

分子認識樹脂を利用した飛灰・廃棄物中のレアメタル、重金属の抽出回収技術

ジーエルサイエンス株式会社

無機分析プロダクト 古庄義明 問い合わせ先 furusho@gls.co.jp

講演概要

- 近年需要の高まっている改良土壌向け処理済み飛灰中微量重金属の濃縮測定技術について、固相抽出法やストリッピングボルタンメトリー方について提案します。また、廃棄物やリサイクル対製品の各種パーツの分解液より、有用なレアメタルや貴金属を効率的に抽出回収する分子認識技術について初心者から実務者を対象に解説。



背景と目的 その1



有用金属資源の枯渇、リサイクル技術の需要増大

廃棄物回収は従来の金属精製技術+ α が必要

電極精製のまえに分離剤による濃縮精製が有効



イオン交換・キレート樹脂と

新技術である分子認識樹脂を併用した手法へ

背景と目的 その2



焼却処分後の残渣物埋め立て余地の枯渇

飛灰・溶融スラグ・燃えがらの有効活用

有害金属不溶化技術の簡易検証方法の需要増大



従来の原子吸光法にかわる

安価でリアルタイム測定対応ボルタンメトリー法の適用

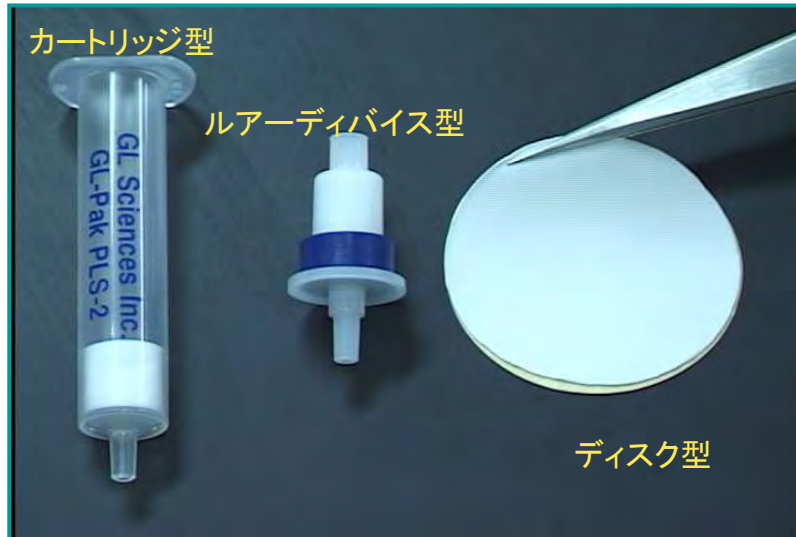
分離剤を利用した 金属濃縮回収技術

イオン交換樹脂
キレート樹脂
分子認識樹脂

分析の分野ではすでに

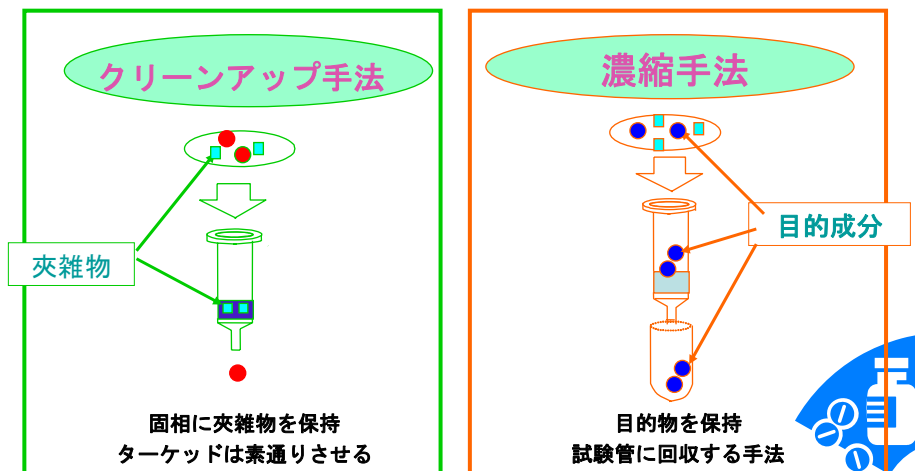
- 貴金属、重金属をはじめとする濃縮分離技術はすでに、機器分析の前処理として確立済み
 - イオン交換樹脂によるオープンクロマト法
 - キレート樹脂による脱塩濃縮技術
 - 樹脂を利用した固相抽出技術の進歩
- さらに、
単元素分離濃縮が可能な分子認識技術の台頭

固相抽出とは、分離剤を利用した 固液抽出方法の一つ

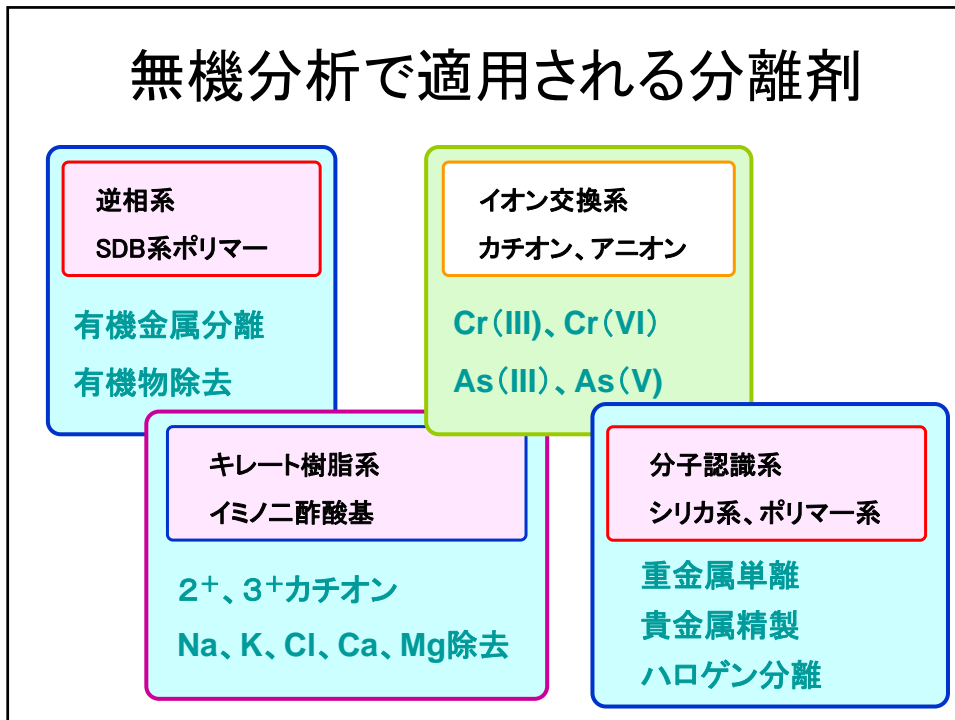


固相抽出剤を利用した無機イオン分離とは？

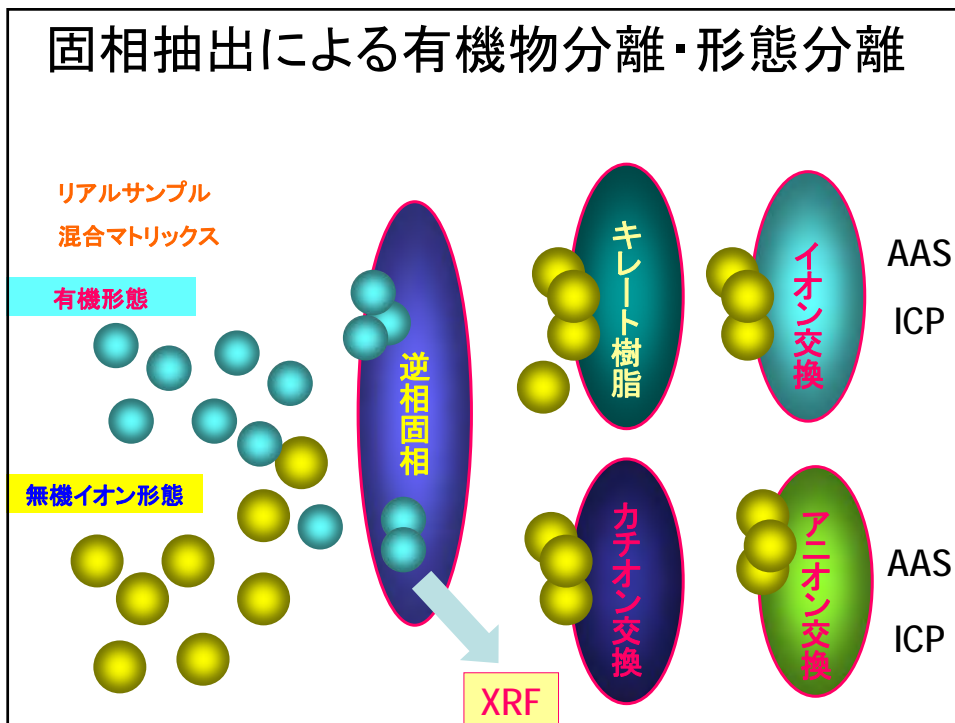
ポリマー、化学結合型シリカゲルなどの分離剤を充填したミニカラムでサンプル中の目的成分を抽出、精製する手法。→スケールアップが可能



