

## 低濃度溶液に対応した貴金属回収プロセスの開発

鈴木昌資\*<sup>1</sup> 灘野朋美\*<sup>2</sup> 亀ヶ谷洋一\*\* 成田弘一\*\*\* 田中幹也\*\*\*

### Recovery of Precious Metals from Diluted Solution

SUZUKI Masashi\*<sup>1</sup>, NADANO Tomomi\*<sup>2</sup>, KAMEGAYA Youichi\*\*,  
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の回収実験を行った。5種類の新規試薬及び2種類の従来型試薬から本研究に適した抽出剤を選定し、これについて、酸濃度の違いによる選択吸着性の変化を調べた。また、実廃液を用いて吸着溶離試験を繰り返し行い、高い吸着率及び耐久性を確認した。さらに、レーザー顕微鏡及び電子プローブマイクロアナライザにより含浸繊維の断面を観察し、抽出剤の含浸形態及びパラジウムの吸着形態を解明した。

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

貴金属は、産地の偏在や産出国の輸出規制等<sup>1)</sup>に加えて、用途需要の増加により価格が世界的に高騰し、輸入が徐々に困難になってきている。一方、国内では、毎年大量の電子機器が廃棄されているが、この中には多くの貴金属が含まれていることから「都市鉱山」とも呼ばれており、現在、ここからの安価かつ高効率な金属リサイクル技術の確立が急務となっている。

一般的に、リサイクル工程での金属分離は溶媒抽出法で行われている。また、低濃度域からの回収にはイオン交換法など様々な方法が用いられているが、いずれも高コストや高環境負荷等の問題点が存在する。これらの問題を解決するために本

研究では、溶媒含浸繊維法による金属回収法を検討した。これは、疎水性金属分離試薬（抽出剤）を親油性繊維に含浸させて金属吸着材（SIF）として用いる方法である。溶媒抽出法に比べ有機溶剤の使用量が少なく、回収速度が大きいという利点があり<sup>2),3)</sup>、低濃度金属溶液からの金属回収に適している。

本法では、親油性繊維としてカポック繊維を用いた。これは、円筒形かつ中空であり、撥水性及び親油性に優れているため油吸着材として使用されている<sup>4)</sup>。さらに、耐酸性を有し<sup>5)</sup>、安価であることから、本法において最適な基材であると考えられる。

また、パラジウムの抽出にはジアルキルスルフィドが工業用抽出剤として広く使用されている<sup>6)</sup>。しかし、抽出速度や耐酸性に問題があり<sup>7),8)</sup>、本法でも吸着及び溶離が遅いことが予想される。本研究では、新たに合成したN-二置換アミド化合物の適用を試みた。こ

\*<sup>1</sup> 環境技術部

\*<sup>2</sup> 材料技術部

\*\* 石福金属興業株式会社

\*\*\* 独立行政法人産業技術総合研究所

の化合物は、合成が容易で耐酸化性に優れ<sup>9)</sup>、側鎖への配位原子の追加や長鎖アルキル基の種類のコムボせ等により、その抽出特性や疎水性等を変化させることが可能である<sup>10),11)</sup>。この新規試薬と従来型試薬を抽出剤として用い、吸着及び溶離の特性を検証した。

また、これらによって構成された SIF の耐久性向上は、繰返し使用による繊維からの抽出剤の剥離・流出を防止する手法の開発にかかっている。そのためには、繊維への抽出剤の含浸状態、抽出剤への金属の吸着及びそれらの相互関係についての解明が必要である。そこで、抽出剤含浸前後の繊維断面の観察及びパラジウムを吸着させた溶媒含浸繊維の断面の元素マッピングを行った。

## 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。

- ・溶媒含浸用繊維

カポック繊維(カクイ(株)製オイルキャッチャー)

- ・抽出剤 (①～⑤：新規試薬、⑥⑦：従来型試薬)

① *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)

② *N,N,N',N'*-テトラ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド (TOTDA)

③ *N,N,N',N'*-テトラ-*n*-ドデシル-チオジグリコールアミド (TDTDA)

④ *N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジ-*n*-オクチル-ジグリコールアミド (MODGA)

⑤ *N,N*-ジ-*n*-オクチル-3-チアペンタンアミド (DO3TPA)

