キーワード：リサイクル化学

1. 研究開始当初の背景

持続的に金属資源を循環利用していくためには、使用済み廃製品に含まれる金属をより効率的にリサイクルする技術が求められる。従来の金属抽出技術のうち、代表的なものの一つが鉛精錬で用いられている還元溶融法である。これは一酸化炭素を含む還元雰囲気下で鉛鉱石を加熱溶融するものであり、それによって鉱石中酸化鉛を金属鉛に還元し、スラグ相から分離することができる。このプロセスに貴金属を含む廃棄物原料を投入すると、金属鉛に貴金属を吸収させることができる。つまり、還元溶融法は貴金属回収においても有用な技術である。しかし、レアメタルの中の卑な金属（希土類元素、遷移金属など）については、その酸化物を一酸化炭素で還元することはできない。その結果、未回収のまま、スラグ相に残留してしまう。これを解決する手段として、還元溶融プロセスにおいてアルカリ金属化合物のマクロな濃縮相が分離する現象に着目した。この濃縮相にスラグ相中の卑な金属を移行させることができれば、これまで困難であったレアメタルの分離が可能となる（図1）。現在、その手法は確立していない。



図1 熱処理におけるレアメタルの分離

2. 研究の目的

本研究の目的は、重金属・レアメタル・アルカリ金属を含む多成分系シリケートガラスにおいて、アルカリ金属化合物の濃縮相が形成する機構およびレアメタルの分配挙動を解明することである。

アルカリ金属化合物の濃縮現象は、ガラス中に含まれるアルカリ金属や重金属酸化物の種類に左右される可能性がある。そして、一酸化炭素による重金属酸化物の還元反応の進行度も、濃縮現象に対して影響を及ぼしうる。なぜなら、ガラス中重金属酸化物が金属に還元されてガラス相から分離されると、それに伴ってガラス構造が変化し、これがアルカリ金属の移動度に影響を及ぼしうるからである。アルカリ金属-レアメタル相の分離プロセスを確立するためには、これらの現象を明らかにする必要がある。

本研究では、上記メカニズムを調べるとともにレアメタルの分離効率も評価した。

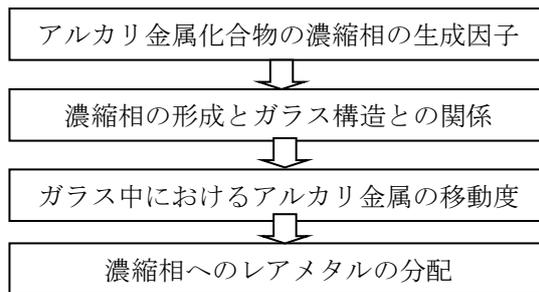


図2 研究の構成

3. 研究の方法

(1) アルカリ金属化合物の濃縮相形成に関わる因子の解明

アルカリ金属化合物濃縮相形成に関わる因子として、ガラスに含まれるアルカリ金属の種類、重金属酸化物の種類に着目し、これらの因子が及ぼす濃縮相生成挙動への影響を調べた。

アルカリ金属種の影響を調べるため、 $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ 系ガラス、 $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ 系ガラスを用いて熱処理実験を行った。一酸化炭素雰囲気において、それぞれのガラスを 1000°C 、1時間加熱した。その後、温度を 700°C に下げ、熔融物を2時間保持した。得られた産物（以下、熱処理産物という）の表面を走査電子顕微鏡で観察するとともに、エネルギー分散型蛍光X線分析によって表面の元素組成を調べた。

次に、重金属酸化物種の影響を調べるため、 $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ 系ガラス、 $\text{Na}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 系ガラス、 $\text{Na}_2\text{O-CuO-SiO}_2$ 系ガラスを用いて、上記と同様の実験を行った。

(2) ガラス構造が及ぼす濃縮相形成への影響の解明

$\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ 系ガラスを 1000°C で還元溶融し、そのときの溶融時間を変化させた。これによって、ガラス中重金属酸化物の還元反応が進行するのに伴ってガラス構造がどのように変化するかを調べた。まず、マクロな構造情報を得るため、処理後のガラス（以下、ガラス産物と呼び、熱処理産物と区別する）を水処理し、その耐水性を評価した。具体的には、ICP発光分光分析によって水処理液中ケイ素の濃度を測定し、それによって求まるケイ素溶出量を評価指標とした。同じガラス産物をX線光電子分光法（XPS）で分析し、還元反応の進行度によってガラス中 Si, 0 の電子密度がどのように変化するかを調べた。さらにガラス産物をラマン分光法によって分析し、還元反応の進行度によるガラス中 Si, 0 の結合状態への影響を調べた。

