

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: 2017-10-05 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	http://hdl.handle.net/2297/45434

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



学 位 論 文 要 旨

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

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

金沢大学大学院 自然科学研究科 物質科学専攻

澤井 光

平成 28 年 1 月

■ 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 indium content in the LSD, 90% of the entire copper content in the WFS, while the concentration of cesium-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.

1 : 緒言

1.1 : 本研究の背景と意義

本研究は、持続可能な社会の構築を目指して、低環境負荷の新規金属分離を核とした廃棄物の再資源化技術を提案するものである。キレート剤による湿式抽出（キレート洗浄）は、金属イオンとの化学的相互作用（キレート効果）に基づいて、常温・常圧・幅広い pH 条件という温和な条件の下で固体廃棄物に含まれる金属成分を分離可能であるため、低コスト・低環境負荷が求められる廃棄物処理に適している。具体的には、生分解性を含むアミノポリカルボン酸系キレート剤を3種類の固体廃棄物（製錬飛灰・鉍滓・汚染土壌）に適用することで金属抽出剤としての性能を評価し、それに基づいて廃棄物に含まれる有価金属や有害金属の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法の立脚に貢献するものと期待される。

1.2 : 本学位論文の構成

本学位請求論文では、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、持続可能な社会形成の一助となりうる金属分離技術としてキレート洗浄法に注目した。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）に対しては、電位差滴定を用いてインジウムイオンとの錯生成定数を決定し、金属抽出剤としての性能を評価した。廃棄物に対する検討として、レアメタルの一種であるインジウムを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た。また、鋳物廃砂と呼ばれる銅を含む廃棄物に、ボールミルを用いた湿式粉碎キレート洗浄を施し、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方法を検討した。対象を拡大させて、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にキレート洗浄を用い、土壌中セシウムの化学形態と洗浄の関係を調べるとともに効果的な洗浄条件の探索を行なった。

2 : 実験方法

2.1 : 試料・試薬

廃棄物試料には，鉛製錬ダスト（インジウム：2.6%，鉛：41%，亜鉛：5.7%），鋳物廃砂（銅：2.1%，鉛：0.84%，スズ：0.12%，亜鉛：3.0%）及びセシウム汚染土壌（模擬試料：35～45 mg-Cs/kg-soil，実試料：9600 Bq/kg）を用いた。

キレート剤には，エチレンジアミン四酢酸（EDTA），イミノジ酢酸（IDA），ニトリロ三酢酸（NTA），ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA），*trans*-1,2-ジアミノシクロ

ヘキサン四酢酸（CyDTA），および生分解性キレート剤である 3-ヒドロキシ-2,2'-イミノニコハク酸（HIDS），エチレンジアミンニコハク酸（EDDS），L-グルタミン酸-N,N-二酢酸（GLDA），メチルグリシン二酢酸（MGDA）を用いた（[Figure 1](#)）。

2.2 : 廃棄物のキレート洗浄

試料のキレート洗浄は，試料と 50 mM キレート剤水溶液を液固比 100 mL/g（鉛製錬ダスト）及び 10 mL/g（鋳物廃砂，セシウム汚染土壌）で混合し，25 °C で 24 h 振盪して行なった。キレート剤水溶液には，0.1 M Good's buffer，0.2 M 水酸化ナトリウム（鉛精錬ダスト，鋳物廃砂），0.3 M アンモニア（鋳物廃砂），50 mM 塩化アンモニウム（セシウム汚染土壌）を添加剤として用いた。洗浄後の固液分離は，遠心分離と吸引ろ過（メンブレンフィルター，粒子保持能 0.45 μm）により行い，抽出液中の金属濃度は ICP-AES および GF-AAS により定量した。放射性セシウム汚染土壌の応射能分析には γ 線スペクトロメータを用いた。

