平成24年度 環境研究総合推進費補助金 研究事業 補助金 研究報告書

無機層状酸化物を用いたレアメタル回収に関する研究(K112031)

平成25年3月

山梨大学 熊田伸弘

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成23年度~平成24年度)

所 管 環境省

国庫補助金 15,097,000 円

研究課題名 無機層状酸化物を用いたレアメタル回収に関する研究

研究期間 平成 23 年 6 月 1 日~平成 25 年 3 月 31 日

研究代表者名 熊田伸弘(山梨大学)

研究分担者名 武井貴弘(山梨大学)

三浦 章(山梨大学)

はじめに

本報告書は環境省環境研究総合推進費補助金により平成23~24年度の2年間にわた り行った「無機層状酸化物を用いたレアメタル回収に関する研究(K112031)」の研究 成果をまとめたものである。レアメタルの中でも希土類金属元素は電子デバイスなどハ イテク製品に利用されており、高度に科学技術が発達した現代社会では欠かせない元素で ある。しかし、希土類金属元素は地球上で偏在しており、我が国ではすべて輸入に依存し ていることから、安定した確保が重要な課題となっている。このような現状の中で、希土 類金属の使用の低減、新たな供給先の確保あるいは最終製品中の希土類金属の再利用など が検討されている。本研究では最終製品として広く社会に遍在している希土類金属(いわゆ る都市鉱山)を低エネルギーかつ高効率に回収するためのプロセスを提案することを目的 としている。本報告書では報告書概要に引続き、無機系廃棄物から希土類金属吸着剤に変 換に関する研究結果、種々の無機化合物を用いた希土類金属の吸着に関する研究結果およ び総括を述べる。

目 次

4

10

19

27

49

51

総合研究報告書概要 I 無機廃棄物から希土類金属吸着剤の合成 I・1 色つき廃ビンガラスから無機多孔体の合成 I・2 農薬製造残差から水酸アパタイト(HAp)の合成 I・3 農薬製造残差からカルシウムアルミネート(C12A7)の合成

II 無機化合物による希土類金属の吸着

II-1	各種無機化合物の希土類金属の吸着能	33
II - 2	無機繊維と各種無機化合物との複合体シートによる希土類金属の回収	44

III 総 括

IV	研究概要図	50

V 英文概要

3

総合研究報告書概要

・研究課題名 無機層状酸化物を用いたレアメタル回収に関する研究

・研究番号 K112031

・国庫補助金精算所要額(円) = 1,5097,000

・研究期間(西暦) 2011-2013 年

·研究代表者名 熊田伸弘(山梨大学)

・研究分担者名 武井貴弘(山梨大学)、米崎功記(山梨大学)、三浦 章(山梨大学)

・研究目的

レアメタルの中でも希土類金属元素は電子デバイスなどのハイテク製品に利用され ており、高度に科学技術が発達した現代社会では欠かせない元素である。しかし、希土 類金属元素は地球上で偏在しており、我が国ではすべて輸入に頼っていることから、安 定した確保が重要な課題となっている。このような現状の中で、希土類金属の使用の低 減、新たな供給先の確保あるいは最終製品中の希土類金属の再利用などが検討されてい る。本研究では最終製品として広く社会に逼在している希土類金属(いわゆる都市鉱山) を低エネルギーかつ高効率に回収するためのプロセスを提案することを目的としている。 そこで粘土鉱物などの無機層状酸化物や無機系廃棄物などから希土類金属に対して高い 吸着能を持つ物質を探索し、さらにその吸着能の pH 依存性などの特性評価を行い、希 土類金属の回収に優れた吸着材を選定する。希土類金属に対して高い吸着能を持つ吸着 材を用いて希土類金属を含有した溶液から希土類金属を回収できることを実証する。

・研究方法

既存の層状無機化合物および無機系廃棄物から合成した化合物を用いて水溶液中の 希土類金属の吸着実験を行った。既存の無機化合物にはα·、γ·型リン酸ジルコニウム(以 下α·ZrP、γ·ZrP)、モンモリロナイト、アロフェン、合成ウンモ、カオリナイト、セリサ イト、セピオライト、白ウンモ、無機系廃棄物には農薬製造残渣および使い捨てカイロ を用い、無機系廃棄物からはガラス多孔体、メソポーラスシリカ(以下 MPS)、水酸アパ タイト(Ca10(PO4)6(OH)2 (以下 HAp))およびカルシウムアルミネート(12CaO·7Al2O3(以 下 C12A7))の合成を試み、希土類金属吸着の可能性を検討した。

無機化合物 1.0g を希土類金属イオンを 20mg 含んだ硝酸溶液 20ml(pH = 0)中に入れ 3 日間攪拌処理を行った。攪拌終了後は、ろ過、純水で洗浄、乾燥させ、重量を測定する

ことで反応による重量変化を調べた。得られた試料は粉末 X 線回折により同定を行った。 また、得られた試料を用いて ICP 発光分析を行うことにより、希土類金属イオンの取り 込み量を測定した。また、一部の無機化合物については吸着の時間変化についても調べ た。無機化合物の吸着の pH 依存性を調査するために、ランタンおよびジスプロシウム の標準溶液を pH = 0.5、pH = 1.5、pH = 2.3 および pH = 3.5 に 1mol / HNO₃および 0.5mol / 1 NaOH 溶液を用いて調整し、それを用いて同様の吸着実験を行った。また無機 化合物の溶解性についても調査した。

無機繊維であるセピオライトに水酸アパタイト、モンモリロナイト、アロフェン、合成雲母等を添加し、蒸留水中で撹拌した後、吸引ろ過を行うことで直径110 mm、厚さ2 mmの無機繊維複合体シートを作製した。作製したシートに 1000ppm のジスプロシウム、サマリウム、ネオジウム硝酸塩水溶液を通過させ、ICP を用いて取り込み量を定量した。

・結果と考察

無機廃棄物から希土類金属吸着剤の合成

色つき廃ビンガラスや農薬製造残渣を利用して希土類金属回収を目的とした多孔性物 質の合成を試み、色つき廃ビンガラスからは 100m²/g 程度の多孔性物質およびメソポー ラスシリカ、農薬製造残渣からは HAp および C12A7 を合成することができた。図1に 無機廃棄物から希土類金属吸着剤の合成を模式的に示す。



色つき廃ビンガラスから多孔質ガラスおよびMPSの合成



農薬製造残渣からHApおよびC12A7の合成

図1 無機廃棄物から希土類金属吸着剤の合成

② 無機化合物による希土類金属の吸着

有色廃ビンガラスから既存の無機化合物および無機系廃棄物から合成した 15 種類の 化合物を用いて希土類金属の吸着実験を行った結果、ハイドロキシアパタイト(以下 HAp と表記)およびγ-リン酸ジルコニウム(以下γ-ZrP と表記)が比較的大きな吸着能を持つこ とがわかった。図2に6種類の無機化合物の希土類金属に対する吸着に対する時間変化 を示す。この図では初期濃度を1として規格化してあり、HAp およびγ-ZrP の吸着能が 高いことがわかる。また、農薬製造残渣および使い捨てカイロにおいては希土類金属の 吸着率に差異が認められ、分離回収への可能性が示唆された。高い吸着能を示す HAp は pH が低くなると溶解することから、都市鉱山からの希土類金属を回収するプロセスでは 酸性溶液を用いることが考えられるので、γ-ZrP が最も適した吸着剤であることがわかっ た。

無機繊維であるセピオライトと無機化合物を複合化したフィルターを作製し、希土類 金属(Dy, Nd, Sm)を含む水溶液からの希土類金属の回収を試みた結果、HApを20%含む 複合体シートにおいて短時間で希土類金属を90%以上回収することができた。図3に 無機繊維複合体シートによるDy、SmおよびNdの吸着および全量通過時間(min)を示す。 また、HApを20%含む複合体シートを用いて希土類金属以外にもアルカリ金属、アルカ リ土類金属および遷移金属等を含む水溶液からの希土類金属の回収を試みた。図4にセ



図2 希土類金属に対する吸着の時間変化

ピオライトおよびセピオライト+アパタイト(20%)複合シートによる各種金属イオンの 吸着希土類金属の吸着率を示す。複合体シートはアルカリ金属およびアルカリ土類金属 に対しては低い吸着率を示したが、Al³⁺および Fe³⁺イオンなどの三価金属が共存すると それらも同時に吸着されるので、この方法を実用化するためにはこのような共存金属に 関係なく希土類金属だけの分離回収ができるプロセスを検討する必要がある。



図4 ピオライトおよびセピオライト+アパタイト(20%)複合シート による各種金属イオンの吸着希土類金属の吸着率

・環境政策への貢献

① カルシウムを含む無機系廃棄物の多くはセメントやガラスでの再利用、石膏ボードなどの建築資材への利用あるいは土壌改良材への転用が主な活用法であるが、それ以外は産業廃棄物として廃棄処分されている。特に小規模企業が製造している農薬製造残渣や色つき廃ビンガラスのような流通規模が小さい無機系廃棄物では輸送コストなどの理由により再利用されることなく廃棄処分されているのが現状である。そこで小規模な装置で無機系廃棄物から高付加価値のMPSなどを製造することができれば、小規模企業がわずかな設備投資で、廃棄物を資源化して利潤追求と廃棄物の削減が可能である。このような観点から小規模企業への廃棄物再利用を促進するような設備投資のための補助金や税制優遇の政策は廃棄物削減に有効であると考えられる。

② 金属元素の中でリサイクルされているのは、大量に流通している鉄、銅およびアル ミニウムあるいは高価格な白金および金など貴金属である。希土類金属は流通量が少な く、貴金属に比べて低価格なのでリサイクルされていないのが現状である。都市鉱山か らの回収を目指した研究がなされているが、流通コストおよびエネルギーコストを考慮 すると実現のためには克服すべき課題が多い。そこで本研究では、希土類金属を含む溶 液から簡便に希土類金属を回収するための無機複合体シートを考案し、その性能を調査 したが、溶液のpH調整や共存元素の影響などの課題があることがわかった。現状では 遍在しているレアメタルの回収にはさらなるイノベーションが必要であるが、回収量が 増えることによって、流通コストおよびエネルギーコストが抑えることができるので最 終製品を高効率で回収できる社会システムを構築する必要がある。

