

貴金属めっき廃液からの高効率金属回収システムの開発

加藤 健*, 石渡 恭之*, 大城 靖彦*, 大澤 健一**, 五十嵐淑郎***

1. はじめに

貴金属は、化学的に安定で光沢を失いにくい金属を指し、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金が該当する。使用用途として、貨幣、装飾品、歯科材料、電極、エレクトロニクス材料、触媒などが挙げられる。白金族金属として見ると世界における生産量は 2012 年度 451,000kg であり、このうちパラジウムが 201,000kg(44.6%)、白金が 183,000kg(40.6%)を占める。上記以外の白金族金属(イリジウム、オスミウム、ロジウム、ルテニウム)は 67,900kg に留まる¹⁾。パラジウムや白金は白金族金属の主産物であるが、金属全体で見ると生産量は多いと言えない。金属価格は、平成 27 年 3 月時点で白金やロジウムが g 単位で 4,500 円程度と高価であり²⁾、生産量の点とあわせ資源確保の必要が生じている。

めっき廃液からの貴金属回収は、資源価値の高さおよび生産量の少なさに注目し、固相抽出法^{3,5)}、バイオ吸着法⁶⁾、電気化学法⁷⁾等をはじめとした各種方法による研究が進められている。めっき事業所においては、廃液処理に関してリサイクルを含め関心が高く、上記の技術をはじめとした貴金属の回収を模索している企業は多く存在する。一方、めっき事業所で処理困難な金属を含んだめっき廃液は、専門業者による委託処理が多く用いられている。上記の回収方法は研究レベルであり、めっき事業所では、コストや技術面をふまえて導入が進んでいないのが現状である。専門業者による委託処理を依頼するにあたり、処理および運搬費用の観点から蒸発濃縮を行うことがある。蒸発濃縮はシンプルな方法ではあるものの、作業環境をふまえると改善が求められている。

上記の回収方法をはじめとする湿式製錬において最も重要な分離技術である溶媒抽出法は、めっき廃液からの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⁾。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えることができる。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⁹⁾。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。これまで研究を行ってきた知見に基づき^{10,11)}、抽出困難な元素であり蒸発濃縮等で処理されることがあるロジウムを抽出対象とした均一液液抽出法による分離・濃縮を行った。

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

実験方法

[均一液液抽出]

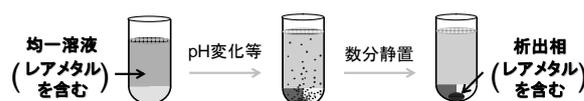
50 mL 遠心管に、1 mg のロジウムを含んだ試料溶液 1 mL を加え、配位子を含んだエタノール溶液 3 mL を加えた。pH 調整を行い、30mL とした。この溶液にエタノール 10 mL および 50 v/v% Zonyl FSA 1 mL を加え、蒸留水にて 50 mL として均一液液抽出を行った。

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⁹⁾。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

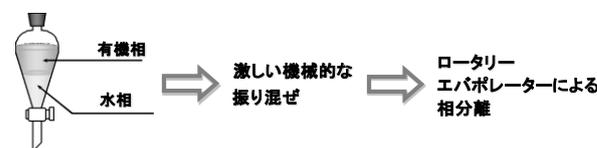


図 1 均一液液抽出法と溶媒抽出法

本研究では、均一液液抽出法の操作性および効率性に着目し、ロジウムめっき液を想定した均一液液抽出を行うこととした。ロジウムは、INCO 社の Acton 製錬所における代表的な貴金属分離精製プロセスで残液から回収される元素であり、白金族金属の中で抽出困難である(図 2)¹²⁾。こうした理由もあり、めっき事業所において、廃液を蒸発濃縮して専門業者による委託処理を行っているケースがある。これより本研究ではロ