次に 1000°C による溶融行程に 700°C による2時間の焼きなまし工程を加えて、還元雰囲気下での $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ 系ガラスの加熱を行

った（上記と同様、熔融行程における時間を変化させた）。これによって得られた熱処理産物の表面を電子顕微鏡で観察した。そして、エネルギー分散型蛍光X線分析によって、産物表面の元素組成を調べた。また、X線回折法によって熱処理産物に含まれる結晶種を同定し、回折ピークの半値幅から結晶の歪みを調べた。

(3) ガラス中におけるアルカリ金属の移動度の追跡

ガラスの構造が変化すれば、ガラス中におけるアルカリ金属の移動度も変化しうる。これがアルカリ金属化合物濃縮相の生成量に影響を及ぼすものと推察される。そこで、上記の熱処理産物を水処理し、それによるナトリウムの溶出量を調べた。この溶出量が多いほど、アルカリ金属化合物（ナトリウム化合物）濃縮相の生成量が多くなったと判断する。熔融行程における時間が異なる、熱処理産物それぞれに対して、このような評価を行った。それにより、ガラス中重金属酸化物の還元反応が進行することによって、ナトリウムの移動度がどのように変化するかを検討した。

(4) アルカリ金属酸化物の濃縮相へのレアメタルの分配挙動と抽出効率の評価

本研究では、アルカリ金属化合物の濃縮現象に着目している。同じアルカリ金属であるセシウムもレアメタルとして分類されており、研究を進める過程でセシウムの濃縮現象も重要と考えた。そこで、セシウムを含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを用いた熱処理実験を行い、セシウムの分配挙動を調べた。還元雰囲気下での加熱（ 1000°C 、1時間の熔融工程と、 700°C 、2時間の焼きなまし工程を組み合わせたもの）を行い、得られた熱処理産物を水処理した。得られた液中セシウムの濃度を原子吸光度計で測定した。これによって求めたセシウムの溶出量を指標とし、アルカリ金属化合物濃縮相へ分配されたセシウムの量を評価した。また、ネオジウムやランタンを含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスに対して同様の熱処理実験を行い、熱処理産物を1M塩酸で処理した。得られた液中ネオジウム、ランタンの濃度をICP発光分光分析によって求め、ネオジウムやランタンの抽出効率を評価した。

4. 研究成果

(1) アルカリ金属化合物の濃縮相形成に関わる因子の解明

まず、ガラス中アルカリ金属酸化物の種類が及ぼす濃縮相形成挙動への影響について述べる。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスを熱処理し、得られた産物表面の組成を調べたところ、次のとおり、表面におけるナトリウムの濃縮を確認した。熱処理前のガラス表面におけるナトリウムとケイ素の質量比(Na/Si比)が0.29

であったのに対し、熱処理後の産物表面におけるNa/Si比は6.1であった。一方、 $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの熱処理において、産物表面におけるカリウムの濃縮を観察することはできなかった。

次にガラス中重金属酸化物の種類を検討した結果を述べる(図3)。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスと同様、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの熱処理においても、産物表面でのナトリウム濃縮が観察された（同時に銅の濃縮も生じていた(図4)）。表面においてケイ素は検出されなかったことから、より高濃度にナトリウムが濃縮されたものとみなすことができる。一方、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスを熱処理した場合、他の二種類の重金属含有ガラスと比べて、ナトリウムの濃縮レベルが低かった。熱処理後の産物表面においてナトリウムの濃縮箇所が存在していたが、そのNa/Si比は1.8であった。これは $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス処理におけるNa/Si比(6.1)と比べて小さかった。