・研究成果の実現可能性

本研究において試作した無機複合体シートでは短時間に希土類金属元素の吸着が可能 であることを示したが、溶液の pH および共存金属などの制約条件があり、即座に実用 化できるとは考えにくい。しかし、海洋水中あるいは地下水などにおいてある程度の濃 度の希土類金属元素を含む場合があれば、この技術を応用できる可能性がある。また、 γ-ZrP は酸性溶液下で希土類金属に対して高い吸着能を持つことを示したが、その吸着機 構を解明することで、新たな希土類金属吸着剤を開発する手掛かりになることが期待さ れる。

・結論

既存の無機化合物および無機系廃棄物から合成した 15 種類の化合物を用いて希土類 金属の吸着実験を行った結果、ハイドロキシアパタイト(以下 HAp と表記)およびγ-リン 酸ジルコニウム(以下γ-ZrP と表記)が比較的大きな吸着能を持つことがわかった。しかし、 pH が低くなると HAp は溶解することから、都市鉱山からの希土類金属を回収するプロ セスでは酸性溶液を用いることが考えられるので、γ-ZrP が最も適した吸着剤であること がわかった。

無機繊維であるセピオライトと無機化合物を複合化したフィルターを作製し、希土類 金属以外にもアルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属等を含む溶液からの希土 類金属の回収を試みた。HAp を 20%含む複合体シートにおいて短時間で希土類金属を 90%以上回収することができた。

I 無機廃棄物から希土類金属吸着剤の合成

I-1 色つき廃ビンガラスから無機多孔体の合成

I-1-1 はじめに

社会で流通しているガラスビンの多くは国や地方自治体の啓発活動により、90%以上が 回収されており、多くがリサイクルされている。特に透明ガラスビンについては回収後粉 砕されてカレットとして新たなガラスの原料に供されており、またビールビンや一升ビン は洗浄されて再利用され、これらはほぼ 100%が再利用されている。これに対してワイン ビンなどのさまざまな色つきビンは、色調制御の点で問題がありカッレトとしてガラスに 再利用されているのは一部に過ぎない。色つき廃ビンガラスは道路の反射材としての利用 例があるが、このような応用は廃ビンガラスの流通量のごく僅かに過ぎず、その多くが埋 め立てに使われたり廃棄されたりしており有効利用されていないのが現状である。そこで エネルギー負荷が低い水熱反応を利用して、色つき廃ビンガラスから希土類金属元素吸着 剤への応用を目指して多孔性物質の合成を行った。また、多孔体の作製と同時に水酸アパ タイトやゼオライトを析出させて複合体化することも試みた。

I-1-2 実験方法

色つき廃ビンガラスを鋼鉄製粉砕機で粉砕し、125 μm の篩を通した粒子を水熱処理の出 発物質とした。出発物質 0.6~3.0 g をテフロンでライニングした内容積 70 mL のオートクレ ーブに 0.1~2.0 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 60mL に入れ、150 °C で 6~504 時間加熱した。 反応終了後、ろ過に固液分離し、蒸留水を用いて洗浄後、50 °C で乾燥させた。反応率を 調査するために反応前後の固体の質量を秤量した。

多孔質体形成と同時に水酸アパタイトやゼオライトを析出させた複合体の合成方法については **I-1-3-3** 項で述べる。

生成物は粉末 X 線回折計(RINT-2000, Rigaku)を用いて同定し、多孔質特性はマイクロポ ロシメーター(Belsorp mini, Nippon BEL)を用いて 77 K での窒素の吸着によって評価した。 生成物の形態は FE-SEM (JSM-6500F, JEOL)によって観察し、化学組成は EDX によって決 定した。

I-1-3 結果および考察

I-1-3-1 色つき廃ビンガラスから多孔質体の生成

図 I-1-1 に 1.0 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 60mL を用いて 0.6~3.0 g の出発物質を水熱 処理した生成物および未処理の出発物質の 77 K での窒素の吸着等温線を示す。明らかに未 処理の出発物質は窒素を吸着せず、充填量が減少するにつれて、多孔性物資に特有の吸着 等温線を示し、0.6 g の場合にはその比表面積は 96 m²/g であった。この結果から充填量が 多い場合には色つき廃ビンガラスの水熱反応が不完全であると考えられた。図 I-1-2 に異 なる濃度の炭酸ナトリウム水溶液を用いた場合の生成物の比表面積の反応時間依存性を示 す。比表面積は最大で140 m²/g まで達したが、いずれの濃度においても時間とともに 60m²/g 付近にまで減少してほぼ一定の値となった。炭酸ナトリウムの濃度が濃いほど、最大の比 表面積に達する時間が早いが、これは炭酸ナトリウムが濃いことによって素早く孔が形成 されることを意味している。このような時間とともに上昇した後に減少して一定となる挙 動は、ガラスに孔が形成され、さらに析出物が生成していることを示していると考えられ る。図 I-1-3 に異なる濃度の炭酸ナトリウム水溶液を用いた場合の水熱処理による質量減 少の反応時間依存性を示す。すべての濃度において同一の挙動を示し、水熱反応による質 量減少は約 70%に達した。炭酸ナトリウムの濃度が濃い場合の方が、質量減少の速度は速 かった。約 70%の連続的な質量減少はガラス成分の溶出と析出物とのバランスによって保



図 I-1-1 水熱処理した生成物の 77 K での窒素の吸着等温線



図I-1-2 生成物の比表面積の反応時間依存性

たれていると考えられる。析出物は初期に形成された孔の中に析出していると考えられる ので、析出物によってガラスの溶出は抑制されると考えられる。質量減少の間に比表面積 が最大に達し(72時間)、168時間以上で質量減少がほぼ一定になった。

図 I-1-4 に 0.2mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 60mL を用いて 24~336 時間水熱処理したと きの生成物および出発物質の粉末 X 線回折パターンを示す。72 時間以上の水熱処理による 生成物では結晶相として CaCO₃ (calcite) および Na_{3.6}Al_{3.6}Si_{12.4}O₃₂·14H₂O (zeolite P)が認め られた。このような生成相はガラスに含まれる Ca および Si が溶出してそれが結晶相とし



図 I-1-3 異なる濃度の炭酸ナトリウム水溶液を用いた場合の水熱処 理による質量減少の反応時間依存性



図 I-1-4 水熱処理の生成物および出発物質の粉末 X 線回折パターン



図 I-1-5 水熱処理の生成物および出発物質の FE-SEM 写真

て再析出したものと考えられる。さらに 168 時間の生成物では NaSi₂AlO₃·H₂O (analcime) が認められた。zeolite P は一般に analcime の前駆体であると考えられている。zeolite P お よび analcime はゼオライト鉱物に属するが、これらの比表面積は数十 m²/g 程度であると報 告されていることら、色つき廃ビンガラスを水熱処理して得られる生成物の比表面積への 析出物のゼオライト鉱物の寄与は小さいと考えられる。

図 I-1-5 に 0.2mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 60mL を用いて 72 時間水熱処理をして得ら れた生成物(b)および出発物質(a)の FE-SEM 写真を示す。(c)の写真は(b)の拡大写真である。 出発物質である色つき廃ビンガラスの表面が滑らかであるのに対し、水熱処理後の試料で は析出粒子が確認でき、また表面の拡大写真では多くの孔が観察された。

I-1-3-2 色つき廃ビンガラスから多孔質体の生成機構

色つき廃ビンガラスの水熱処理によって多孔質体が形成される機構を質量および比表面 積の変化から考察した。先述したように析出相である calcite、zeolite P および analcime は 孔の増加には寄与せず、ガラス相の溶出が孔の形成には寄与していると考えられる。最初 に多孔質体形成に関する質量依存性について考察した。図 I-1-6 に異なる質量の二種類の 多孔体モデルの概念図を示す。左図は多孔質相が一定体積を持つ場合のモデルである。ガ ラスの粒子が小さい場合にはこのモデルが支配的になると考えられる。一方、右図は多孔 質の層が一定の厚さを持つ場合のモデルである。ガラスの粒子が大きい場合には一定の厚 さを持つ多孔質層が形成されると考えられる。ここでは両モデルを組み合わせて、比表面 積 Sa を(1)式で

$$Sa = \frac{m_0 f \cdot S_{\max}}{(m - m_0) + m_0 f} k + S_{\max} (1 - k)$$
(1)

定義した。ここで m は試料の質量、m₀は一定体積モデルにおける孔が形成される限界の 質量、f はガラスから多孔質相を引いた質量である。S_{max}は析出物が存在しない時の理想 的な最大比表面積である。右辺の第一および二項はそれぞれ、体積一定および厚さ一定モ デルから導かれる。実際、比表面積は第二項で示されるように厚さ一定モデルにおける質 量には依存しない。式中の k は体積一定モデルの寄与を示している。ここでは S_{max} およ び f は実際の最大比表面積 140m²/g および最大質量減少 70%からそれぞれ 200m²/g および 0.20 と見積もることができる。図 I-I-7 に充填したガラスの質量に対する比表面積をプロ ットした。ここでは実験値および(1)式における異なる m₀の値に対する五種類の曲線を示 してある。m₀=0.5 および f =0.89 による曲線が実験とよく一致していることが示された。 これらの考察からより高い比表面積がより少ないガラスの質量で得られることがわかった。 比表面積は充填されるガラスの質量に対して非常に敏感であるので、一定体積モデルが多 孔質相の形成には支配的であると考えられる。125 μm の廃ビンガラスは 150 °C での水熱 反応で多孔性を持たせるには十分な大きさであった。

実際の多孔質体形成の時間依存性では溶出による孔の形成だけでなく析出についても考







図I-1-7 充填したガラスの質量に対する比表面積



図 I-1-8 多孔質体形成の時間依存のプロセス

慮する必要がある。図 I-1-8 に多孔質形成の時間依存のプロセスを示す。このプロセスは 比表面積の増加、減少および一定の三段階に分けられる。最初の段階ではガラスの溶出に が、過飽和成分により孔中に析出が生じ、その結果として比表面積が減少する。最終段階 ではガラスの溶出は生じているが、溶解-再析出はわずかになっていると考えられる。

