

溶媒含浸法を利用した有用金属回収技術の開発

— 溶媒含浸繊維によるパラジウムの回収 —

鈴木昌資*¹ 灘野朋美*² 成田弘一*** 田中幹也***

Recovery of Useful Metals using Solvent-Impregnation Method

— Recovery of Palladium using Solvent Impregnated Fiber —

SUZUKI Masashi*¹, NADANO Tomomi*², NARITA Hirokazu***, TANAKA Mikiya***

抄録

溶媒含浸繊維法を利用し、金属混合溶液中のパラジウム（Ⅱ）の回収実験を行った。金属吸着剤として *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド及びトリ-*n*-オクチルアミンを用いて溶媒含浸繊維を調製し、パラジウム濃度の異なる 4 種類の金属溶液により実験した結果、0.1mM 溶液で高い選択吸着性を示した。また、0.2 及び 1g/L 溶液でも 100%近い吸着率が得られた。加えて、吸着・溶離繰り返し実験でも、8 回目まで吸着性能を保持した。

キーワード：溶媒含浸繊維，カポック，貴金属，パラジウム，吸着，溶離

1 はじめに

過去数年間の金属価格の高騰により、金属リサイクルへの関心が高まっている。特に貴金属に関しては、触媒や電子機器等への利用が増加しており、リサイクル技術の発展は必要不可欠である。

リサイクル工程での貴金属相互分離は主として溶媒抽出法によって行われるが、通常この方法で高純度・高回収率を追求すると、抽出段数が増し、高コスト・高環境負荷になることが多い。

そこで我々は、数 ppm 程度の低金属濃度溶液の回収に溶媒含浸繊維法を提案している¹⁾。これは、疎水性分離試薬を含浸した親油性繊

維（以下「SIF」という。）を金属吸着剤として用いる方法であり、溶媒抽出法に比べ有機溶剤の使用量が少なく、回収速度が大きい^{2),3)}。さらに、成田らは、酸性溶液からパラジウム（Ⅱ）を選択的かつ迅速に抽出する分離試薬 *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド（MOTDA）を開発した⁴⁾。

本研究では、1g/L 以下のパラジウムを効率的かつ低コストで回収することを目標として、MOTDA 又はトリ-*n*-オクチルアミン（TOA）を疎水性分離試薬として用いた SIF による吸着試験を、実験溶液及び実廃液（石福金属興業株式会社より提供）を使用して実施した。

2 実験方法

2.1 基材及び試薬等

使用した基材及び試薬等は、次のとおりである。

*¹ 環境技術部

*² 材料技術部

*** 独立行政法人産業技術総合研究所

- ・溶媒含浸用繊維
カボック繊維(カクイ(糊製オイルキャッチャー)
- ・分離試薬
MOTDA
TOA
- ・実験溶液・廃液 (表1)
金属含有調製溶液 (2種類)
金属含有実廃液 (2種類)

表1 実験溶液・廃液の組成

	Pd	Pt	その他の含有金属
溶液A	0.1	0.1	Fe,Cu,Zn,Rh
溶液B	1,000	200	Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Rh
廃液A	220	80	Fe,Ni,Cu,Zn,Rh
廃液B	220	40	Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Rh,Ag

※単位は、溶液A：mM、その他：mg/Lである。

2.2 溶媒含浸繊維の調製

分離試薬として、MOTDA 又は TOA をエタノールで 10 倍に希釈し調製した。これに繊維を加え、恒温振とう機で 25℃、140rpm にて一晩振とうした後、ロータリーエバポレーター (50℃) を使用して、エタノールを除去した。含浸後の重量を測定し、含浸前との重量差から含浸濃度を算出した。

2.3 吸着試験及び溶離試験

50mL の共栓付三角フラスコに 1g (0.1g) の SIF 及び 10mL の調製溶液 (実廃液) を加え、恒温振とう機で 25℃、140rpm にて 1 時間振とうし、自然ろ過した。次に、吸着後の SIF に溶離液を加え、吸着試験と同様に振とうし、自然ろ過した。なお、溶離液として、MOTDA に対しては、10mM チオ尿素の 1M 塩酸溶液 (以下「Tu-HCl」という。)、TOA に対しては、Tu-HCl 又は 29%アンモニア水 (以下「Am-sol」という。) を使用した。さらに、溶離せず SIF に残留するパラジウムの量を調べるため、溶離後の SIF に硝酸を加え、マイクロウェーブ式分解装置で分解・溶液化 (以下「MW」という。) した。吸着試験及び溶離試験後のろ液並びに分解後の溶液について、金属濃度を ICP-AES で測定した。