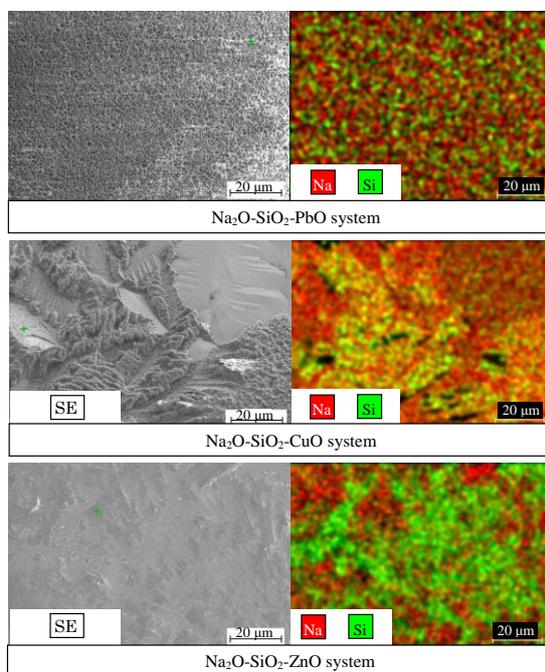


図3 熱処理産物表面の二次電子像および元素マッピング像

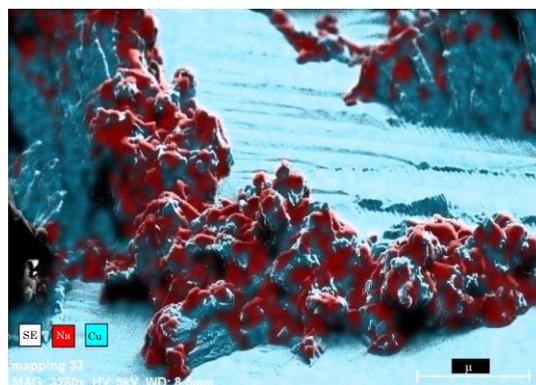


図4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの熱処理産物表面の元素マッピング像

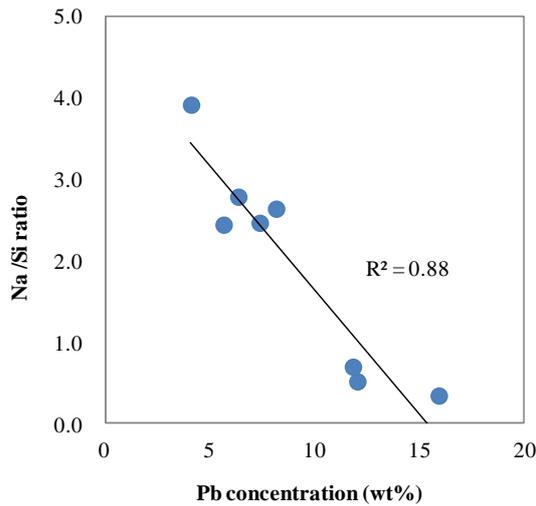


図5 熱処理産物表面における Na/Si 比と鉛含有量の関係 (Na_2O - PbO - SiO_2 系ガラス)

また、 Na_2O - PbO - SiO_2 系ガラスの熱処理産物の表面を詳細に分析すると、鉛濃度の減少に伴って Na/Si 比が増加する傾向が見られた (図5)。これは一酸化炭素によるガラス中 PbO の還元除去率と、アルカリ金属化合物の濃縮現象との関連を示唆するものである。

(2) ガラス構造が及ぼす濃縮相形成への影響の解明

まず Na_2O - PbO - SiO_2 系ガラスの還元熔融におけるガラス中 PbO 含有量の経時変化を調べた。熔融開始から 60 分にかけて含有量が急激に減少し、その後、緩やかな減少傾向に転じることを確認した。よって、熔融時間 60 分以降、ガラス組成の大幅な変化は生じないものとみなす。

図6にガラス産物のラマンスペクトルを示す。上述したとおり、熔融時間が60分以降、ガラス組成の大きな変化はない。その一方、熔融時間が60分と120分で、スペクトルの形状が異なっていた。これはガラス構造の違いを示唆するものである。特に熔融時間60分のガラス産物については、スペクトル中にブロードなピークが観察された。これは構造的な歪みが存在したためと推察される。XPSによってガラス産物中 Si, O の化学状態を調べたところ、同じく熔融時間60分と120分のガラスではスペクトル形状が異なっていた。熔融時間60分において、O1sのシグナルのピーク幅が大きいことも確認しており、上述したラマン分光分析の結果とも一致する。これらガラス産物を詳細に分析すると、ガラス表面に存在する炭素の化学状態が異なることを確認した (図7)。ガラス表面の構造を議論するうえで、このような炭素の状態も重要な因子であると考えている。水処理試験によってガラス産物の耐水性を評価したところ、熔融時間60分と比べて、120分の熔融で得られた産物の方が高い耐水性を有していた。