I-1-3-3 色つき廃ビンガラスから多孔質体と HAp およびゼオライト複合体の合成

 一般的に、ハイドロキシアパタイトは以下の化学式で生成する。つまり、溶液をアルカ Ca²⁺ + 6PO4³⁻ + 2OH⁻→Ca(PO4)6(OH)2

リ性にする必要がある。粒径 125 μ m 未満の粉末状有色廃ビンガラス 30g を撹拌型オー トクレーブを用いて処理温度を 150℃とし、処理時間 20 時間で水熱処理を施した。アル カリ溶液には KOH と NH₃の 2 種類、リン源には K₂HPO₄ 6.48 g と(NH₄)₂HPO 4.913 g の 2 種類を用いて実験を行った。ただし、リン源の添加量は廃ガラス中の CaO 量と化学 量論比とし、(KK)1 mol/L KOH aq. 120mL+K₂HPO₄ 6.48 g 、(KN) 1 mol/L KOH aq. 120mL + (NH₄)₂HPO₄ 4.913 g 、(NK) 1 mol/L NH₃ aq. 120mL+K₂HPO₄ 6.48 g およ び(NN) 1 mol/L NH₃ aq. 120mL+(NH₄)₂HPO₄ 4.913 g の条件で実験を行った。

4種類の溶液で粉末状有色廃ビンガラスを処理した試料のXRDパターンを図I-1-9に示 す。これらのパターンから分かるとおり、KK および KN の溶液で処理した試料で HAp が生成した。KK の溶液を用いて処理した試料でピークが大きく、最も HAp が生成してい ると考えられる。また、N2吸着等温線を図 I-1-10 に、比表面積を表 I-1-1 に示す。KK、 KN および NK において未処理のガラスと比べ比表面積が増加した。NN の溶液を用いて 処理した試料では比表面積は増加しなかった。これは、溶液の塩基性が低いため、ガラス が溶解しなかったためだと考えられる。一方で、NK が最も比表面積が大きくなった。こ れらのことは、以下の説明で理解される。NH4OH と KOH の解離度の差を考えると、溶 液の塩基度は K 濃度によって支配的に決定される。リン源として加えた K2HPO4 量から、 K 濃度は(KK)1.6 M、(KN)1.0 M、(NK)0.62 M および (NN) 0.0 M となる。つまり、K

O Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HAp)



図 I-1-9 4 種類の溶液で粉末状有色廃ビンガラスを処理した試料の XRD パターン

濃度は 0.62 M で比表面積は最大となり、それを超える濃度では HAp 生成量が増加する ことで細孔が埋まっていき、比表面積が減少したと考えられる。



図 I-1-10 4種類の溶液で粉末状有色廃ビンガラスを処理した試料の N2吸着等温線

表 I-1-1 4種類の溶液で粉末状有色廃ビンガラスを処理した試料の比表面積

溶液	KK	KN	NK	NN
$S_A m^2/g$	25	44	132	0

析出機構においてゼオライトを生成させるためにはガラス中の Ca 成分が多すぎる。そこで、王水による簡易型オートクレーブを用いた水熱処理を行い、有色廃ビンガラス内の Ca を溶出させる処理を行った。Ca 溶出のために粉末状のガラスを使用した。12 M 硝酸と12 M 塩酸から体積比が 1:3 になるようにして作った王水を元に、2 倍に希釈した王水 50 mL と粒径 125 μ m 未満の有色ビンガラス 5g を簡易型オートクレーブに入れて水熱処理 した。処理温度を 180℃とし処理時間は 20 時間とした。王水処理したガラス 15 g を撹拌型オートクレーブ用いて処理温度 90℃で 20 時間水熱処理を施した。溶液は 0.5 mol/L NaAlO₂ 溶液 120 mL に (i)NaOH 0 g、(ii) NaOH 2.4 g および (iii)NaOH 7.2g を加えた 3 種類とした。

有色廃ビンガラスの王水処理した有色廃ビンガラスの EDX 分析の結果、Ca/Si 比は 0.07 となり、未処理のガラスの Ca/Si 比の 0.16 からほぼ半減した。この Ca を減少させたガラ スを用いた生成物の XRD パターンを図 I-1-11 に示す。ゼオライトの一種である Na₄Ca(Si₁₀Al₆)O₃₂・12H₂O (Gobbinsite)が析出していることが確認できた。特に、NaOH が 7.2 g の試料では、ガラスのハローが小さくなっており、大部分が Gobbinsite に結晶化 していることが考えられた。図 I-1-12 に N₂吸着等温線を示し、比表面積を表 I-1-2 に示 す。N₂吸着等温線には多孔体特有の吸着ヒステリシスが確認できたが、比表面積は 30 m²/g と小さな値となった。これは 90℃で 20 時間の反応ではガラスの溶解が進まず、充分な細 孔が形成されないためだと思われる。また、析出物である Na₄Ca(Si₁₀Al₆)O₃₂・12H₂O (Gobbinsite)はゼオライトの一種であるが、孔が小さいために比表面積が小さかったと考



図 I-1-11 Ca を減少させたガラスを用いた生成物の XRD パターン



図 I-1-12 Ca を減少させたガラスを用いた生成物の N2 吸着等温線

表 I-1-2 Ca を減少させたガラスを用いた生成物の比表面積

NaOH 🛓	90 °C	110 °C	130 °C
0 g	10 m ² /g	37 m ² /g	31 m ² /g
2.4 g	31 m ² /g	210 m ² /g	221 m ² /g
7.2 g	29 m ² /g	107 m ² /g	106 m ² /g

えられる。今後は、細孔のサイズが異なるゼオライトの生成に向けて、合成温度等の条件 を検討して必要がある。

I-1-4 学会発表等

- "Preparation of Porous Material from Waste Bottle Glass by Hydrothermal Treatment", Takahiro Takei, Hiroaki Ota, Qiang Dong, Akira Miura, Yoshinori Yonesaki, Nobuhiro Kumada and Hiroyuki Takahashi, Ceram. Int., 38, 2153-2157 (2012).
- 2) "廃ビンガラスからの多孔体の水熱合成",太田宏章,武井貴弘,三浦章,米崎功記, 熊田伸弘,木野村暢一,グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム,2011 年6月 東京
- 3) "水熱処理による有色廃ビンガラスの高機能化",太田宏章,武井貴弘,三浦章,米 崎功記,熊田伸弘,木野村暢一,無機マテリアル学会 第122回学術講演会,2011年
 6月 船橋市
- 4) "有色廃ビンガラスの水熱処理による高機能化",太田宏章,武井貴弘,三浦章,米 崎功記,熊田伸弘,木野村暢一,高橋浩幸,第27回日本セラミックス協会関東支部 研究発表会 2011年9月 千葉市
- 5) "有色廃ビンガラスの水熱処理による高機能化",太田宏章, 武井貴弘, 三浦章, 米 崎功記, 熊田伸弘, 木野村暢一,高橋浩幸, セラミックス基礎科学討論会第54周年 記念大会 2012年1月 東京

I-2 農薬製造残差から水酸アパタイト(HAp)の合成

I-2-1 はじめに

山梨県はぶどうや桃などの果樹栽培が盛んであり、県の主要産業の一つである。果樹栽 培においては害虫駆除が必要であり、現在、石灰硫黄合剤(多硫化カルシウム)が用いられ ている。多硫化カルシウムは生石灰と硫黄を水熱反応させることで合成することができる が、その際に副生成物として亜硫酸カルシウム半水和物(CaSO₃·0.5H₂O)が大量に生成する。 亜硫酸カルシウム半水和物は水道水の塩素除去に使われているが、この場合には微量の未 反応硫黄を含んでいるので、そのような用途には利用することはできない。また亜硫酸カ ルシウム半水和物や硫酸カルシウム等の硫酸カルシウム系の化合物は、重油の精製や火力 発電所の脱硫によって生成しており、これらは石膏ボード等に利用されている。しかし、 石膏ボードの需要以上に硫酸カルシウム系の化合物が生成していることから、利用されな いままに大量に廃棄されている。そこで、農薬製造残差である亜硫酸カルシウム半水和物 を希土類金属回収に有効と考えられる水酸アパタイト(Ca10(PO4)6(OH)2(以下 HAp))に変 換することを試みた。

I-2-2 実験方法

石灰硫黄合剤の副生成物である亜硫酸カルシウムは、50 °C で長時間乾燥させた。比較 実験のために市販の試薬である亜硫酸カルシウム(関東化学製)および硫酸カルシウム(関東 化学製)を出発物質にも用いた。ここでは石灰硫黄合剤の副生成物である亜硫酸カルシウム を OG、試薬の亜硫酸カルシウムを CS および硫酸カルシウムを GP と略する。これらの 出発物質を所定量秤量し、蒸留水を亜硫酸カルシウムが 0.5 mol/L となるように加えた。 これに H₂O₂を、亜硫酸カルシウムに対して 0~1 倍モル量となるように添加し、室温にて 1 時間撹拌した。撹拌後、Ca/P 比が 5/3 となるようにリン酸水素アンモニウム ((NH4)2HPO4)を加え、さらに pH 調整剤として 1~4 倍モル量の NH4OH を添加した。こ の溶液を、室温~100 ℃ までの温度で 24 時間撹拌、もしくは 150 ℃ で 24 時間水熱処理 したのち、ろ過・洗浄して試料とした。また、ろ過・洗浄せずに蒸発乾固した試料も作製 した。得られた試料は、XRDとFE-SEM、また77Kでの窒素吸着によりキャラクタリゼ ーションを行った。試料名は出発物質の種類、反応温度、仕込み量および処理により SOn-TEMP-mD の表記で表す。ここで SO は出発物質の種類(OG、CS、GP)で、TEMP は反 応温度、Dは最終処理でFはろ過、Vは蒸発乾固を表している。また、nおよびmはそれ ぞれ出発物質のカルシウム分に対する H2O2 および NH4OH のモル比である。 最後に/H が 加えられた場合は水熱処理を行ったことを意味している。表 I-2-1 に本研究で行った合成 条件を示す。

参照試料として Ca(NO₃)₂·4H₂O と (NH₄)₂HPO₄ の混合溶液に NH₄OH を加えること で HAp を合成した。Ca/P は 1.50、1.67,および 1.80 とし、pH はそれぞれ 7.6、9.6 およ