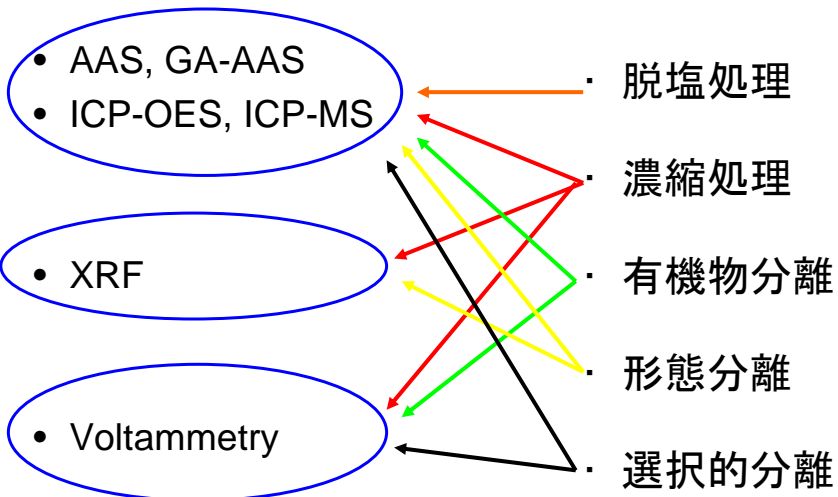
無機分析で適用される分離剤



固相抽出による有機物分離・形態分離



各種元素分析法と固相抽出法の連携

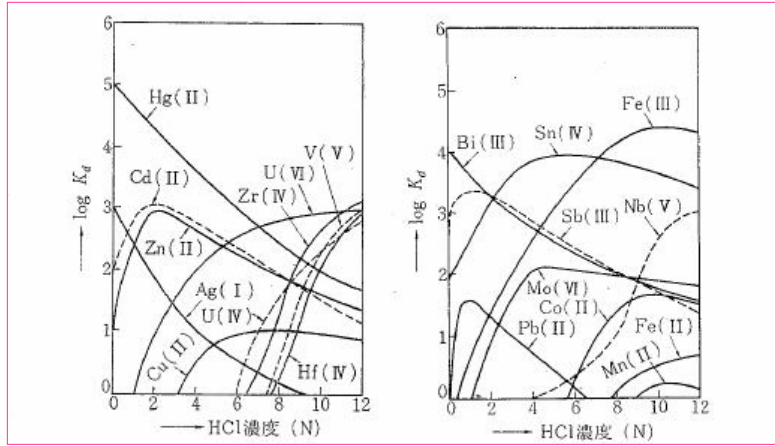


イオン交換分離剤によるクロマト分離 ＜無機錯化剤の名称と組成＞

名称	組成	名称	組成
塩酸	HCl	チオ硫酸イオン	$S_2O_3^{2-}$
フッ化水素酸	HF	チオシアン酸イオン	CNS^-
硝酸	HNO_3	リン酸	H_3PO_4
硫酸	H_2SO_4	炭酸イオン	CO_2^{2-}
臭化水素酸	HBr	過酸化水素	H_2O_2
ヨウ化水素酸	HI		

引用：無機分離化学、p39（技報堂）

陰イオン交換剤と無機錯化剤 <今後のオンライン分離のヒントになる>

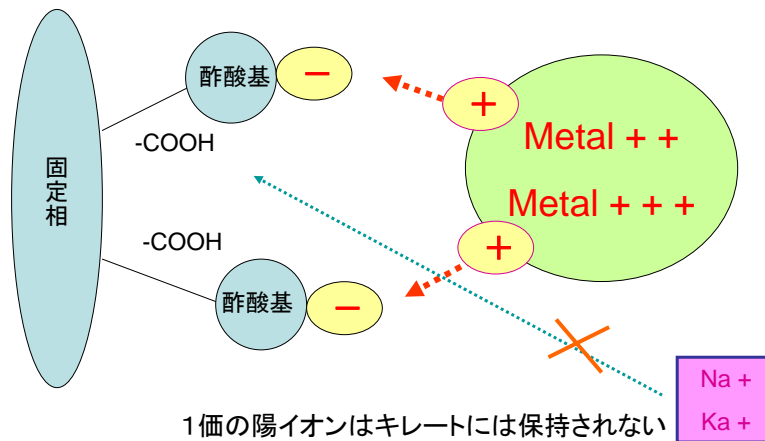


塩酸濃度の変化に伴う陰イオン交換樹脂における各元素の保持係数の変化

引用：無機分離化学、p39（技報堂）

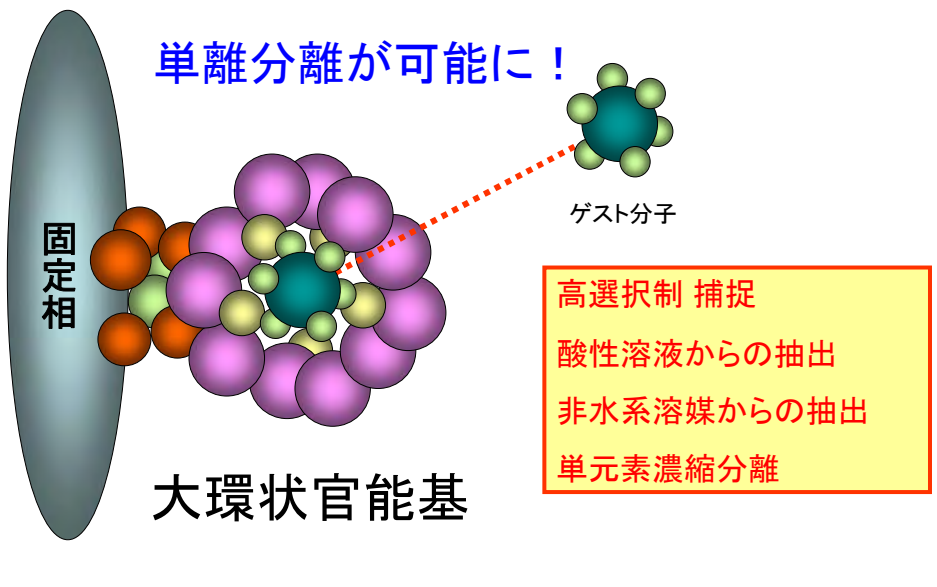
キレート樹脂固相抽出の使いこなし

重金属イオンを選択的にトラップするには、
 キレート樹脂＝イミノ二酢酸基を利用する

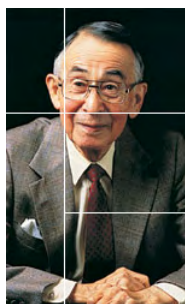


分子認識固相の使いこなし

単離分離が可能に！

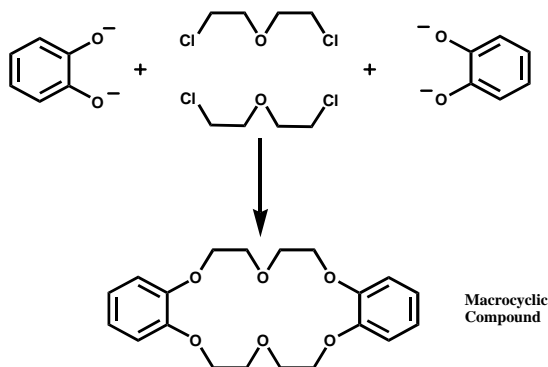


分子認識ゲルの基本技術の発見



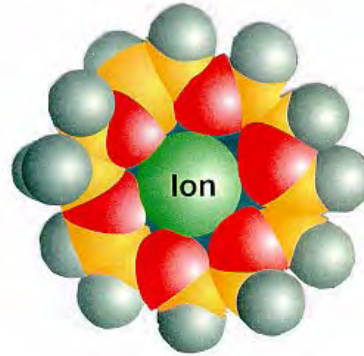
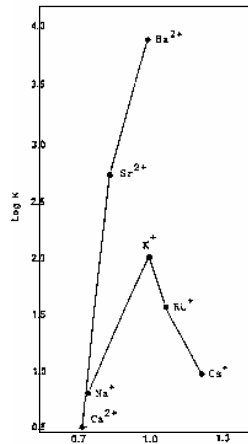
Pedersen博士

PEDERSEN'S NOBEL PRIZE CONTRIBUTION



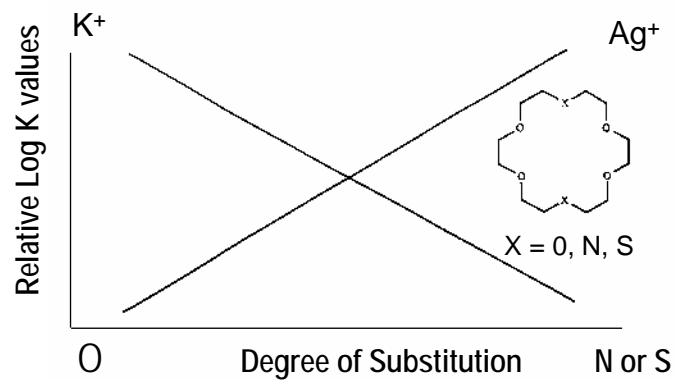
大環状化合物の合成法の発見

分子サイズの認識



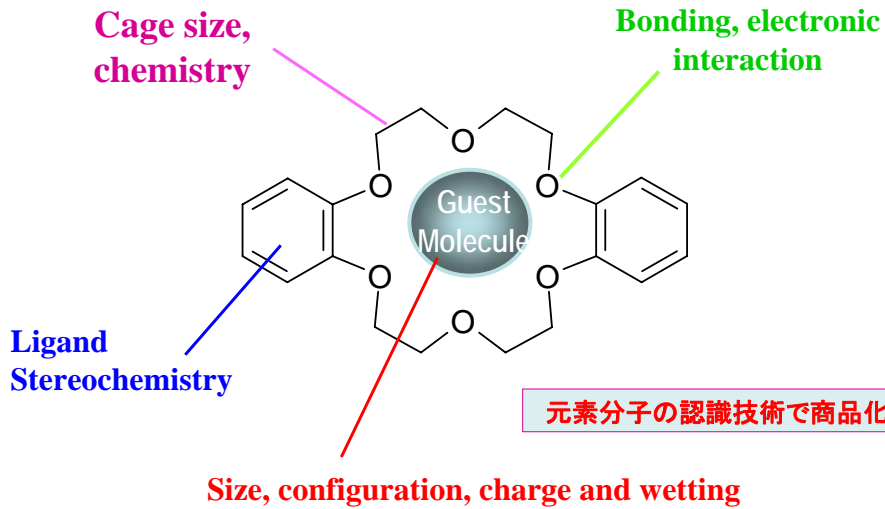
Selectivity of 18C6: log K values for reaction of 18C6 with metal cations in water at 25° C vs. the ratio of the ionic cation radius to the 18C6 cavity radius. The low K value for Ca^{2+} is reported as <0.5 .