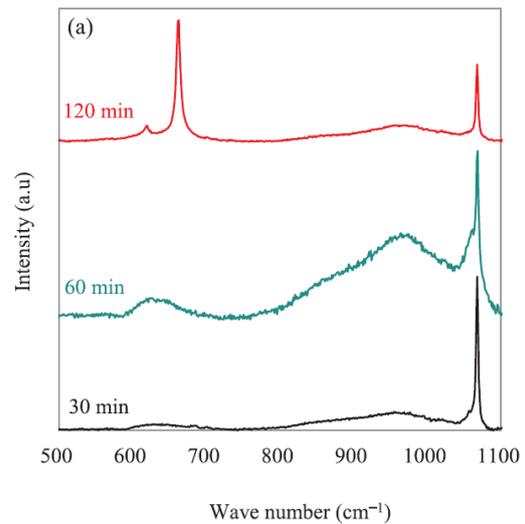


図6 ガラス産物のラマンスペクトル

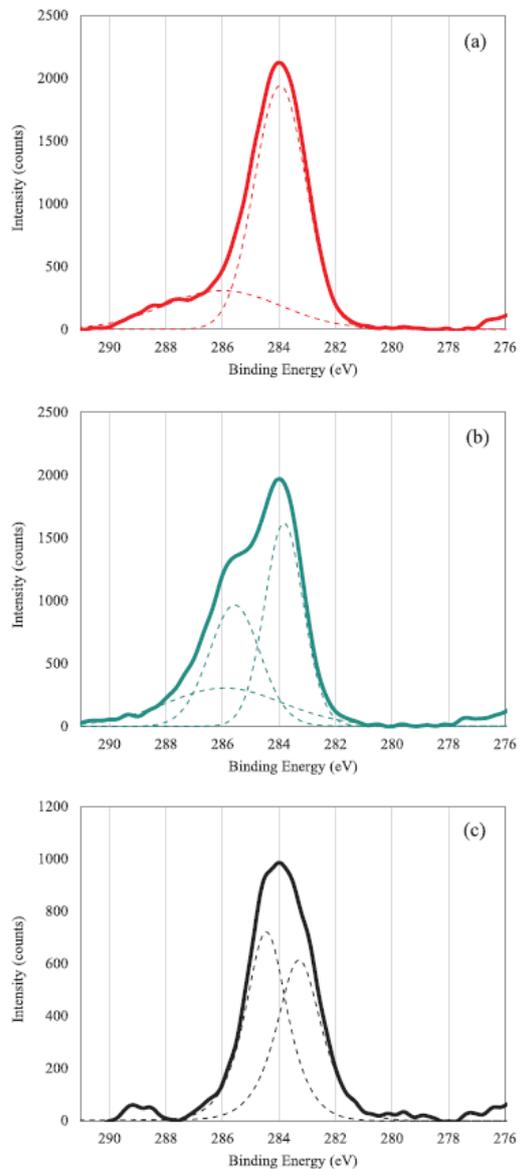


図7 ガラス産物の XPS スペクトル (C1s)

溶融温度が 60 分、120 分と異なる条件で熱処理産物を得たところ、前者においては産物表面でナトリウム濃縮が生じたが、後者において濃縮現象は観察されなかった。上述したように、溶融時間 120 分のガラス産物はより高い耐水性を有していた。これはガラスのネットワーク構造がより強固なものになっていることを意味する。そのため、ガラス融液中におけるナトリウムの移動度が低下し、その結果、表面における濃縮が進行しなかったためと推察される。

(3) ガラス中におけるアルカリ金属の移動度の追跡

図 8 に熱処理産物からのナトリウム溶出量と溶融時間との関係を示す。時間経過とともにナトリウム溶出量が増減を繰り返した。PbO はガラスを安定化させる効果を有するため、これが除去されることでガラス相からのナトリウム分離が促進される（時間 30 分から 45 分）。一方で、PbO は非架橋酸素としてガラスのネットワーク構造を壊す役割も有する。そのため、ガラスから PbO が除去されるとネットワーク構造が強化される。その結果、ナトリウムの移動度が低下し、ガラスからの分離が抑制される（時間 45 分から 90 分）。特に時間 60 分から 90 分にかけてナトリウム溶出量が急激に低下していることから、この間にガラスネットワークの強化に向けた大きな構造変化が生じたと言える。溶融時間 90 分以降、ナトリウム溶出量は再び増加に転じ、時間 180 分では最もナトリウム溶出量が高かった。このことから、上記で述べた PbO 除去による構造変化の後、ガラス融液が再び一酸化炭素と反応し、ネットワーク構造が変化したものと推察される。