3 結果及び考察

3.1 含浸濃度による吸着率の変化

廃液A及び含浸濃度を変えた 0.1g の SIF (分離試薬：MOTDA) を使用し、吸着試験を行った。その結果を図1に示す。

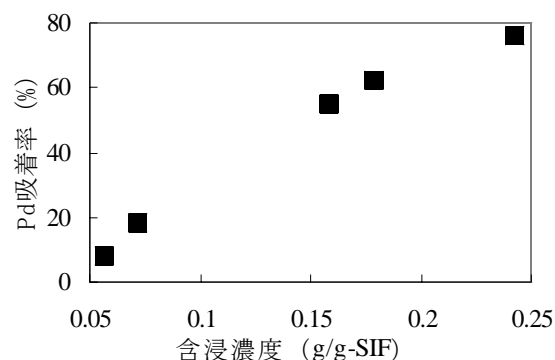


図1 含浸濃度による吸着率の変化

含浸濃度を上げることにより、220mg/L のパラジウム含有溶液であっても、80%近い吸着率を得ることができた。これにより、溶媒含浸繊維法は、数百 mg/L 程度のパラジウム含有溶液に対しても有効であることが確認された。

3.2 吸着試験及び溶離試験

溶液A及び0.1gのSIF(分離試薬：MOTDA又はTOA、含浸濃度：約0.9g/g-SIF)を使用し、吸着試験を行った。また、MOTDAを含浸したSIFについて、溶離試験(溶離液：Tu-HCl)後MWを行い、吸着したパラジウムを回収した。その結果を図2及び表2に示す。

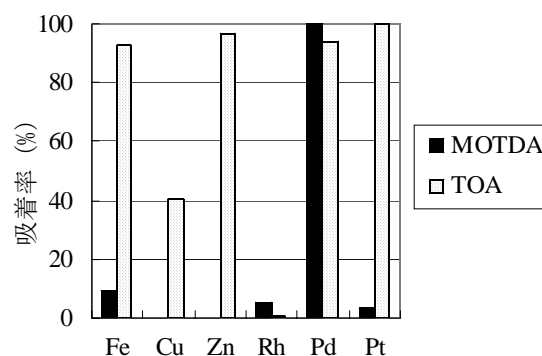


図2 溶液Aにおける吸着試験結果

表2 溶離試験及びMWによるパラジウムの回収

吸着試験 (吸着量)	溶離試験 (溶離量)	MW (含有量)	溶離 + MW	
			(収量)	(収率)
0.106g	0.101g	0.002g	0.104g	97.50%

TOA は、ロジウム以外の 5 元素に対して高い吸着性を示し、特定の金属に対する選択性は見られなかった。これに対し、MOTDA では、パラジウムに対する高い選択吸着性を有することが確認できた。また、吸着後の溶離試験及び MW において、高い収率が得られたことにより、SIF にごくわずか残っているものの、吸着されたパラジウムのほとんどが溶離されたことが確認された。

さらに、より金属濃度の高い廃液B及び 1g の SIF (分離試薬 : MOTDA 又は TOA、含浸濃度 : 約 0.9g/g-SIF) を使用し、吸着試験及び溶離試験を行った。その結果を図 3 に示す。

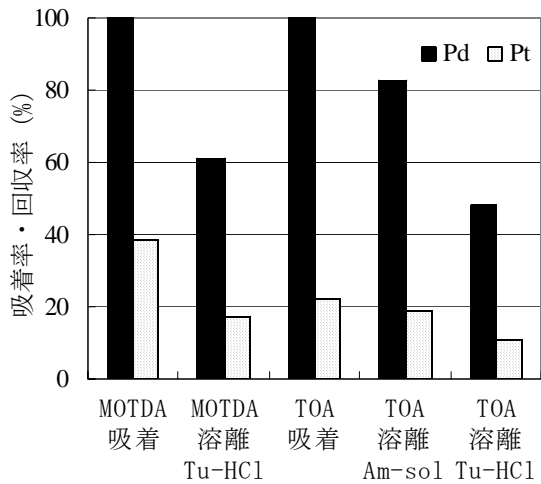


図 3 廃液Bにおける吸着試験及び溶離試験結果

吸着率 (吸着試験) について、パラジウムでは、MOTDA 及び TOA とともに 100% 近い数値が得られた。しかし、白金では、溶液Aとは逆に MOTDAの方が TOA より高かった。これは、共存元素・

イオンの種類や濃度の違いに起因する可能性がある。また、回収率 (溶離試験) について、パラジウムでは、TOA と Am-sol の組み合わせが約 80% と最も高く、MOTDA と Tu-HCl の組み合わせは 60% 程度であった。なお、白金では、どの組み合わせでも大きな差は見られなかった。

3.3 耐久性試験

溶液B及び 1g の SIF (分離試薬 : MOTDA 又は TOA、含浸濃度 : 約 0.9g/g-SIF) を使用し、吸着試験及び溶離試験を 9 回ずつ行った。溶離液として、MOTDA には Tu-HCl、また、TOA には Am-sol を使用した。その結果を図 4 に示す。