元素選択性



Change of selectivity as measured by log K for M^+ -ligand donor atom. Where $\text{X}=\text{O}$, K^+ forms the most stable complex. Where $\text{X}=\text{N}$ or S , Ag^+ forms the most stable complex.

Molecular Recognition Technology (分子認識 MRT) とは？



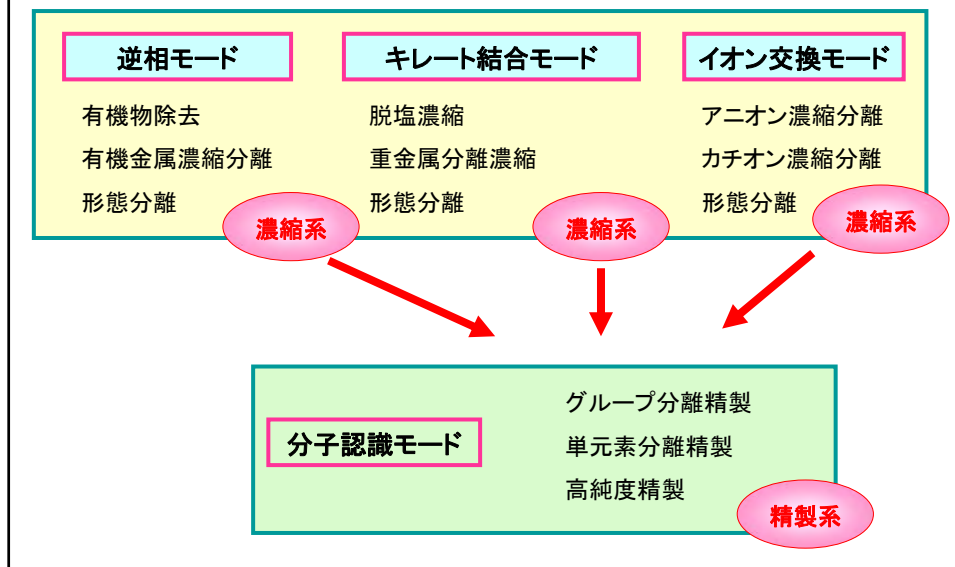
GLSで販売しているMetaSEP AnaLigシリーズ

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII								IR	IIR	IIIR	IVR	VR	VIR	VIIR	0
1	H																					He	
2	Li	Be														B	C	N	O		F	Ne	
3	Na	Mg														Al	Si	P	S		Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub				Uuq				Uuh		Uuo	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Fr						