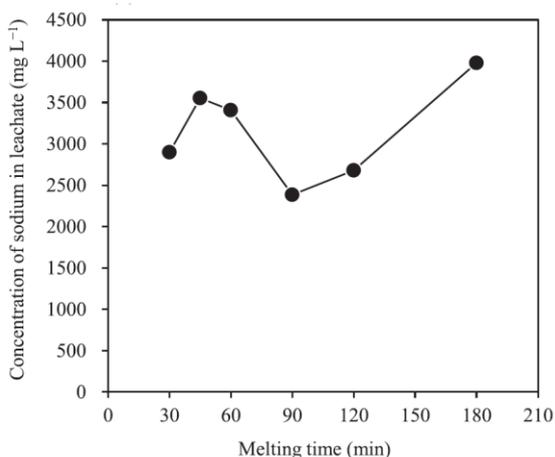


図 8 熱処理産物からのナトリウム溶出量

(4) アルカリ金属酸化物の濃縮相へのレアメタルの分配挙動と抽出効率の評価

含セシウム $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスの熱処理産物からのセシウム溶出率について述べる（セシウム溶出率：ガラス試料中

セシウムの量に対する、水へのセシウム溶出量の割合）。ここでアルカリ金属化合物濃縮相に移行したセシウムが水に溶解したものと仮定する。これに基づき、セシウム溶出率を濃縮相に分配されたセシウムの割合と考える。結果より、熱処理産物からのセシウム溶出率は 4.9%であった。これがアルカリ金属化合物の濃縮相に分配されるセシウムの割合と推定される。今回の実験は、アルミナ坩堝内でガラスを加熱するもので、濃縮現象が起こる気液界面の面積が限られている。そのため、このような低い分配率となった。ガラス融液を滴下することで産物を粒子化し、気相との接触面積を大きくするとアルカリ金属化合物を効率的に濃縮することができる。この粒子化を行った結果、セシウムの 70-90% が水に溶出することも確認した。また、レアメタルであるモリブデンを含むガラスを処理した場合、同じく粒子産物中モリブデンの 41-65% が水に溶出するという知見も得た。ネオジウムやランタンを含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの熱処理産物を 1M 塩酸で処理した結果、ランタンの 93%、ネオジウムの 99% が抽出されることがわかった。

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 3 件）

(1) Zhanglian Xu, Takashi Okada, Susumu Yonezawa: Cesium extraction from simulated high-level vitrified wastes, Progress in Nuclear Energy 108, pp.34-42 (2018) 査読有

(2) Takashi Okada, Fumihiro Nishimura, Zhanglian Xu, Susumu Yonezawa: Comparison of lead removal behaviors and generation of water-soluble sodium compounds in molten lead-glass under reductive atmosphere, Results in Physics 9, pp. 1282-1290 (2018) 査読有

(3) Takashi Okada, Fumihiro Nishimura, Susumu Yonezawa: Sodium enrichment on glass surface during heating of heavy-metal-containing glasses under a reductive atmosphere, Results in Physics 5C, pp. 264-272 (2015) 査読有

〔学会発表〕（計 5 件）

(1) Takashi Okada, Fumihiro Nishimura, Zhanglian Xu, Susumu Yonezawa: Recycling of cathode ray tube funnel glass by heat-treatment and leaching processes, Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate change [CD-ROM] (2016)

(2) 岡田敬志, 許章煉, 米沢晋: 希少金属の選択的相分離技術を用いたリサイクルプロセス、JST・イノベーション・ジャパン、2016

(3) 岡田敬志: 溶融・分相技術を用いた希少金属のリサイクル、産学連携オフィス企画展、2015

(4) 岡田敬志, 米沢晋, 高島正之: 溶融・分相技術を用いた希少金属のリサイクル、JST・新技術説明会、2015

(5) 岡田敬志: 溶融・分相技術を用いた希少金属のリサイクル、JST・イノベーションジャパン見本市、2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 敬志 (OKADA TAKASHI)
福井大学・学術研究院工学系部門・講師
研究者番号: 30641625

(2) 連携研究者

米沢 晋 (YONEZAWA SUSUMU)
福井大学・産学官連携本部・教授
研究者番号: 80242585

(3) 研究協力者

なし