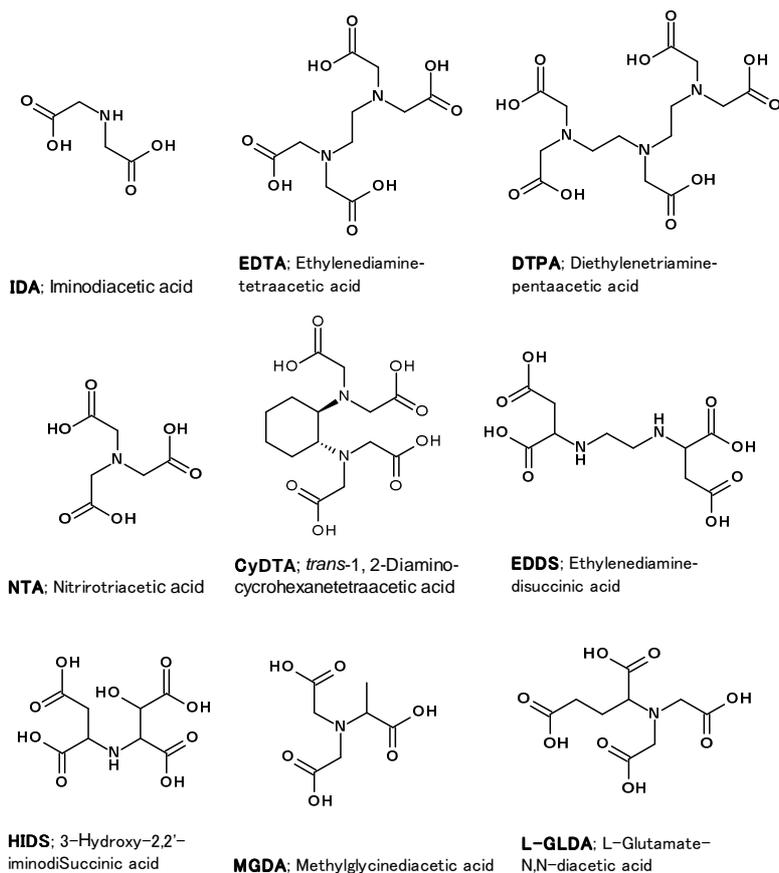


Figure 1: Chemical structure of chelate agents

3 : 結果及び考察

3・1 : 電位差滴定による生分解性キレート剤 In^{3+} の錯生成定数の測定

インジウムイオンとの錯生成定数が既に報告されている EDTA, EDDS における解析から, KOH を滴下する間隔 (滴定間隔) を 120 s, イオン強度調整剤を KNO_3 とすることで既報の再現が可能であった。最適条件のもとで HIDS, MGDA, EDDS に対するインジウムイオンとの錯生成定数を決定したところ, $InEDTA^- (24.93) > InEDDS^- (22.19) > InMGDA (19.90) > InGLDA^- (14.81) > InHIDS^- (13.09)$ なる値を得た (Table 1)。この順列は同じく 3 価のカチオンである Fe (III) に対しても同様であり, 解析結果は妥当と考えられる。以上より本法が, 生分解性キレート剤の錯生成定数の決定に利用できることが示された。

3・2 : 非鉄製錬ダストに含まれるインジウムの選択的回収

鉛製錬ダストにアルカリ性条件 (0.2 M NaOH) でキレート洗浄を適用したところ, 共存物質の鉛は定量的に除かれたが, インジウムは抽出されずに残渣に濃縮された。以上より, 鉛精錬ダスト 9.9968 g を 50 mM EDDS + 0.2 M NaOH から抽出液 1000 mL を 25 °C ; 5 h 洗浄することで, 鉛とインジウムを定量的に分離した。得られた残渣 1.775 g を酸抽出剤 (0.2 M HCl + 0.4 M H_2SO_4) 178 mL で 25 °C ; 24 h 抽出し, 得られた抽出液を pH5 に調整して水酸化インジウムの沈殿を回収した。このとき, 全画分のインジウム回収率は 96 % であり, 88 % は水酸化物沈殿に選択的に分画できた (Figure 2)。