 AnaLig Series
 青字 AnaLigで専用ゲルがあるもの

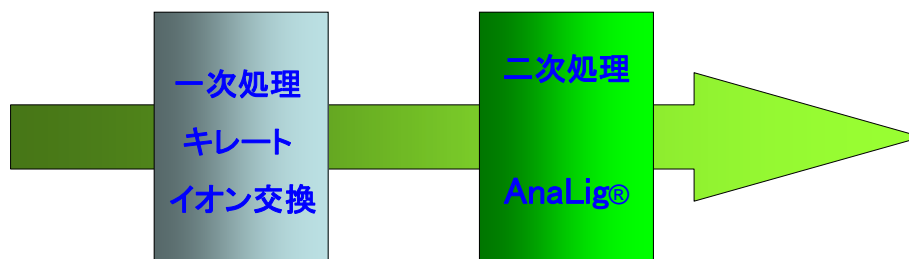
 Comarcial Bench Work

系統的な固相抽出媒体の使いこなし



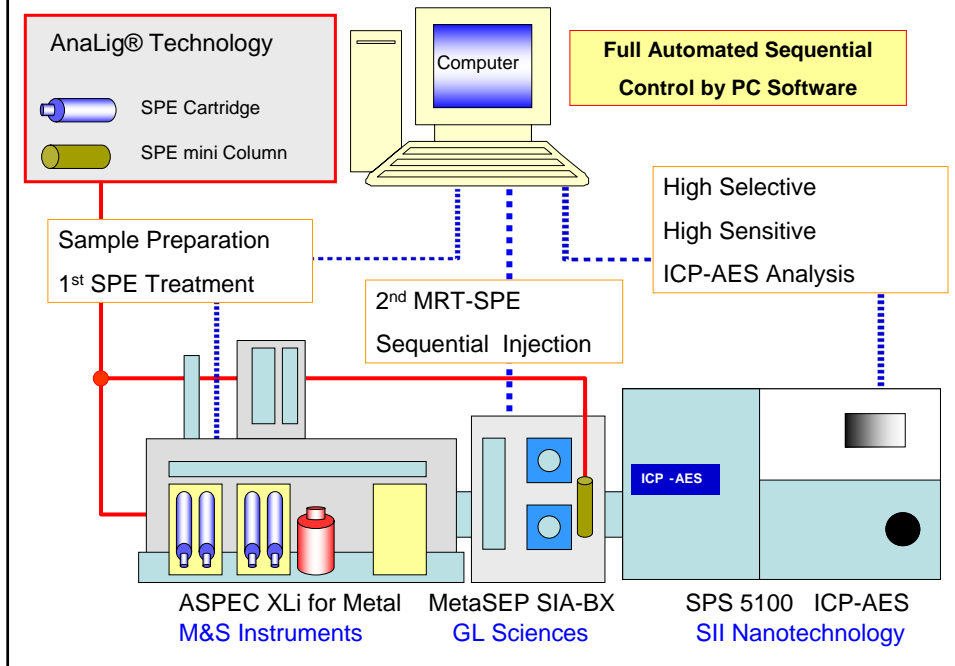
試料中の微量元素を分析するために
固相抽出を上手に利用するためには

タンデム固相抽出：高度な精製が有利

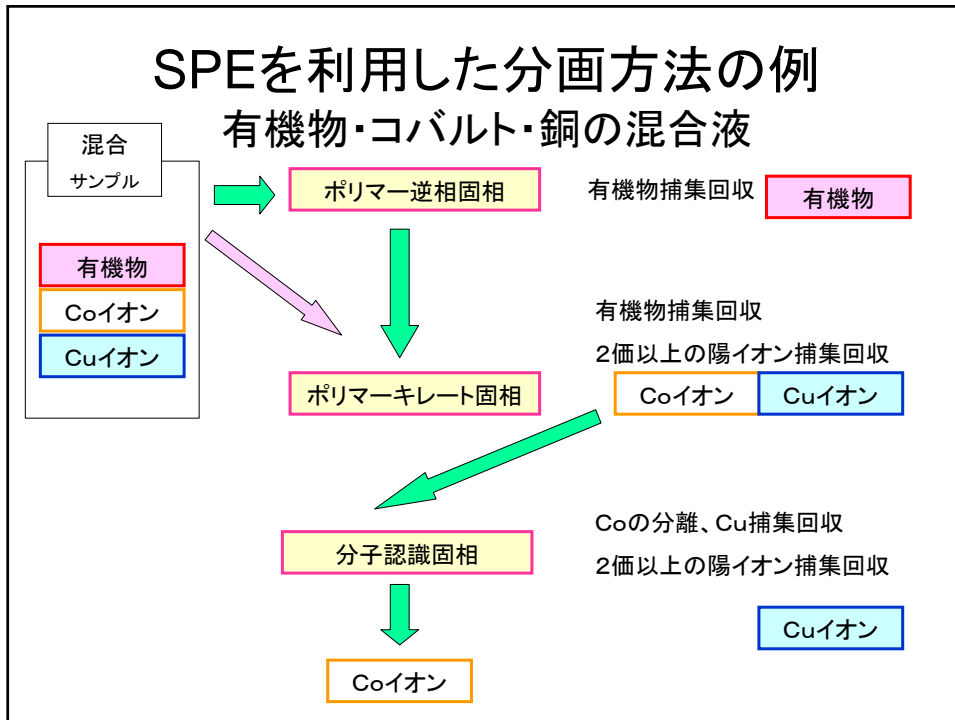


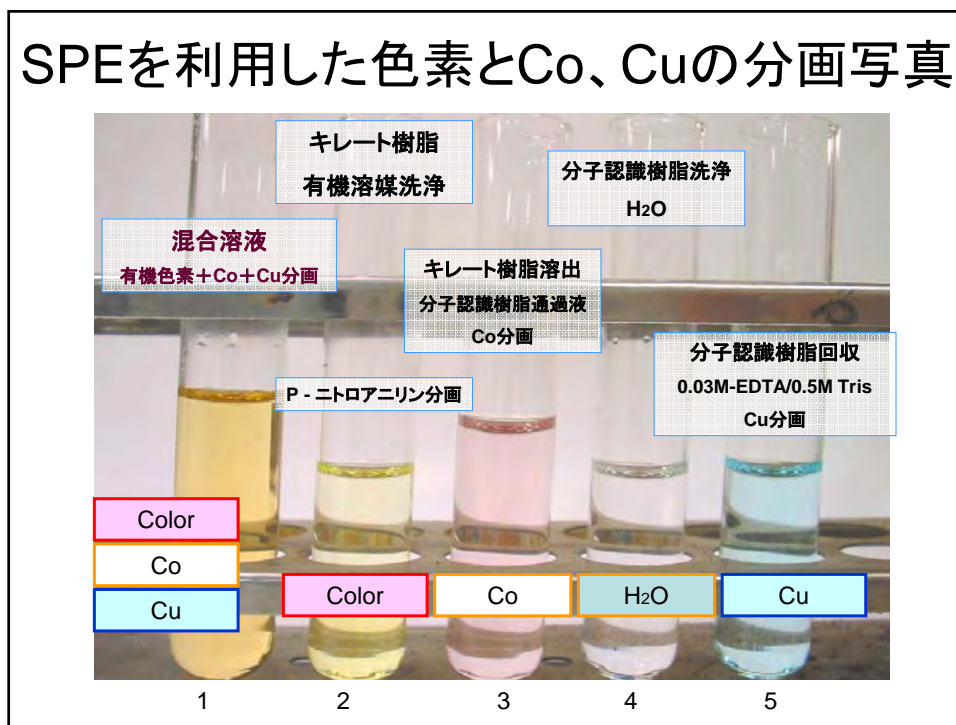
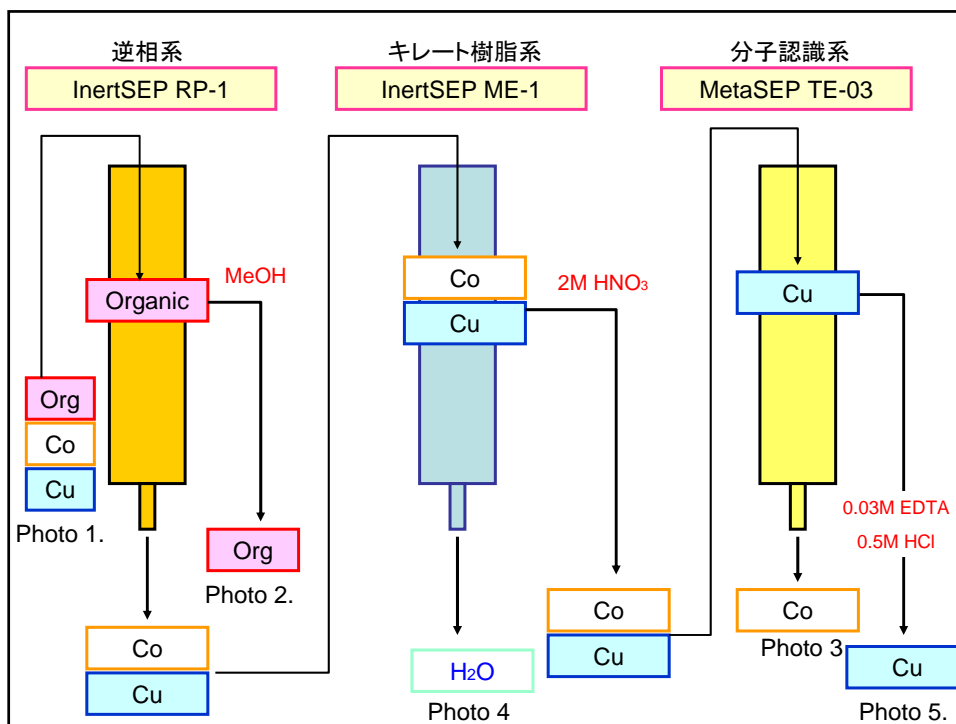
全段で汚れをカットし濃縮をかける
2段目で検出器にあった選択をかける