⑥ トリ-*n*-オクチルアミン (TOA)

⑦ ジ-*n*-ヘキシルスルフィド (DHS)

- ・実験溶液及び廃液

使用した溶液及び廃液の組成を表 1 に示す。溶液 A 及び溶液 C は、それぞれ所定の量の金属化合物を酸に溶解し調製した。また、溶液 B は、パラジウムの原子吸光用標準溶液をそのまま用いた。なお、廃液 A は、実際の工程廃液である。

表 1 実験溶液・廃液の組成

|      | 酸濃度 (M)               | Pd    | その他の含有金属             |
|------|-----------------------|-------|----------------------|
| 溶液 A | 1 (HCl)               | 0.1   | Fe,Cu,Zn,Rh,Pt       |
| 溶液 B | 1 (HNO <sub>3</sub> ) | 1,000 | 無し                   |
| 溶液 C | 1 ~ 6 (HCl)           | 200   | Cr,Fe,Ni,Cu,Zn,Rh,Pt |
| 廃液 A | 1 (HCl)               | 300   | Cu,Rh,Pt             |

※「Pd」の単位は、溶液 A：mM、その他：mg/L である。

### 2.2 含浸繊維の調製

メタノールで洗浄し乾燥した基材を三角フラスコに採取し、エタノールで所定濃度に希釈した抽出剤 10 ml を加え、恒温振とう器で 25 °C、140 rpm にて 12 時間振とうした。ロータリーエバポレーターを使用してエタノールを減圧除去した後、水洗・乾燥し、含浸濃度が 0.8 ~ 0.9 (g/g-SIF) になるように調製した。

### 2.3 吸着・溶離試験

三角フラスコに含浸繊維を所定の量採取し、試験溶液を 10 ml 加え、恒温振とう器で 25 °C、140 rpm にて振とうして金属を吸着させ、自然ろ過した。次に、吸着後の含浸繊維とアンモニア水 10 ml を三角フラスコに入れ、同様に振とうし吸着した金属を溶離させ、自然ろ過した。これらのろ液について、ICP-AES で金属濃度を測定した。

### 2.4 表面観察

繊維の断面を観察するため、ピスを使用して繊維を固定し、カミソリの刃を用いて切断し試料とした。抽出剤含浸前後及び金属吸着後の繊維について試料を作製し、レーザー顕微鏡 (カルツァイス(株)製 LSM 5 PASCAL) により観察を行い、金属吸着後の試料は電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) (日本電子(株)製 JXA-8900M) でも観察し、元素マッピングを行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 抽出剤の吸着・溶離特性

各々の抽出剤に対し、溶液 A 及び溶液 B を使用して吸着試験及び溶離試験を行い、吸着時間、パラジウムに対する選択吸着性及び溶離性 (時間・回収率) を評価した。その結果を表 2 に示す。

表2 各抽出剤の特性評価

(○:適 ×:否)

|    |        | 吸着時間 | 選択吸着性 | 溶離性 |
|----|--------|------|-------|-----|
| 新  | MOTDA  | ○    | ×     | ×   |
|    | TOTDA  | ○    | ○     | ×   |
|    | TDTDA  | ×    | ○     | ×   |
| 規  | MODGA  | ×    | ×     | ○   |
|    | DO3TPA | ○    | ○     | ○   |
| 従来 | TOA    | ○    | ×     | ○   |
|    | DHS    | ○    | ○     | ○   |

判断基準は、以下のとおりである。

吸着時間：溶液A及び0.1 gのSIFでの吸着試験(1h)で、吸着率90%以上

選択吸着性：溶液A及び0.1 gのSIFでの吸着試験(1h)で、「Pd吸着量÷全吸着量」が0.9以上

溶離性：溶液B及び1.0 gのSIFでの吸着試験後の溶離試験(1h)で、回収率50%以上

本研究における抽出剤としては DO3TPA 及び DHS が適しており、この2種類について、実廃液の濃度で試験を行った。ただし、DHS は、この金属濃度では、溶液Aよりも吸着・溶離時間を多めに必要とするので、使用する繊維の量等を勘案して時間を設定した。

