

平成 23 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

溶融飛灰及び焼却飛灰の資源化と有用金属回収を
可能とする化学的ゼロエミッション技術の開発
(K2136,) K22042, K2319

平成 24 年 3 月

(代表研究者) 金沢大学 長谷川 浩
大阪市立大学 水谷 聡

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 21 年度～平成 23 年度）

所管 環境省

国庫補助金 31,304,000（複数年度の総計）

研究課題名 溶融飛灰及び焼却飛灰の資源化と有用金属回収を可能とする
化学的ゼロエミッション技術の開発

研究期間 平成 21 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日

代表研究者名 長谷川 浩（金沢大学）

研究分担者名 水谷 聡（大阪市立大学）

協力研究者名 古庄義明（ジーエルサイエンス株式会社）

平成 23 年度 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書
溶融飛灰及び焼却飛灰の資源化と有用金属回収を可能とする
化学的ゼロエミッション技術の開発

目次

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要版	4
第 1 章 研究の背景と目的	14
分担研究者 長谷川 浩 金沢大学	
第 2 章 廃棄物中レアメタルの新規湿式回収法に関する要素技術の開発	20
2.1 廃棄物のレアメタル抽出に適したキレート洗浄液の開発	20
2.2 超分子作用を利用した新規固相抽出材の開発と重金属に対する 挙動の検討	36
分担研究者 長谷川 浩 金沢大学	
連携研究者 古庄 義明 GLサイエンス(株)	
第 3 章 実験室レベルにおける廃棄物実試料の洗浄とレアメタル回収	50
3.1 溶融飛灰および焼却飛灰	52
3.2 非鉄精錬ダスト中 In のキレート抽出	62
3.3 廃 ITO ガラス中 In のキレート抽出	71
3.4 その他の廃棄物中レアメタルの抽出分離	87
3.5 実験室レベルのキレート洗浄-固相抽出処理による 実試料中レアメタル回収	93
分担研究者 長谷川 浩 金沢大学	
第 4 章 大量処理プラント化を志向したスケールアップ実験	94
分担研究者 水谷 聡 大阪市立大学	

第5章	キレート洗浄-固相抽出処理のコスト評価に向けたプロセスのモデル化	117
	分担研究者 水谷 聡 大阪市立大学	
第6章	まとめ	136
	分担研究者 長谷川 浩 金沢大学	
	分担研究者 水谷 聡 大阪市立大学	
研究発表		137

・研究課題名=溶融飛灰及び焼却飛灰の資源化と有用金属回収を可能とする化学的ゼロエミッション技術の開発

・研究番号 = (K2136,) K22042, K2319

・国庫補助金精算所要額 (円) =31,304,000 (複数年度の総計)

・研究期間 (西暦) =2009～2011

・研究代表者名=長谷川 浩 (金沢大学)

・研究分担者名=水谷 聡 (大阪市立大学)

・研究目的 = 都市ごみ焼却残渣には、特に、溶融飛灰に Pb, Cd, As 等の重金属類が多く含まれる場合があり、再利用率の向上・ゼロエミッション化を妨げている。一方、都市ごみ焼却残渣を資源としてみた場合、Ga, Ge, Pd, Sb 等の含有量が比較的多い溶融飛灰及び焼却飛灰はレアメタルの都市鉱山の一つなる可能性がある。将来のエネルギー枯渇や CO₂ 問題、更には、レアメタル枯渇問題の解決のために、低エネルギー低炭素で実施できる有用金属の再利用技術が求められている。そこで本研究では、都市ごみ焼却残渣やその他の廃棄物を対象として、含有有用金属の再資源化を可能とする新しいゼロエミッション技術を確立した。キレート剤を主成分とする洗浄液を用いて廃棄物中の重金属含有量を低減するとともに、超分子作用に基づく新規固相抽出材に同キレート洗浄液を通すことにより有用金属を分離除去し、廃棄物・有用金属の双方を再資源化する技術の開発を検討した。

・研究方法 =

(1) 飛灰等廃棄物の実試料の洗浄に適したキレート洗浄液の開発

レアメタル抽出に対するキレート洗浄の有効性を検討するために、 SiO_2 粒子に酸化カルシウム、及び、鉄、アルミニウム酸化物を混合・修飾したモデル飛灰を作成した。キレート洗浄液には、キレート剤による 2 次汚染と経済性を考慮して低コストで生分解性かつ汎用性の高いキレート剤を選定した。モデル飛灰中レアメタルの溶出試験（洗浄処理）を実施し、レアメタルや吸着層の種類、洗浄液に用いるキレート種や濃度、pH、抽出時間等の基礎的な条件を検討した。

(2) 超分子作用を利用した新規固相抽出材の開発と重金属に対する挙動の検討

協力企業の G Lサイエンスと連携して、様々な重金属に対応した一連の超分子型固相抽出材の開発を行った。レアメタル及び有害金属の金属イオンを含有するキレート溶液を超分子作用に基づく新規固相抽出材に通液して、各元素の選択性や他の固相抽出材との比較、共存成分の妨害等について基礎的な抽出挙動を検討した。

(3) 飛灰等廃棄物中におけるレアメタル回収に関する評価法の確立

焼却飛灰等の廃棄物中の重金属類の存在形態について、X線等を利用した直接計測法、化学抽出による化学的分画法、熱力学的理論計算に基づく解析法に関して検討した。また、コスト計算モデル（飛灰等廃棄物を「中間処理－埋立処分」する場合と「水洗浄－キレート抽出－金属回収－金属売却－残渣の埋立処分」を行う場合の3つのシナリオ）を構築して、経済性・実用性の観点からキレート洗浄-固相抽出処理プロセスを検討した。

(4) 実験室レベルにおける飛灰等廃棄物の洗浄・減量化実験

実験室において、熔融飛灰、製品製造段階で発生した廃 ITO ガラス、非鉄精錬ダスト、廃蛍光管、ITO ガラスエッチング廃液等の実試料に対して、キレート洗浄液による洗浄法と新規固相抽出材による有害金属の抽出分離法を適用し、主要なレアメタルの回収率 90% を目標としてレアメタル抽出に対する有効性を検討した。

(5) 大量処理プラント化を志向したスケールアップ実験

処理プラントに準じた連続処理装置において、実試料を用いたスケールアップ実験を行った。主要なレアメタルの回収率 60% を目標として最適条件を探索するとともに、大規模化に必要な技術的課題を抽出し、その解決を試みた。また、特に、インジウムを多く含む非鉄精錬ダストをモデルに適用して、レアメタルの回収率向上に有用な前処理プロセスを検討するとともに、全プロセスのコスト評価を行った。

・結果と考察 =

(1) 飛灰等廃棄物の実試料の洗浄に適したキレート洗浄液の開発

キレート洗浄に EDTA 及び生分解性キレート剤の利用を検討した(Fig. 1)。生分解性キレート剤としては、主原料にアミノ酸を用いたアスパラギン酸系キレート剤の S,S-エチレンジアミンニコハク酸 (EDDS) と 3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸 (HIDS)、イミノジコハク酸 (IDS)、グルタミン酸系キレート剤の L-グルタミン酸二酢酸 (GLDA)、メチルグリシン系キレート剤のメチルグリシン二酢酸 (MGDA) を用いた。Fig. 1 のキレート剤は、安価な材料からワンステップで合成できるものであり、低コスト化が可能である。

生分解性キレート剤及び各種補助剤を含む洗浄溶液を用いて、モデル飛灰中重金属の溶出試験(洗浄処理)を実施し、レアメタルの溶出に關与する化学因子を明らかにするとともに、キレート洗浄のレアメタル回収に關する化学平衡モデルを構築した (Fig. 2)。実験では、モデル飛灰の粒子表面における吸着層である、鉄やアルミニウム等のベースメタルの溶出が15%前後の条件 (Fig. 3) で、希土類と遷移元素の一部を定量的に抽出することを基礎的に明らかにした。キレート洗浄に關して、特に著しい効果がみられた希土類元素の抽出についての結果を Fig. 4 に示す。イットリウム、及び、ランタニド系列の希土類元素について、コントロールの水洗浄 (pH 7) では全ての元素の抽出率が10%以内であったが、キレート剤にEDTA及びHIDSを用いた場合のキレート洗浄では高い抽出率が得られ、セリウムとネオジムを除く元素はほぼ定量的にモデル飛灰から洗浄液中に回収することができた。

(2) 超分子作用を利用した新規固相抽出材の開発と重金属に対する挙動の検討

キレート洗浄では、重金属を含む大量のキレート廃液の処理が問題である。廃棄物中に含まれるレアメタルを抽出する場合、水による洗浄よりもキレート剤を含む洗浄液の方がレアメタルの高い回収率が期待できるが、実用化のボトルネックとなるのは、洗浄液自体が処理困難な膨大な二次汚染物となることである。

本研究では、キレート洗浄後にキレート溶液中に抽出されたレアメタルを回収するために、超分子型新規固相抽出剤 (Fig. 5) として非選択的 (T) タイプ7種、選択的 (S) タイプ11種を開発した。レアメタル等の金属イオンを含有するキレート溶液を超分子作用に基づく固相抽出材に通液して、同抽出剤の元素選択性や共存成分の妨害等について網羅的に検討した。得られた成果の一例を Fig. 6 に示す。EDTA存在下で多くの希土類元素と遷移元素を弱酸性から弱アルカリ性にかけてほぼ100%の効率で抽出することができた。また、キレート剤としてNTA, GEDTA, EDTA, DTPA, DFBが共存する条件下において、Fe(III)の抽出率を求めた結果、従来のキレート剤では回収率は50%以下であったが、超分子型固相抽出剤では、EDTA程度のキレート剤が10mM共存してもほぼ100%捕集することができた(Fig. 7)。

(3) 飛灰等廃棄物中におけるレアメタル回収に關する評価法の確立

焼却飛灰などの廃棄物中におけるレアメタルの状態を把握する方法として、X線・電子線を利用した非破壊直接分析法、化学抽出により存在形態を解析する化学的分画法、熱力学に基づいて存在形態を計算する理論的アプローチ法を確立した。また、キレート洗浄-固相抽出処理の全体プロセスをコスト評価するために、「中間処理-埋立処分」、「(水洗浄-キレート抽出-金属回収-金属売却-残渣の埋立処分)等のシナリオを設定し、コストを比較する為の計算モデルを構築した。具体的な評価結果は、(5)で後述する。

(4) 実験室レベルにおける飛灰等廃棄物の洗浄・減量化実験

1) 熔融飛灰および焼却飛灰

都市ごみ焼却施設・熔融施設より入手した熔融飛灰および焼却飛灰に対して、各種キレート洗浄液による溶出試験を行った。Fig. 8に熔融飛灰において得られた抽出挙動を示す。飛灰中におけるレアメタルの抽出量は、キレート洗浄では水による洗浄と比較してNb, Nd, W,

Y, Er, Ti, V において著しく増加した。Nb, Nd, Pr, Y, Er では、含有レア金属の 90%以上をキレート洗浄によって抽出することができた。一方で、熔融飛灰および焼却飛灰に関しては、現段階で入手した実試料のレア金属含有量が少ない。過去の文献に示されているような資源として有効なレベルのレア金属を含む飛灰の選別が課題である。

2) 非鉄精錬ダスト中 In のキレート抽出

非鉄製錬工程より排出される集塵ダストから、EDDS を用いたキレート抽出によりインジウムを分離した(Fig. 9)。キレート抽出を 25℃において 2 回繰り返すと、主成分である鉛は除去されるがインジウムはほとんど溶解しなかった。その後、オートクレーブを用いて 121℃でキレート抽出を行い、集塵ダスト試料中のインジウムを回収した。

3) 廃 ITO ガラス中 In のキレート抽出

廃 ITO ガラス中のインジウムをマイクロウェーブ照射条件下で EDTA により定量的にキレート抽出することができた。回収率に及ぼす反応温度の影響を Fig. 10 に示す。インジウムの回収率は、大気圧下 80℃から徐々に増加し、高圧化 120℃以上で良好であった。各種キレート剤を比較した結果、インジウムの回収率はキレート剤のインジウムに対する錯形成定数と熱分解性によって決定されることが分かった。

4) 廃蛍光管中 Y 及び Eu のキレート抽出

Y, La, Eu を含む廃蛍光管試料に対して、キレート洗浄を EDTA 及び MGDA を用いたキレート洗浄を適用し、20℃における湿式粉碎処理、又は、90℃以上の加熱条件で Y, La, Eu を定量的に分離できることを明らかにした。

5) ITO エッチング廃液中 In と Sn の抽出分離

エッチング模擬廃液として 300 ppm In / 30 ppm Sn / 5 % (COOH)₂ を調製し、超分子型固相抽出材 (P-2 type) に適用した。固相からの分離条件により In と Sn を定量的に分離することができた (Fig. 11)。

6) 実験室レベルのキレート洗浄-固相抽出処理による実試料中レア金属の回収

熔融飛灰、製品製造段階で発生した廃 ITO ガラス、非鉄精錬ダスト、廃蛍光管のキレート洗浄と固相への回収実験を実験室レベルで実施した。Table 1 に分離の条件と回収した主なレア金属種、回収率をまとめた。レア金属として、Nd, Pr, Y, Er, Eu, In 等のレア金属元素を 80%以上の収率で分離濃縮することができた。また、キレート洗浄後の熔融飛灰に関しては、後処理洗浄を行って、Pb, Cd, As の溶出量 0.01ppm 以下を達成した。

(5) 大量処理プラント化を志向したスケールアップ実験

1) 試料量のスケールアップにおける再現性

ダストの試料量が 5 g と 20 g の場合のキレート抽出の結果を Fig. 12 に示す。液固比が同じであれば、抽出量はほとんど変わらないことから、試料のスケールアップを行ってもほぼ同様の抽出率が得られるものと考えられる。

2) 抽出におけるダストからのアルシンの発生

ダストからのインジウムの抽出を促進するために抽出溶媒の種類を変えて検討した。1つの候補として塩酸、硫酸などの強酸が考えられるが、ダスト中のヒ素が酸と反応してアルシンが発生するという危険性がある。特に濃塩酸を用いると、アルシンが発生し、条件によ

ては作業環境基準を超過する可能性があることが確認された。そこで、中性～弱酸性のクエン酸とリン酸の混合液を用いることとした。

3) 抽出溶媒と抽出法の改善による抽出率の向上

Fig. 13にpH5.5での混合キレートを用いて加熱抽出した抽出結果を示す。前処理としてのEDTA洗浄でPbを除去した結果、第2段階での抽出量は、Inが19,900 mg/kg、Pbが0mg/kg、Znが53,500 mg/kgであり、Inの抽出率は77%であった。またこの2段階の抽出操作により溶液中のインジウム組成率が24%と純度の高い抽出液を得ることができた。

4) 製錬ダストからのインジウム回収に関するコスト試算

本研究のデータを元に回収コストを試算した。システム境界は、固相抽出における有価金属回収までとした。EDTA等を用いて抽出～固相抽出による回収のシナリオを基本とし、前処理としてPbの洗浄除去を行うケースと、溶媒の種類を変えてインジウムの抽出率を高めるシナリオをCase1からCase6として設定し、各項目のコストを積算した。吸着剤から溶脱した時点でインジウムを回収できたとみなした。

処理条件とコスト試算に用いた仮定をTable 2に、シナリオと解析結果をFig. 14に示す。Case1、Case2のように抽出溶媒の液固比を上げると薬剤コストが増加するため、処理費用が増加した。このことから、液固比を出来るだけ低くすることが望ましい。また同じ薬剤量のCase2とCase3を比べると、ほとんど違いはないものの液固比が大きいCase2でインジウム回収率がやや高くなった。Case4はインジウムの回収率を追求したシナリオで、90%近い回収率を得ることができたが、多量の薬剤を必要としたことから処理コストが増加した。Case5、Case6ではりん酸による前処理を行ってインジウムの回収率を高めたものである。インジウムの売却益は増加したが、りん酸による前処理費用がかかるため、Case1、Case2より処理費用が増加した。このようなコスト評価によって、インジウムの市場価格と処理のコストを見ながら、効率の良い回収を行うことが求められる。

・結論 = 廃棄物洗浄に適したキレート洗浄法の開発では、生分解性キレートを主成分とした洗浄液によりモデル飛灰中の希土類元素と一部の遷移元素をほぼ100%回収できることを明らかにした。また、キレート溶液中のレアメタルを回収するために、超分子型新規固相抽出剤18種を開発し、EDTA存在下でも希土類元素と遷移元素90%以上を回収する技術を確立した。

廃棄物の実試料に対しては、実験室レベルの検討で抽出率向上に関与する条件を明らかにし、廃ITOガラス、廃蛍光管等の実試料から主なレアメタル90%以上を回収するとともに、洗浄後の廃棄物に関してPb, Cd, Asの溶出量0.01ppm以下を達成した。「キレート洗浄-固相抽出連続処理」のスケールアップ実験では、廃棄物からのレアメタル回収率が良好であることを確認した。更に、実試料として非鉄精錬ダストを用いた検討でレアメタル回収率77%を達成するとともに、経済性の観点から全体コストを比較する計算モデルを構築した。

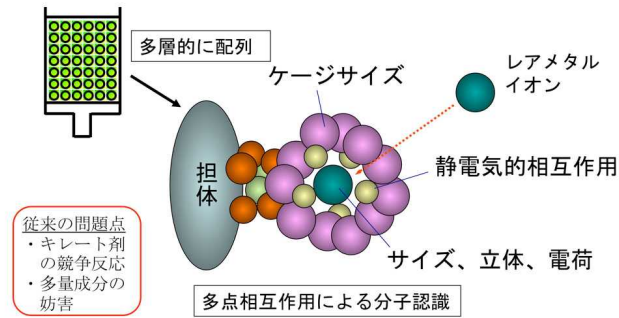


Fig. 5 超分子作用に基づく新規固相抽出剤によるレアメタルの分離

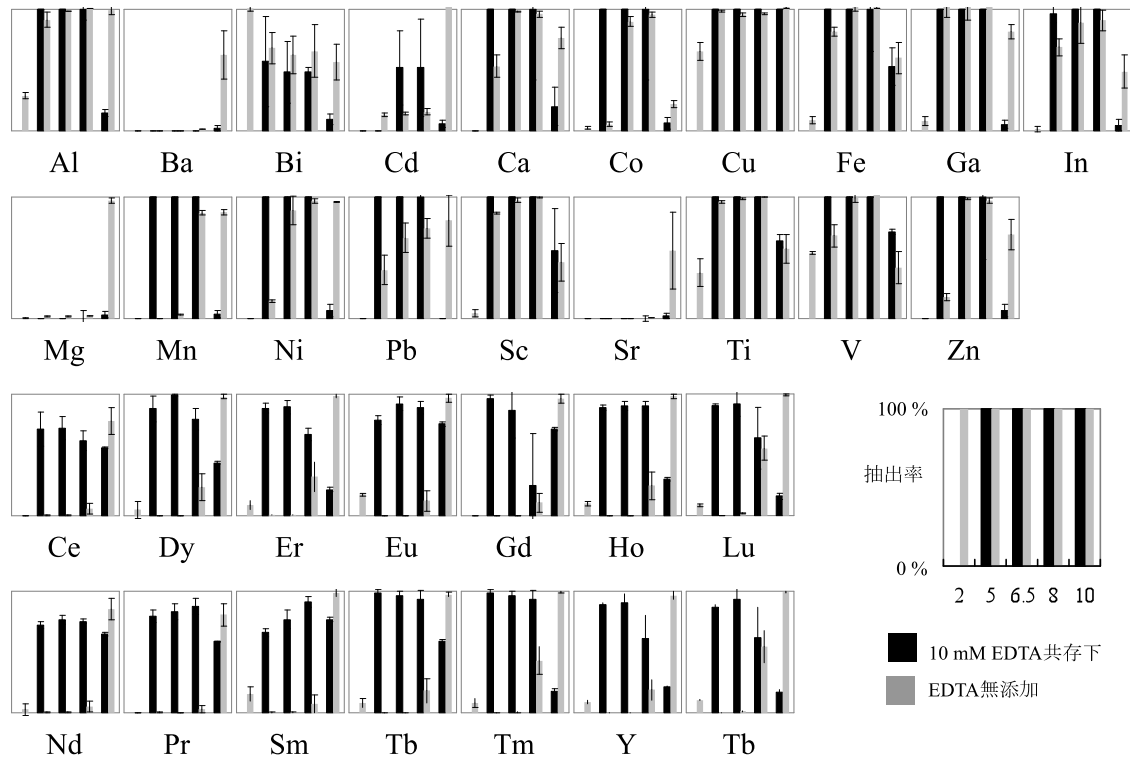


Fig. 6 超分子型固相吸着材によるキレート洗浄溶液中におけるレアメタル元素の回収

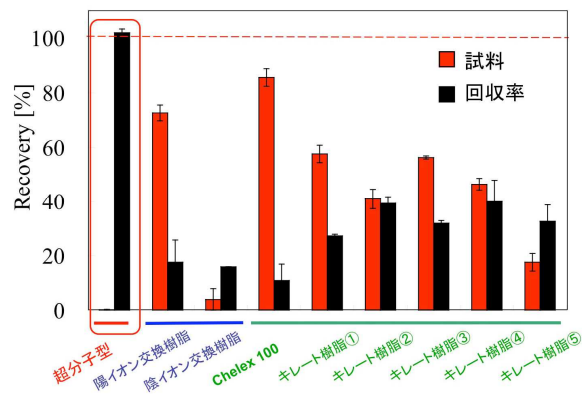


Fig. 7 キレート剤存在下における Fe(III)の抽出挙動
Fe(III): 100 mM, EDTA: 10 mM, pH: 8.0, N=3.

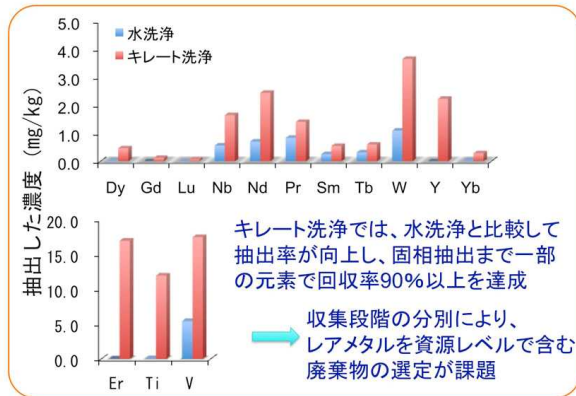


Fig. 8 キレート洗浄及び水洗浄による熔融飛灰中レアメタルの抽出量の比較
キレート剤; EDTA 10 mM、pH; 7.0 (0.1 M HEPES buffer)、固液比; 1 : 5 (N=3)

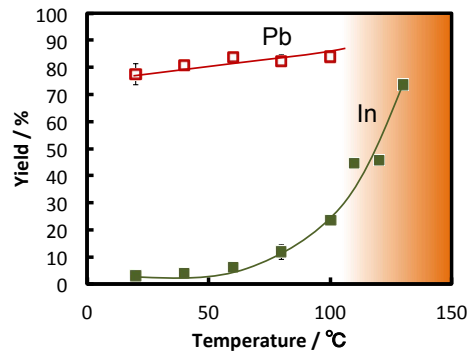


Fig. 9 非鉄精錬ダスト中におけるPbとInの分離

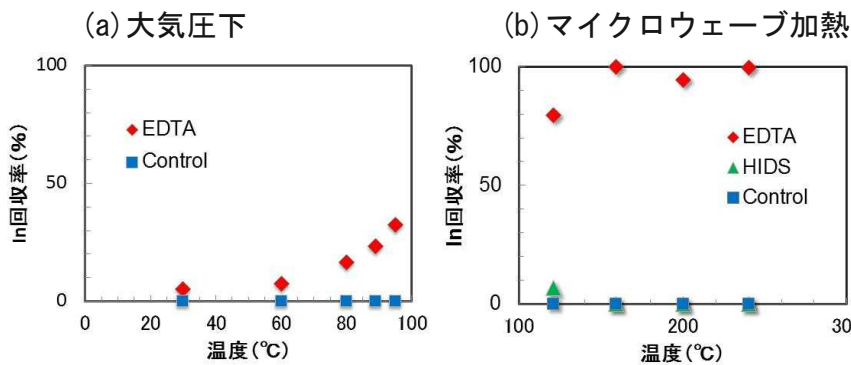


Fig. 10 EDTA 洗浄による廃ITOガラス中インジウムの抽出分離

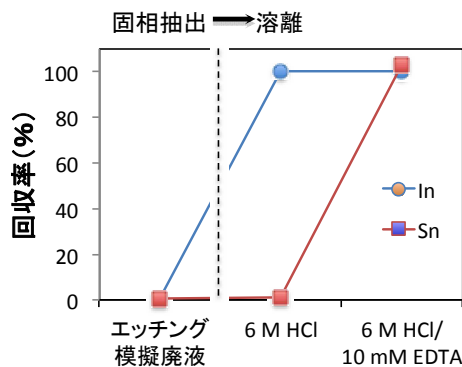


Fig. 11 超分子型固相抽出材によるITOエッチング廃液中のInとSnの抽出分離

Table 1 廃棄物実試料中におけるレアメタルの回収率

実試料	熔融飛灰	廃ITOガラス	非鉄製錬ダスト	廃蛍光管
主なレアメタル元素	Nd, Pr, Y, Er	In	In	Eu, Y
キレート抽出条件	加熱法	MW法	MW法	加熱法
超分子型固相抽出材	T-1	T-4	T-4	T-1
全回収率	83%	97%	98%	94%
規制元素	Pb, As, Cd	-	-	-
最終的な溶出量	各0.005 ppm以下	-	-	-

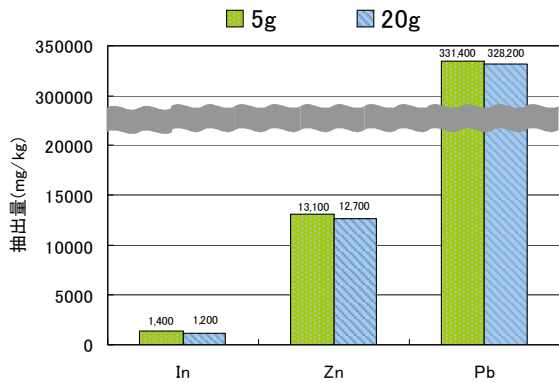


Fig. 12 試料量変化による抽出量の差異 (EDTA100 mM,L/S=20)

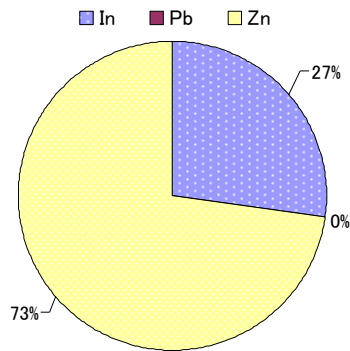


Fig. 13 溶液中のIn、Pb、Znの組成割合 (EDTA+へキサメタリン酸+くえん酸)

Table 2 実験操作における前提条件や設定単価

項目	単位	価格
水道単価	円/L	0.035
電力単価	円/KWh	13
EDTA	円/kg	400
メタリン酸	円/kg	680
くえん酸	円/kg	400
溶脱溶媒(6M塩酸)	円/L	150
固相抽出剤(T-1)	円/1回	3.7
インジウム価格	円/kg	55,000

プロセス	項目	単位	値
前処理 洗浄	液固比	mL/g	5
	振とう時間	hr	2
	りん酸濃度	g/L	60
EDTA 抽出	液固比	mL/g	10
	加熱時間	hr	0.6
	EDTA濃度	g/L	37
	メタリン酸濃度	g/L	60
	くえん酸濃度	g/L	10
固相 抽出	溶脱溶媒(6M HCl)	L	0.6
	抽出時間	hr	0.33

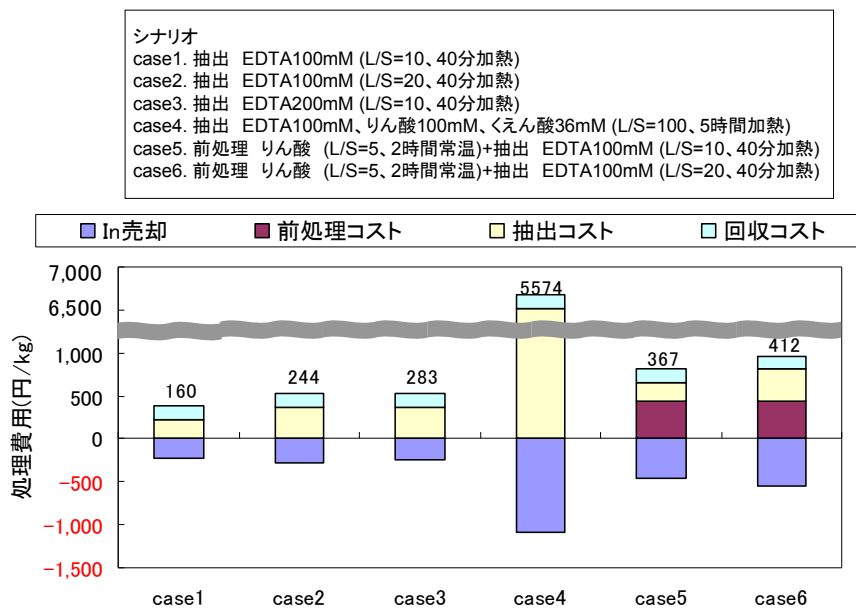


Fig. 14 本研究実験プロセスの処理コスト

英語概要

・ 課題名 = 「Development of Chemical Zero Emission Technology for Recovery and Recycling of Valuable Metals from Incineration and Melting Fly Ash」

・ 研究代表者名及び所属 = Hiroshi Hasegawa (Kanazawa University)

・ 研究分担者名及び所属 = Satoshi Mizutani (Osaka City University)

・ 要旨 = We describe on the feasibility of chemical zero emission technology for recovery and recycling of valuable metals from waste materials. This proposed chemical process consists of the following steps: extraction of rare metals from the waste using chelant-rich wash solution, and separation and collection of the rare metals from the wash solution with a solid phase extraction system based on supramolecule interaction. The calculation models are established for the estimation of total economic cost of this process.

・ キーワード = Chelate Washing、Supramolecule、Rare Metals、Waste Materials、Recycling Process

第1章 研究の背景と目的

(金沢大学) 長谷川 浩

(大阪市立大学) 水谷 聡

1. 1 廃棄物中におけるレアメタル

現在、化学の周期律表において118の元素の存在が確認されており、存在が不安定な高い番号の元素を除くと、約90種類の元素が地球上に安定に存在している。数十年前には人類が産業で利用する元素数は限られていたが、科学技術の発展に伴って、現代社会は周期律表上の様々な元素を使用した製品によって支えられるようになってきた。一方、近年の世界的な規模での経済発展とグローバル化の結果として、エネルギー・鉱物資源の消費量が急激に増加し、「資源利用の有限性」が円滑な産業活動を妨げる要因となりつつある¹⁾。現在、我が国が直面しつつあるレアメタル問題では、「資源利用の有限性」はレアメタルの供給リスクとして現れている。国内におけるレアメタル資源の埋蔵量は極めて少なく、そのほとんどを特定の国からの輸入に依存している。現在危惧されるレアメタルに関する供給リスクは、世界的な需要の加速度的な増加により、将来も着実に増大すると考えられる。原田（2008）は、金属資源に関して、現有埋蔵量に対する2050年までの累積需要量の予測を報告した（図1-1）。ベースメタルと同様にレアメタルに関してもその多くが2050年までに現在の供給の限界を超える結果が示されており、今後の価格高騰や産出国の資源の困り込みが顕在化する可能性を示唆している。

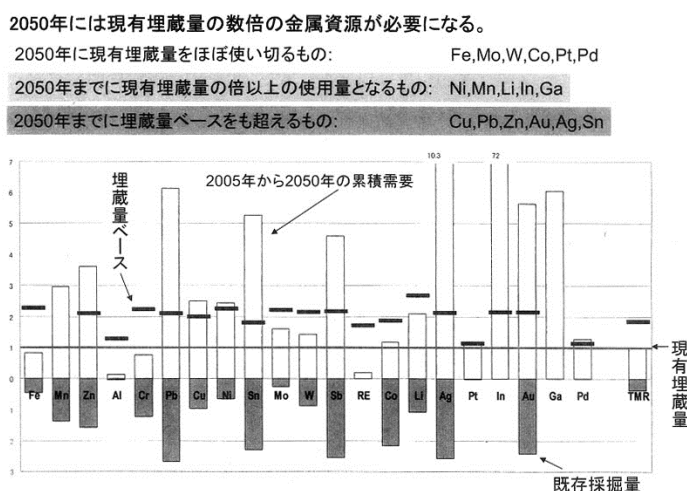


図 1-1 現有埋蔵量に対する 2050 年までの累積需要量¹⁾

地球という限られた領域において人類が生存している以上、資源を大量に使用して廃棄し続ければ、その資源の不足が懸念されるのは当然の帰着である。一方、様々な製品

に使用されるレアメタルは、製品が不用となった後の廃棄物中に確実に含まれている。このレアメタル資源を将来の世代が利用できる状態で残すことが、レアメタルを使い続けている我々の責任である。我々が目指すべき社会像において、経済成長の持続性が必須か否かは議論の余地があるが、金属資源の多様性を将来に残して未来技術の可能性を摘み取らないために、限りあるレアメタル資源を廃棄物より回収して繰り返し利用することは技術戦略の目標として重要性が高い。

一方、廃棄物中の金属類を対象とした環境技術では、従来は金属の有害性の解消に重点が置かれ、公害対策として無害化のための様々な技術が確立されてきた。廃棄物は、その性状により固体廃棄物、排水、排気ガスに分類されるが、有害金属の溶出や含有量を規制値以下に抑制するために行われてきたことは、主に、吸着や凝集、共沈による固体廃棄物への回収とセメント固化や熔融処理等による半永続的な固定化であり、最終的には埋め立て処分することにより人々の生活や生態系への影響を極力少なくする方策である。しかしながら、廃棄物中の金属を資源として有効利用するという観点に立つと、従来の処理技術の設計思想では対応が困難である。廃棄物中におけるレアメタル資源の有効利用には、「固定化」ではなく「分離回収」を目的とする技術開発が求められる。

伊藤 (2010) は、排水・廃材からの資源回収プロセスにおいて検討・実施されている、無機・金属系有価成分の回収技術をまとめている (図1-2)²⁾。物理的な分離抽出技術としては、破碎・粉砕後の比重選別、浮遊選別、磁気選別、過電流選別、回転・振動選別が挙げられ、主に、分離の第一段階で適用される。化学的な分離抽出技術は、乾式法と湿式法に分類することができる。前者には、酸化培焼や雰囲気処理、プラズマ処理等、後者には薬剤処理、吸着処理、凝集処理、水熱処理等が含まれる。一般に、乾式法には高温が必要であることから化石燃料等のエネルギー消費が膨大であり、一方で、湿式法では酸やアルカリ薬品等の廃液処理が煩雑であることが問題である。

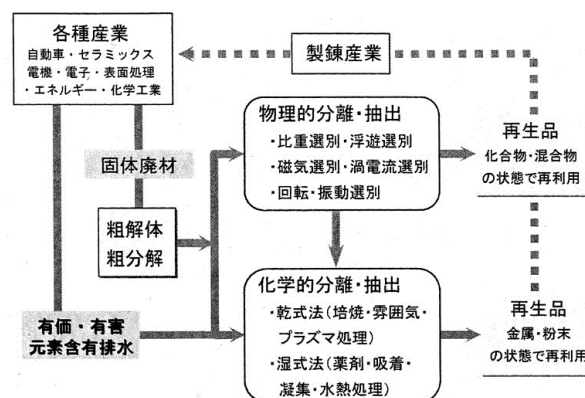


図 1-2 排水・廃材からの無機・金属系有価成分の回収技術²⁾

1. 2 湿式法としてのキレート抽出

本プロジェクト研究では、廃棄物よりレアメタルを効率的に分離する手法として、化学的な分離抽出技術の一つである洗浄技術に注目した。固体廃棄物中の金属元素の抽出分離を目的として、洗浄液に水を用いた水洗浄、強酸を用いた酸洗浄（酸溶解）が従来技術として確立されている。本研究では、両者の長所を併せ持つ新しい洗浄技術として、キレート剤を主成分とする洗浄液を用いて廃棄物中に含まれる複数のレアメタルを抽出分離するとともに、超分子作用に基づく新規固相抽出材に同キレート洗浄液を通すことによ

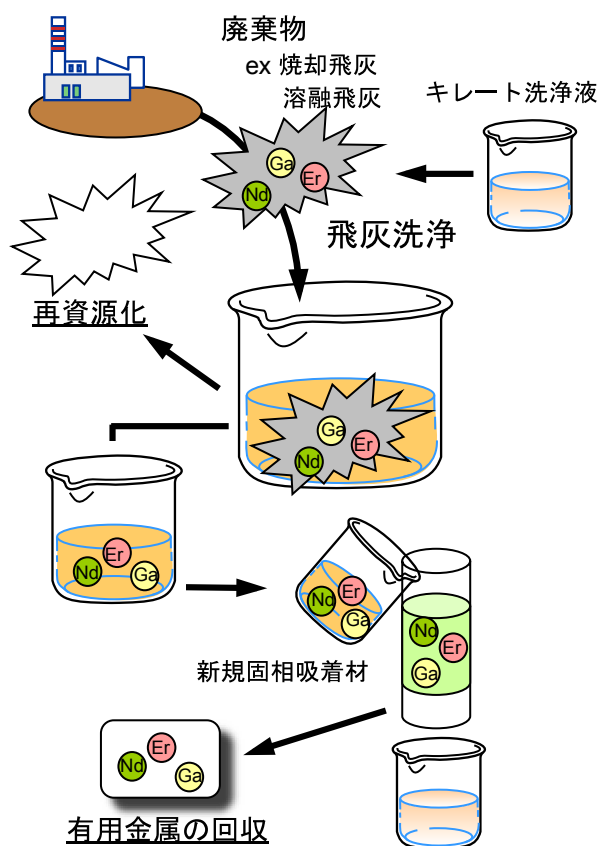


図 1-3 廃棄物の資源化と有用金属回収を可能とする新しいゼロエミッション技術

り目的元素を回収し、有用金属、廃棄物の双方を再資源化する技術の開発を検討した(図1-3)。

廃棄物処理法で指定された従来の処理技術では、キレート剤は薬剤混練法で重金属の溶出を抑制する不溶化剤として使用される³⁻⁴⁾。ここで用いられるジチオカルバミン酸系キレート剤は、金属イオンと錯生成して水に不溶な錯体を形成するからである。しかし、イミノジ酢酸系キレート剤（EDTA等）や他の水溶性キレート剤は、全く逆の作用を有しており、水に不溶性の金属化合物を強力に溶存態にする。キレート剤による洗浄・抽出は、酸抽出とは異なり、中性からアルカリ性領域においてレアメタルの回収が期待できる⁵⁻⁷⁾。

一方、自然界に大規模に人工物を散布する場合は、環境への影響を考慮する必要がある。廃棄物の洗浄過程でキレート剤を直接利用する場合も、再利用時に洗浄後に残存したキレート剤が環境中で二次汚染を引き起こす可能性がある。そこで本研究では、アミノ酸を主骨格とした生分解性キレート剤の適用も視野に入れた。また、キレート洗浄で

は、重金属を含む大量のキレート廃液の処理が問題である。従来の固相抽出材では、溶液中のキレート剤と固相表面の官能基が金属イオンに対して競争的に錯生成するため、金属イオン回収率は著しく低下する。更に、飛灰洗浄液中の Na^+ 、 Ca^{2+} 等の共存イオンが金属イオンと競合するため、回収は益々困難になる。この問題を解決するために本研究では、超分子作用に基づく固相抽出剤の特性に着目した。本研究で用いる新規固相抽出材では、官能基を結合したクラウンエーテル類を担体表面に多層的に修飾しており、特定の金属イオンに対して多点相互作用により特に強く配位する。従って、従来の抽出材よりも金属イオンに対する錯生成力が極めて高く、EDTA程度の強さのキレート剤を含む溶液からも特定の金属イオンを効率的に回収できる⁸⁾。

1. 3 焼却飛灰からのレアメタル回収と有効利用

廃棄物の焼却・溶融処理は、廃棄物の減量化、無機化、無害化のための優れた中間処理方法である⁹⁻¹¹⁾。その処理では、元の廃棄物の1/20～1/30程度の飛灰が発生するが、廃棄物中の重金属類の多くは塩化物となって揮発して飛灰として捕集されるため、重金属類は元の数十倍以上の濃度に濃縮される。すなわち溶融処理は、廃棄物中に薄く広く用いられている金属類を加熱濃縮するプロセスであると考えることができる。その結果、焼却飛灰・溶融飛灰中は、多くの有用金属が高濃度に含むことから、都市から発生する貴重な資源と見なすことができる。実際、Pb、Cu、Znなどが数%～十数%含有される飛灰も多く報告されており、鉱石よりも高い濃度を示す灰も多い。レアメタル類についても高濃度に含まれているケースが多く報告されている¹²⁻¹⁵⁾。

しかし一方で、レアメタルに着目すると、確かに飛灰中に濃縮されているものの、そもそも廃棄物中に含まれているレアメタルの濃度が低いことは、レアメタルの抽出・回収効率の低下につながり、資源としての魅力を下げ一因となっている。また溶融飛灰・焼却飛灰を資源として見る場合には、レアメタルよりも他の有用な金属類（Pb、Zn、Cuなど）が高濃度に含まれていることから、レアメタルのみに着目するのが最適ではない。最近では、レアメタルを含む製品に関しては、破碎～焼却～溶融処理といった廃棄物処理プロセスに入れるのではなく、廃製品を分別回収して直接回収・抽出する方が効率的であり、社会もそのような流れになりつつある。その観点から言えば、焼却処理より前の過程で廃棄物の分別を進めることがキレート抽出－固相吸着法によるレアメタル回収においても望ましい。また、本法を飛灰のみに適用するのではなく、レアメタルを含む廃製品や粉体状のダスト類に適用していくことが求められる。

1. 4 本報告書の構成

本プロジェクトでは、上記に挙げた現状分析の下に、「キレート洗浄」と「超分子型固相抽出剤」の開発を軸とした新しいレアメタル回収技術の確立を目指して、3年間で基礎から応用にかけた研究を展開した。

本報告書の構成は以下の通りである。

第2章では、廃棄物中レアメタルの新規湿式回収法を構成する要素技術を記述した。キレート洗浄に適したキレート溶液の開発に向けた基礎的な知見として、モデル廃棄物を用いて様々なレアメタルに対するキレート洗浄の効果を網羅的に検討した。また、EDTA 程度のキレート溶液からレアメタルを定量的に分離する技術の開発を目的として、超分子作用に基づいた固相抽出材に関する研究動向と新規技術の開発、各レアメタルに対する挙動について論じた。

第3章では、廃棄物の洗浄に適したキレート洗浄液の開発に向けた応用研究として、特定のレアメタルを含む廃棄物の実試料を用いてキレート洗浄の有用性を検討し、キレート洗浄におけるレアメタルの抽出率の向上に関与する化学因子を明らかにした。

第4章では、「キレート洗浄-固相抽出連続処理」に関して、実験室レベルで得られた知見に基づいて、レアメタル抽出のスケールアップ実験を行った。一連の実験において、実用性の観点から技術的課題を発掘するとともに、その解決方法を検討した。

第5章では、キレート抽出-固相吸着法によるレアメタル回収プロセスのコスト評価モデルを構築するとともに、酸抽出法や廃棄物埋め立てと比較してコスト評価を行った。また、有価金属の回収に掛かるコストを実験によって得られたデータを元に算出するとともに、回収によって得られる有価金属の売却価格を調査して、本研究の経済性を評価した。

最後に、第6章に本プロジェクトの研究成果をまとめるとともに、研究発表の一覧(論文発表、学会発表、知的所有権の取得状況)を示した。

参考文献

- 1) 原田幸明, 資源リスクの現状とリスク軽減の道—希少資源・元素の現状—, in レアメタル資源の代替材料とリサイクル, pp. 51-67, シーエムシー出版 (2009)
- 2) 伊藤秀章, 資源循環型社会における資源回収と廃棄物の有効利用, in 工業廃水・廃材からの資源回収技術, pp. 1-12, シーエムシー出版 (2010)
- 3) 鈴木紳正, 榊孝, ジチオカルバミン酸系重金属処理剤の特性, 東ソー研究・技術報告, 第48巻, pp.55-58 (2004)

- 4) 肴倉宏史, 田中信壽, 松藤敏彦, キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛の再溶出挙動に関する研究, *廃棄物学会論文誌*, **16**, 214-222 (2005)
- 5) A. Moutsatsou, M. Gregou, D. Matsas, V. Protonotarios, Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities, *Chemosphere* **63**, 1632–1640 (2006)
- 6) European Commission, Certification of the contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in an organic-rich soil following harmonized EDTA and acetic acid extraction procedures BCR-700., Community Research BCR Information (2001)
- 7) H. Hasegawa, I. M. M. Rahman, S. Kinoshita, T. Maki, K. Ueda, Non-destructive separation of metal ions from wastewater containing excess aminopolycarboxylate chelant in solution with an ion-selective immobilized macrocyclic material, *Chemosphere*, **79**, 193-198 (2010)
- 8) S. Kinoshita, H. Hasegawa, T. Iwasa, K. Saitou, C. Okumura, T. Maki, K. Ueda, Determination of dissolved metals in the presence of organic ligands using molecular recognition technology (MRT) products, *Journal of Ecotechnology Research*, **14**, 1-4 (2008)
- 9) 大迫政浩, 肴倉宏史, 鄭昌煥, 廃棄物溶融技術を中核とする資源循環システムの設計と評価, *環境資源工学*, **54**, 205-209 (2007)
- 10) 大迫政浩, 肴倉宏史, 将来の循環型社会像からみた溶融飛灰・溶融メタルの山元還元の意義, in *溶融飛灰の資源化技術*, pp. 1-10, 日本機械学会 (2009)
- 11) 中原啓介, ごみ焼却残渣の溶融固化処理と金属回収, 化学工学シンポジウムシリーズ 60: レアメタル資源の分離回収技術と溶媒抽出, 化学工学会, pp. 273-282 (1997)
- 12) C-H. Jung, M. Osako, Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery. *Waste Management*, **29**, 1532–1540 (2009)
- 13) 大橋潤一, 光和精鋼(株)における溶融飛灰資源化処理, in *溶融飛灰の資源化技術*, pp. 15-22, 日本機械学会 (2009)
- 14) 山下泰志, 水谷 聡, 貫上佳則, 焼却灰の洗浄処理と金属類の挙動, *環境工学研究論文集*, **45**, 251-257 (2008)
- 15) S. Mizutani, N. Watanabe, S. Sakai, H. Takatsuki, Influences of particle size preparation of MSW incineration residues on heavy metals leaching behavior in leaching tests, *Environmental Sciences*, **13**, 363-370 (2006)

第2章 廃棄物中レアメタルの新規湿式回収法に関する要素技術の開発

2.1 廃棄物のレアメタル抽出に適したキレート洗浄液の開発

(金沢大学) 長谷川 浩

2.1.1 廃棄物処理におけるキレート剤の新しい利用方法

2.1.1.1 生分解性キレート剤の選定

キレート剤は、各種金属イオンと錯体を形成する能力を有する有機配位子で、1分子内に金属イオンに配位できる原子を2つ以上有する多座配位子である。1分子内に配位できる原子を1つしか持たない単座配位子と比べると、キレート剤は金属イオンと安定な錯体を形成することが多い。キレート剤は、水の硬度成分の軟化、微量金属イオンの封鎖などの機能を利用して、金属除去、洗浄剤や安定剤等に使用されており、特にEDTAはその優れたコストパフォーマンスからキレート剤の代表とされている¹⁾。

廃棄物処理法で指定された中間処理では、キレート剤は薬剤混練法で重金属の溶出を抑制する不溶化剤として使用される(図2-1-1)^{2),3)}。その際に用いられるジチオカルバミン酸系キレート剤は、金属イオンと錯生成して水に不溶な錯体を形成するからである。しかし、イミノジ酢酸系キレート剤(EDTA等)や他の水溶性キレート剤は、全く逆に、水に不溶性の金属化合物を強力に溶存態にする。キレート剤による洗浄・抽出は、酸抽出とは異なり、中性からアルカリ性領域においても高い効果が期待できる。

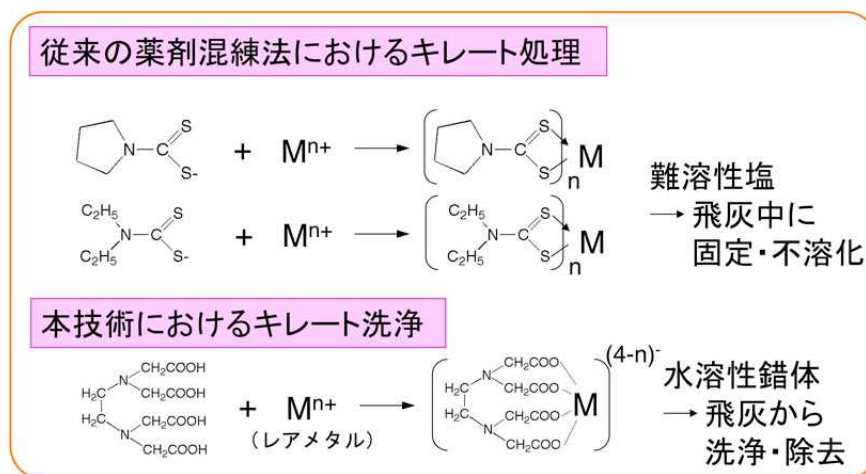


図2-1-1 廃棄物に対するキレート処理の比較

一方、自然界に大規模に人工物を散布する場合は、環境への影響を考慮する必要がある。溶融飛灰及び焼却飛灰等の廃棄物の洗浄にキレート剤を直接利用する場合も、再利

用時に洗浄後に残存したキレート剤が環境中に放出される可能性が残る。実際、様々な製品に広く利用されているキレート剤の EDTA は、環境中で難分解性であり、自然水中への蓄積が自然界の微量元素の物質循環に影響していることが懸念されている⁴⁵⁾。そこで本研究では、キレート洗浄に用いるキレート剤に、生分解性キレート剤の利用を検討した(図 2-1-2)¹⁾。生分解性キレート剤としては、主原料にアミノ酸を用いた生分解性キレート剤として、アスパラギン酸系キレート剤の S,S-エチレンジアミンニコハク酸 (EDDS) と 3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸 (HIDS)、イミノジコハク酸 (IDS)、グルタミン酸系キレート剤の L-グルタミン酸二酢酸 (GLDA)、メチルグリシン系キレート剤のメチルグリシン二酢酸 (MGDA) を用いた⁶⁾⁻⁹⁾。これらのキレート剤に関しては、従来の研究により環境中でバクテリアなどの作用により分解されることが明らかにされている。生分解性試験の中で最も厳しい条件の修正 MITI 試験では、対象物質が 30 日で 60%以上分解すれば易分解性に分類されるが、EDDS は 28 日で 69%分解したと報告されている。また、OECD ガイドラインの Test No. 301E スクリーニング試験及び Test No. 302A 修正 SCAS 試験において、MGDA, GLDA は、28 日で 98%、5 日で 95%以上がそれぞれ分解し、高い生分解性が確認された¹⁾。以上の生分解性キレート剤は、環境中において分解菌が馴化すれば、次第に炭酸、水、窒素分子まで分解するため、環境中に残留・蓄積することはほとんどない。廃棄物のキレート洗浄プロセスにおいて、残査にキレート剤が残存しても比較的短時間に消滅すると考えられる。

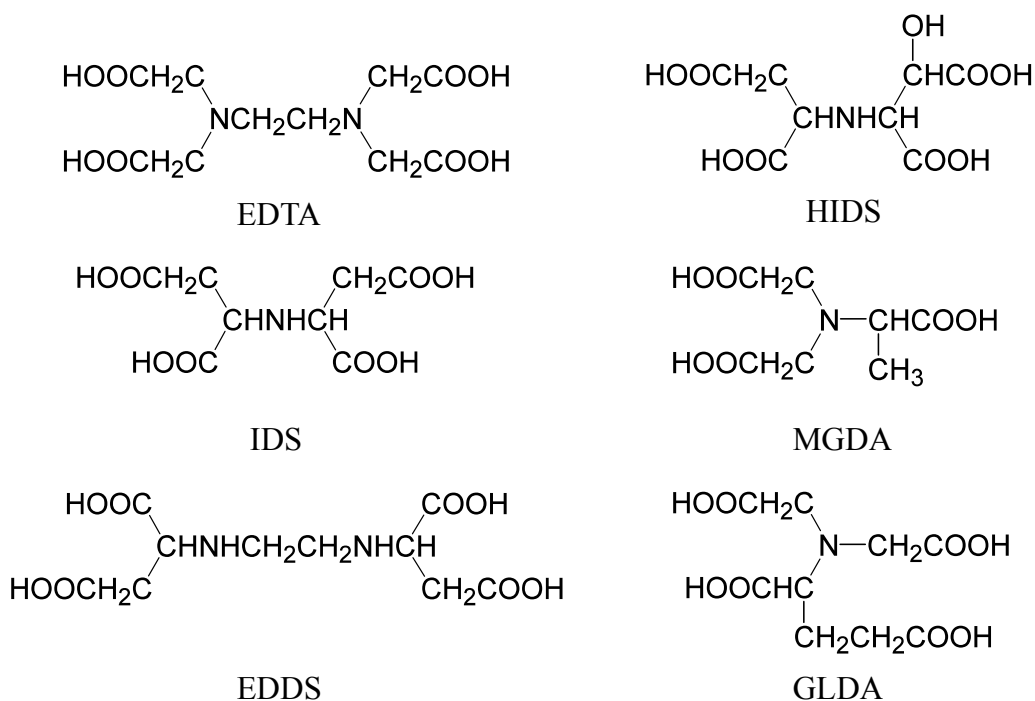


図 2-1-2 代表的な水溶性キレート剤 (EDTA) と生分解性キレート剤の構造式

コストの観点から評価すると、今回選んだ生分解性キレート剤は、安価な材料からワンステップで合成できるものであり、工業的に安価な合成が可能である。例えば、HIDSは、精製水にL-アスパラギン酸2ナトリウムとエポキシコハク酸2ナトリウムを添加し、90℃で4時間攪拌すると、81%の収率で得ることができる。EDDSに関しては、酵素を用いたバイオ技術を用いた三菱レイヨンがパイロットプラント規模の合成法を開発している¹⁰⁾。このプロセスは、EDDSを90%以上の収率、高い光学純度で製造することができる。キレート剤の工業価格は、EDTAが300-500円/kgであるのに対して、生分解性キレート剤は800-1500円/kg程度と2倍以上であるが、生分解性キレート溶液の有用性が認められれば、増産による低コスト化も期待できる。

2. 1. 2 研究方法

研究1年目である本年度は、生分解性キレート剤及び各種補助剤を含む洗浄溶液を用いて、金属イオンの溶出試験（洗浄処理）を実施した。レアメタル含有量や成分組成を調整したモデル飛灰を合成して溶出試験に供し、レアメタルの溶出に関与する化学因子を明らかにするとともに、キレート洗浄によるレアメタルの回収が有効な条件を基礎的かつ網羅的に検討した（図2-1-3）。

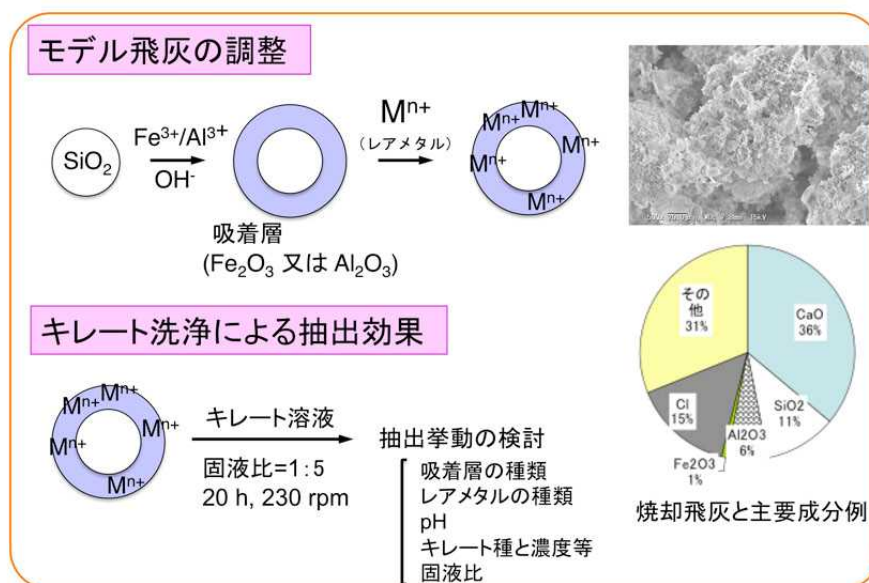


図 2-1-3 モデル飛灰に対するキレート洗浄実験

2. 1. 2. 1 モデル飛灰の調製¹¹⁾⁻¹³⁾

モデル飛灰の調整では、粒径を 150-212 μm に揃えた SiO_2 粒子を核として用いた。 SiO_2 粒子 100 g を硝酸で洗浄した後、1 mol/L NaOH 水溶液 100 mL に浸して室温で 24 h 静置し、表面状態をコンディショニングした。NaHCO₃ 緩衝溶液による弱アルカリ性条件下、

[OH]/[Fe]比、又は、[OH]/[Al]比を制御しながら、 1.66×10^{-2} mol/L 塩化鉄、又は、 0.62×10^{-2} mol/L 塩化アルミニウム溶液をそれぞれ 1.76 mL/min、11 mL/min で滴下後、恒温槽中で 40 °C、90 分間、又は 70 °C、3 時間熟成して SiO₂ 粒子の表面に鉄、アルミニウムの酸化物を修飾した。溶液中における鉄及びアルミニウムのサイズ分布を図 2-1-4 に、滴定時における溶液、固液比 (L/S 比)、反応時間等の条件を表 2-1-1 に示す。精製水で十分に洗浄後、酸化物をコーティングした SiO₂ 粒子 100 g に対して、2.5 ppm レアメタル溶液 100 mL を加えて、常温で 24 時間ゆるやかに攪拌した。遠心分離後、蒸留水で十分に洗

