

pH 刺激応答性ポリマーを用いるめっき廃液からの スマート・環境配慮型レアメタル分離・回収システムの構築

加藤 健* 小田木 美保* 五十嵐 淑郎**

1. はじめに

産業のビタミンである希少金属(レアメタル)は、機能性、耐食性等を付与するためのめっきに不可欠である。めっき工程で使用されなかったレアメタルは、pH調整後スラッジとして埋立処分されるのが一般的である。レアメタルは限りある資源の恩恵を受けていることから有効利用しなければならない。めっき廃液からレアメタルリサイクルを行うにあたり、環境配慮型で操作性に優れたシステムが強く求められる。均一溶液からの分離濃縮法として、固体析出相が得られ取り扱い易い均一固相抽出法^{1,2)}が挙げられる。中でも、pH刺激応答性ポリマーはpH変化により形態が変化するポリマーである。医学や薬学の分野において注目されているものの、資源循環の分野においては積極的な開発は多く行われていない。本研究では、pH刺激応答性ポリマーの一つとして、pH 6.5付近で相変化する性質を持つPoly{4-[2-(vinylxy)-ethoxy]-benzoic acid} : Poly(VEBA)sによるめっき廃液からのレアメタルリサイクルを検討した。

2. 目的

本研究では、pH刺激応答性ポリマーの一つとして、pH 6.5付近で相変化を示すPoly(VEBA)sを用いて、pH変化とろ過操作のみでのめっき廃液からの分離・回収システムを構築する。

3. 研究内容

3.1 ニッケル回収

レアメタルであるニッケルは、日本国内のめっきで使用される金属総量が年間 4,079 トンで、そのうち 1,224 トンが産業廃棄物として埋立処分されている³⁾。めっき事業所では処分費用が利益の負担となっている。こうした状況に対してニッケルリサイクルが検討されてきており、溶媒抽出法⁴⁾、電解回収法⁵⁾、固相抽出法⁶⁾等が行われている。しかし、めっき事業所で作業するうえで有機溶媒の処理をはじめとして課題が存在しており、積極的な導入は進んでいない。そこで、本研究では、pH変化とろ過操作のみでの環境配慮型分離・回収システムを検討することとした。

3.2 Poly(VEBA)sによるニッケル分離・回収

pH刺激応答性ポリマーは、Poly(VEBA)s(図1)を使用した。50 mL サンプル管にPoly(VEBA)sを0.04 gはかり取り、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを上昇させて溶解させた。この溶液に金属を含んだ試料溶液を加え、酸溶液を用いてpH 5.5とし、相分離を行った。

実験はニッケルめっき液を想定し、ニッケルとりんが共存している条件とした。ニッケル濃度及びりん濃度を 1.0×10^{-5} M とし、上記に示した工程で相分離した。

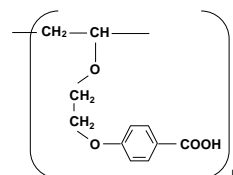


図1 Poly(VEBA)s

4. 研究結果と考察

4.1 pH刺激応答性ポリマーの特性

Poly(VEBA)sが相変化するpH 6.5付近での溶液状態を図2に示す。pH 8.9の均一状態からpH 5.5の白濁状態へ緩やかに変化していくのがわかる。pH 5.5におけるPoly(VEBA)sを含んだ状態と含んでいない状態における溶液状態を図3に示す。Poly(VEBA)sを含んだ状態(b)は、白濁しているが、含んでいない状態(a)は均一となるのがわかる。このPoly(VEBA)sの相変化は、ポリマー側鎖末端に導入されているカルボキシル基へのプロトンの付加により、高分子鎖間の電荷反発が抑制され収縮し、析出したと考えられる⁷⁾。

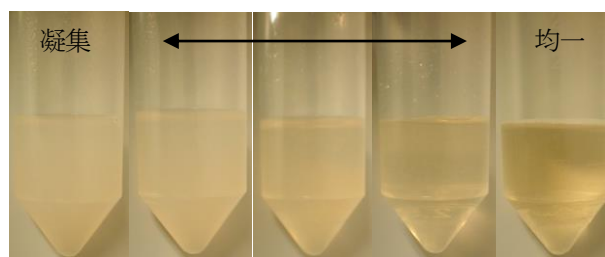


図2 相変化するpH 6.5付近での溶液状態

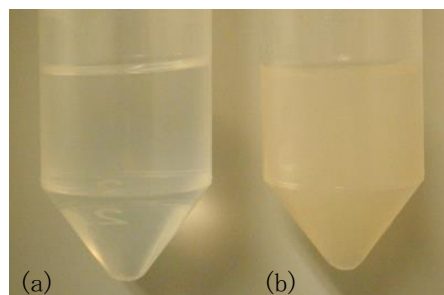


図3 Poly(VEBA)sの有無による溶液状態の違い

(a) [Poly(VEBA)s] = 0 g/mL,
(b) [Poly(VEBA)s] = 2.7×10^{-3} g/mL

*先端技術部門 **茨城大学工学部生体分子機能工学科

4.2 ニッケルめっき廃液への展開に向けた取り組み

4.1 に示した Poly(VEBA)s による相変化特性を活かし、図4に示すようなりサイクルシステムが期待される。Poly(VEBA)s によりいくつかの金属が特異的に回収されることが確認されており⁸⁾、この相分離特性をニッケルに検討することとした。Poly(VEBA)s による金属分離・回収は、Poly(VEBA)s 溶液における負電荷を帯びたカルボキシルイオンに金属イオンが作用する、Poly(VEBA)s が有するエチレンジオキシ基に金属イオンが錯形成する、といった要因により特徴的な相分離がなされると推測される。さらに、負電荷を帯びたカルボキシルイオンにより、溶液中のアニオンは反発され凝集過程で分離されると考える。ニッケルめっき液は、ニッケルとともにリン酸イオン等が共存する。Poly(VEBA)s により、ニッケル及びりんは分離・回収できると期待されるため、その検討を行った。

