

研究課題名 = 超臨界二酸化炭素抽出法による固体廃棄物中の重金属類の除去技術

研究期間 (西暦) = 2001-2004

代表研究者名 = 後藤元信 (熊本大学)

共同研究者名 = 佐々木 満 (熊本大学) 児玉昭雄 (熊本大学 (H14.12.1 より金沢大学)) 廣瀬 勉 (熊本大学)

研究目的 = 本研究は環境低負荷の超臨界二酸化炭素を溶媒としてキレート剤を用いることにより、固体廃棄物中に存在する重金属類を効率的に除去し、回収するシステムを構築することを目的とする。超臨界二酸化炭素に重金属類は一般に溶解しないが、錯体を形成させるためにキレート剤を導入することで、重金属類の効率的な抽出が可能となる。本プロセスでは有機溶媒を用いないため、環境への2次汚染を防ぐことができるグリーンケミストリー技術である。また、超臨界流体は優れた物質輸送特性を有している為、固体廃棄物中の細孔に容易に浸透し、効率的に重金属類を回収することができる。対象物質として、昨年度は、焼却飛灰および銅・クロム・砒素を含有するCCA防腐処理廃材を用いて、各種重金属類が効率的に抽出されることを明らかにした。本年度は、廃触媒からの金属類の分離回収を目指し、昨年度に引き続いてパラジウム含有球状触媒からのパラジウムの抽出回収を検討した。多孔体である固体触媒からの金属類の抽出においては物質移動が重要となることが予測され、優れた輸送物性を有する超臨界流体を用いることにより、迅速で効率的な抽出が期待できる。

研究方法 = 実験材料として焼却飛灰、CCA廃材、パラジウム触媒として球状の0.5%Pd アルミナ球：DASH-520D触媒(エヌ・イー・ケムキャット株式会社)、ハニカム構造の廃自動車触媒を抽出実験に用いた。超臨界流体として炭酸ガスを使用した。キレート試薬としてCyanex302 [Bi(2,4,4-trimethylpentyl) mono thiophosphinic acid]、TTA (thenoyl trifluoro acetone)、TOPO (tri octylphosphin oxide)、Aliquat 336 (tri-n-octylmethyl ammonium chloride)、AA (アセチルアセトン)、TBP/HNO₃ (トリブチルリン / 硝酸) を使用した。

実験装置としてはキレート剤の抽出槽と試料からの金属類の抽出槽からなる超臨界二酸化炭素半流通抽出装置を用いた。抽出槽中の金属類はキレート剤と錯体を形成し、超臨界二酸化炭素により抽出される。金属錯体を溶解した超臨界二酸化炭素は、連続的に溶出され、背圧弁を通して大気圧まで減圧されることにより、トラップ容器中に回収される。分析はクロロホルム中に捕集された抽出物をHClで逆抽出し、得られた液中の重金属類の濃度をICP発光分析装置により測定し、抽出率を算出した。また、インライン紫外吸光度計での抽出挙動の測定も行った。実験圧力、温度はそれぞれ8 - 20MPa、313K - 353Kで行った。

結果と考察 = 飛灰についてはFe, Mg, Pb, Ti, Znの金属について検討し、Cyanex302使用時に抽出率は圧力の増加に伴い増加した。また、Tiを除く全てが温度増加に伴い抽出率が増加した。温度、圧力の増加による抽出率の増加は二酸化炭素密度が増加し、そのため抽出反応が促進されたことが考えられる。次に

抽出率に及ぼす抽出セル内への少量の水添加の影響を検討した。水の存在により Fe, Mg, Pb, Ti, Zn の抽出率は増加し、特に Zn については2倍以上の抽出率の増加が見られた。また、Mg についてはその抽出率は半分以下になった。これは容易に水和するアルカリ金属である Mg の性質に因ると考えられる。次に抽出セルへ添加する水の量を 0.1 から 0.3 ml と変化させた場合 0.2 ml 添加時が最も高い抽出率を示した。これは抽出において適当な量が存在することを示している。適量は錯形成に有効であると考えられるが、過剰量は溶解度あるいは輸送性能を下げる要因になっているのではないかと考えられる。TBP/HNO₃ 使用時、高い抽出率が得られ、Fe において非常に高い結果をえた。