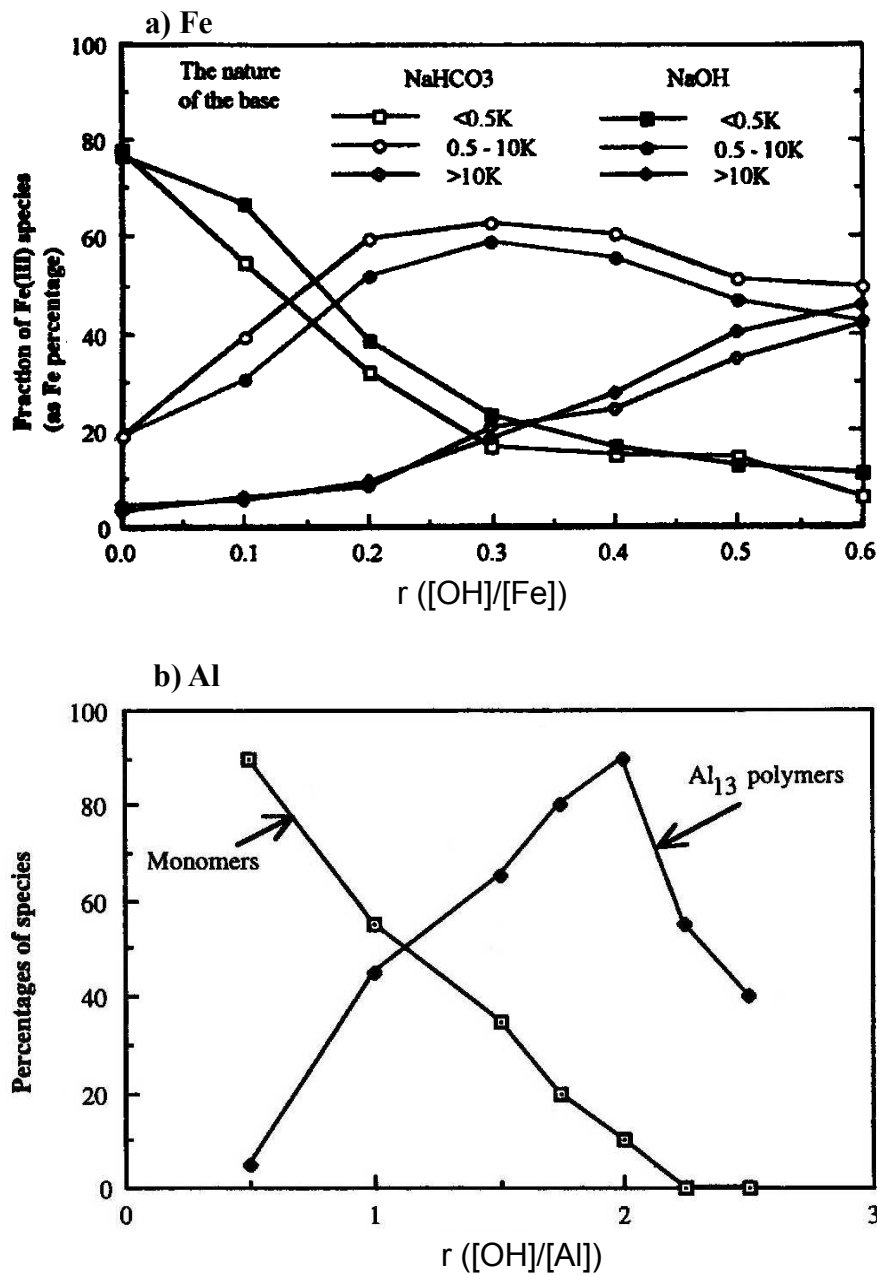


図 2-1-4 [OH]/[Fe], [OH]/[Al]比に対する Fe, Al 粒子のスペシエーション分布¹¹⁾¹²⁾

浄して吸着層にレアメタルを含むモデル飛灰を作成した。上記レアメタルとしては、Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, U, Y, Yb, B, Bi, Co, Cr, Cs, Ga, Hf, In, Li, Mn, Nb, Rb, Re, Sb, Se, Sr, Ta, Te, Ti, V, W を用いた。

表 2-1-1 吸着層修飾における反応条件

	Fe ₂ O ₃ 型吸着層	Al ₂ O ₃ 型吸着層
FeCl ₃ /AlCl ₃ 溶液濃度[mM]	16.6	6.2
L/S比率[-]	1.5	4.2
反応時間[h]	24	24
攪拌速度[rpm]	230	230

モデル飛灰表面に修飾した元素の含有量測定では、試料 1 g に対して 6 M HNO₃ 5 mL を加えて、ヒートブロック式加熱分解装置を用いて 120 °C で 1 時間加熱を行った。試料水をガラス繊維ろ紙(GF/C)を用いて吸引ろ過し、ICP 発光分析装置 (iCAP 6300、サーモフィッシャー) 又は平行磁場型ゼーマン・ファーンエス原子吸光分析装置 (AAAnalyst 600 パーキンエルマー) に供して各元素濃度を定量した。1 条件について同様の操作を 3 回繰り返し、平均値より各元素の含有量を求めた。

2. 1. 2. 2 キレート溶液の調整とキレート洗浄による抽出効果の検討

本研究で用いた生分解性キレート剤の合成法を図 2-1-5 に示す⁶⁾⁻¹⁰⁾。

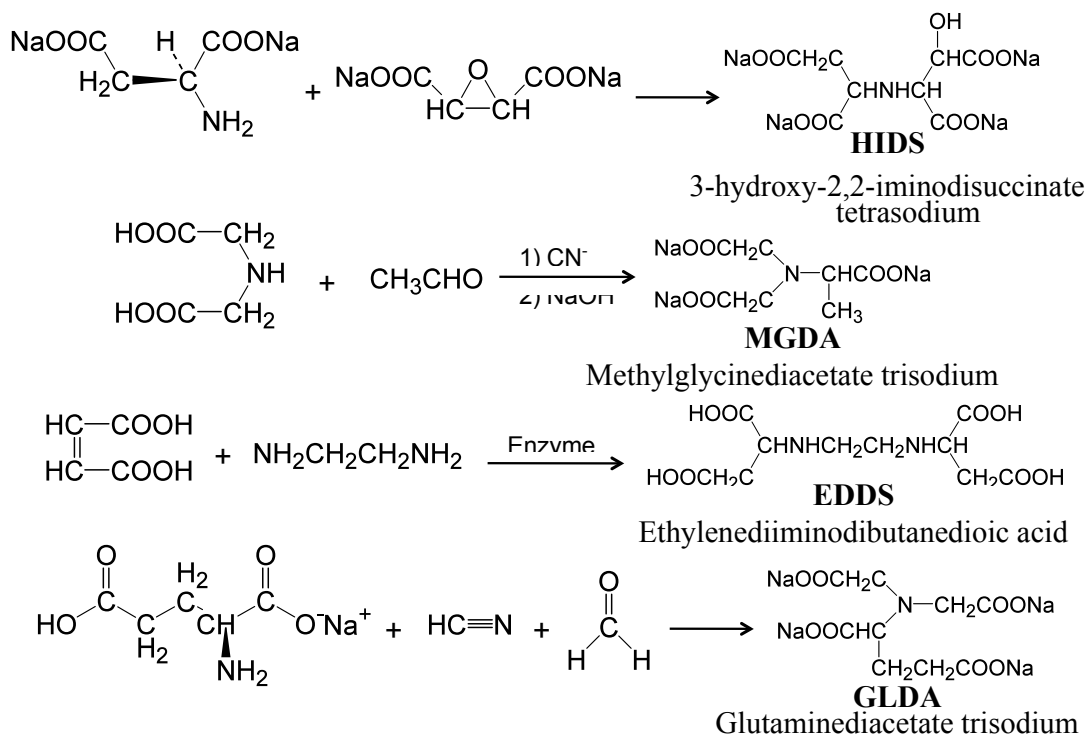


図 2-1-5 生分解性キレート剤の合成方法

各キレート剤を約40%水溶液まで精製した粗生成物を用いて0.01 Mキレート溶液を調整した。キレート溶液のpHの調整には、表2-1-2に示す緩衝溶液を用いた。

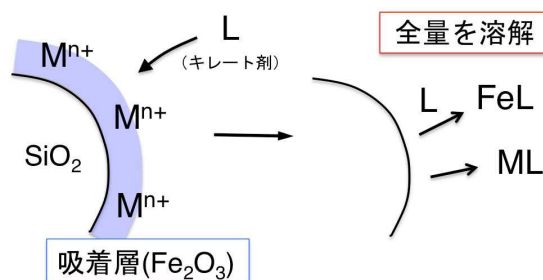
洗浄操作では、モデル飛灰1 gに対してキレート溶液5 mLを加え、24時間22-10 rpmの条件で攪拌した。試料を0.45 μmメンブランフィルターを用いて吸引ろ過後、ICP発光分析装置に供して各元素濃度を測定した。

pH	buffer
1	0.1 mol/l HCl
3	1 mol/l NaOAc, HOAc
5	1 mol/l NaOAc, HOAc
7	0.1 mol/l HEPES
10	0.1 mol/l CAPS

2. 1. 2. 3 キレート洗浄のメカニズム

焼却飛灰の主要成分は、酸化カルシウム、ケイ酸、酸化アルミニウム、酸化鉄、塩化物、アルカリ金属等で、熔融飛灰には更に銅、鉛、亜鉛等の塩化物が豊富である。金属類の存在形態を化学的に解析すると、酸化物の吸着層面に多くが分布することが報告されている。

(1) 吸着層を構成する成分の回収が有用な場合
 $[L] > [Fe]_t$



(2) 吸着層から少量成分のレアメタルを抽出する場合
 $[L] < [Fe]_t$

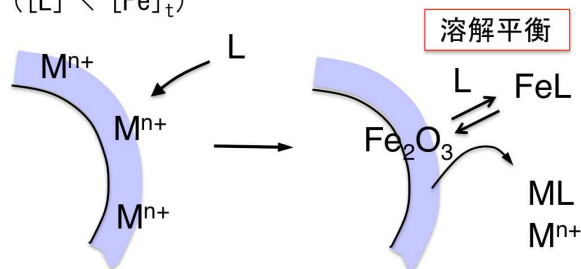


図 2-1-6 キレート洗浄液によるレアメタルの抽出モデル

キレート洗浄により廃棄物からレアメタルを抽出する2つの化学モデルを図2-1-6に示す。吸着層を構成する主成分が有用である場合、吸着層よりも大過剰のキレート剤を用いれば、吸着層の金属とともにレアメタル成分を抽出することが可能である(図2-1-6(1))。しかしながら、すべての成分を溶解させるのであれば、従来の廃棄物処理の一つ

である酸洗浄も同様な原理である。キレート洗浄では、吸着層を構成する多量成分よりも多くのキレート剤を使用する必要があるためコスト高になり、酸洗浄の方が有利な点が多い。そこで本研究におけるキレート洗浄では、吸着層を構成する成分よりも少ないキレート剤を用いて吸着層に吸着・吸蔵されたレアメタルを抽出する条件の検討を行った(図 2-1-6(2))。この条件において、吸着層を構成する酸化物から水溶性のキレート錯体への溶解やキレート錯体から酸化物への析出は可逆反応である。溶解平衡の中で、吸着層に取り込まれていたレアメタル成分が水溶性のキレート錯体や無機イオンとしてキレート溶液中に放出される。本法は、洗浄に用いるキレート剤が少なく、吸着層成分は残渣に残ることから、飛灰等のようにレアメタル含有量が比較的少量である廃棄物に適する条件と考えられる。

2. 1. 3 研究結果及び考察

2. 1. 3. 1 モデル飛灰の組成

酸化アルミニウム型及び酸化鉄型モデル飛灰には、吸着層として酸化アルミニウム及び酸化鉄をそれぞれ 41 mgAl/kg, 370 mgFe/kg 修飾した。また、吸着層を修飾しない SiO₂ 粒子をケイ酸型モデル飛灰とした。各モデル飛灰におけるレアメタル含有量を図 2-1-7 に示す。レアメタル含有量の標準偏差は 10 %以下であり、均一なモデル飛灰が調整できた。典型元素及び遷移元素では、コバルト、マンガン、チタンの含有量は約 8 mg/kg となり、その他の元素と比較して高い値を示した。一方、ホウ素の含有量は 1 mg/kg 以

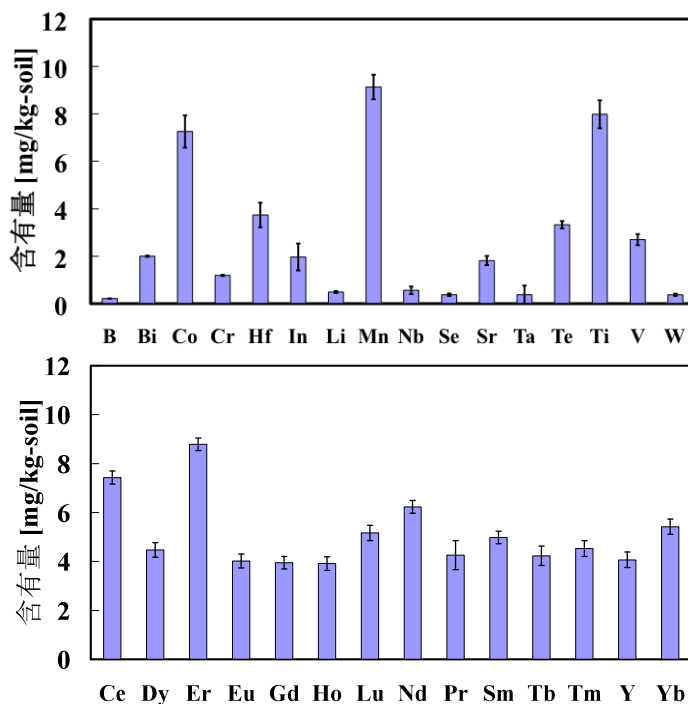


図 2-1-7-1 ケイ酸型モデル飛灰に吸着したレアメタルの含有量
(上；典型及び遷移元素、
下；希土類元素)

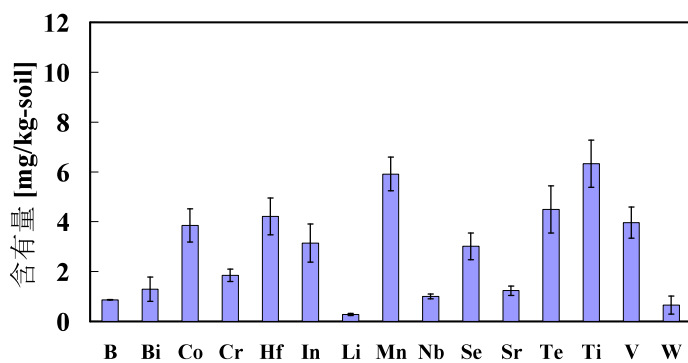


図 2-1-7-2 酸化鉄型モデル飛灰に吸着したレアメタルの含有量
(上；典型及び遷移元素、下；希土類元素)

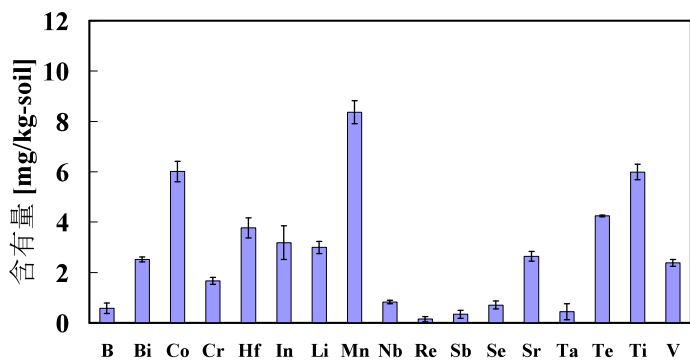
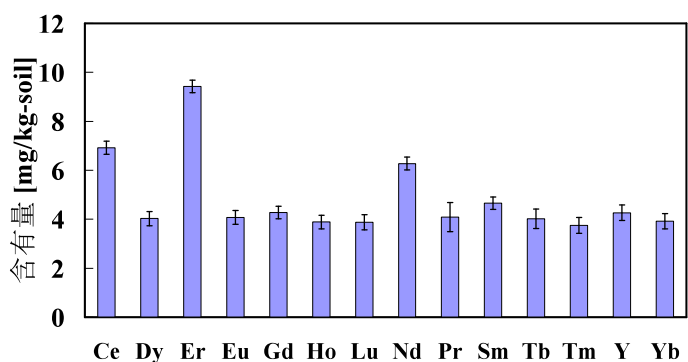
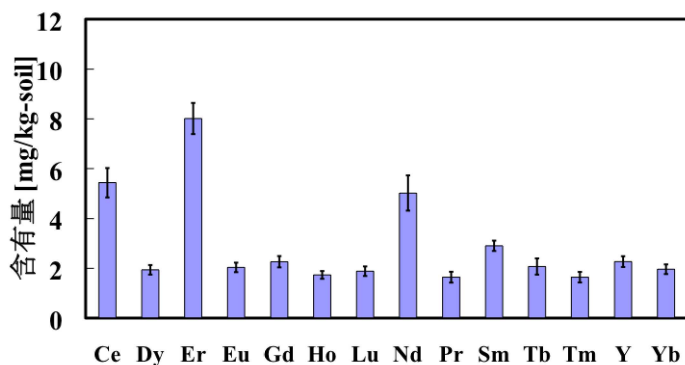


図 2-1-7-3 酸化アルミニウム型モデル飛灰に吸着したレアメタルの含有量
(上；典型及び遷移元素、下；希土類元素)



下と低い値となった。その他の元素に関しては、吸着層によって含有量に違いが生じた。

一方、希土類金属においては、セリウム、エルビウム、ネオジムを除く元素は、 SiO_2

型吸着層では 3.9-6.2 mg/kg、Fe₂O₃ 型吸着層では 3.9-4.6 mg/kg、Al₂O₃ 型吸着層では 1.7-2.2 mg/kg と含有量の差異が小さくなった。吸着層である Al₂O₃ 型飛灰の含有量が SiO₂ 型飛灰と比較して小さい値となったことから、希土類金属と Al₂O₃ との相互作用は弱いと考えられる。各金属元素は、吸着層との相互作用によって保持され、その程度は金属の化学的挙動によって異なるが、希土類金属は性質が近いいため吸着率がほぼ一緒になったと考えられる。

2. 1. 3. 2 モデル飛灰を用いたキレート洗浄によるレアメタル抽出

2. 1. 3. 2. 1 吸着層成分の溶出

キレート洗浄の有効性を検証するために、成分を調整したモデル飛灰に対して各種キレート洗浄を適用した。固液比 1 : 5 の条件で 10 mM キレート溶液を用いて、各種レアメタルに対する抽出挙動を検討し、レアメタルや吸着層の種類、洗浄液に用いるキレート種や濃度、pH、抽出時間等の基礎的な条件を求めた。キレート剤には、生分解性キレート剤 5 種に加えて、比較のために EDTA を用いた。

図 2-1-8 に pH 7 のキレート洗浄で溶出した吸着層の成分量を示す。各キレート洗浄により、吸着層から溶出したアルミニウム及び鉄は 15-30% 程度であり、7 割以上が吸着層に残存した。この条件では、吸着層の成分について酸化物の粒子態とキレート錯体の溶存態間で化学平衡が成立していると考えられる。また、キレート種毎に比較をすると、

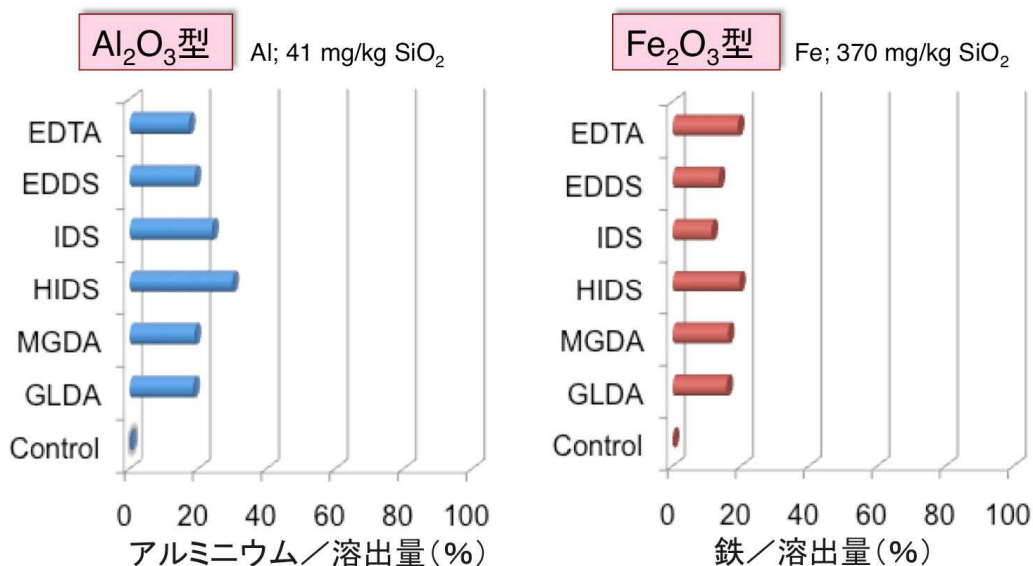


図 2-1-8 生分解性キレート溶液による吸着層成分の溶出

金属濃度: 5-10 ppm, キレート剤: 10 mM, pH: 7.0, Control: 0.1 M HEPES buffer, 固液比: 1 : 5 (N=3).

酸化アルミニウム型吸着層に関しては、HIDS, IDS、酸化鉄型吸着層に関しては、EDTA, HIDS でそれぞれアルミニウム、鉄の溶出量がやや多くなった。ほとんどの生分解性キレート剤に関して Al(III)との生成定数は報告されていないが、Fe(III)に関しては求められている¹⁴⁾。図 2-1-8 右図における鉄の溶出量の差は、各生成定数と概ね正の相関を示したが、HIDS については予想値よりも溶出量が大きいため、速度論的な因子が関与している可能性があると考えられる。

2. 1. 3. 2. 2 レアメタルの抽出

レアメタルの中から遷移元素として、コバルト、インジウム、マンガン、希土類元素として、エルビウム、ネオジウムを取り上げ、各元素を 5-10 ppm 含むモデル飛灰を調整して、固液比 1 : 5 の条件で 10 mMキレート溶液を用いて、各元素に対する抽出率を求めた (図 2-1-9)。

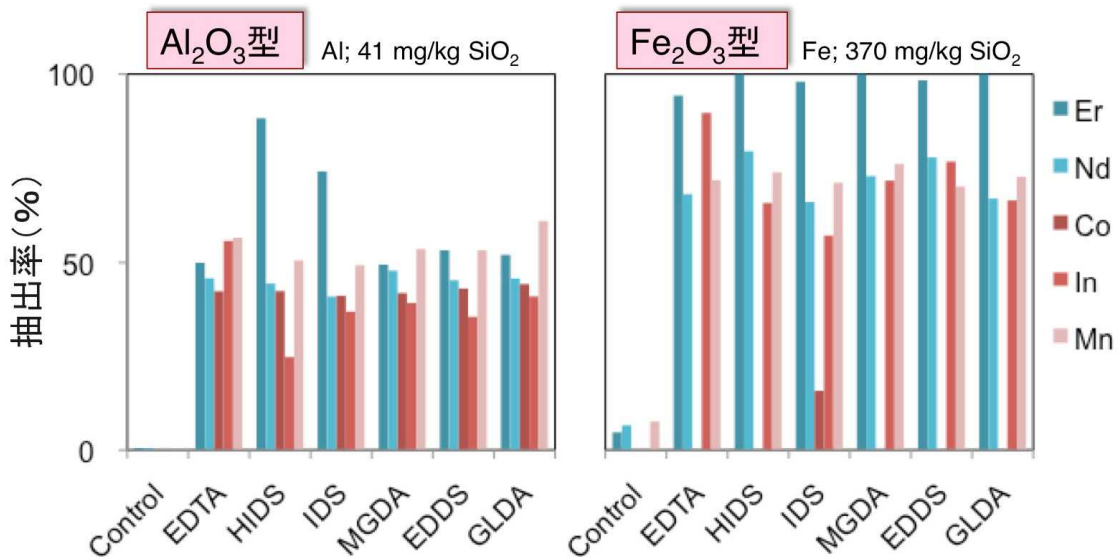


図 2-1-9 モデル飛灰に対する生分解性キレート溶液の洗浄効果
 金属濃度: 5-10 ppm, キレート剤: 10 mM, pH: 7.0, Control: 0.1 M HEPES buffer, 固液比: 1 : 5 (N=3).

レアメタル 5 元素に対するキレート洗浄では、酸化アルミニウム型及び酸化鉄型の吸着層ともに、コントロールの水洗浄では 5 元素すべてがほとんど抽出されないが、キレート洗浄では抽出率が著しく増加した。ほとんどの条件で、鉄やアルミニウムの溶出よりも各元素の方が洗浄液中へ抽出された割合が高くなった。吸着層で比較すると、コバルトを除く 4 元素については酸化鉄型の吸着層の方が酸化アルミニウム型よりも抽出率が高くなったが、コバルトについては逆に酸化鉄型の吸着層からはほとんど抽出できなかった。コバルトイオンは、酸化鉄と特異的な化合物を形成している可能性があると考えられる。一方、その他の遷移元

素については、酸化鉄型で 70%前後の抽出率を示し、希土類元素のエルビウム、ネオジムについては 90%以上が抽出された。キレート洗浄液に用いた各キレート剤については、酸化アルミニウム型に吸着させたエルビウム、インジウムに対する HIDS や酸化鉄型に吸着させたコバルトに対する IDS を除くと、抽出効果はほぼ同等であった。本方法の条件においては、図 2-1-6 に示したように吸着層成分の溶解・析出の平衡の中で吸着・吸蔵されたレアメタルを抽出するため、キレート剤の個々の元素に対する生成定数の差が現れにくいと考えられる。

次に、今回調整したモデル飛灰、すなわち、図 2-1-7 に示したケイ酸型、及び、酸化鉄型、酸化アルミニウム型モデル飛灰に吸着させた各レアメタルに対して、EDTA, HIDS 溶液によってキレート洗浄した結果を図 2-1-10 に示す。典型及び遷移元素(図 2-1-10-1)と希土類元素(図 2-1-10-2)を比較すると、キレート剤に EDTA 及び HIDS を用いたキレート洗浄では、イットリウム、及び、ランタニド系列の希土類元素の抽出(図 2-1-10-2)について特に良好な回収率(抽出率)が得られた。希土類元素については、コントロールの水洗浄(pH 7)では全ての元素の回収率が 10%以下であったが、セリウムとネオジムを除く元素はほぼ定量的にモデル飛灰から洗浄液中に抽出することができた。吸着層の組成による影響では、元素によっては酸化アルミニウム型で回収率が 10%程度低下するものもあるが、ケイ酸型、酸化鉄型に関しては回収率がほぼ 100%であった。一方、典型及び遷移元素(図 2-1-10-1)に関しても、全体的に水洗浄よりもキレート洗浄において回収率が大きく向上した。ただし、キレート洗浄液に定量的に回収できた元素は、ビスマス、インジウム、マンガン、バナジウム等に限定されており、酸化鉄型吸着層におけるコバルトや酸化アルミニウム型吸着層におけるレニウム等のように全く抽出できない組み合わせも存在した。レアメタル元素と吸着層成分間の特異的な化学結合によって強く吸着した場合、キレート洗浄によっても回収は困難になることが示唆される。

なお、図 2-1-10 において、ホウ素、ビスマス、ニオブ、セレン、タンタル、タングステン、プラセオジムについては、一部の条件で回収率が 100%を超えた。これらの元素については、吸着自体が不安定であること、モデル飛灰中の吸着量が不均一であること、ICP-AES における定量において主要元素の干渉が大きいことなどが原因に挙げられる。

本年度の網羅的な検討では各元素の詳細について検討ができなかったが、2 年目以降の研究において実試料中で具体的に抽出対象となる元素が定まった段階で、各個別の事例に応じて各元素の化学的性質を十分に踏まえて抽出率を向上させることが求められる。

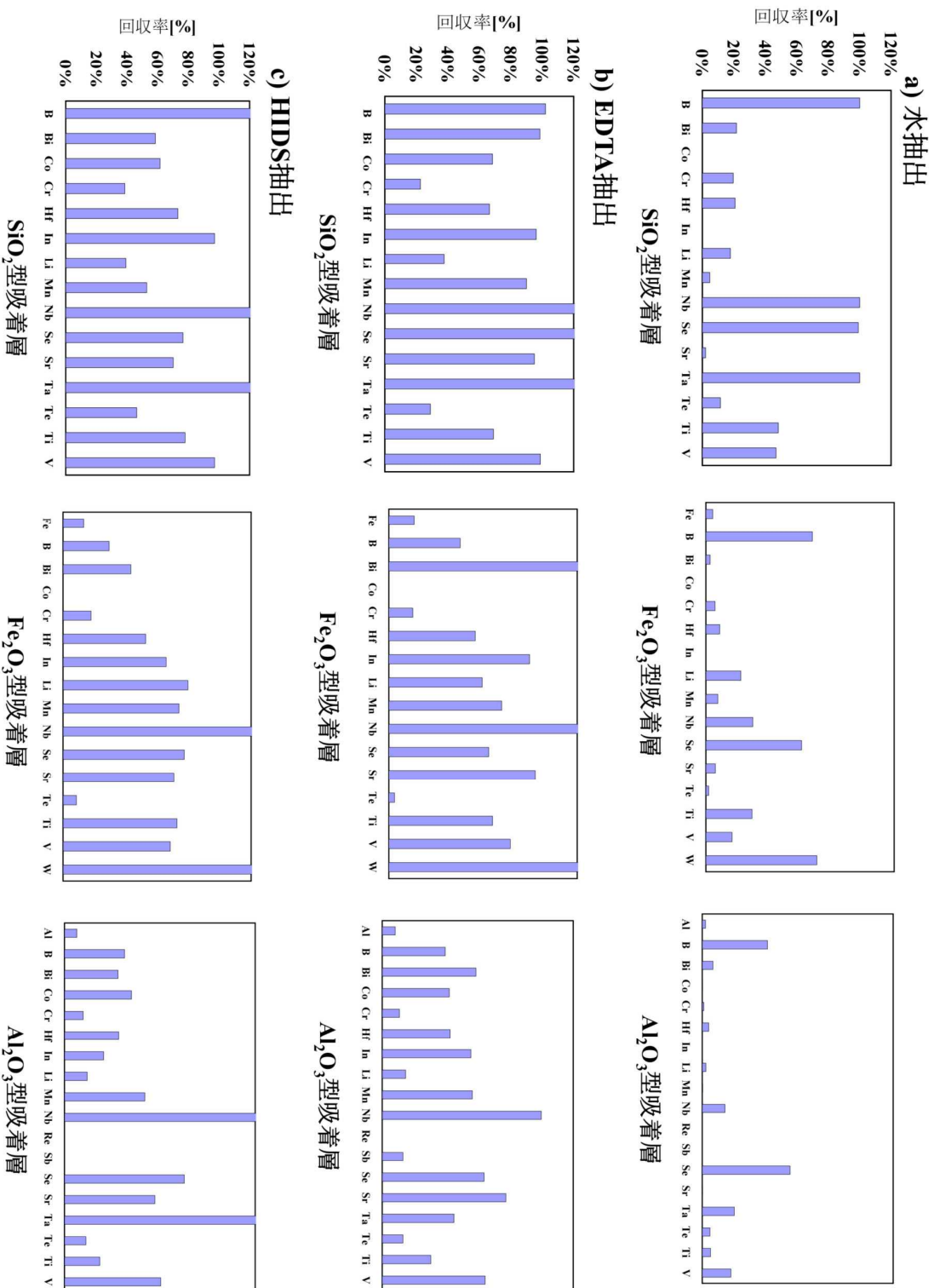


図 2-1-10-1 モデル飛灰中の典型元素及び遷移元素に対する生分解性キレート溶液の洗浄効果
 金属濃度：1-10 ppm, キレート剤：10 mM, pH: 7.0, Control: 0.1 M HEPES buffer, 固液比：1 : 5 (N=3).

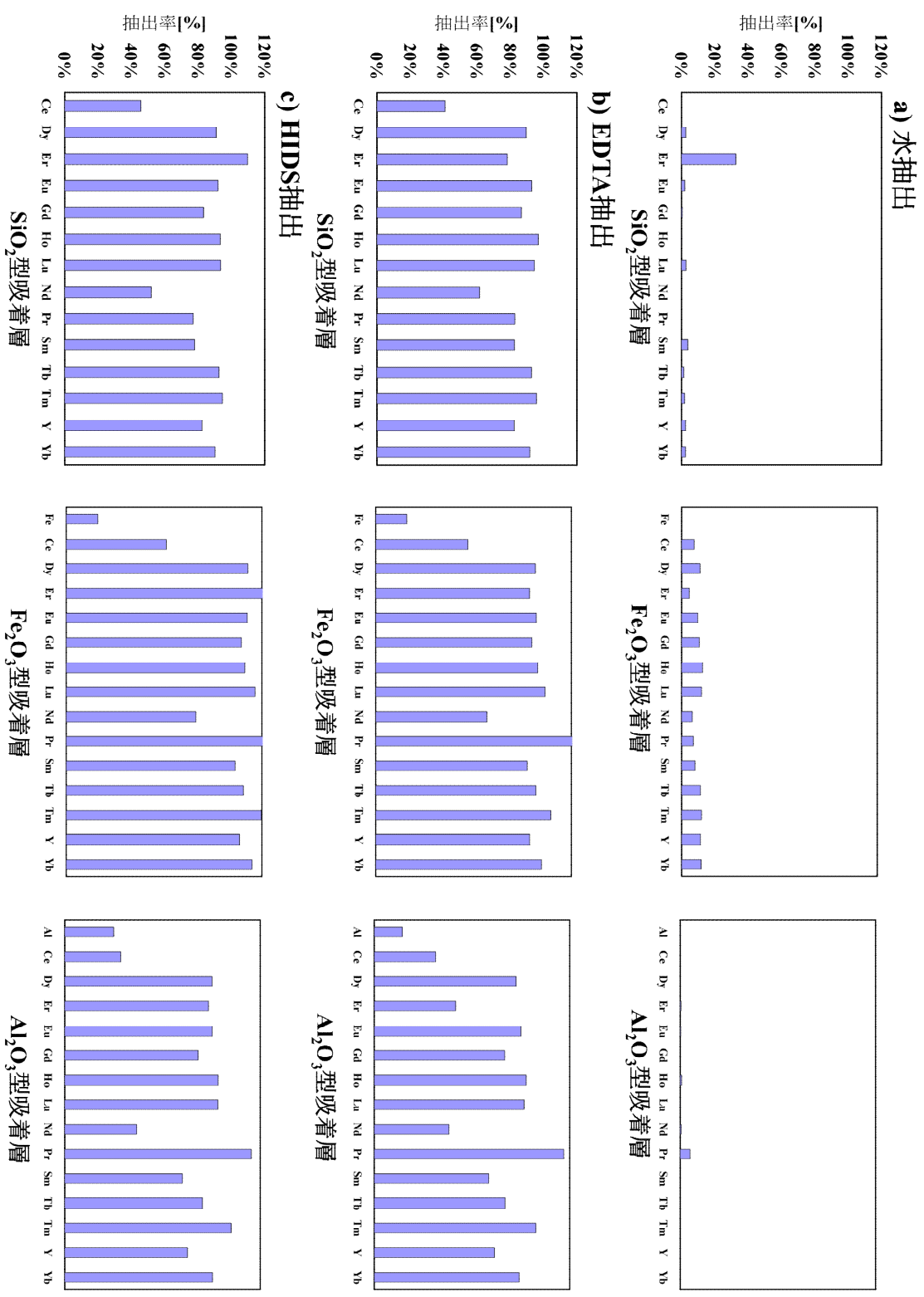


図 2-1-10-2 モデル飛灰中の希土類元素に対する生分解性キレート溶液の洗浄効果
 金属濃度：1-10 ppm, キレート剤：10 mM, pH: 7.0, Control: 0.1 M HEPES buffer, 固液比：1 : 5 (N=3).

2. 1. 3. 3 キレート洗浄における金属イオンの抽出率に対する pH の影響

キレート抽出に対する pH の影響に関して、pH3-11 の条件下で検討した。レアメタル元素や有害元素、吸着層成分（鉄及びアルミニウム）に関して検討した。

モデル飛灰中において 2 価及び 3 価のカチオンとして固定された元素については、それぞれ同様な抽出挙動を示した。前項においてキレート抽出による回収が良好であった

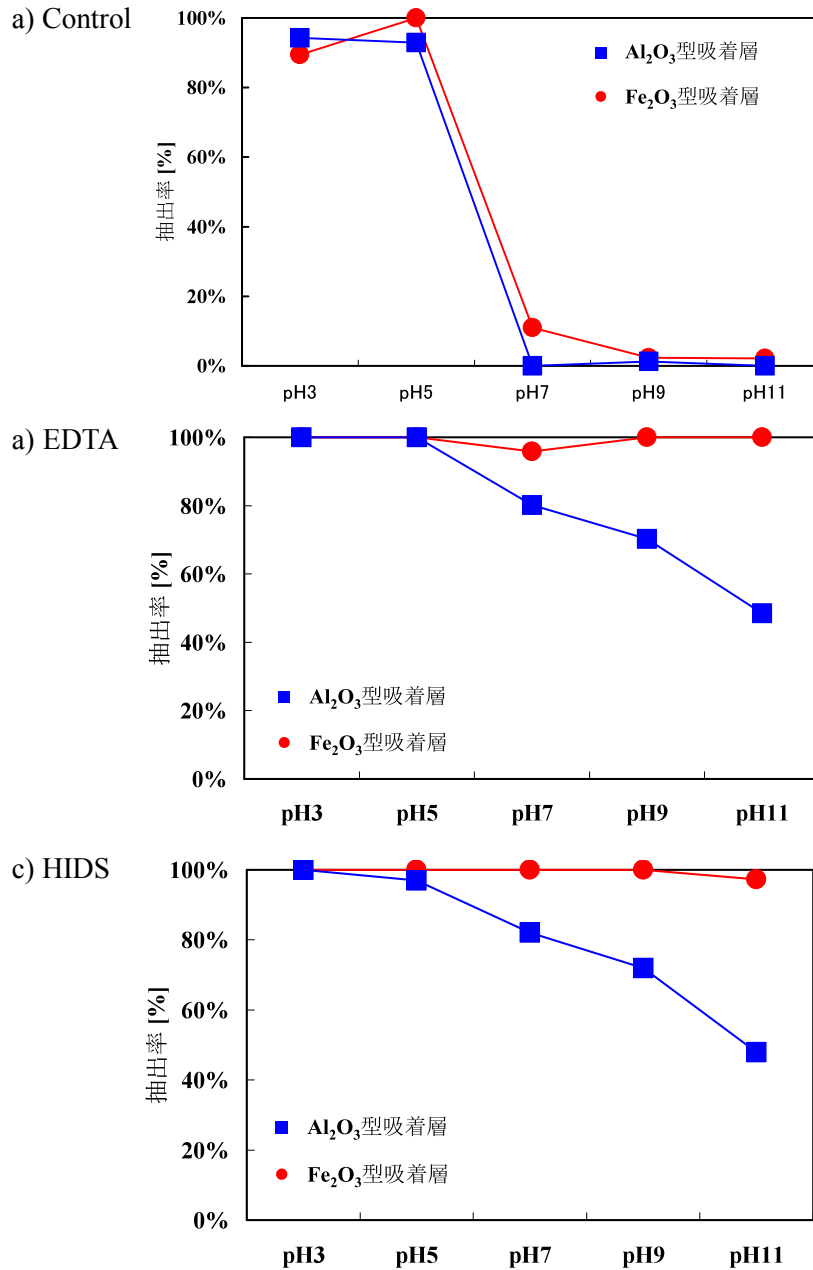


図 2-1-11 モデル飛灰中のガドリニウムに対する生分解性キレート溶液の洗浄効果
Gd 濃度: 4 ppm, キレート剤: 10 mM, 固液比: 1 : 5 (N=3).

希土類元素に関しては、水抽出では pH1-5 においてレアメタルがほぼ 100 %抽出されたが、pH7-11 では抽出率が 11 %以下となった。一方、キレート抽出では、全 pH 領域において高い抽出率が得られた。一例として、EDTA, HIDS をキレート成分とする洗浄液を用いて pH 3-11 においてモデル飛灰中の Gd を抽出した結果を図 2-1-10 に示す。Control の水洗浄では、pH 1-5 においては抽出率が 90%以上であるが、pH 7 以上では抽出率は急激に低下してほぼ 100%が吸着層に保持されたままであった。一方、EDTA 及び HIDS 溶液によるキレート洗浄では、pH 7-11 の中性からアルカリ性領域においても抽出率は低下せず、ほとんどが洗浄液中に移行した。キレート剤は酸性条件下ではなくアルカリ条件下において錯形成能が高くなることに起因すると考えられる。

吸着層による影響を比較すると、Fe₂O₃ 型吸着層では pH 1-11 でガドリニウムの抽出率は一定であったが、Al₂O₃ 型吸着層では抽出率は pH の増加とともに徐々に減少し、EDTA では pH7 において 80 %、pH11 では 48 %まで低下した。HIDA による抽出においても同様に、Al₂O₃ 型吸着層において pH 7 では 82 %、pH 11 では 42 %にガドリニウムの抽出率は減少した。酸化アルミニウムはアモルファス相を形成する化合物であり、耐食性が高くなった結果、ガドリニウムを強力に保持した可能性がある。

2. 1. 3. 4 キレート洗浄の抽出率に及ぼす錯形成定数の影響

希土類元素（イットリウム、及び、ランタニド系列）に関して、キレート洗浄における抽出率とキレート錯体の条件錯形成定数との相関を図 2-1-12 に示した。条件錯形成定数は、抽出実験の pH 7 の条件で計算した。希土類元素の抽出率はキレート錯体の安定度とともに増加し、酸化鉄型吸着層では条件錯形成定数が 13.1 以上で、酸化アルミニウム型吸着層では 14.5 以上で定量的に抽出できた。希土類元素は、洗浄液中のキレート剤と錯体を形成することにより水溶液中に溶出したと考えられる（図 2-1-6）。ただ

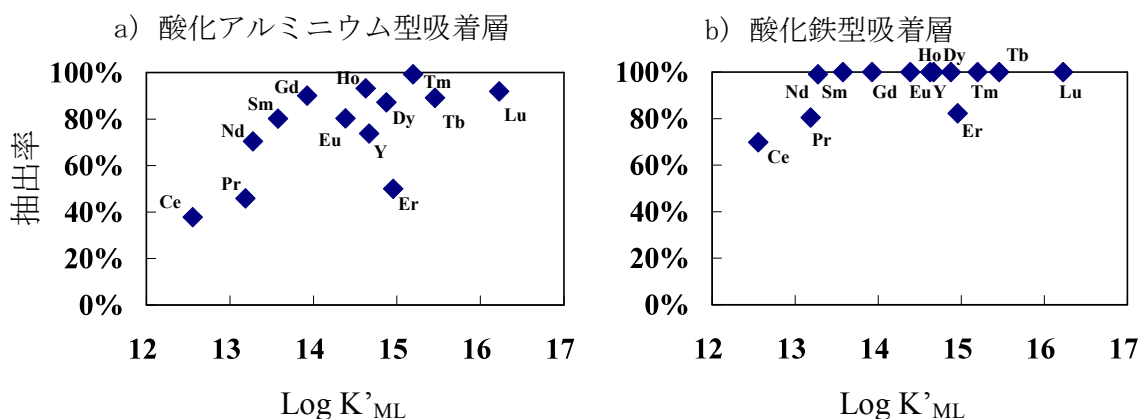


図 2-1-12 モデル飛灰中の希土類元素に対するキレート洗浄の抽出率とキレート錯体の条件錯形成定数の関係

し、エルビウム、イットリウム（酸化アルミニウム吸着層）、ユウロピウム（酸化アルミニウム型及び酸化型吸着層）等では相関が低く、キレート錯体以外の溶存化学種や吸着層との相互作用を考慮する必要がある。

参考文献

- 1) 富田耕右, 生分解性ケミカルズとプラスチックの開発, シーエムシー (2000)
- 2) 鈴木紳正, 榊孝, ジチオカルバミン酸系重金属処理剤の特性, 東ソー研究・技術報告, 第48巻, pp.55-58 (2004)
- 3) 肴倉宏史, 田中信壽, 松藤敏彦, キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛の再溶出挙動に関する研究, 廃棄物学会論文誌, **16**, 214-222 (2005)
- 4) B. Nowack, Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4009-4016 (2002)
- 5) H. Grcman, S. Velikonja-Bolta, D. Vodnki, B. Kos, D. Lestan, EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. *Plant Soil*, **235**, 105-114 (2001)
- 6) H. Grcman, D. Vodnik, S. Velikonja-Bolta, D. Lestan, Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. *J. Environ. Qual.*, **32**, 500-506 (2003)
- 7) 日本触媒, イミノジカルボン酸水溶液組成物, 特許第 2644977 号
- 8) W. W. Bertlef, New chelating agents for the detergent and cleaning industry, in New Horizons, an AOCS/CSMA Detergent Industry Conference, pp.97-109, AOCS press (1996)
- 9) 昭和電工, 公開特許広報, 特開平 10-59910, 特開平 10-77253, 特開平 10-175931
- 10) 日東化学工業, 公開特許広報, 特開平 09-140390
- 11) J. Q. Jiang, N. J. D. Graham, Enhanced coagulation using Al/Fe(III) coagulants: effect of coagulant chemistry on the removal of colour-causing NOM. *Environmental Technology*, **17**, 937-950 (1996)
- 12) J. Q. Jiang, N. J. D. Graham, Preparation and characterization of an optimal polyferric sulphate (PFS) as a coagulant for water treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 351-358 (1998)
- 13) A. Ramesh, H. Hasegawa, T. Maki, K. Ueda, Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite, *Separation Purification Technology*, **56**, 90-100 (2007)
- 14) R. M. Smith, A. E. Martell, Critical Stability Constants, Plenum Press (1989)

2. 2 超分子型固相吸着材によるキレート洗浄液中レア金属の回収

(金沢大学) 長谷川 浩

2. 2. 1 研究の目的

キレート洗浄は廃棄物中におけるレア金属抽出に有用であるが、洗浄液よりレア金属を回収する際には、錯形成定数が高いキレート剤が逆に妨害物質として競争反応を起こし、レア金属回収が難しくなる。更に、廃棄物の洗浄液中には共存物質が多数存在する 경우가多く、従来の回収技術ではレア金属の分離回収が困難な条件であると考えられる。

この問題に対して、本研究プロジェクトでは、新しい超分子型固相抽出材に着目した。超分子型吸着材の基本骨格は、クラウンエーテル等の大環状物質を利用している。クラウンエーテルはデュポン社のPedersenにより偶然発見された¹⁻²⁾。一方の水酸基を保護したカテコールとビス(2-クロロエチル)エーテルからビスフェノールを合成しようとした際、カテコールの試薬にわずかの不純物(保護されていないカテコール)が含まれていたために、ごく少量のヘキサエーテルが得られた。この生成物は良好な結晶性と異常な溶解性挙動を示し、単独ではメタノールに微量しか溶解しないが、ナトリウム塩を加えると、容易に溶解し、この化合物共存下では、過マンガン酸カリウムがベンゼンやクロロホルムに溶解するなど驚くべき挙動を見せた。クラウンエーテルが発見されるとすぐに、構造と諸物性の関係が整理され、古典的なクラウンエーテル環のあらゆるパラメーター、すなわち、サイズ、分子構造の柔軟性および環内のドナー原子の種類と数を変化させた研究が行われた。一方、Izattらはクラウンエーテルに代表される大環状化合物を固相に化学修飾させることに成功した。これが、超分子型固相抽出剤の基礎となり、商業用の固相抽出剤である超分子ゲルが開発された³⁾。超分子型固相抽出剤は、基剤であるシリカゲルに大環状化合物および官能基を化学修飾した固相抽出剤である。クラウンエーテル基は、高い錯生成能力に加えて、イオンを極性空孔に取り込む性質も持つことが報告されている⁴⁻⁶⁾。

超分子型固相抽出剤は、シリカゲルなどの基質に超分子相互作用をもつ官能基を修飾した固相抽出剤である。超分子作用は、非共有結合性の静電的相互作用や分子間相互作用などにより目的物質を複数の分子で取り囲み多点で相互作用する点に特徴を有する。また、配位子配置の三次元的な構造も相互作用の強さにも起因する。クラウンエーテルはオリゴエチレングリコールと比較して、アルカリイオンを取り込む力がはるかに大きい。これはオリゴエチレングリコールでは、直鎖型が元素を取り囲む型に変化すること

で、エントロピー的に不利となるが、クラウンエーテルの場合は事前組織化されているためにエントロピー変化ははるかに小さくなることからなる。この効果は大環状効果と呼ばれ、この効果に基づいて超分子は高い保持能および認識能を実現できる。

本研究プロジェクトでは、新たな超分子型固相抽出材として非選択的タイプ7種、選択的タイプ11種による分離技術を開拓し、過剰な有機配位子共存下においてもレアメタルが回収可能であることを明らかにした。また、超分子型固相抽出材のレアメタルの抽出挙動に関するデータを蓄積するとともに、実用化・製品化に際して必要な情報として、流速依存性や耐久性等の事項を検討した。

2. 2. 2 研究方法

2. 2. 2. 1 高選択性固相抽出材の調製

本研究では、高選択性固相抽出材の国内供給メーカーである GL サイエンスと連携して同社の古庄義明博士を協力研究者として、超分子型新規固相抽出材として非選択的タイプ7種 (T-1 から T-7)、選択的タイプ11種 (S-1 から S-11) を開発した。本年度は、特に、T-1、T-5、T-6、S-1、S-4、S-6、S-7、S-10 を中心に詳細な検討を進めた。

図 2-3-1 に本研究で用いた高選択性固相抽出材の官能基として修飾した大環状化合物の構造を示す。本固相抽出材では、シリカゲル粒子を担体としてクラウンエーテル類等の化合物を化学結合により多層的に修飾・固定した。特定の金属イオンに対して、主に静電的相互作用による多点相互作用により電荷や立体的なイオンサイズを認識するなどして特に強く配位する。

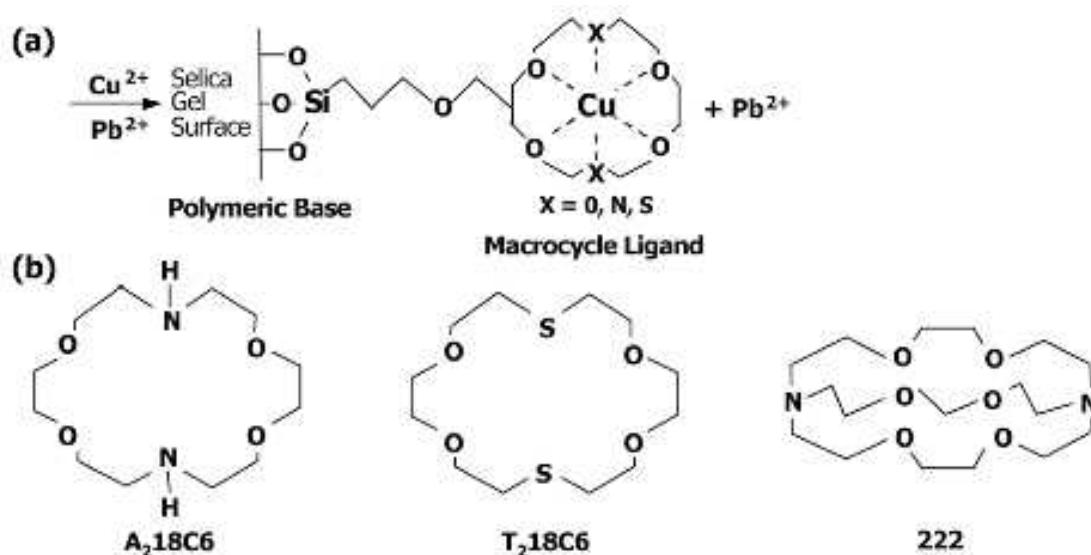


図 2-2-1 高選択性固相抽出材の (a) 構造と (b) 官能基の種類

2. 2. 2. 2 超分子型固相抽出材によるレアメタルの分離

試料溶液には、10 mM キレート剤/0.1 M Good-buffer 混合溶液を用いて、各レアメタルの濃度が 0.5 ppm となるように調整した。

高選択性固相抽出材 0.5 mL を充填した固相抽出カラムを実験に供した。カラムを 1 M 硝酸 2 mL 及び EPW 8 mL を流速 0.2~1.0 mL/min を通液して洗浄後、カラム内が目的の pH 値で一定となるように、pH 2 では 0.01 M HNO₃ / 0.2 M NaNO₃ 混合溶液、その他の pH では 0.1 M Good-buffer / 0.2 M NaNO₃ 混合溶液を繰り返し通液してコンディショニングした。この操作により、カラム内の H⁺ が Na⁺ に置換される（以下この状態を Na⁺ 形として記述する）。Na⁺ 形の各カラムに試料溶液 4 mL を流速 0.2~1.0 mL/min で通液し、固相抽出を行った。この時得られた溶液を流出液とした。その後、カラムに保持されていない金属を EPW 4 mL で洗浄した。この時の溶液を洗浄液とした。最後にカラム内に保持された各金属を 1 M HNO₃ 2 mL、1 M または 6 M HNO₃ 1 mL、及び EPW 1 mL を用いて、完全に溶離させた。この逆抽出で得られた溶液を溶離液とした。

試料水は、0.45 マイクロメートルのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、ICP 発光分析装置 (iCAP 6300、サーモフィッシャー) 又は平行磁場型ゼーマン・ファーンネス原子吸光分析装置 (AAAnalyst 600 パーキンエルマー) に供して各元素濃度を定量した。1 条件について同様の操作を 3 回繰り返し、平均値より各元素の含有量を求めた。抽出率の算出では、以下の式を用いた。

$$\text{回収率 (\%)} = (\text{流出液} + \text{洗浄液} + \text{溶離液中の金属濃度} / \text{試料溶液の金属濃度}) \times 100$$

$$\text{抽出率 (\%)} = (\text{溶離液中の金属濃度} / \text{流出液} + \text{洗浄液} + \text{溶離液中の金属濃度}) \times 100$$

回収率は、固相抽出前後の物質収支を示し、抽出率は、固相吸着剤に保持された金属を逆抽出して得た割合を示す。固相抽出剤は、抽出率が高いほど高い保持能力を有することになる。

2. 2. 2. 3 レアメタル抽出率の流速依存性

試料溶液は、0.1 M HEPES-buffer を用いて各金属濃度を 1 ppm、pH 8 となるように調整した。固相抽出には、T-1(粒径 60-100 mesh)及び T-1(粒径 35-60 mesh)を充填したカラムを用いて、吸引マニホールドのバルブを調整しながら圧力を 0-0.03 Mpa の範囲で変化させて流速を 0.5-100 ml/min の間で調整した。通液時間から流速を算出し、圧力変化による流速への影響を求め、各元素の抽出率に関して流速依存性との相関を求めた。

2. 2. 2. 4 最大吸着量

試料溶液として、硝酸銅(□)三水和物及び 0.1 M MES-buffer を用いて、pH 5 の銅(□)濃度 200 ppm を調整した。固相抽出では、T-1(粒径 60-100 mesh)及び T-1(粒径 35-60 mesh)を充填したカラムを Na⁺形にした後に、試料溶液 5 ml と EPW 5 ml を交互にカラムに Cu がカラムに保持されなくなるまで通液した。最後にカラム内に保持された Cu を 1 M HNO₃ 2 mL、6 M HNO₃ 1 mL、及び EPW 1 mL を用いて溶離させ、さらに、カラムに Cu が残って保持されている可能性があるため、6 M HNO₃ 5 mL を用いて完全に溶離させた。この溶離液から Cu の最大吸着量を算出した。

2. 2. 3. 研究結果及び考察

2. 2. 3. 1 超分子型固相抽出剤によるレアメタル回収

本研究で用いた超分子型固相吸着材の T シリーズは、遷移元素に対して強い捕捉能を有し、各元素を捕捉可能な pH 領域がキレート樹脂と比較して広いという特徴がある。粒径 60-100 mesh の T-1、T-5、T-6 を充填したカラムにおける各元素の抽出挙動を図 3-2 から図 2-2-4 に示す。図 2-2-2 に示した T-1 カラムは、EDTA 共存下では、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかったが、遷移元素、12~15 族典型元素及び希土類元素は pH 5~8 で定量的に抽出された。一方、EDTA 無添加では、Mg、アルカリ土類元素及び希土類元素は pH 10 でのみ抽出され、遷移金属及び 12~15 族典型元素は pH 6.5~8 で 60~100% と高い抽出率が得られた。図 2-2-3 に示した T-5 カラムは、EDTA 無添加では、Bi、Fe、In、Pb、Sc、Ti を除く遷移元素及び 12~15 族典型元素は pH 5~10 で 80~100%、希土類元素は pH 2、6.5~10 で 70~100% と高い抽出率が得られたが、EDTA の添加により多くの金属元素で抽出率は著しく低下した。EDTA 共存下では、pH 5 または 6.5 でのみ Ba、Ga、In、Mg、Ce、Yb が 60~100% と高い抽出率で得られた。図 2-2-4 に示した T-6 カラムは、EDTA 共存下では、Bi、Ga、Pb、Y、Mg 及びアルカリ土類元素はほとんど抽出されなかったが、Bi、Ga、Pb、Y を除く遷移元素、12~15 族典型元素及び希土類元素は pH 5 で 70~100% の抽出率で得られ、pH の上昇に伴い抽出率は低下した。一方、EDTA 無添加では、Ba、Bi、In、Pb、Sr は抽出されなかったが、Ca、Mg、希土類元素は pH 10 でのみ 50~70%、Y は pH 8 でのみ約 100% の抽出率が得られ、Bi、In、Pb、Y を除く遷移元素及び 12~15 族典型元素は pH 6.5~8 で定量的に抽出された。