び 9.6 であった。合成した HAp の Ca/P 比はそれぞれ 1.49、1.61,および 1.69 であった。

合成した HAp の金属イオンの吸着能を調べるために擬似海水中の Cs⁺および Cd²⁺イオ ンに対する吸着実験を行った。擬似海水は seawater mix powder (SEALIFE, Marinetech)を 35g/L の濃度で蒸留水に溶かして作製し、これに 1、10 および 100 mg/L の Cs⁺ および Cd²⁺ の塩化物を溶かした。この溶液 100mL に HAp を 1.0g に加えて 24 時間室温で振盪させた。 反応終了後、ろ過・洗浄し、ろ液中の Ca、Cd、Cs および P 量を ICP を用いて測定した。

	0	tempera-		H ₂ O ₂ /Ca	NH ₃ /Ca	finishing
sample name	Ca source	ture / °C	process	molar ratio	molar ratio	treatment
CS1 60 2F	CaSO ₃ ·0.5H ₂ O	60	ctirring	1.0	1.6	filtration
CS1-00-21	reagent	00	sunnig	1.0	1.0	muanon
CS1-80-2F	$CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$	80	stirring	1.0	16	filtration
00-21	reagent	00	sunnig	1.0	1.0	mutuon
CS1-100-2F	$CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$	100	stirring	1.0	1.6	filtration
001 100 21	reagent	100	stiring	1.0	1.0	muuton
GP0-150-2F/H	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	150	hydro-	_	16	filtration
010 100 21/11	reagent	100	thermal		1.0	
OG1-60-2F	by-product of	60	stirring	1.0	1.6	filtration
	Ca polysulfide	00	8			
OG1-80-2F	by-product of	80	stirring	1.0	1.6	filtration
	Ca polysulfide		U			
OG1-100-2F	by-product of	100	stirring	1.0	1.6	filtration
	Ca polysulfide		C			
OG1-100-2F/H	by-product of	100	hydro-	1.0	1.6	filtration
	Ca polysulfide		thermal	mal		
OG1-100-1V	by-product of	100	stirring	1.0	0.8	evaporation
	Ca polysulfide		e			to dryness
OG1-100-1.5V	by-product of	100	stirring	1.0	1.2	evaporation
	Ca polysulfide		C			to dryness
OG1-100-2V	by-product of	100	stirring	1.0	1.6	evaporation
	Ca polysulfide		-			to dryness
OG0-150-2F/H	by-product of	150	hydro-	_	1.6	filtration
	Ca polysulfide		thermal			
OG1-150-2F/H	by-product of	150	hydro-	1.0	1.6	filtration
	Ca polysulfide		thermal			

表I-2-1 本研究で行った合成条件

I-2-3 結果および考察

I-2-3-1 CaSO3·0.5H2OからHApの合成

図 I-2-1 に OG、CS および GP の XRD パターンを示す。これらのパターンより、OG は CaSO₃·0.5H₂O の単一相であるが、CS のそれとはピークの強度比が異なっている。特に 20 = 16.6° および 33.6°の 200 および 400 のピークの強度が高かった。図 I-2-2 に CS およ び OG の FE-SEM 写真を示す。CS および OG の粒子径はそれぞれ 20–30 および 5 μ m であ った。しかし、高倍率での観察(図 I-2-2 右図)では両者の粒子形態の差異が認められた。 CS では 1 μ m 程度の微粒子の凝集体であり、OG は 5 μ m 程度のレンガ状の形態を持ち、凝 集は確認できなかった。XRD パターンからレンガ状の形態では h00 面が発達していると考 えられた。











(b) OG 図 I-2-2 CS および OG の FE-SEM 写真

図 I-2-3 に 100 および 150 °C で水熱反応によって(NH4)₂HPO4 と GP、OG および OG+H₂O₂を反応させた時の生成物および 100 °C で(NH4)₂HPO4 と OG+H₂O₂を反応させ た時の生成物の XRD パターンを示す。150 °C で GP を用いて水熱反応を行った時の生成 物では HAp が生成していることがわかった。OG を用いて 150 °C で水熱反応を行った場 合には HAp は生成せず、未反応の CaSO₃·0.5H₂O と Ca₃(PO4)₂の混合相であった。しか し、OG を用いて水熱処理する際に H₂O₂を添加した場合には、未反応の CaSO₃·0.5H₂O と Ca₃(PO4)₂ が共存するものの、HAp の生成が認められた。100 °C での水熱反応では Ca₃(PO4)₂ は生成しなくなったが、多量の CaSO₃·0.5H₂O が未反応物として残っていた。 これらの結果から HAp の生成には H₂O₂ が重要な役割を果たしていると考えられた。GP からは容易に HAp が生成していることから、HAp が生成する前に(1)式に示すような H₂O₂ から SO₃ から SO₄ への変化が生じていると考えられる。HAp の生成量を増やすために

$$CaSO_3 + H_2O_2 \rightarrow CaSO_4 + H_2O \qquad (1)$$

100°C で H_2O_2 を含む溶液を攪拌したところ HAp の単相を得ることができた。HAp の生成にはその溶液の反応温度よりも H_2O_2 の添加や、攪拌するなどのプロセスが重要である ことがわかった。

次に出発物質の OG と CS の比較を行った。図 I-2-4 に OG と CS を用いて 60、80 および 100℃ で攪拌した場合の生成物の XRD パターンを示す。OG1-60-2F の試料において微



図 I-2-3 100 および 150 °C で水熱反応によって(NH4)2HPO4 と GP 、OG および OG+H2O2の反応生成物および 100 °C で(NH4)2HPO4 と OG+H2O2の反応生成物の XRD パターン

量の未反応の CaSO₃·0.5H₂O が認められたが、それ以外の試料は HAp の単相であった。 CS からの生成物はいずれの反応温度においても HAp の単相であった。このような相違は 図 I-2-2 に示したような粒子径の違いよるものであり、粒径の大きい OG では HAp への変 換に時間がかかると考えられる。OG から HAp の単相を合成するためには 80℃ 以上の温 度が必要であると考えられる。

図 I-2-5 に OG と CS を用いて 60、80 および 100°C で攪拌した場合の生成物の FE-SEM 写真を示す。反応温度が高い生成物の方が凝集体の大きさが小さくなる傾向がみられた。 OG からの生成物の一次粒子は針状で、それがスポンジ状に凝集していた。特に OG1-80-2F および OG1-100-2F の試料では 1 µm 程度の均一な凝集体を形成していた。一方、CS からの生成物の FE-SEM 写真では一次粒子は認められなかった。以上のように出発物質の違いにより異なる粒子形態を持つ HAp を合成することができた。次節以降は OG を出発物質として合成された HAp について調査した。



図 I-2-4 OG と CS を用いて 60、80 および 100°C で攪拌生成物の XRD パターン



図 I-2-5 OG と CS を用いて 60、80 および 100℃ で攪拌生成物の FE-SEM 写真

I-2-3-2 HAp の生成機構

HApは(2)式によって生成していると考えられる。NH4OH 量を変化させることで反応 10CaSO₄ + 6(NH₄)2HPO₄ + 8NH4OH → Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ + 10(NH₄)₂SO₄ (2)
条件の最適化を試みた。図 I-2-6 に OG、OG+H₂O₂および NH4OH 量を変化させた場合の 生成物の XRD パターンを示す。OG に等モルの H₂O₂ を添加した OG1 では、約半分が CaSO₄·2H₂O (gypsum)に変換されている。この試料に化学量論組成の NH4OH を加えると 未反応の CaSO₃·0.5H₂O が消失し、gypsum が CaPO₃(OH)·2H₂O に変換されたと考えられ る。NH4OH 量を増加させると未反応の CaSO₃·0.5H₂O は減少し、HAp とともに(NH₄)₂SO₄ が生成してくる。これは溶液の pH に依るものと考えられる。NH4OH 添加後の OG1·100·1V および OG1·100·2V の溶液の最初の pH はそれぞれ 8.3 および 9.0 であった。 溶液の塩基度が H₂O₂ による酸化および HAp の生成を促進していると考えられる。 CaSO₄·2H₂O から HAp の生成および SO₃ から SO₄ への変化に対する pH の値に閾値があ ると考えられる。OG1-100-1.5V の試料には HAp の生成は認められないが、少量の(NH₄)₂SO₄ が生成しており(2)式が進んでおり、この系における HAp の生成の遷移段階であると考え られる。



図 I-2-6 OG、OG+H₂O₂ および NH₄OH 量を変化させた生成物の XRD パターン

I-2-3-3 HApの特性評価

表 I-2-1 に HAp の比表面積および Ca/P 比を示す。OG1-100-2F の試料では Ca がやや過

剰であり、比表面積はいずれも 55-70 m²/g 程度の値を示した。図 I-2-7 に参照試料として

sample	OG1-100-2F	HAp1.49	HAp1.61	HAp1.69
Ca/P ratio	1.72	1.49	1.61	1.69
Sa / $m^2 \cdot g^{-1}$	69	66	55	70

表 **I-2-1** HAp の比表面積および Ca/P 比



) HAp 1.49 (b) HAp 1.61 (c) HAp 1.69 図 I-2-7 参照試料として合した HAp の FE-SEM 写真



図 I-2-8 硝酸カルシウムを出発物質として合成した HAp の XRD

合成した HAp の FE-SEM 写真を示す。硝酸カルシウムを出発物質として合成した HAp は、 特徴的な粒子形態を持たないことがわかった。これらの粒子と比較して図 I-2-5 に示した OG1-100-2F の粒子形態は特徴的である。図 I-2-8 に硝酸カルシウムを出発物質として合成 した HAp の XRD パターンを示す。これらの HAp は結晶性が高く、特に HAp1.69 は OG1-100-2F と比較してかなり結晶性がよいことがわかる。

図 I-2-9 に初期濃度に対する Cs+および Cd²⁺イオンの吸着量の変化を示す。この図にお いて上部は吸着量を示し、下部は HAp からの溶出量を示している。擬似海水中において Cs⁺イオンは全く吸着することができないが、Cd²⁺イオンは吸着できることが示された。 Cd²⁺ イオンの濃度が 100 mg/L の場合には、完全に Cd²⁺イオンが吸着され、反応後の溶液