微量元素検出のためのオンライン全自動前処理ユニット構想例



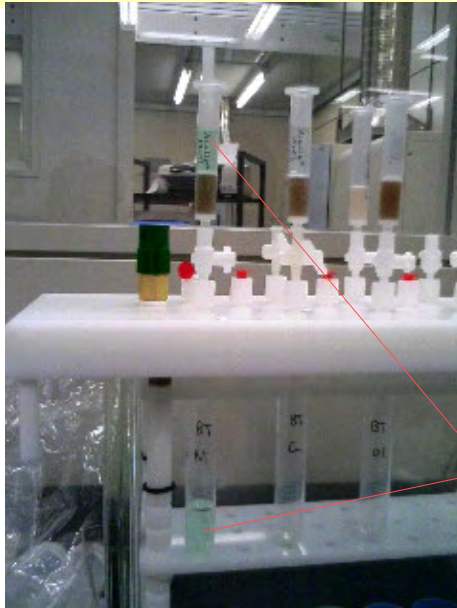
SPEを利用した分画方法の例 有機物・コバルト・銅の混合液





ニッケルメッキ液中のWEEE, RoHS対応Pbの抽出

ex) MetaSEP AnaLig® Pb



AnaLig Pb-01 is highly selective for Pb collection

Conditioning : H₂O

Sample Loading : pH 0 – 9.5

Rinse 1st : H₂O

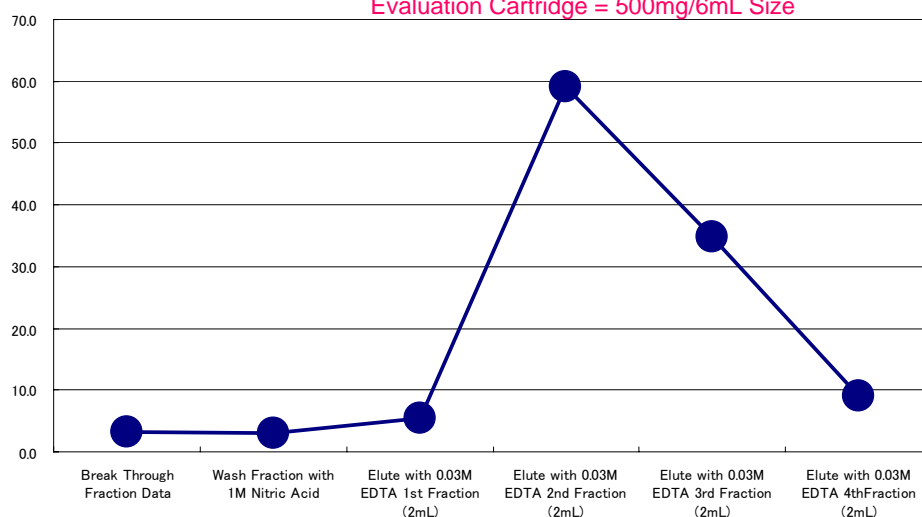
Rinse 2nd : 0.1-1.0M HNO₃

Elution : 0.03M EDTA

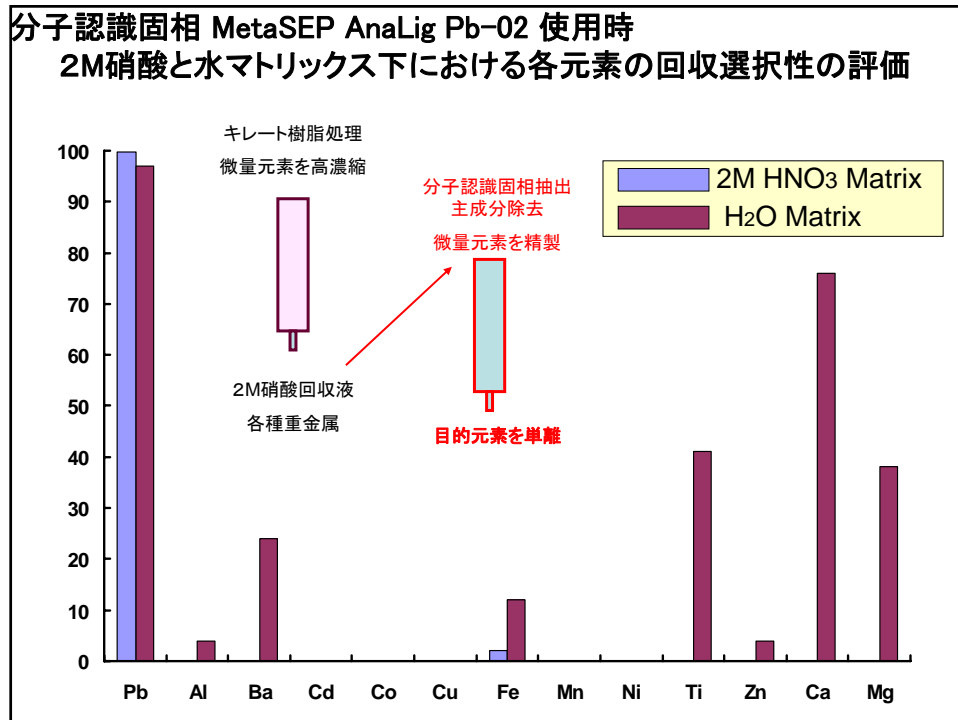
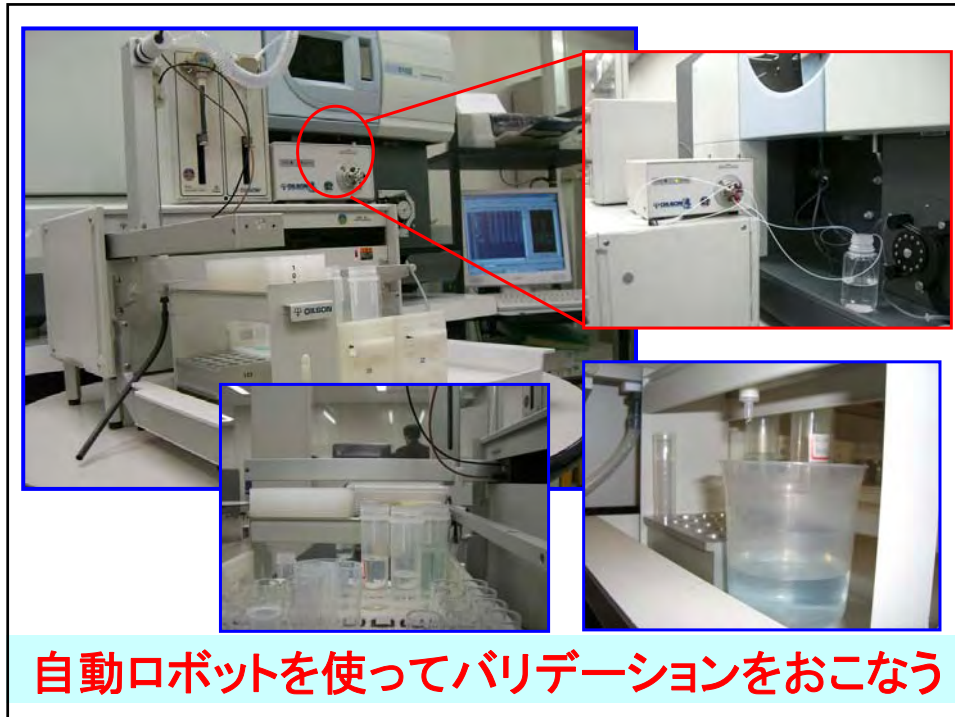
Quantitative removal of Ni from sample

Niメッキ溶液中Pb抽出例：フラクションデータ

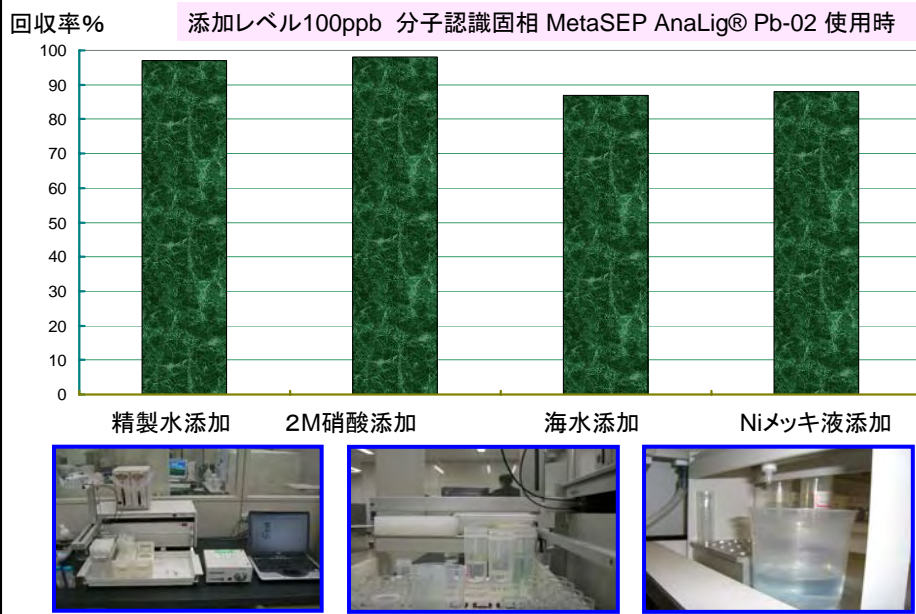
Evaluation Cartridge = 500mg/6mL Size



Pb was retained by AnaLig Pb-02 with pH 0-9.5. Water and 1M acid rinse can be used as removing high matrix contents from sample solution.



SPE/ICP システムを利用したPbの回収例



分子認識樹脂を利用した
金属精製回収のスケールアップ例



MRT Metals Treatment Plants

- MRTを利用したプラントにおける金属精製例は世界各地に
- 実際に導入されているアプリ例
 - Cu電解液中からのBi, Sb回収
 - Pd, Pt, Rh の回収
 - Ni, Cu マトリックスからの Co の回収・精製
 - 化学プラントにおける酸や試薬中のHg、Feの不純物の除去
 - メッキ廃液のAMD処理
(Cu, Fe, Zn, Ni, As, Cd, Ag, Pb, etc.)



MRT Plant for Acid Mine Drainage Treatment



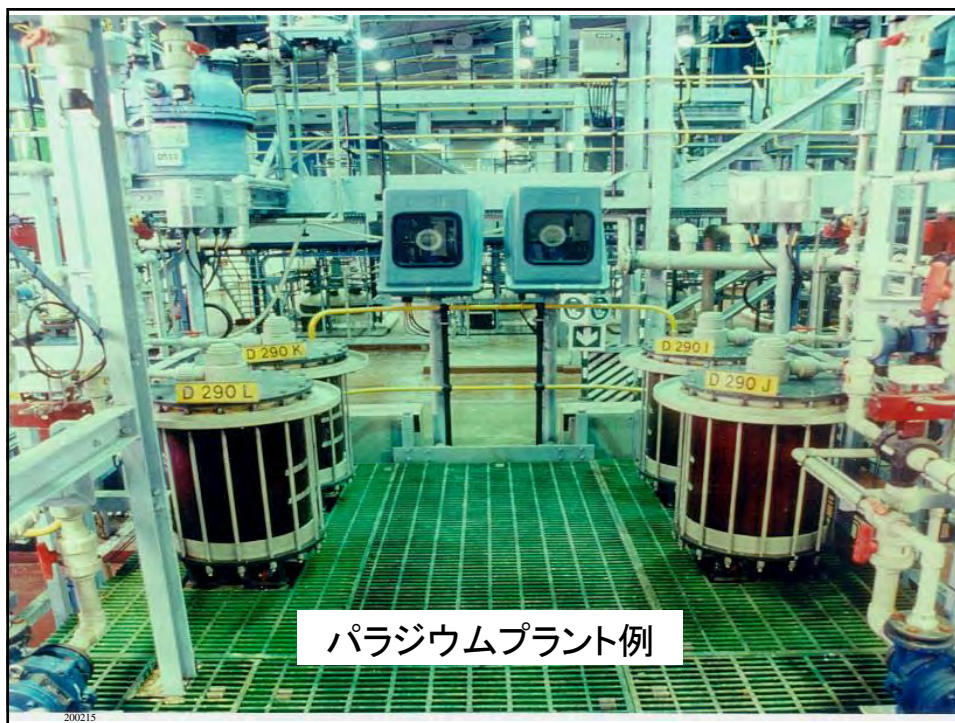
MRT Plant for Rhodium Recovery

IBC社 MRT-SPEの特徴

- シリカやポリマーに化学結合修飾
 - 担体コーティングした製品に比べ耐久性Up
 - 使用できる、酸、溶剤の半日幅広い
- 実際のプラントへの導入事例が豊富
 - 分析スケールから、分取レベル、プラントまでのスケールアップがねらえる

Example Applications of MRT

- Removal of impurities from tankhouse electrolytes: Bi, Sb, Fe, Cl, F, Ge, In, etc.
- Removal of impurities from waste streams: heavy metals, Mo, sulfate
- Recovery of base and precious metals: Cu, Co, Ni, Ge, In, Mo, Pt, Pd, Rh, Au, etc.
- Purification of chemical products: sulfuric acid (Hg), cosmetics products (Fe), etc.