また、超分子型固相吸着材の S シリーズは、特定の元素を選択的に分離・濃縮することを念頭に置いて分子設計したものである。粒径 60-100 mesh の S-1、S-4、S-6、S-7、S-10 を充填したカラムにおける抽出挙動を図 2-2-5 から図 2-2-9 に示す。図 2-2-5 に示した S-1 カラムは、EDTA 共存下では、Bi、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかつ

たが、Bi を除く遷移元素、12～15 族典型元素及び希土類元素は pH 5 または 6.5 で定量的に抽出された。一方、EDTA 無添加では、Pb、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかったが、希土類元素は pH 10 でのみ 40～60 %、In は pH 5 でのみ約 100 %、Mn、Y は pH 8 でのみ約 90 %の抽出率が得られ、Pb、In、Mn、Y を除く遷移元素及び 12～15 族典型元素は pH 6.5～8 で定量的に抽出された。図 2-2-6 に示した S-4 カラムは、EDTA 共存下では、今回検討した金属元素は抽出されなかった。一方、EDTA 無添加では、Co、Mn、Ni、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかったが、希土類元素は pH 10 でのみ 80～90 %、Cd は pH 8 でのみ約 90 %、Cd、Co、Mn、Ni を除く遷移元素及び 12～15 族典型元素は pH 6.5～8 で 60～100 %の抽出率が得られた。図 2-2-7 に示した S-6 カラムは、EDTA 共存下では、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかったが、Er、Nd、Sm、Tm を除く希土類元素、遷移元素及び 12～15 族典型元素は pH 5 または 6.5 で 70～100 %と高い抽出率が得られ、pH の上昇に伴い抽出率は低下した。一方、EDTA 無添加では、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかったが、希土類元素は pH 10 でのみ 70～80 %、遷移元素及び 12～15 族典型元素は pH 8 で 90～100 %と高い抽出率が得られた。図 2-2-8 に示した S-7 カラムは、EDTA 共存下では、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかったが、Ce、Ho、Yb、Eu、Gd、Tb、遷移元素及び 12～15 族典型元素は中性領域で、Nd、Pr は pH 10 で 80～100 %と高い抽出率が得られた。一方、EDTA 無添加では、Mg 及びアルカリ土類元素は抽出されなかったが、希土類元素は pH 10 でのみ 40～80 %、Mn、Ni は pH 10 でのみ約 90 %、Mn、Ni を除く遷移元素及び 12～15 族典型元素は pH 8～10 で 70～100 %の抽出率が得られた。S-10 カラム(図 2-2-9)では、EDTA 共存下では、Ba、Bi、Co、Ga、Mg、Ni、Sc、Sr、Dy、Er、Ho、Lu、Tm、Y は抽出されなかったが、Ca、Cd、Cu、Mn、Pb、Zn、Ce、Eu、Gd、Nd、Pr、Sm、Tb、Yb は pH 5 または 6.5 で 50～80 %の抽出率が得られ、pH の上昇に伴い抽出率は低下した。また、Al、Fe、Ti、V は pH 5～8 で 70～100 %と高い抽出率が得られた。一方、EDTA 無添加では、Bi、Mg 及びアルカリ土類元素を除き、中性領域で 80～100 %と高い抽出率が得られた。

2. 2. 3. 2 各カラムの抽出挙動の比較

T-1 カラムは、他の超分子型固相吸着材と比較して、洗浄液中におけるキレート剤の有無にかかわらず比較的広い範囲で多くの金属元素を広い pH 領域で捕捉することが可能である。そこで、T-1 カラムを基準として他のカラムの抽出挙動をそれぞれ論じる。

前項において、T-6、S-1、S-6 及び S-7 カラムは T-1 カラムと全体の抽出挙動が類似した。このことは、基本骨格の類似性に起因すると考えられる。一方、このグループに属する各カラムの抽出挙動の相違点は、以下の 2 点に現れた。

- 1) 価数+3以上の金属元素であるFe、Sc、Ti、Vに関して、pH 10において、S-1カラムでは10%以下の抽出率が、S-7カラムでは80~100%に抽出率が向上した。T-1カラムにおける抽出率と比較すると、S-1カラムでは40~70%減少し、S-7カラムでは30~60%増加してほぼ定量的に抽出された。
- 2) T-1、T-6及びS-6カラムにおけるMn及びNiの抽出分離に関して、異なる傾向が得られた。Mnでは、3カラムにおいてほぼ同様に、EDTA無添加でpH 8~10で80~90%、EDTA共存下では、pH 5~6.5で80%以上の抽出率が得られた。一方、Niに関して、EDTA共存下では、T-1カラムにおいてpH 5~8で100%の抽出率を示したものの、T-6及びS-6カラムにおいてはpH 5でのみ100%の抽出率が得られた。このように、T-6及びS-6カラムにおいてはNiの抽出可能なpH領域が酸性方向へシフトしたため、Mn及びNiの分離度がT-1カラムより大きくなった。

一方、その他のT-5、S-4及びS-10カラムはT-1カラムと抽出挙動が異なっており、EDTAの共存する条件で多くの金属元素で抽出率が低下した。T-5カラムは、カチオンに対して強い保持能力を示したが、EDTAの添加により、Ba、Mg、SrではpH 6.5~10で、CaではpH 5~10で抽出率が30~100%まで低下した。S-4カラムは、3価以上の金属元素でオキソ酸を形成する元素のGa、Ti、Vにおいて特に高い抽出率が得られた。また、S-10カラムでは、EDTAの添加及びpHの上昇により多くの金属元素で抽出率が低下したが、Fe、Tiに関してはpH 10においてEDTA共存下で70~80%と高い抽出率を示すなど選択性が向上した。

各抽出材の抽出挙動は、分子設計の段階で意図した分子認識の予想とは異なる結果であったが、それぞれ特徴ある傾向でレアメタル元素を固相に保持した。実用面を考えると、実際に回収が有用なレアメタル元素の組成、量に応じて固相抽出材を選択することが想定される。複数のレアメタル元素を同時に保持する汎用性の高い抽出材は、一般の溶融飛灰や焼却飛灰のように、複数のレアメタル元素を一つ一つは多くないが総量としては多量に含む廃棄物をキレート洗浄する場合に適しており、特定のレアメタル元素のみを保持する選択性の高い抽出材は、成分組成が明らかで回収対象となるレアメタル元素が限られている産業廃棄物のキレート洗浄等において有用である。

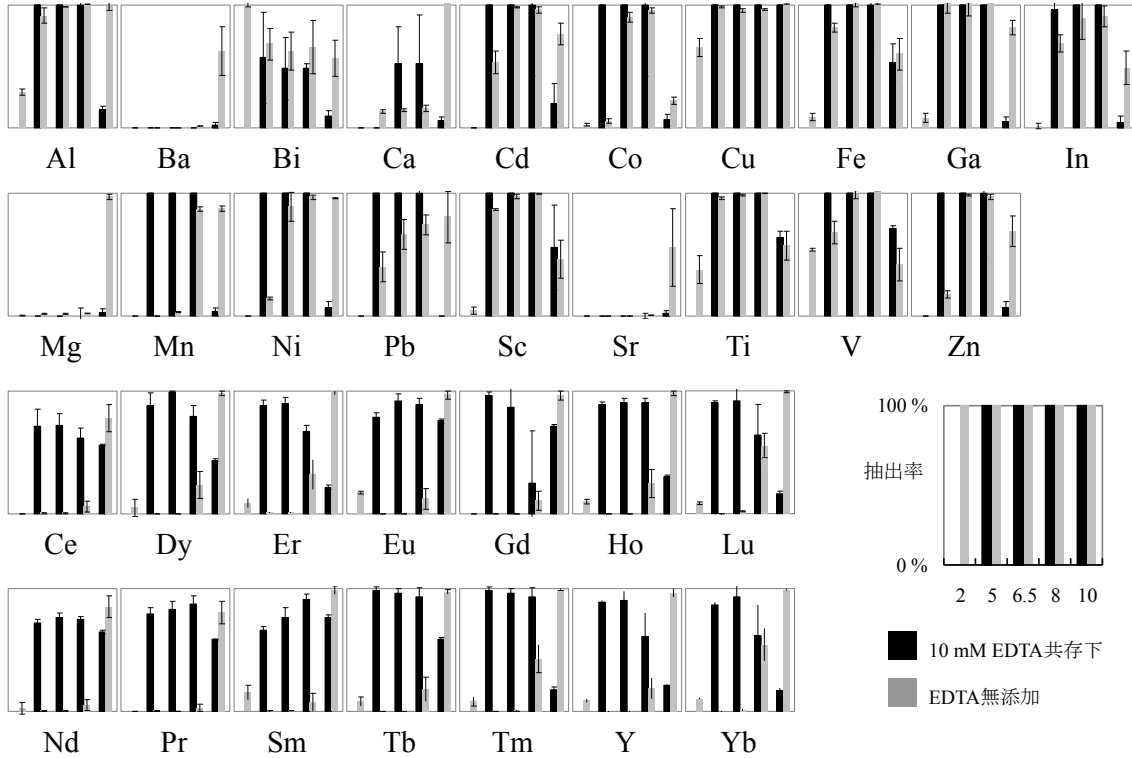


図 2-2-2 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, T-1 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

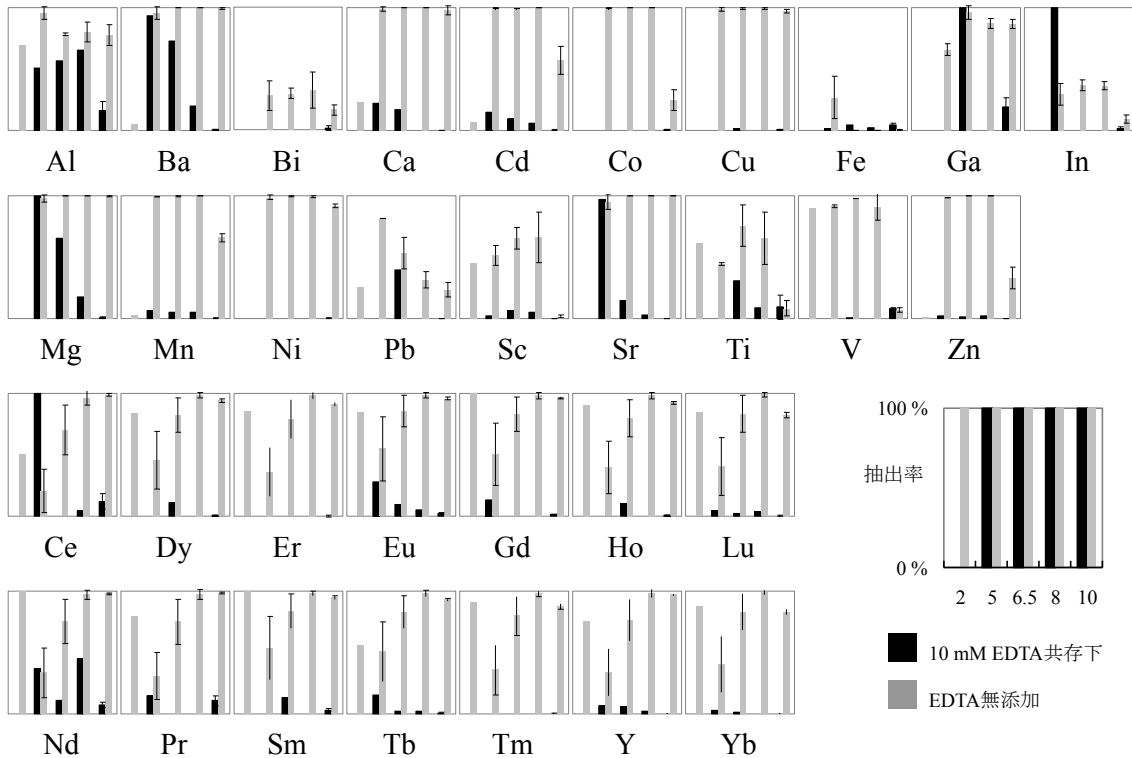


図 2-2-3 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, T-5 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

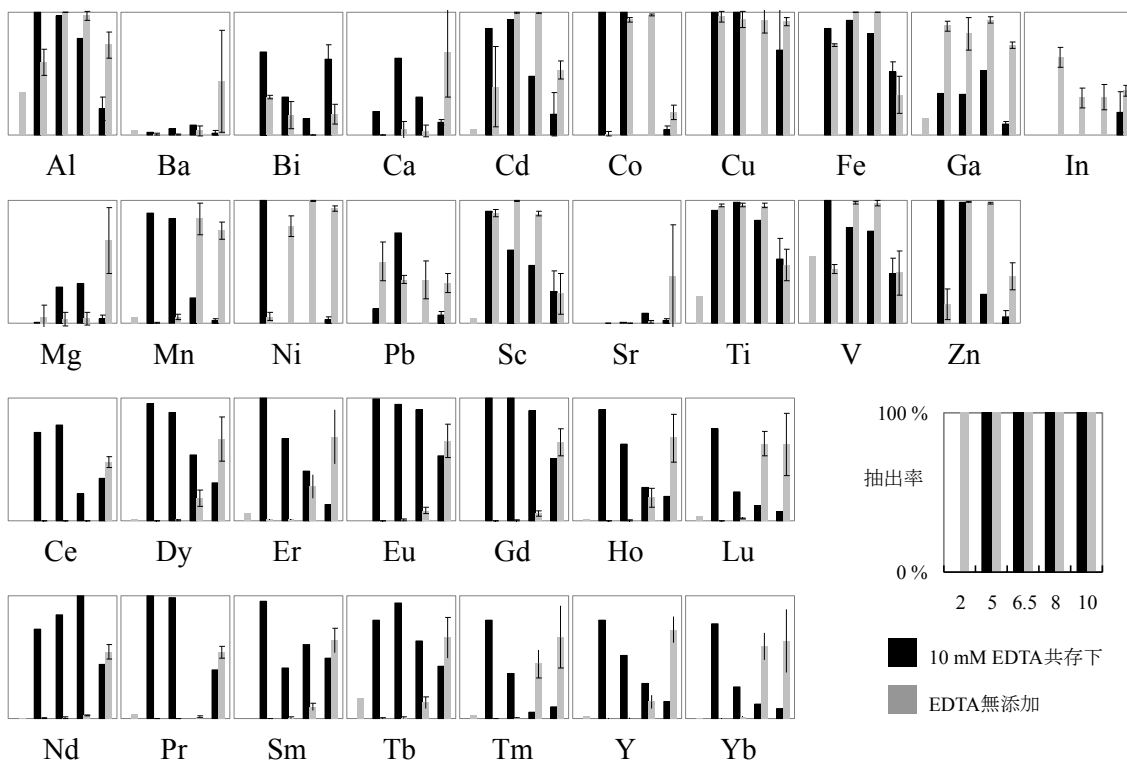


図 2-2-4 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, T-6 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

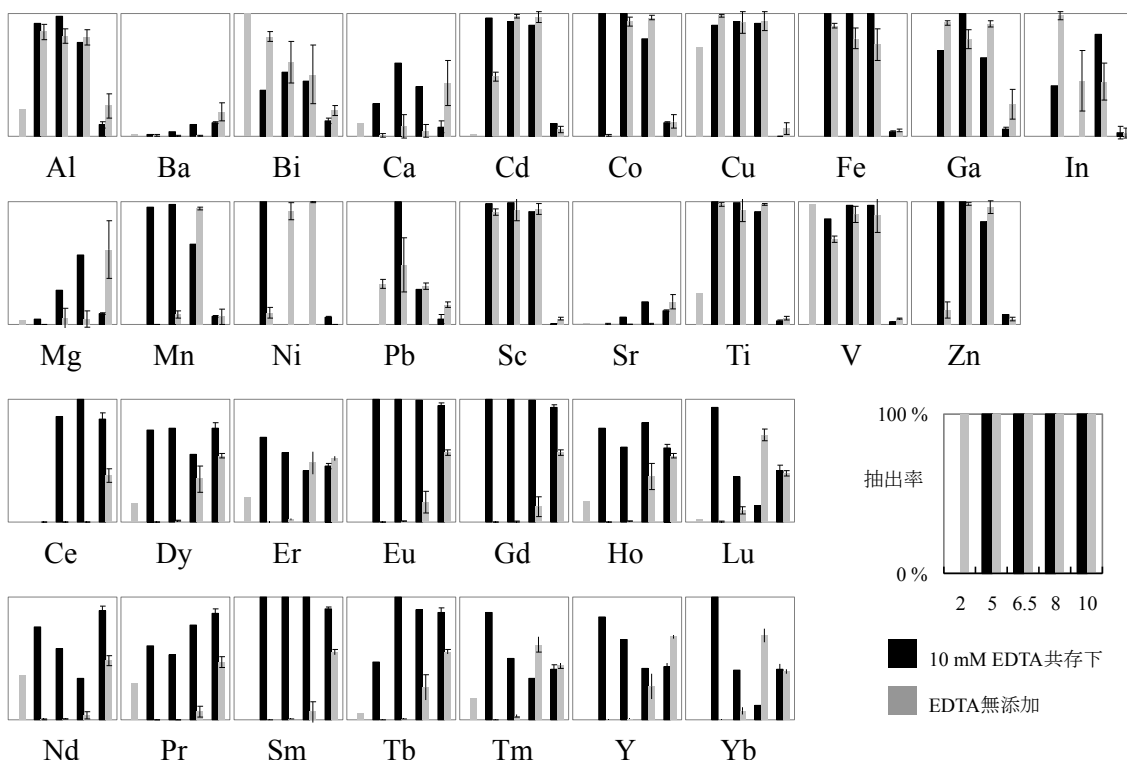


図 2-2-5 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, S-1 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

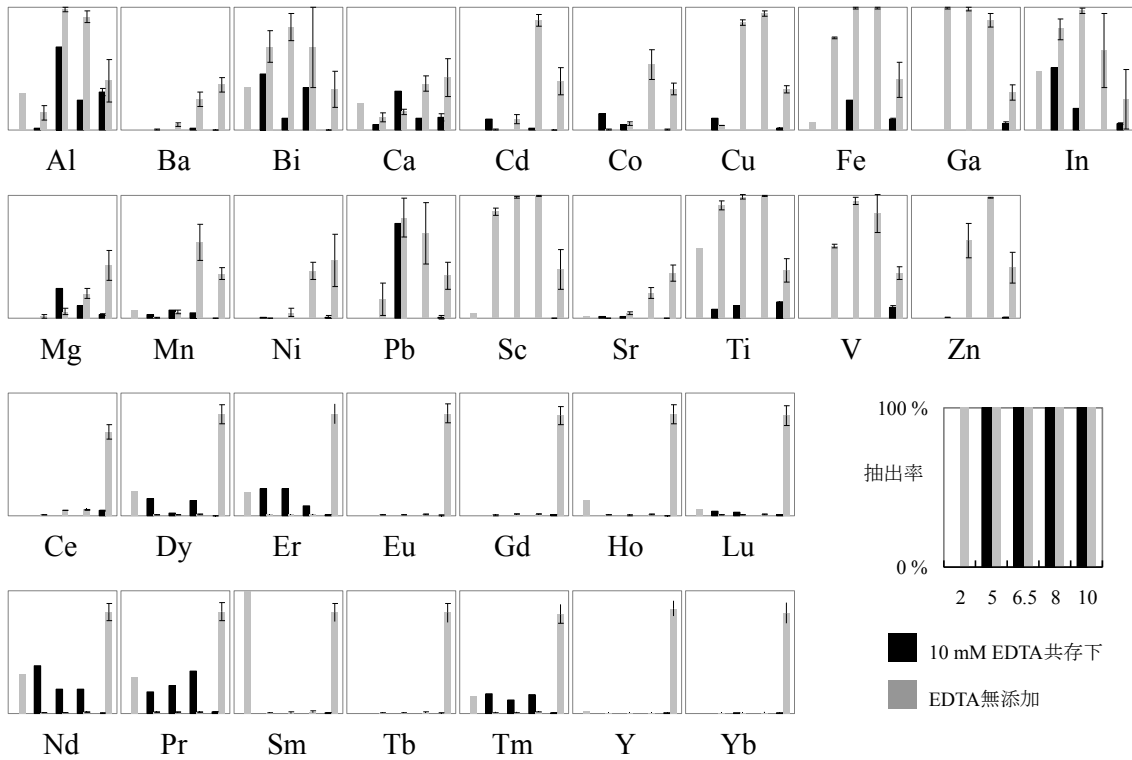


図 2-2-6 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, S-4 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

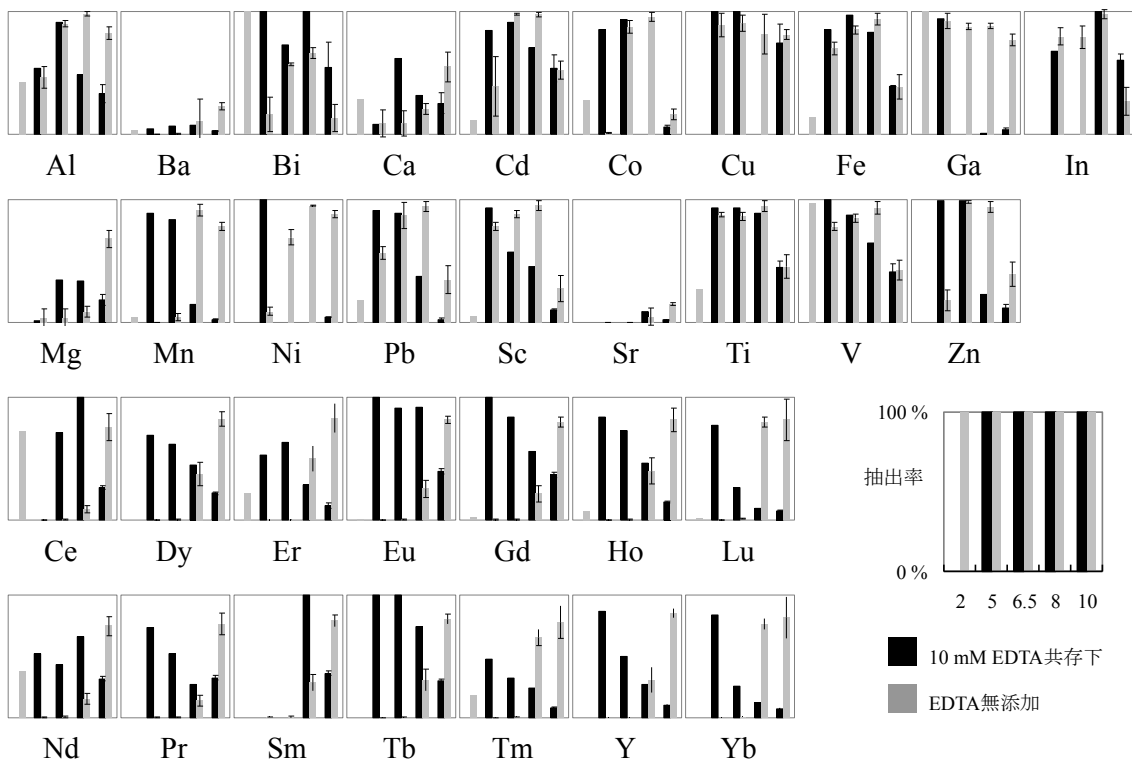


図 2-2-7 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, S-6 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

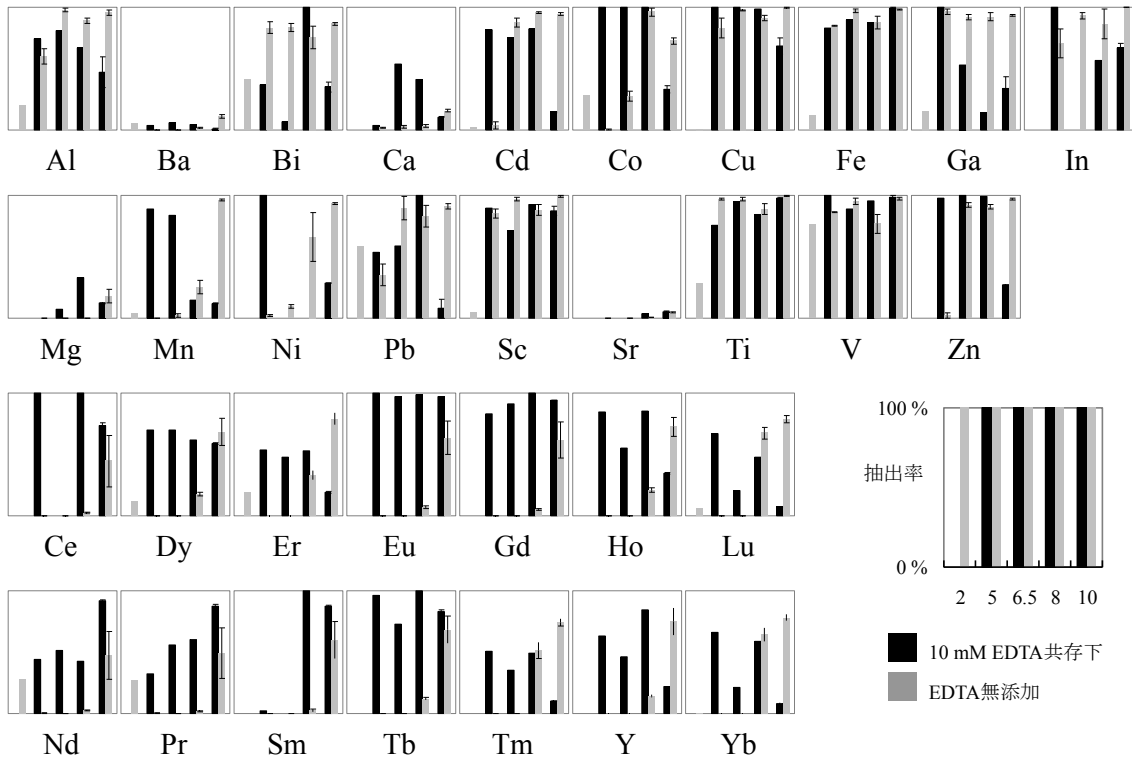


図 2-2-8 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, S-7 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

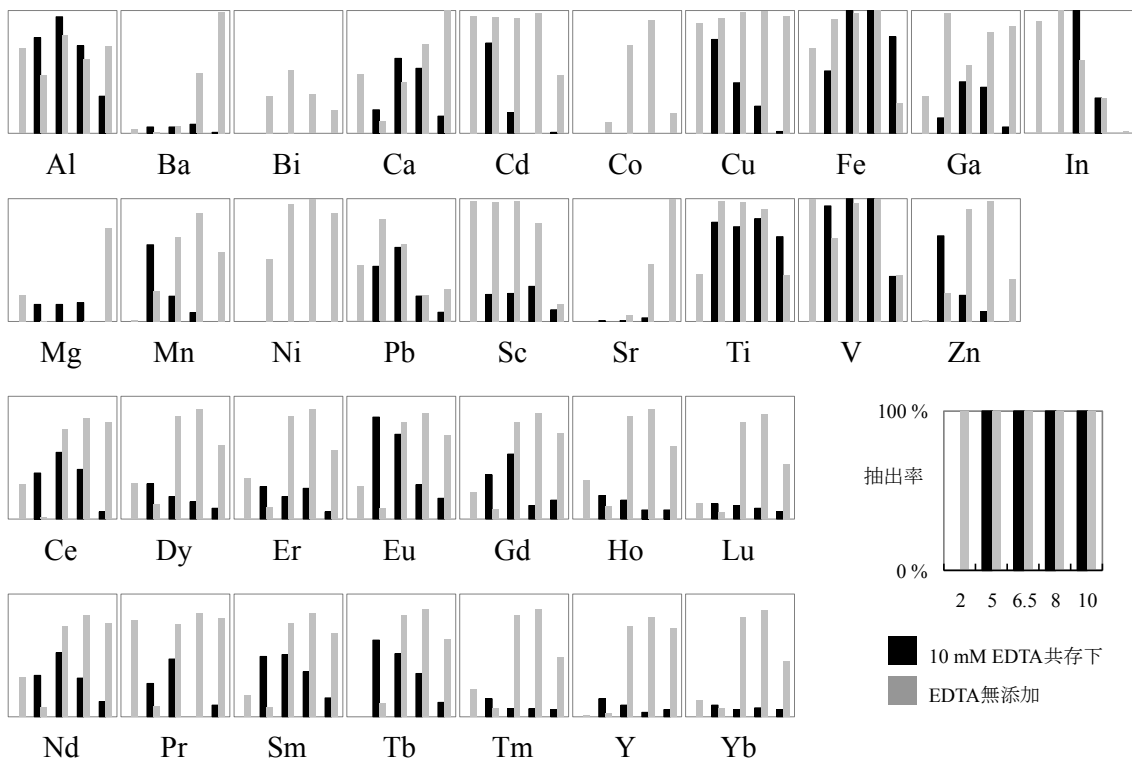


図 2-2-9 超分子型固相抽出剤を用いた際の元素の抽出率と pH 依存性

Sample solution: 500 ppb, chelant: EDTA – 10 mM, S-10 type, matrix: H₂O, pH: 2.0, 5.0, 6.5, 8.0, sample volume: 5 mL, flow rate: 0.2 mL min⁻¹, elution: 6 M HCl – 5 mL.

2. 2. 3. 3 固相抽出材の抽出率に影響する因子

固相抽出材による金属イオン回収の効率は、抽出材の粒径によって大きく変化することが知られている。環境技術の一つとして本固相抽出材によるレアメタル回収を考えると、早い流速で目的元素を効率的に保持できれば、実用性は高くなる。そこで本研究では、汎用的な超分子型固相抽出材の T-1 タイプに関して、実用性に適した粒径として 60-100 mesh 及び 35-60 mesh の 2 種類の大きさを調製して、金属イオンの抽出に対する影響を検討した。

図 2-2-10 に T-1 カラムにおける流速と圧力の関係を示した。圧力 0~0.015 MPa の範囲において、粒径 60-100 mesh では 4.7×10^3 (ml/min/MPa)、粒径 35-60 mesh では 7.6×10^3 (ml/min/MPa) に、0.015~0.03 MPa の範囲において、粒径 60-100 mesh では 2.7×10^3 (ml/min/MPa)、粒径 35-60 mesh では 3.1×10^3 (ml/min/MPa) の傾きで流速は増加した。このように、粒径が大きい場合に圧力の増加に伴う流速の増加率は大きくなり、本研究で比較した粒径では粒径 35-60 mesh の流速は 1.1~2.3 倍まで増加した。粒径の増加により粒子間の隙間が大きくなり、流速が速くなったと考えられる。

pH 8 における各金属イオンの抽出率に対する粒径及び流速の影響を図 2-2-11 に示す。粒径 60-100 mesh 及び 35-60 mesh の T-1 タイプを充填したカラムにおける Al、Ga、Ti の抽出挙動は類似しており、抽出率に対する流速の影響は小さく、それぞれ 80 % 以上の抽出率が得られた。一方、Cd、Co、Cu、Mn、Ni、Sc、V、Y、Zn の抽出率は、35-60 mesh における TE-01 における抽出率より 20~60 % 低下した。粒径 60-100 mesh よりも粒径が大きい 35-60 mesh では、単位面積あたりの表面積が小さいことが抽出率の低下を引き起こしたと考えられる。また、Co、Mn、Ni、V に関しては、粒径 60-100 mesh 及び 35-60 mesh の双方において流速が速くなるほどの抽出率は著しく低下し、流速 120~140 ml/min では自然落下と比較して 40~80 % まで低下した。このように金属イオンによって流速や粒径変化に対する応答が異なるのは、カラム表面における官能基と金属イオン間の相互作用の強さに起因する可能性が高い。

一般に抽出率の流速依存性は大きく、流速の増加と共に抽出率は低下する。Nie ら (2009) は、カリックスアレーンを官能基に有する樹脂を用いた Cu(II) の固相抽出において、流速 5.0-6.0 ml/min を境に抽出率が著しく低下することを報告している⁷⁾。本研究の T-1 の抽出においては、いくつかの元素の抽出率に関して流速依存性は小さく、0.5-100 ml/min の間を平均して 90 % 以上という高い抽出率を示す元素がみられた。このように、超分子型固相抽出材の T-1 タイプは、一般的な抽出剤と比較して、流速条件 100 ml/min という高速条件下においても高い抽出率を示す点で高い実用性を示した。

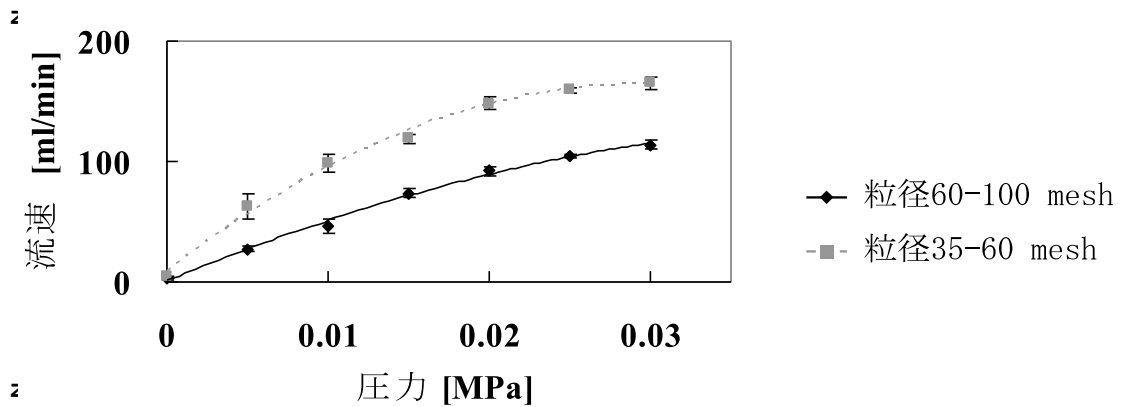


図 2-2-10 超分子型固相抽出剤 (T-1 タイプ) を充填したカラムの圧力と流速の関係

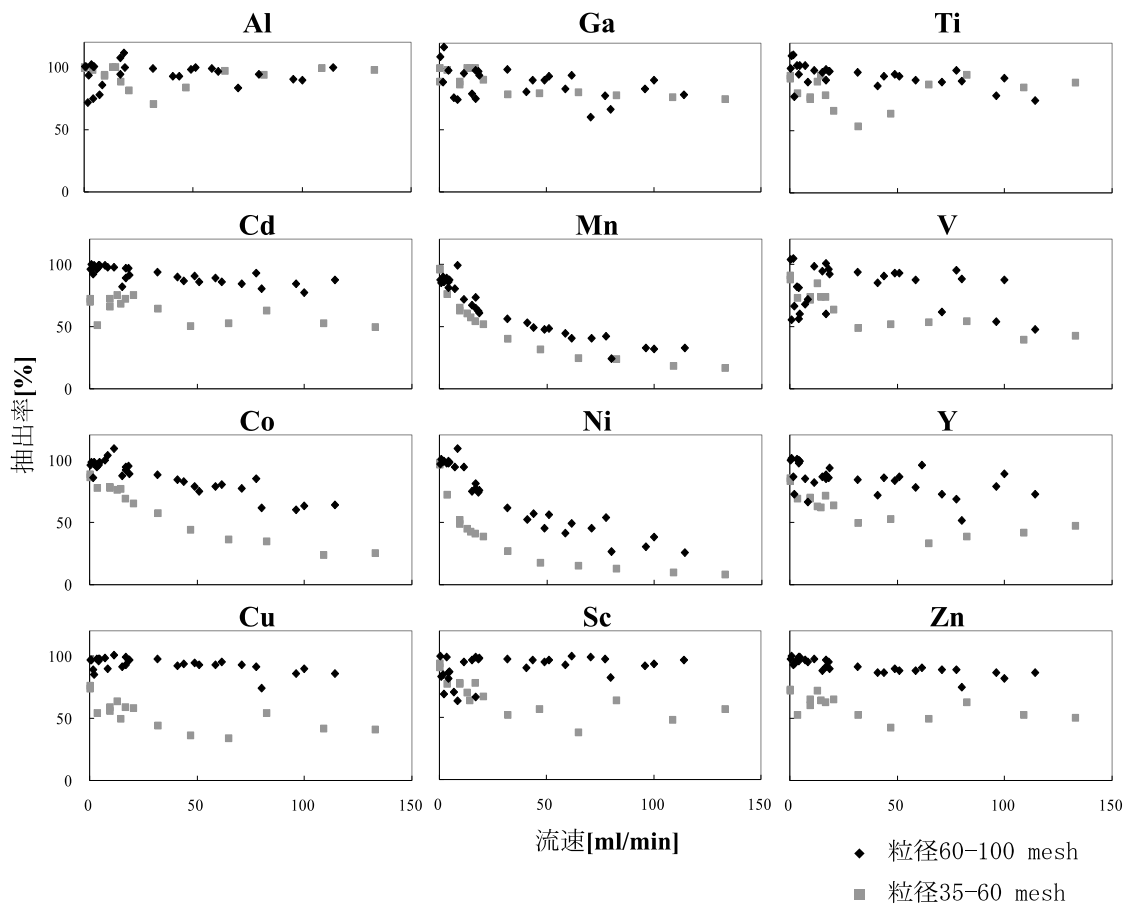


図 2-2-11 超分子型固相抽出剤の金属イオンの抽出率と流速の関係

Sample solution: 500 ppb, no chelant, T-1 type, matrix: H₂O, pH: 8.0,
sample volume: 5 mL, elution: 6 M HCl – 5 mL.

2. 2. 3. 4 繰り返し性能試験

固相抽出材 T-1 を充填したカラムの耐久性を検討するため、固相抽出サイクル(洗浄→抽出→溶離)を 100 回行った後のカラムと新しいカラムにおいて、各元素の固相抽出を pH 7 で行った (表 2-2-1)。T-1 タイプでは、キレート無添加および 10 mM EDTA 共存下のいずれにおいても As (V), Pb (II) の定量的な抽出が可能であり、劣化は見られなかった。

表 2-2-1 超分子吸着材 T-1 タイプの繰り返し性能試験

条件	New	After 100 cycles
As(V) without EDTA	99.0±0.1	100±3.2
As(V) with EDTA	98.9±1.2	97.2±4.1
Pb(II) without EDTA	98.1±0.2	97.5±2.9
Pb(II) with EDTA	100.2±0.1	98.4±0.3

(pH 7, Metal 200 μM, EDTA 10 mM)

2. 2. 3. 5 最大吸着量

Cu を用いて、T-1 タイプの 2 種類の粒径 (60-100 mesh 及び 35-60 mesh) に関して最大吸着量を求めた。60-100 mesh では 0.252 mmol/g、35-60 mesh では 0.233 mmol/g であり、粒径の影響は小さかった。さらに、As (□), As (□), Cd (□), Cr (□), Pb (□), Se (□), EDTA, および Pb-EDTA 錯体の T-1 による固相抽出の最大吸着量を求めた (表 2-2-2)。As (□) は保持されず、As (□), Cd (□), Pb (□), および Se (□) の最大吸着量は 0.4-0.5 mmol/g、Cr (□) は約 0.05 mmol/g であった。現在、産業利用されているイオン交換樹脂およびキレート樹脂の最大吸着量は約 0.2-0.6 mmol/g であるため、T-1 タイプは多くの金属イオンの固相抽出に関して、十分に産業利用できる最大吸着量を有することが分かった。

表 2-2-2 超分子吸着材 T-1 タイプの各成分に対する最大吸着量

化合物	mmol/ g
As (V)	0.42±0.04
Pb(II)	0.48±0.06
Pb-EDTA 錯体	0.15±0.07
EDTA	0.14±0.03

(Metal 5mM, EDTA 5 mM, pH 7)

参考文献

- 1) D.H. Busch, N.A. Sephenson, Molecular organization, portal to suparmolecular chemistry. Structural analysis of the factors associated with molecular organization in coordination and

- inclusion chemistry, including the coordination template effect, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 119 (1990)
- 2) C.J. Pederson, *Aldrichim. Acta*, **4**, 1 (1971)
 - 3) N.E. Izatt, R.L. Bruening, K.E. Krakowiak, S.R. Izatt, Contributions of Reed M. Izatt to molecular recognition technology : From laboratory to commercial application, *Ind.Eng.Chem.*, **39**, 3405 (2000)
 - 4) 高久雄一, 環境分析への固相抽出の応用, *ぶんせき*, 604 (2004)
 - 5) E. Hosten, B. Welz, Evaluation of an immobilized macrocycle material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal.Chim.Acta.*, **392**, 55 (1999)
 - 6) R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening, M.L. Bruening, American Laboratory, December (1994)
 - 7) R. Nie, X. Chang, Q. He, Z. Hu, Z. Li, Preparation of p-tert [(dimethylamino)methyl]-calix [4]arene functionalized aminopropylpolysiloxane resin for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions, *J. Hazardous Materials*, **169**, 203-209 (2009)

第3章 実験室レベルにおける廃棄物実試料の洗浄と有用金属の回収

(金沢大学) 長谷川 浩

本プロジェクトでは、廃棄物中におけるレアメタルを回収する新しい洗浄技術として、キレート剤を利用したレアメタル抽出技術の開発に取り組んでいる。キレート剤は、各種金属イオンと錯体を形成する能力を有する有機配位子で、1分子内に金属イオンに配位できる原子を2つ以上有する多座配位子である。1分子内に配位できる原子を1つしか持たない単座配位子と比べると、キレート剤は金属イオンと安定な錯体を形成することが多い。廃棄物を対象とした環境技術において、国内では、キレート剤は重金属の不溶化を目的に使用されることが多い¹⁻²⁾が、海外では土壌を対象とした技術としてEDTA等による洗浄の試みが報告されている³⁻⁸⁾。また、家庭・工業用途の様々な分野において、キレート剤は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの水の硬度成分の軟化や金属除去等に使用されている。

本章では、廃棄物の実試料を用いた検討に重点をおき、具体的に回収すべきレアメタル元素を定めてキレート洗浄の有用性を検討した。具体的には、図3-1に示す都市ごみ焼却飛灰、溶融飛灰、非鉄精錬ダスト、廃ITOガラス、廃蛍光管、ITOエッチング廃液等の実試料からレアメタルを回収するプロセスを実験室レベルで検討した。また、実試料中のキレート洗浄の抽出率を向上させるために、各種の反応条件を検討することにより、キレート洗浄の抽出効果の向上に重要な化学因子を解析した。更に、環境中におけるキレート剤の安全性を示す指標として、生分解性試験を行った。

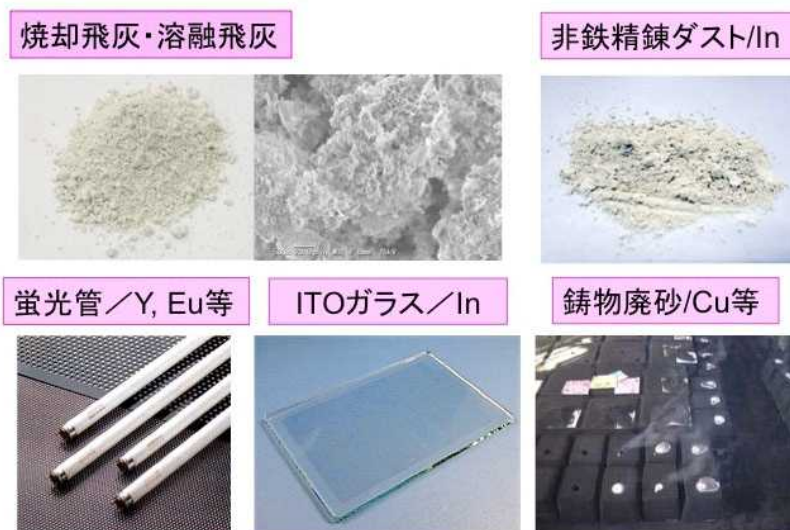


図3-1 研究で用いた廃棄物試料

参考文献

- 1) 酒井伸一，一般廃棄物焼却残渣の性状と溶出処理，*都市清掃*，**48**，438-444（1995）

- 2) 安田憲二, 焼却残渣の処理・処分—恒久的な安全・安心に向けて—, 廃棄物学会研究委員会, 廃棄物焼却研究部会・埋立処分研究部会 (2003)
- 3) B. Nowack, Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4009–4016 (2002)
- 4) H. Grcman, S. Velikonja-Bolta, D. Vodnki, B. Kos, D. Lestan, EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. *Plant Soil*, **235**, 105–114 (2001)
- 5) H. Grcman, D. Vodnik, S. Velikonja-Bolta, D. Lestan, Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. *J. Environ. Qual.*, **32**, 500–506 (2003)
- 6) P. Vandevivere, F. Hammes, W. Vestraete, T. Feijtel, D. Schowanek, Metals decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S,S]-EDDS. *Journal of Environmental Engineering*, **127**, 802-811 (2001)
- 7) A. Moutsatsou, M. Gregou, D. Matsas, V. Protonotarios, Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities, *Chemosphere*, **63**, 1632–1640 (2006)
- 8) S. Tokunaga, H. Toshikatsu, Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*, **46**, 31–38 (2002)

3. 1 溶融飛灰および焼却飛灰

3. 1. 1 研究目的

日本のゴミ排出量は約 5000 万 t/year であり、78 %が焼却処理されている。焼却過程で排出される焼却飛灰は重金属含有量が非常に高く、特別管理一般廃棄物に指定されている¹⁾。そのため埋め立て処理を行う場合、セメント固化や薬剤処理といった不要化処理が義務付けられている。また、焼却残渣においてもダイオキシン類による環境への影響を鑑みて、排出基準が設けられている。こうした背景から、重金属の不要化と減容化が同時に可能である溶融処理が全国的に普及している²⁾。溶融処理は 1200°C以上の高温条件でガラス質化する方法であり、主に溶融スラグと溶融飛灰が生成する。溶融飛灰は溶融処理の性質上、揮発した有害金属が高濃度に含有される³⁾。そのため焼却飛灰同様に特別管理一般廃棄物に分類されており、不溶性キレート剤を用いた安定化やセメントによる固定化などの処理を行った後、埋め立て処理されている。

溶融飛灰中の亜鉛、鉛および銅などの含有量は原料鉱石とほぼ等しいことが知られており、その高い資源性から亜鉛、鉛および銅の回収法については様々な検討が行われてきた^{4, 5)}。一方で一般廃棄物や産業廃棄物中に Ag、Bi、Ga、Ge、In、Pd、Sb、Sn、Te および Tl などのレアメタルが含まれていることは周知であるが、含有量が非常に低いため再利用への検討はほとんど行われてこなかった⁶⁾。しかし、焼却飛灰および溶融飛灰中にはこうしたレアメタルが濃縮され高濃度に含有されている。溶融飛灰中におけるレアメタルの比率は 0.2-0.4 %であり、Ag、In および Pb にいたっては原料鉱石よりも高い含有量を示すことが報告されている⁷⁾。

このようにゴミ処理施設、非鉄精錬施設等から廃棄される飛灰廃棄物中からのレアメタルのリサイクルの必要性が高まっている。しかし、従来の酸を用いた溶出法では大量の酸で飛灰中金属成分の全てを溶出していた。そのため微量成分であるレアメタル抽出法としては、コスト・環境負荷が大きすぎる方法であり、新たなリサイクル法の確立が求められている。

本研究では、様々な廃棄物中のレアメタル含有量を測定し、資源性評価を行った。さらに資源性の高い廃棄物に関しては、水溶性キレート剤を用いた湿式抽出法を適用し、レアメタルの抽出挙動の検討を行った。

3. 1. 2 研究方法

3. 1. 2. 1 キレート剤

キレート剤には、Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid(以下 EDTA >99.5 % 同仁化学), Iminodisuccinate(以下 IDS 34 % バイエル社), N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetic acid(以

下 HIDA 特級 東京化成), Nitriilotriacetic acid(以下 NTA 特級 東京化成), Diethylenetriamine-N,N,N',N'',N'''-pentaacetic acid(以下 DTPA 特級 同仁化学)を用いた。また、生分解性キレート剤として、Hydroxyiminodisuccinic acid (51.5%、日本触媒; 以下 HIDS), Iminodiacetic Acid (34%、バイエル社; 以下 IDA), (S,S)-Ethylenediamine- N,N'-disuccinic acid (36.7%、中部キレスト; 以下 EDDS), Methylglycine-N,N- diaceticacid (83%、O-BASF; 以下 MGDA), N,N- Bis(carboxymethyl)-L-glutamic Acid (40%、東京化成; 以下 GLDA) を用いた。

3. 1. 2. 2 分析装置

金属濃度は ICP 発光分析(iCAP6300, Thermo Fisher Scientific)によって定量した。高速液体クロマトグラフィーによるキレート配位子の定量には、オートサンプラー(AS-8021、東ソー)、デュアルポンプ (DP-8020、東ソー)、多波長検出器 (DP-8020、東ソー)、カラムオープン (CO-8020、東ソー) を使用し、カラムは ODS-80TM (4.5×250 nm) (東ソー) と ODS-80TM (4.6×150 nm) (東ソー) を接続して使用した。

3. 1. 2. 3 焼却飛灰および溶融飛灰中の金属含有量の定量

テフロン容器(22 mL, PFA バイアル)中に、廃棄物試料 0.5 g に対してフッ化水素酸 5 mL, 王水 5 mL, 60 %過塩素酸 1 mL を加え、ヒートブロック式加熱分解システム (DigiPREP Jr, SCP SCIENCE)によって 120 °Cで 2 h 加熱した。その後、分解容器を開放系としてさらに 120 °Cの熱をかけて蒸発乾固させた。次に 6 mol/L 硝酸 10 mL を加え完全溶解させた。その後、0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ポンプ(MAS-1, アズワン)により吸引ろ過を行った。得られたろ液中のレアメタル濃度を ICP-AES を用いて測定し、濃度を求めた。本実験では、以上の操作を 3 回繰り返し行い、平均値を含有量とした。

3. 1. 2. 4 キレート抽出液を用いたレアメタル抽出

遠沈管(50 mL, SCP SCIENCE)中で、飛灰試料 0.1 g に対して、各キレート抽出液 10 mL (L/S=10 mL/0.1 g)を加え、攪拌速度 120 rpm で 24 時間抽出を行った。その後、0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ポンプにより吸引ろ過を行った。得られたろ液中のインジウム濃度を ICP-AES を用いて測定し、インジウム抽出率を求めた。

3. 1. 2. 5 水洗浄による塩類の除去

遠沈管(50 mL, SCP SCIENCE)中で実際の焼却飛灰および溶融飛灰サンプルを 0.1 g に

対して L/S 比(mL/g)100, 50, 30, 10 となるようにイオン交換水を加え、230 rpm で攪拌した。洗浄時間を 1、2、4、6 時間とし、洗浄後、0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ポンプにより吸引ろ過を行った。

繰り返し洗浄実験では、飛灰 0.1 g に対して、イオン交換水を L/S 比 100 となるよう加え、230 rpm で 1 時間攪拌した。その後、遠心分離によって上澄みを除去し、上記の操作を 5 回繰り返した。また洗浄後のサンプルを 60 °C で 24 時間乾燥させ、水洗浄における質量減少量を測定した。本実験では質量の減少は体積の減少とした。

3. 1. 3 研究結果及び考察

3. 1. 3. 1 焼却灰廃棄物の資源性評価

全国の都市ゴミ処理施設および火力発電所から排出された 21 種の焼却灰廃棄物中のレアメタル濃度を測定し、廃棄物の資源性評価を行った(表 3-1-1、図 3-1-2-1~4、図 3-1-3-1~4)。

表 3-1-1 焼却灰廃棄物試料のリスト

Number		Number	
Sample 1	焼却飛灰(八尾工場)	Sample 12	熔融飛灰(豊田市)
Sample 2	焼却飛灰(平野工場)	Sample 13	熔融飛灰(可児市)
Sample 3	焼却飛灰(鶴見工場)	Sample 14	焼却残渣(大阪)
Sample 4	焼却飛灰(舞洲工場)	Sample 15	焼却飛灰(大阪)
Sample 5	焼却飛灰(西淀工場)	Sample 16	熔融飛灰(大阪)
Sample 6	焼却飛灰(東淀工場)	Sample 17	石炭灰(新港, Pr85-Adr15)
Sample 7	焼却飛灰(住之江工場)	Sample 18	石炭灰(新港, Sa)
Sample 8	焼却飛灰(森之宮工場)	Sample 19	石炭灰(敦賀, HV)
Sample 9	焼却飛灰(大正工場)	Sample 20	石炭灰(新港, Pr60/RT40)
Sample 10	熔融飛灰(小樽市)	Sample 21	焼却灰(RPF)
Sample 11	熔融飛灰(始良市)		

1) 焼却飛灰

Sample 1-9 の焼却飛灰中に 50 mg/kg-sample 以上含有しているレアメタル種に大きな違いはなく、ほとんどの焼却飛灰中に B, Li, Mn, Ni, Rb, Sb, Sr, Ti, W が含まれていた。Sample 5 (西淀工場) のみ Te(125 mg/kg-sample)w お含有した。含有レベルに関してもほとんど差異がみられず、Ti が 5100-9500 mg/kg-sample と最も多量であった。希少価値のあるレアメタルとしては Rb が普遍的に分布したが、120-150 mg/kg-sample と低濃度であった。今回調査を行った焼却飛灰中には、有用なレアメタルは高濃度には含有しておらず、資源価値は低いものと判断した。

2) 溶融飛灰

Sample 10-13 は溶融飛灰である。焼却飛灰と同様に、含有量 50 mg/kg-sample 以上のレアメタルとして、B, Li, Mn, Ni, Rb, Sb, Sr, Ti, W が普遍的に分布した。Sample 10(小樽市), Sample 11(始良市)においては、それぞれ Ga (96.2 mg/kg-sample), V(51.1mg/kg-sample) が検出された。これは焼却飛灰中には低濃度で含有していたものが、溶融処理によって濃縮されたと考えられる。また、Ti 含有量は、150-15000 mg/kg-sample と焼却飛灰と比べてばらつきが大きく、除去され場合と濃縮される場合が見受けられた。一方で、Rb の含有量は 1210-810 mg/kg-sample と焼却飛灰と比較して 10 倍近く濃縮されていた。Ti, Rb の沸点はそれぞれ 3287 °C, 688 °C であり、より低沸点の金属の方が溶融処理によって溶融飛灰中に濃縮されることが確認された。今回調査を行った溶融飛灰では、高い資源性を有する試料は確認されなかった。しかし、上記のように低沸点の重金属であれば非常に高濃度に濃縮されるため、溶融飛灰中に鉱石品位レベルにレアメタルが含有している可能性があることから、他の処理施設においても溶融飛灰の資源性評価を行う意義があると考えられる。

3) 石炭灰と RPF 灰

Sample 17-21 は石炭火力発電所から排出された石炭灰である。全ての試料中において、含有量 50 mg/kg-sample 以上のレアメタルで共通するのは、B, Li, Mn, Ni, Rb, Sr, Ti, V であった。Sample 17, 19, 20 では、Ti(3800-5100 mg/kg-sample)が最も高濃度で、Sr (510-900 mg/kg-sample) も同様に多量に含まれていた。それに対して、Sample 18 では、B, Li, Rb, Ni, Sr, V が同様に分布したが、Dy, Eu, Nd, Sm, Te という工業的に有用なレアメタルが多数検出された。特に Dy, Eu はそれぞれ 4700 mg/kg-sample, 6000 mg/kg-sample と比較的高濃度に含有されており、資源性が期待できる。

Sample 21 は RPF(廃棄物固形燃料)を主燃料とする火力発電所から排出された燃焼灰である。Sample 21 も石炭灰と同様に B, Li, Mn, Ni, Rb を含有していた。一方で、Gd, Sb, W 等にみられるように、石炭灰や都市ごみ焼却灰と異なるレアメタルも分布しており、燃料による差が金属含有に現れた。しかし、ほとんどの金属の含有量は 1000 mg/kg-sample 以下であり、資源性には乏しい結果となった。

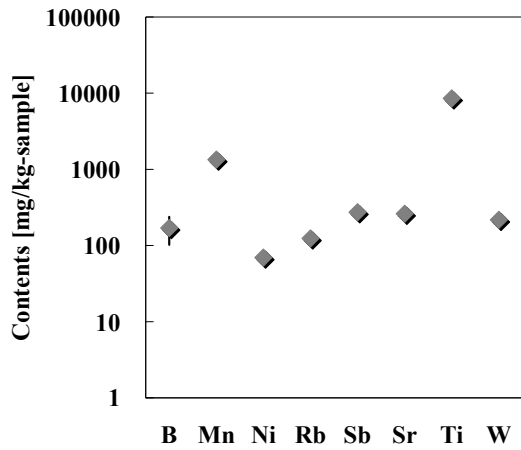


図3-1-2-1 レアメタル含有量(Sample 1)

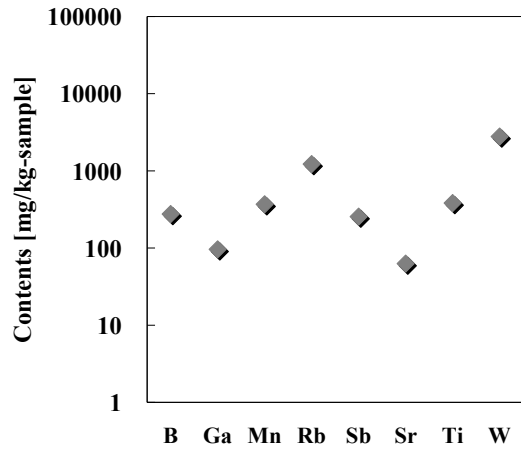


図3-1-2-2 レアメタル含有量(Sample 10)

