

めっき廃液からのレアメタル分離・濃縮に関する試験研究

加藤 健* 安藤 亮* 宇津野典彦* 岩澤 健太* 浅野 俊之*

1. はじめに

めっきは素材の表面改質技術として装飾用、防食用さらにはその機能性を活かした自動車内装部品をはじめ家電製品、電子部品など多方面に利用されている。素材は金属材料以外にプラスチック、セラミックスなどへ汎用化されており、我が国の工業生産において重要な位置を占めている。一般にめっきの浴液は銅、亜鉛、ニッケルをはじめ金、銀など各種の貴金属あるいは希少金属(レアメタル)が使用されている。

めっき廃液は、現状ではほとんどがスラッジ処理され埋め立て処分されている。全国のめっき事業所におけるスラッジの発生量は年間 6.5 万トンといわれ¹⁾、そのほとんどが産廃処分場で埋め立て処分されている。スラッジにレアメタルが含有していることを考慮すると、有効利用を目的とした新しい廃液処理プロセスの開発が必要である。

めっき廃液の再資源化技術は、1975 年頃から研究が行われている。例えば、塩化揮発法²⁾、溶媒抽出法^{3,4)}、電解凝集法⁵⁾、固相抽出法⁶⁾、化学沈殿法⁷⁾等それぞれの特徴を活かした再資源化が検討されている。再資源化技術のひとつである溶媒抽出法は、選択的な分離精製の方法として広く応用され、めっき廃液だけでなく工業的にレアメタル回収へ適用させるための研究が進められている^{8,9)}。この方法は、機械的な振り混ぜによって水相と有機相間の接触界面面積を大きくし、レアメタルの分離・濃縮を行う。このため、有機溶媒を大量に使用する点や煩雑な作業工程である点をはじめとして問題を抱えている。これに対し、均一液液抽出法は、溶液が均一状態にあるため、界面の面積は無限に大きいとすることができる。ゆえに、本法は激しい機械的な振り混ぜを必要としない簡便な操作性を有している¹⁰⁾。また、微小体積(μl レベル)へ短時間でレアメタルを分離・濃縮することが可能である。これより本研究では、均一液液抽出法を用いためっき廃液からのレアメタル分離・濃縮を行った。

本研究の分離・濃縮対象元素は、磁気記録媒体等のめっきに使用されるコバルト¹¹⁾、電気電子部品等のめっきに使用されるパラジウム¹²⁾とした。高速・高倍率に、そして微小体積へレアメタルを濃縮できる本法の優位性を生かし、当センターにおける金属分析および抽出の知見を活用して、均一液液抽出法を用いためっき廃液からのレアメタル分離・濃縮を検討した。

2. 目的

レアメタルリサイクルは注目されてきている分野ではあるものの、操作が煩雑であるといった原因等から、工業的に広く普及していないのが現状である。こうした状況に対して、本研究では高濃度レアメタル精製物をめっき事業所毎に処理・製造できる小型分散型

システムを目指し、均一液液抽出法を用いためっき廃液からのレアメタル分離・濃縮を検討した。

3. 研究内容

3.1 実験方法

[錯形成実験]

○コバルト

コバルト溶液に対し、錯形成する配位子として、1, 10-フェナントロリンを加え、錯形成の評価を行った。また、錯体の pH に対する影響を検討した。

○パラジウム

パラジウム溶液に対し、錯形成する配位子として、ジエチルジチオカルバミン酸を加え、錯形成の評価を行った。また、錯体の pH に対する影響を検討した。

[均一液液抽出]

○コバルト

コバルトが 1 mg 添加されるように、 $1,000 \text{ mg l}^{-1}$ コバルト標準溶液を加え、これに対して錯形成する配位子として、1, 10-フェナントロリンを $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 加えた。蒸留水 27 ml を加えた後、アセトン 1 ml、塩酸原液 3 ml を加え静置した。この溶液に 0.1 mol l^{-1} PFOA を 3 ml 加え、均一液液抽出を行なった。

○パラジウム

パラジウムが 0.01 mg 添加されるように、 10 mg l^{-1} パラジウム溶液を加え、これに対して錯形成する配位子として、ジエチルジチオカルバミン酸を $9.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 加えた。相分離前の体積は 30 ml となるよう蒸留水により調製した。相分離前の pH は、硝酸及びアンモニアにより、 $\text{pH } 2.0 \pm 0.2$ に調整した。この後、相分離剤として 50 v/v % Zonyl FSA 1 ml およびアセトン 10 ml を加え、均一液液抽出を行った。

