

めっき廃液からのレアメタル分離・濃縮

加藤 健* 安藤 亮* 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も汎用化されており、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、激しい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、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いるものの、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開発するため、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、高回収率が得られることを

目的とした。

3. 研究内容

3.1 実験方法

[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、均一液液抽出を行った。

○パラジウム

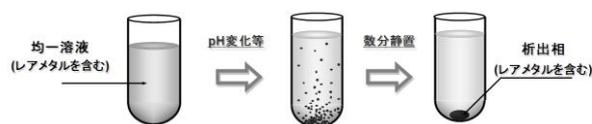
パラジウムが1 mg添加されるように、 1000 mg l^{-1} パラジウム標準溶液を加え、これに対して錯形成する配位子として、13.4 Mアンモニアを1 ml加えた。相分離前の体積は30 mlとなるよう蒸留水により調整した。相分離前のpHは、5 M硝酸により、 $\text{pH } 2.0 \pm 0.2$ に調整した。この後、相分離剤として50 v/v % Zonyl FSA 1 mlおよびアセトン10 mlを加え、蒸留水で50 mlとなるように調整して均一液液抽出を行った。

4. 研究結果と考察

4.1 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1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機械的な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1 均一液液抽出法と溶媒抽出法

○コバルト

研究報告第 40 号に示したとおり、コバルトは、配位子として 1,10-フェナントロリンを用い、PFOA に基づく均一液抽出により分離・濃縮が可能であった。

○パラジウム

研究報告第 40 号では、パラジウムは、配位子としてジエチルジチオカルバミン酸を用い、Zonyl FSA に基づく均一液抽出を行った。濃縮は可能であったものの、パラジウムとジエチルジチオカルバミン酸の錯体における溶解度の影響から低濃度に限られる課題があった。

そこで、パラジウムをアンミン錯体とし¹³⁾、Zonyl FSA に基づく均一液抽出を検討した。添加パラジウム重量 1 mg の溶液に対し、アンモニア原液を 1 ml 添加することで、オレンジ色のパラジウム溶液は無色透明に瞬時に変化した。これはパラジウムアンミン錯体が形成したことによると考えられる。Zonyl FSA に基づく均一液抽出を行ったところ、良好に相分離がなされた(図 2)。上澄み溶液および析出相を約 100 μl 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 線分析した結果を図 3 に示す。この結果を見ると析出相のスペクトルからのみパラジウムのピークが検出されているのがわかる。本法による濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ &= (\text{水相の体積} : \mu\text{l}) / (\text{析出相の体積} : \mu\text{l}) = \\ &= 50,000 / 100 = 500 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

上澄み溶液を ICP 発光分析により定量した結果、回収率は 100 %であった。以上の結果から、パラジウムのアンミン錯体を用いることにより、Zonyl FSA に基づく均一液抽出でパラジウムを濃縮可能であることがわかった。



図 2 パラジウムの均一液抽出

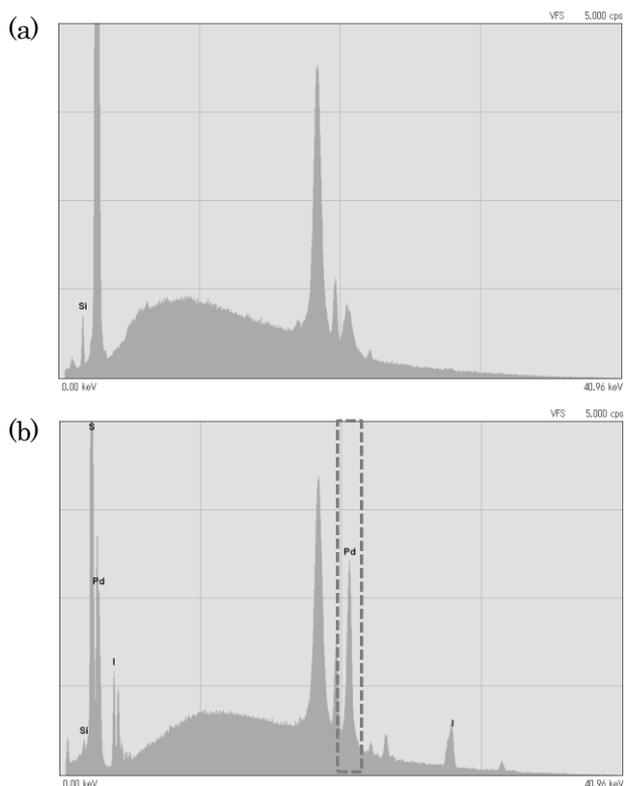


図 3 蛍光 X 線分析による均一液抽出の評価

(a) 上澄み溶液, (b) 析出相

パラジウム添加重量: 1 mg, [アンモニア]_T = 0.267 M, [アセトン]_T = 20 vol.%, [Zonyl FSA]_T = 1.00 wt%