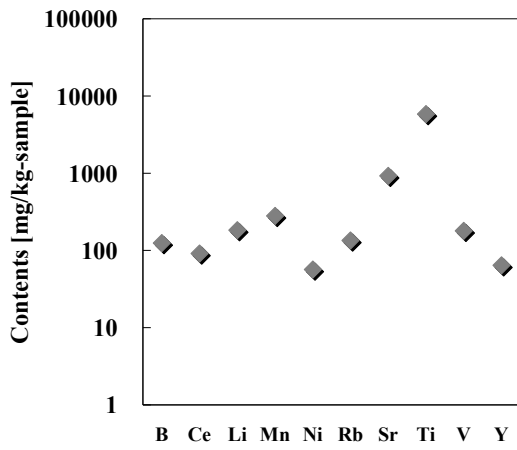


図3-1-2-3 レアメタル含有量(Sample 17)

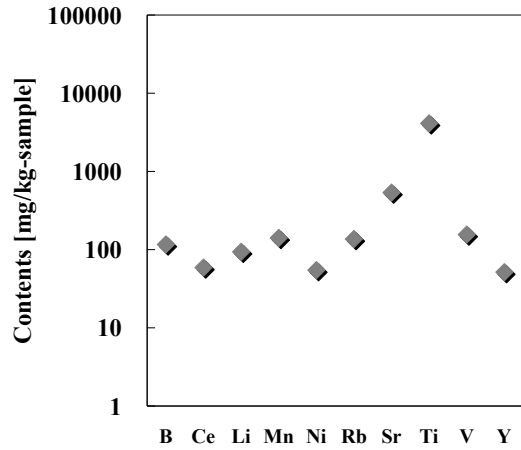


図3-1-2-4 レアメタル含有量(Sample 19)

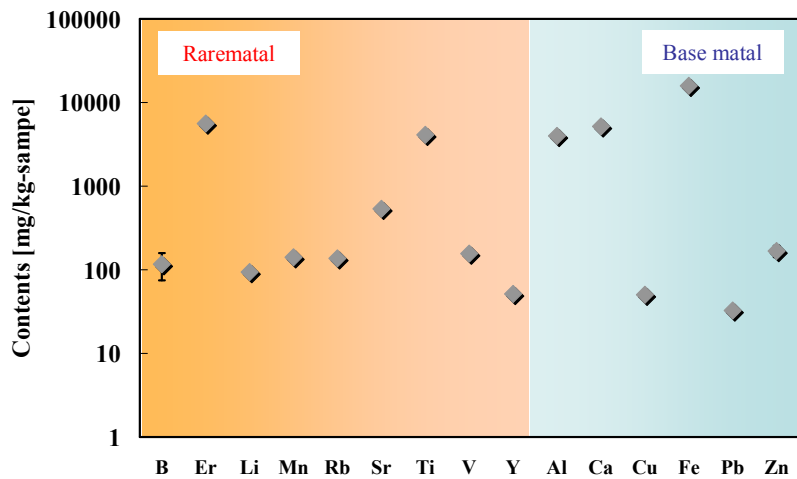


図3-1-3-1 焼却残渣中の金属含有分布

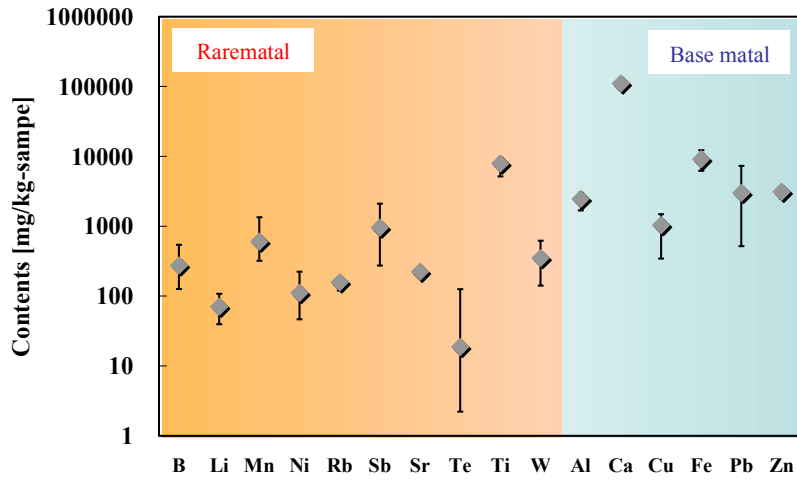


図3-1-3-2 焼却飛灰中の金属含有分布

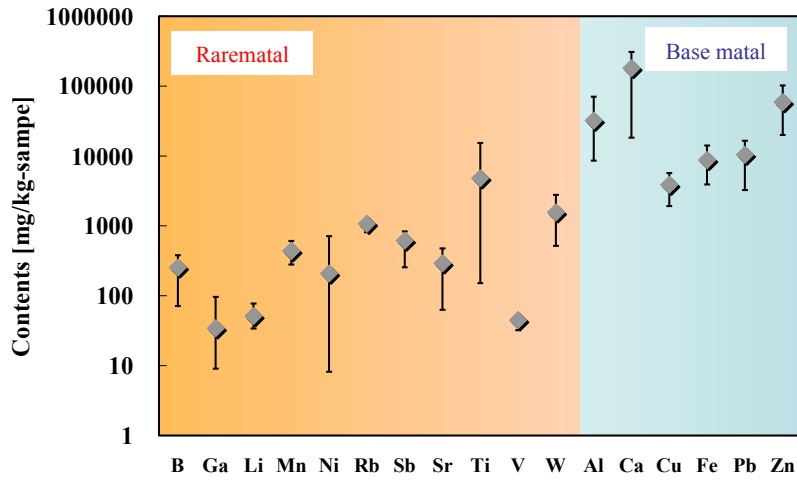


図3-1-3-3 熔融飛灰中の金属含有分布

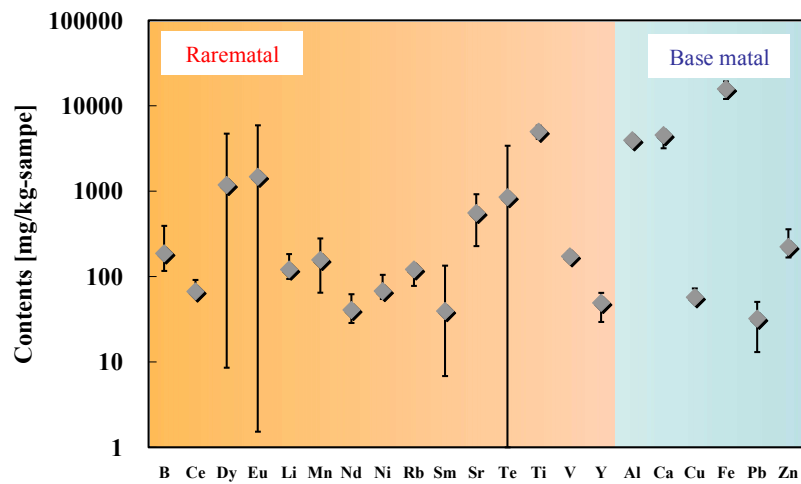


図3-1-3-4 石炭灰中の金属含有分布

3. 1. 3. 2 水溶性キレート剤による有用金属の抽出

前項で記述したように、今回スクリーニングした焼却廃棄物試料中におけるレアメタル含有量は低く、レアメタルの都市鉱山としての資源性は低かった。そこで、本項では、実試料中で比較的含有量が多い金属成分を対象として、水溶性キレート剤による有用金属の抽出に関して検討を進めた。なお、実試料としては、焼却飛灰(東淀工場, Sample 6), 石炭灰(新港, Sa, Sample 18)を選択し、EDTA 溶液を用いて各廃棄物試料 0.5 g に対して抽出を行った。

図 3-1-4 にキレート剤濃度と金属イオン抽出量の関係を示した。ほとんどの元素は配位子濃度に比例して抽出量が増加し、配位子濃度 0.1 M 付近で平衡に達した。抽出が平衡に達するのに必要な配位子濃度は、廃棄物中の金属濃度と比較して非常に多量である。これは廃棄物中の金属が低濃度であることに加えて、常にキレート剤と接触しやすい画分に存在していないことが原因であると考えられる。

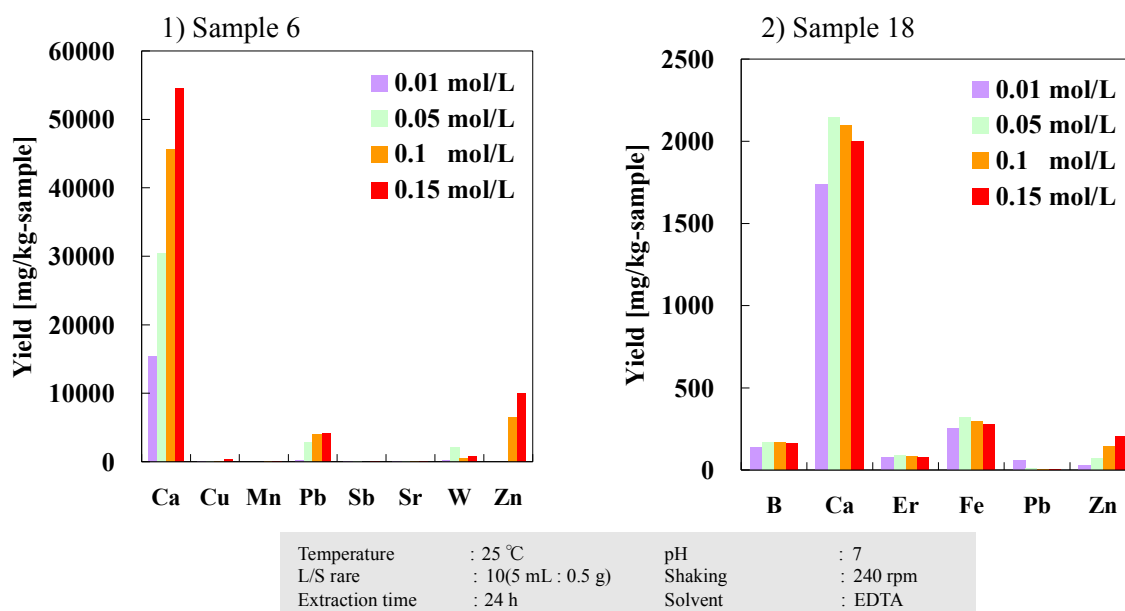


図3-1-4 配位子濃度に対する抽出率依存性

反応速度および効率を促進する方法としては、一般的に反応系の温度を上昇させる方法が用いられる。Sample 6, 18 に対してホットプレートを用いて反応系温度 40, 60, 80, 98°C とし 0.05 M EDTA 溶液により抽出を行った(図 3-1-5)。今回用いた焼却廃棄物に対しては、温度上昇による明確な抽出促進効果は得られなかった。含有金属の大部分は、焼却による残渣として排出されるため酸化物の形態をとっていると考えられる。金属酸化物は非常に安定であり、98 °C 以下の熱では溶出しない可能性が高い。一方、常温による抽出では、廃棄物表面に塩化物等として存在している画分の大部分が抽出されるため、温度による抽出促進が顕著でなかったと考えられる。

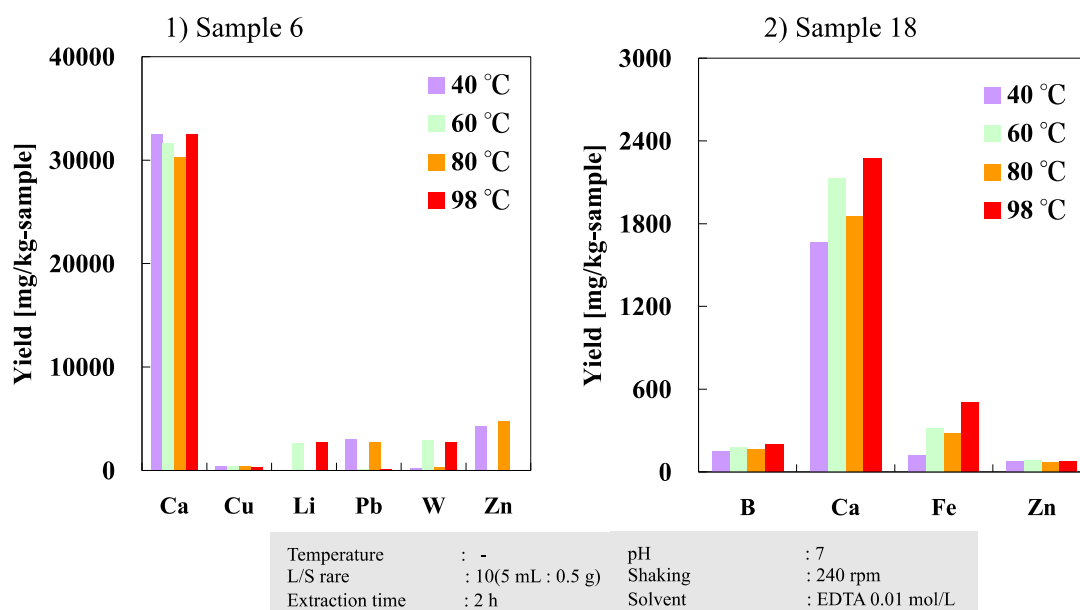


図3-1-5 キレート洗浄における抽出率の温度依存性

3. 1. 3. 3 前処理段階における水洗浄による塩分除去およびレアメタル濃縮

焼却灰廃棄物中には重金属だけでなく塩(Ca, K, Na)が多量に含まれている。従って、前処理として水洗浄を行うことで減容化に伴うレアメタル濃縮効果が期待される⁷⁾。また、環境中における塩類の溶出は塩害の原因になることから、レアメタルによる抽出後の残渣処理を考慮すると、事前の塩分除去が望まれる。

焼却飛灰(Sample 15)および溶融飛灰(Sample 16) 0.1 g に対してイオン交換水 10 mL を添加し 120 rpm で 6 時間攪拌を行った (図 3-1-6)。6 時間の水抽出で、K は焼却飛灰および溶融飛灰からそれぞれ約 80 %、55%除去された。また、Na においても焼却飛灰および溶融飛灰はそれぞれ約 90 %、60%除去された。一方、Ca に関しては、焼却飛灰からは約 20 %程度しか除去できなかったが、溶融飛灰では除去率約 80 %と高い値となった。焼却飛灰中の Ca は難溶性の化学種として存在している可能性が高い。今回の水洗浄では、洗浄時間の影響は少なく、洗浄直後から速やかに溶出した。

図 3-1-7 に各 L/S 比における塩類の除去率を示す。L/S 比を低くすると K、Na および Ca とともに除去率が低下した。L/S 比を高くすることで、除去率をさらに向上させることが可能であることを示唆されるが、L/S 比の増加に伴うコスト増加を抑制するためには L/S 比は可能な限り低くする必要がある。そこで、水洗浄を複数回繰り返す多段洗浄実験を実施して、溶出効率の向上について検討を行った。K と Na は 2 回目の洗浄以降はほとんど除去されなかった。一方、Ca は 2 回目の洗浄においてわずかではあるが除去されたが、それ以降ではほとんど除去されなかった。

図 3-1-8 に水洗浄による体積の減少を示した。水洗浄によって、焼却飛灰および溶融飛灰の体積は、それぞれ約 60 %、約 20%まで減少した。本検討より、前処理段階における水洗浄によって、焼却灰の大幅な減容化が可能であることが分かった。レアメタル資源としては、体積減少に伴ってレアメタルの濃縮過程として期待できる。

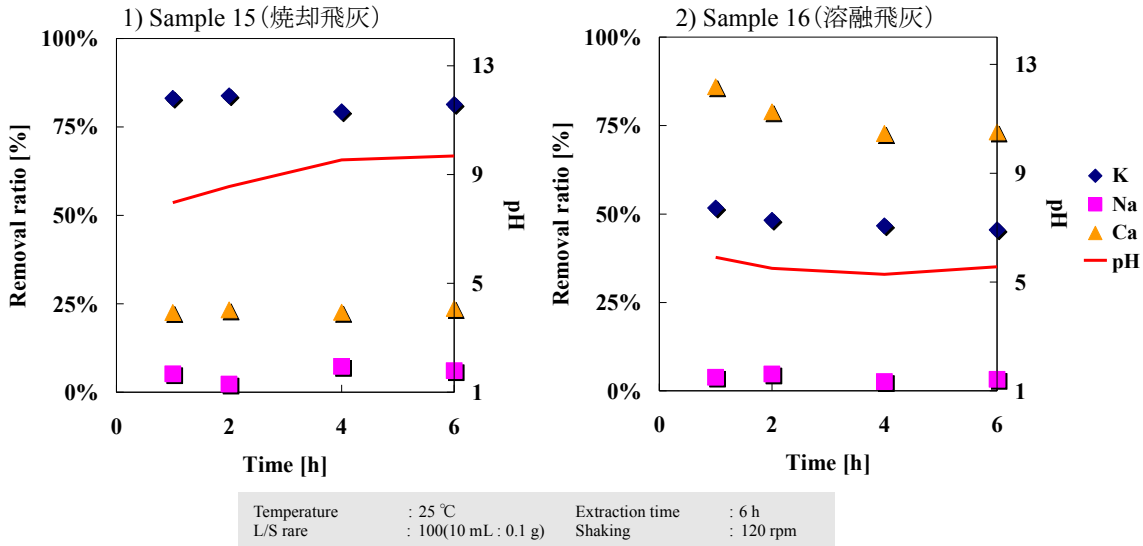


図3-1-6 水洗浄による飛灰中塩分の除去

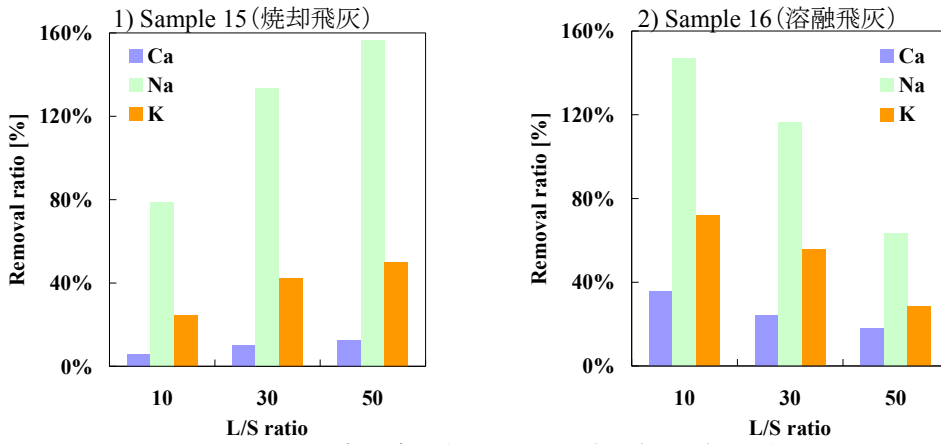


図3-1-7 塩分除去率に対する固液比(L/S比)の影響

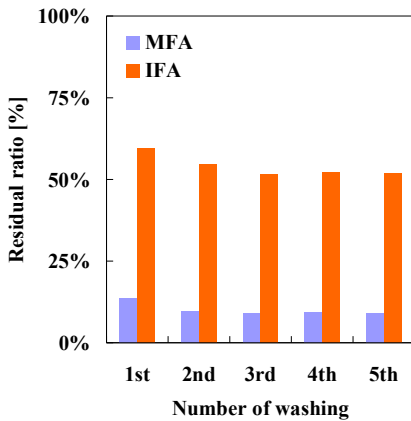


図3-1-8 水洗浄による減容化効果

Sample number : 15 (IFA), 16 (MFA)
Temperature : 25 °C
L/S rare : 100(10 mL : 0.1 g)
Extraction time : 6 h
Shaking : 120 rpm
Concentration : EPW

3. 1. 4 まとめ

焼却および溶融飛灰、石炭灰中のレアメタル濃度を検証し、資源性の評価を行った。焼却残渣中には Ti などがベースメタルと同程度含有されるが、高価値なレアメタルは確認されなかった。一方、焼却および溶融飛灰では焼却残渣にはみられなかったレアメタルの存在が確認され、焼却処理から溶融処理にかけてレアメタルが濃縮されることが分かった。しかし、焼却飛灰、溶融飛灰ともにレアメタル含有量は比較的少なく、資源性は低いものと判断された。一方、要素技術としてのキレート洗浄に関しては、水洗浄で飛灰の資源性が高くなること、キレート洗浄によりレアメタルの抽出効率が向上することを見いだした。

水溶性キレート剤を用いた湿式抽出法は、廃棄物中のレアメタルを弱酸性から弱アルカリ性の pH 領域で抽出可能であり、従来の酸抽出法で顕著化している強酸排液による環境負荷、中和処理によるコスト高といった問題の解消が期待される。溶融飛灰および焼却飛灰に関しては、現段階で入手した実試料のレアメタル含有量が少ないことから、過去の文献に示されているような資源として有効なレベルのレアメタルを含む飛灰の選別が課題である。

参考文献

- 1) K. Manako, T. Kashiwabara, H. Kobata, S. Takeuti, T. Mishima, In *Proceedings of DIOXIN International Symposium*, 940–943 (2007)
- 2) C. H. Jung, T. Matsuto, N. Tanaka, *Waste Manage.*, **25**, 301-310 (2005)
- 3) S. Saeki, C. Ludwig, S. Hellweg, S. Stucki, In *Municipal Solid Waste Management*, 241–256 (2002)
- 4) S. Sakai, M. Hiraoka, *Waste Manag.*, **20**, 249–258 (2000)
- 5) C. H. Jung, M. Osako, *Chemosphere*, **69**, 279-288 (2007)
- 6) C. Izumikawa, *Waste Manage.*, **16**, 501-507 (1996)
- 7) H. J. Chang, O. Masahiro, *Waste Manage.*, **29**, 1532-1540 (2009)

3. 2 非鉄精錬ダスト中 In のキレート抽出

3. 2. 1 研究目的

非鉄精錬ダストは、鉛、亜鉛など非鉄金属の精錬時に発生する製鋼煙灰の一種である。製鋼煙灰には鉱石由来の金属が高濃度で含まれることが多く、ある種の非鉄精錬ダストは、利用価値の高いインジウム資源としての有用性が期待される。インジウムは亜鉛製鋼などの副成物としての生産が主であり、供給量がこれらの金属生産力に追従する性質を有するため、インジウム生産の主力化には経済的な制約が多い。とくに非鉄精錬ダストは発生量が少ないため、そこからのインジウム抽出プロセスはコスト的に不利なため活発には行われていない¹⁾。インジウムは液晶ディスプレイなどの透明電極 (ITO) 原料として重要な金属材料²⁾ であるため消費量は日本国内で 1994 年～2004 年で 10 倍程度と急増³⁾ しているが、資源枯渇の予想時期は 2018 年頃と資源量が極めて逼迫⁴⁾ している。現在インジウムの価格には高騰の兆しが見られ、非鉄精錬残渣や廃棄物からの経済的なインジウム抽出技術の開発が渴望されている。

本研究では非鉄精錬ダスト中に含まれるインジウムの化学的抽出法として、水溶性キレート配位子を用いたキレート洗浄に注目した。本項では、1) 鉛精錬ダストからのインジウム抽出メカニズムのモデル構築、2) 多段的な洗浄による鉛精錬ダストからの元素分別抽出法の創出および、3) 鉛精錬ダスト中の元素の存在形態推定の 3 つのアプローチにより得られた知見を報告する。

3. 2. 2 研究方法

3. 2. 2. 1 非鉄精錬ダスト試料、及び、試薬

試料には図 3-2-1 に示す元素を含む鉛精錬ダストを用いた。キレート洗浄においては、キレート配位子としてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物 (EDTA, 特級, 関東化学)、3-ヒドロキシ-2,2'-イミノニコハク酸四ナトリウム (HIDS, 51.5%, 日本触媒)、エチレンジアミンニコハク酸三ナトリウム (EDDS, 36.7%, 中部キレスト)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA, 同仁化学研究所)、ニトリロ三酢酸 (NTA, 同仁化学研究所)、イミノ二酢酸 (IDA, バイエル社) および、pH 調整剤として酢酸 (精密分析用, 和光純薬工業)、酢酸ナトリウム (特級, ナカライテスク)、2-[4-(ヒドロキシエチル)-1-ピペラジニル]エタンスルホン酸 (HEPES, 特級, ナカライテスク)、N-トリス(ヒドロキシメチル)-3-アミノプロパンスルホン酸 (TAPS, 特級, 関東化学)、3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸 (CAPS, 特級, 関東化学)、硝酸 (有害金属測定用, 関東化学)、水酸化ナトリウム (特級, 関東化学) を用いた。なお試薬の調製には蒸留後、E-pure(Barnstead 製)により精製した精製水(EPW)を用いた。

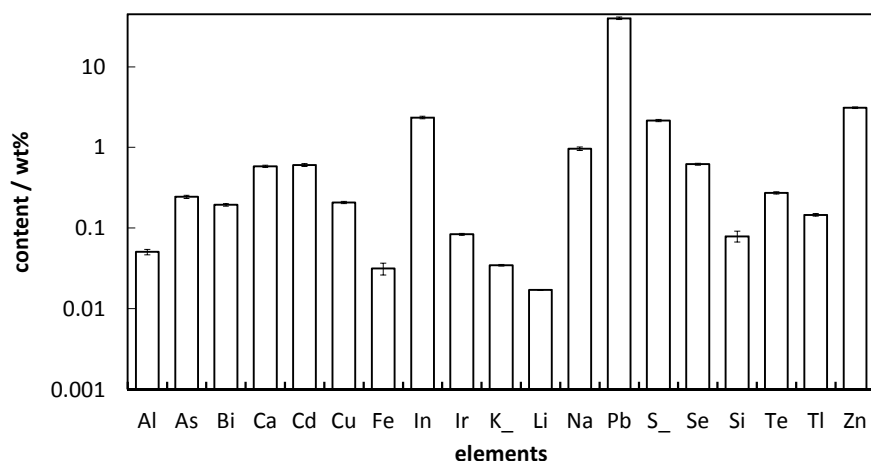


図 3-2-1 鉛精錬ダストに含まれる元素

3. 2. 2. 2 鉛精錬ダストからのインジウム抽出メカニズムのモデル検討

試料 0.05 g にキレート配位子水溶液 5 mL を添加し、温度、キレート配位子濃度、pH、振盪時間のそれぞれを変えた条件のもとで振盪速度 160 rpm にて振盪、抽出した。抽出後の懸濁液は GF/C ガラス繊維ろ紙 (47 mm、Whatman) を用いた吸引ろ過により液相を分離し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (i-CAP6300、サーモフィッシャーサイエンティフィック) により鉛精錬ダストからの元素抽出量、回収率を測定した。抽出量 (extract) は、抽出液中の元素量を鉛精錬ダスト乾燥重量で除いた値(1)、また回収率 (yield) は、鉛精錬ダスト中元素含有量で除いた百分率(2)と定義した。

$$\text{抽出量}(\text{mg}/\text{kg}_{\text{-dust}}) := \frac{\text{抽出液中元素量}(\text{mg})}{\text{鉛精錬ダスト乾燥重量}(\text{kg}_{\text{-dust}})} \quad \dots(1)$$

$$\text{回収率}(\%) := \frac{\text{抽出量}(\text{mg}/\text{kg}_{\text{-dust}})}{\text{鉛精錬ダスト中元素含有量}(\text{mg}/\text{kg}_{\text{-dust}})} \times 100 \quad \dots(2)$$

3. 2. 2. 3 多段洗浄法による鉛とインジウムの相互分離

試料 5 g に対し、pH 7 に調製した EPW (30°C、1 time)、0.1 M キレート配位子 (EDTA, HIDS, EDDS) 水溶液 (30°C、1 time)、0.05 mol L⁻¹ EDTA 水溶液 (オートクレーブ装置 MLS-3780、SANYO、135°C、3 times) のそれぞれを液固比 100 mL g⁻¹ になるように使い、逐次、段階的に洗浄操作を行った。各洗浄操作後の懸濁液は、GF/C ガラス繊維ろ紙を用いた吸引ろ過により液相、固相を分離した。液相を誘導結合プラズマ発光分光分析装置に供し、鉛精錬ダストからの元素抽出量を測定した。固相は、EPW によるすすぎ洗いを数回行ったのちにろ紙上に捕集し、室温下 24 hr 乾燥させ、次の洗浄操作に供した。

3. 2. 2. 4 鉛精錬ダスト中における元素の存在形態分析

試料 1 g に対し、Tessier (1979) ⁵⁾らの土壤中元素の逐次抽出法に基づき、表 3-2-1 の各条件において逐次的な抽出操作を行った。抽出後の懸濁液は遠心分離機 (H-701FR, コクサン) により 3000 rpm、45 min 遠心分離し、上澄みを GF/C ガラス繊維ろ紙を用いた吸引ろ過に供することで液相を得た。液相を誘導結合プラズマ発光分光分析装置に供し、鉛精錬ダストからの元素抽出量を測定した。遠心分離後の固相は、20 mL の EPW を用いた洗浄を 3 回行った後、3000 rpm、10 min の遠心分離により上澄みを除き次の抽出操作に供した。

表 3-2-1 Several Conditions of Sequential Extraction(Tessier's method)

STEP	Fraction	Extraction solvent	Time	Temperature
1	Ion exchangeable	1M MgCl ₂ (pH7) 16mL	1hr	R.T.
2	Bound to carbonate	1M AcONa(pH5 AcOH) 16mL	15hr	R.T.
3	Bound to Fe-Mn oxides	0.04M NH ₂ OH·HCl (25%AcOH Background40mL)	3hr	96±3°C
4	Bound to organic matter	0.02M HNO ₃ 6mL + 30% H ₂ O ₂ (pH2 HNO ₃) 10mL	2hr	85±2°C
		30% H ₂ O ₂ 6mL	3hr	85±2°C
		20% HNO ₃ 40 mL(mess up)	0.5hr	R.T.
5	Residual	-		

3. 2. 3 研究結果及び考察

3. 2. 3. 1 鉛精錬ダスト中インジウムの抽出メカニズム

1) 抽出時間

鉛精錬ダストのキレート洗浄において、温度 30°C および 50°C にて pH 7、0.05 mol L⁻¹ EDTA、HIDS、EDDS を試料との液固比 100 mL g⁻¹ で用いた場合の各元素の回収率の経時変化を図 3-2-2 に示す。コントロールにおいて抽出されるカルシウム、カドミウム、銅、亜鉛などは、水溶性の化学形態をもつと考えられ、30°C における抽出反応が 1 hr 以内に平衡に達していることから、これらの成分において固相から液相に元素が溶出する過程は迅速に進行するものと推察される。30°C、50°C におけるキレート抽出では、カルシウム以外の元素はコントロールよりも著しく大きい元素回収率を示しており、キレートによる錯生成反応が回収率の向上に寄与することが分かった。インジウム以外の元素の抽出反応は、30°C で 5 hr 以内に平衡に達し、50°C では 1 hr 以内に平衡に達した。温度の上昇に伴う反応速度の増大が平衡に至るまでの時間を短縮させた可能性が高い。

コントロールで抽出されないインジウムは、難水溶性化合物、あるいは難水溶性の成分に存在すると考えられる。他の元素よりも抽出反応が平衡に至るまでに長い時間を必要とすることから、キレート生成反応の速度が極めて遅いと考えられる。従って、鉛精錬ダストの水洗浄や短時間のキレート洗浄は、インジウム以外の共存成分の除去やダスト中インジウムの濃縮に有効であると考えられる。

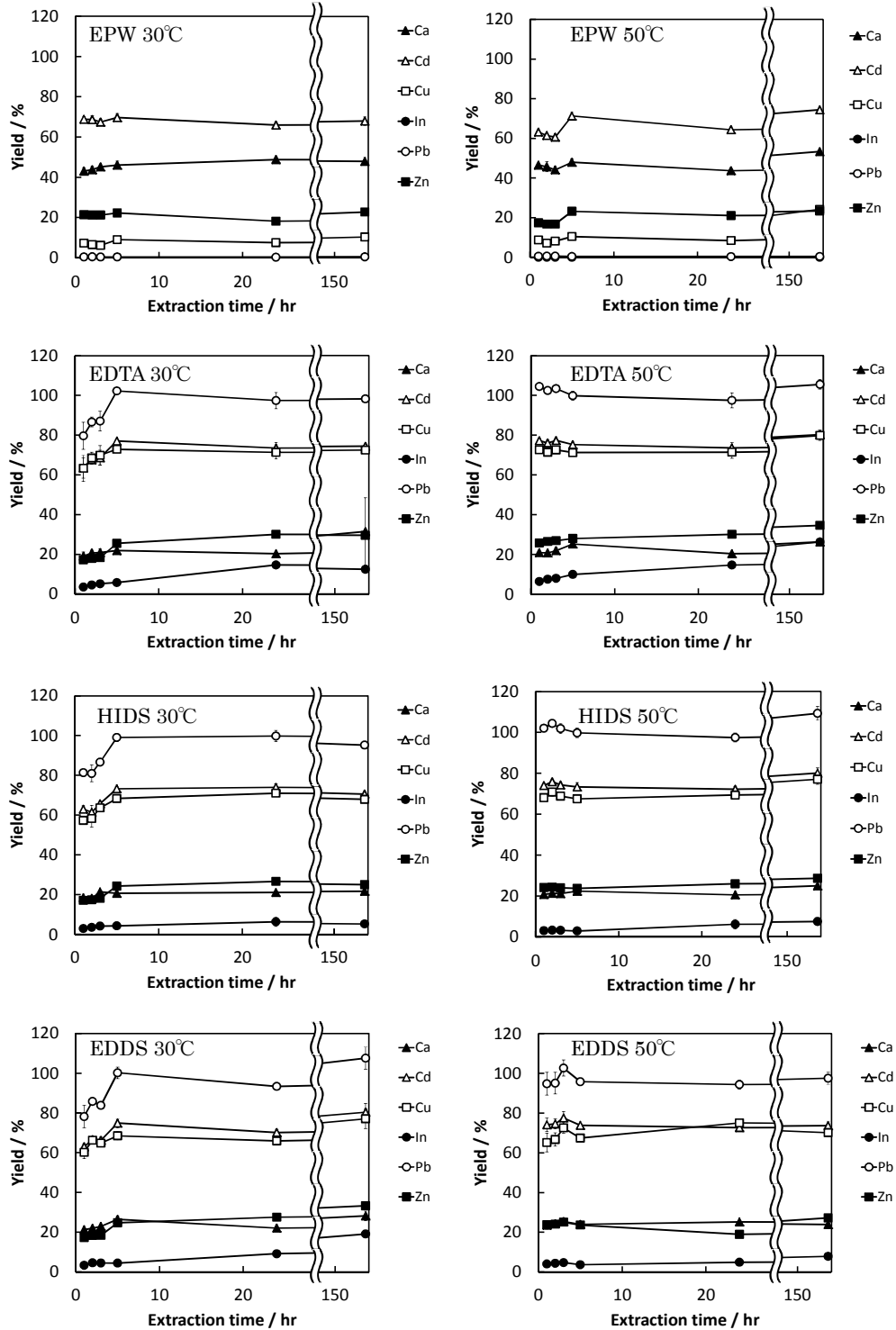


図 3-2-2 元素溶出率の経時変化

2) pH とキレート配位子濃度の影響

鉛精錬ダストのキレート洗浄において、キレート配位子に pH 3~11 の 0.005~0.08 mol L⁻¹ EDTA を用いた際のインジウムの回収率を図 3-2-3 に示す。pH 5~11 におけるインジウムの回収率は、EDTA が 0.01 mol L⁻¹ 以下の濃度ではコントロールとの差がほとんど生じないが、pH 3 の条件では 0.005 mol L⁻¹ のようなわずかな EDTA 濃度において大きなインジウム抽出量の増加がみられた。pH 3 では固相からインジウムイオンが溶出する働きが強くなり、インジウムの抽出量を増加させたと考えられる。

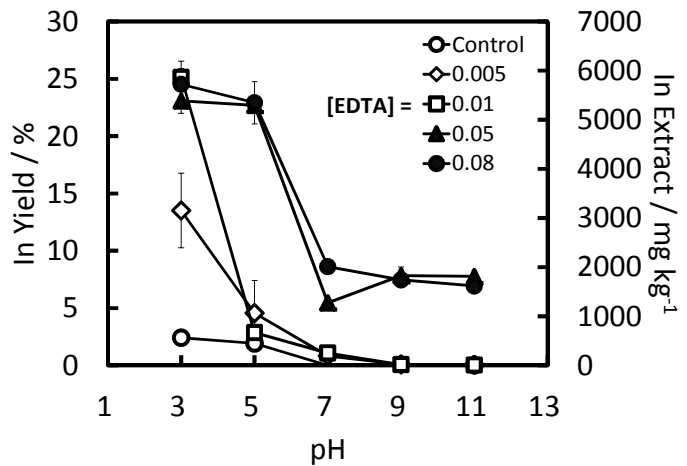


図 3-2-3 インジウム抽出率の pH 依存性

3) キレート配位子の錯生成定数の影響

鉛精錬ダストのキレート洗浄において、キレート配位子に pH 3~11、0.05 mol L⁻¹ の EDTA、DTPA、NTA、IDA を用いた際のインジウム回収率を図 3-2-4 に示す。また、それぞれの pH におけるキレート配位子の条件錯生成定数に対するインジウム回収率を図 3-2-5 に示す。pH 7~9 の中性からアルカリ性条件下では、インジウムの回収率は、概ね錯生成定数の増加に伴い上昇した。一方、pH 5 以下の酸性条件下においては、インジウムの回収率の増加は、錯生成定数の増加との相関性が小さくなった。酸性条件下でのキレート抽出では、キレート-インジウム錯体生成のみならず、固相からのインジウムイオン溶出など他の因子による影響が顕著になると考えられる。

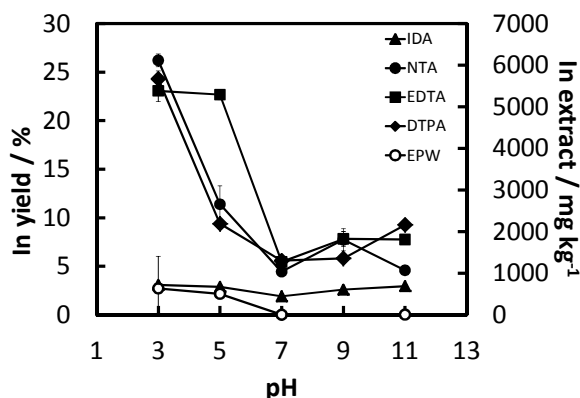


図 3-2-4 インジウム抽出率と pH の関係

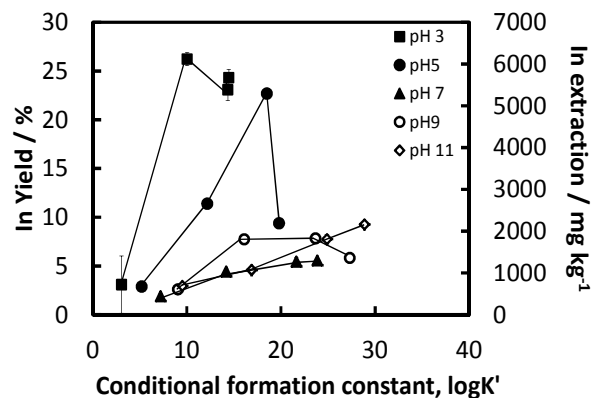


図 3-2-5 インジウム抽出率と錯生成定数の関係

4) キレート洗浄による鉛精錬ダスト中インジウムの溶出メカニズム

キレート洗浄におけるダストからのインジウム抽出は、固相からのインジウム溶出(3)、キレート-インジウム錯体の生成(4)の二つの段階を経るものと考えられる。それぞれの正反応は、(3)は液固比、抽出温度の増大、低い pH により、(4)はキレート配位子濃度、抽出温度の増大、高い pH によりそれぞれ促進される。



1)~3) より、キレート洗浄において抽出温度の上昇は主に (4) の反応速度を増大させ、低 pH 条件は、条件錯生成定数を減少させることで反応 (4) を抑制しつつ、インジウムイオンの溶出を促し反応 (3) を促進させたと考えられる。2)及び3)では、キレート配位子濃度が小さく、条件錯生成定数の小さな低 pH 条件において反応 (4) が極めて進行しづらいいにもかかわらず、大きなインジウム回収率が得られた。従って、キレート洗浄によるインジウム抽出の律速段階は、反応 (3)、すなわち固相からのインジウム溶出である可能性が極めて高いと考えられる。

3. 2. 3. 2 多段洗浄法による鉛とインジウムの相互分離

キレート洗浄として、EPW 洗浄、キレート洗浄、加熱・加圧下キレート洗浄を連続的に実施した多段洗浄 (図 3-2-6) を実施し、各段階、及び、洗浄プロセス全体における元素回収率を求めた (図 3-2-7、図 3-2-8)。各洗浄後の試料中元素量を図 3-2-9 に示す。EPW 洗浄は、カルシウムなどの水溶性成分の除去に効果的であった。室温下でのキレート洗浄は、インジウムの回収率が比較的小さい条件において、鉛精錬ダストの主成分である鉛を 70~80%程度除去することが可能であった。図 3-2-9 から、EDDS 洗浄による鉛の回収率が最も大きく、鉛精錬ダスト中のインジウム純度を最も増大させることが分かった。それぞれのキレート洗浄の後に、EDTA を用いた加熱・加圧洗浄により、インジウムを 70~80%程度回収することが可能であった。加熱・加圧 EDTA 洗浄におけるインジウム回収率は、前段洗浄に室温下 EDTA 洗浄を行ったものが最も大きかった (図 3-2-7、図 3-2-8)。以上より、本多段洗浄法は鉛精錬ダストの水溶性成分や鉛を効果的に除去し、ダスト中のインジウム品位の向上に寄与するものと考えられる。

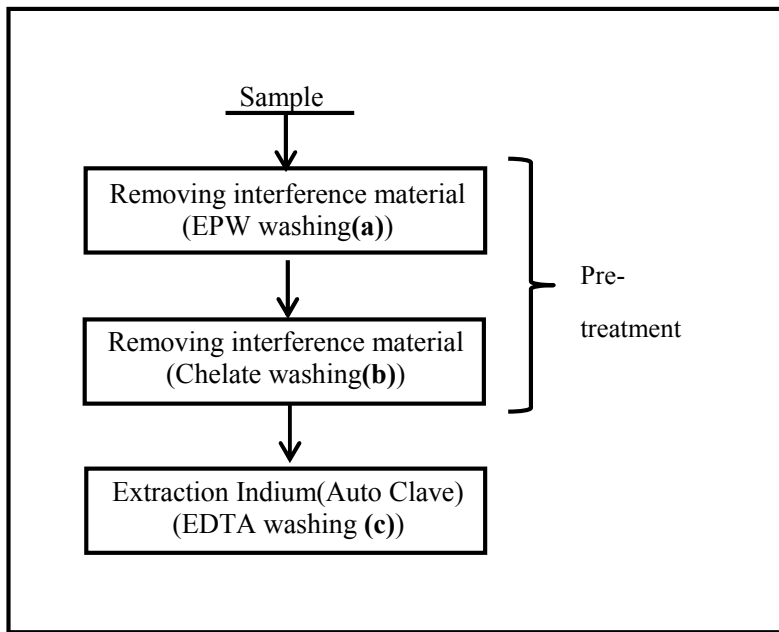
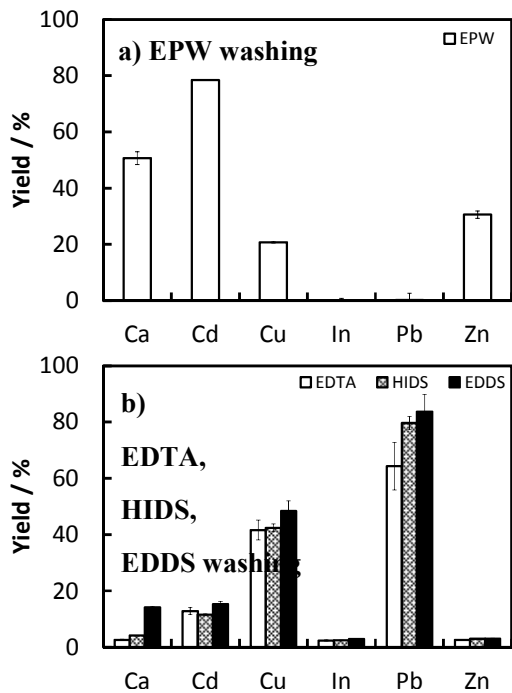


図 3-2-6 多段洗浄の概要

図 3-2-7 多段洗浄における元素回収率

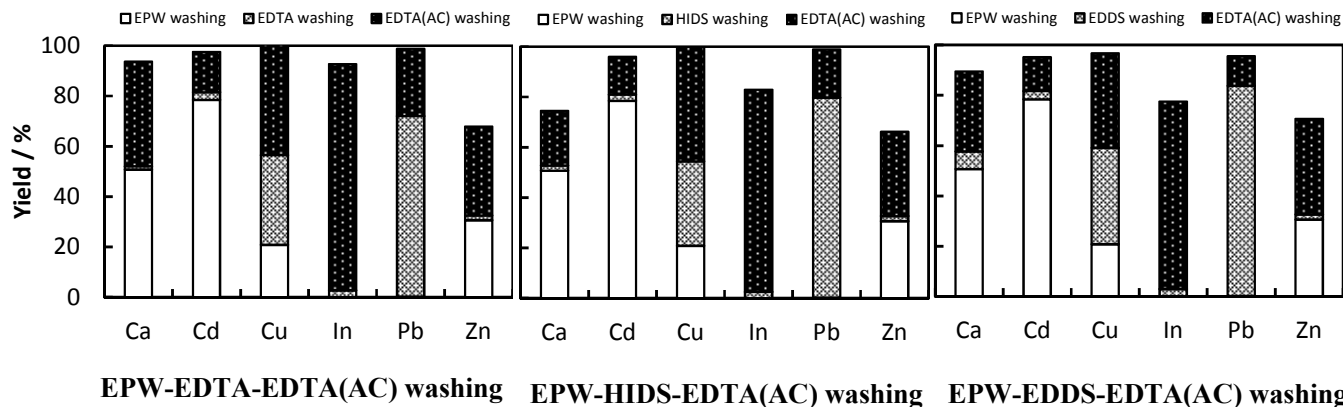


図 3-2-8 多段洗浄における全回収率 (□: EPW, ▨: 各キレート剤, ■: EDTA (AutoCrave))

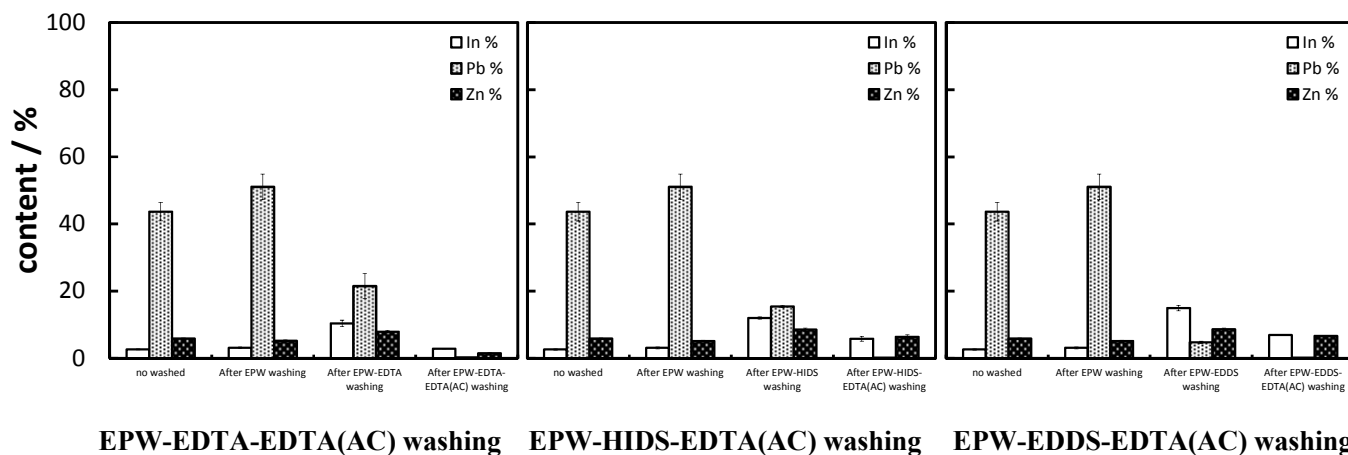


図 3-2-9 多段洗浄における洗浄後試料中の元素含有量 (ダスト中主元素)

3. 2. 3. 3 鉛精錬ダスト中における元素の存在形態

Tessier らの方法によって鉛精錬ダスト中の元素の存在形態を求めた結果を図 3-2-10 に示す。カルシウムなどの水溶性成分は、イオン交換態に属する元素と概ね一致した。ダスト中の主要成分である鉛、亜鉛、インジウムは、それぞれ属する画分の割合が異なることから、鉛精錬ダストの組成が比較的不均一であることが推察される。しかし、今回の化学的分画では、残渣の割合が大きく、Tessier らの方法では適切な分画および評価が困難であった可能性がある。鉛精錬ダストの特性を考慮した逐次抽出・元素分画の方法を検討する必要がある。

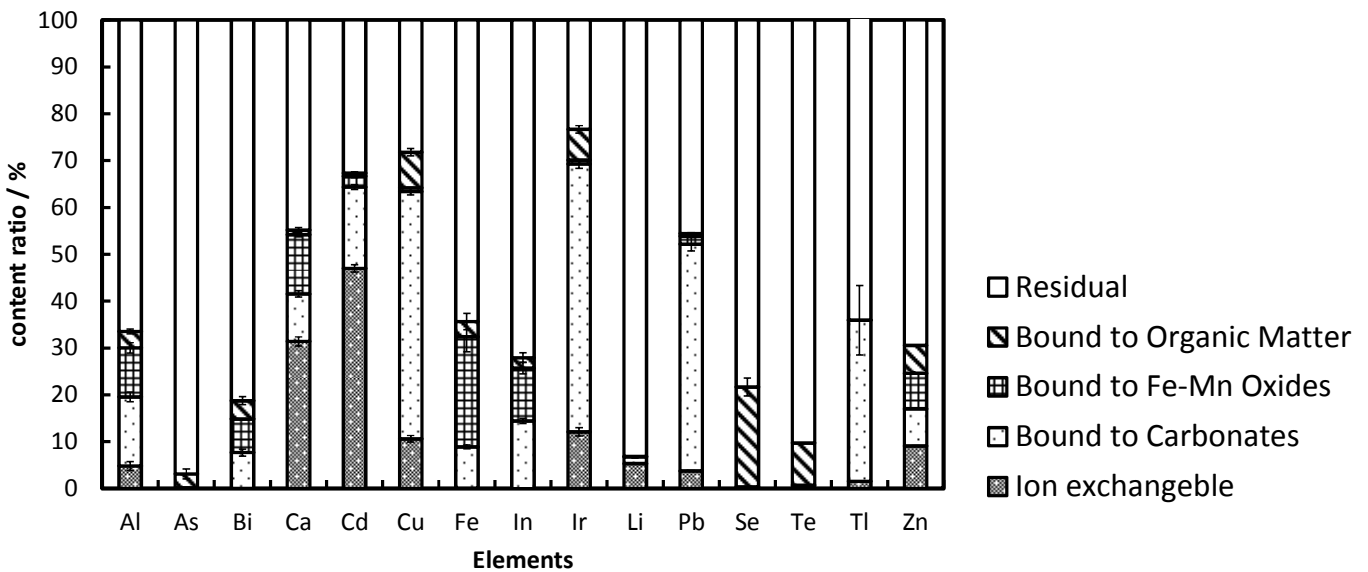


図 3-2-10 鉛精錬ダスト中元素の存在形態

3. 2. 4 まとめ

鉛精錬ダストに含まれる元素は、大きく水溶性と難水溶性に分類でき、水溶性成分は比較的迅速に溶液中に溶解すると考えられる。難水溶性成分は、各種キレート配位子の存在下で、抽出量の増大を示し、抽出温度の増大は抽出にかかる反応速度を向上させることが見出された。

インジウムのキレート洗浄による抽出量は、キレート配位子の濃度が小さく、かつ条件錯生成定数の小さくなる酸性条件下で大きな値を示した。酸性条件では、キレート配位子の錯生成定数とインジウム抽出量の相関が小さくなることから、固相からのインジウムイオンの溶出などのキレート錯生成反応以外の要因がインジウムのキレート洗浄による抽出量を大きく向上させたと考えられる。このことから、インジウムのキレート洗浄による抽出は、固相からのインジウムイオンの溶出が律速段階である可能性が高い。

鉛精錬ダストの水洗浄は、ダスト中の水溶性成分の除去に有効であり、常温下 EDDS 洗浄はダスト中鉛の除去に効果的であった。インジウムの定量回収は、室温下 EDTA 洗浄の後、EDTA を用いた加熱・加圧洗浄を行うことで達成された。逐次抽出に基づく化学分画法により含有元素の存在形態を解析した結果、これまで水溶性成分と報告されてきた元素がイオン交換態に属する成分であることが明らかとなった。ダスト中の主要元素は、それぞれが異なる割合で各画分に存在しており、試料が比較的不均一であることが考えられる。今後は、逐次抽出による元素化学形態の分画を改良するとともに、段階的洗浄法の構築に化学形態別分析による知見を導入し、より効果的なインジウム抽出のプロセスを模索する予定である。

参考文献

- 1) 中村 崇, *工業廃水・廃材からの資源回収技術*; 株式会社シーエムシー出版, 327 (2010)
- 2) 中条 寛, 中村 崇, *工業廃水・廃材からの資源回収技術*, 株式会社シーエムシー出版, 243 (2010)
- 3) 'Annual Review 2005', *工業レアメタル*, アルム出版社, 121 (2005)
- 4) 中村 崇, *工業廃水・廃材からの資源回収技術*, シーエムシー出版, 330 (2010)
- 5) A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844-851 (1979)

3. 3 廃 ITO ガラス中 In のキレート抽出

3. 3. 1 研究目的

原子番号 49 のインジウムは、国家備蓄の対象に指定されるなど注目されている。ITO(Indium Tin Oxide)は、酸化インジウム(In_2O_3)に数%の酸化スズ(SnO_2)を添加した化合物である。可視光の透過率が約 90%であるため、液晶パネルや有機 EL(エレクトロルミネッセンス)などの FPD (フラット・パネル・ディスプレイ) 向けの電極として多用されている。日本のインジウム地金の需要は世界最大で、全体の需要の 8 割強を占める液晶の透明電極用 ITO ターゲット材が占めている¹⁾。今後も液晶ディスプレイなどの薄型ディスプレイの大型化や太陽電池の市場拡大に伴って、透明電極用 ITO ターゲットとしてのインジウム需要が拡大していくと見られる²⁾。

日本の廃棄物中インジウムの埋蔵量は 1700 トンで世界の天然鉱山埋蔵量の約 60%にも達することから、インジウム回収技術の開発はレアメタル資源の安定供給源の確保において重要な意味を持つ。現在実施されているインジウムのリサイクルは ITO 製造からディスプレイ製造工程におけるスクラップからの回収である³⁾。透明伝導性膜形成法としてはスパッタリング法が主に用いられているが、ITO ターゲットの約 70%が使用済みスクラップとして発生しており、ここからのリサイクルが主となっている。既存技術としては、ITO ターゲット等を酸に溶出させた後、硫化物法もしくは水酸化物法やキレート樹脂によって金属イオンを除去、溶媒抽出して、インジウムを分離・回収する方法が知られている⁴⁾。しかし、インジウムの分離・回収を行う際に、pH 調整で多くのアルカリ剤が必要で、リサイクルの低コスト化を妨げている。また、インジウムのリサイクルにおいて製造工程で発生する使用済み ITO ターゲットからの回収は約 70%と高いリサイクル率を達成している一方で、液晶パネルなどの最終製品からのインジウムのリサイクルはほとんど行われていない。最終製品におけるインジウムの含有量は数%程度しかなく、既存の方法では収益面の課題がリサイクル率向上の壁となっている。

本研究では、水溶性キレート剤を主成分とするキレート洗浄を廃 ITO ガラスに適用し、試料の過熱、粉碎等の反応条件を検討した。また、粉碎を利用したメカノケミカル反応及びマイクロ波照射加熱条件下におけるインジウムの抽出挙動を求めると、抽出率の向上に関与する因子を明らかにした。

3. 3. 2 研究方法

3. 3. 2. 1 廃 ITO 試料と試薬

インジウム含有廃棄物試料として、ITO ガラス(フルウチ製, In 350-450 mg/kg-sample)を用いた。水溶性キレート剤として、IDS, HIDA, NTA, EDTA, DTPA を選択し、0.01, 0.05,

0.1 および 0.15 mol/dm³ 水溶液を調整した。その際、0.1 M 緩衝剤(pH1-5:塩酸, pH7:HEPES, pH9:TAPS, pH11:CAPS)を用いて溶液の pH を 1, 3, 5, 7, 9, 11 となるよう調整した。

3. 3. 2. 2 実験機器

金属濃度は ICP 発光分析(iCAP6300, Thermo Fisher Scientific)によって定量した。結晶状態解析には、X 線回折装置(D2PHSER、ブルカー・エイエックスエス)を用いた。

キレート抽出には、振とう器(SHK-U4, ASAHI TECHNO GLASS) 、または、小型ボールミル回転架台(AV-1、アサヒ理化製作所)を用いて攪拌し、温度制御には、ヒートブロック式加熱分解システム(DigiPREP Jr, SCP SCIENCE)、小型高圧蒸気滅菌器 (MLS3750、三洋電機) 、マイクロ波試料前処理装置(Multiwave 3000, Perkinelmer)を用いた。