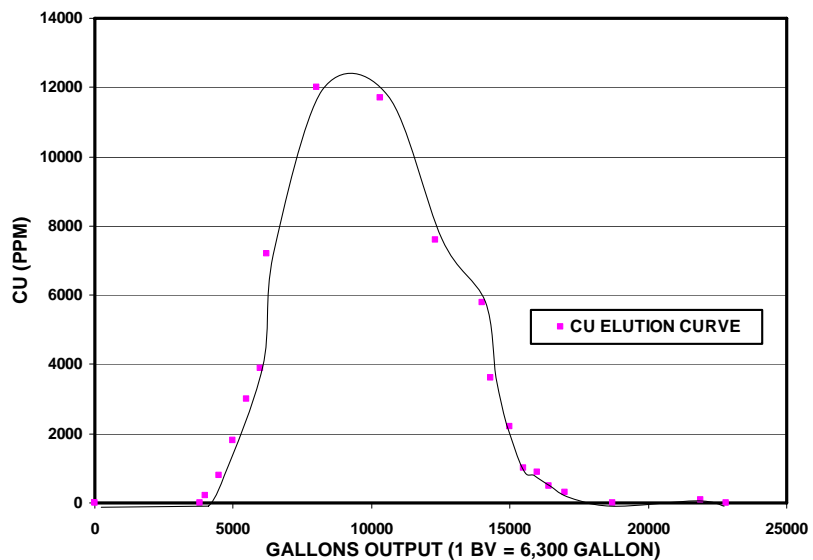


Cu精錬プラント例



Cu精錬プラント例

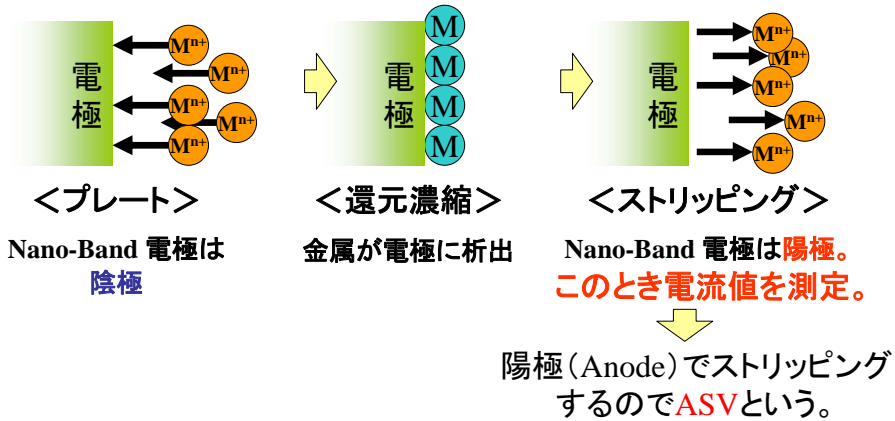
Figure 9. Copper Elution Cycle Column #3



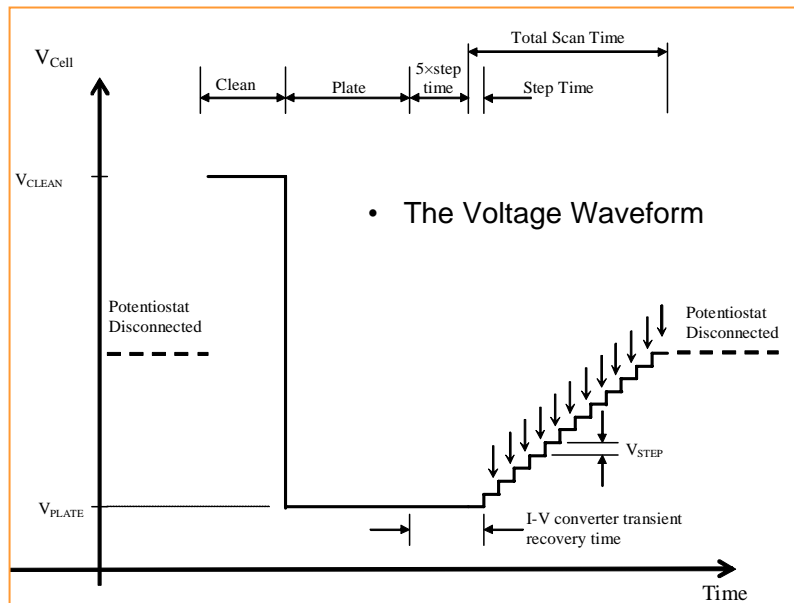
ストリッピングボルタンメトリーを利用
した飛灰抽出溶液中の重金属のモニター手法

ストリッピングボルタンメトリーとは？

例えば、金属陽イオンを測定するときには、金属イオンを水銀薄膜電極上 (Nano-Band電極) に還元濃縮し、次に電極をアノード分極して酸化溶出させ、酸化電位から、イオンを定性分析し、溶出ピークの高さや面積により、定量分析をします。

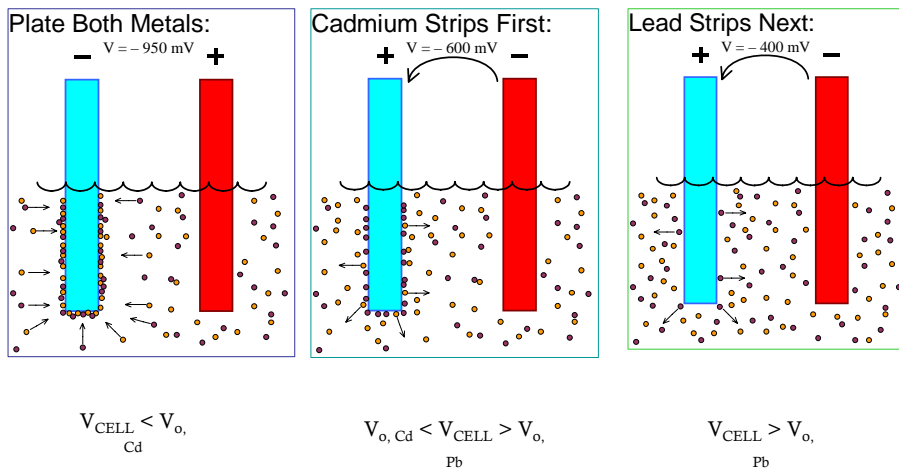


ASV 測定時のパラメーター変動



Stripping Voltammetryによる複数元素検出

- Lead and Cadmium 検出の場合



ストリッピングボルタンメトリーを採用したポータブル元素分析計の紹介

NanoBando Explorer シリーズ

■ Nano-Band Explorer装置構成

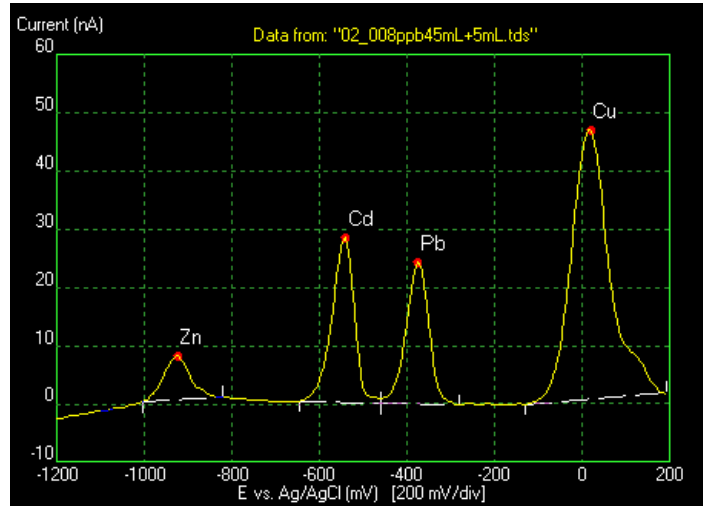
- ▶ 測定手法:
 - ▶ ウエハチップを採用したナノバンド電極によるボルタンメトリーストリッピング法
 - ▶ ASV, CSV, CV, PSA, etc
- ▶ 本体
 - 定電位制御: ポテンシオスタット
- ▶ 電極 (3極方式採用)
 - 作用電極 (*Nano-Band* 電極: ゴールド, イリジウム)
 - 補助電極 (Pt対極)
 - 参照電極
 - 温度センサー
- ▶ パソコン:
 - Windows 98, 2000, NT, XP OS 対応専用ソフトウェア制御)
- ▶ オプション : pHメーター



■ Nano-Band Explorer 測定フロー



■ 実際の測定例 8ppb, PlateTime20秒

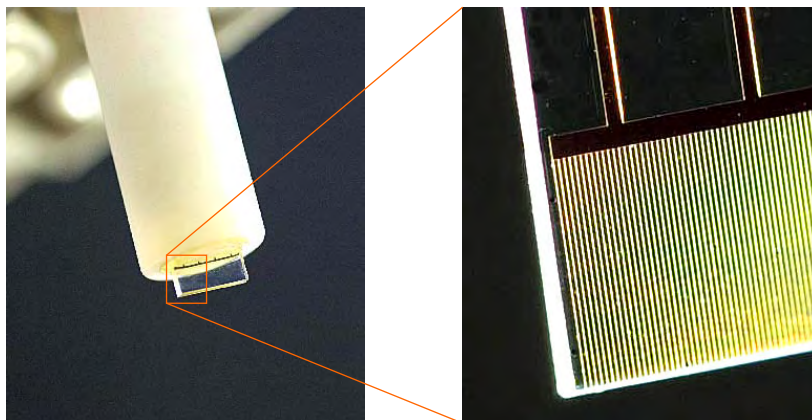


■ ICP-AESでも検出が難しい10pb以下の鉛も約20秒で難なく検出

■ なぜ高感度測定が可能なのか？

Nano-Band 電極の構造①

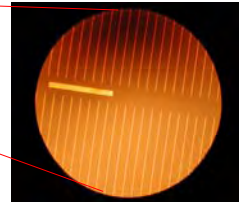
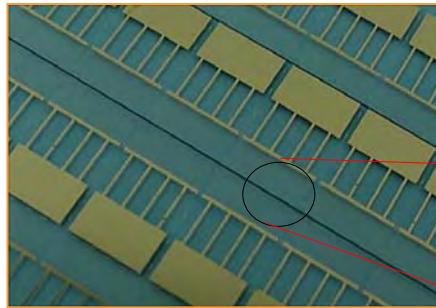
■ 1本の Nano-Band 電極に100本の微小電極