4.2 コバルトおよびパラジウム単一溶液の均一液抽出に対する各種条件の検討

○コバルト

PFOA に基づく均一液抽出を行うためには、アニオンで存在する PFOA-イオンにカチオンである H⁺イオン等を添加することにより相分離現象が発生する。また、微量の有機溶媒の存在により液体析出相が形成される。均一液抽出に対する各種条件の検討を行うためには、カチオン、有機溶媒の影響を調べる必要がある。

まず、代表的カチオンである酸(塩酸, 硫酸, 硝酸), 塩化アンモニウムを添加した際のコバルトに対する回収率を確認した。それぞれ添加する試薬は同一濃度に設定した。酸(塩酸, 硫酸, 硝酸)を添加したところ、それぞれの溶液において良好に相分離がなされた。表 1 に示すとおり、1,10-フェナントロリンとコバルトの錯形成が回収率の向上に関与していることがわかる。いずれの酸を用いた場合も 90%以上の回収率であったが、特に塩酸では 98%の回収率が得られた。塩化アンモニウムを用いた際に高い回収率(99.4%)が得られたものの生成する析出相は二相の状態であった。相分離後の上澄み溶液の pH は 2.53 であったが、この現象は水性三相分離現象であると考えられる¹⁴⁾。析出相が二相であることにより、分離するうえでのメリットがあると考えられるが、一相の析出相を取り扱う方が操作は容易であると考えたため、本実験では塩酸を用いて実験することとした。

次に、有機溶媒の影響を検討した。水溶性有機溶媒 (N,N-ジメチルホルムアミド, ジオキサン, テトラヒドロフラン, アセトン, ジメチルスルホキシド, アセトニトリル, エタノール, メタノール)におけるコバルトの回収率変化を確認した(表 2)。いずれの水溶性有機溶媒を添加した場合でも良好に相分離がなされた。析出相体積はいずれの水溶性有機溶媒でも 50 μl 程度であったが、ジメチルスルホキシド, アセトニトリルによる析出相は高粘性であった。相分離した際の回収率はすべて 95%以上であり, ジオキサン, アセトン, ジメチルスルホキシド, アセトニトリルが特に高かった。回収率と有機溶媒の性質等を考慮に入れ, 本実験ではアセトンを用いることとした。加えて, エタノールのような比較的low環境負荷な有機溶媒でも高回収率が得られる可能性が示された。

ここまで PFOA を用いたコバルトの均一液抽出に基づき, カチオン, 有機溶媒といった実験条件の検討を行い, 塩酸およびアセトンを用いることとした。回収率を高めるため, それらの実験条件の最適化が必要となる。まず, 塩酸濃度の最適化を行った。塩酸濃度を 0 ~ 0.91 M とした場合, 0.23 ~ 0.91 M で良好な相分離がなされた。塩酸濃度が 0 M では, 溶液調整後の pH が 2.46 であるため, PFOA の酸解離定数に基づき相分離しなかったことがわかる ($\text{pK}_a = 1.01^{15}$)。回収率は, 相分離した場合, 95%以上であったものの塩酸濃度の上昇に伴い緩やかに減少する傾向があったため, 本実験では塩酸濃度を 0.46 M とした。次にアセトン濃度の最適化を行った。アセトン濃度を 0 ~ 8 vol.% とした場合の相分離を検討した。いずれのアセトン濃度においても良好に相分離がなされ, 液体析出相が生成した。すべてのアセトン濃度における回収率を確認したところ, 95%以上の回収率が得られた。アセトン濃度と回収率を考慮に入れ, 本実験ではアセトン濃度を 2 vol.% とした。さらに, アセトン濃度が 0 vol.% において 98.3 % の回収率が得られることがわかった。アセトン含有しない HPFOA を主とする液体析出相にコバルト-フェナントロリン錯体が分離可能であることが示された。

