

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。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、金属全体でみると生産量が多いと言えない。金属価格は、平成 28 年 2 月時点で白金やロジウムが約 3,000 円/g 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から、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。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、めっき廃液からの希少金属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、希少金属の分離・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等の問題を抱えている。これに対し、均一液抽出法は、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⁹⁾。また、微小体積(μL レベル)へ短時間で希少金属を分離・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¹⁰⁻¹²⁾、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抽出法による分離・濃縮を行った。

2. 目的

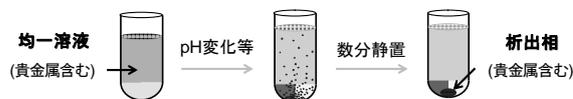
貴金属のリサイクルは注目されているものの、工程が煩雑であるといった原因等から、工業的に広く普及していないのが現状である。こうした状況に対して、本研究では均一液抽出法を用いた貴金属分離・濃縮を検討し、高回収率を得ることを目的とした。

3. 研究内容

3.1 均一液抽出法

均一液抽出法は、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、均一液抽出法は激しい機械的な振り混ぜが不要で、簡便に貴金属を分離・濃縮できる。

・均一液抽出法



・溶媒抽出法

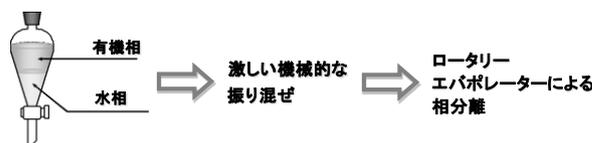


図 1 均一液抽出法と溶媒抽出法

本研究では、均一液抽出法の操作性および効率性に着目し、ロジウムめっき廃液を想定した均一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渣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)¹³⁾。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。

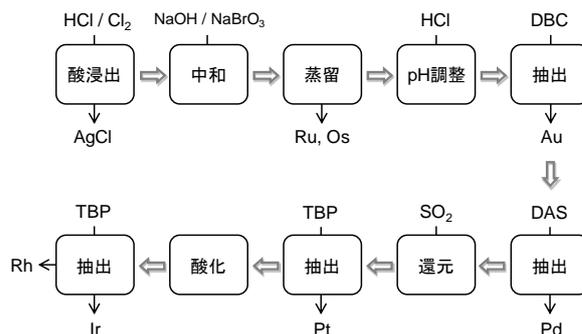


図 2 INCO 社における貴金属分離精製プロセス

3.2 均一液抽出法の実験方法

50 mL 遠心管に、添加ロジウム重量が 0.1 mg となるよう試料溶液を加え、0.025% 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)溶液 5 mL、エタノール 2 mL を加えた。この溶液に pH 緩衝液を用いて 30 mL とした。錯形成反応を完了させるため、90 °C で 1 時間加温し、1 時間放冷した。その後、pH 緩衝液 11 mL、エタノール 8 mL および相分離剤として 50 v/v% Zonyl FSA 1 mL を加え、均一液抽出を行った。

* 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

4. 研究結果と考察

4.1 ロジウムと PAN の錯形成反応

これまでの研究で、ロジウムと 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN) (図 3)を錯形成したうえで均一液抽出を行うことにより、比較的高い抽出率を得られることが確認された。室温で錯形成したのち抽出を行っていたが、ロジウムと PAN の錯形成反応は室温で遅く、加温して促進するのが一般的である¹⁴⁾。均一液抽出による抽出率を向上させるためには、ロジウムと PAN の錯形成反応を制御する必要がある。これより、ロジウムと PAN の錯形成反応について確認するため、分光光度計に基づく吸収スペクトルによる評価を行った。

ロジウムと PAN を混合した溶液は、PAN 由来の黄色からロジウム-PAN 錯体由来の緑色に呈色に変化する。緑色を呈色するロジウム-PAN 錯体は 520 nm から 670 nm に吸収を有する。図 4 は室温におけるロジウム-PAN 錯体の吸光度(587 nm)の経時変化を示す。この結果から、室温では錯形成を安定させるために 3 日程度を要することがわかった。次に、90 °C、1 時間加温条件下で PAN 濃度を一定とし、ロジウム濃度を变化させた際の吸収スペクトルを図 5 に示す。ロジウム濃度に応じてロジウム-PAN 錯体の吸光度が上昇していることがわかる。このことから、加温によりロジウムと PAN の錯形成反応を制御することができると考えられる。これらの結果に基づき、ロジウムと PAN の緩やかな錯形成反応に対して、90 °C、1 時間加温して反応を完了させた状態で均一液抽出を行うこととした。