■ なぜ高感度測定が可能？

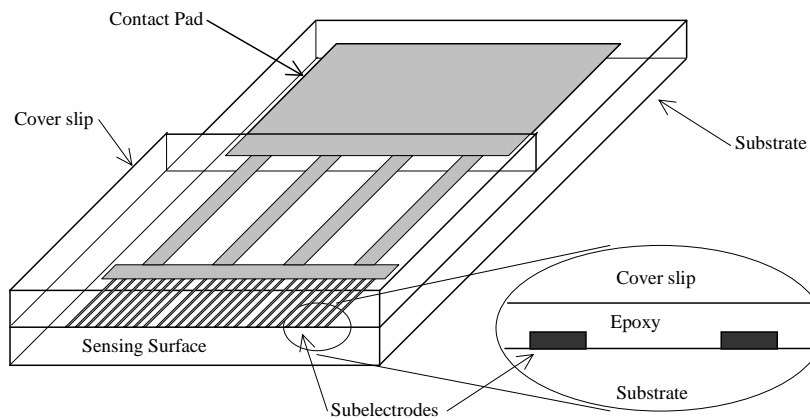
Nano-Band 電極

- セミコンダクターの薄膜製造技術を利用
- 微小電極の提供が可能→高感度化



↑ 製造中のナノバンド電極

■ Nano-Band 電極の構造②



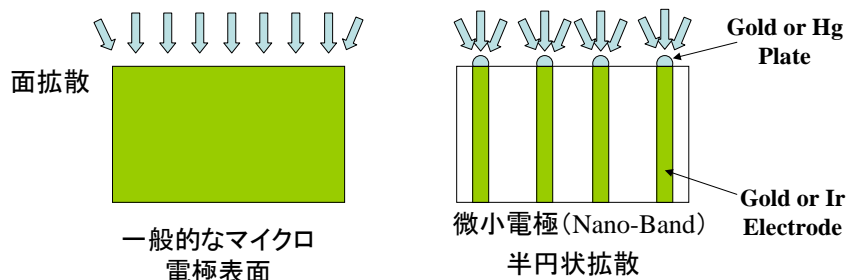
■ Nano-Band 電極のメリットは？

■ 多数の微小電極により、絶対感度の向上

微小電極を用い、電極表面での物質の拡散係数を下げ、拡散律速を抑制。これにより、マイクロ電極に比較してシャープなピークが得られる。することができるというメリットがあります。

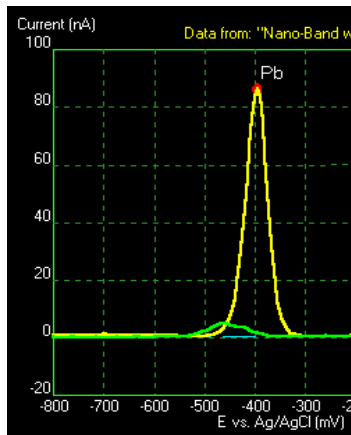
もし、拡散律速が高い場合→プレートによる金属析出低下→検出感度低下

したがって、電極を小さく、その本数を稼ぐことにより、スムーズな拡散律速の獲得と絶対感度の向上が得られるNano-Band電極は理想的な電極といえます。

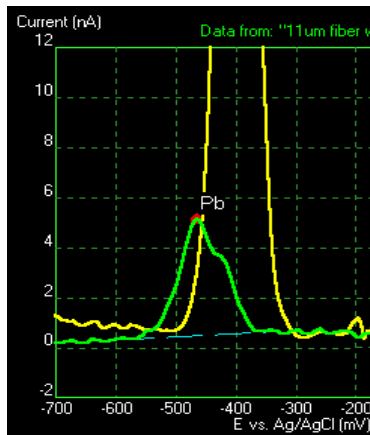


Nano-Band vs. Micro-Electrode

Nano-Band: 87 nA



11 um Fiber: 4.7 nA



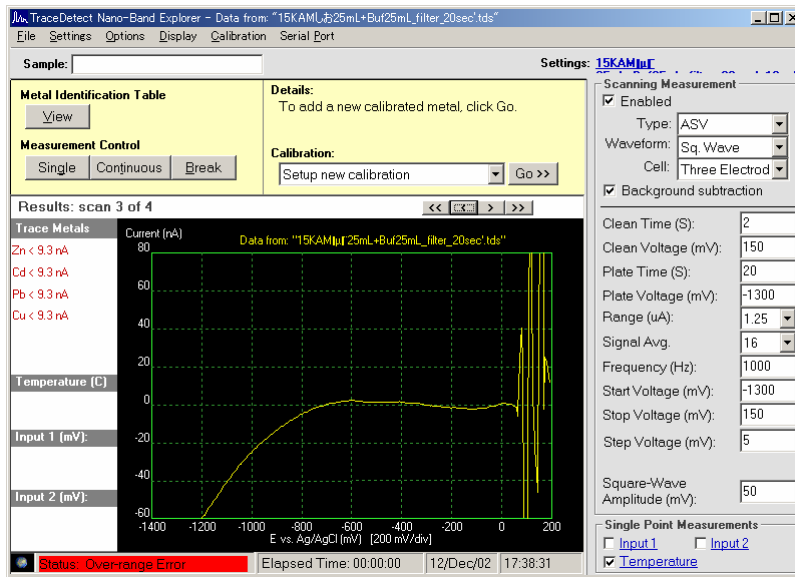
焼却飛灰サンプルの産業廃棄物における 告示13号溶出試験溶液への適応例

飛灰抽出液分析のポイント

- 有機物は、ほとんど分解されている
- 塩濃度が飽和濃度レベルで高い
- ナノバンド測定に向けて10–20倍希釈で対応
- 微粒子の影響を受けるため、場合により
0.45 μ Mのフィルター処理が有効
- Cuの測定は、そのままでは難しいため、キレートカートリッジによる脱塩処理が必要
- 他の主要重金属の妨害を受けずに測定可能

0.45 μ mフィルター濾過済み

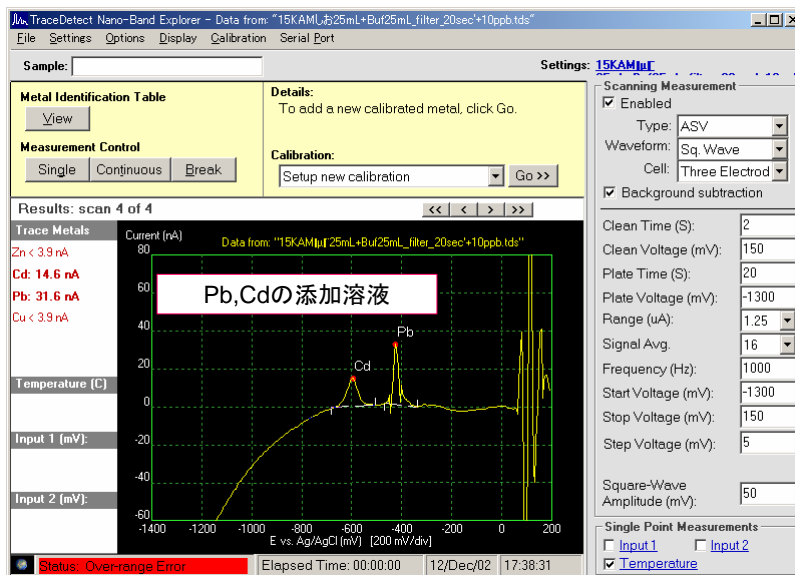
Bench Top



焼却灰塩飽和溶出液25mL+Buffer25mL_20sec

0.45 μ mフィルター濾過済み

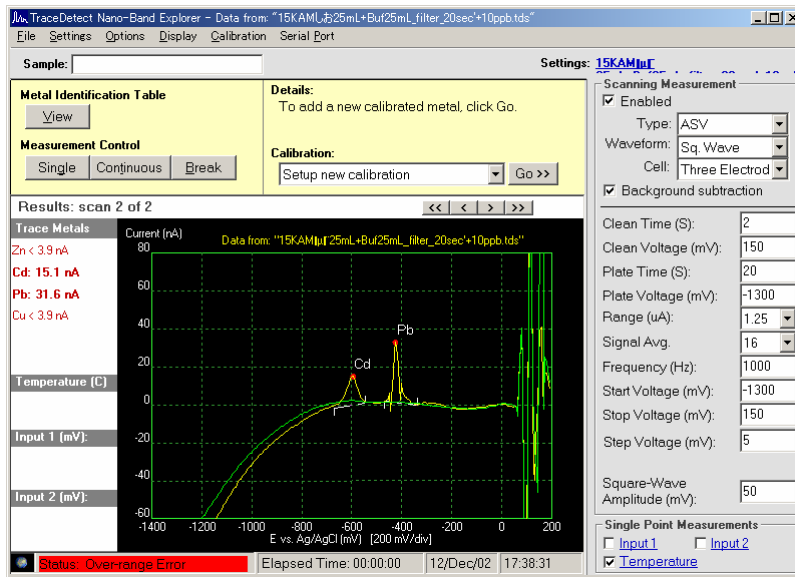
Bench Top



焼却灰塩飽和溶出液25mL+Buffer25mL_20sec (10ppb添加: 試料換算20ppb)