3. 3. 2. 3 粉砕による前処理

セラミックポットミル(900 mL)中で、約 3 cm×5 cm の ITO ガラス片 50 g に対して、アルミナボール(Φ15 mm)25 個を用いてボールミルによる粉砕処理をミル回転速度 120 rpm で行った。360 分間粉砕後、ふるい振とう器を用いて 325 μm 以下の粒径のサンプルを調整し粉砕試料とした。一方で、粉砕処理を行わず、ダイヤモンドカッターにより ITO ガラスを約 1 cm 面に切断したものを未粉砕試料とした。

3. 3. 2. 4 廃棄物中の金属含有量の決定

100 mL 分解容器(FX-100、perkinelmer)中で 6 時間の粉砕処理を行った試料および未粉砕の試料 0.3 g に対して 6 mol/L 硝酸 10×10⁻³ dm³ を加えた。マイクロ波試料前処理装置を用いて、230 °C、2 時間加熱を行った。その後、0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ポンプ(MAS-1、アズワン)により吸引ろ過を行った。得られたろ液中のインジウム濃度を ICP-AES を用いて測定し、インジウム濃度を求めた。本実験では、以上の操作を 3 回繰り返し行い、平均値を含有量とした。

3. 3. 2. 5 キレート抽出液を用いたレアメタル抽出

遠沈管(50 ml, SCP SCIENCE)中で、廃棄物試料および粉砕処理を行った廃 ITO ガラス 0.1 g に対して、キレート抽出液 10×10⁻³ dm³(L/S=10 mL/0.1 g)を加え、25°C、攪拌速度 120 rpm で 24 時間抽出を行った。その後、0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ポンプにより吸引ろ過を行った。得られたろ液中のインジウム濃度を ICP-AES を用いて測定し、インジウム抽出率を求めた。

一方、廃棄物試料および粉砕処理を行った廃 ITO ガラス(<325 nm) 0.1 g および 1 cm

画の廃 ITO ガラス 0.3 g に対して、キレート抽出液 $10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ (L/S=100) を加え、ヒートブロック式加熱分解システム(30, 60, 80, 95, 98 °C), 小型高圧蒸気滅菌器(120, 135 °C), マイクロ波試料前処理装置(80, 95, 120, 160, 200, 240 °C)を用いて加熱を行った条件下で 0-5 時間抽出を行った。

メカノケミカル効果の検証では、セラミックポットミル(900 mL)中で、1 cm 画の廃 ITO ガラス(17 枚)5 g、0.05 M EDTA, 0.05 M NTA $50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ (L/S=100) およびアルミナボール($\Phi 15 \text{ mm}$)15 個を用いてボールミルによる粉碎処理を行った。20, 40, 60, 120, 240, 360 分ごとにボールミル内から抽出液 $1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ をサンプリングした。

3. 3. 3 研究結果及び考察

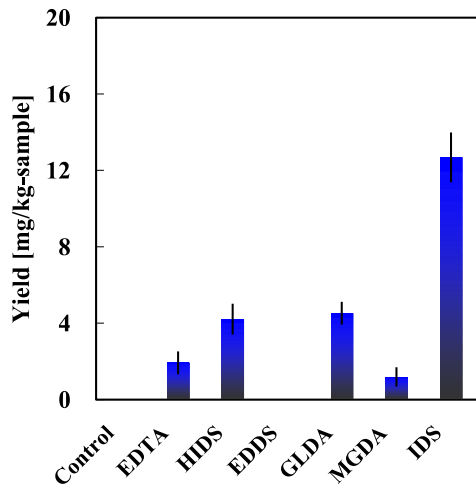
3. 3. 3. 1 廃 ITO ガラス中インジウムのキレート洗浄

コントロール(0.1 M HEPES 水溶液)と 0.05 M 各種キレート溶液を用いて ITO ガラス粉碎試料に対して常温で 24 h 抽出を行った。6 時間粉碎処理を行った ITO 試料からのインジウム抽出は、コントロールでは確認されなかったが、EDTA では 12.68 mg/kg-sample のインジウムが抽出された(図 3-3-1)。また、生分解性を有する各種キレート剤(HIDS, EDDS, GLDA, MGDS, IDS)では、EDDS を除くキレート剤でインジウムの抽出が確認された。しかし MGDA の抽出量 4.52 mg/kg-sample が最大と、EDTA の約 1/3 程度の抽出効果しか得られなかった。生分解性キレート剤は、高い生分解性を持つ一方で、錯体安定性はやや低く、抽出効果低下の原因となっていると考えられる。高い抽出効果が得られた EDTA に関しても、常温では抽出率は約 4.0 % と非常に低い値となっており、改善の必要がある。そのため、次項から最適抽出条件の検討を行った。

1) 配位子濃度、pH、温度の影響

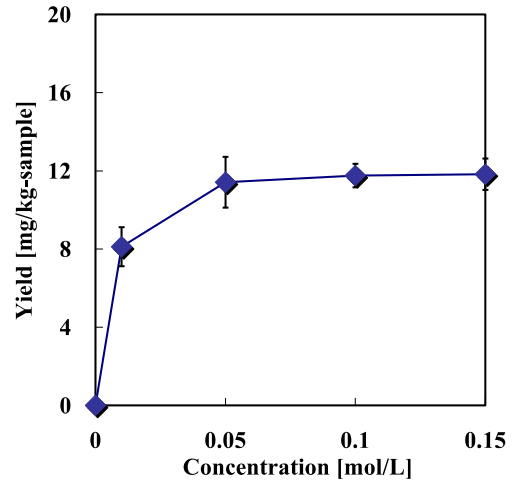
通常、錯形成反応の反応効率は配位子濃度に依存する。EDTA 濃度とインジウム抽出量の関係を図 3-3-2 に示した。キレート濃度の増加に伴って抽出量が増加し、0.05 mol/L 以上で抽出量は一定となった。反応系中のインジウム濃度が非常に希薄であるため、良好な反応速度($r=k[M][L]$)を得るためには多量のキレート剤が必要と考えられる。

次に pH を 3.5, 5, 7, 9, 11 に調整したコントロールおよび 0.05 M EDTA 溶液を用いて、pH による抽出量への影響の検討を行った(図 3-3-3)。酸性領域では、キレート剤の有無に関わらず、インジウムが抽出された。EDTA の添加によって抽出量は pH5, 3.5 の条件でそれぞれ 6.35 から 8.82 mg/kg-sample, 9.88 から 10.43 mg/kg-sample へ僅かに増加した。酸性領域では、キレート剤の錯形成能が低下することに加え、キレート剤よりも H^+ による抽出効果が高いことが原因であると考えられる。一方で、アルカリ性領域では、



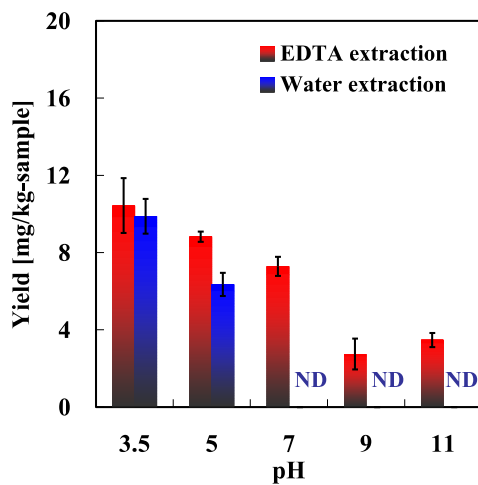
Indium contents : 350 mg/kg
 Temperature : 25 °C
 L/S rare : 10(5 mL : 0.5 g)
 Extraction time : 24 h
 pH : 7
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : Chelate 0.05 mol/L

図3-3-1 室温条件におけるキレート剤添加によるITO中インジウムの抽出



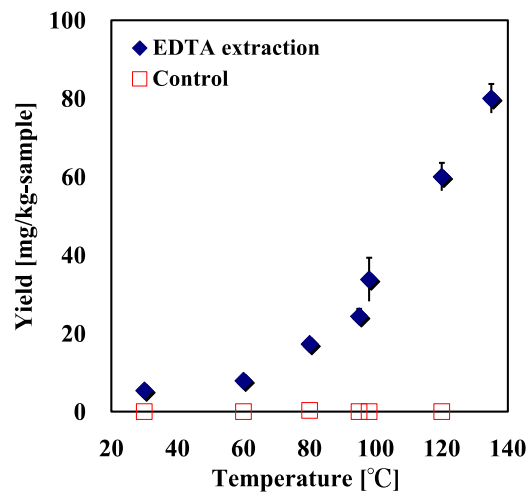
Indium contents : 350 mg/kg
 Temperature : 25 °C
 L/S rare : 10(5 mL : 0.5 g)
 Extraction time : 24 h
 pH : 7
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : -

図3-3-2 EDTA抽出における配位子濃度依存性



Indium contents : 350 mg/kg
 Temperature : 25 °C
 L/S rare : 10(5 mL : 0.5 g)
 Extraction time : 24 h
 pH : -
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : EDTA 0.05 mol/L
 ND : Not detected

図3-3-3 インジウム抽出のpH依存性



Indium contents : 350 mg/kg
 Temperature : -
 L/S rare : 10(5 mL : 0.5 g)
 Extraction time : 24 h
 pH : 7
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : 0.05 mol/L

図3-3-4 インジウム抽出の温度依存性

EDTA を添加したときのみインジウムの抽出がみられた。pH 増加に伴うキレート剤の錯形成能の向上に起因すると考えられる。このように、キレート剤による抽出には pH が大きな影響を及ぼしており、キレート剤による抽出メカニズムは水相へのインジウム溶出が律速であると考えられる。

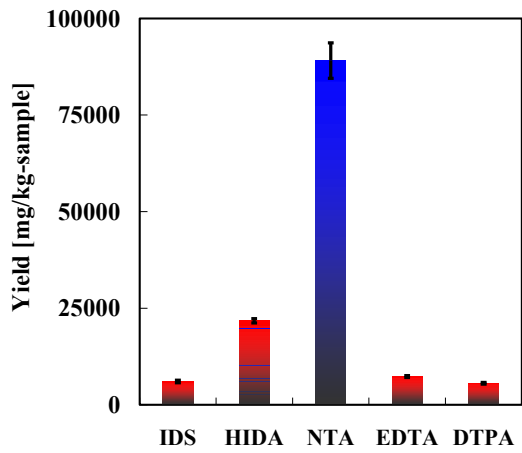
一般に反応速度および効率は、反応温度の上昇に伴って向上する。キレート剤による抽出においても同様に温度の上昇と共に抽出量が増加した(図 3-3-4)。特に 60 °C 付近から急激に増加し、135 °C で 80.05 mg/kg-sample と室温の約 15 倍の値が得られた。反応系の温度は抽出を著しく促進させることが明らかになった。しかし、反応温度 135 °C の高温高压条件下においても抽出率は全量の 20 % 程度であり、さらなる抽出率の向上が望まれる。

2) 錯形成定数の影響

金属とキレート剤の錯形成反応には、キレート剤の配位数、大きさやコンホメーション等が大きく関与している。そのため、廃棄物中のレアメタルに適したキレート剤を選定することで抽出の促進が期待できる。レアメタルとキレート剤の反応性を表す因子として錯形成定数が挙げられる。そこで、異なる錯形成定数を有す 5 種のキレート剤を用いて酸化インジウム錯体に対する抽出量との相関について検討を行った。

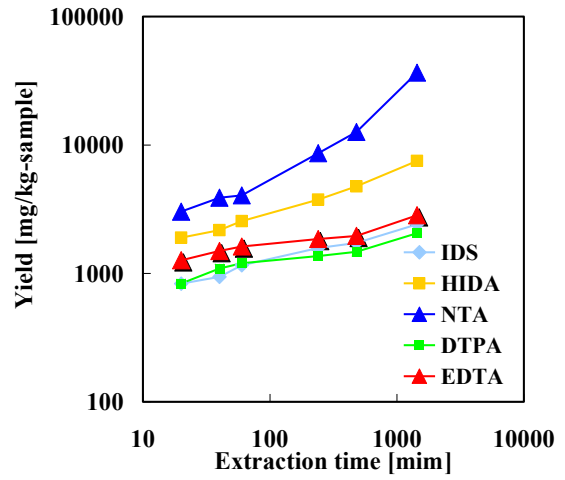
純度 99.9 % の In_2O_3 粉末に対して 0.05 M 各種キレート溶液を用いて抽出を行った。一般に錯形成定数が大きくなるほど抽出量は増加すると考えられる。しかし、最も錯形成定数の大きい DTPA の抽出量が 5580 mg/kg-sample と最も低い値となった(図 3-3-5)。一方で、NTA は抽出量が 89100 mg/kg-sample であり、EDTA のおよそ 12 倍と著しく高い値を示した。また、HIDA の抽出量も 21700 mg/kg-sample と EDTA の約 3 倍に相当する高い値を示し、各キレート種における抽出能に大きな差が見られた。また、NTA, HIDA については抽出時間 24 時間後においても継続して抽出が行われているのに対して、IDA, EDTA, DTPA は僅かな増加は確認できるがほとんど平衡に達している(図 3-3-6)。各キレート種の抽出挙動と錯形成定数の間には相関がみられず、錯形成定数以外の因子が大きく寄与していると示唆される。

同様の実験をボールミルにより 6 時間の粉砕処理を行った廃 ITO ガラス試料に対しても行った。廃 ITO ガラスにおいても酸化インジウム粉末と同様に NTA が抽出量 16.4 mg/kg-sample と最も高い値を示した(図 3-3-7)。しかし、EDTA による抽出によって得られた 14.2 mg/kg-sample と比較して約 1.2 倍の値であり、酸化インジウム粉末に対する抽出と比べ抽出能の差は著しく小さくなっている。酸化インジウム粉末と比べ廃 ITO 粉末はガラスにインジウムが強く蒸着しており、この吸着力によって、キレート種ごとの



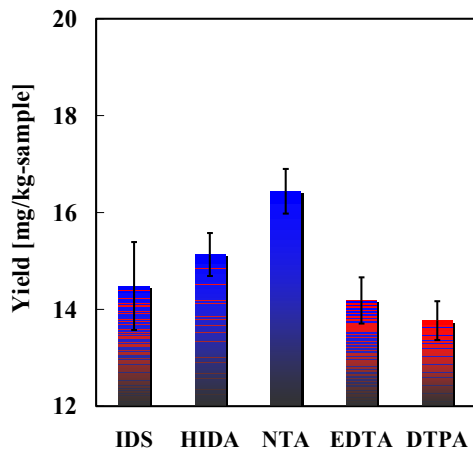
Purity : min 99.9 %
 Temperature : 25 °C
 L/S rare : 150(5 mL : 0.03 g)
 Extraction time : 24 h
 pH : 7
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : Chelate 0.05 mol/L

図3-3-5 錯形成定数と抽出率の相関 (In₂O₃粉末)



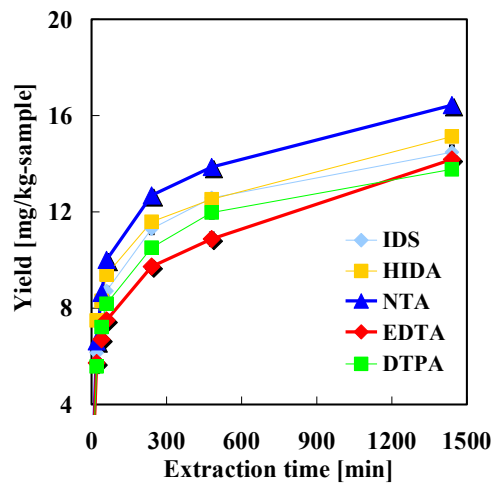
Purity : min 99.9 %
 Temperature : 25 °C
 L/S rare : 150(5 mL : 0.03 g)
 Extraction time : -
 pH : 7
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : Chelate 0.05 mol/L

図3-3-6 インジウム抽出量の経時変化 (In₂O₃粉末)



Indium contents : 350 mg/kg
 Temperature : 25 °C
 L/S rare : 10(5 mL : 0.5 g)
 Extraction time : 24 h
 pH : 7
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : Chelate 0.05 mol/L

図3-3-7 錯形成定数と抽出率の相関 (廃ITO粉末)



Indium contents : 350 mg/kg
 Temperature : 25 °C
 L/S rare : 10(5 mL : 0.5 g)
 Extraction time : -
 pH : 7
 Shaking : 240 rpm
 Extract solution : Chelate 0.05 mol/L

図3-3-8 インジウム抽出量の経時変化 (廃ITO粉末)

抽出能の差が現れにくくなっていると考えられる。酸化インジウム粉末を用いた際はインジウムの供給が十分であったため、インジウムとキレート剤の反応による化学反応律速で反応が進行していたのに対して、ITO ガラス粉末を用いるとインジウムの供給が不十分となり、物質拡散が反応速度を支配する拡散律速となっていることが、キレート種ごとの抽出能の差が小さくなる原因であると示唆される。

各キレート剤の抽出挙動は、高い抽出能を示す NTA が抽出初期段階で高い抽出量を示しているのに対して、錯形成定数の大きい EDTA は抽出時間 6 時間以降から徐々に抽出量の増加率が大きくなり NTA よりも大きくなった(図 3-3-8)。NTA は EDTA と比較して非常に反応速度が大きく、粉砕により抽出が容易になった画分から速やかにインジウムを抽出していると考えられる。一方で、EDTA は反応速度が小さいため短時間で高い抽出率を得ることは困難であるが、安定性の高い錯体を形成するため長時間の抽出を行うことでより高い抽出量を得ることが可能であると示唆された。室温条件下の抽出において抽出反応は速度論的支配で進行しており、反応速度は抽出量を決定する重要な因子であることが明らかになった。

3. 3. 3. 2 メカノケミカル反応の利用

1) 乾式粉砕による前処理がキレート抽出に与える影響

抽出の前処理として廃 ITO ガラスをボールミルによって 120 rpm で乾式粉砕を 0, 120, 240, 360 min 行った。その後、0.05 M EDTA 溶液による抽出を行い、乾式粉砕による前処理が抽出に与える影響について検討を行った。図 3-3-9 に乾式粉砕による粉砕時間と抽出量の関係を示す。EDTA 溶液による抽出では、ITO ガラスに粉砕処理を行うことで、処理時間 120, 240, 360 min において抽出量はそれぞれ 4.1, 9.8, 12.7 mg/kg-sample と処理時間に正比例し徐々に増加した。また、塩酸による蛍光灯からのレアアース抽出にボールミルによる粉砕を適用した場合には、粉砕時間 5 分未満で抽出率が 20 %から 80 %に急激に増加することが報告されている^{5,6)}。これらの促進効果は、粉砕による表面積の増加が最大の原因であり、本実験との促進効果の差はボールミルの回転速度の差に起因すると考えられる。

一方で、未粉砕試料中からはインジウムはまったく抽出されなかった。ITO ガラスは、ガラス表面に ITO 薄膜(In_2O_3 , SnO_2)がコーティングされていることから、インジウムとキレート溶液が接触する面積は十分であり、抽出は起こると考えられる。結晶性の酸化インジウムは酸を用いても抽出されないが、非晶質の酸化インジウムは酸による抽出が起こること、及び、ボールミルによる粉砕によってレアメタル化合物の結晶状態が無形化されることが報告されている⁷⁾。本研究では結晶性の ITO ガラスを使用していること

から、粉碎によって ITO 薄膜の結晶性を減少させることで抽出率を向上させることが可能であると考えられる。

2) 湿式粉碎によるメカノケミカル反応

キレート溶液中で湿式粉碎を行うことで、メカノケミカル反応によって効率的な抽出が期待される。乾式粉碎により 6 時間粉碎を行った後、キレート剤による抽出を行った場合および未粉碎の試料に対して、キレート溶液中で湿式粉碎を行った場合それぞれの抽出量の経時変化を示した(図 3-3-10、11)。乾式粉碎後に EDTA 抽出を行った場合では、開始 60 分間で速やかに抽出が起こり、その後緩やかに平衡に達した。一方で、湿式粉碎によりキレート抽出と粉碎を同時に行った場合では、抽出初期では粉碎が不十分であるため高い抽出速度は得られなかった。しかし、60 分以降も継続して抽出が起こり、360 分で 13.4 mg/kg-sample の抽出量が得られた。粉碎後に抽出を行う場合では、480 分で 10.9 mg/kg-sample であったことから、僅かではあるが抽出効果が向上した。その原因の 1 つとして乾式と湿式による粉碎効果の差が考えられる。NTA による抽出でも同様の挙動を示し、湿式粉碎による同時抽出法はキレート種に関わらず有効な方法である。

図 3-3-12 に 360 分粉碎を行った際の ITO ガラスの状態を示す。乾式条件による粉碎では、大きいもので約 3 μm 、小さいもので 1 μm 以下の粒子が得られた。一方で、湿式条件では 1 μm 以下の粒子も得られたが、10 μm 以上の粒子も見受けられた。このことから、360 分間の粉碎では乾式の粉碎効果が高いと考えられる。しかし、これは抽出効果の結果と矛盾している。つまり、粉碎条件ではなく、抽出条件による差が抽出効果の向上に起因していると考えられる。図 3-3-13 に粉碎前後の ITO ガラスを X 線回折分析に適用した結果を示す。6 時間の粉碎処理によって酸化インジウム結晶のピークが消失しており、粉碎によって結晶構造が崩壊していることが明らかになった。つまり、粉碎によって結晶構造が崩壊することで新設表面が増加し、継ぎ手を失ったインジウム原子が増加することによって活性化した画分が生成する。キレート溶液中で粉碎を行うことで、失活する前に反応エネルギーとして効率的に利用されるため抽出効果が促進されたと示唆される。

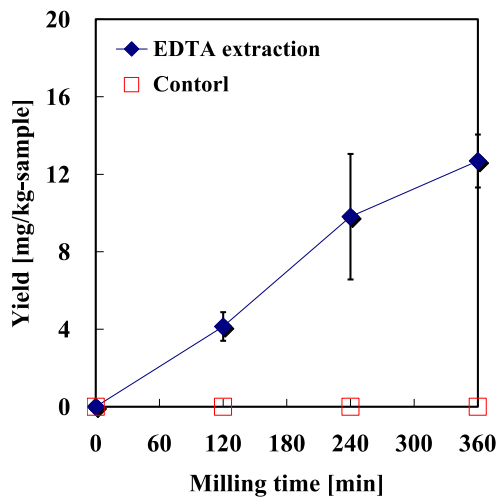


図3-3-9 前処理としての乾式粉碎の影響

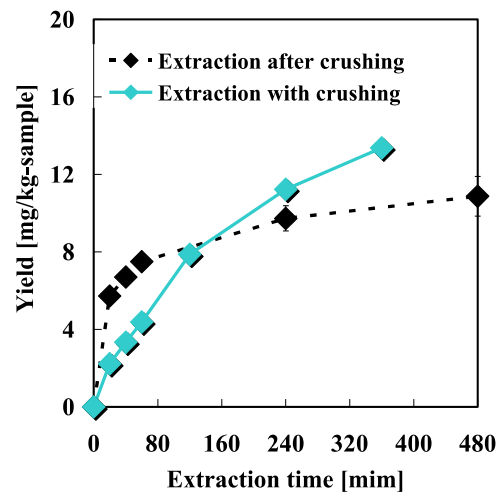


図3-3-10 湿式粉碎によるメカノケミカル反応(EDTA)

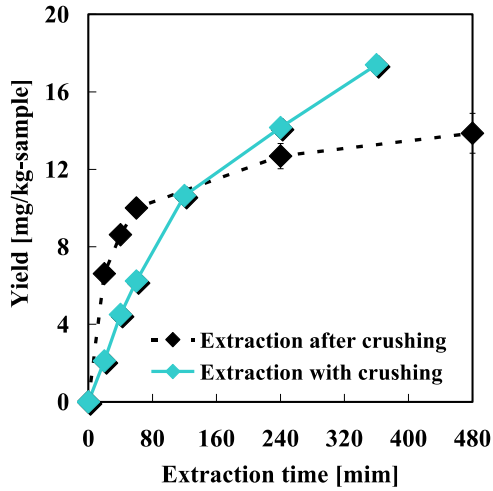


図3-3-11 湿式粉碎によるメカノケミカル反応(NTA)

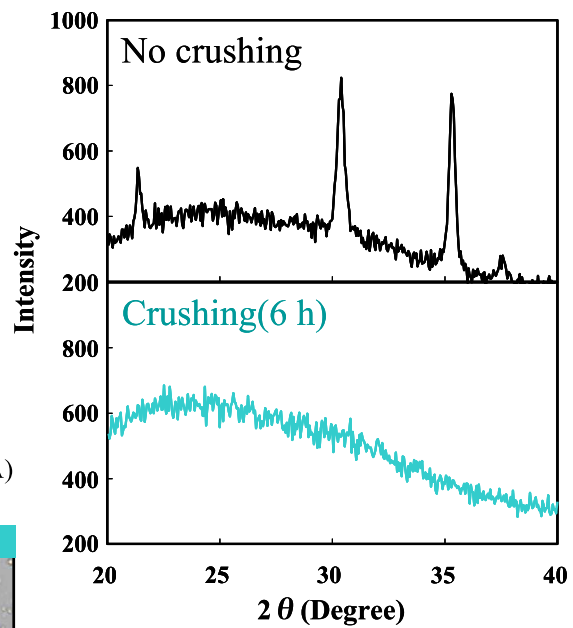
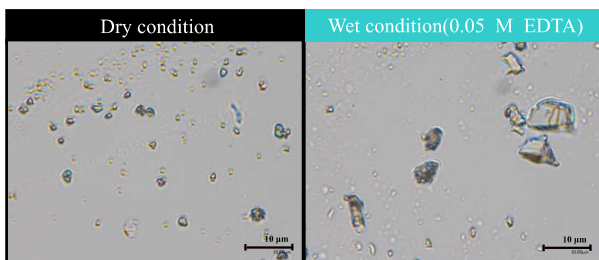


図3-3-13 粉碎によるインジウム結晶構造の変化



Temperature	: 25 °C
L/S rare	: 100(50 mL : 5.0 g)
Crushing time	: 6 h-
pH	: 7
Shaking	: 120 rpm

図3-3-12 乾式粉碎と湿式粉碎による粉碎能力の比較

3. 3. 3. 3 マイクロ波加熱⁸⁾の利用

物質を加熱する場合、ヒーター・炎・熱風・蒸気などから発せられた赤外線を熱伝動させることによって物質の外部から加熱する方法が一般的である。しかし、従来の方法では反応部の温度よりも外部の温度が高くなる点や内部温度が目的温度に達するのに時間を要するなど熱損失が問題となっている。

1986年に Gedye ら⁹⁾、および Giguere, Majtich ら¹⁰⁾によって、電子レンジを改造した装置を用いた反応が報告されて以来、有機合成の分野において多くの研究がなされている。熱伝導による加熱ではなくマイクロ波を用いることによって、既存の十数～数百倍の反応速度や選択性の向上が起こることが明らかになっている¹¹⁻¹³⁾。マイクロ波加熱はマイクロ波吸収物質を急速に加熱するため、バルク相の温度よりも高温の反応系が存在する。一方で、発生した熱はブラウン運動などによりバルク相に伝播され、見かけ上の温度は低下する。マイクロ波による反応促進効果については、様々な議論がなされているが、未だに結論は得られていない¹⁴⁻¹⁶⁾。しかし、マイクロ波照射による迅速加熱は、反応の促進に大きく関与していることは明らかであり、様々な化学プロセスに対する利用法を確立していくことが重要となる。

1) マイクロ波照射による抽出促進効果の検討

ホットプレート、オートクレーブやマイクロ波照射加熱など加熱装置によって温度上昇の挙動には違いが生じる。そこで、加熱方法によって抽出効率はどうのような影響を受けるか検討を行った。キレート剤に EDTA を用いた場合、ホットプレート、オートクレーブを用いた熱伝導加熱では、温度の上昇とともに抽出率は増加したが、135℃においては抽出量 80.1 mg/kg-sample であり抽出率 22.8%と良好な値は得られなかった(図 3-3-13)。しかし、マイクロ波を用いた場合では、反応温度 100℃付近から急激に抽出率が上昇し、135℃において抽出量 219 mg/kg-sample、抽出率 62.6%と著しい向上がみられた。この抽出量の増加はマイクロ波特有の挙動であり、非熱効果に起因する可能性が示唆された。

マイクロ波の効果としては、溶媒である水が分子的に局所的な加熱されるヒートスポット現象、あるいはマイクロ波による交流電界中に置かれる事で結晶構造のひずみ、電子の分極等が生じ、酸化インジウムの結合性の低下などが引き起こされる。また、ITO は誘電損失による発熱は起こらないが、マイクロ波を照射することで伝動損失および磁性損失によって表面が加熱される。500 W のマイクロ波を 30 秒間照射することで ITO 表面が 250℃に達することが報告されており、この温度は本実験で 500 W のマイクロ波を照射した際の溶媒温度より高温である。よって、錯形成反応の反応場である ITO

ガラス表面が最も高温となることが予想される。これらの効果によって抽出率が著しく促進されたと考えられる。

一方で、70 °C付近では外部加熱と抽出率に大きな差が生じなかったことから、マイクロ波の非熱効果単独で抽出が促進されているのではなく、反応系の温度も重要な要因であると考えられる。高温高压下の水は、室温とは異なる性質を有する。水の密度、粘性、表面張力、誘電率は、温度が上昇すると連続的に減少し、イオン積は温度の上昇に伴い増加する。このように高温高压下の水は、高い反応速度が得られる優れた反応場となり、抽出率の向上に寄与すると考えられる。

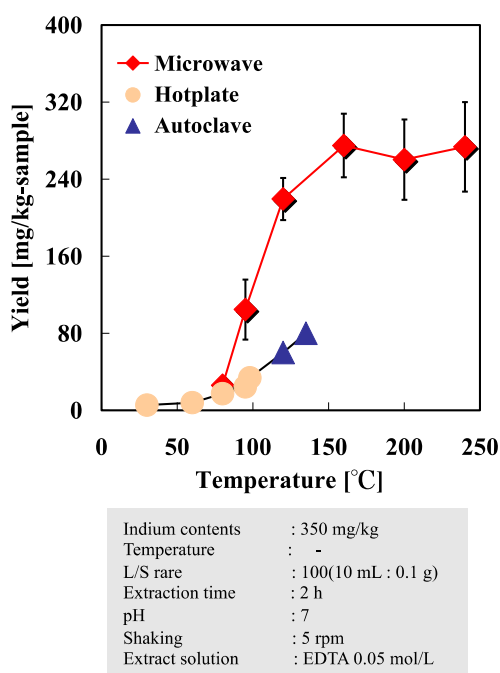


図3-3-13 加熱法による抽出への影響

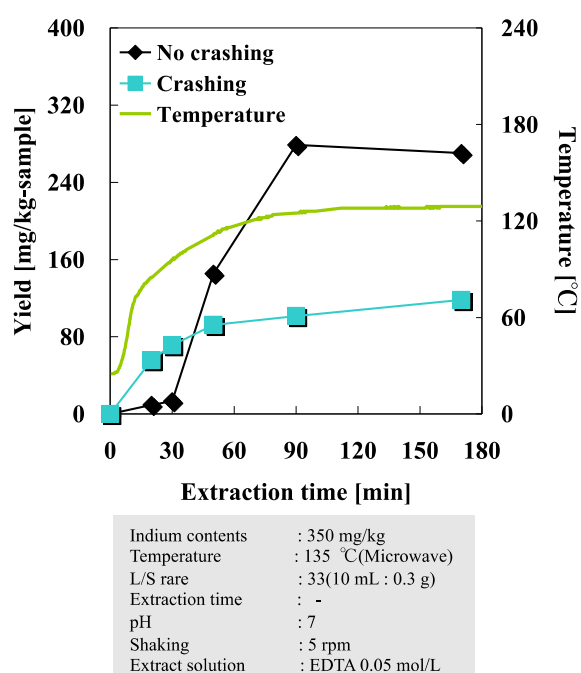


図3-3-14 粉砕処理の有無によるIn抽出への影響

2) 未粉砕試料へのマイクロ波照射適用

ITO ガラス上の酸化インジウムは強固に蒸着しており、室温条件下における抽出では粉砕処理が不可欠であった。しかし、マイクロ波加熱では非常に大きなエネルギーを反応系に与えることが可能であるため未粉砕の試料からも抽出できる可能性が期待できる。そこで、6 時間粉砕処理を行った試料と未粉砕試料それぞれに対して 0.05 M EDTA 溶液を用いて、マイクロ波照射を行い 230 °C で抽出を行った。6 時間の粉砕処理を行った試料と未粉砕試料の抽出量はそれぞれ 274 mg/kg-sample, 339mg/kg-sample であり、抽出率 78.2 %, 96.8 %であった。このことからマイクロ波照射を適用することで、前処理としての粉砕を行わなくてもインジウムの抽出が可能であることが分かった。

液固比 L/S=33 における粉砕試料と未粉砕試料の経時変化を図 3-3-14 に示す。未粉砕

試料では、抽出 30 分までほとんど抽出が行われず、30 分以降に急激に抽出が起こっており、90 分間で 275 mg/kg-sample と高い抽出量が得られた。一方、粉碎処理を行った試料では開始直後から 50 分付近まで速やかに抽出が起こるが、その後抽出量 170 mg/kg-sample 程度で平衡に近づいた。

粉碎処理を行うと抽出されやすい画分が生成し、その画分からの抽出速度は促進されるが、液固比の影響を顕著に受け、抽出率が低下する。一方、未粉碎試料では、ガラスは表面にのみインジウムが蒸着されているため、常にインジウム面とキレート溶液が接触する状態となり、液固比に影響せず常に高い抽出率が得られた。粉碎処理はインジウム抽出の促進に有効な前処理であるが、マイクロ波照射のように高効率でインジウム抽出が引き起こされる条件下においては、抽出率を低下させる要因になりえる。

各温度における抽出率の経時変化を図 3-3-15 に示した。75, 85°C の条件では、抽出率は徐々に向上したが、170 分間でそれぞれ 14.5, 26.31 % と短時間で高い抽出率を得ることは困難であった。一方で、135 °C における抽出では、抽出開始 30 分付近から抽出率が向上し、90 分間で平衡に達し抽出率 79.64 % が得られた。また、195 °C における抽出では 20 分以降から急激に抽出率が向上し、90 分間で抽出率がほぼ 100% に達した。これらの抽出率の向上は反応系の温度と相関が見られ、およそ 120°C に達したときに抽出が促進されている。粉碎処理を行った試料においても同様に反応の促進におよそ 120 °C 程度の反応温度が必要であったことから、粉碎の有無に関わらずガラスに蒸着したインジウムを速やかに抽出するためには反応系の温度が 120 °C 以上必要であることが明らかになった。

また、マイクロ波によって 130°C の条件下で抽出を行った際の蛍光 X 線分析の結果を図 3-3-16 に示す。時間の経過に伴ってインジウムのピークが減少し、60 分以降で完全に消失した。反応温度 130°C の条件において ITO ガラス表面のインジウムが完全に抽出されたことを示している。

3) pH の影響

マイクロ波照射条件下 90, 135, 200 °C において pH が抽出率に与える影響の検討を行った。高温高压条件下において pH1(酸性)、0.05 M EDTA による抽出では、90, 135, 200 °C と温度の上昇に伴って抽出率が 83.6, 91.1, 100.3 % と増加した。コントロールおよび NTA においてもほぼ同様の抽出率が得られた(図 3-3-17)。キレート剤の有無に関わらず高いインジウム抽出率が得られたことから、pH1 では酸による抽出効果が大きい。

pH3-7 の弱酸性中性領域ではコントロールではほとんどインジウムの抽出は確認されず、キレート剤の配位による抽出が増加した。EDTA による抽出の場合、pH の低下

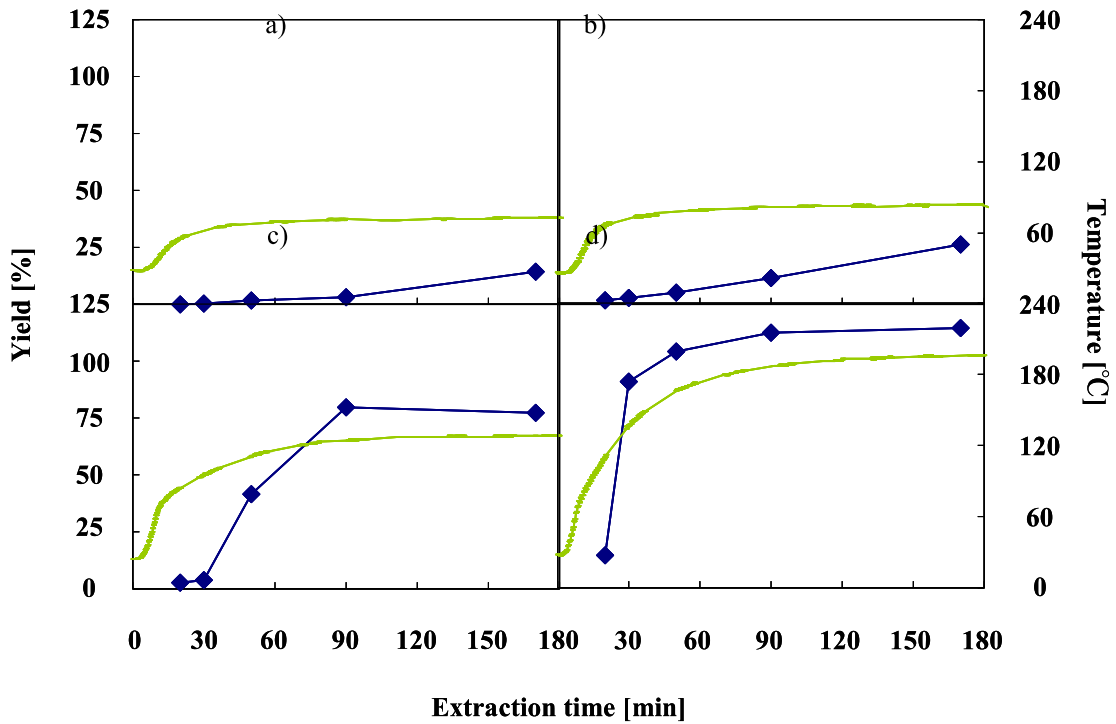


図3-3-15 未粉碎試料に対する温度依存性
 Temperature: a)100 W 75 °C, b)150 W 85 °C, c)200 W 135 °C, d) 300 W 195 °C

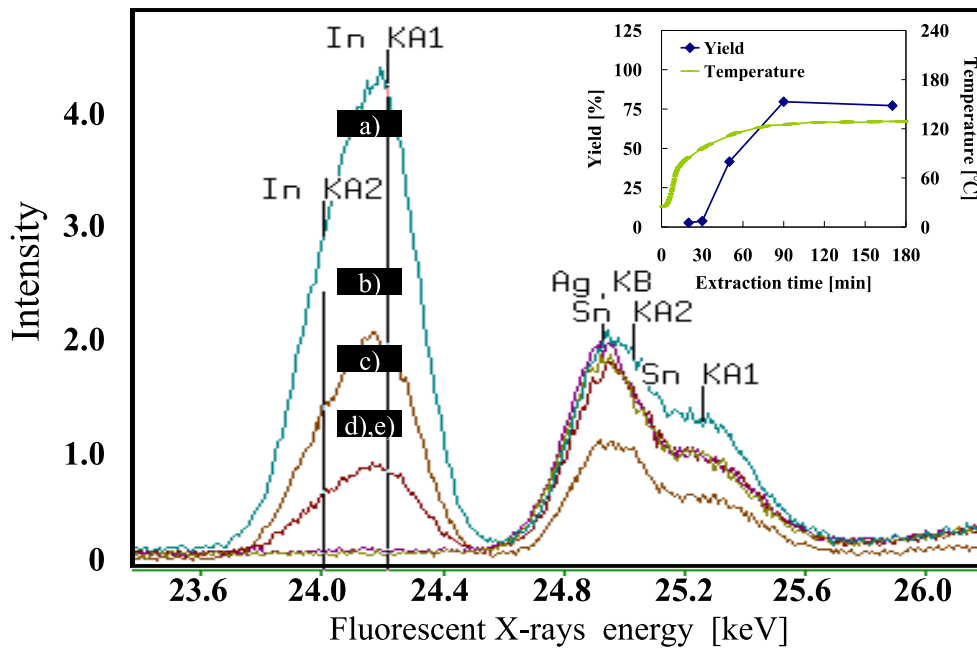


図3-3-16 蛍光X線分析による抽出挙動の解析
 Extraction time : a) 0 min, b)40 min, c)60 min, d)80 min, e)160 min

に伴って抽出率が向上しており、pHの影響が増加した。特に90 °Cにおける抽出では、pH7, 5, 3 および 1 の条件下でそれぞれ抽出率が 16.9, 34.2, 37.1 および 83.6 %と pH による影響を顕著に受けた。一方、NTA は pH7 では EDTA と抽出率にほとんど差がなくキ

レート種による差異はみられなかったが、pH5, 3 では抽出率 79.1, 81.8 %と EDTA よりも高い値を示しキレート種による違いが確認された。中性領域ではインジウムの溶解度が小さいため反応速度はインジウムの溶出が律速となる。一方、酸性条件下ではインジウムの溶解度が増加することで水相へのインジウム供給量が多くなり、錯形成反応律速にシフトすることでキレート種ごとの抽出能の差が抽出率に反映されたと考えられる。135, 200 °Cの条件下では、酸性中性領域においてキレート種ごとの抽出率に大きな差はみられなかった。温度が高くなることで反応速度が増加し、キレート種による差が小さくなったことに起因すると考えられる。

一方、NTA による各温度の最大抽出容量を比較すると pH の影響をほとんど受けずに反応系の温度によって決定した。EDTA による抽出でも 90, 135 °Cでは pH3-5 で NTA よりも抽出率が低くなっているが、pH1 でほぼ同様の抽出率に収束した。各温度における最大抽出容量はそれぞれ約 85, 90, 100 %と温度に伴って増加しており、廃 ITO ガラスから 100 %インジウムの回収を行うためには、反応系の温度調整が重要な要因として働くことが明らかになった。

熱伝導加熱であるオートクレーブを用いて 135 °Cで同様の実験を行った。pH7 においてはマイクロ波照射を用いた場合と比較すると抽出率が低くなったが、pH1-5 の酸性領域では抽出率が急激に向上しておりマイクロ波加熱との差が小さくなった(図 3-3-18)。酸性領域ではマイクロ波加熱による抽出促進効果よりも pH による寄与の方が大きいと予想される。一方、最大抽出容量を比較すると 135 °Cにおいてマイクロ波加熱では約 85 %であったのに対してオートクレーブでは約 75 %であった。このことからマイクロ波を用いることで抽出効率だけでなく最大抽出容量を増加させる可能性が示唆される。

4) 錯形成定数の影響

3.3.3.1 でキレート抽出における錯形成定数の影響について述べたが、本項ではマイクロ波照射によって抽出挙動に与える影響について検討を行った。室温条件化では 5 種のキレート剤の錯形成定数と流出率に相関はみられなかった(図 3-3-5, 7)。一方、マイクロ波照射下 135 °Cの条件では、DTPA を除くキレート剤で錯形成定数の増加に伴って抽出率が向上した(図 3-3-19)。室温条件下では、錯形成定数よりも反応速度の方が抽出率への寄与が大きかったが、マイクロ波によって反応を促進させることで錯体安定性の寄与が大きくなると示唆される。これは反応が平衡に近づくことで速度論的支配から熱力学的支配になることに起因する。一方で、DTPA はその他のキレート剤と異なり、マイクロ波照射条件下でも抽出率が最も低い値を示し、錯体安定性と抽出率に相関が得られなかった。

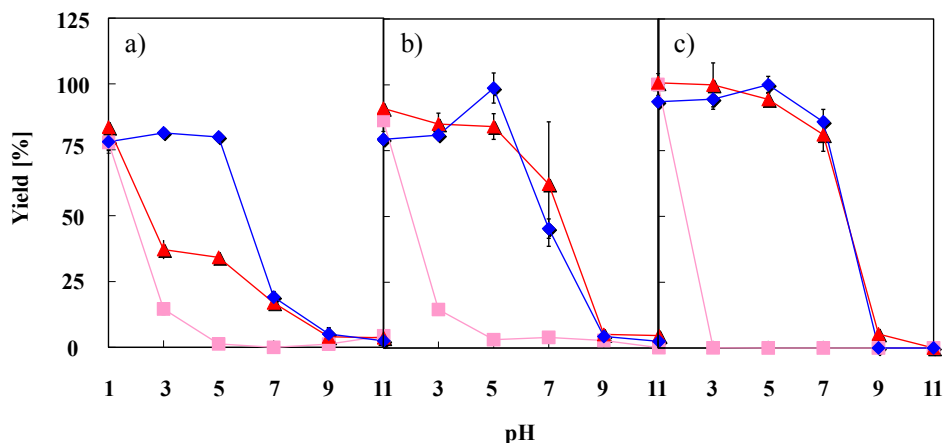
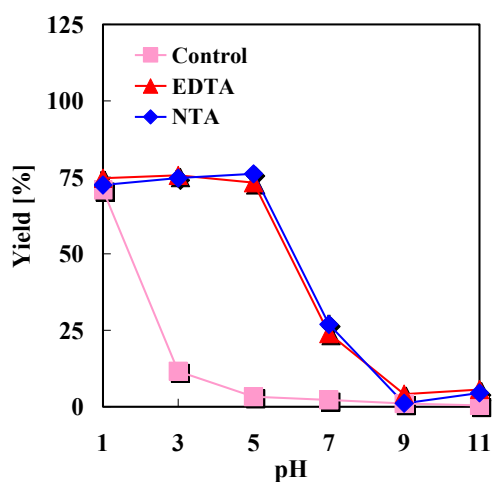
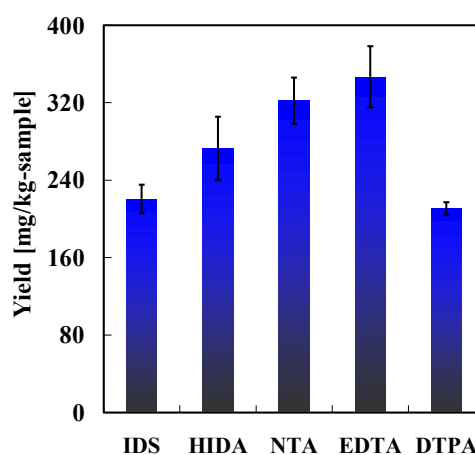


図3-3-17 マイクロ波照射条件下におけるIn抽出率のpH依存性
Temperature : a) 85 °C, b)135 °C, c)195 °C



Indium contents	: 400 mg/kg
Temperature	: 135 °C(Autoclave)
L/S rare	: 100(10 mL : 0.1 g)
Extraction time	: 1 h
pH	: -
Shaking	: 5 rpm
Extract solution	: Chelate 0.05 mol/L



Indium contents	: 350 mg/kg
Temperature	: 135 °C(Microwave)
L/S rare	: 100(10 mL : 0.1 g)
Extraction time	: 2 h
pH	: 7
Shaking	: 5 rpm
Extract solution	: Chelate 0.05 mol/L

図3-3-18 オートクレーブ加熱時における In抽出率のpH依存性
図3-3-19 マイクロ波照射条件下での錯形成定数依存性

3. 3. 4 まとめ

本項では、廃 ITO ガラスからインジウムをキレート抽出する際の種々の条件として、ボールミルによるメカノケミカル効果、マイクロ波による加熱、キレート剤の選択という3つの観点から抽出率の向上を試みた。

ボールミルを用いて乾式条件で粉砕を行った後、抽出することで ITO の結晶性が低下し抽出率が向上することが明らかとなった。キレート配位子による抽出反応をメカノケミカル効果によって促進することが可能であることが分かった。マイクロ波照射条件では、100 °C 付近から急激に抽出率が向上し、135 °C で抽出率 62.6 % と高い抽出効率が得られ

た。同様にオートクレーブを用いて 135 °Cで抽出を行った場合、抽出率は 21.5 %に止まった。このことからマイクロ波によるインジウム抽出の促進効果が示唆された。粉碎の有無に関わらず反応系の温度が 120 °C付近に達したときに抽出率が向上したことから、マイクロ波によって抽出を促進するには反応系の温度が 120 °C必要であった。

キレート剤と金属の錯形成の反応速度は、抽出率促進のための重要な因子である。室温条件下においては錯体安定性よりも反応速度の方がより抽出率に大きく寄与していると考えられる。一方、マイクロ波加熱によって反応を促進した場合には、錯形成定数と抽出率の間に相関がみられた。反応が促進され、錯体安定性の寄与が大きくなるためだと考えられる。

参考文献

- 1) K.Nakajima, K.Yokoyama, K. Nakano, T. Nagasaka, *Mater. Trans.* **48**, 2365 (2007)
- 2) U.S.Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries* (2008)
- 3) 世界鉱物資源データブック 第2版 資源・素材学会, 資源経済部門委員会, 東京大学生産技術研究所共著, オーム社 (2007)
- 4) 小野浩之, 高柳和弘, 天間毅, FPDリサイクルに関する研究, *H15 年度青森県工業総合研究センター次行報告書* (2003)
- 5) Q.Zhang et al., *Shigen-to-Sozai (MMIJ)*, **114**, 253 (1998)
- 6) Q.Zhang et al., *Shigen-to-Sozai (MMIJ)*, **115**, 185 (1999)
- 7) W. Kim, I. Bae, S. Chae, H. Shin, *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 610–614 (2009)
- 8) C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213 (1998)
- 9) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L.Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279 (1986)
- 10) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945(1986)
- 11) C. O. Kappe, *Angew, Chem. Int. Ed.*, **43**, 6250 (2004)
- 12) Y. Xu, Q.-X. Guo, *Heterocycles*, **63**, 903 (2004)
- 13) P. Lidstrom, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, **57**, 9225 (2001)
- 14) L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001)
- 15) N. Kuhnert, *Angew, Chem. Int. Ed.*, **41**, 1863 (2002)
- 16) C. R. Strauss, *Angew, Chem. Int. Ed.*, **41**, 3589 (2002)
- 17) G. Frank et al., *Phys. Stat. Solid*, **A52**, 231(1979)

3. 4 その他の廃棄物中レア金属の抽出分離

3. 4. 1 廃蛍光灯中 Y 及びその他の希土類元素のキレート抽出

3. 4. 1. 1 研究目的

省エネルギーの観点から、照明器具において消費電力が非常に少ない LED 蛍光灯への切り替えなどが行われている。しかし、この節電方法の裏では大量に破棄される従来の蛍光灯の存在があり、廃蛍光灯の蛍光剤には複数のレア金属資源が含まれている。廃蛍光灯中のレア金属回収の従来技術では、酸洗浄を行うのが最も一般的な方法である。しかしこの方法では、大量の酸廃液が排出され環境への負荷が大きく、また中和作業を要するためコスト高になる傾向がある。

一方、キレート剤による洗浄では環境への負荷を軽減できるほか、キレート洗浄溶液の再利用も可能なためコスト削減も期待できる。そこで本研究では、メカノケミカル効果を組み合わせることによって常温条件下で、市販蛍光灯内に塗布されている蛍光剤からレア金属の完全回収を目的とし、キレート剤を用いた蛍光灯の洗浄方法を検討した。

3. 4. 1. 2 研究方法

1) 廃棄物試料

使用済みの蛍光灯(National 製 FHF 32EX-N-H)を、ボールミルを用い 10 h 粉碎し、ふるいを用い粒径を 300 μm 以下に揃えた。調整した試料 0.03 g を 30 ml の 6 M HNO_3 に加え、マイクロウェーブを用い完全に溶解させた。この溶液を ICP-AES による定量分析で測定し、目標元素の含有量を定量した。

2) 蛍光灯のキレート洗浄

試料 0.05~1 g に対し、pH 調整を行ったキレート溶液もしくは EPW 5~100 ml を加え、25~135 $^\circ\text{C}$ で 1~24 h 攪拌した。攪拌後、得られた溶液の上澄みを濾過し、濾過液を ICP-AES を用いて測定し目標元素の含有量を定量した。メカノケミカル反応を利用したキレート洗浄では、常温条件下のミルの中に試料 1 g に対し、キレート溶液もしくは EPW 100 ml、さらに口径 0.4~5.0 mm のビーズ 10~300 g を加え、120 rpm で 1~24 h 攪拌した。

固体試料中の成分分布を、XRF を用いて分析した。また、マイクロスコープを用いて洗浄後の試料の粒子の状態を調べた。

3. 4. 1. 3 研究結果及び考察

1) 廃蛍光灯試料中に含まれるレア金属

一般に市販蛍光灯内に塗布されている蛍光剤には Y、Eu、La、Ce、Tb が含まれる

1)。本研究で用いた実試料中のレアメタルの分布を図3-4-1に示す。レアメタルとしては、Yが主要成分であり、ついで、La, Yb, Eu, Ceが検出された。本研究では、この実試料を用いて、以下の検討を行った。

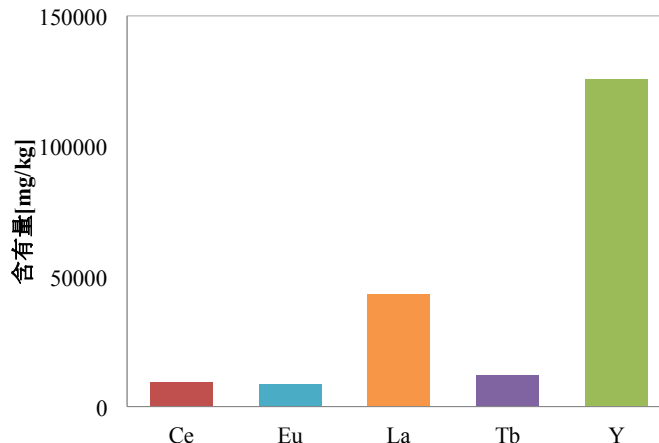


図 3-4-1 廃蛍光管試料中のレアメタル含有量

2) 廃蛍光管試料中レアメタルのキレート抽出

試料 0.05 g にキレート溶液 5 ml を適用して、室温でキレート洗浄を行った。キレート抽出に適した pH 領域としては、キレート配位子によらず pH 5~7 の範囲で回収率が極大となった。キレート配位子としては、EDTA 及び MGDA を使用した条件で、比較的高い回収率が得られた。キレート溶液の濃度を $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ M の範囲で変化させキレート洗浄を行った(図 3-4-2)。EDTA においてはキレート溶液の濃度を高くすればするほど回収率が向上するが、MGDA においては 5.0×10^{-3} M 程度で平衡になった。多くのキレート剤は 0.01 M を超えると溶解度が飽和するため、0.01~0.05 M 程度の溶液濃度での使用が有効であると考えられる。

また、蛍光灯とキレート溶液の液固比を変化させた場合、液固比を小さくすると溶液濃度は液固比 100 ml/g を境に大きく増加するが、回収率は低下することが分かった(図 3-4-3)。例えば、液固比 10 と 100 で回収率が 1.5 倍程度変化する。工業的には使用するキレート剤の量が少ない方が良いが、回収率が小さいと洗浄回数が増えてしまい作業効率が落ちるため、以下の検討では液固比 100 として実験を行った。

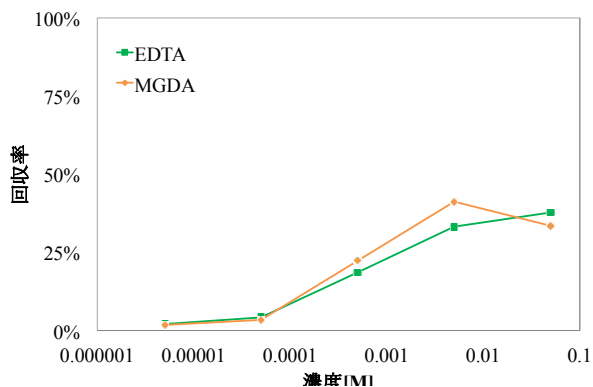


図 3-4-2 キレート剤濃度と Y 回収率率

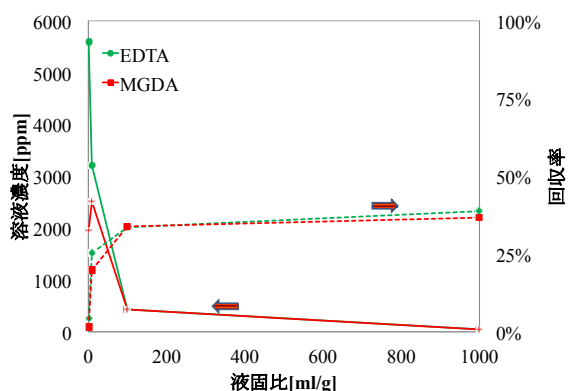


図 3-4-3 固液比と Y 回収率率

3) 抽出率の向上に関する因子

廃蛍光管試料中レアメタルのキレート洗浄をそれぞれ 25°C、135°C で実施し、XRF を用いて成分解析を行ってレアメタル回収量を確認した(図 3-4-4)。

キレート洗浄前後を比較すると、Pb や Ru のピークはほとんど変化しなかったが、Y のピークは 25°C の条件で約 70% 減少し、135°C の条件で消滅した。この条件で、試料中の Y

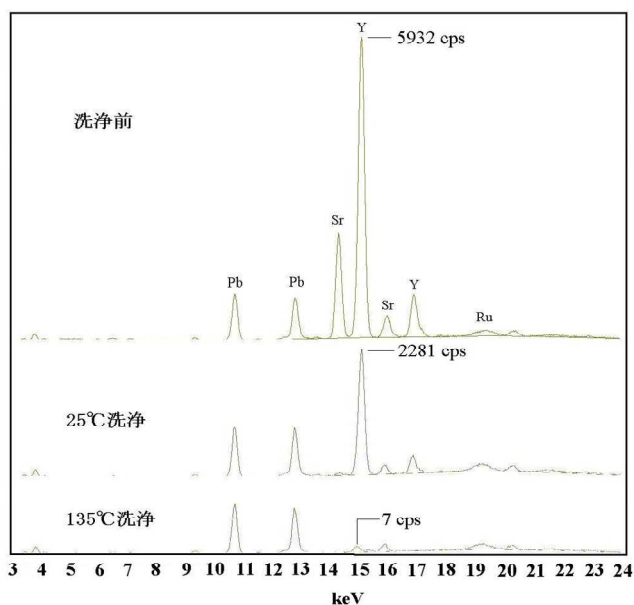


図 3-4-4 キレート洗浄前後の XRF スペクトル

は定量的に抽出されたと考えられる。XRF における結果は、キレート洗浄液を ICP-AES に適用して得られた溶液中濃度のデータとも一致した。

3. 4. 1. 4 まとめ

廃蛍光管試料中 Y 及びその他希土類元素のキレート洗浄を検討した結果、メカノケミカル反応との組み合わせは有効な手法であることが分かった。また、加熱条件下のキレート洗浄において試料中の Y 等の希土類元素が定量的に回収されるなど、廃蛍光管のレアメタルのキレート抽出は、他の廃棄物と比較して容易であることが分かった。