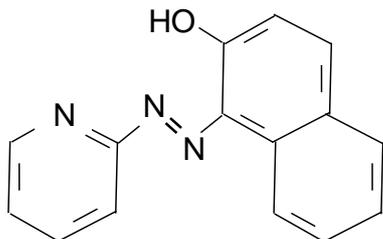


図 3 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN)

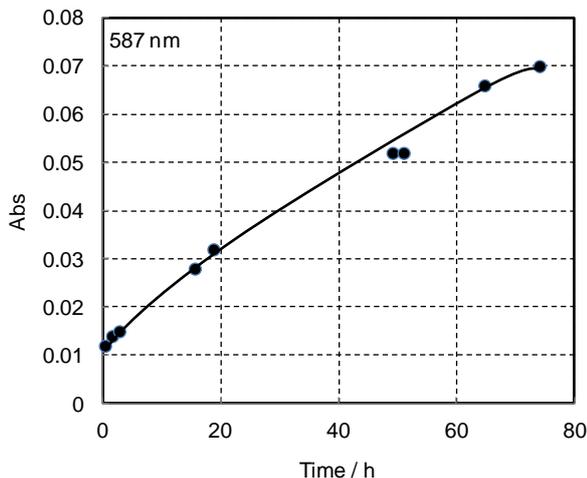


図 4 室温におけるロジウム-PAN 錯体の吸光度の経時変化

$[Rh]_T = 9.72 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[PAN]_T = 4.86 \times 10^{-5} \text{ M}$

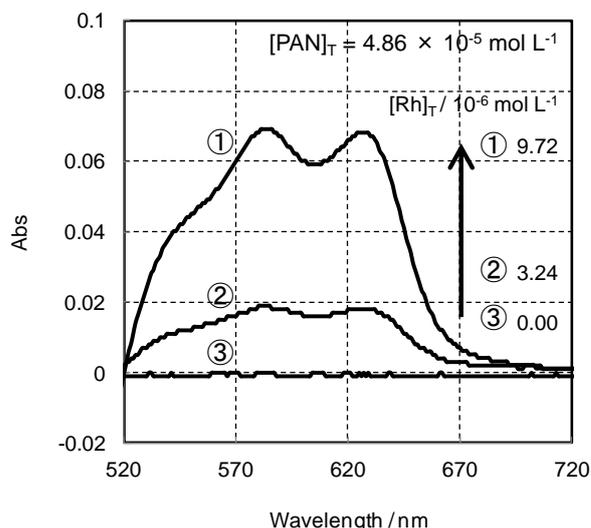


図 5 ロジウム濃度を变化させた際の吸収スペクトル

4.2 ロジウム-PAN 錯体に基づく均一液抽出

本研究で用いる均一液抽出では、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。そのため、相分離剤として、弱酸性領域下での相分離を可能とする Zonyl FSA を用いた。錯形成において最適な pH 領域である弱酸性領域をカバーすることを目的とした。Zonyl FSA の pKa が 6.5 であるため¹⁵⁾、pH 6.5 以下での相分離が可能となる。まず、pH 2.05 から pH 4.96 でのロジウムと PAN の溶液状態を図 6 に示す。4.2 に示したとおり、90 °C で 1 時間加温し、放冷した後の溶液状態である。pH 2.05 においては溶液の呈色が pH 3.05 以上に比べ薄いことがわかる。このことから、pH 2.05 では錯形成が不十分であると考えられる。次に、これらの溶液に対して均一液抽出を行い得られた析出相付近の状態を図 7 に示す。pH 2.05 から pH 3.98 までは同等の析出相体積であった。しかし pH 4.45 以上は析出相体積が増加している。pH 3.98 以上では相分離が制御しにくくなると考えられる。図 7 で検討した水相を ICP 発光分析装置で定量した結果に基づく、pH による抽出率および濃縮倍率への影響を図 8 に示す。抽出率は pH 3.98 以上では 80 % 以上となり、濃縮倍率は pH 3.98 で 600 倍程度と最大となった。抽出率と濃縮倍率を考慮すると、図 8 矢印部の pH 3.98 が最適であった。