次に抽出率の向上を目的に長い抽出時間に渡ってキレート剤が寄与するように連続供給法を用い抽出率について調べた結果、温度 333 K、圧力 2.4 MPa、0.1 ml の水添加、Cyanex302、抽出時間 180 分において Fe, Mg, Pb, Ti, Zn の抽出率はそれぞれ 18.45、1.71、38.32、0.6、48.99 であった。この結果よりキレート剤の連続供給により抽出率の増加が見込める。Mg、Ti についてはキレート剤の選定が必要であると考えられる。

C C A 廃材からの抽出においては、Cyanex 302 を用いたときの各重金属の抽出率の圧力依存性と水の添加効果を調べた。圧力の増加と共に抽出効率は増加した。抽出への水の影響は顕著であり、水の存在が錯形成に重要な働きをしているものと考えられる。また、各種キレート剤での抽出結果から、キレート剤により抽出選択性が異なることがわかった。

パラジウム触媒からのパラジウムの抽出において、1.5 MPa の条件下において、キレート剤として AA を用いた場合 30 分の抽出で 70%、60 分で 100% の抽出率が得られた。キレート非添加時に Pd は全く抽出されなかった。一方、抽出圧力の影響については、313 K、圧力 1.0 MPa 以上でほぼ完全に抽出が行われた。キレート剤に AA を使った場合、7-10 MPa 付近で抽出率が最大となった。Cyanex 302 を使った場合は圧力の増加と共に抽出率は増加した。これは圧力増加に伴い溶解度が増し、抽出反応が促進されたためと考える。次に、313 K、1.5 MPa において、反応時間の抽出率の影響を調べたところ、Cyanex302 では 30 分で 100%、AA では 30 分で 70% 以上に達しており、AA 及び Cyanex302 を用いたとき、抽出が迅速であることが明らかになった。キレート剤に TBP/HNO₃ を用いた時は時間経過により抽出率が緩やかに増加した。このことから Cyanex302 を用いると短時間で抽出が完了し、TBP/HNO₃ では抽出に時間を要することがわかった。この違いはキレート剤が超臨界二酸化炭素に溶解する時間およびパラジウムと錯体を作るときの錯体形成反応速度がキレート剤によって異なるためと考えられる。次に、抽出温度の影響を調べたところ、いずれのキレート剤を用いても温度の上昇に伴って抽出率が増加した。これは温度の上昇に伴い錯体の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が高くなったことと、錯体形成反応速度の増加によると考えられる。

廃自動車触媒からの貴金属抽出においては、白金の抽出率は 20 - 30% であったが、抽出されることがわかった。抽出率が低く、ばらつく理由としては、触媒表面を不純物が覆っていることで抽出を阻害することによると考えられる。一方、パラジウムはどの条件においても抽出が行われなかった。これはキレート剤がパラジウムと錯形成されていないためであると考えられる。抽出時間の影響については 1.5 MPa において、抽出時間が長くなるに従って抽出率が増加していることより、抽出が比較的遅く、抽出時間の延長で更なる抽出率の増加が見込めると考えられる。CO₂ 流量の影響については、1.5 MPa において、CO₂ 流量の増加に伴い、抽出率の増加を得た。CO₂ 流量を変化させることにより更なる抽出率の増加が考えられる。また、キレート剤の連続供給がより完全な形で成されれば、抽出率は上がるものと考えられる。

結論 = 超臨界二酸化炭素中にキレート剤を溶解し重金属類と錯体を形成することで、抽出されることが

わかった。また、各種キレート剤に対して抽出性能を比較し、金属種とキレート剤による抽出選択性を明らかにできた。抽出方法ではキレート剤を連続供給することにより抽出率は上昇する結果を得た。更に抽出セルの選定、キレート剤の選定、原料とキレート剤の接触効率を上げるための工夫等により抽出率の向上が期待できると考える。

焼却飛灰、C C A 廃材、球状パラジウム触媒、ハニカム構造の廃自動車触媒のいずれにおいても重金属類を抽出することが可能であったが、抽出率については金属の種類により異なり、それぞれの系に対して最適なキレート剤の選定が重要であることがわかった。