3. 4. 2 ITO エッチング廃液中 In と Sn の抽出分離

3. 4. 2. 1 研究目的

レアメタルの一つであるインジウムはフラットパネルディスプレイ (FPD) や太陽電池等で使用される透明導電膜である ITO (Indium Tin Oxide : 酸化インジウム-スズ) の原料であり、日本は世界最大のインジウム消費国である。近年、このインジウムを含めたレアメタル資源の価格高騰や供給不足により、ハイテク製品の生産が制限される事態が危惧されており、廃棄物や工場排水中のレアメタル資源が見直されている。

FPD の ITO エッチング処理プロセスにおいて、シュウ酸エッチング廃液は、In が数百 ppm、Sn がその 1/10 の濃度で含有されるが、インジウムをリサイクルすることなく廃棄されている。国内におけるインジウムの物質収支において、エッチング廃液から廃

棄されるインジウム量はパーセントオーダーである。

そこで、我々は、超分子作用に基づく固相抽出剤である分子認識(MRT)ゲルに関してシュウ酸エッチング模擬廃液への直接適用を目的とし、実試料と同様の化学条件下においてIn及びSnの抽出挙動を検討した。MRTゲルは、クラウンエーテル等の大環状物質を多層的に修飾した構造を持ち、超分子作用によりイオンサイズや電荷を認識し、高い元素選択性や強い錯形成力を有するため、廃液のように多量の共存物質を含む溶液においても、目的元素の選択的な分離・濃縮が可能である。

3. 4. 2. 2 研究方法

試料溶液として 300 ppm In / 30 ppm Sn / 5 % (COOH)₂ を調製し、この溶液を ITO エッチング模擬廃液とした。pH は 0.63 であった。固相抽出剤には前章で開発・検討した超分子型固相抽出材を用い、従来のキレート樹脂及びイオン交換樹脂との比較を行った。抽出操作及び固相通出材の詳細は、前章に記述した。また、逆抽出段階において、In と Sn の抽出分離に用いる溶離液として、6 M HCl、1 M HCl / 10 mM EDTA 及び 6 M HCl / 10 mM EDTA を用いた。

3. 4. 2. 3 研究結果及び考察

1) シュウ酸エッチング模擬廃液への MRT ゲルの適用

pH 2 の酸性条件下において In に対して 60 % 以上の抽出率を示した超分子型固相抽出材 T-2、T-3、T-5、T-7、S-2、S-10 カラムに関して、シュウ酸共存下の 100 In ppm を通液した際の In の抽出率を図 3-4-6 に示した。シュウ酸共存下における抽出率は T-2、T-3、T-7、S-2、S-10 ではほぼ 100 % と高い値を示したが、T-5 では約 60 % であった。

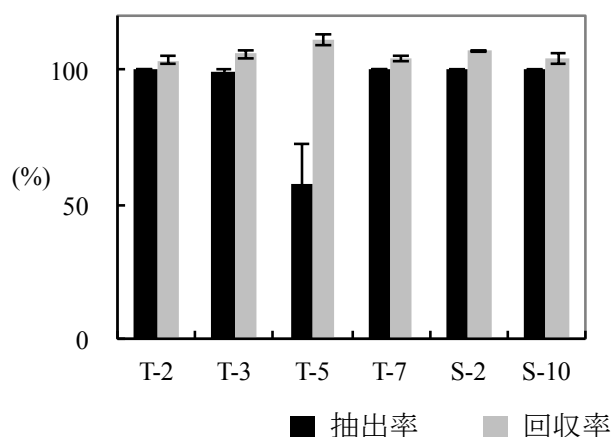


図3-4-6 シュウ酸共存下におけるInの抽出率及び回収率

pH 0.78, In(III) 100 ppm, 5 % (COOH)₂, N=3

次に、シュウ酸に In と Sn を溶解させた模擬廃液に対して、上記の超分子型固相抽出材、及び、キレート樹脂 (Chelex100、PA-1、PB-1)、カチオン交換樹脂 (SC-1)、アニオン交換樹脂 (SA-1) の適用を検討した際の In、Sn の抽出率及び回収率を図 3-4-7 に示した。シュウ酸エッチング模擬廃液からの In の抽出率は、T-2、T-3、T-7、S-2、S-10、Chelex100、PA-1、PB-1 では 90-100 %と高い値を示し、T-5 では約 40 %、SC-1、SA-1 では 20 %未満であった。さらに、各カラムにおける Sn の抽出率及び回収率に関して、MRT ゲルでは、Sn の回収率は T-5、T-7、S-2 において 0 %、T-2、T-3、S-10 において 20-50 %と低い値を示したため、カラムに Sn が残存して保持されており、また、MRT ゲルは In と比較して Sn に対してより強い保持能力を有すると考えられる。キレート樹脂では、Sn の抽出率及び回収率は 90-100 %と高い値を示し、In と同様の挙動を示した。イオン交換樹脂では、Sn はカチオン交換樹脂 (SC-1) では抽出されなかったが、アニオン交換樹脂 (SA-1) では約 100 %の抽出率が得られた。

以上の検討より、T-5 を除く MRT ゲル及びキレート樹脂を用いるとシュウ酸エッチング廃液から In の回収・濃縮が可能であり、さらに、MRT ゲルでは In と Sn の分離が可能であると考えられるが、MRT ゲルからの Sn の回収方法を検討する必要がある。一方、イオン交換樹脂は In の回収・濃縮が困難であるが、陰イオン交換樹脂である SA-1 は固相抽出により Sn を除去することが可能であると考えられる。

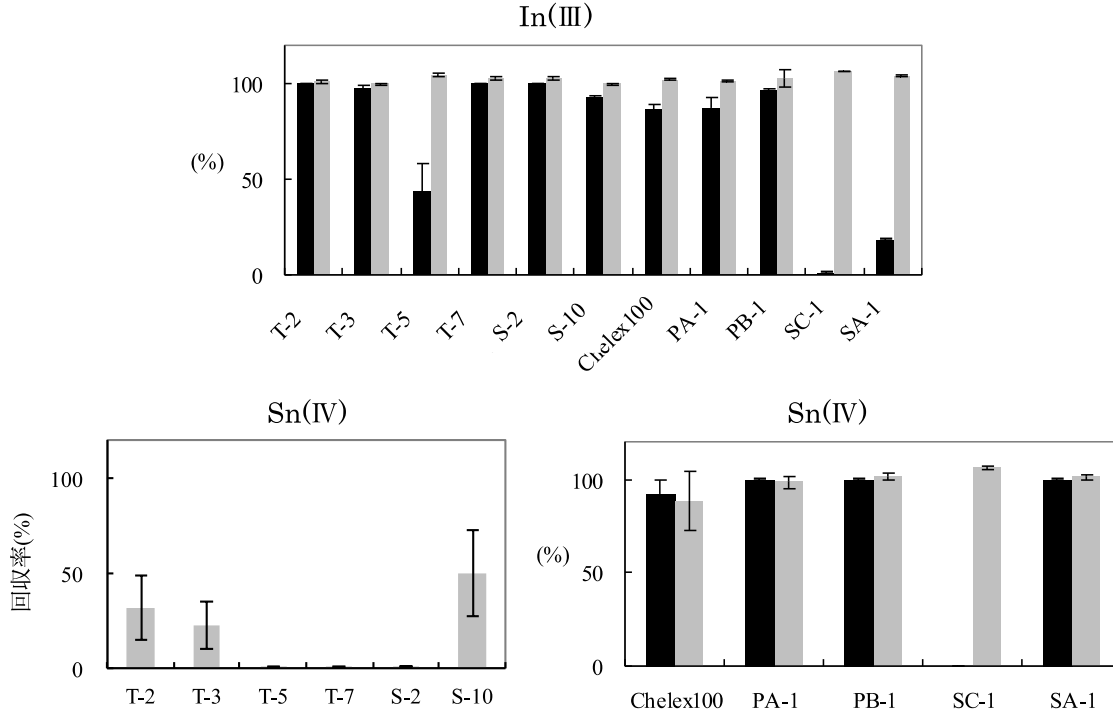


図3-4-7 シュウ酸エッチング模擬廃液中におけるIn、Snの抽出率及び回収率
pH 0.63, In(III) 300 ppm, Sn(IV) 30 ppm, 5 % (COOH)₂, N=3

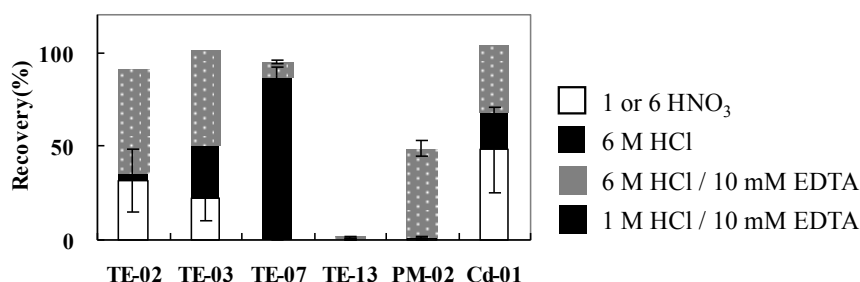


図3-4-8 MRTゲルにおけるSnの回収率
30 ppm Sn, 5 % (COOH)₂, N=3

2) MRT カラム中 Sn の回収

MRT ゲルカラムにおけるシュウ酸エッチング模擬廃液の固相抽出に関して、硝酸を用いた逆抽出法では、MRT ゲルカラムに保持された Sn を完全に回収することができなかった。MRT ゲルカラムに 1 or 6 M HNO₃、6 M HCl 及び 1 M HCl / 10 mM EDTA を通液した際の Sn の回収率を図 3-4-8 に示した。Sn の回収率は T-2、T-3、T-5、S-10 では 90-100 %であり、Sn は完全に回収されたが、T-7、S-2 では 50 %未満であり、T-7、S-2 に Sn が残存していると考えられる。

3. 4. 2. 4 まとめ

エッチング模擬廃液として 300 ppm In / 30 ppm Sn / 5 % (COOH)₂ を調製し、超分子型固相抽出材 (S-2 type) に適用した。固相からの溶離条件により In と Sn を定量的に分離することができた (図 3-4-9)。

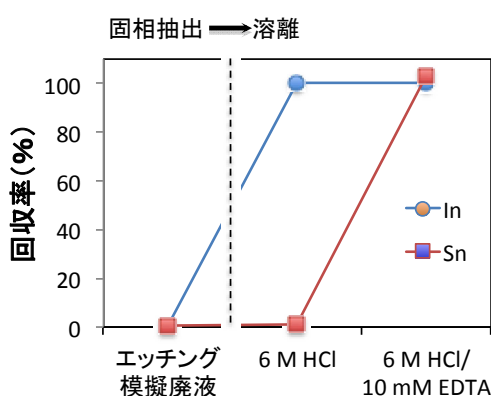


図 3-4-9 超分子型固相抽出材による In と Sn の抽出分離

参考文献

- 1) R. Shimizu, K. Sawada, Y. Enokida, I. Yamamoto, *Journal of Supercritical Fluids*, **33**, 235-241 (2005)

3. 5 実験室レベルのキレート洗浄-固相抽出処理による実試料中レアメタル回収

実試料として溶融飛灰、製品製造段階で発生した廃ITOガラス、非鉄精錬ダスト、廃蛍光管のキレート洗浄・固相への回収実験を実験室レベルで実施した結果として、主なレアメタルの回収率等を表3-5-1にまとめた。レアメタルとしてNd, Pr, Y, Er, Eu, In等のレアメタル元素を80%以上を達成することができた。またキレート洗浄後の溶融飛灰には、後処理洗浄を行って、Pb, Cd, Asの溶出量0.01ppm以下を達成することができた。

表3-5-1 廃棄物実試料中におけるレアメタルの回収率

実試料	溶融飛灰	廃ITOガラス	非鉄精錬ダスト	廃蛍光管
主なレアメタル元素	Nd, Pr, Y, Er	In	In	Eu, Y
キレート抽出条件	加熱法	MW法	MW法	加熱法
超分子型固相抽出材	T-1	T-4	T-4	T-1
全回収率	83%	97%	98%	94%
規制元素	Pb, As, Cd	-	-	-
最終的な溶出量	各0.005 ppm以下	-	-	-

第4章 大量処理プラント化を志向したスケールアップ実験

(大阪市立大学) 水谷 聡

4. 1 1 段階抽出でのキレート溶液による鉛製錬ダストからのインジウム抽出

わが国では、インジウムは、主として鉛製錬・亜鉛精錬などの製錬時に発生する副産物であるダストから酸抽出法などにより回収されている。しかし、酸を用いると装置が腐食することから、酸を用いない抽出方法が求められている。また、非鉄製錬ダストは必然的に鉛、亜鉛などの金属を高濃度で含むため、インジウムをそれらの金属と分けて回収することが望ましい。これらの課題に対応するため、本章ではキレート溶液を用いた鉛製錬ダストからのインジウムの抽出方法について検討した。

4. 1. 1 実験試料とその特徴

本実験では国内で生産された鉛製錬ダストを試料として用いた。鉛製錬ダストの化学的特徴を表 4-1-1 に示す。

表 4-1-1 鉛製錬ダストの特徴

pH	4.20 (液固比 L/S=10)
	4.40 (液固比 L/S=100)
色	薄黄色
におい	無臭

※溶媒 pH5.60 蒸留水

含有量分析方法

まず鉛製錬ダストに含まれる金属類の含有量を測定した。試料 0.05 g をはかり取り、塩酸 3 mL・硝酸 2 mL・ふっ化水素酸 3 mL を加え、マイクロ波加熱分解装置 (マイルストーンゼネラル mls1200mega) で 250W : 5 分、400W : 5 分、650W : 5 分、250W : 5 分、余熱 5 分で加熱分解を行った。冷却後、ふっ素樹脂ビーカーに分解容器内容物を移し、硫酸 1 mL を加えホットプレート (ZOJIRUSHI EA-DB10) 上で硫酸白煙発生がなくなるまで加熱し、王水 10 mL を加え、温度 200 °C、20 分間加熱を行った。溶解した濾液をペーパーフィルター (ADVANTEC 5A) を用いて濾過を行い、ICP 発光分光分析装置 (SHI VISTA-MPX) で測定した。図 4-1-1 に実験のフローを示す。

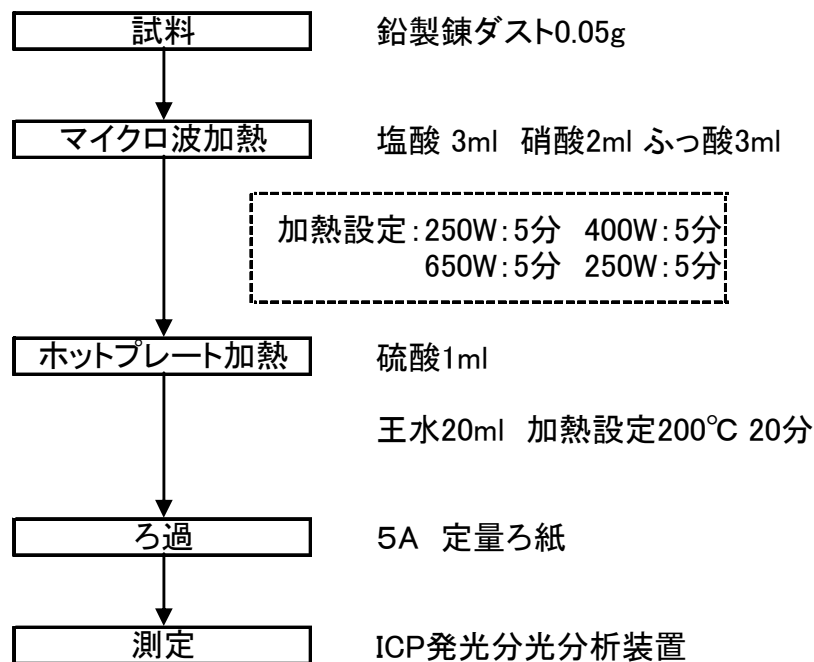


図 4-1-1 加熱分解のフロー

表4-1-2に鉛製錬ダストの含有量と元素の分類を示す。化学的特性と経済的有用性を考え対象元素は以下の3つに分類した。

①レアメタル (In, Bi, B)

金属の価格が比較的高く、抽出が困難な元素であるうえ、工業需要が存在し安定供給の確保が重要である元素

②価格が低い金属 (Pb, Zn, Sn, Cd, Fe, Al, Cu, Mg)

元素の価格が低く、ダストからの回収の経済性が低い元素

③塩類 (K, Ca, Na)

一般環境中に存在し、回収の必要性がない元素

鉛製錬ダストに最も多く含まれている金属は鉛であり、45%を占めていた。次いで多く含まれているのは亜鉛で 6.7%を占めていた。亜鉛の次に多いのがインジウムであり 2.6%となっていた。また、表 3.2 の価格は財務省貿易統計と LME を参考にした 2011 年の平均金属価格である。表からインジウムは回収の価値が高いことがわかる。

表 4-1-2 鉛製錬ダストの含有量と価格 n=6

分類	元素	含有量 (mg/kg)	価格 (円/g)
レアメタル	In	26, 000	55
	Bi	2, 200	2
	B	500	0.2
価格が低い金属	Pb	450, 000	0.2
	Zn	67, 000	0.15
	Sn	25, 000	2
	Cd	5, 000	0.2
	Fe	1, 000	0.05
	Al	900	0.2
	Cu	200	0.6
塩類	Mg	80	0.1
	K	8, 000	-
	Ca	6, 000	-
	Na	17, 000	-

出典:財務省貿易統計、LME 価格は 1 \$ 75 円換算

4. 1. 2 常温下でのキレート溶液による抽出挙動

4. 1. 2. 1 常温中の液固比による抽出量

実験方法

試料 10g と溶媒 (pH7.0 EDTA : 100 mM) の液固比が L/S= 5, L/S= 10, L/S= 20, L/S= 40 となるように混合し、振とう幅 200 回/min、振とう時間 2 hr で平行振とう後、0.45 μm メンブランフィルター (直径 90 mm) で吸引濾過を行い、濾液を回収した。回収した濾液を ICP 発光分光分析装置で測定した。

実験結果

液固比による影響

試料量 10 g での液固比の違いによる EDTA 抽出の実験結果を図 4-1-2 に示す。図の左上は液個比と pH の関係、右上はインジウム、左下は鉛、右下は亜鉛の液固比と抽出量との関係を表した。また、どの程度金属回収しているのか判断しやすいようにグラフ内に抽出率を示した。

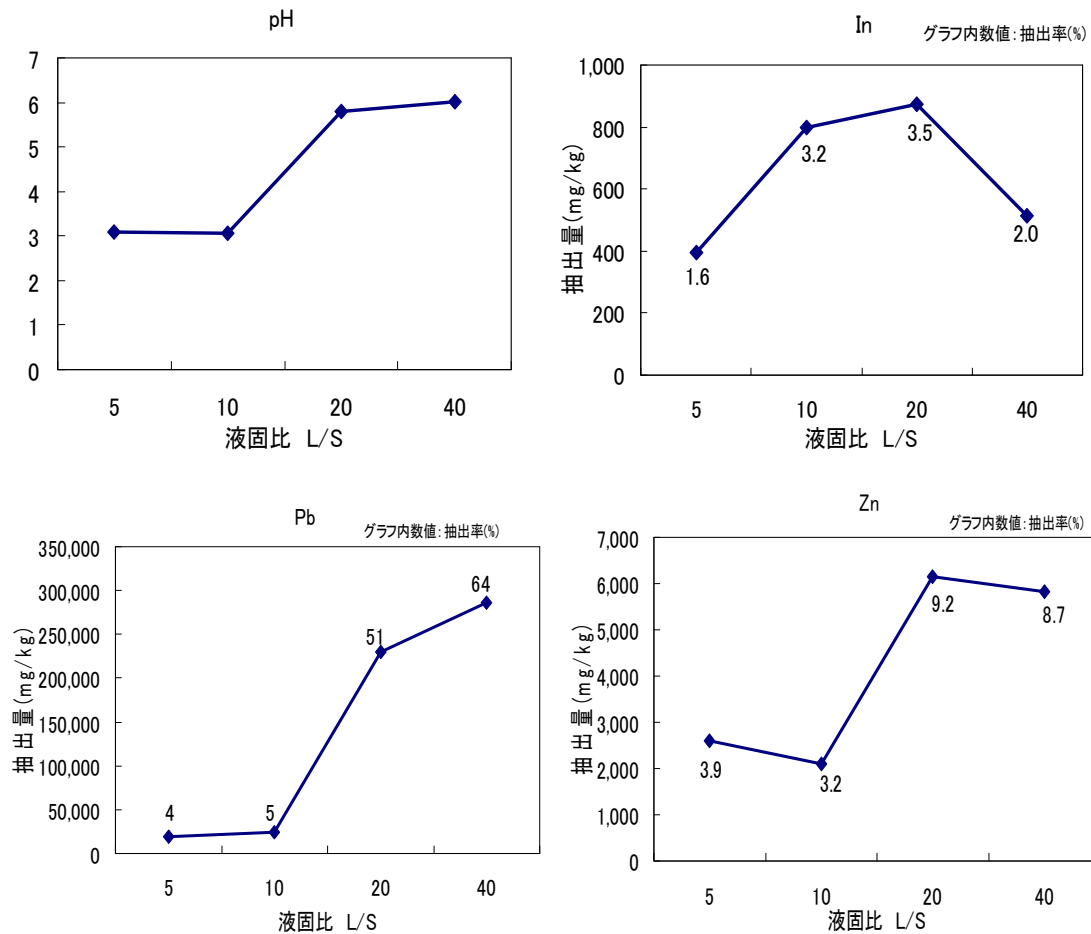


図 4-1-2 EDTA100mM での液固比による抽出量と抽出率

液固比による pH の変化では、溶媒量が少ないとダスト試料中に含まれる酸の影響を受けることがわかった。表 4-1-3 に EDTA の酸解離定数を示した。

表 4-1-3 EDTA の酸解離定数¹⁾

	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	pK _{a4}
EDTA	1.99	2.67	6.16	10.26

pH4 では、EDTA の状態は H₃L が支配的になるため、金属 Mn⁺ との錯形成反応において酸が放出され、pH が下がったと考えられる。また、pH が金属と EDTA の錯体形成に影響したが、特に、条件安定度定数は、錯体形成反応に pH の影響を考慮した値であり、条件安定度定数が大きいほど安定な錯体をつくりやすいため、金属-EDTA 錯体として抽出される。条件安定度定数の結果を図 4-1-3 に示す。

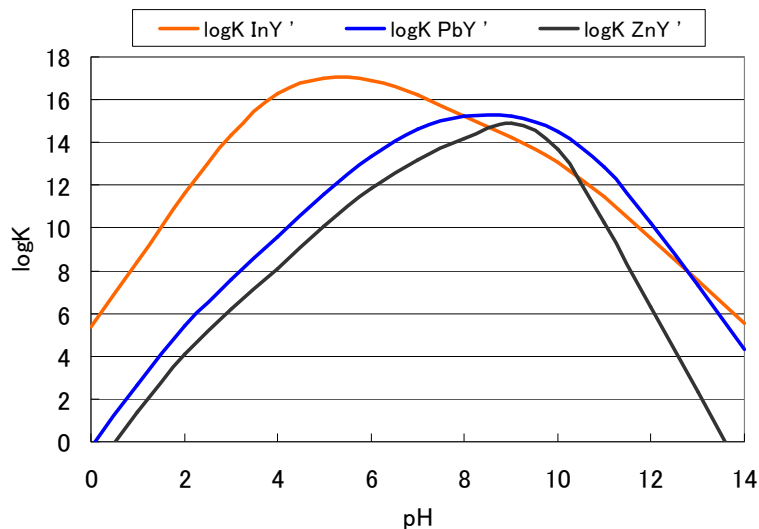


図 4-1-3 pH による In, Pb, Zn の条件安定度定数の影響

図 4-1-3 から Pb と Zn の条件安定度定数は中性で最も高く、酸性では Pb-EDTA 錯体、Zn-EDTA 錯体を形成しにくいことが見て取れる。これが、L/S= 5, 10 において Pb, Zn の抽出率が低かった原因と考えられる。一方、pH が酸性である L/S=10 以下では Pb, Zn の抽出量は低下し、L/S=20 以上では pH が中性となった Pb, Zn のどちらも抽出量が高くなったと考えられる。In は Pb, Zn と異なり L/S=10 と L/S=20 で大きく変化しなかった。これは EDTA と In の条件安定度定数が弱酸性で最も高くなるためであることと、L/S= 5 のように液固比が小さいと溶液量が少なくなるため、試料量に対する EDTA 量が少なくなったことが重なったためと考えられる。

4. 1. 2. 2 試料量のスケールアップにおける再現性の確認

回収技術の実用化という観点から、試料量を増やした条件の下での回収率を確認する必要がある。その評価の一環として、スケールアップを行った場合に回収率に違いが表れるのかを確認するために、試料量が 5 g の場合と 20 g の場合での比較を行った。

実験方法

5 g および 20 g のダスト試料を秤りとり、試料と溶媒 (pH7.0 EDTA 100 mM) の液固比が L/S=20 となるように混合した。振とう幅 200 回/min の条件で 2 時間平行振とうした後、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターを用いて吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定した。なお使用したメンブランフィルターの濾紙は、スケールアップを目指すとともに濾過時間を短縮するために、直径が 90 mm のものを用いた。

試料量の違いによる抽出結果

試料量を 5g と 20g と変えた場合の液固比 L/S=20 でキレート抽出を行った抽出結果を図 4-1-4 に示す。In, Zn, Pb のいずれも抽出量には大きな開きが見られず、液固比が同じであれば、抽出量はほとんど変わらず、このことから試料のスケールアップを行ってもほぼ同様の回収率が得られるものと期待された。

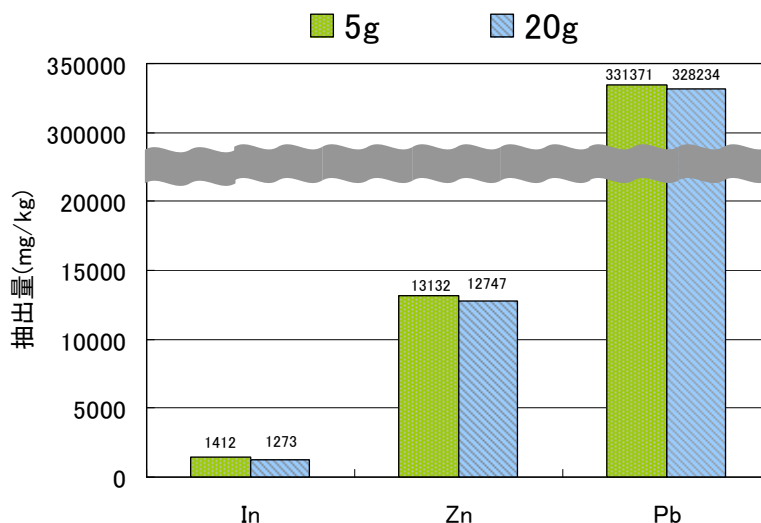


図 4-1-4 試料量の変化による抽出量の差異 (EDTA 100 mM, L/S=20)

4. 1. 2. 3 1N 塩酸との抽出量の比較

キレート溶液による抽出技術の有効性を評価する際の比較対象は、現在行われている酸抽出技術である。ここでは、1N 塩酸との抽出量を比較する。

実験方法

試料 20g と各溶媒（塩酸：1N、pH7.0 EDTA：100 mM）の液固比が L/S=20 となるように混合し、振とう幅 200 回/min、振とう時間 2 hr で平行振とうした後、0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定した。

塩酸と EDTA の抽出量の差異

1 N 塩酸と EDTA100mM の抽出量の結果を図 4-1-5 に示す。1 N 塩酸では、インジウム抽出量が 15,000 mg/kg と、EDTA の 1,200 mg/kg より 10 倍以上、高い抽出量であった。また、鉛の抽出量は 0 mg/kg であり、鉛表面に酸化皮膜が生じ、不動態となったため抽出されなかったと考えられる。一方、EDTA は中性であるためインジウムの抽出量は低く、鉛が多量に抽出される結果となった。常温でのキレート抽出は酸抽出に比べてインジウム抽出量が低く、抽出率を上げるための対策が必要である。

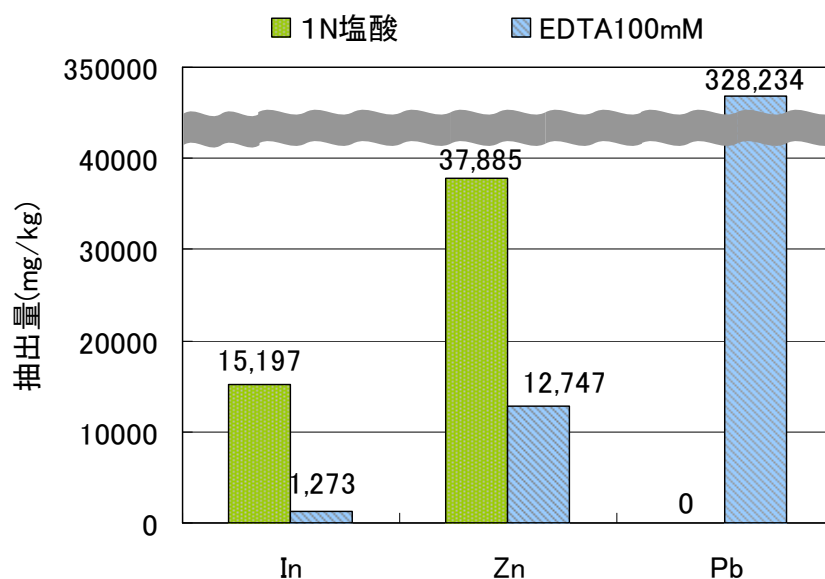


図 4-1-5 1 N 塩酸と EDTA100mM の抽出量 (試料 20g, L/S=20)

4. 1. 3 オートクレーブ加熱を行った場合のキレート溶液による抽出挙動

前節までに調べたように、常温でのキレート抽出では酸と比較して十分に抽出が出来ないため、オートクレーブによって加熱し、キレート溶媒による抽出率を上げることが出来るかを検討した。さらに、溶媒にキレート効果を増加させる試薬を加えた混合溶液を用いた加熱抽出を行い、抽出率を高められないかを検討した。

4. 1. 3. 1 100mM の EDTA 抽出時の液固比とインジウム抽出量

実験方法

試料 10g と pH7.0 に調製した 100 mM の EDTA を混合した。溶媒量を 50mL, 100mL, 200mL, 400mL, 1000mL (液固比として, L/S= 5、10、20、40、100) とし、オートクレーブ (120 °C、1 atm) で、40 分間加熱し、放冷後 0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定した。

オートクレーブ加熱条件下での液固比による抽出結果

EDTA100mM のキレート溶液で、液固比の条件を L/S= 5、10、20、40、100 にして加熱抽出を行った結果を図 4-1-6 に示す。

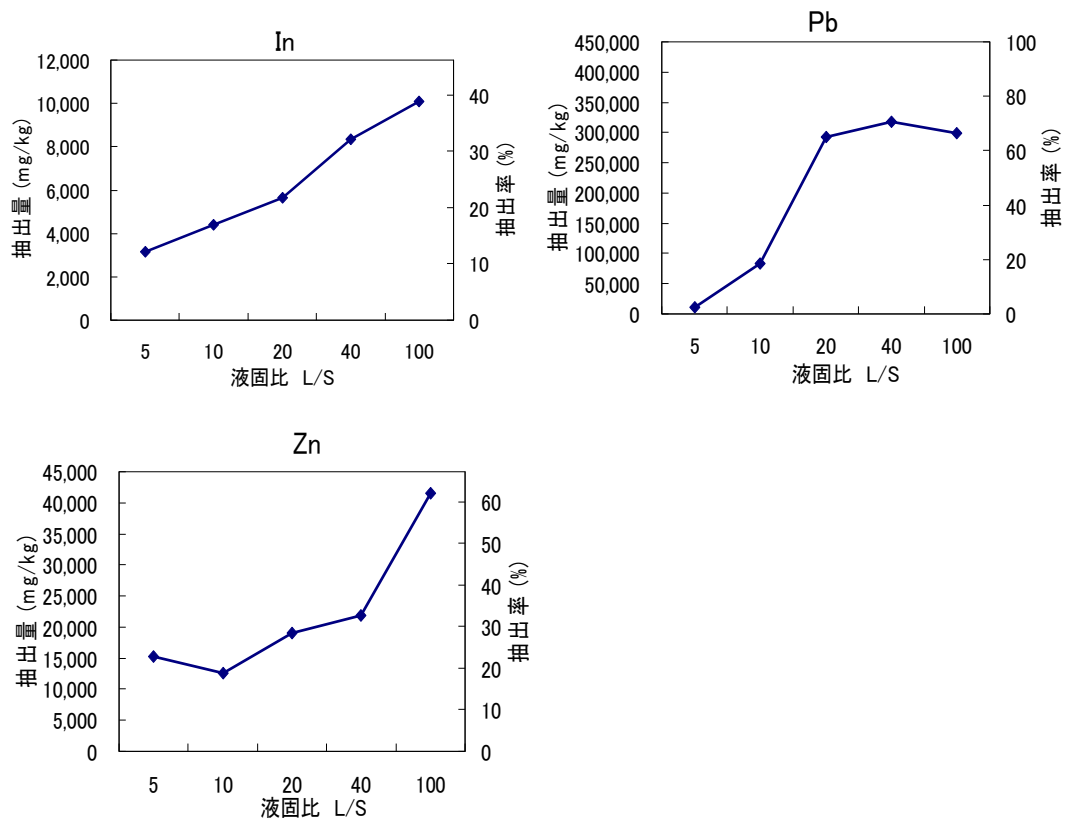


図 4-1-6 液固比による抽出量と抽出率 (EDTA100mM pH7)

インジウムは液固比が大きくなるほど抽出量が増加した。インジウムの最大抽出量は L/S=100 での 10,000 mg/kg、抽出率では 40%であった。鉛の抽出量は液固比 L/S=20 で 300,000 mg/kg であり、液固比 L/S=20 以上の場合でも抽出量はあまり変化しなかった。亜鉛の抽出量は液固比が上がるほど抽出量が増加し、液固比 L/S=100 で抽出量が 40,000 mg/kg、抽出率では 62%であり、L/S=40 と比べ増加した。亜鉛が増加した原因は、液固比 20 以上での溶液の pH は、添加直後には中性であるため、Pb-EDTA 錯体を形成する。中性での反応は $\text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbL}^{2-} + 2\text{H}^+$ となり水素イオンを放出するため次第に pH の減少が起こる。その後、EDTA-Pb 錯体の反応は図 4-1-3 の条件安定度定数からわかるように酸では次第に錯体を形成が起こらなくなるため、ある pH 領域で平衡状態となる。平衡状態に達した pH は弱酸性となり、In の条件安定度定数は Pb より高いため、In の抽出量が増したのではないかと考えられる。

4. 1. 3. 2 混合キレートによるインジウム抽出量

・メタリン酸混合によるインジウム抽出量

実験方法

試料 10g と pH7.0 の溶媒 (EDTA : 100 mM、200 mM、EDTA 100 mM+メタリン酸 100 mM) の液固比が L/S=40 となるよう混合し、オートクレーブ (120 °C、1 atm) で、40 分間加熱し、放冷後 0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定した。

メタリン酸混合によるインジウム抽出結果

EDTA 100 mM とヘキサメタリン酸 100 mM の混合溶液でのオートクレーブ加熱抽出と EDTA 100 mM、EDTA 200 mM でのオートクレーブ加熱抽出を行った場合の金属抽出量と pH の結果を図 4-1-7 に示す。

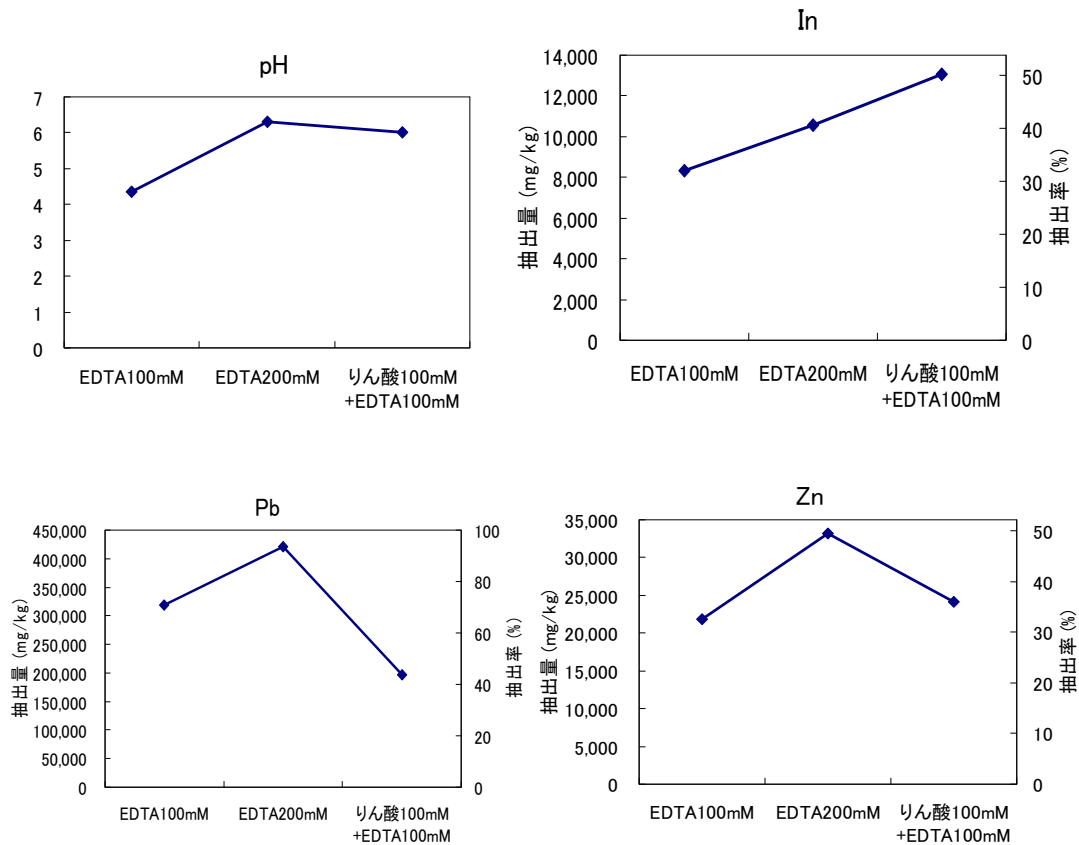


図 4-1-7 リン酸-EDTA 混合液の金属抽出量との比較

インジウムは EDTA と弱酸性～酸性の範囲で錯体を形成しやすいが、リン酸を加えた混合液では pH が 6 と中性に近いにも関わらず、抽出量は 13,000 mg/kg、抽出率は 50% であった。これは、EDTA 200mM の場合よりも高い抽出量であった。また、リン酸と EDTA の混合液は鉛を抽出しにくい傾向が見られた。リン酸と EDTA 混合液が EDTA の錯体形成と異なる挙動を示す原因は、キレート同士を混合したことにより、混合錯体を形成した結果、鉛の安定度定数が低下し、逆にインジウムの安定度定数が増加したためではないかと考えられる。

・クエン酸、メタリン酸、ポリリン酸の混合溶媒によるインジウム抽出量

本節では、クエン酸、メタリン酸、ポリリン酸の混合溶液を用いてインジウムの抽出を試みた。また各溶液の濃度も変化させた。検討した溶液は、①100mM の EDTA、②100mM の EDTA+100mM のヘキサメタリン酸、③100mM の EDTA+100mM のテトラポリリン酸、④100mM の EDTA+36mM のクエン酸、⑤100mM の EDTA+100mM のヘキサメタリン酸+36mM のクエン酸、の組合せの 5 種類である。

実験方法

試料 10g と、EDTA とリン酸、クエン酸の混合溶液 100mL (L/S=100) を混合し、オートクレーブ (120 °C、1 atm) で、40 分間加熱し、放冷後 0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定した。

クエン酸、メタリン酸、ポリリン酸の混合によるインジウム抽出結果

混合溶液を L/S=100 でオートクレーブ加熱して抽出した結果 (加熱後の pH, In, Pb, Zn 抽出量、抽出率) を図 4-1-8 に示す。

EDTA にヘキサメタリン酸を加えた溶媒②と⑤では加熱後の pH が 0.4 減少した。また、溶媒⑤ではインジウムの抽出率が 51%、溶媒①が 39%であることから、混合溶媒にはインジウム抽出量の向上に効果があったといえる。これは pH の減少による錯形成の進行とキレート溶媒の協同効果による条件安定度の変化が考えられる。溶媒②での亜鉛の抽出量は 50,000 mg/kg を超えて抽出率 80%とこれまでの実験で最高の抽出量を示した。また、インジウムと亜鉛は溶媒による抽出量の増減に正の相関がみられた。

- 【溶媒】**
- ①EDTA100mM
 - ②EDTA100mM + ヘキサメタリン酸100mM
 - ③EDTA100MM + テトラポリリン酸100mM
 - ④EDTA100mM + くえん酸36mM
 - ⑤EDTA100mM + ヘキサメタリン酸100mM+ くえん酸36mM

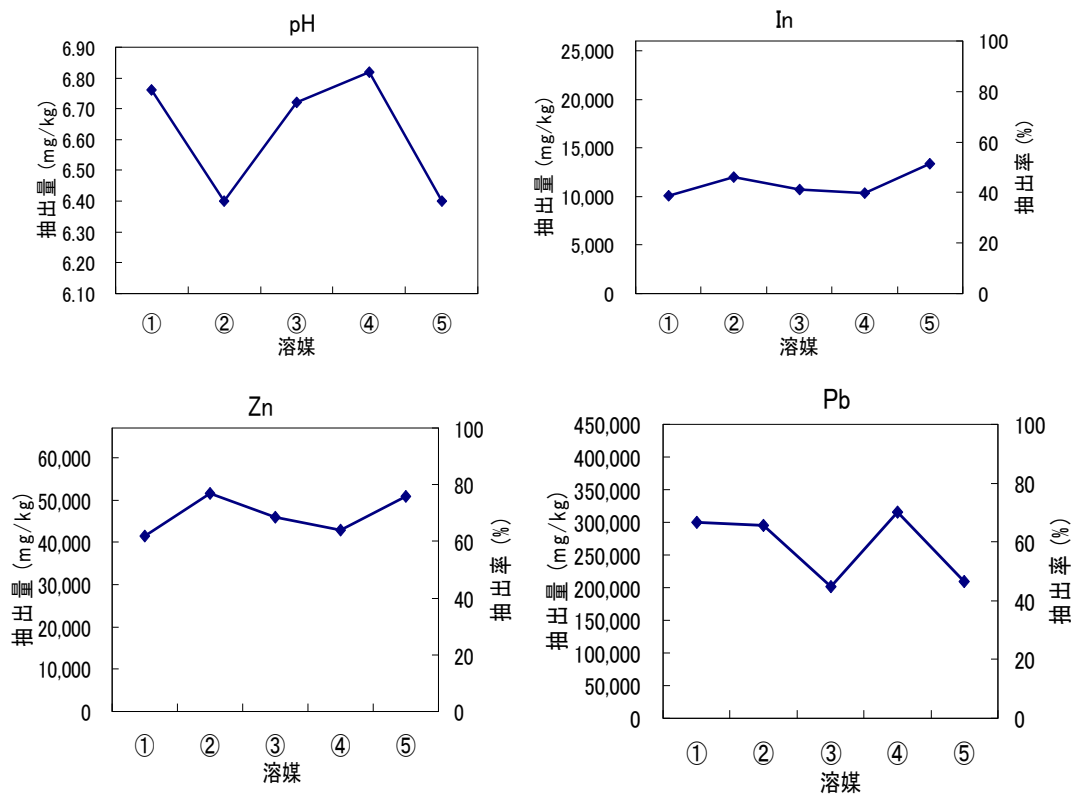


図 4-1-8 混合溶媒の pH と抽出量、抽出率

4. 1. 4 攪拌・ホットプレート加熱を行った場合のキレート溶液による抽出挙動 実験方法

試料 10g と pH を調整した EDTA 混合溶液を L/S=100 になるよう混合し、ホットスターラーで 200 rpm の速度で攪拌し、溶媒温度 85°C で安定になるよう 5 時間加熱した。放冷後、メンブランフィルター（孔径 0.45 μm , 90 mm）で吸引濾過を行い、ICP 発光分光分析装置で測定した。

攪拌・ホットプレート加熱での抽出結果

溶媒による抽出量の差異

pH 7.0 の EDTA 200mM の EDTA 溶液と pH7.0 の EDTA 200 mM、クエン酸 36 mM、リン酸 100 mM に調製した混合キレート溶液（以下、混合キレート溶液とよぶ）の抽出結果を図 4-1-9 に示す。括弧内（%）は含有量を 100%とした抽出率を表す。

混合キレート溶液と EDTA 溶液を比較すると、混合キレート溶液は、抽出目的元素であるインジウムの抽出量が 800 mg/kg、抽出率で 3 %増加した。また、抽出不要の金属である鉛は抽出量 75,600 mg/kg、抽出率で 17 %増加した。同じく不要金属である亜鉛の抽出量は、-6,900 mg/kg、抽出量で 10%の減少となった。その結果として、EDTA 溶液と比べると混合キレート溶液では、インジウム抽出量が 800 mg/kg 増加した。また、増加した抽出量のほとんどが鉛ではあったが、3 元素の全体の抽出量は 69,500mg/kg 増加した。

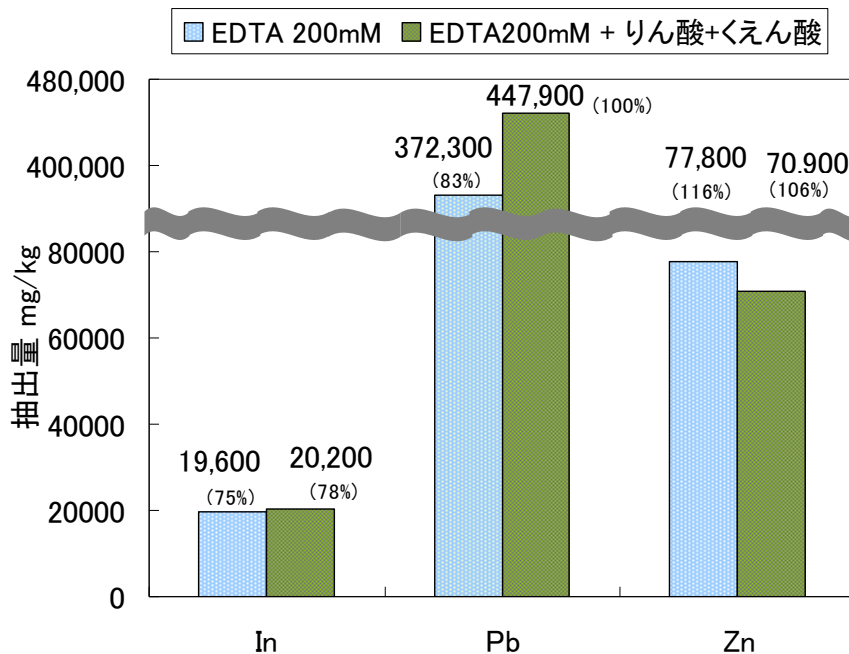


図4-1-10 EDTA200mMとEDTA200mM+リン酸+クエン酸の抽出量（pH7.0,85°C,5時間）

pHによる抽出量の差異

pH5.5とpH7.0に調製したEDTA200mM+クエン酸+リン酸の混合キレート溶液を85℃5時間加熱した場合の抽出量を図4-1-10に示す。pH5.5に調製した混合キレート溶液は、3元素全体の抽出量が8100mg/kg増加し、増加分の22%がインジウムであり、溶液内のインジウム抽出率は84%と大幅に向上した。

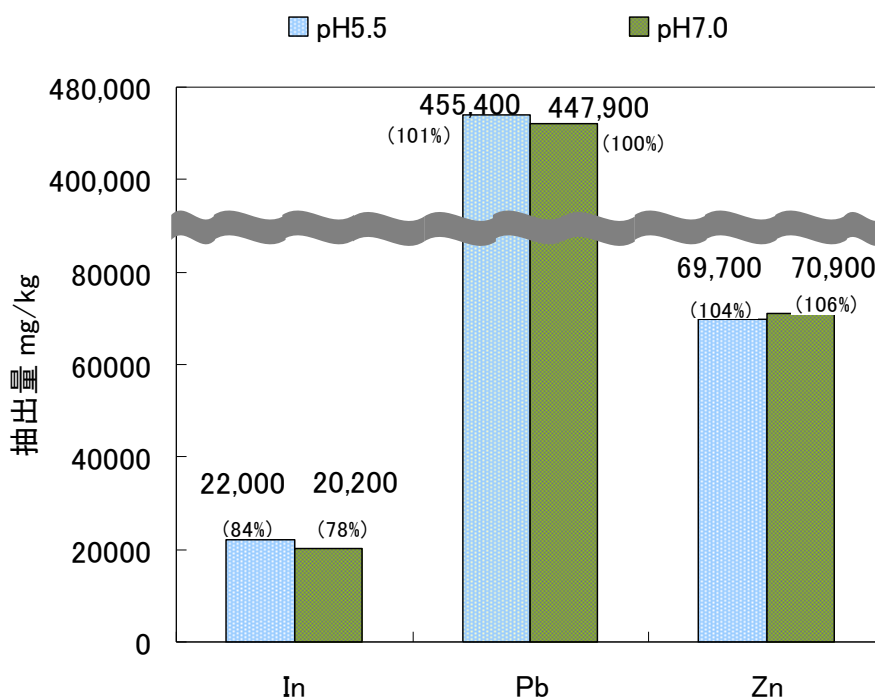


図 4-1-10 pH5.5、pH7.0での抽出量 (EDTA200mM+リン酸+クエン酸 85℃, 5時間)

4. 1. 5 本節のまとめ

本節では、鉛製錬ダストからのインジウムの抽出率を向上させることを目的として、加熱条件や溶媒条件を変更して、抽出実験に取り組んだ。インジウム抽出率が最も高かったのは、攪拌・加熱条件（温度 85℃、加熱時間 5 時間、攪拌時間 200 rpm）における pH5.5 EDTA 200 mM + リン酸 100 mM + クエン酸 36 mM の混合キレート溶液であった。抽出量は、インジウム 22,000 mg/kg , 鉛 455,400 mg/kg, 亜鉛 89,700 mg/kg であり、抽出目標であるインジウム抽出率 80% (20,800mg/kg) を達成することができた。しかし、鉛が大量に抽出されているため、溶液中のインジウム組成は 4%に留まり、インジウムの含有量の高い抽出液を得るためには、更なる工夫が必要であった。

【本節の参考文献】

- 1) Anders Ringbom 著 田中信行 訳: 錯形成反応-分析化学における反応, 産業図書 p.328 1965

4. 2 前処理との組み合わせによる 2 段階抽出でのインジウム抽出

4.1 節では、キレート溶媒の種類を変え、またオートクレーブやホットプレートを用いた加熱により、インジウムの抽出効率を高めることを試みた。しかし、試料中に高濃度に含まれる鉛が同時に抽出されるため、インジウムの含有量は低かった。そこで、本章では、キレート抽出に先立ち、可溶性塩類とともに鉛、亜鉛を洗浄除去した後に、再度キレート抽出を行い、インジウムの含有率が高い抽出溶液を得ることを試みた。

4. 2. 1 リン酸洗浄と（EDTA 抽出とオートクレーブ加熱）の 2 段階抽出

本節の実験フローを図 4-2-1 に示す。前処理として、常温中でリン酸溶液を用いた鉛の除去を行った。抽出工程では、残渣に対して EDTA によるオートクレーブ加熱抽出を行った。

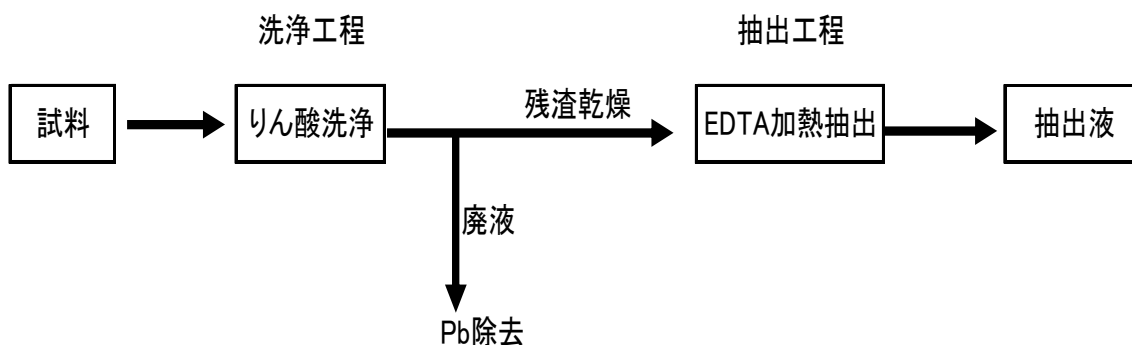


図 4-2-1 リン酸洗浄と EDTA オートクレーブ加熱の 2 段階抽出フロー

実験方法

試料 10 g と溶媒（ヘキサメタリン酸 100mM）の液固比が L/S=5、20 となるように混合し、振とう幅 200 回/min、振とう時間 2 h 平行振とう後、0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を回収した。洗浄工程で回収した濾液を前処理液とした。

次に、メンブランフィルターに残った残渣をホットプレート上で 24 h 乾燥を行い、乾燥後残渣の重量を測定し、L/S=10、20、40 となるよう pH7.0 に調製した EDTA 溶液を混合し、オートクレーブ（120 $^{\circ}\text{C}$ 、1 atm）で、40 分間加熱し、放冷後 0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を回収した。抽出工程で回収した濾液を抽出液とする。前処理液、抽出液を ICP 発光分光分析装置で測定した。

前処理洗浄工程による除去結果

図 4-2-2 に前処理工程のリン酸洗浄（L/S=5）での鉛、インジウムの除去率を示す。

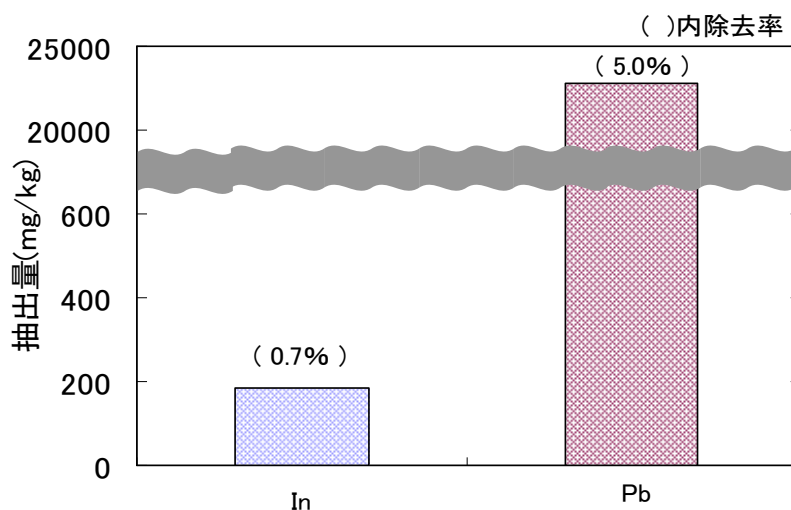


図 4-2-2 リン酸洗浄工程での金属除去量 (L/S=5)

前処理条件 L/S=5 でのリン酸洗浄では鉛を 5.0 %しか除去できなかった。また、インジウムについてはほとんど抽出されず除去率は 0.7 %であった。次に L/S=20 でのリン酸洗浄の鉛、亜鉛抽出量を図 4-2-3 に示す。また、リン酸洗浄の比較として、4.1.2.2 から常温での EDTA 100 mM (L/S=20) での鉛、亜鉛抽出量の結果を参照した。図 4-2-3 からリン酸洗浄での亜鉛抽出量は、EDTA とほとんど変わらなかったが、鉛の抽出量において、リン酸では 58,000mg/kg、EDTA では 230,000mg/kg と EDTA が鉛と錯体形成しやすく、L/S=20 での鉛除去における効果としては EDTA のほうが高いことがわかった。

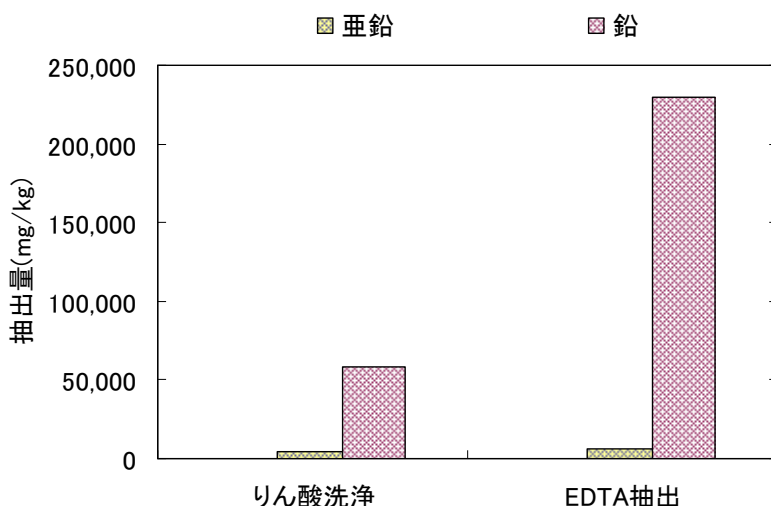


図 4-2-3 リン酸洗浄と EDTA 抽出での鉛、亜鉛抽出量 (常温 L/S=20)