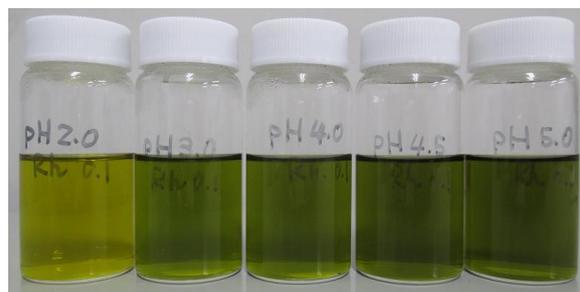


図 6 各種 pH による錯形成への影響

$[Rh]_T = 3.24 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[PAN]_T = 1.67 \times 10^{-4} \text{ M}$



pH 2.05 pH 3.05 pH 3.98 pH 4.45 pH 4.96

図 7 各種 pH による均一液抽出への影響
 $[Rh]_T = 1.94 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[PAN]_T = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$

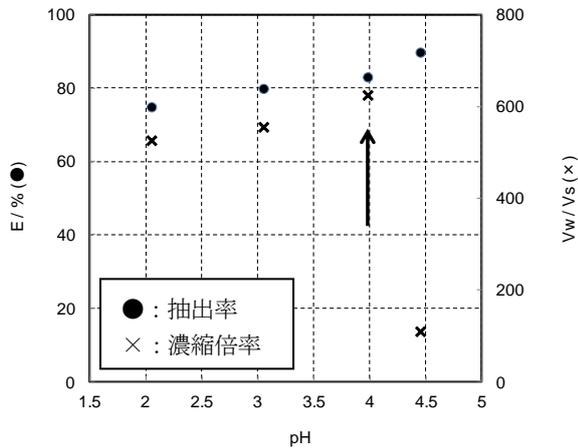


図 8 pH による抽出率および濃縮倍率への影響

$[Rh]_T = 1.94 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[PAN]_T = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$

* 抽出率, 濃縮倍率は以下の計算に基づく
 * V: 体積, C: 濃度

$$\text{抽出率}(E / \%) = \frac{100 D}{D + (V(\text{水相}) + V(\text{析出相}))}$$

D: $C(\text{水相}) / C(\text{上澄み溶液})$

$$\text{濃縮倍率} = V(\text{水相}) / V(\text{析出相})$$

錯形成をしてから抽出を行うにあたって, 配位子の濃度により抽出率は変化する。これより, 配位子である PAN 濃度による抽出率への影響を検討した。図 9 に示すとおり, 添加ロジウムモル数と添加 PAN モル数が 1:5 となると 88% の抽出率が得られた。この条件における濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\text{濃縮倍率} = \frac{\text{水相の体積 : mL}}{\text{析出相の体積 : mL}} = \frac{50}{0.0500} = 1000 \text{ (倍)}$$

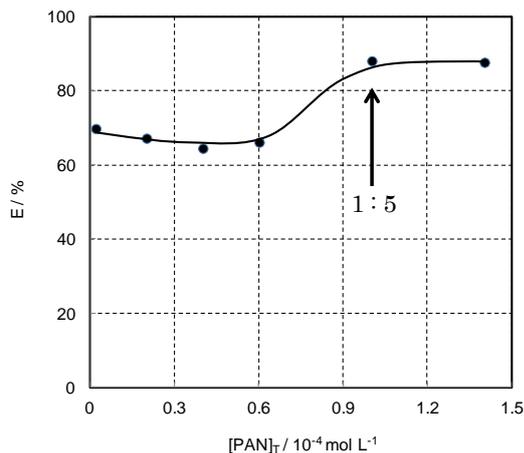


図 9 PAN 濃度による抽出率への影響
 $[Rh]_T = 1.94 \times 10^{-5} \text{ M}$

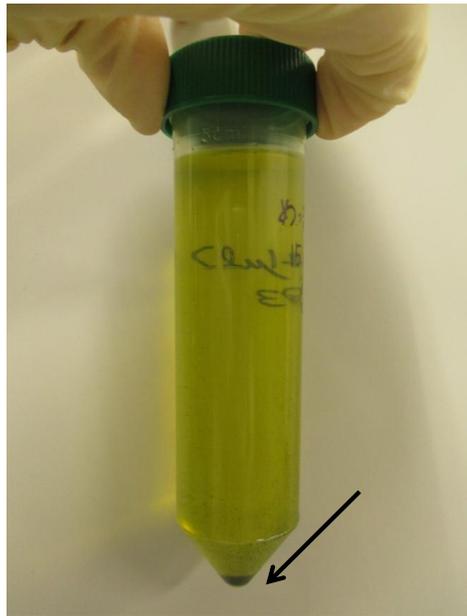


図 10 ロジウムめっき廃液の均一液抽出

上記の最適条件に基づいて, ロジウムめっき廃液の均一液抽出を行った。ここまでの実験において, ロジウムと PAN の錯形成に 90 °C, 1 時間加温を施していたが, めっき廃液においては共存物の影響から 1 時間では不十分であることが確認されたため, 90 °C, 3 時間加温することとした。図 10 に示すとおり, 良好に相分離がなされ, 矢印部の微小体積の液体析出相へロジウムを抽出することが可能であった。抽出率は 86.4% であり, 濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\text{濃縮倍率} = \frac{\text{水相の体積 : mL}}{\text{析出相の体積 : mL}} = \frac{50}{0.0750} = 667 \text{ (倍)}$$