0.45 μmフィルター濾過済み

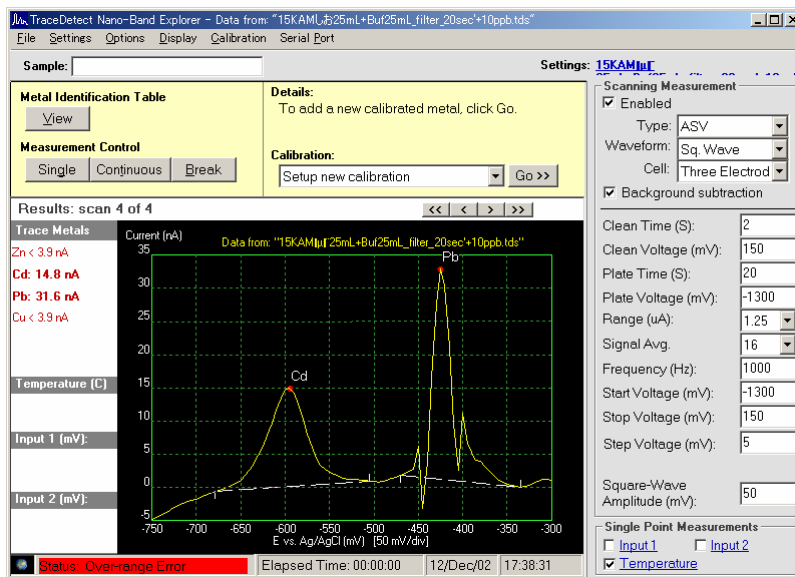
Bench Top



焼却灰塩飽和溶出液25mL+Buffer25mL_20sec ブランクとの比較

0.45 μmフィルター濾過済み

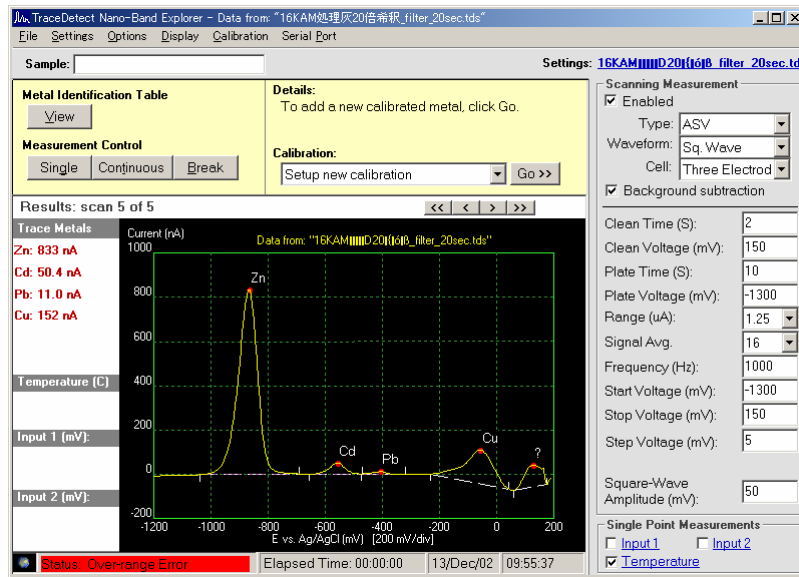
Bench Top



[拡大]焼却灰塩溶出液25mL+Buffer25mL_20sec (10ppb添加: 試料換算20ppb)

0.45 μmフィルター濾過済み

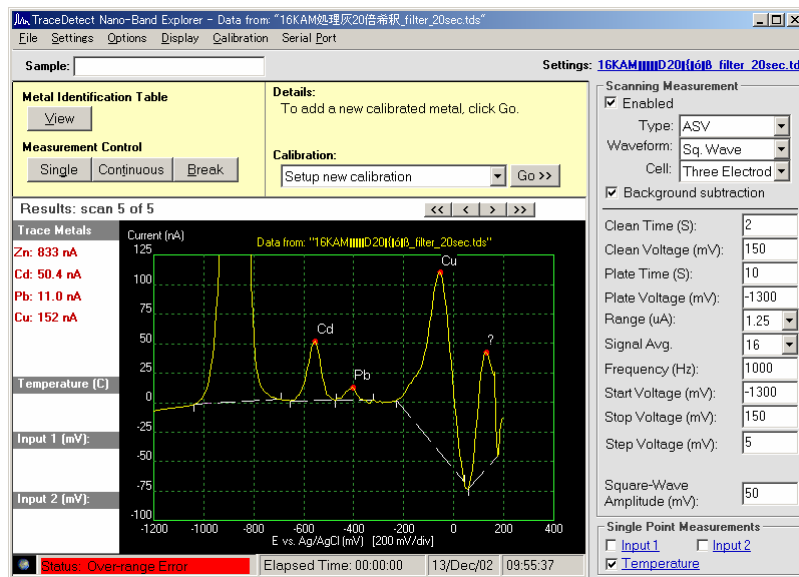
Bench Top



安定化処理した焼却灰20倍希釈_10sec

0.45 μmフィルター濾過済み

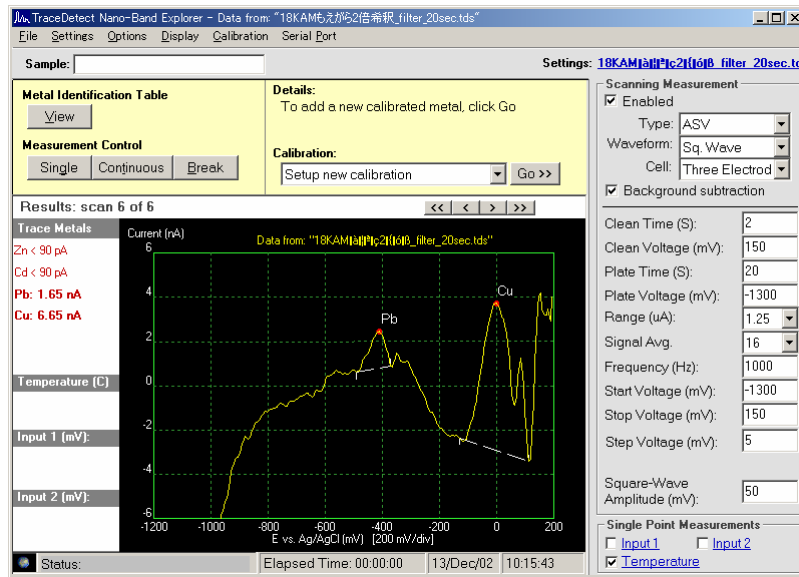
Bench Top



[拡大] 安定化処理した焼却灰20倍希釈_10sec

0.45 μmフィルター濾過済み

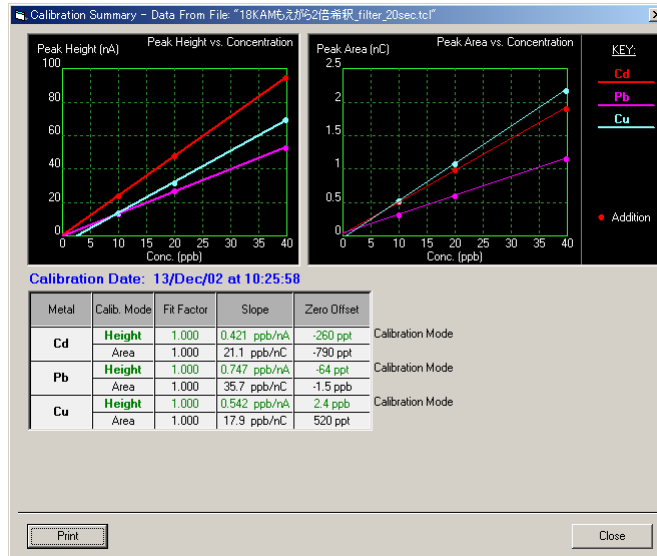
Bench Top



もえがら抽出液を2倍希釈_20sec

0.45 μmフィルター濾過済み

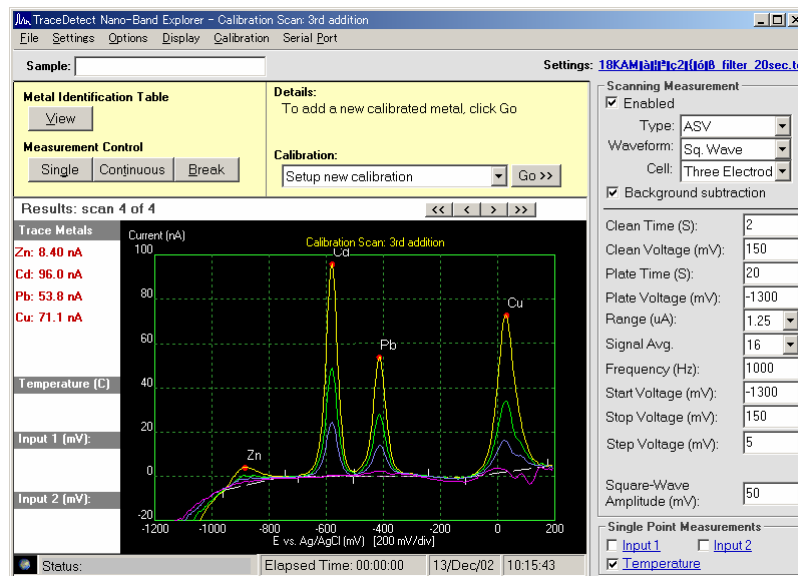
Bench Top



もえがら抽出液を2倍希釈したもの_20sec (10ppb, 20ppb, 40ppb添加: 試料換算20ppb, 40ppb, 80ppb)

0.45 μ mフィルター濾過済み

Bench Top



もえがら2倍希釈_20sec (10ppb, 20ppb, 40ppb添加 : 試料換算20ppb, 40ppb, 80ppb)

まとめ

- 分解溶液、酸処理溶液中からの分離剤を利用した金属濃縮精製技術が期待される
- イオン交換樹脂、キレート樹脂、分子認識樹脂を組み合わせ使用することでより高濃度の精製が可能
- 高塩濃度マトリックス試料中の金属スクリーニングのために、分離剤による脱塩濃縮処理や、ASVを用いた簡易スクリーニング法が有効