抽出工程による抽出結果

次に抽出工程である EDTA 加熱抽出での鉛、インジウムの抽出率を図 4-2-4 に示す。

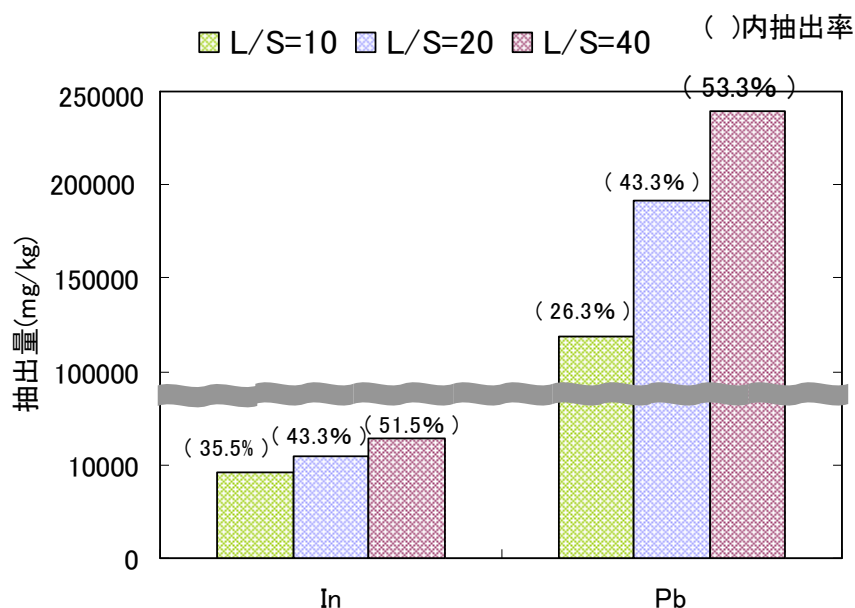


図 4-2-4 EDTA 加熱抽出工程での金属抽出量

図 4-2-4 から、EDTA での加熱抽出では、液固比を上げることでインジウムと鉛の抽出量は増加した。また 4.1.3 節から、EDTA 100 mM (液固比条件 L/S=40) でのオートクレーブ加熱でのインジウム抽出量は 8,000 mg/kg (抽出率 37%) であったのに対して、同じ抽出工程である、本実験でのインジウム抽出率は、12,900 mg/kg (抽出率 51.5%) と高くなった。本実験でインジウム抽出量が増加した原因は、前処理によるリン酸の効果に影響したものと考えられる。リン酸が影響していることを示すものとして、4.1.3 節では EDTA 100 mM (L/S=40) の場合、鉛抽出量が 420,000 mg/kg (抽出率 95%) であったが、本実験では、234,000 mg/kg (抽出率 53.3%) と鉛抽出量が大幅に減少した。これは 4.1.3 節で、リン酸と EDTA の混合液は鉛を抽出しにくい傾向が見られたことと一致する。したがって、本実験では、リン酸洗浄後、残渣にリン酸が残ったことでオートクレーブ内で EDTA とリン酸が協同効果を示したため 4.1.3 節での EDTA 100 mM のみでのインジウム抽出量より増加したと考えられる。本実験では最大のインジウム抽出量は L/S=40 の液固比条件で 12,900 mg/kg であり、鉛抽出率が 234,000 mg/kg であった。抽出量に対する、鉛とインジウムとの割合は鉛が 95% であり、インジウムは 5% であることから、インジウムの割合が高い抽出液とはならなかった。

4. 2. 2 キレート洗浄と（EDTA 抽出+オートクレーブ加熱）の2段階抽出

本節での実験のフローを図 4-2-5 に示す。洗浄工程で pH7.0 の EDTA 100mM でキレート洗浄した。抽出工程では、EDTA 100mM の液固比条件を L/S=20（S となる重量は、乾燥残渣の重量）としてオートクレーブ加熱抽出を行った。

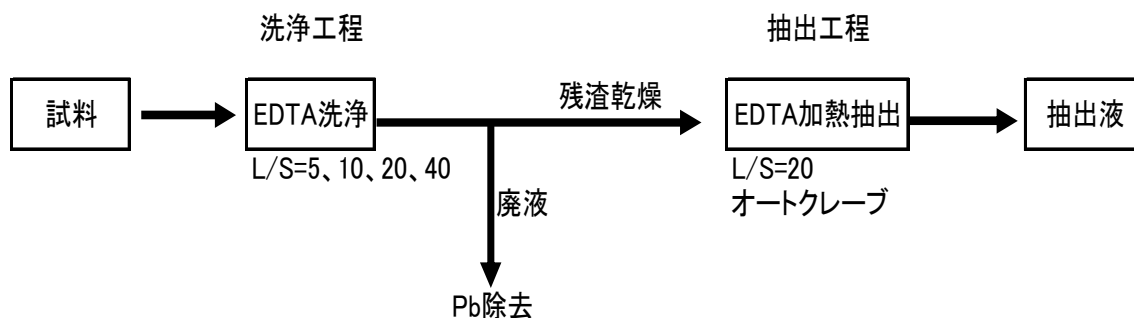


図 4-2-5 キレート洗浄と EDTA オートクレーブ加熱の 2 段階抽出フロー

実験方法

試料 10g と溶媒（EDTA 100 mM）の液固比が L/S=5、10、20、40 となるよう混合し、振とう幅 200 回/min、振とう時間 2 h 平行振とう後、0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を回収した。次に、メンブランフィルターに残った残渣をホットプレート上で 24 h 乾燥を行い、乾燥後残渣の重量を測定し、L/S=20 となるよう pH 7.0 に調製した EDTA 溶液を混合し、オートクレーブ（120 °C、1 atm）で、40 分間加熱を行った。放冷後メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を回収した。洗浄工程で得られたキレート洗浄液と加熱抽出工程で得られた抽出液を ICP 発光分光分析装置で測定を行った。

EDTA 前処理洗浄と加熱抽出結果

キレート洗浄とオートクレーブでの加熱抽出の結果をまとめたものを図 4-2-6 に示す。図 4-2-6 における a~d は前処理工程であるキレート洗浄での液固比である。キレート洗浄での液固比は a=5、b=10、c=20、d=40 とし、キレート洗浄による 2h 振とうの pH を図右に示した。図の青線はキレート洗浄の抽出量を表す。また、キレート洗浄後の残渣に EDTA 溶媒によるオートクレーブ加熱抽出を液固比条件 L/S=20 で行った。橙色線がオートクレーブ加熱での抽出量を表す。また、キレート洗浄とオートクレーブ抽出での合計を緑線で表した。キレート洗浄でのインジウム抽出量は、a~d の全ての液固比で 1,000 mg/kg 以下となっており、キレート洗浄で除去されたのは約 2%程度であった。亜鉛は、a~d の液固比での抽出量は約 4,800 mg/kg と安定して抽出された。鉛は pH による

影響を受け条件安定度定数が下がるため、錯体を形成しにくいため液固比 a, b において鉛はほとんど抽出されなかった。そのため残渣 a, b では鉛が多量に存在したため、オートクレーブ加熱において、60%以上抽出された。キレート洗浄で鉛がほとんど抽出された液固比 d では、オートクレーブで鉛の抽出がなかった。したがって液固比 d は a と比べ、オートクレーブ抽出工程において金属錯体となっていない EDTA が多く含まれているため、インジウムの抽出の反応を促すと考えていたが、オートクレーブ抽出でのインジウムの抽出量は液固比 a で最大となり抽出率は 14%であった。この結果を考察すると、液固比 a でのオートクレーブ抽出では鉛が多量に存在したため、中性で鉛が EDTA と反応し、EDTA の酸が放出されたことによる pH の低下によってインジウムが EDTA と錯体を形成しやすくなったと考えられる。したがって、本実験では、キレート洗浄による鉛抽出が大きいほどオートクレーブ内での EDTA の錯体形成が起きないため、pH が中性のままでインジウムと錯体形成が起こらず、インジウム抽出率が下がったと考えられた。

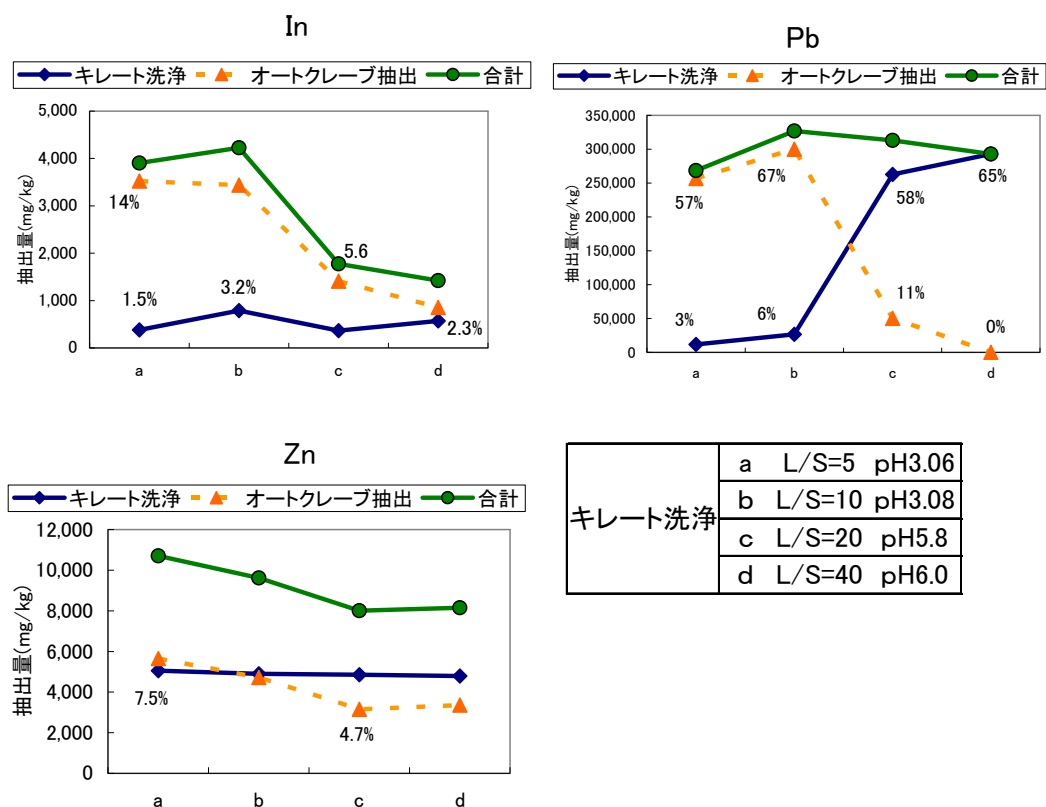


図 4-2-6 キレート洗浄での液固比による除去液、抽出液の金属抽出量 (オートクレーブ抽出 L/S=5、10、20、40)

4. 2. 3 EDTA でのキレート洗浄における鉛除去効果

4. 2. 3. 1 100mM の EDTA での鉛除去

実験方法

試料 10 g と溶媒 (EDTA 100mM) の液固比が L/S=100 となるように混合し、振とう幅 200 回/min、振とう時間 2 h 平行振とう後、0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定を行った。

EDTA100mM (L/S=100) での金属除去結果

EDTA 100mM (液固比条件 L/S=100) での金属除去量をまとめたものを図 4-2-7 に示す。EDTA 100mM での液固比 L/S=100 において鉛の抽出は 100% に達し、亜鉛も 19% 抽出された。また、前処理工程での抽出が望ましくないインジウムは 5% 抽出された。

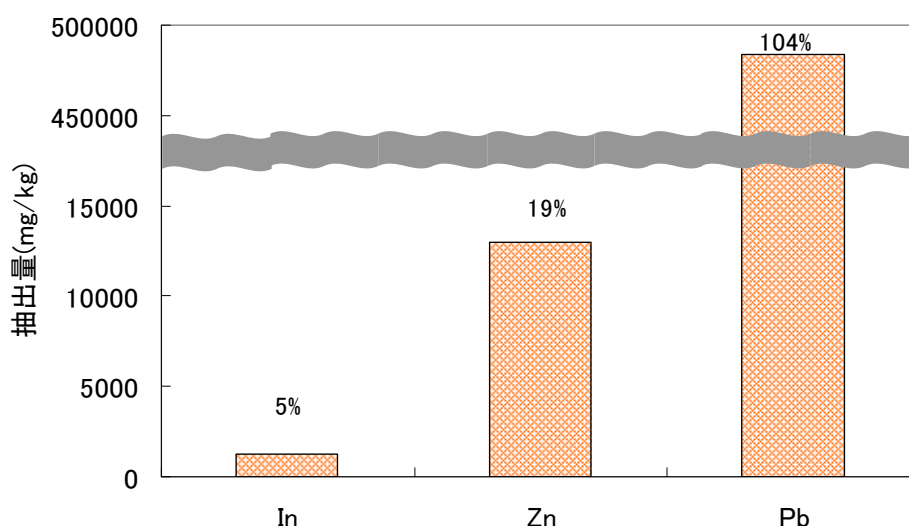


図 4-2-7 EDTA100mM での金属抽出量 (L/S=100, 2h)

4. 2. 3. 2 EDTA の溶媒量による金属除去効果

実験方法

試料 10 g に対して溶質が等しくなるように、各溶媒の液固比 (EDTA 100 mM L/S=100、EDTA 200 mM L/S=50、EDTA 300 mM L/S=33) を調整し、振とう幅 200 回/min、振とう時間 2 h 平行振とうを行い、0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定を行った。

溶媒量の違いによる金属除去効果

図 4-2-8 にスケールを L/S=100 から L/S=50、33 に縮小させた場合の金属抽出量を示す。鉛の抽出量は、L/S=100 では 100%抽出されているのに対して、等 EDTA モル量である、EDTA 200 mM の液固比条件 L/S=50 では 390,000 mg/kg (抽出率 87%) に下がった。また、同様に EDTA 300 mM の液固比条件 L/S=33 では 394,000 mg/kg (抽出率 88%) に下がった。亜鉛の抽出量は、L/S=100 では 13,000mg/kg (抽出率 19.4%) 抽出されているのに対して、EDTA 200 mM の液固比条件 L/S=50 では 14,300 mg/kg (抽出率 21.3%) にわずかに上がった。また、同様に EDTA300 mM の液固比条件 L/S=33 では 13,800 mg/kg (抽出率 20.6%) に上がった。インジウムの抽出量は、L/S=100 では 5%抽出されているのに対して、EDTA 200 mM の液固比条件 L/S=50 では 4%に下がった。また、同様に EDTA 300 mM の液固比条件 L/S=33 では 3%に下がった。したがって、鉛を完全に抽出したのは EDTA 100mM L/S=100 の条件であり、EDTA 200 mM L/S=50、EDTA 300 mM L/S=33 の場合は鉛を完全に除去できなかった。

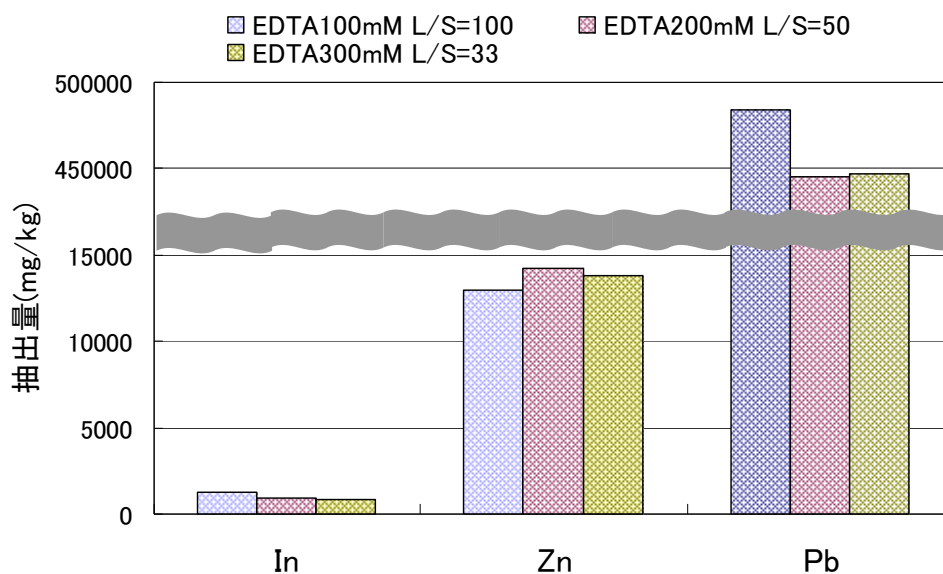


図 4-2-8 等モルの EDTA での金属抽出量 (EDTA 0.01 mol/ g-試料)

4. 2. 4 キレート洗浄と（キレート抽出+攪拌・ホットプレート加熱）の2段階抽出実験方法

試料 10g と溶媒(EDTA 100 mM)が L/S=100 となるように混合し、振とう幅 200 回/min、振とう時間 2 h 平行振とうを行い、0.45 μm メンブランフィルターで吸引濾過を行い、残渣をホットプレート上で 24 h 乾燥を行った。

残渣を計量し、pH を 5.5、7.0 に調製した混合 EDTA 溶液を L/S=100 になるよう混合し、ホットスターラー（200 rpm）で溶媒温度 85°C、5 時間加熱した。放冷し、メンブランフィルター（孔径 0.45 μm 、90mm）で吸引濾過を行い、濾液を ICP 発光分光分析装置で測定を行った。

pH に対する（キレート抽出+攪拌・ホットプレート加熱）の2段階抽出結果

pH5.5 と pH7.0 に調製した EDTA 200 mM+クエン酸+リン酸の混合キレート溶液を 85°C 5 時間加熱した場合の抽出量を図 4-2-9 に示す。pH 5.5 では抽出目的であるインジウム(In)の抽出量は pH7 に比べ 800 mg/kg、抽出率で 3 %増加した。不要金属の亜鉛(Zn)は抽出量 1,200 mg/kg、抽出率で 2%減少した。

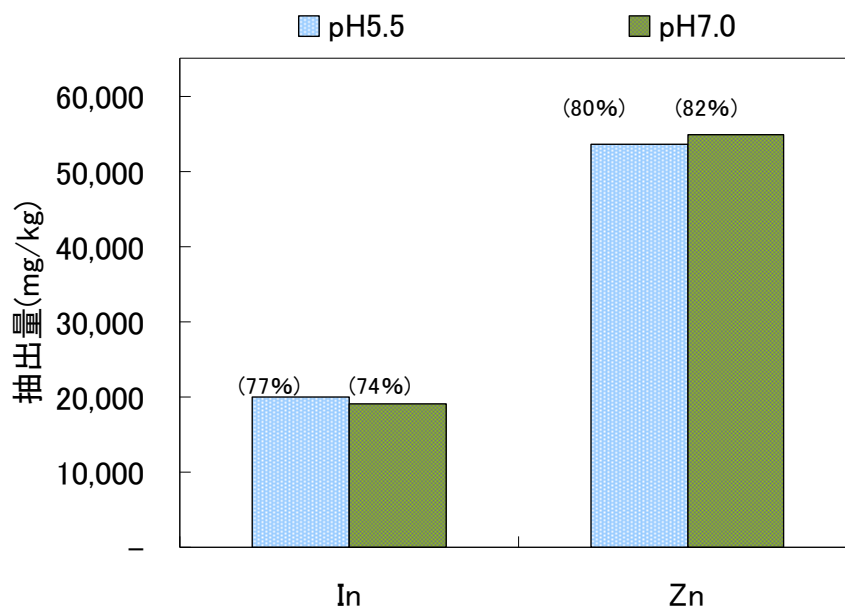


図 4-2-9 pH5.5、pH7.0 での抽出量
(溶媒：EDTA200mM+リン酸+クエン酸、85°C、5 時間)

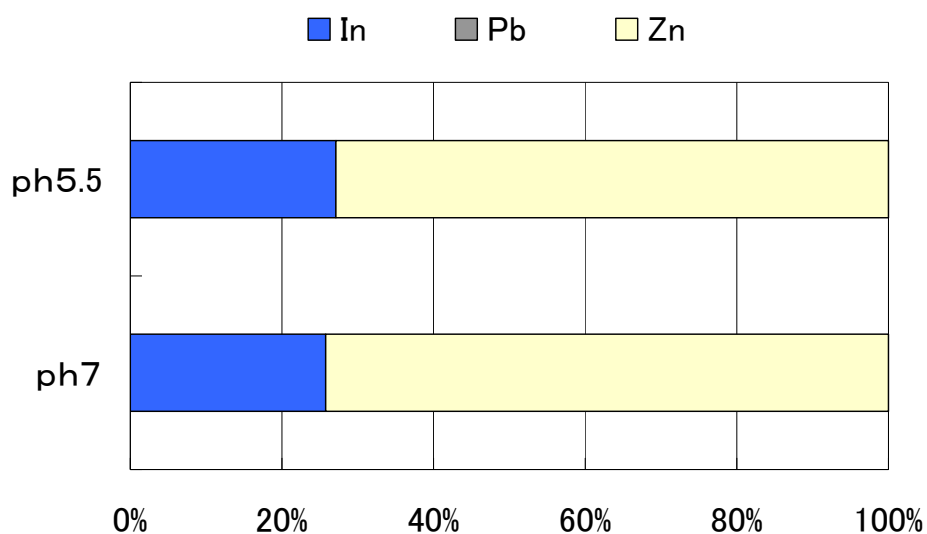


図 4-2-10 pH5.5、pH7.0 での抽出液中の Pb, Zn, In の割合
(溶媒：EDTA200mM+リン酸+クエン酸、85°C、5 時間)

pH5.5 に調製した混合キレート溶液のインジウム抽出率は目標とした 80%には 3%届かなかったものの 77%に達した。Pb、Zn、In の 3 元素の抽出量の割合を図 4-2-10 に示す。図 4-2-10 から本実験で得られた抽出液は、4.1 節での図 4-1-11 の 1 段階抽出よりも抽出溶液中の元素組成において、インジウムの割合が高い。すなわち 4.1 節の実験で得た試料よりも含有量の高い組成のインジウム溶液を作成することができたと言える。

4. 2. 5 本節のまとめ

本節での成果を図 4-2-11 にまとめた。4.2 節においてインジウムの抽出率が最も高い溶液は、まず EDTA によって洗浄 (EDTA100 mM、L/S=100) した後、攪拌・ホットプレート加熱 (pH5.5 EDTA200mM+クエン酸+リン酸の混合キレート溶液) を行う抽出であり、インジウム抽出率は 77%であった。これにより、目標としていた回収率 80%をほぼ達成することが出来た。また、抽出液中のインジウムの組成率は 27%であり、4.1 節での同抽出法でのインジウムの組成率が 4%であったことから、抽出溶液中のインジウム濃度を 7 倍近く高くすることが出来た。

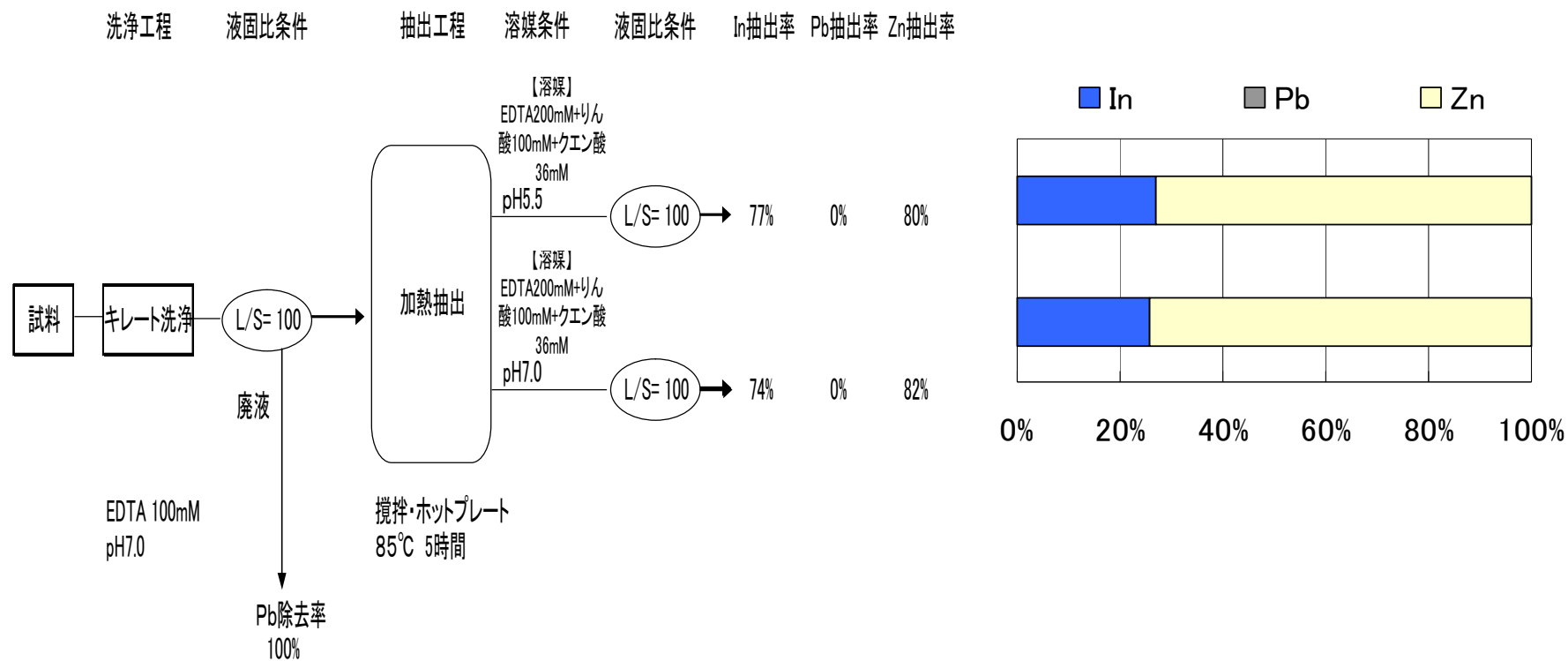


図 4-2-11 EDTA 洗浄と攪拌・ホットプレート加熱での抽出率と組成の割合

5. 1 レア金属の用途と焼却・溶融灰からの抽出可能元素の検討

5. 1. 1 目的と研究の概要

製品として利用されたレア金属は、製品が廃棄された後に回収され、再利用されるのが望ましい。しかし現実には、高濃度でまとまって使われる金属は回収されるものの、低濃度で製品中に利用されたレア金属類は、回収コストや分離技術の問題から、回収されることなく、廃棄物として、中間処理を経て最終処分されているものも多いと考えられる。それらの金属類は、直接、焼却・溶融されたり、破碎された後に焼却・溶融されて、焼却・溶融残渣中に濃縮される。本研究ではそのようなレア金属類を回収することを目的の一つとしている。

しかし一方で、レア金属の回収・リサイクルを進めるために、環境省と経済産業省が連携して、使用済み小型家電を廃棄物とは分けて回収する試みも始まっている。そこで本節では、一般に公表しているレア金属類の用途と使用量のデータを整理し、レア金属類がどのように回収されるのか、またどのような元素が焼却・溶融飛灰に移行する可能性が高いのかに付いて、検討した。

5. 1. 2 レア金属の用途と飛灰からの回収の可能性

本調査で対象としたのは、B、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、In、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ta、Re、W、Pt、Tl、Biの36元素である。

書籍やWebページなどで公表されているレア金属類のマテリアルフローなどの情報を元に、各レア金属類の主な用途、利用される形態、国内需要、用途ごとのリサイクルに関する現状を取りまとめた。詳細なデータは、2010年度報告書を参照されたい。

使用済み製品の分別回収を徹底しても回収できずに、焼却・溶融灰に混入してくる可能性が高いレア金属は、TiとSbが考えられた。Tiは国内で使用されている量のうちの約8割が酸化チタン(TiO₂)として塗料などとして使われているが、製品としての回収は無理だと思われる。またSbも、国内需要の7~8割が難燃助剤であり、製品としての回収は難しく、回収するのであれば焼却・溶融灰から行うことになる。ただし、Tiは可採年数が108年と比較的長いのに対し、Sbは可採年数が16年と短く、早急に手を打たなければならない元素の一つであることを考えると焼却・溶融灰からのSbの抽出

は重要であると考える。

一方で、レアメタル類の多くは、特定の用途に使われていて、使用済み製品として別途回収するアプローチが可能であることが明らかになった。現時点では、使用済み製品の分別回収システムが確立されていないことから、焼却・溶融プロセスからレアメタル類を回収することも重要であると考えられるが、将来的に、使用済み製品の回収が確立されていくことを踏まえると、現在取り組んでいる溶媒抽出－固相吸着システムを適用する試料として、個々の廃製品や、廃製品の破砕物、また廃製品から主要物質を回収した後の残渣などを視野に入れて行くことが重要であると考えられる。

5. 2 焼却・溶融飛灰からのキレート洗浄－固相抽出処理のコスト評価の試み

5. 2. 1 目的と概要

酸・キレート抽出法により重金属類・レアメタル類を回収して有効利用していく上で、回収コストがどの程度になるのかというのは非常に重要な視点である。廃棄物から金属類を回収するためには当然ながらエネルギーとコストが必要となるが、一方で回収した金属は資源として売却することができるため、回収コストの一部を補うことができ、金属製品の価格次第では、売却益が回収のコストを上回ることも考えられる。また溶融飛灰中の金属類は現在ほとんど回収されておらず、その多くは最終処分後に環境に溶出しないように薬剤処理やセメント固化などの中間処理をした後に埋め立てられているのが現状である。溶融飛灰から金属類を回収すると、処理すべき廃棄物である飛灰中の金属濃度が下がり、安定化処理にかかるエネルギーやコストが低減されることになる。また洗浄によって金属のみならず可溶性塩類も同時に除去することになるので、溶融飛灰の容量が減少して埋立地の延命化にも繋がるほか、廃棄物として埋立地に投入される有害な金属類、可溶性塩類が少なくなることから、最終処分場での長期的な挙動を考慮すれば、最終処分場の管理コストが低減されるという効果も期待される。したがってコスト評価に当たっては、単に金属回収コストと金属売却益を比較するだけではなく、安定化処理、最終処分に掛かるコストや最終処分場の管理コストにまでも踏み込んだトータルの評価を行うことが必要である。本章では、溶融飛灰を中間処理した後に埋立処分する場合と、溶融飛灰中の金属類を酸・キレート薬剤で抽出して金属回収した後、その金属を売却し残渣を埋立処分する場合、さらには、溶融飛灰の酸・キレート薬剤による抽出処理に先だって、可溶性塩類を洗浄除去する目的で水洗浄処理を行った後に、酸・キレート抽出～金属回収・売却～残渣の埋立処分を行う場合、の3つのシナリオを設定し、その回収・溶融飛灰処理コストを比較する為の計算モデルを構築することとする。

5. 2. 2 システム境界と前提条件の設定

プロセスのコスト評価を行う際には、システムの境界をどこに設定するのかが非常に重要となる。先に述べたように、溶融飛灰からの金属類の回収・除去という行為は、最終処分場での潜在的な環境負荷を低減するため、本来であれば、長期に渡る埋立処分後の管理コストも含めて比較・評価すべきである。しかしながら、最終処分場における埋立後の長期的なコストについては、処分場を扱う研究者の間でも適切な評価は出来ていないのが現状であり、評価することが難しい。そこで今年度は、最終処分場への埋立残渣搬入までを評価することとした。

従来の埋立までの処理過程は、溶融飛灰に対して薬剤処理やセメント固化などの中間

処理を行った後、最終処分場で埋立処分が行われている。中間処理は日本の飛灰処理施設では一般的にキレート処理が行われているために、今回のコスト評価では、中間処理はキレート処理を行った場合のコストについて評価を行った。

固相抽出により溶媒液中の回収金属は一般にイオンとして存在していると考えられる。最終的に有価金属を販売するためには、インゴットとする必要があるが、そのための精錬などのコストやエネルギーについては、詳しい情報が分からなかったため、今回のコスト評価は酸によって溶脱することで有価金属が回収できたとみなすこととした。

水洗浄の条件は液固比 5、振とう時間 30 分とし、酸抽出の条件は液固比 20、振とう時間 2 時間、EDTA 抽出の条件は液固比 20、振とう時間は 6 時間とした。また、酸抽出の硝酸と塩酸の濃度は 3M とし、EDTA 抽出では、EDTA の添加率を 7% とした。固相抽出では、カラムは繰り返し使用できるため、100 回繰り返し使用可能とした。また、中和処理では 3M の酸を中和するため、3M の NaOH 溶液を用いた。

溶媒洗浄法による金属回収に伴って最終処分場が減少することは、長く見れば最終処分場の延命化に繋がると考えるが、延命化を評価する方法が難しいことから、今回は最終処分場への残渣の搬入価格（単位重量当たりの価格）の値を利用して、搬入価格の違いのみで評価することとした。

また最終処分場への残渣搬入に伴う車両運搬費用、その際に伴う重油・軽油費用、人件費などの付随するコストは今回は考慮しないことにした。

5. 2. 3 シナリオの設定

各プロセスを評価するために、今回は 3 つのシナリオ、すなわち 1. 現状シナリオ、2. 金属回収シナリオ、3. 水洗浄－金属回収シナリオを設定した。

現状シナリオは、金属回収を行わない現在の状態を評価するためのシナリオである。溶融飛灰について、重金属類の溶出濃度が埋立基準を満足するような安定化処理を行い、埋立処分を行うこととした。

金属回収シナリオは、本研究が想定しているような酸・キレート薬剤を用いて溶融飛灰から有用金属類を回収するプロセスである。対象試料となる溶融飛灰に対して酸・キレート薬剤（EDTA）で洗浄処理を行って金属類を抽出した後、固相吸着法により、金属を分離し、酸を用いて溶脱させて金属を回収する。金属回収後の残渣は、埋立前の中間処理を行った後に埋立処分を行うプロセスである。

水洗浄－金属回収シナリオは、対象試料から金属を回収する酸・キレート洗浄に先立ち、主に Na、K、Ca、Cl⁻、SO₄²⁻などの可溶性塩類を除去することを目的とした水洗浄処理を行うプロセスである。その後、水で洗浄した残渣に対して、酸・キレート（EDTA）

洗浄処理、固相吸着を行い、金属を回収する。回収残渣に対しては、埋立前の中間処理を行った後に埋立処分を行うというシナリオである。水洗浄による可溶性塩類の洗浄除去では、1. 吸着剤と重金属との吸脱着効率を高める、2. 溶融飛灰の容積を減少させる、3. 溶融飛灰からの重金属類の吸着が高くなるようにする、などの効果が期待される。また今回の報告では系外として評価対象外となっているが、最終処分場に可溶性塩類を持ち込むと浸出水処理などに多くの問題が起きることも指摘されており、最終処分場の長期的な環境負荷を低減する点でも効果があると考えられる。

以上3つのシナリオについて、シナリオの概要、各プロセスで必要となる必要因子、モデル化に当たっての記号と単位を図5-2-1～5-2-3に示す。

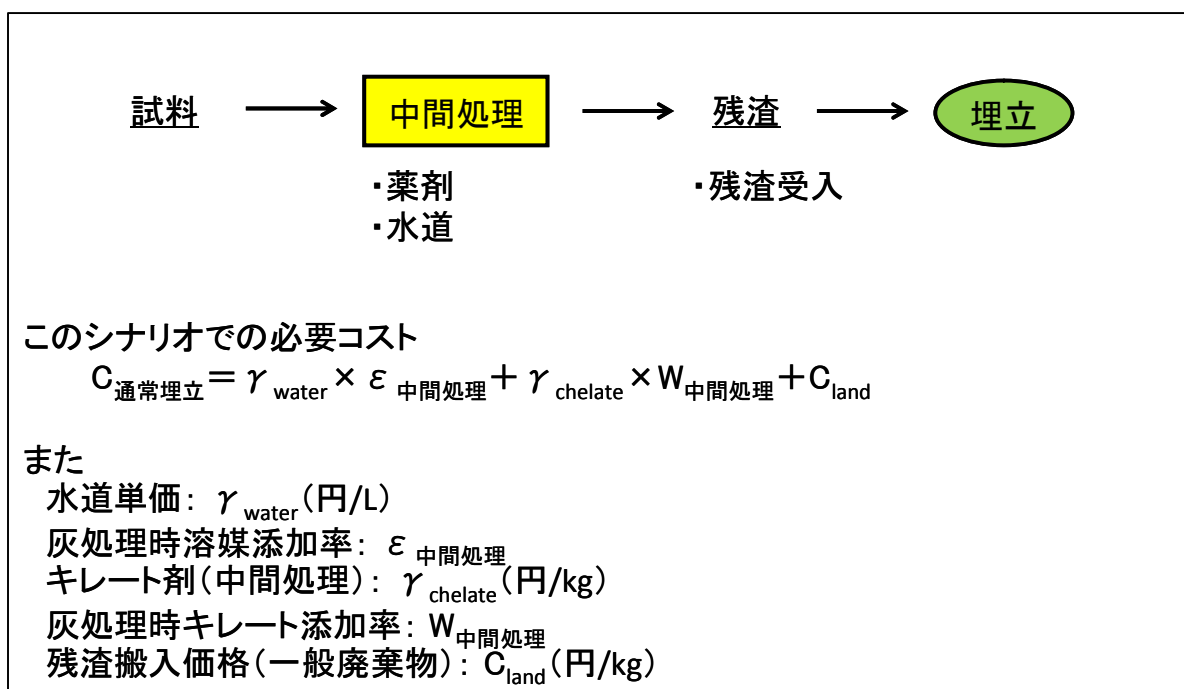


図 5-2-1 現状シナリオ

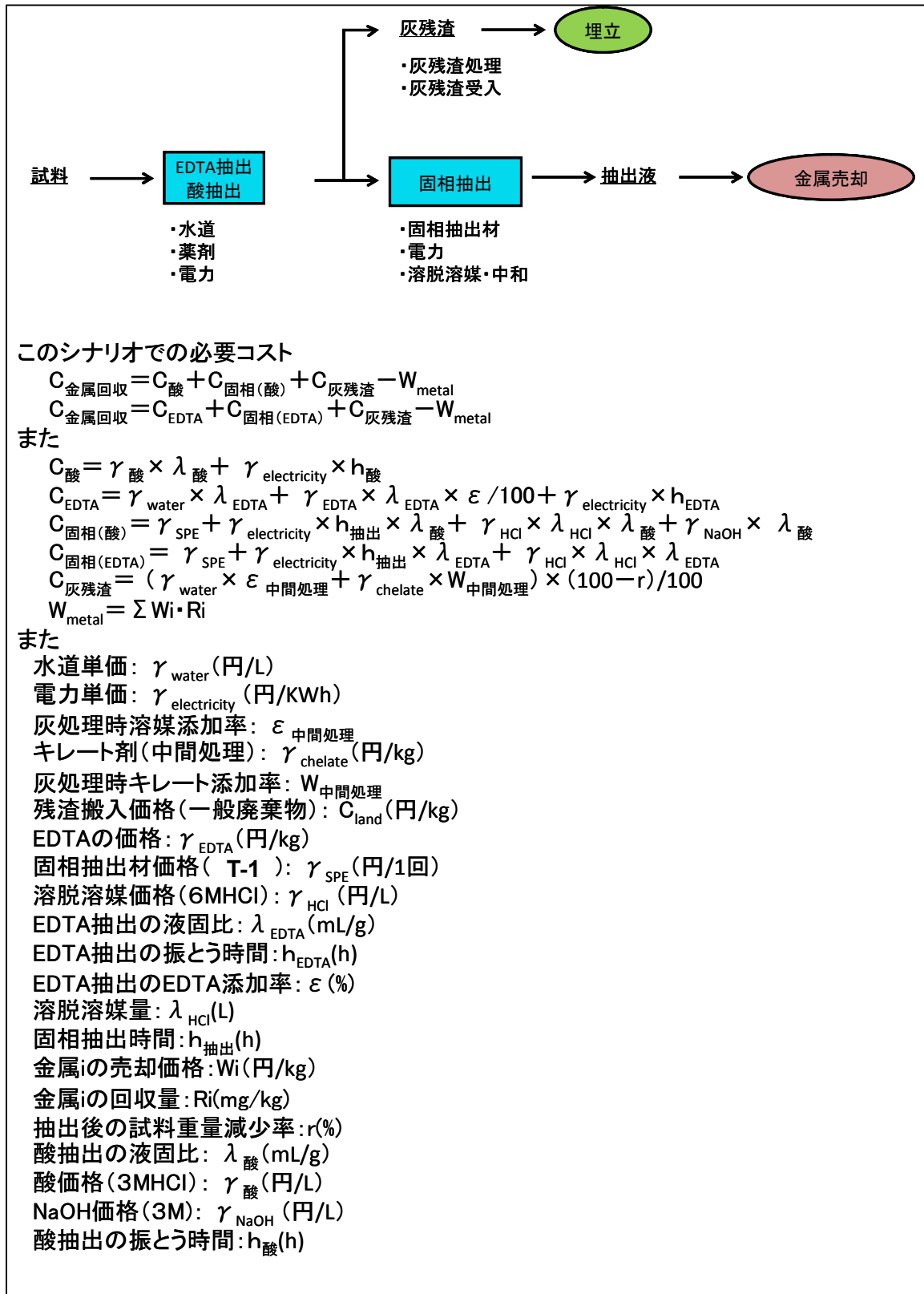


図 5-2-2 金属回収シナリオ

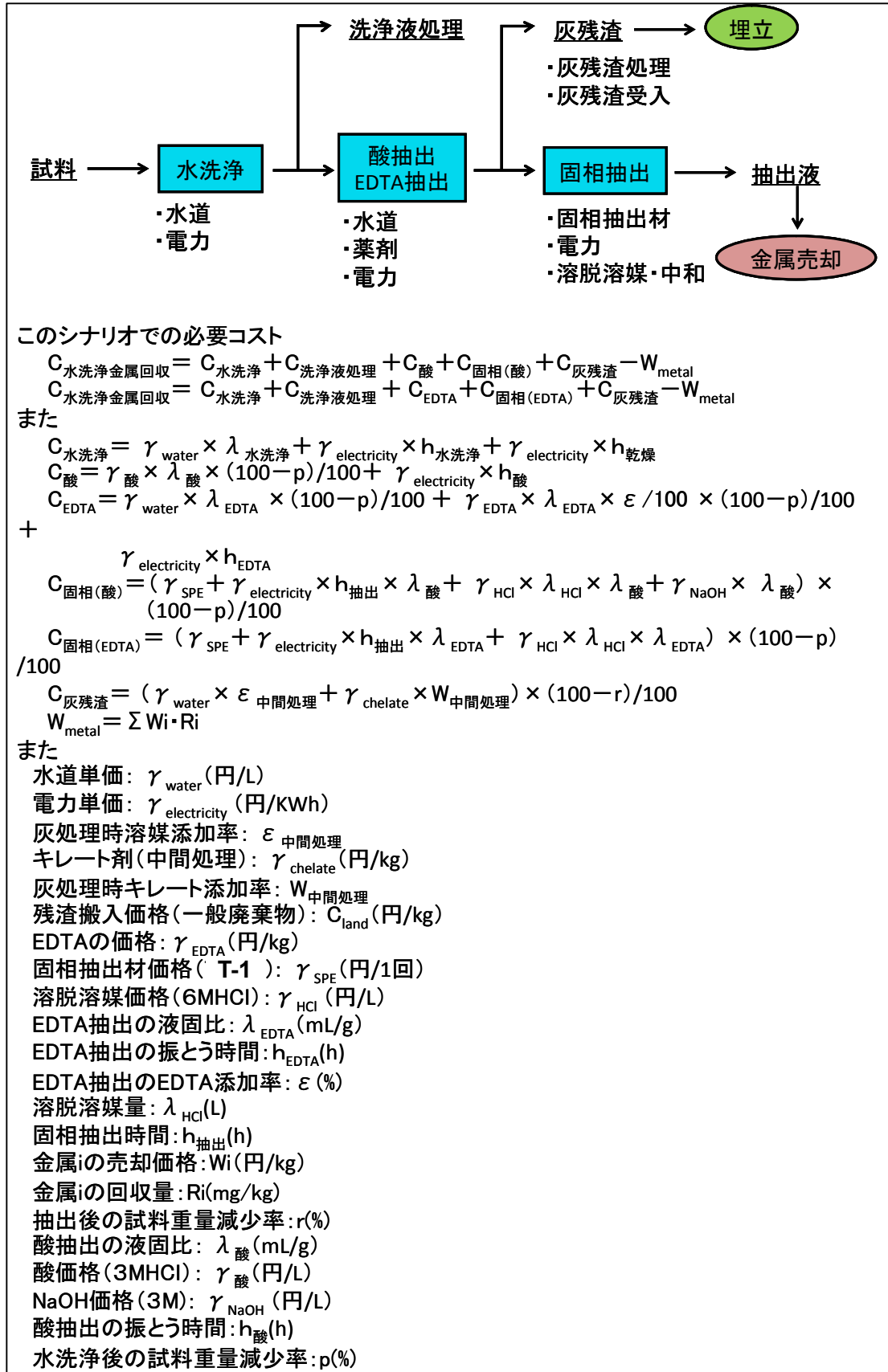


図 5-2-3 水洗浄—金属回収シナリオ

5. 2. 4 コストの原単位

コスト算出に用いる水道単価や薬剤費などの原単位を表 5-2-1 に示す。また設定根拠などについて以下に列挙する。

- 洗浄処理に用いる洗浄用水は工業用水を使うこととした。単価は使用水量や地域により変動すると考えられるが、今回は東京都の工業用水道料金⁶⁾を用いた。
- 電力単価も使用量や地域（電力会社）により異なるはずであるが、今回は OECD が作成している IEA World Investment Report⁷⁾に記載されている日本の工業用電力価格の値を用いた。
- 処理後の残渣の搬入価格も地域によってかなり異なると考えられるが、今回は大阪湾広域臨海環境整備センター⁸⁾で発表されている一般廃棄物の処分時の受入料金の価格を用いた。
- 固相吸着剤は、今回は汎用的な吸着剤 T-1 を用いることとし、その価格は GL サイエンスの製品カタログを参考にして設定した。カタログに記載されている固相吸着剤は、サイズが小さいためにそのままでは工業用への適用は難しいと考えられ、実プラントに適用するとすれば実規模の抽出剤を作成する必要がある。なお、前項の検討結果より、固相吸着剤 T-1 は繰り返し使用しても元素吸着能力は低下せず、100 回程度の繰り返し利用は可能である。そこで本研究では、固相抽出材は 1 L の溶媒を 100 回繰り返し固相抽出できるものと仮定した。
- 溶脱溶媒の 6M HCl、工業用 EDTA、酸抽出の 3M HCl、HNO₃ の薬剤価格及び中間処理に用いるキレート剤の価格は、ヒアリング調査の結果を用いた。

一方、金属類の売却価格は表 5-2-2 のように設定した。売却価格に関して、Pb、Zn、Cu、Al は LME (London Metal Exchange) の 2011 年 2 月時点の取引価格を用いた。Fe は日本鉄源協会 HP より 2011 年 2 月時点の価格を用いた。

表 5-2-1 コスト原単位

項目	記号	単位	価格	引用元、出典など
水道単価	γ_{water}	円/L	0.029	東京都水道局
電力単価	$\gamma_{\text{electricity}}$	円/KWh	12	OECD IEA
薬剤価格(EDTA)	γ_{EDTA}	円/kg	692	メーカーへのヒアリング調査
薬剤価格(塩酸)	$\gamma_{\text{酸}}$	円/L	40	メーカーへのヒアリング調査
固相抽出剤(T-1)	γ_{SPE}	円/1回	37	GLサイエンス
溶脱溶媒(6M HCl)	γ_{HCl}	円/L	80	メーカーへのヒアリング調査
残渣搬入価格(一般廃棄物)	γ_{land}	円/kg	5.3	大阪湾広域臨海環境整備センター
キレート剤(中間処理)	γ_{chelate}	円/kg	420	国内 B 自治体へのヒアリング調査
薬剤価格(NaOH)	γ_{NaOH}	円/L	20	メーカーへのヒアリング調査

表 5-2-2 金属売却価格(kg/円)

元素	記号	価格(円/kg)
Pb	W_{Pb}	246
Cu	W_{Cu}	870
Zn	W_{Zn}	260
Al	W_{Al}	252
Fe	W_{Fe}	26

5. 2. 5 処理プロセスの設定

以下の条件の下で金属回収に関するコストを試算し、評価するために溶融飛灰を対象として、水洗浄—溶媒回収に関する実験を試験的に行った。その際の実験条件を表 5-2-3 に示す。いずれも灰試料 1kg を対象として処理するときの実験条件の換算値である。

表 5-2-3 処理操作の諸条件

項目	記号	単位	値	
EDTA 抽出	液固比(蒸留水洗浄)	$\lambda_{\text{蒸留水}}$	mL/g	5
	振とう時間	$h_{\text{蒸留水}}$	h	0.50
	液固比(EDTA 洗浄)	λ_{EDTA}	mL/g	20
	振とう時間	h_{EDTA}	h	6
	EDTA 添加率(%)	ε	-	7
酸抽出	液固比(蒸留水洗浄)	$\lambda_{\text{蒸留水}}$	mL/g	5
	振とう時間	$h_{\text{蒸留水}}$	h	0.50
	液固比(酸抽出)	$\lambda_{\text{酸}}$	mL/g	20
	振とう時間	$h_{\text{酸}}$	h	2
固相抽出	溶脱溶媒(6M HCl)	λ_{HCl}	L	40
	抽出時間	$h_{\text{抽出}}$	h/L	0.33

5. 2. 6 金属回収に伴うコストの試算

以上の条件の下での溶融飛灰に関する3つのシナリオの試算結果を、表 5-2-4 および図 5-2-4 に示す。

表 5-2-4 コスト試算結果 (円/kg-灰)

		水洗浄			溶媒抽出-固相吸着			処分			
					EDTA/				R		
シナリオ1 従来埋立	溶融飛灰	0	0	0	0	0	0	42	5	0	47
シナリオ2 水洗浄無	EDTA抽出	0	0	0	770	834	0	6	1	-13	1599
	硝酸抽出	0	0	0	823	834	408	6	1	-16	2057
	塩酸抽出	0	0	0	823	834	408	6	1	-12	2061
シナリオ3 水洗浄有	EDTA抽出	6	13	276	476	484	0	5	1	-18	1242
	硝酸抽出	6	13	276	487	484	237	5	1	-23	1485
	塩酸抽出	6	13	276	487	484	237	5	1	-20	1488

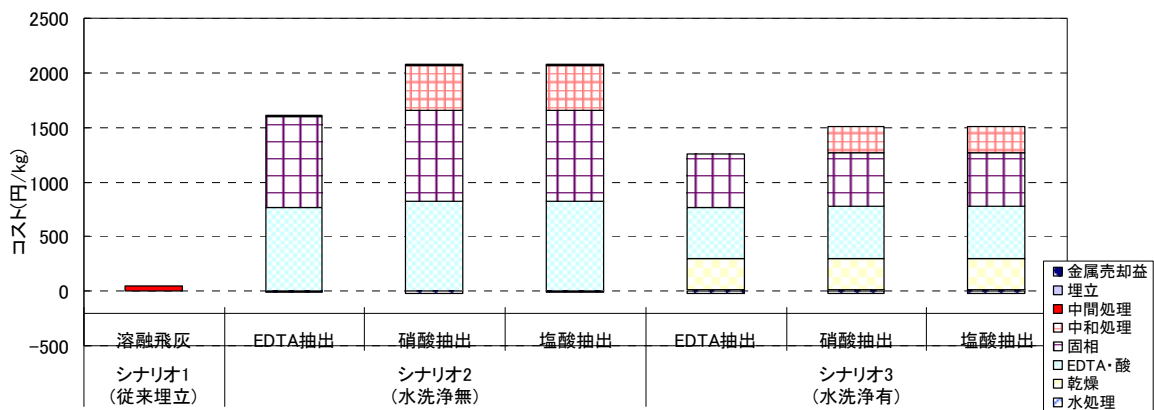


図 5-2-4 コスト試算結果

図 5-2-4 の縦軸はコストと金属売却益を表しており、0 円を境にしてプラス方向が処理コスト、マイナス方向が利益である。真のコストは（支出－利益）で得られる値であるが、今回の試料と前提条件の下では、抽出できた金属類の単価が低く、金属売却益は 12～23 円/kg と処理コストと比較して、非常に小さい値となった。

EDTA 抽出と酸抽出を比較すると、EDTA 抽出は固相抽出前の中和処理をする必要がないので、酸抽出より低コストとなった。

水洗浄の有無で比較すると、水洗浄後の乾燥処理で大きなコストがかかるものの、水洗浄により試料重量を 60%以下にできるので、後段での酸・EDTA 抽出、固相抽出での薬剤投与量が減少し、結果として水洗浄有の方が低コストで実施できるという結果となった。

一方、埋立処分みのプロセスと比較すると金属回収プロセスは課題が多い。従来の埋立に掛かる費用は中間処理（安定化のための薬剤処理）費用と埋立処分費用のみの 47 円/kg であるのに対し、金属回収を行うと 1200 円/kg（水洗浄を行う EDTA 抽出）～ 2100 円/kg（水洗浄を行わない酸抽出）が掛かる計算になり、コストが大きく増大していることから、トータルのコスト（処理コスト－利益）を如何に下げていくかが今後の課題である。そのためには、処理コストを削減する方法、利益を拡大させる方法、の 2 つのアプローチが考えられる。

処理コストの削減については、例えば、スケールアップに伴う抽出薬剤、吸着剤などの価格の低減が考えられる。また水洗浄処理後に残渣を乾燥させるための電気代なども含まれているが、清掃工場の余熱を利用するなどにより、処理コストを下げることも可能であると考えられる。

利益の拡大については、単価の高い金属を回収することが考えられる。今回検討の対

象とした試料中には売却できる量のレアメタルが回収できなかった（そもそもほとんど含まれていなかった）ため、金属の売却益はほとんど出なかったが、レアメタルなどを含むダストや廃製品残渣などから売却単価の高い金属類を回収できれば、全体としてのコストを低減できる。廃棄物 1kg 当たり 1200～2100 円のコストが掛かっていることから、このコストに見合う売却益を試算してみる。例えばインジウムは、1980 年から 2010 年までに 100 \$/kg～1000 \$/kg の価格変動があったとされている¹⁰⁾。為替変動もあり、一概に評価することは難しいが、例えば 1\$=80 円とすると、8000 円/kg-In～80000 円/kg-In となる。この時廃棄物 1kg 当たりで 1200 円から 2100 円の利益を得るためには、In 価格が高い時であれば 15g～26g、In 価格が安いときであれば、150g～260g を回収すればトータルのコストはほとんどゼロになることから、インジウムだけで回収コストを回収するためには、廃棄物 1kg 当たり 20g～200g、すなわち 2%～20%程度の含有量が求められる。このオーダーでレアメタルを含む廃棄物を探すことが大きな一つのテーマとなると考えられる。

もう一つの視点として、現在の埋立処分に掛かるコストが社会的なコストから見ると過小評価をしている可能性を指摘できる。今回は飛灰が埋立地に搬入されるまでをシステム境界として設定したが、重金属類や塩類を抽出してから埋立処分をすると、最終処分後の処分場の維持管理コストなどが小さくなることが期待される。最終年度は、埋立後の長期にわたる環境負荷などを考慮した上で、金属回収の利点について検討する予定である。

5. 2. 7 結論

溶融飛灰からの金属回収プロセスのコストを評価するために、現状の直接埋立の他、EDTA 抽出、酸抽出、水洗浄の有無について、コストを計算するモデル化を行った。コストに関する原単位や回収プロセスの諸元を設定することで、コストを比較することができた。現時点では、酸抽出より EDTA 抽出の方が低コストであり、水洗浄有無では、水洗浄有の方が低コストであった。しかし、従来埋立のコストを下回ることはできなかった。今後、埋立後の環境影響の評価、高価な金属の回収により、より効率的な回収システムを検討していく予定である。

参考文献

- 1) 森下 哲、レアメタルの回収リサイクルモデル事業の成果と考察, 廃棄物資源循環学会誌、22、3-10、2011
- 2) 特徴とレアアースの用途、形態:iElement (<http://www.ielement.org/index.html>)
- 3) 鉱物資源マテリアルフロー 2009, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構
- 4) JOGMEC ホームページ (<http://www.jogmec.go.jp/index.html>)
- 5) USGS Mineral Commodity Summaries(2010)
- 6) 東京都水道局 Web サイト (<http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/>)
- 7) OECD IEA Web サイト (<http://www.iea.org/>)
- 8) 大阪湾広域臨海環境整備センターWeb サイト
(<http://www.osakawan-center.or.jp/index.html>)
- 9) 国際レアメタル&リサイクル研究会 Web サイト (<http://www.irrsg.com/>)
- 10) 南 博志、インジウム及びガリウムの需要・供給・価格動向等、レアメタルシリーズ 2010、金属資源レポート 93 (2010)

5. 3 キレート洗浄－固相抽出処理のコスト評価に向けたプロセスのモデル化

5. 3. 1 本章の背景と目的

本章では、本研究で取り組んだキレート洗浄－固相抽出処理のコストを評価するために、処理プロセスをモデル化することを試みた。また、有価金属の回収に掛かるコストを実験によって得られたデータを元に算出するとともに、回収によって得られる有価金属の売却価格を調査して両者を比較し、本研究の有用性を評価することを目的とした。