では Cd²⁺ イオンは検出されなかった。P の溶出量については P 量が過剰な HAp1.49 にお

いて P の大きな減少が認められた。Ca の溶出量については Cd²⁺イオンの濃度が 10 mg/L 以下では一定であったが、濃度が濃くなると溶出量が多くなった。これは Cd²⁺イオンの吸 着に対応している。Cs⁺イオンの場合には溶出量は一定であった。このような溶出挙動は HAp の擬似海水中での安定性を示している。OG1-100-2F の Ca の溶出が最も大きいが、こ のような挙動は化学組成ばかりでなく粒子形態にも関係していると考えられた。HAp の *a* 面および *c* 面はそれぞれ正および負に帯電していると言われており、陰イオンは *a* 面の Ca に吸着すると考えられる。柱状の HAp では側面が *a* 面であることから、柱状の粒子形態を 持つ HAp では Ca の溶出が大きくなると思われる。

I-2-4 学会発表等

- "Conversion of calcium sulfite waste to hydroxyapatite", Takahiro Takei, Akira Miura, Nobuhiro Kumada and Kiyohiko Ogihara, Powder Tech, in press.
- 2) "石灰硫黄合剤の副生成物である亜硫酸カルシウムからのハイドロキシアパタイトの 合成", 武井貴弘,三浦章,米崎功記,熊田伸弘,荻原清彦,第21回無機リン化学討 論会,2011年9月 名古屋市
- 3) "亜硫酸カルシウムの物質変換による機能性材料の合成",武井貴弘,今沢直人,三浦章, 米崎功記,熊田伸弘,木野村暢一,セラミックス基礎科学討論会第52周年記念大会, 2012年1月 東京

I-3 農薬製造残差からカルシウムアルミネート(C12A7)の合成

I-3-1 はじめに

前節では農薬製造残差から水酸アパタイト(HAp)が合成できることを述べたが、ここで はセメントの成分でもあるカルシウムアルミネート(12CaO·7Al₂O₃(以下 C12A7))の合成 について述べる。CaO·Al₂O₃系では 3CaO·Al₂O₃(C3A)、12CaO·7Al₂O₃(C12A7)、 CaO·Al₂O₃(CA)、CaO·2Al₂O₃(CA2)およびCaO·6Al₂O₃(CA6)などが知られている。一 部のカルシウムアルミネートでは希土類金属を添加して蛍光体材料への応用が検討されて いる。また、C12A7の結晶構造のケージの中にO²·イオンを持ち、これが電子と交換する ことでエレクトライドとなり、電子伝導を持ち超伝導体となることが報告されている。最 近、C12A7がアンモニア合成の触媒にも応用できることが報告された。C12A7の合成に は 1100 °C 以上の高温反応が必要であるが、農薬製造残差である亜硫酸カルシウム (CaSO₃ 0.5H₂O)を用いて低温での合成を試みた。

I-3-2 実験方法

農薬製造残差(以下 WCS)である亜硫酸カルシウム(CaSO₃ 0.5H₂O)を、所定濃度の酢酸 ナトリウム(CH₃COONa)、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)およびシュウ酸ナトリウム(Na₂C₂O₄) 水溶液中で室温 24 時間撹拌した。酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよびシュウ酸ナト リウムおよび水溶液中を用いて処理した出発物質をそれぞれ AW、CW および OW と称す る。撹拌後の試料は、蒸留水でよく洗浄したのち、ろ過・乾燥してカルシウム源試料とし た。このカルシウム源とγ-アルミナとを化学量論比で混合し、酸素雰囲気下で 550 ~ 1250 °C 焼成した。また一部の試料は、廃棄物のままでカルシウム源として、化学量論の γ-アルミナと混合して焼成した。また比較として、試薬の炭酸カルシウム(CaCO₃)および シュウ酸カルシウム(CaC₂O₄)とγ-アルミナを混合して同様に焼成した試料も作製した。そ れぞれを CR および OR と称する。試料は、XRD、FE-SEM および FT-IR でキャラクタ リゼーションを行った。試料の化学分析には ICP を用いた。

I-3-3 結果および考察

化学分析の結果、WCS 中には 0.2 重量%の Fe₂O₃ が含まれていることがわかった。WCS は農薬である石灰硫黄合剤(多硫化カルシウム)の製造残差であり、多硫化カルシウムは生 石灰と硫黄を水熱反応させることで合成されており、生石灰中の不純物あるいは高温反応 容器から溶出などによって微量の Fe₂O₃ が含まれていると考えられる。

図 I-3-1 に WCS とγ-アルミナの混合物を酸素気流中で 6 時間 850 および 1250 °C で焼 成した時の生成物の XRD パターンを示す。WCS は 850 °C で加熱することによって CaSO4 に変化し、1250 °C における生成物の約半分は Ca₄Al₆O₁₂SO₄ であった。この結果 から 1250 °C の酸素気流中でさえ硫酸基が生成物中に残ることがわかった。そこで、WCS



図 I-3-1 WCS とγ-アルミナの混合物を酸素気流中で6時間850および1250°C





図 I-3-2 AW、CW および OW を用いて処理した生成物の XRD パターン をナトリウム塩水溶液で化学的に処理することで他の結晶相に変換することを試みた。図 I-3-2 に AW、CW および OW を用いて処理した生成物の XRD パターンを示す。 CH₃COONa を用いた室温での攪拌反応では亜硫酸基を取り除くことはできなかったが、 Na₂CO₃ お Na₂C₂O₄ を用いた場合には CaCO₃ および CaC₂O₄ の単一相が得られ、完全に 亜硫酸基を取り除くことができた。これらのことから水溶液中での熱力学的な安定性の順 番は、CaCO₃、CaC₂O₄、CaSO₃ 0.5H₂O および(CH₃COO)₂Ca であると類推される。

CaSO₃から CaCO₃の生成は(1)式によって進行すると考えられる。298 K での CaSO₃、

 $CaSO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_3$ (1) Na_2CO_3、CaCO_3 および Na_2SO_3 の生成自由エネルギーはそれぞれ-1201.7、-1172.2、 -1236.1 および-1138.5 kJ/mol であることから、(1)式の自由エネルギーは-0.7 kJ/mol とな り、右側に進行すると考えられる。 CaC_2O_4 および(CH_3COO)_2Ca については熱力学的デー タがないことから、自由エネルギーを見積もることができなかった。



図 I-3-3 CW あるいは CR とγ-Al₂O₃の化学量論組成の混合物を 550~1250 °C で焼成した時の生成物の XRD パターン



図 I-3-4 OW あるいは OR とγ-Al₂O₃の化学量論組成の混合物を 550~1250 °C で焼成した時の生成物の XRD パターン



図 I-3-5 各試料における結晶相の重量比の温度変化

図 I-3-3 に CW あるいは CR とγ-Al₂O₃ の化学量論組成の混合物を 550~1250 °C で焼成 した時の生成物の XRD パターンを示す。CW とγ-Al₂O₃ との反応では 850°C で C12A7 が 結晶化し、CR とγ-Al₂O₃ の場合には 1250 °C であり、C12A7 の生成温度が 400 °C も異な っていた。



図 **I-3-6** CW および OW とγ-Al₂O₃の化学量論組成の混合物を 850 および 1250 °C で焼成した時の生成物の FT-IR スペクトル

図 I-3-4 に OW あるいは OR とγ-Al₂O₃ の化学量論組成の混合物を 550~1250 °C で焼成 した時の生成物の XRD パターンを示す。どちらの出発物質においても CaC₂O₄ は 550 °C で CaCO₃ に完全に分解した。C12A7 の生成温度はそれぞれ 650 および 850 °C であった。 シュウ酸塩を用いた方が C12A7 の生成温度が炭酸塩と比べて大幅に低下した。しかし、 OW では 950 °C 以上で多量の Ca₄Al₆O₁₂SO₄ が生成した。これは Na₂C₂O₄ 処理では硫酸 基が残存していることを意味している。

図 I-3-5 に各試料における結晶相の重量比の温度変化を示す。これらの値は以下の各相 の回折ピークの強度、構造因子 | F |、多重度、密度、格子定数および Lorentz-polarization を考慮して求めた。(131 (20≈23.6°) Ca₄Al₆O₁₂SO₄、800 (20≈47.6°) 3CaO·Al₂O₃(C3A)、211 $(2\theta \approx 18.1^{\circ})$ 12CaO·7Al₂O₃(C12A7)、111 (2 $\theta \approx 32.0^{\circ}$) CaO および 104 (2 $\theta \approx 29.4^{\circ}$) CaCO₃)こ の図より試薬(CR、OR)を用いた場合には、まず CaC₂O₄および CaCO₃の分解により CaO が生成し、850 °C で C3A が生成した。C12A7 は OR の場合には C3A と同時に生成し、 CRの場合には1250°Cで生成し、最終的にC12A7は70重量%以上生成し、共存するC3A は30重量%以下であった。一方、残渣からの出発物質を用いた場合(CW、OW)には、CaO は認められず、C12A7 については CW では 850 °C で、OW では 650 °C で直接生成した。 C12A7 は CaCO3 の分解により生成していた。さらに高温では Ca₄Al₆O₁₂SO₄ の生成量が増 加しており、残渣中のSが残存していると考えられる。図I-3-6にCWおよびOWとy-Al2O3 の化学量論組成の混合物を850 および1250 ℃ で焼成した時の生成物の FT-IR スペクト ルを示す。OWを用いた 1250 °C での試料では 644 および 1100 cm⁻¹ に SO₄²⁻ の吸収が観 察され、CW および OW を用いた 850 °C での試料では SO4²⁻ に関連した吸収は認められ なかった。OW を用いて 1250 ℃ で焼成した生成物では Ca₄Al₆O₁₂SO4 の生成量が多いこと を考えると、C12A7 の結晶構造のケージの中に S²⁻イオンが取り込まれている可能性があ る。850 °C では C12A7 の結晶構造のケージの中に S²イオンが取りこまれ、1250 °C で



図 I-3-7 に 650、850、1050 および 1250 ℃ で合成した各試料の FE-SEM 写真

 $SO_4^{2^-}$ に変化したと考えられる。さらにこれらの試料について EDX により S/Al 比を求めたところ 0.65/14.0 であった。この値から $Ca_{12}Al_{14}O_{32}S_4$ の理論組成の約 2/3 が S²イオンが取り込まれている。さらに高温に加熱することによって、S²イオンによって純粋な C12A7と Ca_4Al_6O_{12}SO_4 が生成すると考えられる。

このような S²イオンの存在は C12A7 の特性に悪影響を与えると考えられ、今後 S²イ オンを除去する方法を検討する必要がある。C12A7 の重要な応用の一つにエレクトライド があるが、これは O²イオンを電子や他のイオンによって交換することで得られるので S² イオンの存在は C12A7 のエレクトライドの特性には影響を与えないと考えられる。