4. 研究結果と考察

4.1 錯形成反応

均一液液抽出法をはじめとする溶媒抽出法でレアメタルを分離・濃縮するには、金属を配位子と結合させ錯体を形成させる必要がある。そこで本研究の分離・濃縮対象元素であるコバルト、パラジウムに対して HSAB 則に基づき配位子を選択した¹³⁾。コバルトは N, N-配位の 1, 10-フェナントロリン、パラジウムは S, S-配位のジエチルジチオカルバミン酸を用い、それぞれの錯形成を検討した。コバルトと 1, 10-フェナントロリンおよびパラジウムとジエチルジチオカルバミン酸との錯体は黄色に呈色した。これより 435 ~ 480 nm の光を吸収すると考えられる。それぞれの錯体の吸収スペクトルにおいてこの領域にピークが存在していたため、本研究では 435 nm の吸光度を用いて評価を行った。

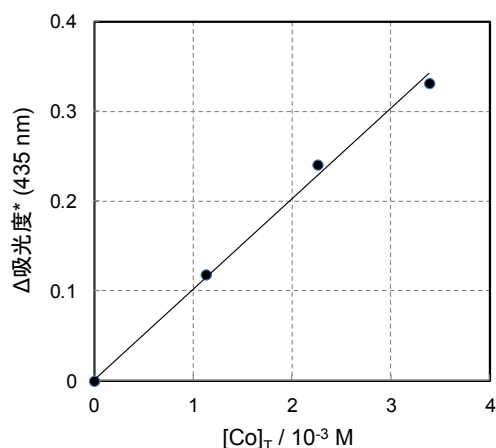
○コバルト

図1にコバルトの濃度変化に対する吸光度への影響を示す。コバルトの濃度増加に伴い吸光度が増加していることから、良好に錯形成されていると考えられる。図2にコバルト錯体へのpHによる影響を示す。コバルトおよび1,10-フェナントロリンの濃度を一定にしてpHを変化させたところ、吸光度はpH7付近をピークとするなだらかな曲線を示した。しかし吸光度に大きな違いは見られず、pHによる錯形成反応への影響は小さいと考えられる。

○パラジウム

図3にパラジウムの濃度変化に対する吸光度への影響を示す。パラジウムの濃度増加に伴い吸光度が増加していることから、良好に錯形成されていると考えられる。図4にパラジウム錯体へのpHによる影響を示す。パラジウムおよびジエチルジチオカルバミン酸の濃度を一定にしてpHを変化させたところ、吸光度はpH4付近をピークとするなだらかな曲線を示した。しかし吸光度に大きな違いは見られず、pHによる錯形成反応への影響は小さいと考えられる。

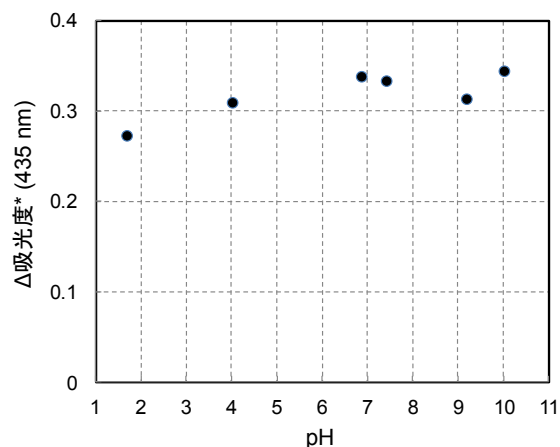
以上よりコバルトおよびパラジウムはそれぞれの配位子である1,10-フェナントロリンとジエチルジチオカルバミン酸と良好に錯形成し、溶液中のpHが錯形成に与える影響は少ないことがわかった。本研究で用いる均一液液抽出はpH変化を伴うものである。pH変化による錯体への影響が均一液液抽出に影響を及ぼすことが懸念された。しかし、実験結果からpH変化を伴う均一液液抽出に対しても問題なくこれらの錯体を適用することができることがわかった。



$[1,10\text{-フェナントロリン}]_T = 2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$, pH 6.86