* 先端技術部門, ** 茨城プレイング工業株式会社, *** 茨城大学工学部生体分子機能工学科

ジウムめっき液を想定した均一液抽出を検討することとした。

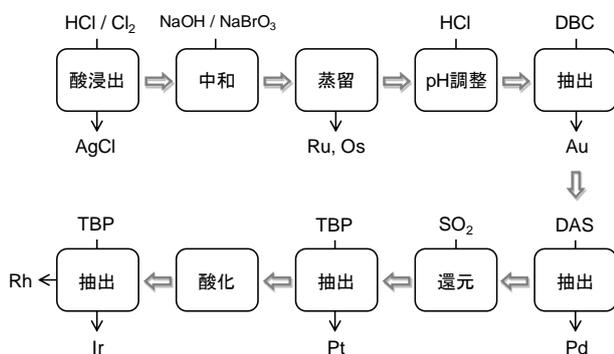


図 2 INCO 社における貴金属分離精製プロセス

であることに基づく実験を含め、ここまでの均一液抽出におけるロジウム抽出率を表 1 に示した。それぞれの詳細な実験条件が異なるため単純には比較できないが、錯形成によるロジウム回収率の向上は確認できず、さらなる回収率の向上に向けて改良が必要であった。そこで、酸性溶液中で多くの金属イオンと錯形成し赤色に呈色する 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) を用いることとした(図 3)。微量ロジウムに対して PAN を修飾した固相抽出剤による吸着を報告した事例があるため¹⁵⁾、本研究に用いることとした。相分離は良好になされ、微小体積の析出相が形成された(図 4)。濃縮倍率は以下のとおりである。形成した析出相は、アンモニアおよび 1,10-フェナントロリンを用いた系に比べて呈色していることが確認できたため、ロジウムが分離・濃縮されている可能性が示された。

$$\text{濃縮倍率} = \frac{\text{水相の体積 : mL}}{\text{析出相の体積 : mL}} = \frac{50}{0.085} = 588 \text{ (倍)}$$

4.2 ロジウムに対する均一液抽出

これまでの研究で、白金族金属であるパラジウムの均一液抽出を検討した。本研究における均一液抽出では、抽出対象金属を錯形成させて分離・濃縮を行う。錯形成において pH が重要な実験条件となる。錯形成の可能性を広げるため、パラジウムの均一液抽出において用いた Zonyl FSA を相分離剤とした。Zonyl FSA を用いることにより弱酸性領域下での相分離を目的としている。Zonyl FSA の pKa が 6.5 であるため¹³⁾、pH 6.5 以下での相分離が可能となる。また、パラジウムの均一液抽出においてアンミン錯体に基づく均一液抽出を行うことにより、めっき液に対して良好に相分離がなされることを確認している。同じく白金族金属であるロジウムに対して、パラジウムの均一液抽出における知見を参考として、窒素ドナー系の配位子を用いた分離・濃縮を検討した。錯形成では、硬い酸と硬い塩基、軟らかい酸と軟らかい塩基から形成した錯体の安定度定数が大きいという HSAB 則が参考とされる。白金族金属の多くは、HSAB 則によりソフトなイオンに属することから、硫黄/窒素ドナー系抽出剤が用いられることが多い¹⁴⁾。

アンモニア、1,10-フェナントロリンといった配位子に対するロジウムの均一液抽出を検討した。いずれの配位子に対しても相分離は良好になされた。回収率は、均一液抽出後の上澄み溶液となる水相を ICP 発光分析装置により定量することで計算した。アンモニア、1,10-フェナントロリンに基づく均一液抽出におけるロジウムの回収率は、それぞれ 29.0%、41.2%であった。2 種類の試薬を混合して用いると、それぞれを単独で用いたときに比べて高い効率が得られる協同効果をふまえ、アンモニアと 1,10-フェナントロリンを混合して抽出を行ったところ、回収率は 37.1%であった。塩酸溶液中でロジウムがクロロ錯体として安定

表 1 ロジウムの均一液抽出における回収率

Ligand	Recovery(%)
Ammonia	29.0
Hydrochloric acid	20.3
1,10-Phenanthroline	41.2
1,10-Phenanthroline+ammonia	37.1
None	42.3

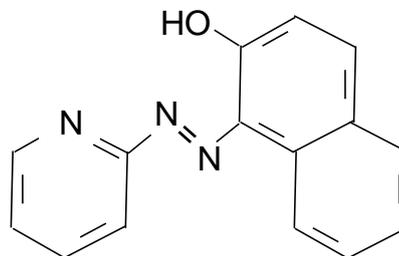


図 3 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)