図 I-3-7 に 650、850、1050 および 1250 ℃ で合成した各試料の FE-SEM 写真を示す。 いずれの試料においても加熱による大きな形態変化は観察されなかった。CR を出発物質 とした場合には 1050 ℃ 以下では微粒子が観察されたが、1250 ℃ では消失していた。CW を出発物質とした場合には 650 ℃ では微粒子が観察されたが、850 ℃ 以上では消失して いた。OR を出発物質とした場合には 650 ℃ 以下では微粒子が観察されたが、850 ℃ 以上 では凝集していた。これらの微粒子はγ-Al₂O₃ であると思われた。CR を出発物質とした場 合には 650 ℃ でさえも微粒子は観察されなかった。

ICP による分析の結果、出発物質中にナトリウムは認められなかったが、残渣の亜硫酸 カルシウム中には 0.2 重量%の Fe2O3 が認められた。しかし、XRD パターンにはヘマタイ ト(Fe2O3)は観察されなかった。この不純物が C12A7 の結晶化に影響していると推察され、 それを確かめるために CR にヘマタイトを 1.0 重量%添加して 1050 ℃ で6 時間加熱した。 図 I-3-8 に CR にヘマタイトを 1.0 重量%添加してものおよび無添加の混合物を 1050 ℃で 焼成した時の生成物の XRD パターンを示す。ヘマタイトを添加した場合には C12A7 と



図 I-3-8 CR にヘマタイトを 1.0 重量%添加してものおよび無添加の混合物を 1050 ℃ で焼成した時の生成物の XRD パターン

C3A が共存しており、C12A7 の生成温度に影響を与えているのは明らかである。ヘマタ イトが触媒として働き C12A7 が低温で結晶化したものと考えられた。

I-3-4 学会発表等

- "Low temperature synthesis of 12CaO·7Al₂O₃ from calcium sulfite waste", Takahiro Takei, Maho Nakamura, Akira Miura and Nobuhiro Kumada, J. Ceram. Soc. Jpn., 121, 31-35 (2013).
- 2) "石灰硫黄合剤(多硫化カルシウム)の副生成物からのカルシウムアルミネートの合成", 中村麻穂,武井貴弘,三浦 章,熊田伸弘,グリーン・サステイナブル ケミストリー シ ンポジウム,2012年6月 東京
- 3) "石灰硫黄合剤の廃棄物を用いたカルシウムアルミネートの合成",武井貴弘,中村麻穂,三浦章,熊田伸弘,第125回無機マテリアル学会 学術講演会,2012年12月 名 古屋市

II 無機化合物による希土類金属の吸着

II-1 各種無機化合物の希土類金属の吸着能

II-1-1 はじめに

希土類金属元素は磁性材料や蛍光材料など幅広い分野において応用されており、現代社 会における生活を支える元素として必須なものである。しかし、その産出量は需要量と比 較して極めて少ないものであり、希土類金属の必要量の確保を輸入に頼っている我が国で は、今後も増えることが予想される需要に応えるために、廃棄された電化製品中に含まれ ている希土類金属を取り出して再利用する検討が重要である。本研究では無機層状酸化物 を用いて多種類の希土類金属を効率よく分離・回収するシステムを構築することを目的と している。これを実現するための重要なポイントは次の2点に絞られる。

- ① レアメタルを含む製品からレアメタルを効率よく水溶液中に溶出させる。
- ② 粘土鉱物やチタン酸塩などの各種無機層状酸化物や無機系廃棄物など無機化合物が貴金属、遷移金属および希土類金属などのレアメタルに対して水溶液中で高い吸着選択性を持つこと。

レアメタルの水溶液中への溶出については環境に対して大きな負荷にならない程度の濃度の酸を用いることで実現可能と考えられる。希土類金属に対する吸着選択性について表 II-1-1 に掲げた無機化合物について調査した。リン酸ジルコニウムや各種粘土鉱物、水酸 アパタイト(HAp)、各種ケイ酸塩鉱物、廃棄物といった安価で量を十分に確保することが できる無機化合物を用いた。また、本研究で独自に合成したガラス多孔質体、メソポーラ

区分	無機化合物	組成式	比表面積 [m²/g]
	リン酸ジルコニウム (α-ZrP)	Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	13
	リン酸ジルコニウム (γ-ZrP)	ZrPO ₄ (H ₂ PO ₄)·2H ₂ O	11
イオン交換性	モンモリロナイト	$Na_{1/3}Al_{5/3}Mg_{1/3}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	15
	合成ウンモ	K[Al ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂]	1
	水酸アパタイト (HAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	69
	アロフェン	Al_2O_3 ·mSiO_2·nH_2O + Al(OH)_3	300
	セリサイト	KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4
êrî kin	カオリナイト	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	6
到4 199	セピオライト	$Mg_8Si_2O_{30}(OH_2)_4$ · $6H_2O$	75
	ウンモ	K[Al ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂]	2
	タルク	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2
肉喜物	使い捨てカイロ	酸化鉄、バーミキュライト	112
党耒彻	亜硫酸カルシウム	$CaSO_3$ · 0.5H ₂ O	1

表 II-1-1 本研究で用いた無機化合物

スシリカ(MPS)および C12A7 についても希土類金属に対する吸着選択性を調べた。

II-1-2 実験方法

表 II-1-1 に掲げた無機化合物の化学組成および製造会社を表 II-1-2 に示した。無機化合物 1.0g を希土類金属イオン 20mg 含んだ硝酸溶液 20ml(pH \approx 0)中に入れ 3 日間攪拌処理 を行った。攪拌終了後は、ろ過、純水で洗浄、乾燥させ、重量を測定することで反応による重量変化を調べた。得られた試料は粉末 X 線回折により同定を行った。また、得られた 試料を用いて ICP 発光分析を行うことにより、希土類金属イオンの取り込み量を測定した。 無機化合物の吸着の pH 依存性を調査するために、ランタンおよびジスプロシウムの標準 溶液を pH = 0.5、pH = 1.5、pH = 2.3 および pH = 3.5 に 1mol / HNO₃ および 0.5mol / 1 NaOH 溶液を用いて調整し、それを用いて同様の吸着実験を行った。

名称(商品名)	化学式	製造会社	
α-ZrP	Zr(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	東亜合成株式会社	
γ-ZrP	ZrPO ₄ (H ₂ PO ₄)· 2H ₂ O	第一稀元素化学工業株式会社	
モンモリロナイト	Na1/3Al5/3Mg1/3Si4O10(OH)2· nH2O	クニミネ工業株式会社	
(クニピア-F)			
合成ウンモ	$Na[A]_{2}(A]Si_{2}O_{10}(OH)_{2}$	コープケミカル株式会社	
(ソマシフ ME-100)			
水酸アパタイト HAp	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	亜硫酸カルシウムから合成	
アロフェン	$A1 \cap mSiO + nH \cap A1(OH)$	旦川化武姓式今年	
(セカード KW)	$AI_2O_3 IIISIO_2^{-1} IIH_2O+AI(OH)_3$	□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□	
セリサイト	KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂		
カオリナイト		山阻力し二丁光井子스牡	
(カオリン HA)	Al ₂ Sl ₂ O ₅ (OH) ₄	山陽クレー工未休式云江	
セピオライト	M_{α} Si O (OH), 6H O	中国産	
(ミルコン YS-2)	$Mg_8S1_2O_{30}(O11_2)_4 O11_2O$		
ウンモ		桝式へ社セララ	
(白ウンモ 100M)	$K[A12(A1513O_{10})(O11)_2]$	体式会社イノノ	
タルク	Ma Si O (OH)	宫十月九月丁娄姓士今年	
(NK-48)	$WIg_3SI_4O_{10}(OII)_2$	田エクルクエ未体れ云化	
使い捨てカイロ	使い捨てカイロ 酸化鉄、バーミキュライト		
亜硫酸カルシウム	CaSO ₃ · 0.5H ₂ O		

表 II-1-2 無	無機化合物のℓ	化学組成お。	よび製造会社
------------	---------	--------	--------

II-1-3 結果および考察

II-1-3-1 pH ≈ 0 での希土類金属イオンの吸着

各希土類金属イオンを含む pH ≈ 0 の酸性溶液中からの各種無機化合物の吸着量を図 II-1-1 から II-1-3 に示す。図 II-1-1 ではイオン交換性を持つ無機化合物、図 II-1-2 および II-1-3 では鉱物および廃棄物の結果をそれぞれ示す。なお、水酸アパタイト(HAp)は攪拌 処理過程において完全に溶解した。これらの結果よりイオン交換性を有するモンモリロナ イトおよびγ-リン酸ジルコニウムが他の無機化合物と比較して高い吸着能をもつことがわ かった。

酸性が強い溶液を用いているので、化合物の結晶構造の変化を粉末 X 線回折により調べた。攪拌前後の粉末 X 線回折パターンの変化は希土類金属イオンの種類に依存していなかった。水酸アパタイト(HAp)は攪拌処理過程において完全に溶解し、試料を得ることが出来なかったため、粉末 X 線回折で測定することができなかった。攪拌前後の粉末 X 線回折 パターンはモンモリロナイトではイオン交換によると思われる層間距離の変化が観察され、 合成ウンモでは非晶質化が生じていた。また、亜硫酸カルシウムでは一度溶解後析出した が、析出物は硫酸カルシウムであった。その他の無機化合物では大きな変化は認められな かった。粉末 X 線回折パターンによって得られた結果を**表 II-1-3** に示した。

強い酸性溶液中で処理していることから無機化合物が溶解する可能性があり、その溶解 率(重量%)を測定した。希土類金属イオンの中から代表して La³⁺および Dy³⁺イオンを含ん だ溶液を用いた場合の試料の溶解率を表 II-1-4 に示した。水酸アパタイトでは完全に溶解 し、セピオライトおよび使い捨てカイロも高い溶解率を示した。