* Δ 吸光度 = 錯体の吸収度 - ブランクの吸光度

図1 コバルトの濃度変化に対する吸光度への影響

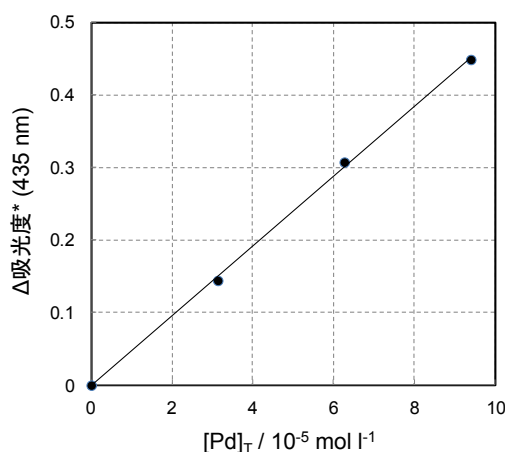


$[\text{Co}]_T = 3.39 \times 10^{-3} \text{ M}$,

$[1,10\text{-フェナントロリン}]_T = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

* Δ 吸光度 = 錯体の吸収度 - ブランクの吸光度

図2 コバルト錯体へのpHによる影響

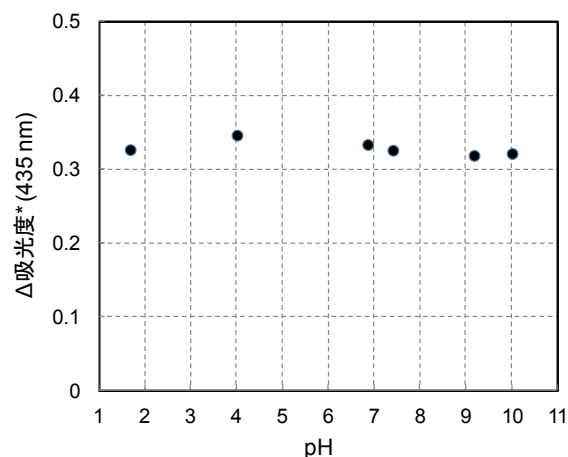


$[\text{ジエチルジチオカルバミン酸}]_T = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$,

pH 6.86

* Δ 吸光度 = 錯体の吸収度 - ブランクの吸光度

図3 パラジウムの濃度変化に対する吸光度への影響



$[\text{Pd}]_T = 6.27 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$,

$[\text{ジエチルジチオカルバミン酸}]_T = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

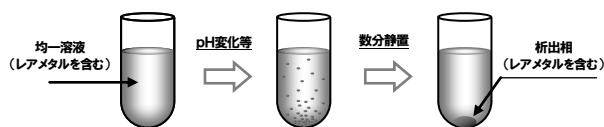
* Δ 吸光度 = 錯体の吸収度 - ブランクの吸光度

図 4 パラジウム錯体への pH による影響

4.2 均一液液抽出法

均一液液抽出法は、均一溶液からある種の相分離現象を利用して目的溶質を相分離した相に抽出する方法と定義されている¹⁰⁾。図 5 に示すように、従来の溶媒抽出法と比較して、均一液液抽出法は激しい振り混ぜを必要とせず、簡便な操作でレアメタルを分離・濃縮できる方法である。

・均一液液抽出法



・溶媒抽出法



図 5 均一液液抽出法と溶媒抽出法

○コバルト

錯形成実験をふまえ、コバルトの均一液液抽出を行うにあたり、錯体に影響を及ぼさない pH 領域の均一液液抽出が望ましいと考えられる。これより Zonyl FSA に基づく弱酸性領域での均一液液抽出を検討した。相分離は良好に行われたが、蛍光 X 線分析を行ったところコバルトの回収率が低いことがわかった。そこで、PFOA に基づく強酸性領域での均一液液抽出を行い、コバルトの回収率が高くなることが確認された。相分離を行った際、沈殿生成等の現象は確認されず、回収率も高いため、コバルト錯体が析出相へ問題なく濃縮されていると考えられる。この結果をふまえ、PFOA に基づく均一液液抽出によるコバルトの濃縮を検討した。

コバルト単一溶液に対して均一液液抽出法により相分離を行い、上澄み溶液および析出相を約 50 μ l マイクロシリンジで分取し、蛍光 X 線分析用ろ紙へ滴下した。このろ紙を蛍光 X 線分析により測定した結果を図 6 に示す。この結果から、上澄み溶液の蛍光 X 線スペクトルにはコバルトのピークが確認されず、析出相の蛍光 X 線スペクトルのみにコバルトのピークが確認された。この定性分析に基づき、均一液液抽出法により良好にコバルトを濃縮することができるとわかった。均一液液抽出を行った後の析出相付近の写真を図 7 に示す。本法による濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ (\text{水相の体積} : \mu\text{L}) / (\text{析出相の体積} : \mu\text{L}) &= \\ 50,000 / 50 &= 1,000 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