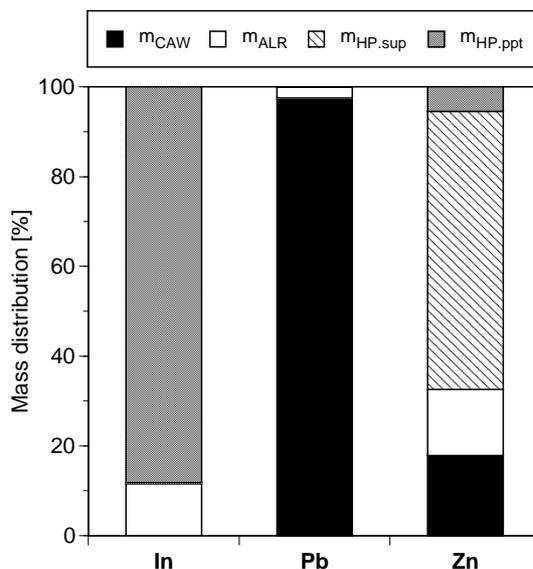


Figure 2: Mass distribution of the major metal components of the LSD during the sequential separation process. m_{CAW} (%), metal in the chelant-assisted washing eluate; m_{ALR} (%), metal in the acid-leaching residue; $m_{HP.sup}$ (%), metal in the hydroxide-precipitation supernatant; $m_{HP.ppt}$ (%), metal in the hydroxide precipitate.

Table 1 : Calculated overall stability constants of In³⁺-chelate

EDTA complex	In ³⁺	L ⁿ⁻	H ⁺	log $\beta \pm SD$	
				I = 0.1 M	I = 0.5 M
InLH ₂	1	2	1	NA	NA
InLH	1	1	1	27.46±0.04	NA
InL	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) ₂	1	-2	1	NA	NA
InL ₂	1	0	2	NA	NA
EDDS complex	In ³⁺	L ⁿ⁻	H ⁺	log $\beta \pm SD$	
				I = 0.1 M	I = 0.5 M
InLH ₂	1	2	1	28.26±0.08	NA
InLH	1	1	1	25.36±0.09	23.5±0.2
InL	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) ₂	1	-2	1	7.72±0.05	9.77±0.06
InL ₂	1	0	2	NA	NA
HIDS complex	In ³⁺	L ⁿ⁻	H ⁺	log $\beta \pm SD$	
				I = 0.1 M	I = 0.5 M
InLH ₂	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) ₂	1	-2	1	1.29±0.03	1.41±0.05
InL ₂	1	0	2	23.63±0.09	24.39±0.09
MGDA complex	In ³⁺	L ⁿ⁻	H ⁺	log $\beta \pm SD$	
				I = 0.1 M	I = 0.5 M
InLH ₂	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) ₂	1	-2	1	3.14±0.03	4.53±0.06
InL ₂	1	0	2	NA	NA
GLDA complex	In ³⁺	L ⁿ⁻	H ⁺	log $\beta \pm SD$	
				I = 0.1 M	I = 0.5 M
InLH ₂	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) ₂	1	-2	1	2.26±0.02	1.40±0.06
InL ₂	1	0	2	NA	NA

3・3 : 鋳物廃砂中重金属成分の洗浄除去と回収

鋳物廃砂中の金属成分は大粒子（銅）と微粒子（亜鉛，鉛）に分配しており，大粒子に存在する金属は，キレート洗浄において抽出平衡に達するまで時間を要した。抽出促進剤としてアンモニアを添加することで，銅の抽出速度は大きくなった。アンモニアが迅速に錯体を形成することで，銅の溶液への拡散を促進したためと考えられる。0.2 M NaOH, 0.3 M NH₃, 50 mM EDTA を含む抽出液で鋳物廃砂を 3 h ; 3 回繰り返し洗浄したところ，銅，鉛，スズ，亜鉛はそれぞれ>100, 81.2, 87.8, 55.3 %の除去された (Figure 3a)。洗浄後の鋳物廃砂における重金属の溶出量を評価したところ，日本の規制基準値を満足する結果が得られ，キレート洗浄によって鋳物廃砂を浄化可能であることが示された。また，pH 9, 0.3 M NH₃, 50 mM EDTA からなる抽出液 150 mL と鋳物廃砂 15 g, 8 mmφ のジルコニア製ボール 50 個をジルコニア製ミルポット内で混合して遊星ボールミルを用いて湿式粉碎抽出したところ，4 h 以内に 90 %以上の銅を鋳物廃砂から分離した。得られた銅 266 mg を含む抽出液 150 mL にアルミニウム板（陽極）とステンレス鋼板（陰極）を挿入し，電源装置から 196 mA/cm² ; 42 min 直流電流を印加して銅の電解精錬を試みたところ，241 mg の銅が溶液から取り除かれ (Figure 3b)，陰極からは銅 54 %からなる析出物を回収可能であった。