図 II-1-1 イオン交換性無機化合物の希土類金属イオンの吸着



図 II-1-2 鉱物の希土類金属イオンの吸着



図 II-1-3 廃棄物の希土類金属イオンの吸着

化合物	XRD 変化(La ³⁺ イオンを含んだ溶液との攪拌処理)
α-ZrP	変化なし
γ-ZrP	変化なし
モンモリロナイト	層間距離が広くなった
合成ウンモ	非晶質化していた
アロフェン	変化なし
水酸アパタイト(HAp)	完全に溶解したため測定出来なかった
セリサイト	変化なし
カオリナイト	変化なし
セピオライト	ほぼ変化なし
ウンモ	強度が下がったもののピークの変化は見られない
タルク	変化なし
使い捨てカイロ	変化なし
亜硫酸カルシウム	攪拌処理後の試料は CaSO4: 2H2O に変化していた

表Ⅱ-1-3 pH ≈ 0の溶液を用いた吸着実験による無機化合物の粉末X線回折パターンの変化

表II-1-4 pH ≈ 0の溶液での無機化合物の溶解率(重量%)

化合物	溶解率(%)				
	La ³⁺	Dy ³⁺			
α-ZrP	32	17			
γ-ZrP	12	9			
モンモリロナイト	32	7			
合成ウンモ	49	18			
アロフェン	48	41			
水酸アパタイト(HAp)	100	100			
セリサイト	22	6			
カオリナイト	15	33			
セピオライト	68	47			
ウンモ	16	8			
タルク	15	8			
使い捨てカイロ	76	62			
亜硫酸カルシウム	35	53			

希土類金属イオンの溶解率および吸着量と無機化合物の比表面積の関係をそれぞれ図 II-1-4 および II-1-5 に示した。無機化合物の溶解率は比表面積が大きいほど高くなり、こ れは一般的な傾向であるといえる。一方、比表面積と希土類金属イオンとの吸着量との間 に明らかに関係がないことから、強い酸性溶液では吸着反応よりもイオン交換反応が支配 的になっていると考えられた。

以上の結果から pH ≈ 0 では陽イオン交換性を持つ無機化合物が希土類金属の回収に優れていること、 γ -ZrP とモンモリロナイトが Dy³⁺イオンを特に多く吸着することがわかった。表 II-1-5 にこれらの結果をまとめた。







図 II-1-5 無機化合物の比表面積と希土類金属吸着量の関係

	La ³⁺ pł	H≈0	Dy ³⁺ pl	H ≈ 0	
無機化合物	取り込み (%)	溶解率	取り込み (%)	溶解率	価格
α -ZrP	0.4 %	\triangle	0.2 %	0	×
γ-ZrP	0.9 %	0	20.9 %	0	×
モンモリロナイト	4.7 %	0	19.9 %	0	0
合成ウンモ	0.6 %	×	0.3 %	Δ	0
НАр	0 %	×	0 %	×	Ø
アロフェン	1.2 %	×	3.5 %	Δ	0
セリサイト	0.5 %	\triangle	0.3 %	0	0
カオリナイト	0.5 %	×	0.1 %	0	0
セピオライト	1.0 %	×	0.1 %	×	0
ウンモ	0.4 %	×	0.2 %	0	0
タルク	0.3 %	×	0.2 %	0	0
使い捨てカイロ	0.3 %	\triangle	< 0.1 %	×	O
亜硫酸カルシウム	1.0 %	×	0.6 %	0	O

表 II-1-5 pH ≈ 0 の溶液における各種無機化合物の La³⁺および Dy³⁺イ オンの取り込み量および溶解率の比較

II-1-3-2 希土類金属イオンの吸着の pH 依存性

無機化合物の La³⁺および Dy³⁺イオンの吸着の際の溶解率の pH 依存性を図 II-1-6 および II-1-7 にそれぞれ示した。いずれの無機化合物も pH が高くなるにつれて溶解率は減少 する傾向にあり、pH \approx 0 では完全に溶解した水酸アパタイトも pH = 3.5 では 20%程度の 溶解率であった。

無機化合物の La³⁺および Dy³⁺イオンの吸着量に対する pH 依存性を図 II-1-8 および II-1-9 にそれぞれ示した。pH が高くなるにつれていずれの無機化合物も希土類金属イオ ンの吸着量が高くなる傾向にあった。La³⁺イオンの場合には pH = 3.5 では水酸アパタイト がモンモリロナイトや γ -ZrP よりも高い吸着量を示し、Dy³⁺イオンの場合ではモンモリロ ナイトが最も高い吸着量(53.4%)を示した。 γ -ZrP も pH が高くなるにつれて Dy³⁺イオンの 吸着量が多くなり、pH=3.5 の溶液中では 30.0%であったが、カオリナイト、合成ウンモ および水酸アパタイトではそれ以上の 38.9%、32.2%および 43.9%となった。また、pH=0 ではほとんど希土類金属イオンを吸着することがなかったセピオライト、合成ウンモおよ び亜硫酸カルシウムが、pH の増加とともに吸着量が特に高くなることがわかった。この ようにイオン交換能を持たない化合物でも pH の増加とともに吸着量が高くなり、これら は表面での吸着反応によって希土類金属イオンを取り込んでいると考えられる。

水酸アパタイトは pH ≈ 0 では、完全に溶解してしまい希土類金属イオンを吸着することは不可能であったが、pH が高くなるとその構造を保持することができイオン交換性を 発揮することができるようになったと考えられた。



図 II-1-6 La³⁺イオンを含む水溶液中での無機化合物の溶解率の pH 依存



図 II-1-7 Dy3+イオンを含む水溶液中での無機化合物の溶解率の pH 依存



図 II-1-8 La³⁺イオンを含む水溶液中での La³⁺イオンの取り込み量の pH 依存



図 II-1-9 Dy3+イオンを含む水溶液中での Dy3+イオンの取り込み量の pH 依

表 II-1-6	各種無機化合物のLa ³⁺ およびDy ³⁺ イオンの取り込み量および
溶角	释率の pH 依存性の比較

	La ³⁺ pH ≈ 0		La ³⁺ pH = 3.5		Dy ³⁺ pH ≈ 0		Dy ³⁺ pH =3.5	
無機化合物	取り込み(%)	溶解率	取り込み (%)	溶解率	取り込み (%)	溶解率	取り込み (%)	溶解率
α-ZrP	0.4 %	Δ	15.6 %	0	0.2 %	0	22.1 %	0
γ-ZrP	0.9 %	0	43.2 %	0	20.9 %	0	30.0 %	0
モンモリロナイト	4.7 %	0	40.3 %	0	19.9 %	0	53.4 %	0
合成ウンモ	0.6 %	×	32.3 %	×	0.3 %	Δ	32.2 %	0
НАр	0 %	×	48.4 %	0	0 %	×	43.9 %	0
アロフェン	1.2 %	×	6.4 %	0	3.5 %	Δ	11.0 %	0
セリサイト	0.5 %	Δ	19.1 %	0	0.3 %	0	12.5 %	0
カオリナイト	0.5 %	×	4.2 %	0	0.1 %	0	38.9 %	0
セピオライト	1.0 %	×	29.3 %	0	0.1 %	×	22.2 %	0
ウンモ	0.4 %	×	1.4 %	0	0.2 %	0	12.3 %	0
タルク	0.3 %	×	16.3 %	0	0.2 %	0	21.0 %	0
使い捨てカイロ	0.3 %	Δ	17.2 %	0	<0.1%	×	23.2 %	0
亜硫酸カルシウム	1.0 %	×	28.9 %	0	0.6 %	0	35.2 %	0

以上の結果を表 II-1-6 に示した。いずれの無機化合物も pH が高くなるにつれて希土類金 属イオンの吸着量は増加し、その溶解率は減少した。 pH ≈ 0 ではイオン交換反応による 吸着が支配的であったが、 pH が高くなるにつれて表面での吸着反応によっても吸着して いると考えられた。 pH $\approx 2.5 \sim 3.5$ では廃棄物系以外の無機化合物は溶解せずに希土類 金属イオンを吸着することができ、特にイオン交換性を持つ化合物がより高い吸着能を持 つことがわかった。

II-1-3-3 希土類金属イオンの吸着の時間依存性

前節までの結果から pH > 3.5 では γ -ZrP、HAp およびモンモリロナイトが希土類金属 を吸着することがわかった。この3種類の化合物のほかに農薬製造残渣から合成した MPS、 廃棄物である農薬製造残渣および使い捨てカイロを用いて希土類混合溶液から吸着の時間 変化を調査した。各試料 40g を各希土類金属硝酸塩 1000ppm を含む溶液 200mL 中で攪拌し、 一定時間毎の希土類金属量の変化を調べた結果を図 II-1-10 に示した。この実験での希土 類金属硝酸塩溶液の初期濃度は pH \approx 6 であった。 γ -ZrP および HAp の吸着率が高いのは これまでの実験結果とよく一致しており、HAp は短時間で平衡に達することが示された。



図 II-1-10 γ-ZrP、HAp、モンモリロナイト、MPS、農薬製造残渣および使い捨てカイ ロの希土類金属吸着の時間依存性

また、モンモリロナイト、MPS、農薬製造残渣および使い捨てカイロでは高い吸着率は認 められなかったが、農薬製造残渣では希土類金属の分離がわずかに観察された。これは図



図 II-1-11 γ-ZrP、HAp、モンモリロナイト、MPS、農薬製造残渣および使い捨てカ イロの希土類金属吸着時の pH の時間依存性

II-1-11 に示すように pH が他の物質と比較して僅かに高いことによると考えられる。無機 系廃棄物から合成したガラス多孔質や C12A7 は、それらを水中に分散させるだけでアル カリ性を示し、それによって希土類金属元素が沈殿してしまった

γ-ZrP は高い酸性溶液の中でも希土類金属を吸着できる無機化合物であり、その吸着機 構について詳細に検討する必要がある。

II-1-4 学会発表等

- "無機化合物を用いた希土類金属イオンの回収" 十川東香、古屋太陽,三浦章,米崎 功記,武井貴弘,熊田伸弘 第27回日本イオン交換研究発表会,2011年11月 宮 崎市
- 2) "無機化合物を用いた希土類金属イオンの回収" 十川東香,古屋太陽,三浦章,米崎功記,武井貴弘,熊田伸弘 第4回資源・環境対応セラミックス材料/技術研究討論会,2012年3月 京都市
- 3) "Adsorption of Rare Earth Elements by Inorganic Compounds for Futural Recovery from Wastes" T. Takei, A. Sogo, A. Miura, N. Kumada, ICC-4, 2012年7月 シカゴ
- 4) "無機化合物による希土類金属の吸着" 飯塚清晃,十川東香,武井貴弘,三浦章,熊 田伸弘 第28回日本イオン交換研究発表会,2012年10月 東京