表 1 酸とコバルト回収率の関係

Acids	Recovery (%)	
	(a)	(b)
Hydrochloric acid	52.9	98.1
Sulfuric acid	56.9	94.5
Nitric acid	55.8	96.9

[酸]_T = 0.72 M,

(a) [1,10-フェナントロリン]_T = 0 M,

(b) [1,10-フェナントロリン]_T = 3.0×10^{-3} M

表 2 有機溶媒とコバルト回収率の関係

Organic solvent	Phase separation	The volume of sedimented liquid phase (μl)	Recovery (%)
N,N-dimethylformamide	○	50	96.7
Dioxane	○	50	98.3
Tetrahydrofuran	○	65	95.7
Acetone	○	50	98.2
Dimethylsulfoxide	○	45	98.6
Acetonitrile	○	45	98.7
Ethanol	○	50	96.5
Methanol	○	50	97.9

* Phase separation ○: Phase separation was shown.

×: Phase separation was not shown.

コバルト添加重量: 1 mg,

[1,10-フェナントロリン]_T = 3.0×10^{-3} M,

[有機溶媒]_T = 2 vol.%, [PFOA]_T = 6.0×10^{-3} M

○パラジウム

Zonyl FSA に基づく均一液抽出を行うためには, アニオンで存在する Zonyl FSA 由来のイオンにカチオンである H⁺イオン等を添加することにより相分離現象が発生する。また, 微量の有機溶媒の存在により液体析出相が形成される。均一液抽出に対する各種条件の検討を行うためには, カチオン, 有機溶媒の影響を調べる必要がある。

まず, 酸(塩酸, 硫酸, 硝酸), 塩化アンモニウムを添加した際のパラジウムに対する回収率変化を確認した。それぞれ添加する試薬は同一濃度に設定した。酸(塩酸, 硫酸, 硝酸)を添加したところ, それぞれの溶液において良好に相分離がなされた。しかし, 塩化アンモニウムを添加しても相分離がなされなかった。Zonyl FSA 由来のアニオンに対して, アンモニウムイオンは作用しづらいことがわかった。表 3 に示すとおり, 析出相体積は, 塩酸, 硫酸, 硝酸いずれも 100 μl 程度で変化がなかった。回収率は塩酸が 98.3%であり, 硫酸と硝酸に比べて若干低かった。相分離後の上澄み溶液における pH はプロトン濃度に依存すると想定され, 実際に測定した結果は硫酸で 1.52, 硝酸で 2.09 であった。回収率は同等である点, pH に基づく廃液処理の点を考慮し, 本実験では硝酸を用いることとした。

次に有機溶媒の影響を検討した。コバルト実験時と同様に水溶性有機溶媒におけるパラジウムの回収率変化を確認した(表 4)。ジオキサン, テトラヒドロフラン, アセトンを添加したところ, 良好に相分離がなされた。N,N-ジメチルホルムアミド, アセトニトリル, エタノールでは, 液体析出相は生成されるものの Zonyl FSA によるものと思われる固体が少量確認された。ジメチルスルホキシド, メタノールでは, 液体析出相が生成されず, 固体のみが確認された。これらは Zonyl FSA の水溶性有機溶媒への溶解性に基づくと考えられる。析出相体積は, ジオキサンおよびアセトンが 100 μl 程度であったが, テトラヒドロフランが 130 μl と若干大きかった。相分離した際の回収率は, ジオキサンが 94%であり, テトラヒドロフランとアセトンに比べて若干低かった。析出相体積と回収率を考慮に入れ, 本実験ではアセトンを用いることとした。

ここまで Zonyl FSA を用いたパラジウムの均一液抽出に基づき, カチオン, 有機溶媒といった実験条

件の検討を行い、硝酸およびアセトンを用いることとした。回収率を高めるため、それらの実験条件の最適化が必要となる。まず、硝酸濃度の最適化を行った。硝酸濃度が 0.10 ~ 0.30 M とした場合の相分離を見ると、0.18 ~ 0.30 M で良好に相分離し、回収率も 100% となることがわかった。相分離がなされればパラジウムは析出相に回収されると考えられる。相分離前後の pH は良好に相分離した場合、酸性となっていることがわかった。相分離しなかった条件は、pH と Zonyl FSA の酸解離定数から考えて妥当な結果となった (pKa = 6.5¹⁶⁾)。相分離する最小の硝酸濃度 (0.18 M) に実験条件を設定した場合、相分離しないことがあったため、本実験では硝酸濃度を 0.20 M とした。次にアセトン濃度の最適化を行った。アセトン濃度が 0 ~ 30 vol.% とした場合の相分離を検討した。0 ~ 2 vol.% では、固体が析出し、6 ~ 12 vol.% では、析出相が生成するものの少量の固体が析出した。これらの濃度領域で生成される固体は Zonyl FSA に由来すると考えられる。16 ~ 30 vol.% では、液体析出相が良好に生成したため、このアセトン濃度における回収率を確認した。いずれのアセトン濃度においても 95% 程度の回収率が得られた。またアセトン濃度が上昇するにつれて、析出相の粘性は低下した。析出相の取り扱い易さと回収率を考慮に入れ、本実験ではアセトン濃度を 22 vol.% とした。