ステンレス鋼板（陰極）を挿入し，電源装置から 196 mA/cm² ; 42 min 直流電流を印加して銅の電解精錬を試みたところ，241 mg の銅が溶液から取り除かれ (Figure 3b)，陰極からは銅 54 %からなる析出物を回収可能であった。

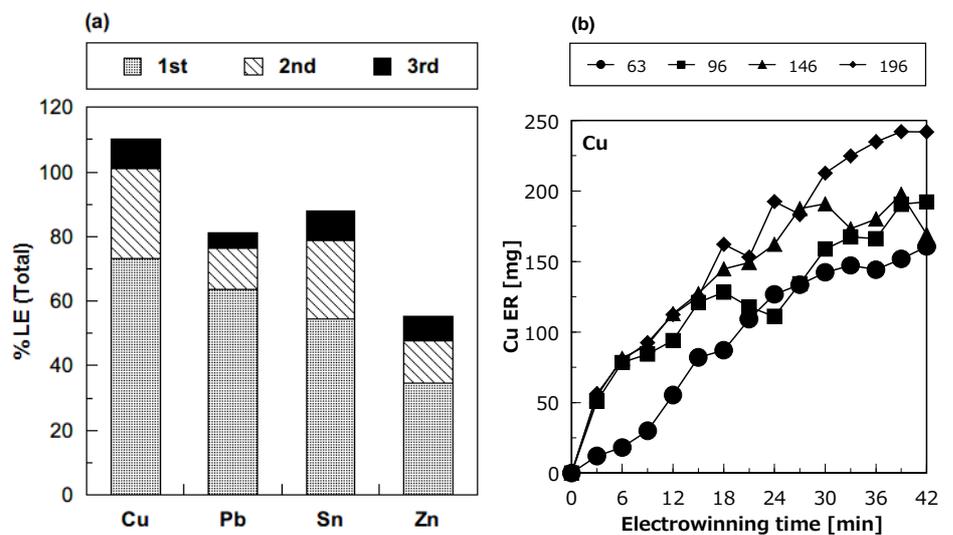


Figure 3: (a) Leaching efficiency of metals from WFS. Concentration of EDTA: 50 mM, NH₃: 0.3 M, NaOH: 0.2 M, L/S ratio: 10 mL/g, temperature: 25 °C, shaking speed: 180 rpm; (b) Electrowinning recovery of copper from leachate.

3・4 : 第5章-放射性セシウム汚染土壌の化学的洗浄

模擬汚染土壌を用いてセシウムの化学形態とキレート洗浄による除去率を調べたところ、土壌中のセシウムは数ヶ月の時間スケールでより強固な化学形態に移行することを見出した。キレート洗浄は、水によって除去できるイオン交換性；酸可溶性の他に、酸化溶出性のセシウムの除去に効果を示した (Figure 4a)。セシウムイオンとキレート剤は安定な錯体を形成しないため、キレート洗浄は土壌中でセシウムの吸着担体を担う鉱物表面を溶解させてセシウムを除去したと考えられる。pH 5, 50 mM HIDS 溶液は最も大きなセシウム除去率を示し、50 mM 塩化アンモニウムを添加することでセシウム除去率は約 10% 増加した。放射性セシウム汚染土壌に最適条件の下でキレート洗浄を適用したところ、セシウム 137 による放射能は 59% 減少した (Figure 4b)。アンモニウムイオンによる置換効果と、キレート剤による鉱物表面の溶解が相乗的に働き、放射性セシウムの除染に効果を示したものと考えられる。