吸着率 (吸着試験) について、1 回目は MOTDA 及び TOA とほぼ 100% であった。MOTDA は 8 回目までこれを維持するが、TOA は 2 回目から 85% 程度に低下した。その要因としては、SIF からの分離試薬の剥離が考えられる。また、MOTDA については、溶離性が低いため、試験回数を重ねていくことで、金属の吸着量が飽和した可能性も否定できない。

回収率 (溶離試験) は、TOA の方がはるかに高く、65% 以上の数値が得られた。MOTDA は、回数を重ねるごとに高くなるが、それでも 9 回目で約 30% であった。これは、試験回数の増加に伴い SIF のパラジウムイオンによる着色 (褐色) の度合いが強くなることから、吸着したパラジウムをそのまま SIF 中に保持しているものと考えられる。

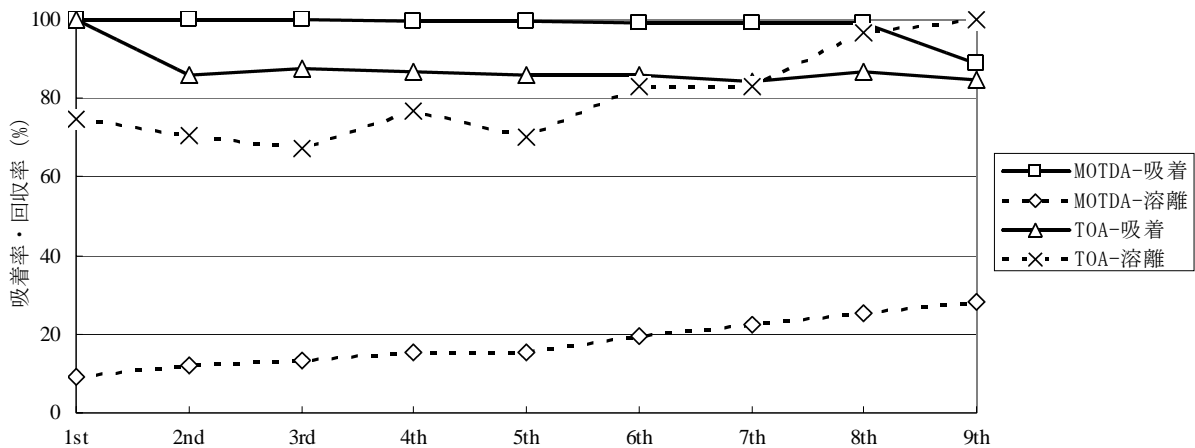


図 4 耐久性試験結果

4 まとめ

(1) 溶媒含浸繊維法の対応濃度範囲の拡大

溶媒含浸繊維法は、低金属濃度 (0.1g/L 以下) 溶液からの金属の分離・回収に適するとされてきた⁵⁾が、繊維の含浸濃度を上げることにより、0.1 ~ 1g/L 程度の溶液であっても、対応が可能であることを確認した。これにより、実際の金属回収工程において、高効率かつ環境負荷の少ないプロセスの実現が期待できる。

(2) パラジウムに対する吸着性及び溶離性

0.1mM (パラジウムで 10mg/L 程度) の溶液において、MOTDA は極めて高い選択吸着性を示した。また、Tu-HCl は 0.1mM 溶液においては高い回収率が得られたが、220 及び 1,000mg/L の溶液では、Am-sol に比べて低い結果となった。今後は、より溶離性の高い試薬の選定が重要となる。

(3) 耐久性

MOTDA 又は TOA を含浸した SIF の耐久性を確認したところ、TOA は 2 回目に吸着能力の低下が見られたが、MOTDA は 8 回目まで吸着能力を保持した。ここで、SIF の耐久性は、金属の回収に係るコストに直結することから、繊維への含浸機構の解明を行い、耐久性の向上を図る必要がある。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、廃液を提供していただいた石福金属興業株式会社に深謝いたします。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 平成 18 年度産業技術研究助成事業の一部である。

参考文献

- 1) 成田弘一：独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成 16 年度産業技術研究助成事業研究成果報告書「貴金属リサイクルのための新規金属分離回収プロセス開発」
- 2) H. T. Huynh, M. Tanaka: Removal of Heavy Metals (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn)

from Aqueous Nitrate Medium with Bis(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid-Impregnated Kapok Fiber, Ind. Eng. Chem. Res., **42**, 4050 (2003)

- 3) H. T. Huynh, M. Tanaka: Removal of Nickel from Electroless Nickel Plating Rinse Water with Di(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid-Impregnated Supports, Solvent Extr. Ion Exch., **21**, 291 (2003)
- 4) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe: Rapid Separation of Palladium(II) from Platinum(IV) in Hydrochloric Acid Solution with Thiodiglycolamide, Chem. Lett., **33**, 1144 (2004)
- 5) 坂本大輔, 山川徹郎, 成田弘一, 田中幹也: 溶媒含浸法を利用した有用金属回収技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **4**, (2005), 14