図 4 ロジウムの均一液液抽出

4.3 ロジウム-PAN 錯体に基づく均一液液抽出

ロジウムをはじめとした錯形成に基づく抽出を行う場合、錯形成における各種条件の検討が重要となる。その中で、本実験における PAN をはじめとする配位子の濃度、錯形成時間といった条件は、抽出における回収率に大きく影響を及ぼすものの一つであると言える。ロジウムの添加重量 1 mg を考慮に入れた PAN 濃度、そしてロジウムと PAN を混合した後の静置時間すなわち錯形成時間をそれぞれ変化させ、ロジウムの回収率への影響を検討した。

図 5 に PAN 濃度に対するロジウム抽出率の影響を示した。PAN 濃度が上昇するにつれて回収率が 60~70%の範囲で緩やかに上昇していることがわかった。図 6 に錯形成時間に対するロジウム抽出率への影響を示した。錯形成時間が延びるにつれて回収率が 60~70%の範囲で緩やかに上昇していることがわかった。これらの回収率は表 1 に示した各種配位子に基づく均一液液抽出におけるロジウム回収率と比較して高くなっており、ロジウム-PAN 錯体が抽出に活かされていることがわかる。また錯形成における各種条件を検討することにより、回収率が緩やかに上昇することが確認された。しかし、これまで研究を行ったパラジウムの均一液液抽出では回収率が 96.6%となっており、ロジウムの均一液液抽出においてはさらなる回収率の向上に向けた改善が必要とされる。

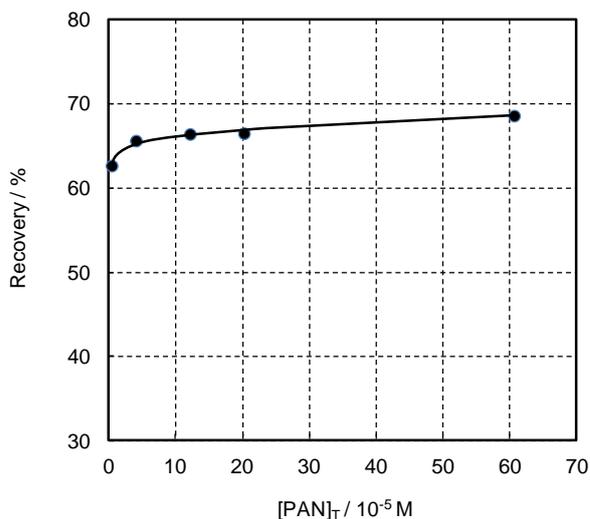


図 5 PAN 濃度に対するロジウム抽出率
ロジウム添加重量: 1mg,
[Ethanol]_T = 30.0 vol.%, [Zonyl FSA]_T = 1.00 vol.%

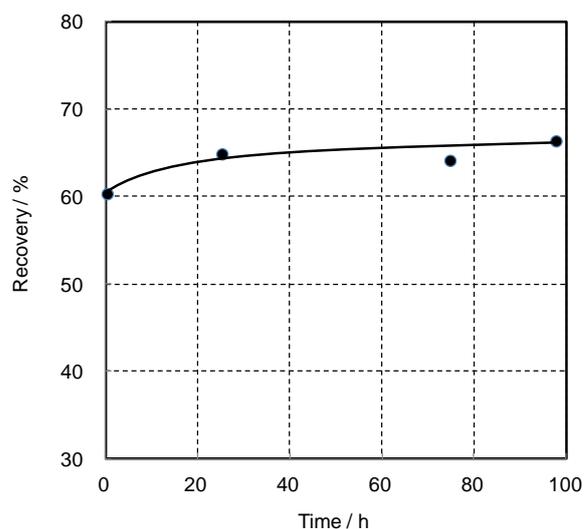


図 6 錯形成時間に対するロジウム抽出率
ロジウム添加重量: 1mg, [PAN]_T = 5.78×10⁻⁵ M,
[Ethanol]_T = 26.0 vol.%, [Zonyl FSA]_T = 1.00 vol.%