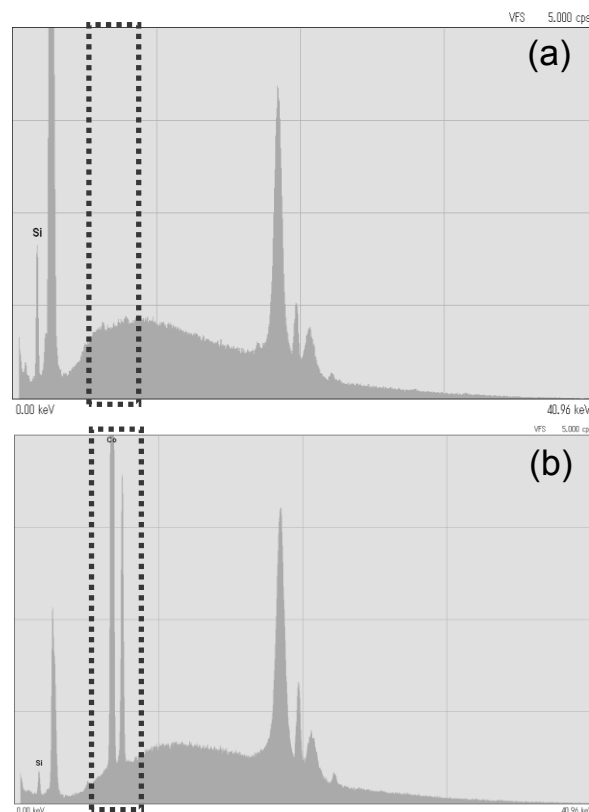


図 6 均一液液抽出後の上澄み溶液及び析出相の蛍光 X 線スペクトル

(a) 上澄み溶液, (b) 析出相

添加コバルト重量: 1 mg,

[1,10-フェナントロリン]_T = $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$,

[アセトン]_T = 2 vol%, [PFOA]_T = $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$,

[HCl]_T = 0.72 mol l^{-1}

[測定条件] X 線照射径: 1.2 mm ϕ , 測定時間: 300 秒, 管電圧: 50 kV

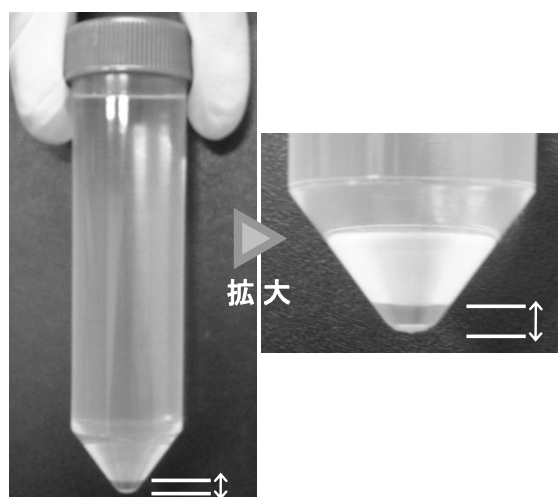


図 7 コバルトの均一液液抽出

添加コバルト重量: 1 mg, [1,10-フェナントロリン]_T

= $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, [アセトン]_T = 2 vol%, [PFOA]_T

= $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, [HCl]_T = 0.72 mol l^{-1}

○パラジウム

パラジウム単一溶液についても、コバルトと同様に均一液液抽出による濃縮を検討した。錯形成実験の結果をふまえ、Zonyl FSA に基づく弱酸性領域での均一液液抽出を行った。パラジウムの配位子として使用しているジエチルジチオカルバミン酸は酸性溶液中で白濁する性質を持ち、その錯体は水に不溶である¹⁴⁾。そこで、パラジウムおよびジエチルジチオカルバミン酸の濃度を下げ(添加パラジウム重量: 0.01 mg, 添加ジエチルジチオカルバミン酸: 9.0×10^{-7} mol), 沈殿生成を抑えた状態で検討を行った。相分離は良好に行われたが、相分離前のパラジウム濃度が低いため、蛍光 X 線分析により分離状態を明確に確認することは困難であった。そこで、ICP 発光分析により上澄み溶液を測定し、パラジウムのピークが存在するか確認したところ、340.458 nm におけるパラジウムの発光ピークは存在しなかった(図 8)。これより添加したパラジウムの大部分が析出相へ濃縮されていると考えられる。本法による濃縮倍率は、全体積 43 ml および析出相体積 90 μ l から 478 倍であった。

