

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*, 磯 智昭*

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言うことができる。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、本研究では均一液液抽出法を用いたレアメタル分離・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

[めっき液調製]

○コバルト

コバルトめっき液は、硫酸コバルト・七水和物 175 g、塩化コバルト 22.5 g、塩化ナトリウム 12.5 g、ほう酸 17.5 g に蒸留水を加え 500 ml に調製した。

○パラジウム

パラジウムめっき液は、ジクロロテトラアンミンパラジウム 1 wt%, 硝酸アンモニウム 15 wt %, 水 84 wt% の組成のものを使用した。

[均一液液抽出]

○コバルト

50ml 遠心管に、1 mg のコバルトを含んだめっき液 30 ml を加えた。これに対して錯形成試薬である 1.0×10^{-2} M 1,10-フェナントロリンを 15 ml 加えた。この後、12 M 塩酸 2 ml、相分離剤である 0.1 M PFOA を 3 ml 加えて 50 ml として均一液液抽出を行った。

○パラジウム

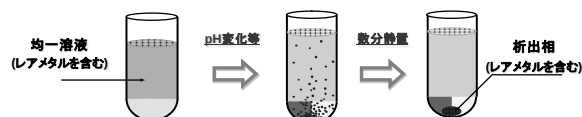
50 ml 遠心管に、1 mg のパラジウムを含んだめっき液 30 ml を加えた。相分離前の pH は、5 M 硝酸により pH 2.0 に調整した。この後、50 v/v% Zonyl FSA 1 ml およびアセトン 11 ml を加え、蒸留水にて 50 ml として均一液液抽出を行った。

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

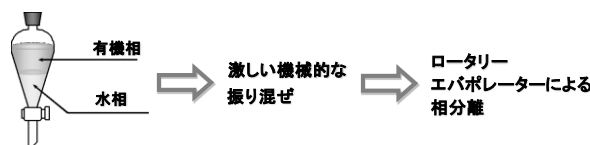


図 1 均一液液抽出法と溶媒抽出法

* 先端技術部門

4.2 めっき液に対する均一液抽出法

○コバルト

これまでの研究において、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¹³⁾。また、均一液抽出に対する各種条件の検討を行ったところ、塩酸 0.46 M、PFOA 6.0×10^{-3} M、アセトンは含まない状態に設定することで 95 %以上の回収率が得られた¹⁴⁾。このような検討結果をふまえ、1 mg のコバルトを含んだめっき液に対する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マイクロシリンジで約 35 μ l 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。この結果より、析出相のスペクトルにのみコバルトのピークが確認された。上澄み溶液を ICP 発光分析により定量した結果、回収率は 99.7 %であった。本法の濃縮倍率は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ (\text{水相の体積 : ml}) / (\text{析出相の体積 : ml}) &= \\ 50 / 0.035 &= 1,430 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

以上の結果から、コバルトめっき液に対しても均一液抽出を行うことによりコバルトを濃縮可能であることがわかった。



図 2 コバルトめっき液の均一液抽出
(矢印部の析出相にコバルトが濃縮されている)

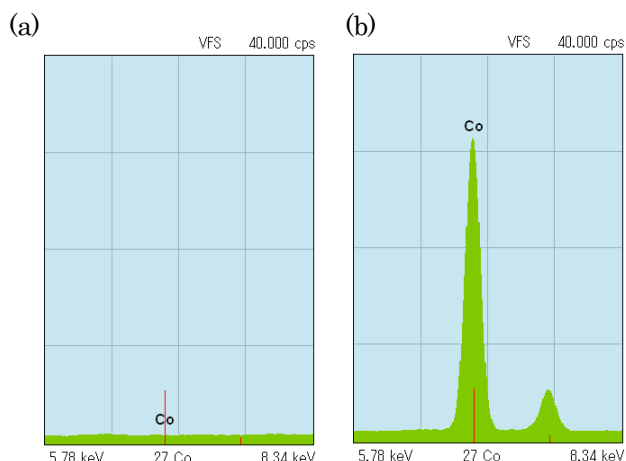


図 3 蛍光 X 線分析による均一液抽出の評価

(a) 上澄み溶液, (b) 析出相

コバルト添加重量: 1 mg, [塩酸]_T = 0.46 M,
[1,10-フェナントロリン]_T = 3.0×10^{-3} M,
[PFOA]_T = 6.0×10^{-3} M