ロジウム-PAN 錯体に基づく均一液液抽出を行うにあたり、PAN 濃度、錯形成時間とともに大きく影響を及ぼすのが錯形成における pH そして液温である。微量ロジウムに対して PAN を修飾した固相抽出剤による吸着を報告した事例¹⁵⁾では、pH 3.2~4.7 が最適条件であった。この結果に基づき、本研究では pH 4 付近の緩衝溶液を用いて相分離を検討した。しかし、実験における各種検討を行っているなかで、pH を制御できていない可能性が示唆された。今後の実験においては pH をより制御したうえで相分離を行うことでさらなる回収率の向上が期待される。また、液温については、抽出困難であるロジウムに対して錯形成を促進させるために重要な条件であると言える。めっき事業

所での導入を想定すると、液温の上昇は例えば温水を加えるというような工程でクリアできるものであり、煩雑な操作を必要としない。先述の事例¹⁵⁾においても錯形成時に加温しており、こうした工程を加えることでさらなる回収率の向上が見込まれる。今後は上記の検討課題をふまえ、ロジウムの均一液抽出に対する改良を考えている。

5. まとめ

均一液抽出法を用いたロジウム分離・濃縮を検討し、以下の知見を得た。

- ・ Zonyl FSA を相分離剤とした均一液抽出を行い、ロジウム分離・濃縮を検討した。窒素ドナー系の配位子を用いた錯形成に基づく分離・濃縮を行い、1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)を用いることで良好な相分離が確認された。588 倍(50 mL → 0.085 mL)の濃縮倍率が得られた。
- ・ ロジウム-PAN 錯体を用いるにあたり、PAN 濃度および錯形成時間の検討を行った。これにより 60～70%のロジウム回収率が得られることがわかった。さらなる回収率の向上に向けて今後改良を進めていく予定である。

これより、めっき液に対する均一液抽出による適用の可能性が示された。

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。

6. 謝辞

本研究は、産学官連携研究開発推進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。ロジウムの分離・濃縮に関して、田中貴金属工業株式会社より貴重なご助言を頂き謝意を表す。

7. 参考文献

- 1) P. J. Loferski: 2012 Minerals Yearbook Platinum-Group Metals (2013).
- 2) <http://www.platinum.matthey.com/>.
- 3) T. Sumida, Y. Yano, Y. Okazaki, M. Yamashita, H. Kawakita, T. Fukutomi: Bunseki Kagaku, vol.63, pp.965-970 (2014).
- 4) M. Soleimani, T. Kaghazchi: Bioresource Technology, vol.99, pp.5374-5383 (2008).
- 5) S. Ishikawa, K. Suyama, K. Arihara, M. Itoh: Bioresource Technology, vol.81, pp.201-206 (2002).
- 6) L. J. Umali, J. R. Duncan, J. E. Burgess: Biotechnology Letters, vol.28, pp.45-50 (2006).
- 7) J. L. Arredondo, F. F. Rivera, J. L. Nava: Electrochimica Acta, vol.147, pp.337-342 (2014).
- 8) Y. Huang, M. Tanaka: Journal of Hazardous Materials, vol.164, pp.1228-1235 (2009).

- 9) S. Igarashi, S. Oshite: Bunseki, No.9, pp.702-708 (1997).
- 10) T. Kato, S. Igarashi, S. Saito, R. Ando, T. Asano: Journal of the Surface Finishing Society of Japan, vol.65, pp.144-146 (2014).
- 11) T. Kato: Bunseki, No.12, pp.671-675 (2014).
- 12) M. Tanaka, K. Koyama, H. Narita, T. Oishi: Materia Japan, vol.50, pp.161-167 (2011).
- 13) T. Sudo, S. Igarashi: Talanta, vol.43, pp.233-237 (1996).
- 14) J. R. Kumar, J.-Y. Lee, J.-S. Kim, J.-S. Sohn: Solvent Extraction Research and Development, Japan, vol.16, pp.13-22 (2009).
- 15) S. Ghaseminezhad, D. Afzali, M. A. Taher: Talanta, vol.80, pp.168-172 (2009).