4.3 スケールアップに向けた取り組み

スケールアップした体積において, 相分離を適用することが可能か検討を行った。ロジウムめっき廃液を用い総体積 1 L (1000 mL) として抽出を行うこととした。良好に相分離がなされ, 図 11 に示した微小体積の液体析出相が得られた。抽出率は 84.7% であり, 濃縮倍率は以下のとおりである。

$$\text{濃縮倍率} = \frac{\text{水相の体積 : mL}}{\text{析出相の体積 : mL}} = \frac{1000}{1.70} = 588 \text{ (倍)}$$

スケールアップした体積においても, これまでの結果と同様な高倍率濃縮が可能であることがわかった。

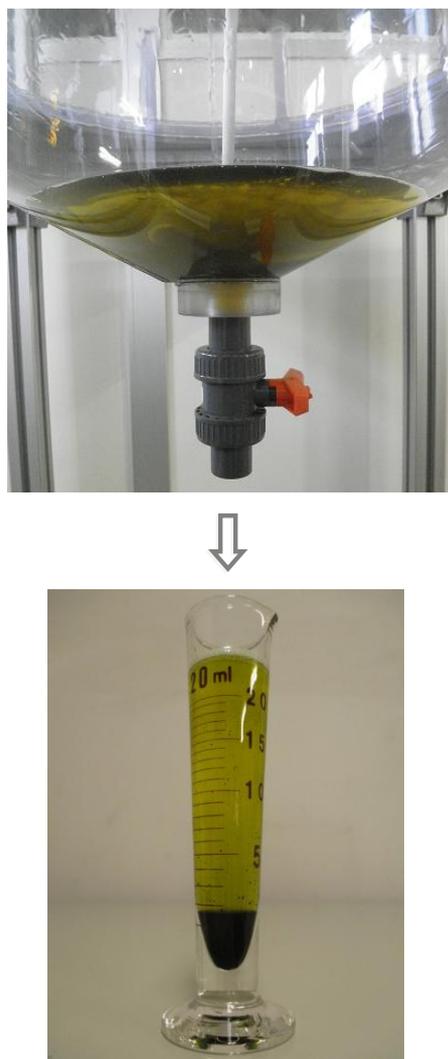


図 11 ロジウムめっき廃液の均一液液抽出における実験状況(上図)および析出相(下図下部)

5. まとめ

均一液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。

- 1) Zonyl FSA を相分離剤とした均一液液抽出を行い、ロジウム分離・濃縮を検討した。抽出に必要な錯形成において、ロジウムと 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) は 90 °C, 1 時間加温することで反応を制御できることがわかった。
- 2) pH および PAN 濃度は抽出において重要な実験条件である。抽出率と濃縮倍率を考慮すると pH 3.98 が最適であった。また、添加ロジウムモル数と添加 PAN モル数を 1:5 とすることで 88 % の抽出率および 1000 倍の濃縮倍率となった(50 mL → 0.0500 mL)。
- 3) 検討した最適条件に基づき、ロジウムめっき廃液に対する均一液液抽出を行い、86.4 % の抽出率および 667 倍の濃縮倍率となった(50 mL → 0.0750 mL)。
- 4) スケールアップした実験において、84.7 % の抽出率、588 倍の良好な濃縮が確認された(1000 mL

→ 1.70 mL)。

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) 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) T. Kato, S. Igarashi, O. Ohno, S. Saito, R. Ando: Journal of Environmental Protection, vol.7, pp.277-286 (2016).
- 13) M. Tanaka, K. Koyama, H. Narita, T. Oishi: Materia Japan, vol.50, pp.161-167 (2011).
- 14) S. Ghaseminezhad, D. Afzali, M. A. Taher: Talanta, vol.80, pp.168-172 (2009).
- 15) T. Sudo, S. Igarashi: Talanta, vol.43, pp.233-237 (1996).

7. 謝辞

本研究は、文部科学省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。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。