次に、スケールアップして検討を行った。めっき事業所における廃液を想定すると体積をスケールアップした状態での濃縮が必要となる。ここまで全体積 50 ml で実験を行っていたが、すべての条件を 20 倍して全体積 1000 ml で実験を行うこととした。その結果、良好に相分離がなされることが確認された(図 4)。上澄み溶液を ICP 発光分析により定量した結果、回収率は 99.8 %であった。本法の濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ (\text{水相の体積 : ml}) / (\text{析出相の体積 : ml}) &= \\ 1000 / 0.94 &= 1,062 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

以上の結果から、スケールアップした状態でも良好に相分離し、高濃縮倍率および高回収率が得られることがわかった。



図 4 コバルトめっき液の均一液抽出(1000 ml)
(矢印部の析出相にコバルトが濃縮されている)

○パラジウム

これまでの研究において、パラジウムはアンミン錯体とすることで、Zonyl FSA に基づく均一液液抽出により分離・濃縮が可能であった。また、均一液液抽出に対する各種条件の検討を行ったところ、pH 2.0, アセトン 22 vol.%, Zonyl FSA 1.0 vol.% に設定することで回収率 95 % 以上が得られた¹⁴⁾。1 mg のパラジウムを含んだめっき液に対する均一液液抽出を行ったところ、良好に相分離がなされた(図 5)。上澄み溶液および析出相を約 90 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 線分析した結果を図 6 に示す。この結果から析出相のスペクトルにのみパラジウムのピークが検出されているのがわかる。上澄み溶液を ICP 発光分析により定量した結果、回収率は 96.6 % であった。本法の濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ &(\text{水相の体積 : ml}) / (\text{析出相の体積 : ml}) = \\ &50 / 0.09 = 556 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

以上の結果から、パラジウムめっき液に対して均一液液抽出を行うことによりパラジウムを濃縮可能であることがわかった。

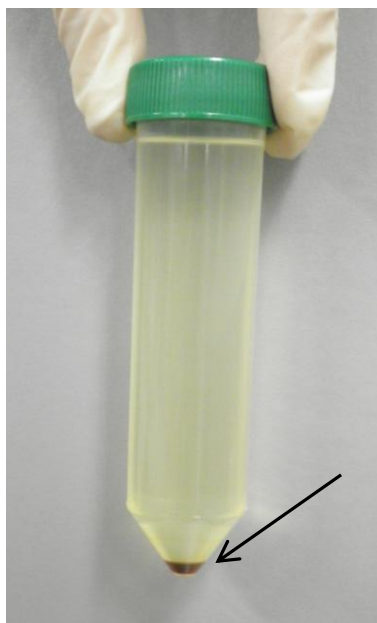


図 5 パラジウムめっき液の均一液液抽出
(矢印部の析出相にパラジウムが濃縮されている)