表 3 カチオンとパラジウム回収率の関係

Acids	Phase separation	The volume of sedimented liquid phase (μl)	Recovery (%)
Hydrochloric acid	○	100	98.3
Sulfuric acid	○	110	99.2
Nitric acid	○	95	99.1
Ammonium chloride	×	-	-

* Phase separation ○: Phase separation was shown.
 △: Phase separation was shown. However, some solids were found.
 ×: Phase separation was not shown.

パラジウム添加重量: 1 mg,
 [カチオン]_T = 0.2 M, [アンモニア]_T = 0.267 M,
 [アセトン]_T = 20 vol.%, [Zonyl FSA]_T = 1.00 wt%

表 4 有機溶媒とパラジウム回収率の関係

Organic solvent	Phase separation	The volume of sedimented liquid phase (μl)	Recovery (%)
N,N-dimethylformamide	△	-	-
Dioxane	○	95	94
Tetrahydrofuran	○	130	100
Acetone	○	100	100
Dimethylsulfoxide	×	-	-
Acetonitrile	△	-	-
Ethanol	△	-	-
Methanol	×	-	-

* Phase separation ○: Phase separation was shown.
 △: Phase separation was shown. However, some solids were found.
 ×: Phase separation was not shown.

パラジウム添加重量: 1 mg,
 [有機溶媒]_T = 20 vol.%, [アンモニア]_T = 0.267 M,
 [Zonyl FSA]_T = 1.00 wt%

5. まとめ

均一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-フェナントロリン錯体として均一液抽出を行い、塩酸 0.46 M お

よびアセトン 2 vol.% に設定することで 95% 以上の回収率が得られた。

- パラジウム単一溶液に対して、アンミン錯体として均一液抽出を行い、硝酸 0.20 M およびアセトン 22 vol.% に設定することで 95% 以上の回収率が得られた。

今後は、最適化された各種条件に基づき、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

- 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).
- 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).
- M. Jha, V. Kumar, J. Jeong, J. Lee : Hydrometallurgy, vol. 111-112, Page 1 (2012).
- Y. Huang, M. Tanaka : J. Hazard. Mater., vol. 164, Page 1228 (2009).
- F. Akbal, S. Camci : Desalination, vol. 269, Page 214 (2011).
- I. Rahman, Y. Furusho, Z. Begum, N. Izatt, R. Bruening, A. Sabarudin, H. Hasegawa : Microchem. J., vol. 98, Page 103 (2011).
- M. Machado, E. Soares, H. Soares : J. Hazard. Mater., vol. 184, Page 357 (2010).
- M. Oliver, C. Dorfling, J. Eksteen : Miner. Eng., vol. 27-28, Page 37 (2012).
- M. Nasab, A. Sam, S. Milani : Hydrometallurgy, vol. 106, Page 141 (2011).
- 五十嵐淑郎, 押手茂克：ぶんせき, No. 9, Page 702 (1997).
- J. Pang, Q. Lin, W. Wang, X. Xu, J. Zhai : Surf. Coating. Tech., vol. 205, Page 4237 (2011).
- Y. Zuo, J. Tang, C. Fan, Y. Tang, J. Xiong : Thin Solid Films, vol. 516, Page 7565 (2008).
- JIS Z3906, パラジウムろう分析方法 (1988).
- S. Igarashi, T. Kyuwa, M. Matsuura, T. Yotsuyanagi : Chem. Lett., vol. 23, Page 1189 (1994).
- S. Igarashi, T. Yotsuyanagi : Mikrochim. Acta, vol. 106, Page 37 (1992).
- T. Sudo, S. Igarashi : Talanta, vol. 43, Page 233 (1996).

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。