II-2 無機繊維複合体シートによる希土類金属イオンの吸着

II-2-1 はじめに

無機化合物を用いた希土類金属の吸着ではγ-ZrPおよびHApの吸着率が高いことがわかった。また、HApなどの一部の無機化合物では酸性溶液で溶解した。このように無機化合物の溶液中の希土類金属吸着に対する平衡反応に関する基礎的データを得ることができた。 都市鉱山から希土類金属を抽出し、それを回収するためには大量の溶液を迅速に処理する 必要があると考えられ、そのためにはカラムあるいはフィルターを用いるのが有効である。 そこで無機繊維であるセピオライトを用いてそれにγ-ZrP、HAp、モンモリロナイト等を 添加した無機繊維複合体シートを作製し、それによる希土類金属の吸着・回収の可能性に ついて検討した。

II-2-2 実験方法

無機繊維であるセピオライトに水酸アパタイト、モンモリロナイト、アロフェン、合成 雲母等を添加し、蒸留水中で撹拌した後、吸引ろ過を行うことで直径 110 mm、厚さ 2 mm の無機繊維複合体シートを作製した。無機繊維複合体シートの作製方法を図 II-2-1 に示し た。作製したシートに 1000ppm のジスプロシウム、サマリウム、ネオジウム硝酸塩水溶液 を通過させ、ICP を用いて取り込み量を定量した。図 II-2-2 に無機繊維複合シートを用い た希土類金属イオンの吸着実験を示した。

II-2-3 結果および考察

無機繊維複合体シートによる希土類金属元素(Dy、Nd、Sm)の吸着実験の結果を図 II-2-3 に示した。ろ紙だけの希土類金属イオンの実験も行ったが、ろ紙への希土類金



図 II-2-1 無機繊維複合シートの作製方法



図 II-2-2 無機繊維複合シートによる希土類金属イオンの吸着

属元素の吸着は認められなかった。セピオライトだけのシートにおいても40%程度の 吸着が認められたが、他の無機化合物を添加することでその吸着量は増加した。特に アパタイトの場合にはアパタイトの割合を増すにつれ吸着量は増加し、アパタイトを 20%含むシートには、おおよそ90%の吸着量を示し、アパタイトが含まれない場合に比 べ約3倍の吸着量を示した。モンモリロナイトの添加も高い吸着量を示したが、全量を通 過させるためには水酸アパタイトの場合と比べて3~4倍の時間を要した。

セピオライトおよびセピオライト―アパタイト(アパタイト含有率 20 %)複合体シートが希土類金属に対する選択的な吸着があるかを確認するため、様々なイオンが含まれる 溶液の吸着率を調査した。その結果を図 II-2-4 に示す。セピオライトのみの複合体シート



図 II-2-3 無機繊維複合体シートによる Dy³⁺、Sm³⁺および Nd³⁺イオンの吸着および 全量通過時間(min)

において、希土類金属の吸収量は25-40%であった。一方、Fe³⁺は90%、Al³⁺は40%、ア ルカリ金属とアルカリ土類金属、Zn²⁺およびCu²⁺においては2~35%の吸着を示した。 一方、セピオライトーアパタイト複合体シートにおいて、希土類金属は50%以上の吸着 量を示し、特にSm³⁺およびDy³⁺においてはおおよそ90%の吸着率という高い数値を示し た。希土類金属以外の金属であるアルカリ金属とアルカリ土類金属、Zn²⁺およびCu²⁺に おいては5~50%の吸着率を、FeおよびAl,と希土類金属においては90%以上の吸着率 を示した。特筆すべきは、Na⁺とK⁺の低い吸着量で、これは海水等のNa⁺やK⁺を多く含 む系からの回収を考えた場合には有利である。また、希土類金属とFe³⁺およびAl³⁺の高い 吸着率は、アパタイトは3価のイオンを選択的に吸着することを示しており、2価のイオ ンと希土類金属を含む溶液から希土類イオンを濃縮できる可能性を示唆している。しかし ながら、3価のFe³⁺、Al³⁺を含む溶液において、希土類を選択的に吸着することは困難で あることがわかった。

以上の結果を基に無機繊維複合体シートを用いて希土類金属(Sm, Dy, Nd)と他の金属 (Cu, Fe, Al)との分離および回収実験を試みた。

セピオライトーアパタイト(20%)複合体シートを2枚作製し、それらに Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ を 100 ppm および Sm³⁺, Dy³⁺, Nd³⁺を 10ppm 通過させた。その吸着率はすべての元素に おいて 92% 以上であった。一枚の複合体シートはそのまま蒸留水および pH の異なる塩酸 水溶液を通過させ、もう一枚は 700℃の熱処理した後に蒸留水および pH の異なる塩酸水溶 液を通過させた。その際の二枚の複合体シートからの各金属の溶出量を図 II-2-5 に示す。 熱処理をしない複合体シートの場合には pH=2 ではほとんど溶出しないが、pH=1 では希土 類の溶出量が増加した。しかしながら、他の元素の溶出量も増加しているので、酸処理だ けでは選択的な溶出は困難であることがわかった。一方、金属を吸着させた複合体シート



図 II-2-4 セピオライトおよびセピオライト+アパタイト(20%)複合シートによる 各種金属イオンの吸着

を 700℃で熱処理した場合では pH=2 までの溶出では希土類金属の溶出はほとんど起こら なかったが、pH=1 では希土類金属の溶出量は加熱前に比べて増加した。また、遷移金属 の溶出は加熱前に比べて少なくなる傾向にあった。したがって、希土類金属の選択的な回 収は加熱前の試料に比べて向上したといえる。しかしながら、溶出した希土類元素は 20% に満たず、他の元素も溶出していることから、選択性は十分ではない。さらに、強酸中で はアパタイトの溶解が起きるため、カルシウムやリンの混入が考えられるので、希土類金属の選択的回収にはさらなる検討が必要である。



図 II-2-5 Cu, Fe, Al(100 ppm)および Sm, Dy, Nd(10ppm)を通過させたセピオ ライトーアパタイト複合シートからの塩酸による溶出量の pH 依存性 (a)Sm, Dy, Nd(b)Cu, Fe, Al 700℃に加熱したシートは金属/700 と表記

II-2-4 学会発表等

- "セピオライトの特性とその応用"古屋太陽,三浦章,武井貴弘,熊田伸弘 耐火物, 65, 2-7 (2013)
- 2) "無機繊維複合体シートを用いた希土類金属イオンの吸着特性" 古屋太陽, 十川東香, 三浦章, 米崎功記, 武井貴弘, 熊田伸弘 第27回日本イオン交換研究発表会 1P-115、

2011年11月 宮崎市

- 3) "無機繊維複合体シートを用いた希土類金属イオンの吸着特性" 古屋太陽, 十川東香, 浦章, 米崎功記, 武井貴弘, 熊田伸弘 第4回資源・環境対応セラミックス材料/技術 研究討論会, 2012年3月 京都市
- 4) "Adsorption of rare earth metals from aqueous solution on sepiolite-based composite sheets" A. Miura, T. Furuya, A. Sogo, T. Takei, N. Kumada, ICC-4, 2012年7月 シカゴ
- 5) "セピオライト複合体シートにおける希土類イオンの吸着特性" 三浦章,古屋太陽,武 井貴弘,熊田伸弘 第28回日本イオン交換研究発表会,2012年10月 東京

III 総 括

都市鉱山中の希土類金属の回収を目的として、酸性溶液中の希土類金属を無機化合物を用いて効率よく吸着・回収するための基礎的研究を行い、以下の結果を得ることができた。

- 1) 無機系廃棄物である有色廃ビンガラスからはガラス多孔質および MPS を合成することができ、農薬製造残渣からはHApおよびC12A7を合成することができた。 HApは希土類金属の吸着に有効であったが、ガラス多孔質、C12A7および MPS は適していなかった。
- 2) pH ≈ 0の溶液下では、陽イオン交換性を持つ無機化合物が希土類金属イオンの回収に適していたが、多くの無機化合物においてその溶解率が高かった。強酸性下ではγ-ZrPの吸着率が他の無機化合物と比較して高かった。
- 3) pH が高くなると、無機化合物の溶解率は減少し、それと共に希土類金属の吸着量が高くなった。特に水酸アパタイトおよびセピオライトの溶解率の低下および希 土類金属の吸着量の増加が顕著であった。
- 4) 無機繊維であるセピオライトを用いた無機繊維複合体シートを用いることで簡便 かつ短時間で希土類金属を吸着・回収できることがわかった。特に水酸アパタイ トーセピオライト複合体シートでは溶液中の90%以上の希土類金属の回収が可能 であった。
- 5) 水酸アパタイトーセピオライト複合体シートはアルカリ金属を吸着しないが、ア ルカリ土類金属および鉄、アルミニウム、銅などの金属も希土類金属と同様に吸 着するため、これらとの分離のために、さらなる検討が必要である。

Ⅳ 研究概要図



V 英語概要

• Title : Recovery of rare metals by using inorganic layered oxides

 Name and Affiliation : Nobuhiro Kumada (University of Yamanashi) Chair Takahiro Takei (University of Yamanashi) Akira Miura(University of Yamanashi)

• Abstract

We attempted to select a candidate for inorganic adsorbent of rare-earth metals in acid solution in order to recover rare-earth metals in wastes of electric devices. Most of adsorbents tends to dissolve at lower pH. General trend is higher the uptake amounts of rare earth cations with increase of pH. HAp shows high uptake competency of rare earth cations at pH of 1.5 or higher. Ion exchange type adsorbents are strong candidate for the recovery of the rare earth cation from the acidic waste solution. γ -zirconium phosphate was the most promising adsorbents for rare-earth metals in strong acid solution.

Composite sheets made from sepiolite can adsorb quickly rare-earth metals in acid solution with pH = 3.5. The composite sheet adsorbed Dy, Sm and Nd metals, and apatite additive enhanced the amount of adsorbed rare earth metals. The leaching of rare earth metals occurred by passing acid aqueous solution though the sheet. The enhancement of selectivity for rare earth is a next challenge.

· Keywords : Rare Earth Metals, Inorganic Compounds, Ion-exchange Reaction, Adsorptiion