まず、レアメタルであるニッケルの分離・回収挙動について確認した。Poly(VEBA)s 濃度が 0 g/mL, 2.7×10^{-3} g/mL におけるニッケルの ICP 発光スペクトルを図5に示す。Poly(VEBA)s による相分離により、ニッケルの発光ピークが減少していることがわかる。ICP 発光分析装置で定量分析を行った結果、ニッケルの回収率は 98.9 % 以上であった。Poly(VEBA)s を用いることで高回収率にニッケルを分離可能であることがわかった。次に、共存物質であるりんの分離挙動について確認した。Poly(VEBA)s の相変化により 40.8 % の回収率となることがわかった。これより、59.2 % のりんは溶液中に分離されることがわかった。このことから、ニッケルめっき廃液への適用の可能性が示された。

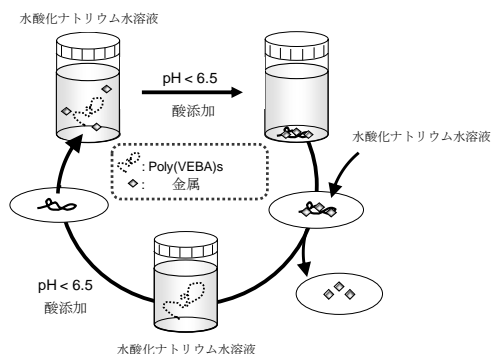
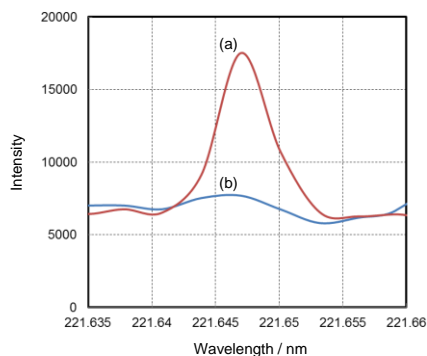


図4 Poly(VEBA)s によるリサイクルシステム



$[\text{Ni}]_T = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, (a) $[\text{Poly(VEBA)s}] = 0 \text{ g/mL}$,
(b) $[\text{Poly(VEBA)s}] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$

図5 相分離後液相におけるニッケルの ICP 発光スペクトル

5. まとめ

pH 6.5 付近で相変化する性質を持つ Poly(VEBA)s に基づくめっき廃液からのニッケルリサイクルを想定した分離・回収について検討を行った。

- (1)ニッケルの分離挙動について確認を行い、良好な相分離がなされた。98.9 % 以上の高回収率でニッケルを分離可能であることがわかった。
- (2)ニッケルめっき廃液を想定してりんの分離挙動について確認を行った。回収率は 40.8 % に留まり、59.2 % のりんは凝集されず溶液中に残留することがわかった。

本研究により、Poly(VEBA)s を用いることでめっき廃液からニッケルを分離・回収する可能性が示された。本システムは、pH 変化とろ過操作のみでレアメタルリサイクルを可能とするもので環境へ配慮したシステムといえる。今後資源循環への応用が期待される。

6. 参考文献

- 1) T. Saitoh, Y. Sugiura, K. Asano, M. Hiraide: Reactive and Functional Polymers, vol. 69, pp. 792-796 (2009).
- 2) T. Saitoh, S. Suzuki, M. Hiraide: Journal of Chromatography A, vol. 1134, pp. 38-44 (2006).
- 3) Ministry of Economy, Trade and Industry (Japan): A study of the model circulation system in recycling of plating sludge (2005).
- 4) M. Tanaka, H. Naganawa, J. Watanabe, H. Kumano: Journal of The Surface Finishing Society of Japan, vol. 62, pp. 554-558 (2011).
- 5) J. R. Hernandez-Tapia, J. Vazquez-Arenas, I. Gonzalez: Journal of Hazardous Materials, vol. 262, pp. 709-716 (2013).
- 6) C. Lee, S. Lee, J. Park, C. Park, S. J. Lee, S. Kim, B. An, S. Yun, S. Lee, J. Choi: Chemosphere, vol. 166, pp. 203-211 (2017).
- 7) S. Sugihara, I. Ikeda: SEN' I GAKKAISHI, vol. 62, pp. 243-248 (2006).
- 8) T. Kato, S. Igarashi, O. Ohno, Y. Watanabe, K. Murakami, T. Takemori, H. Yamaguchi, R. Ando: BUNSEKI KAGAKU, vol. 61, pp. 235-242 (2012).

7. 謝辞

本研究は、JST「研究成果展開事業マッチングプランナープログラム探索試験」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。