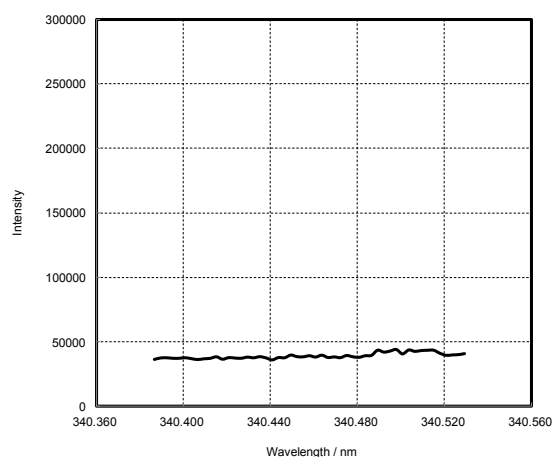


図 8 上澄み溶液の ICP 発光スペクトル

添加パラジウム重量: 0.01 mg, [ジエチルジチオカルバミン酸]_T = 2.1×10^{-5} mol l⁻¹, [アセトン]_T = 23 vol%

次に、より高濃度のパラジウム錯体(添加パラジウム重量: 1 mg, 添加ジエチルジチオカルバミン酸: 9.0×10^{-5} mol)を形成するため、pH 4 の緩衝液を用い実験を行った。pH 4 付近ではジエチルジチオカルバミン酸の白濁を抑えられたが、パラジウム錯体は黄色の沈殿となった。この水溶液にパラジウムとジエチルジチオカルバミン酸錯体の抽出に用いられているメチルイソブチルケトン(15)、有機相が黄色となり、パラジウム錯体が抽出されることを確認した。本研究の均一液液抽出では有機溶媒としてアセトンを使用しているが、パラジウム錯体の溶解性を考慮し、メチルイソブチルケトンのような有機溶媒を使用することで高濃度のパラジウム錯体が濃縮されると期待された。

5. まとめ

均一液液抽出法を用いためっき廃液からのレアメタ

ル分離・濃縮を検討し、以下の知見を得た。

- ・ コバルト単一溶液に対して、1, 10-フェナントロリンを用いた均一液液抽出を行うことにより、1,000 倍の濃縮倍率で高回収率にてコバルトを濃縮することができた。
- ・ パラジウム単一溶液に対して、ジエチルジチオカルバミン酸を用いた均一液液抽出を行うことにより、478 倍の濃縮倍率で高回収率にてパラジウムを濃縮することができた。

今後は本結果をふまえ、添加する有機溶媒体積や pH 等といった均一液液抽出における各種条件を最適化する。そこで得られた条件に基づき、めっき廃液へ適用する予定である。本法は大規模な設備を必要とせず、簡便な操作でレアメタルを分離・濃縮することができる。高濃度レアメタル精製物をめっき事業所毎に処理・製造できる小型分散型システムとして応用が期待される。

6. 参考文献

- 1) 平成 15 年度製造産業技術対策調査「めっきスラッジのリサイクルに関する実態調査」：全国鍍金工業組合連合会編 (2004)。
- 2) 西井智広, 河地貴浩, 中山勝也, 松田仁樹：ケミカルエンジニアリング, No. 7, Page 494 (2008)。
- 3) M. Jha, V. Kumar, J. Jeong, J. Lee : Hydrometallurgy, Vol. 111-112, Page 1 (2012)。
- 4) Y. Huang, M. Tanaka : J. Hazard. Mater., vol. 164, Page 1228 (2009)。
- 5) F. Akbal, S. Camci : Desalination, vol. 269, Page 214 (2011)。
- 6) I. Rahman, Y. Furusho, Z. Begum, N. Izatt, R. Bruening, A. Sabarudin, H. Hasegawa : Microchem. J., vol. 98, Page 103 (2011)。
- 7) M. Machado, E. Soares, H. Soares : J. Hazard. Mater., vol. 184, Page 357 (2010)。
- 8) M. Oliver, C. Dorfling, J. Eksteen : Miner. Eng., vol. 27-28, Page 37 (2012)。
- 9) M. Nasab, A. Sam, S. Milani : Hydrometallurgy, vol. 106, Page 141 (2011)。
- 10) 五十嵐淑郎, 押手茂克：ぶんせき, No. 9, Page 702 (1997)。
- 11) J. Pang, Q. Lin, W. Wang, X. Xu, J. Zhai : Surf. Coating. Tech., vol. 205, Page 4237 (2011)。
- 12) Y. Zuo, J. Tang, C. Fan, Y. Tang, J. Xiong : Thin Solid Films, vol. 516, Page 7565 (2008)。
- 13) 金属錯体の化学 基礎と応用：培風館 (1993)。
- 14) 化学辞典：東京化学同人 (1994)。
- 15) 武内次夫, 柳沢雅明：分析化学, vol. 15, Page 1059 (1966)。

7. 謝辞

本研究は、特別電源所在県科学技術振興事業の支援を受けて実施した成果である。ここに記して感謝の意を表す。