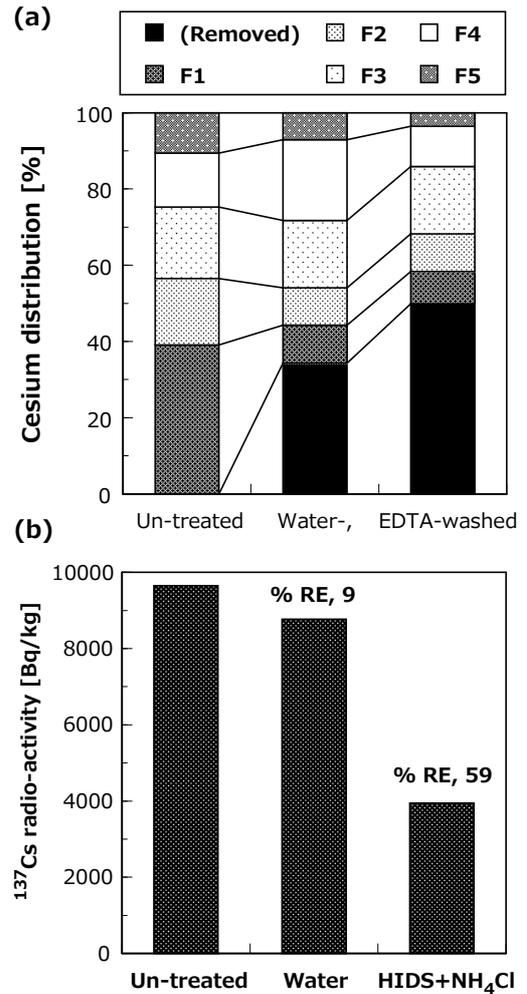


Figure 4: (a) Comparison on distribution of cesium in the soil during EDTA-assisted washing treatment. 1: Exchangeable, F2: Acid soluble, F3: Reducible, F4: Oxidisable, and F5: Residual. Soil property: Red clay, size fraction of 2000–212 μm (*coarse sand*); (b) Removal efficiency of cesium from artificial contaminated soil by chelant-assisted washing treatment. Soil size fraction: SF-3(*Silt and clay*), Concentration of HIDS: 50 mM, Concentration of NH₄Cl: 50 mM, pH 5, L/S ratio: 10 mL/g, temperature: 25 °C, shaking speed: 180 rpm;.

4：総括及び今後の展望

本学位論文では、キレート剤による金属分離技術を中心とした廃棄物の再利用技術を開発した。電位差滴定により新規性の高いキレート剤である生分解性キレート剤とレアメタルイオンとの錯生成定数を明らかにし、生分解性キレート剤の金属抽出剤としての性能を評価した。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、鋳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。一方でキレート剤は、バルク溶液での錯形成反応のみならず、酸化物などの鉱物表面で表面錯体を形成し、これを溶解させることで界面における化学反応に影響を及ぼした。

以上本研究では、キレート洗浄の有効性を明らかにしたうえで最適な金属分離プロセスを提案した。キレート洗浄の本質は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り、反応促進剤や攪拌・湿式粉砕によって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を促進することが可能であった。またセシウムのように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。

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Spectroelectrochemical Studies of Molecular Association with Polyamidoamine Dendrimers at Liquid|Liquid Interfaces（液液界面におけるポリアミドアミンデンドリマーによる分子会合反応の分光電気化学的研究）

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻

(2) 氏 名 坂江 広基

3. 審査結果の要旨（600～650字）

提出学位論文について、各審査委員による予備審査を実施した後、平成28年1月28日に口頭発表会および論文審査委員会を開催し、以下のように判定した。

混ざり合わない水相と有機相の液液界面は、物質の液液分配を利用した分離化学や不均一反応において重要な二次元特異反応場であり、生体膜のモデル反応場としても利用されている。本論文では、規則的な三次元階層構造を有する多分岐高分子であるポリアミドアミンデンドリマーと様々な分子の会合挙動を分光電気化学的に研究し、液液界面における反応機構を解明した。デンドリマーは分析試薬や色素増感剤として重要な水溶性ポルフィリン化合物と静電相互作用による会合体を形成し、水溶液中ではポルフィリン化合物のプロトン付加や金属解離反応の抑制、液液界面では会合状態と相間移動反応の電気化学的制御が可能であることを示した。さらに、液液界面で隔てられたポルフィリン化合物とフェロセン誘導体の間で生じる不均一光誘起電子移動反応では、デンドリマーとの会合体形成によって反応効率が向上することを明らかにした。また、様々なイオン性薬剤分子やフラビン化合物との会合反応を詳細に解析し、静電的あるいは疎水性相互作用による会合体形成と界面吸着反応への影響を明らかにした。本論文の成果は、デンドリマーを新規な分離検出反応や薬物動態制御などに応用する上で重要な指針を与えるものであり、博士（理学）の学位に値すると判断した。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士（理学）