本研究での実験プロセスのコスト評価は、固相抽出における有価金属回収までの評価とした。図 5-3-1 に本研究の実験プロセスを行った後の回収までのプロセスを示す。

本実験プロセスにおける処理過程は、鉛製錬ダストに対して鉛除去を目的とした前処理洗浄を行ったあと、EDTA 抽出、固相抽出を行い、固相に吸着されたインジウムを溶脱させ、回収を行うものである。前処理洗浄で除去した鉛を含む廃水は、排水基準を大きく超過するため、鉄塩での置換法処理での排水のコストを評価した。

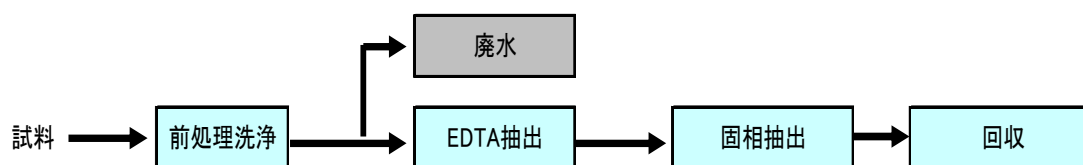


図 5-3-1 ダスト試料の金属回収プロセスまでの抽出過程

5. 3. 2 実験プロセスにおけるコスト算出式の検討

コスト算出に用いる水道単価や薬剤費などの原単位を表 5-3-1 に示す。表中の水道単価は大阪市水道局の工業用水道料金の値を用いた。電力単価は関西電力の工業用電力価格の値を用いた。固相抽出剤である T-1 の価格は GL サイエンスの製品カタログに記載されている販売価格を用いた。しかし、固相抽出剤の規格が小さいために工業用への適用は難しいと考えられる。工業用の固相抽出剤の価格は予想が困難なために、今回はヒアリング調査の結果、固相抽出剤の T-1 は繰り返し使用しても元素吸着能力は低下しないために 100 回繰り返し使用できるものとみなし、販売価格に対して固相抽出一回の使用値段 (3,740 円/100 回) を用いた。溶脱溶媒の 6M HCl、工業用 EDTA の薬剤価格は、ヒアリング調査の結果を用いた。また、産業用メタリン酸、クエン酸の薬剤価格はメーカー一般販売価格を用いた。

また、本研究での研究対象元素であるインジウムの売却価格を以下の表 5-3-2 に示した。売却価格に関して、In は国際的な価格取引決定機構が存在しないため、財務省貿易統計における 2011 年での平均輸入価格を用い、1 \$ = 75 円で換算した。

表 5-3-1 コスト原単位 (円) ¹⁻⁶⁾

項目	記号	単位	価格	引用元、出典	
水道単価	γ_{water}	円/L	0.035	大阪市水道局	
電力単価	$\gamma_{\text{electricity}}$	円/kWh	13	関西電力	
薬剤価格	EDTA	γ_{EDTA}	円/kg	メーカーへのヒアリング	
	メタリン酸	γ_{NaHPO_4}	円/kg	メーカー販売サイト	
	クエン酸	γ_{citric}	円/kg	メーカー販売サイト	
	溶脱溶媒(6M 塩酸)	γ_{HCl}	円/L	メーカーへのヒアリング	
	固相抽出剤(T-1)	γ_{SEP}	円/1回	3.7	GLサイエンス
	ポリ硫酸第二鉄溶液	γ_{Fe}	円/kg	7.1	官公庁への入札価格

表 5-3-2 インジウム売却価格

元素	記号	価格(円/kg)
In	w_{In}	55,000

表 5-3-3 実験操作におけるダスト 1kg とした時の換算値

項目	記号	単位	値	
前処理洗浄	液固比	λ_{EDTA}	mL/g	100
	振とう時間	h_{EDTA}	hr	2
	振とう機電力	$P_{\text{振とう機}}$	kW	0.09
EDTA 抽出	EDTA 濃度	$C_{\text{EDTA}(1)}$	g/L	37
	液固比	$\lambda_{\text{混合キレート}}$	mL/g	100
	加熱時間	$h_{\text{混合キレート}}$	hr	6
	EDTA 濃度	$C_{\text{EDTA}(2)}$	g/L	74
	メタリン酸濃度	C_{NaPO_4}	g/L	60
	クエン酸濃度	C_{citric}	g/L	10
	ホットプレート電力	$P_{\text{ホットプレート}}$	kW	0.084
固相抽出	溶脱溶媒(6M HCl)	λ_{HCl}	L	0.6
	抽出時間	$h_{\text{抽出}}$	hr	0.33
	吸引機電力	$P_{\text{吸引機}}$	kW	0.15

固相抽出により溶脱液中の回収金属の存在形態はイオンまたは原子として存在し

ている。金属を実際に鋳塊（インゴット）として回収を行うためには、精錬などの処理を行う必要があり、コストやエネルギーがかかるが、今回のコスト評価は、溶脱により有価金属を回収できたとみなして行った。

表 5-3-3 に本研究の実験操作において、ダスト試料 1kg とした場合の実験条件の換算値を示した。図 5-3-2 に前処理洗浄－EDTA 抽出－固相抽出の抽出過程及び処理に係る評価プロセスと、必要となるコストを評価する項目を示す。なお、コスト評価に関しては、実験処理過程のみにかかるコストを検討対象とし、人件費は考慮していない。

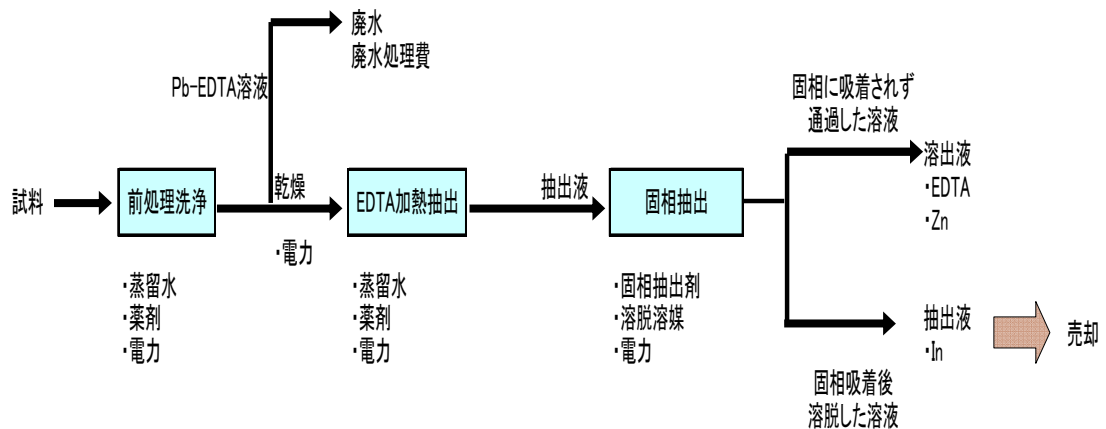


図 5-3-2 前処理洗浄-EDTA 抽出-固相抽出における回収までのプロセスと必要コスト

評価に当たっては、EDTA 加熱抽出によってインジウムの抽出を行う前に、鉛除去を目的とした EDTA による前処理洗浄を行うこととした。前処理洗浄にかかるコストは、EDTA の薬剤費、EDTA 溶液を調製するための水道水 (L/S=100) と試験を行うための振とう機の電力 (2hr) がかかり、表 5-1、表 5-3 の値を用いると、対象試料 1kg に対する前処理費用 $K_{前処理}$ [円/kg] は式 (5-1) で表すことができる。

$$K_{前処理洗浄} = \gamma_{water} \times \lambda_{EDTA} + \gamma_{EDTA} \times \lambda_{EDTA} \times C_{EDTA(1)} / 1000 + \gamma_{electricity} \times h_{EDTA} \times P_{振とう機}$$

..... 式 (5-1)

また、EDTA 加熱抽出にかかるコストは、EDTA の他にメタリン酸とクエン酸といった薬剤を添加しているため EDTA、メタリン酸、クエン酸の薬剤費、これら混合キレート用液を調製するための水道水 (L/S=100) と試験を行うためのホットプレートとスターラーの電力 (5hr) がかかり、表 5-3-1、表 5-3-3 の値を用いると、対象試料 1kg に対する費用 $K_{EDTA 加熱抽出}$ [円/kg] は式 (5-2) で表すことができる。

$$K_{EDTA\text{加熱抽出}} = \gamma_{water} \times \lambda_{EDTA} + \lambda_{EDTA} \times (\gamma_{EDTA} \times C_{EDTA2}) + \gamma_{NaPO4} \times C_{NaPO4} + \gamma_{citric} \times C_{citric} \\ / 1000 + \gamma_{electricity} \times h_{EDTA} \times P_{\text{ホットプレート}} \dots \text{式 (5-2)}$$

また固相抽出に掛かる操作費用は、固相抽出剤一回の使用値段、抽出操作に伴う電力費用、溶脱に用いる 6M HCl の費用が掛かり、固相抽出操作費用 $K_{\text{固相抽出}}$ [円/kg] は式 (5-3) と示すことができる。

$$K_{\text{固相抽出}} = \gamma_{SPE} + \gamma_{electricity} \times h_{\text{抽出}} \times P_{\text{吸引機}} + \gamma_{HCl} \times \lambda_{HCl} \dots \text{式 (5-3)}$$

固相抽出により回収できた有価金属売却価格 W_{metal} [円/kg] は、表 5-3-2 の値と本研究実験プロセスにおける固相抽出により回収できた各元素の回収量 R_{in} [mg/kg] から、以下の式 (5-4) と示すことができる。

$$W_{\text{metal}} = w_{\text{In}} \times R_{\text{In}} \dots \text{式 (5-4)}$$

また、前処理洗浄による Pb-EDTA 廃水の処理コストを考慮しなければならない。Pb-EDTA 廃水に対して 3.1 倍のポリ硫酸第二鉄で処理を行う。対象試料 1kg に対する置換処理費用 [円/kg] は、式 (5-5) で表すことができる。

$$K_{\text{廃液処理}} = \gamma_{Fe} \times 3.10 \dots \text{式 (5-5)}$$

以上のことから試料 1kg の本研究実験プロセス及び、排液までの処理費用 K_{sum} は、式 (5-6) で表すことができる。なお、本研究実験プロセスにおいて、前処理後、対象試料を 24 時間乾燥したあとに EDTA 加熱抽出を行ったが、乾燥を行うための電力は処理施設において回収できた熱などにより乾燥できることから、残渣乾燥に伴う電力消費は考慮していない。

$$K_{\text{sum}} = K_{\text{前処理洗浄}} + K_{\text{EDTA加熱抽出}} + K_{\text{固相抽出}} + K_{\text{廃液処理}} - W_{\text{metal}} \dots \text{式 (5-6)}$$

5. 3. 3 本研究実験プロセスにおけるコスト評価のまとめ

コスト評価における各シナリオを表 5-3-4 に示した。また、5.3.2 で求めたコスト算出式に本研究で得られた実験データを入力した結果を図 5-3-3 に示す。図 5-3-3 は試料 1kg における各処理プロセスでの費用を示しており、プロセスにかかる費用を水道、電力、薬剤、固相抽出剤の費用と分類した。また、本研究では固相抽出での回収は行っていないため、インジウム売却益は固相抽出の回収率を 90%と仮定した場合の値とした。図 5-3 の case1 (L/S=10)、case2 (L/S=20) は液固比が異なる条件での 1 段階抽出であり、case1、case2 を比較すると、液固比を上げるとインジウムは抽出されやすいが、インジウムの売却益以上にコスト処理費用が増加することがわかる。次に、case2、case3 は EDTA 濃度と液固比は異なるが、EDTA 薬剂量は等しい。case2、case3 を比較すると、薬剂量が等しい場合では液固比が高い場合のほうがインジウムは抽出されやすいことがわかった。case4 ではインジウムを最大抽出できた抽出条件であり、case4 は 90%近い抽出率であったが抽出コストが高かった。case5、case6 はリン酸を用いた 2 段階抽出であり、1 段階抽出である case1、2 と比べてインジウムは抽出されやすいため、インジウム売却益は多いが、リン酸を使用するためコストが高くなる結果となった。

本研究で作成したコスト評価モデルにより、例えば、抽出時の液固比を上げるとコストが嵩むことが分かるというように、コスト削減に向けて注目すべきプロセスや、各プロセスを改善すべき方向を提示できるようになったことは有意義である。また、レアメタルの回収率と回収コストがトレードオフとなるのは事実だが、レアメタルは価格変動が大きく、国際的な取引価格を睨みながら、損益分岐点を探すためにも用いることが出来る。

現時点では、徹底的な回収率の向上を目指すと、薬剤価格やプロセスの多重化により、コストが嵩むことは避けられなかった。ただし、酸抽出では装置の腐食などの問題があるものの、本モデルでは装置の長期的な維持管理コストについては考慮できていないため、その点を考慮していけば、コスト面におけるデメリットは軽減される可能性がある。また今回は残念ながら検討することが出来なかったが、抽出に用いるキレート薬剤を繰り返し利用するなどの対策により、コストを下げる余地はまだ残っていると考えられる。

またインジウムは、ベースメタルとは異なり、価格変動が激しいため、今後高騰する可能性がある。現に、インジウム価格は 2009 年半ばの 28,000 円/kg を底値とし、2011 年まで少しずつ上昇しており、現在では 55,000 円/kg となっている。過去には 113,000 円まで高騰したことがあり、インジウムの需要が伸びれば採算が取れる見込みがあると思われる。また、現在超円高とよばれる円の高騰により、円でのインジウムの価格が低いため、為替が円安に進めばインジウムの価格も上がると考えられる。

表 5-3-4 コスト評価におけるシナリオ

シナリオ	
case1.	抽出 EDTA100mM (L/S=10、40分加熱)
case2.	抽出 EDTA100mM (L/S=20、40分加熱)
case3.	抽出 EDTA200mM (L/S=10、40分加熱)
case4.	抽出 EDTA100mM、リン酸 100mM、クエン酸 36mM (L/S=100、5時間加熱)
case5.	前処理 リン酸 (L/S=5、2時間常温) +抽出 EDTA100mM (L/S=10、40分加熱)
case6.	前処理 リン酸 (L/S=5、2時間常温) +抽出 EDTA100mM (L/S=20、40分加熱)

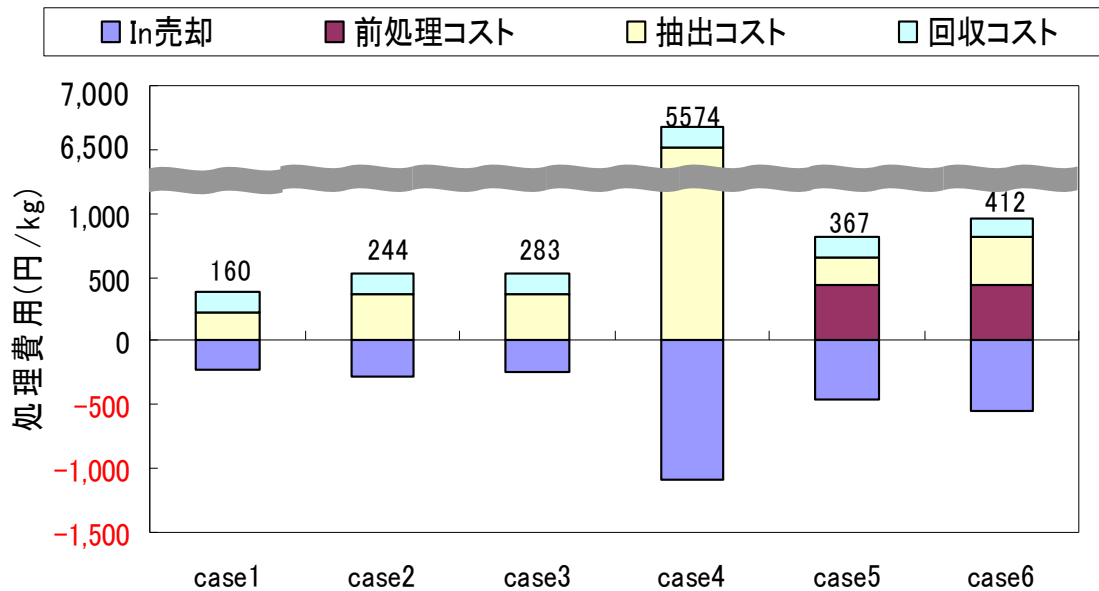


図 5-3-3 本研究実験プロセスの処理コスト

参考文献

- 1) 山下泰志：キレート洗浄-固相抽出法によるダストからの有価金属の回収 2010
- 2) 関西電力：http://www1.kepco.co.jp/yakkan/high_3.html
- 3) 大阪市水道局 <http://www.city.osaka.lg.jp/suido/page/0000015747.html>
- 4) 株式会社カトウケミカル <http://kato-chemical.com/citricacid.aspx>
- 5) 福島県水道公社 <http://www.fspc.or.jp/nyusatsu/nkekka-buppin.html>
- 6) GLサイエンス 試料前処理 固相抽出総合カタログ vol.5.1

第6章 まとめ

廃棄物洗浄に適したキレート洗浄法の開発では、生分解性キレートを主成分とした洗浄液によりモデル飛灰中の希土類元素と一部の遷移元素をほぼ100%回収できることを明らかにした。また、キレート溶液中のレアメタルを回収するために、超分子型新規固相抽出剤18種を開発し、EDTA存在下でも希土類元素と遷移元素90%以上を回収する技術を確立した。

廃棄物の実試料に対しては、実験室レベルの検討で抽出率向上に関与する条件を明らかにし、廃ITOガラス、廃蛍光管等の実試料から主なレアメタル90%以上を回収するとともに、洗浄後の廃棄物に関してPb, Cd, Asの溶出量0.01ppm以下を達成した。「キレート洗浄-固相抽出連続処理」のスケールアップ実験では、廃棄物からのレアメタル回収率が良好であることを確認した。更に、実試料として非鉄精錬ダストを用いた検討でレアメタル回収率77%を達成するとともに、経済性の観点から全体コストを比較する計算モデルを構築した。

研究発表

[1] 論文発表

- 1) 長谷川 浩, 宝石サンゴの炭酸塩骨格中における微量成分, *海洋化学研究*, **22**, 7-12, 2009.4.
- 2) T. Maki, S. Susuki, F. Kobayashi, M. Kakikawa, M. Yamada, T. Higashi, A. Matsui, C. Hong, Y. Tobo, H. Hasegawa, K. Ueda, Y. Iwasaka, Phylogenetic diversity and vertical distribution of a halobacterial community in the atmosphere of an Asian dust (KOSA) arrival region, Suzu City, *J. Ecotechnol. Res.*, **14**, 255-259, 2009.7.
- 3) W. Hirota, T. Maki, K. Kakimoto, H. Hasegawa, K. Ueda, Seasonal changes in DMAA-degradation activities in Lake Kahokugata, *J. Ecotechnol. Res.*, **14**, 223-226, 2009.7.
- 4) K. Kitahara, H. Hasegawa, M. Mae, H. Tada, M. A. Rahman, T. Maki, K. Ueda, Influence of eutrophication on arsenic speciation in lake waters, *J. Ecotechnol. Res.*, **14**, 251-254, 2009.7.
- 5) K. Saitou, H. Hasegawa, M. Kobayashi, C. Okumura, M. A. Rahman, K. Ueda, Influence of biodegradable chelators on iron mobility in the medium of radish sprouts, *J. Ecotechnol. Res.*, **14**, 247-250, 2009.7.
- 6) Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Urinary excretion rates of natural estrogens and androgens from humans, and their occurrence and fate on the environment: a review, *Sci. Total Environ.*, **407**, 4975-4985, 2009.9
- 7) T. Maki, W. Hirota, K. Ueda, H. Hasegawa, M. Azizur Rahman, Seasonal dynamics of biodegradation activities for dimethylarsinic acid (DMA) in Lake Kahokugata, *Chemosphere*, **77**, 36-42, 2009.9.
- 8) M. Azizur Rahman, H. Hasegawa, K. Kadohashi, T. Maki, K. Ueda, Hydroxyiminodisuccinic acid (HIDS): A novel biodegradable chelating ligand for the increase of iron bioavailability and arsenic phytoextraction, *Chemosphere*, **77**, 207-213, 2009.9.
- 9) 川崎太也, 伊藤裕一, 小林克人, 水谷聡, 貫上佳則, 道路粉塵と道路排水に含まれる多環芳香族炭化水素類およびニトロアレーンの分布と近隣河川への排出特性, *環境工学研究論文集*, **46**, 337-343, 2009.11
- 10) 橋本健, 劉則華, 奥村洋一, 水谷聡, 貫上佳則, GC/MS を用いた天然エストロゲン抱合体の分析における脱抱合処理条件, *環境工学研究論文集*, **46**, 329-336, 2009.11
- 11) I. M. M. Rahman, S. Barua, M. Nazimuddin, Z. A. Begum, M. A. Rahman, H. Hasegawa,

- Physicochemical properties of *Moringa oleifera* Lam. seed oil of the indigenous-cultivar of Bangladesh, *Journal of Food Lipids*, **16**, 540-553, 2009.11.
- 12) K. N. Das, M. Habibullah, I. M. M. Rahman, H. Hasegawa, M. A. Uddin, K. Saifuddin, Thermodynamic properties of the binary mixture of hexane-1-ol with m-xylene at T = (303.15, 313.15, and 323.15) K., *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 3300-3302, 2009.12.
 - 13) H. Hasegawa, M. A. Rahman, K. Kitahara, M. Mae, H. Tada, T. Maki, K. Ueda, Seasonal changes of arsenic speciation in lake waters in relation to the eutrophication, *Sci. Total Environ.*, **408**, 1684-1690, 2010.1.
 - 14) Z. Liu, T. Hashimoto, Y. Okumura, Y. Kanjo, S. Mizutani, Simultaneous analysis of natural free estrogens and their conjugates in wastewater by GC/MS, *Clean-soil, air, water*, **38**(2), 181-188, 2010.2
 - 15) H. Hasegawa, I. M. M. Rahman, S. Kinoshita, T. Maki, K. Ueda, Non-destructive separation of metal ions from wastewater containing excess aminopolycarboxylate chelant in solution with an ion-selective immobilized macrocyclic material, *Chemosphere*, **79**, 193-198, 2010.3.
 - 16) Abdurishit Mukedes, 貫上佳則, 水谷聡, 重金属のフミン酸への吸着特性, 環境技術, **39**, 222-228, 2010.4
 - 17) H. Hasegawa, M. A. Rahman, K. Saitou, M. K. Ueda, Effect of biodegradable chelating ligand on iron bioavailability and radish growth (*Raphanus sativus* L.), *Journal of Plant Nutrition*, **33**, 933-942, 2010.4.
 - 18) H. Hasegawa, I. M. M. Rahman, S. Kinoshita, T. Maki, K. Ueda, Non-destructive separation of metal ions from wastewater containing excess aminopolycarboxylate chelant in solution with an ion-selective immobilized macrocyclic material, *Chemosphere*, **79**, 193-198 (2010)
 - 19) H. Hasegawa, M.A. Rahman, K. Saitou, K. Ueda, Effect of biodegradable chelating ligand on iron bioavailability and radish growth (*Raphanus sativus* L.), *Journal of Plant Nutrition*, **33**, 933-942 (2010)
 - 20) 長谷川 浩, 岩崎 望, 鈴木 淳, 牧 輝弥, 早川慎二郎, 蛍光X線分析法による宝石サンゴの炭酸塩骨格中における微量成分の分布と測定, *分析化学*, **59**, 521-530 (2010)
 - 21) 水谷聡, 角谷和志, 貫上佳則, pH の異なる条件下での水銀化合物の土壌への収着挙動, *環境工学研究論文集*, **47**, 267-272 (2010)
 - 22) Ze-hua Liu, Y. Kanjo and S. Mizutani, Deconjugation characteristics of natural estrogen conjugates by acid-catalyzed solvolysis and its application for wastewater samples, *J. Environ. Monit.*, 1594-1600, (2010)

- 23) Abdurishit Mukedes, 貫上佳則, 水谷聡, 重金属のフミン酸への吸着特性, *環境技術*, **39**, 222-228, (2010)
- 24) Z. Liu, T. Hashimoto, Y. Okumura, Y. Kanjo, S. Mizutani, Simultaneous analysis of natural free estrogens and their conjugates in wastewater by GC/MS, *Clean-soil, air, water*, **38(2)**, 181-188, (2010)
- 25) Z. Liu, Y. Kanjo and S. Mizutani, A review of phytoestrogens: their occurrence and fate in the environment, *Wat. Res.*, **44(2)**, 567-577, (2010)
- 26) Z. Liu, T. Hashimoto, Y. Okumura, Y. Kanjo, S. Mizutani, Simultaneous analysis of natural free estrogens and their conjugates in wastewater by GC/MS, *Clean-soil, air, water*, **38(2)**, 181-188, (2010)
- 27) T. Maki, S. Susuki, F. Kobayashi, M. Kakikawa, Y. Tobo, M. Yamada, T. Higashi, A. Matsui, C. Hong, H. Hasegawa, Y. Iwasaka, Phylogenetic analysis of atmospheric halotolerant bacterial communities at high altitude in an Asian dust (KOSA) arrival region, Suzu City, *Sci. Total Environ.*, **408**, 4556-4562 (2010)
- 28) 牧輝弥, 小林史尚, 柿川真紀子, 鈴木振二, 當房豊, 山田丸, 松木篤, 洪天祥, 長谷川浩, 岩坂泰信, 黄砂バイオエアロゾルに含まれる耐塩細菌群の種組成解析, *エアロゾル研究*, **25**, 35-42, (2010)
- 29) M. Habibullah, K. N. Das, I. M. M. Rahman, H. Hasegawa, M. A. Uddin, K. Saifuddin, Volumetric and viscometric behavior of the binary system: (hexan-1-ol + p-xylene), *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 5311-5313, (2010)
- 30) M. Habibullah, K. Das, I.M.M. Rahman, M.A. Uddin, K. Saifuddin, K. Iwakabe, H. Hasegawa, Erratum: Density and viscosity of the binary mixtures of hexan-1-ol with isomeric xylenes at T = (308.15 and 318.15) K and atmospheric pressure, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 5370-5374 (2010)
- 31) I. M. M. Rahman, M. M. Islam, M. M. Hossain, M. S. Hossain, Z. A. Begum, D. A. Chowdhury, M. K. Chakraborty, M. A. Rahman, M. Nazimuddin, H. Hasegawa, Stagnant surface water bodies (SSWBs) as an alternative water resource for the Chittagong metropolitan area of Bangladesh: physicochemical characterization in terms of water quality indices, *Environ. Monit. Assess.*, **173**, 669-684 (2011)
- 32) I.M.M. Rahman, Z. A. Begum, M. Nakano, Y. Furusho, T. Maki, H. Hasegawa, Selective Separation of Arsenic Species from Aqueous Solutions with Immobilized Macrocyclic Material Containing Solid Phase Extraction Columns, *Chemosphere*, **82**, 549-556 (2011)
- 33) H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, S. Kinoshita, T. Maki, Y. Furusho, Separation of dissolved iron from the aqueous system with excess ligand, *Chemosphere*, **82**, 1161-1167 (2011)
- 34) M. A. Rahman, H. Hasegawa, Aquatic arsenic: phytoremediation using floating macrophytes, *Chemosphere*, **83**, 633-646 (2011)
- 35) I. M. M. Rahman, M. A. Uddin, K. Iwakabe, A. B. Adhikhari, M. Majid, H. Hasegawa,

- Viscometric behavior of binary mixtures of butan-2-one with benzene at T = (303.15, 313.15, and 323.15) K., *J. Chem. Eng.*, **56**, 1718–1721 (2011)
- 36) I. M. M. Rahman, Y. Furusho, Z. A. Begum, N. Izatt, R. Bruening, A. Sabarudin, H. Hasegawa, Separation of lead from high matrix electroless nickel plating waste solution using an ion-selective immobilized macrocycle system, *Microchemical Journal*, **98**, 103–108 (2011)
- 37) T. Maki, W. Hirota, H. Motojima, H. Hasegawa, M. A. Rahman, Influence of aggregated particles on biodegradation activities for dimethylarsinic acid (DMA) in Lake Kahokugata, *Chemosphere*, **83**, 1486-1492 (2011)
- 38) H. Hasegawa, M. A. Rahman, K. Saitou, M. Kobayashi, C. Okumura, Influence of chelating ligands on bioavailability and mobility of iron in plant growth media and their effect on radish growth, *Environmental and Experimental Botany*, **71**, 345-351 (2011)
- 39) 水谷聡, 角谷和志, 貫上佳則, カラム試験による土壌の水銀イオン収着挙動の評価, *土木学会論文集G (環境)*, **67**, 267-272 (2011)
- 40) Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Removal of Natural Free Estrogens and their Conjugates in a Municipal Wastewater Treatment Plant, *Clean-soil, air, water*, **39**, 128-135 (2011)
- 41) M. A. Rahman, M. M. Rahman, K. Kadohashi, T. Maki, H. Hasegawa, Effect of external iron and arsenic species on chelant-enhanced iron bioavailability and arsenic uptake in rice (*Oryza sativa* L.), *Chemosphere*, **84**, 439-445 (2011)
- 42) M. A. Rahman, K. Kadohashi, T. Maki, H. Hasegawa, Transport of DMAA and MMAA into rice (*Oryza sativa* L.) roots, *Environmental and Experimental Botany*, **72**, 41-46 (2011)
- 43) M. Habibullah, I.M.M. Rahman, M. A. Uddin, K. Iwakabe, A. Azam, H. Hasegawa, Densities and viscosities of the binary mixtures of phenylmethanol with 2–butanone, *J. Chem. Eng.*, **56**, 3323-3327 (2011)
- 44) T. Maki, A. Ishikawa, F. Kobayashi, M. Kakikawa, K. Aoki, T. Matsunaga, H. Hasegawa, Y. Iwasaka, Effects of Asian dust (KOSA) deposition event on bacterial and microalgal communities in the Pacific Ocean. *Asian J. Atmos. Environ.*, **5**, 157-163 (2011)
- 45) H. Hasegawa, I. M. M. Rahman, M. Nakano, Z. A. Begum, Y. Egawa, T. Maki, Y. Furusho, S. Mizutani, Recovery of toxic metal ions from washing effluent containing excess aminopolycarboxylate chelant in solution, *Wat. Res.*, **45**, 4844–4854 (2011)
- 46) M. A. Rahman, H. Hasegawa, High levels of inorganic arsenic in rice in areas where arsenic-contaminated water is used for irrigation and cooking, *Sci. Total Environ.*, **409**, 4645-4655 (2011)
- 47) I. M. M. Rahman, Y. Furusho, Z. A. Begum¹, A. Sabarudin, S. Motomizu, T. Maki, H. Hasegawa, Selective separation of some ecotoxic transition metal ions from aqueous solutions using immobilized macrocyclic material containing solid phase extraction system, *Cent. Eur. J. Chem.*, **9**, 1019-1026 (2011)

- 48) 牧 輝弥, 青木 一真, 小林 史尚, 柿川 真紀子, 松木 篤, 木野 恵太, 長谷川 浩, 岩坂 泰信, 立山積雪層に保存される黄砂バイオエアロゾルの集積培養と系統分類学的解析, *エアロゾル研究*, **26**, 332-340 (2011)
- 49) M. A. Rahman, H. Hasegawa, Arsenic in freshwater systems: Influence of eutrophication on occurrence, distribution, speciation, and bioaccumulation, *Applied Geochemistry*, **27**, 304-314 (2012)
- 50) M. A. Rahman, M. M. Rahman, H. Hasegawa, Arsenic-induced straighthead: an impending threat to sustainable rice production in South and South-East Asia!, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **88**, 311-315 (2012)
- 51) H. Hasegawa, M. A. Rahman, N. T. Luan, T. Maki, N. Iwasaki, Trace elements in *Corallium* spp. as indicators for origin and habitat, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **414-415**, 1-5 (2012)
- 52) M. M. Rahman, M. A. Rahman, T. Maki, H. Hasegawa, Phytotoxicity of arsenate and salinity on early seedling growth of rice (*Oryza sativa* L.): A threat to sustainable rice cultivation in South and South-East Asia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **88**, 695-702, (2012)
- 53) Zinnat A. Begum, I. M.M. Rahman, Y. Tate, H. Sawai, T. Maki, H. Hasegawa, Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable, aminopolycarboxylate chelants, *Chemosphere*, **87**, 1161-1170 (2012)

[2] 学会発表

- 1) 小林学, 長谷川浩, 斉藤圭太, 牧輝弥, 上田一正. 生分解性キレート剤を用いた土壤中重金属除去におけるスペシエーションの影響. 第 70 回日本分析化学討論会, 和歌山大, 2009 年 5 月.
- 2) 中原歩夢, 長谷川浩, 浅川壮太郎, 牧輝弥, 西内巧, 浅野智哉, 上田一正. MALDI-TOFMS を用いた鉄制限状態における植物プランクトン膜タンパク質の分離分析. 第 70 回日本分析化学討論会, 和歌山大, 2009 年 5 月.
- 3) 上田佳織, 廣田和香奈, 長谷川浩, 牧輝弥. 水圏中における有機ヒ素無機化プロセスの生化学的分析. 第 70 回日本分析化学討論会, 和歌山大, 2009 年 5 月.
- 4) 鈴木振二, 牧輝弥, 島田孝, 小林史尚, 柿川真紀子, 山田丸, 東朋美, 長谷川浩, 岩坂泰信. タクラマカン砂漠における大気エアロゾルと挙動をともにする細菌群の PCR-DGGE 解析. 第 70 回日本分析化学討論会, 和歌山大, 2009 年 5 月.
- 5) S. Mizutani, Y. Kanjo, M. Sakai, O. Yamamoto: Estimation of the amounts of general solid wastes from daily life and business activities in Osaka City, Proceedings of the First Forum on Studies of the Environmental & Public Health Issues in Asian Mega-cities (EPAM2009),

- Osaka, 205-212, 2009.8.
- 6) Y. Kanjo, S. Uramoto, S. Mizutani, A. Ohshima, H. Masuda: Remediation of groundwater contaminated with heavy metals and volatile organochlorinated compounds by permeable reactive barrier, Proceedings of the First Forum on Studies of the Environmental & Public Health Issues in Asian Mega-cities (EPAM2009), Osaka, 159-166, 2009.8.
 - 7) I. M. M. Rahman, M. A. Rahman, Z. A. Begum, M. Kobayashi, M. Nakano, T. Maki, H. Hasegawa: Dietary Intake of Total Arsenic from Vegetables Irrigated with Contaminated Water in Bangladesh., HOPE meeting 2009, Hakone, Japan, 2009.9.
 - 8) 小林学, 江川侑志, 中野正義, 牧輝弥, 長谷川浩. 重金属汚染土壌の酸抽出画分に対するキレート洗浄の効果. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学, 2009 年 9 月.
 - 9) 中野正義, 小林学, 岩佐朋紀, 江川侑志, 牧輝弥, 長谷川浩. 過剰な有機配位子存在下における重金属の固相抽出. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学, 2009 年 9 月.
 - 10) 門端孝太, 岩佐朋紀, 早川直希, 江川侑志, 中原歩夢, 佐藤ゆり, 牧輝弥, 長谷川浩. 海洋植物プランクトンの培養におけるキレート鉄化合物の溶存化学種と生物可用性. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学, 2009 年 9 月.
 - 11) 中原歩夢, 長谷川浩, 佐藤ゆり, 門端孝太, 牧輝弥, 浅野智哉, 西内巧. 蛍光検出/HPLC 及び MALDI-TOFMS を用いた植物プランクトン膜タンパク質の解析. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学, 2009 年 9 月.
 - 12) 板谷裕輝, 釜田秀樹, 北原清志, 牧輝弥, 長谷川浩. 湖水中有機ヒ素に対する新規凝集剤の開発. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学, 2009 年 9 月.
 - 13) 佐藤ゆり, 長谷川浩, 亀谷栄聡, 中原歩夢, 牧輝弥, 鈴木淳, 岩崎望. 宝石サンゴの骨格中の色彩と含有微量成分の関係について. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学, 2009 年 9 月.
 - 14) 牧輝弥, 鈴木振二, 青木一真, 小林史尚, 柿川真紀子, 小林真理子, 長谷川浩, 岩坂泰信. 立山積雪断面に含まれる黄砂バイオエアロゾルの核酸塩基配列を用いた細菌種組成の解析. 日本分析化学会第 58 年会, 北海道大学, 2009 年 9 月.
 - 15) 水谷聡, 堀部孝仁, 貫上佳則, 中山裕文, 島岡隆行, 灰洗浄処理を題材とした最終処分場の維持管理期間とライフサイクルコストの検討, 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 名古屋, 2009 年 9 月.
 - 16) ムケディス・アブドリシティ, 貫上佳則, 水谷聡, 一般廃棄物処分場内での重金属の有機物への吸着について, 第 9 回環境技術学会研究発表大会, 大阪, 2009 年 9 月.
 - 17) 角谷和志, 水谷聡, 貫上佳則, 水銀化合物の土壌への吸着特性, 第 9 回環境技術学

- 会研究発表大会，大阪，2009年9月。
- 18) 角谷和志，水谷聡，貫上佳則，水銀化合物の溶解度の pH 依存性と土壌への吸着特性，第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会，名古屋，2009年9月。
 - 19) 澤部咲余，中山裕文，島岡隆行，水谷聡，廃棄物フローとストックに着目した一般廃棄物最終処分事業の環境会計に関する研究，第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会，名古屋，2009年9月。
 - 20) 西堀智子，久保田朋子，水谷聡，大正川における和亀保護を目的とした清掃活動の実例，第 9 回環境技術学会研究発表大会，大阪，2009年9月。
 - 21) 水谷聡，貫上佳則，都市ごみ溶融スラグ中の Pb 含有量の変動について，第 9 回環境技術学会研究発表大会，大阪，2009年9月。
 - 22) M. Kobayashi, Y. Egawa, M. Nakano, T. Maki, H. Hasegawa: Effect of chelating ligands on washing process for metal polluted soils., 16th Asian Symposium on Ecotechnology, Dalian, China, 2009.10.
 - 23) A. Nakahara, H. Hasegawa, Y. Sato, K. Kadohashi, T. Maki, T. Asano, T. Nishiuchi: Analysis of phytoplankton membrane protein using fluorescence detection/HPLC and MALDI-TOFMS, 16th Asian Symposium on Ecotechnology, Dalian, China, 2009.10.
 - 24) 小林学，江川侑志，中野正義，牧輝弥，長谷川浩。生分解性キレート剤を用いた重金属汚染土壌の酸抽出画分に対する洗浄効果。平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会，北陸先端科学技術大学，2009年11月。
 - 25) 中野正義，小林学，岩佐朋紀，江川侑志，牧輝弥，長谷川浩。有機配位子共存下における重金属の固相抽出挙動。平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会，北陸先端科学技術大学，2009年11月。
 - 26) 門端孝太，岩佐朋紀，早川直希，江川侑志，中原歩夢，佐藤ゆり，牧輝弥，長谷川浩。海洋植物プランクトンの生長における有機鉄錯体の溶存化学種と生物可用性。平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会，北陸先端科学技術大学，2009年11月。
 - 27) 中原歩夢，長谷川浩，佐藤ゆり，門端孝太，牧輝弥，浅野智哉，西内巧。蛍光誘導体化/HPLC 法及び MALDI-TOFMS を用いた植物プランクトン膜タンパク質の解析。平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会，北陸先端科学技術大学，2009年11月。
 - 28) 板谷裕輝，釜田秀樹，牧輝弥，長谷川浩。自然水中のヒ素に対する新規凝集剤の開発。平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会，北陸先端科学技術大学，2009年11月。
 - 29) 佐藤ゆり，長谷川浩，亀谷栄聡，中原歩夢，牧輝弥，鈴木淳，岩崎望。宝石サンゴの骨格中色彩と含有微量元素。平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会，北陸先端

- 科学技術大学, 2009 年 11 月.
- 30) 岩佐朋紀, 門端孝太, 中野正義, 牧輝弥, 長谷川浩. 海水中の微量鉄の分離分析と海洋植物プランクトン培養モデルへの適用. 平成 21 年度北陸地区講演会と研究発表会, 北陸先端科学技術大学, 2009 年 11 月.
 - 31) 水谷聡, 貫上佳則, 自治体における都市ごみ溶融スラッグの検査頻度, 第 31 回全国都市清掃研究・事例発表会, 松山, 2010 年 1 月.
 - 32) 江川侑志, 藤田真生, 中野正義, 小林学, 牧輝弥, 長谷川浩, キレート剤を用いた焼却飛灰および溶融飛灰からのレアメタル抽出, 第 71 回日本分析化学討論会, 島根大, 2010 年 5 月.
 - 33) 水谷聡, 山下泰志, 貫上佳則, 長谷川浩, キレート洗浄-固相抽出法による飛灰からの Pb と Cd の回収, 環境衛生工学研究, **24**, 3, 2010 年 7 月
 - 34) 長谷川浩, 江川侑志, 中野正義, 梅原整裕, 牧輝弥, 水谷聡, 廃棄物中に含まれるレアメタルの化学的回収技術の検討, 日本分析化学会第 59 年会, 東北大学, 2011 年 9 月.
 - 35) 中野正義, 梅原整裕, 江川侑志, 小林学, 牧輝弥, 古庄義明, 長谷川浩, 高選択性樹脂による土壤汚染金属の固相抽出: 有機配位子共存下における抽出挙動, 日本分析化学会第 59 年会, 東北大学, 2011 年 9 月.
 - 36) 門端孝太, Rahman Md. Azizur, 高杉惟, 楯洋亮, 牧輝弥, 長谷川浩, イネ(*Oryza sativa* L.)の生長において生分解性キレート配位子鉄がもたらす bioavailability の向上, 日本分析化学会第 59 年会, 東北大学, 2011 年 9 月.
 - 37) 牧輝弥, 小林史尚, 諸澤真治, 柿川真紀子, 長谷川浩, 岩坂泰信. 航空機サンプリングにおいて捕集した大気微生物の核酸塩基配列の解析とその総観規模的移送の評価, 日本分析化学会第 59 年会, 東北大学, 2011 年 9 月.
 - 38) 水谷聡, 貫上佳則, 鍋島美奈子, 佐久間康富: 環境教育を目指した下水処理施設の汚濁負荷除去能力の評価と可視化, 環境技術学会 第 10 回研究発表大会 予稿集, 60-61, 京都, 2010 年 9 月
 - 39) 角谷和志, 水谷聡, 貫上佳則, 土壤中のフミン酸への水銀の吸着挙動, 環境技術学会 第 10 回研究発表大会 予稿集, 京都, 2010 年 9 月
 - 40) 貫上佳則, 瀬能与未, 裏本聡, 水谷聡: 鉄粉を用いた透水性反応層による汚染地下水中の VOC 除去効果, 環境技術学会 第 10 回研究発表大会 予稿集, 80-81, 京都, 2010 年 9 月
 - 41) 長谷川浩, 江川侑志, 牧輝弥, 水谷聡, 焼却飛灰中に含まれるレアメタル元素のキレート抽出に関する基礎検討, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 金沢, 2010 年 11 月
 - 42) 水谷聡, 中田智美, 貫上佳則, 長谷川浩, 酸抽出-固相吸着法による使用済み液晶パネルからのインジウムの回収, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 金沢,

2010年11月

- 43) 角谷和志, 水谷聡, 貫上佳則, 水銀の土壌への吸着における pH の役割, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 金沢, 2010 年 11 月
- 44) Y. Sato, S. Qistin, M. M. Rahman, T. Maki, H. Hasegawa, Analysis of outer membrane protein in marine phytoplankton under the iron-limited condition, 17th Asian Symposium on Ecotechnology, Toyama, Japan, 2010 年 11 月.
- 45) K. Kadohashi, M. A. Rahman, Y. Takasugi, Y. Tate, T. Maki, H. Hasegawa, Effect of biodegradable chelating ligands on iron bioavailability of hydroponically grown rice seedling (*Oryza sativa*. L), 17th Asian Symposium on Ecotechnology, Toyama, Japan, 2010 年 11 月.
- 46) 江川侑志, 藤田真生, 中野正義, 小林学, 牧輝弥, 長谷川浩, キレート剤を用いた廃棄物からのレアメタル抽出, 平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 47) 中野正義, 梅原整裕, 江川侑志, 小林学, 牧輝弥, 古庄義明, 長谷川浩, 高選択性樹脂を用いた土壌汚染金属の固相抽出: 有機配位子共存下における抽出挙動, 平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 48) 釜田秀樹, 板谷裕輝, 牧輝弥, 長谷川浩, 自然水中における全ヒ素の分析法の検討, 平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 49) 佐藤ゆり, Qistin Shaari, Rahman Md. Mamunur, 牧輝弥, 長谷川浩, 鉄制限下における植物プランクトンの外膜タンパク質の分離分析, 平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 50) 高杉惟, 楯洋亮, 門端孝太, 岩佐朋紀, 奥村真子, 牧輝弥, 長谷川浩, *Botryococcus* の成長および炭化水素生産に関与する鉄および栄養塩の影響, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 51) 板谷裕輝, 釜田秀樹, 牧輝弥, 長谷川浩, 環境水中における自然由来有害金属に対する新規凝集剤の開発, 平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 52) 門端孝太, Rahman Md. Azizur, 高杉惟, 楯洋亮, 牧輝弥, 長谷川浩, イネ(*Oryza sativa* L.)の生長において鉄の bioavailability の向上にもたらす生分解性キレート配位子の影響, 平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 53) H. Hasegawa, Y. Egawa, I.M.M. Rahman, Z. A. Begum, T. Maki, S. Mizutani, Chemical Washing Using Biodegradable Chelating Agents for Separation of Valuable Metals from Solid Waste Materials, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010 年 12 月.

- 54) T. Maki, F. Kobayashi, M. Kakikawa, M. Kobayashi, H. Hasegawa, Y. Iwasaka, Phylogenetic analysis of the atmospheric halotolerant bacterial communities at an Asian dust (KOSA) arrival region and a source region, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010 年 12 月.
- 55) M.A. Rahman, K. Kadohashi, T. Maki, H. Hasegawa, Studies on the use of biodegradable chelating ligands for iron and arsenic bioavailability, The 11th European Meeting on Environmental Chemistry, Portoroz, Slovenia, 2010 年 12 月.
- 56) I.M.M. Rahman, Z.A. Begum, M. Nakano, H. Kamada, Y. Furusho, S. Mizutani, T. Maki, H. Hasegawa, Silica-gel-bonded macrocycle system as solid phase extraction adsorbent for the separation of arsenic species (As^{3+}/As^{5+}) in natural waters, The 11th European Meeting on Environmental Chemistry, Portoroz, Slovenia, 2010 年 12 月.
- 57) K. Kadotani, S. Mizutani, Y. Kanjo, Sorption behavior of mercury compounds on soils under different pH condition, The 2nd Forum on Studies of the Environmental and Public Health Issues in the Asian Mega-cities (EPAM 2010), Seoul, 2010 年 12 月.
- 58) S. Mizutani, Y. Kanjo, H. Hasegawa, Recovery of indium from waste-LCD by chemical extraction method, Proceedings of the 26th international conference on solid waste technology and management (ICSW2011), Philadelphia, 2011 年 3 月
- 59) I. M. M. Rahman, Z. A. Begum, Y. Furusho, A. Sabarudin, S. Motomizu, T. Maki, H. Hasegawa, Simultaneous Separation of Some Important Transition Metal Ions from Aqueous Solutions Using a Silica-Gel-Bonded Macrocycle System, ICAS2011, Kyoto, 2011 年 5 月.
- 60) Y. Furusho, S. Usui, T. Miyabayashi, T. Kitade, M. Honda, I. M. M. Rahman, H. Hasegawa, Advanced Applications of Solid Phase Extraction with Highly Selective Resin for Inorganic Analysis, ICAS2011, Kyoto, 2011 年 5 月.
- 61) 澤井 光, 江川 侑志, 村瀬 龍太, 牧 輝弥, 水谷 聡, 長谷川 浩, 非鉄精錬ダスト中インジウムの化学的抽出法に関する基礎検討, 第 30 回分析化学中部夏期セミナー, 三重大学, 2011 年 8 月.
- 62) 江川侑志, 澤井 光, 牧 輝弥, 長谷川 浩, 水谷 聡, キレート洗浄を利用した廃 ITO ガラスからのインジウム抽出, 環境技術学会第 11 回研究発表大会, 大阪工業大, 2011 年 9 月.
- 63) 野中将治, 阪井幸太, 水谷聡, 貫上佳則, 長谷川浩, 酸, キレート抽出と水洗浄の組み合わせによるダスト類からの有価金属の回収, 環境技術学会第 11 回研究発表大会, 大阪工業大, 2011 年 9 月.
- 64) 辻貴史, 貫上佳則, 水谷聡, 下水処理施設と都市ごみ清掃工場との連携によるバイ

- オマスイエネルギー創出量の評価, 環境技術学会第 11 回研究発表大会, 大阪工業大, 2011 年 9 月.
- 65) 森正幸, 水谷聡, 貫上佳則, 鍋島美奈子, 佐久間康富, 淀川流域の 24 自治体における水賦存量の試算, 環境技術学会第 11 回研究発表大会, 大阪工業大, 2011 年 9 月.
- 66) 町井草太, 牧輝弥, 小林史尚, 柿川真紀子, 山田丸, 松谷俊秀, 山口佳織, 長谷川造, 岩坂泰信, 16S rDNA を標的とした PCR-DGGE 解析に基づく黄砂バイオエアロゾルの細菌群集構造の経時変化, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学, 2011 年 9 月.
- 67) 松永智樹, 牧輝弥, 石川輝, 青木一真, 小林史尚, 齋藤佑樹, 長谷川造, 岩坂泰信, 外洋船上実験を用いた黄砂鉱物粒子が及ぼす海洋微生物生態系への影響の分析化学的解明, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学, 2011 年 9 月.
- 68) 江川侑志, 澤井光, 村瀬龍太, 牧輝弥, 水谷聡, 長谷川造, 水溶性キレート錯体形成を利用した廃棄物中レアメタルの抽出分離, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学, 2011 年 9 月.
- 69) 澤井光, 江川侑志, 村瀬龍太, 牧輝弥, 水谷聡, 長谷川造, 非鉄精錬ダストに含まれるレアメタルの化学的抽出法の開発, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学, 2011 年 9 月.
- 70) 楯洋亮, 高杉惟, 武田浩幸, 中川晃一, 牧輝弥, 長谷川造, 鉄化学種の生物可用性に及ぼす腐植酸の影響, 日本分析化学会第 60 年会, 名古屋大学, 2011 年 9 月.
- 71) 江川侑志, 村瀬龍太, 澤井光, 牧輝弥, 水谷聡, 長谷川造, キレート剤による廃 ITO ガラスからのインジウム抽出, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学, 2011 年 11 月.
- 72) 釜田秀樹, 池田絵里, 李貞恩, 牧輝弥, 長谷川造, 湖底のコンクリート表面におけるヒ素の挙動, 平成 22 年度北陸地区講演会と研究発表会, 富山大学, 2010 年 11 月.
- 73) 高杉惟, 奥村真子, 楯洋亮, 牧輝弥, 長谷川造, 微細藻類 *Botryococcus braunii* からのバイオ燃料前駆体の回収量の向上, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学, 2011 年 11 月.
- 74) 梅原整裕, 河二大和, 牧輝弥, 古庄義明, 長谷川造, 超分子型固相抽出剤を用いたレアメタル回収技術の開発, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学, 2011 年 11 月.
- 75) 河二大和, 梅原整裕, 江川侑志, 牧輝弥, 長谷川造, 水溶性キレート錯体形成を利用した焼却汚泥中のリン回収, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学, 2011 年 11 月.

- 76) 澤井光, 村瀬龍太, 江川侑志, 牧輝弥, 水谷聡, 長谷川浩, キレート剤を用いた非鉄金属ダスト中レアメタルの化学的抽出に関する検討, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学, 2011 年 11 月.
- 77) 楯洋亮, 奥村真子, 高杉惟, 武田浩幸, 中川晃一, 牧輝弥, 長谷川浩, フライアッシュ固化物から溶出する微量鉄化学種の藻類に対する成長促進効果, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学, 2011 年 11 月.
- 78) 齋藤佑樹, 松永智樹, 牧輝弥, 石川輝, 青木一真, 小林史尚, 長谷川浩, 岩坂泰信, 外洋船上実験を用いた黄砂鉱物粒子が及ぼす海洋微生物生態系への動態, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学, 2011 年 11 月.
- 79) 山岡文洋, 水谷聡, 貫上佳則, 酸抽出-固相吸着法による廃液晶パネルからインジウムの抽出と回収, 第 48 回環境工学研究フォーラム, 大同大学, 2011 年 11 月.
- 80) 水谷聡, 角谷和志, 貫上佳則, 高岡昌輝, カラム試験による土壌の水銀収着挙動の評価, 第 48 回環境工学研究フォーラム, 大同大学, 2011 年 11 月.
- 81) 江川侑志, 村瀬龍太, 澤井光, 牧輝弥, 水谷聡, 長谷川 浩, マイクロ波照射を適用したキレート抽出による廃 ITO ガラス中のインジウム回収, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 東洋大学, 2011 年 11 月.
- 82) 高杉惟, 奥村真子, 楯洋亮, 牧輝弥, 瀧本昭, 長谷川浩, 排水成分からバイオ燃料前駆体を生産する *Botryococcus braunii* に対する高分子凝集剤及び鉄の凝集効果, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 東洋大学, 2011 年 11 月.
- 83) 水谷聡, 角谷和志, 貫上佳則, 高岡昌輝, 都市ごみ焼却飛灰中の水銀の pH 依存性溶出挙動, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 東洋大学, 2011 年 11 月.
- 84) 辻貴行, 水谷聡, 貫上佳則, 都市ごみの焼却飛灰・熔融飛灰の薬剤処理に伴う二硫化炭素の発生特性, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 東洋大学, 2011 年 11 月.
- 85) 宗村邦嗣, 田野崎隆雄, 木村健一, 水谷聡, 貫上佳則, 災害廃棄物処理における放射能の現地簡易測定, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 東洋大学, 2011 年 11 月.

[3] その他

- 1) 長谷川 浩, 岩崎 望, 宝石サンゴの炭酸塩骨格中における色の由来について, in バイオミネラリゼーションと石灰化, 月刊地球, 海洋出版, **31**, 625-632, 2009.11
- 2) M. A. Rahman, H. Hasegawa, I. M. M. Rahman, M. M. Rahman, Dietary Intake of Potentially Toxic Elements from Vegetables, in Fruit and Vegetable Consumption and

- Health, A. Papareschi and H. Eppolito, Editors, Nova Science Publishers: NY., pp. 129-138, 2009.11.
- 3) 長谷川 浩, 宝石サンゴの国際取引と資源管理について, *Ship & Ocean Newsletter*, **224**, pp. 4-5, 2009.12.
 - 4) 長谷川 浩, 岩崎 望, 宝石サンゴ資源の指標としての微量元素の利用, *海洋と生物*, 生物研究社, **32**, 50-55, 2010.2
 - 5) H. Hasegawa, M. Yamada, Chemical analyses of carbonate skeletons in precious corals. in *Biohistory of precious corals: Scientific, cultural and historical perspectives*, N. Iwasaki ed., Tokai University Press, pp. 43-60 (2010)
 - 6) I.M.M. Rahman, M.M. Hossain, Z.A. Begum, M.A. Rahman, H. Hasegawa, Eco-environmental consequences associated with chelant-assisted phytoremediation of metal-contaminated soil, in *Handbook of Phytoremediation*, I. A. Golubev ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 709–722 (2011)
 - 7) M.A. Rahman, M.M. Rahman, I.M.M. Rahman, H. Hasegawa, Arsenic in the environment: phytoremediation using aquatic macrophytes, in *Handbook of Phytoremediation*, I. A. Golubev ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 573–589, (2011)
 - 8) H. Hasegawa, M.A. Rahman, I.M.M. Rahman, Eutrophication and arsenic speciation in lake waters, In *Eutrophication: Ecological Effects, Sources, Prevention and Reversal*, : C. D. Webber ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 187–195, 2010.
 - 9) 古庄義明, 長谷川 浩, 高選択性樹脂を用いる固相抽出法による元素分析, *ぶんせき*, pp. 34-40 (2011)
 - 10) M. A. Rahman, I. M. M. Rahman, H. Hasegawa, Cooking: Effects on Dietary Exposure to Arsenic from Rice and Vegetables. in *Encyclopedia of Environmental Health*, J.O. Nriagu ed., Burlington: Elsevier, volume 1, 828–833 (2011)
 - 11) I.M.M. Rahman, M.M. Hossain, Z.A. Begum, M.A. Rahman and H. Hasegawa, Eco-environmental consequences associated with chelant-assisted phytoremediation of metal-contaminated soil, In: I. A. Golubev (Ed.). *Handbook of Phytoremediation*, Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 709–722 (2011)
 - 12) M.A. Rahman, M.M. Rahman, I.M.M. Rahman and H. Hasegawa, Arsenic in the environment: phytoremediation using aquatic macrophytes, In: I. A. Golubev (Ed.). *Handbook of Phytoremediation*, Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 573–589 (2011)
 - 13) 岩崎 望, 長谷川 浩, 宝石珊瑚、*ジェモロジー*、**490**、p. 6-11, 2011.07.

- 14) 長谷川 浩, 宝石サンゴの国際取引と資源管理について、人と海洋の共生をめざして、海洋政策研究財団、p. 153-154 (2011)
- 15) Water Stress, I.M.M. Rahman and H. Hasegawa, (Eds.). InTech, Croatia, pp. 300, ISBN 978-953-307-963-9 (2012)

知的所有権の取得状況

[1] 特許

- 1) 長谷川 浩, 小林 学, 中野正義, “金属含有廃棄物の化学的リサイクル技術”, 特願 2009-049287.
- 2) 長谷川 浩, 高田直人 “鋳物廃砂の無害化及び再利用方法”特願 2011-75842 (2011.3.30)