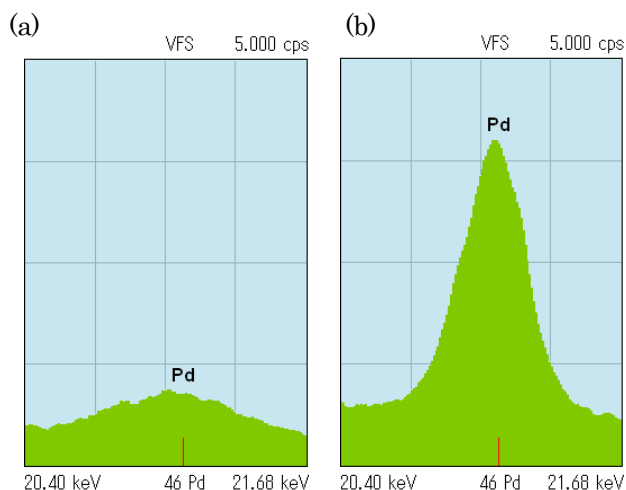


図 6 蛍光 X 線分析による均一液液抽出の評価

(a) 上澄み溶液, (b) 析出相

パラジウム添加重量: 1 mg, pH 2.00,
[アセトン]_T = 22 vol.%, [Zonyl FSA]_T = 1.00 vol.%

次に、コバルトと同様スケールアップして検討を行った。ここまで全体積 50 ml で実験を行っていたが、すべての条件を 20 倍して全体積 1000 ml で実験を行うこととした。その結果、良好に相分離がなされることが確認された(図 7)。上澄み溶液を ICP 発光分析により定量した結果、回収率は 99.9 % であった。本法の濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{濃縮倍率} &= \\ &(\text{水相の体積 : ml}) / (\text{析出相の体積 : ml}) = \\ &1000 / 2.5 = 400 \text{ (倍)} \end{aligned}$$

以上の結果から、スケールアップした状態でも良好に相分離し、高濃縮倍率および高回収率が得られることがわかった。



図 7 パラジウムめっき液の均一液液抽出(1000 ml)
(矢印部の析出相にパラジウムが濃縮されている)

めっき廃液は、めっき浴、回収槽、水洗槽から排出されるものであり、その成分としてはめっき液由来の各種金属イオン類の他、pH 緩衝剤などのさまざまな添加剤が含まれる。めっき廃液は、状況により異なるがめっき金属の濃度が一般的に 100 ～ 400 mg l⁻¹程度と言われており¹⁵⁾、めっき液から一定の希釈がなされた状態と言える。pH 緩衝剤をはじめとする共存物の影響はある程度低濃度に抑えられた条件であり、こうした廃液に対して本法を適用できる可能性はあると考えられる。

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。

- ・ コバルトめっき液に対して均一液抽出を行い、1,430 倍(50 ml → 0.035 ml)の濃縮倍率および 99.7 %の回収率が得られた。さらに、全体積を 50 ml から 1000 ml にスケールアップした状態で均一液抽出を行ったところ、1,062 倍の濃縮倍率(1000 ml → 0.94 ml)および 99.8 %の回収率が得られた。
- ・ パラジウムめっき液に対して均一液抽出を行い、556 倍の濃縮倍率(50 ml → 0.09 ml)および 96.6 %の回収率が得られた。さらに、全体積を 50 ml から 1000 ml にスケールアップした状態で均一液抽出を行ったところ、400 倍の濃縮倍率(1000 ml → 2.5 ml)および 99.9 %の回収率が得られた。

これより、めっき液に対して均一液抽出が適用可能であることが示された。

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。

上記の成果は、論文投稿を行い、下記のとおり成果の公表を行った。

加藤 健，五十嵐淑郎，斎藤昇太郎，安藤 亮，浅野俊之，表面技術，Vol. 65，No. 3，Page 144 (2014)。

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) 加藤健，安藤亮，宇津野典彦，岩澤健太，浅野俊之：茨城県工業技術センター研究報告，40, Page 9 (2012)。
- 14) 加藤健，安藤亮，岩澤健太，浅野俊之：茨城県工業技術センター研究報告，41, Page 5 (2013)。
- 15) 稲本順一：表面技術，vol. 62, Page 535 (2011)。

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。コバルトめっき液の作製に関して、株式会社ヒキフネより貴重なご助言を頂き謝意を表す。茨城ブレイディング工業株式会社にパラジウムめっき液のご提供を頂いたことに深く謝意を表す。