まず、酸濃度による吸着量の変化を調べた。その結果を図1及び図2に示す。

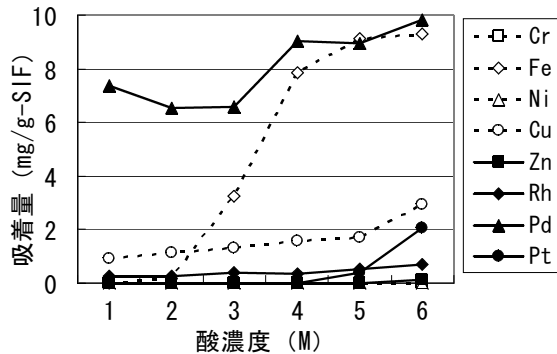


図1 酸濃度による吸着量の変化 (DO3TPA)

条件：溶液C 10 mL, SIF 0.2 g, 吸着時間 1h

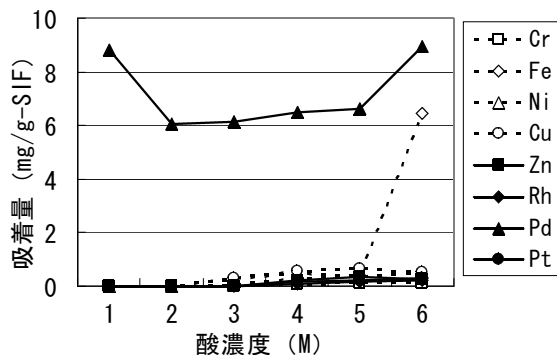


図2 酸濃度による吸着量の変化 (DHS)

条件：溶液C 10 mL, SIF 0.2 g, 吸着時間 2h

DO3TPA 及び DHS とともに酸濃度が低い場合は、パラジウムに対して高い選択吸着性を示すが、酸濃度が高くなると鉄等の他の金属の吸着量が増加した。この結果から、これらの抽出剤がパラジウムを選択的に吸着するためには、回収対象溶液の酸濃度は DO3TPA では2M 以下、DHS では5M 以下が望ましいことが判明した。

次に、吸着溶離試験を連続で5回ずつ行った。その結果を図3に示す。

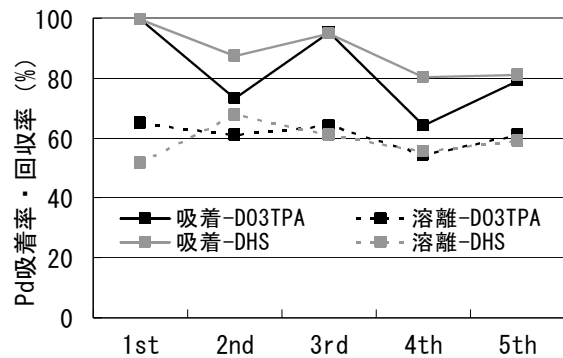


図3 連続吸着・溶離試験結果

条件：廃液A 10 mL, SIF 0.5 g, 吸着時間 各1h, 溶離時間 1h (DO3TPA), 2h (DHS)

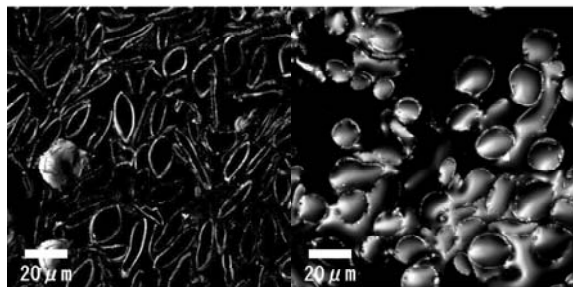
DO3TPA 及び DHS とともにほぼ一定の吸着率及び回収率を保持しており、その低下は見られなかった。このときのパラジウム以外の金属の吸着率はほぼゼロであった。従って、DO3TPA、DHS とともに、高い選択吸着性を維持しながら5回の吸着溶離繰り返し試験に耐えることが実廃液で確かめられた。両試薬とも、吸着・溶離性及び耐久性にはほとんど差が見られなかったが、DHS は、構成元素である硫黄部分が酸化されやすく<sup>12)</sup>、成田の報告<sup>7)</sup>によれば、酸との接触により一週間程度でパラジウム吸着能力が減少した。従って、実用化の際には、試験回数だけでなく、時間(日数)による耐久性評価を行う必要がある。

### 3.2 含浸及び吸着状態の観察

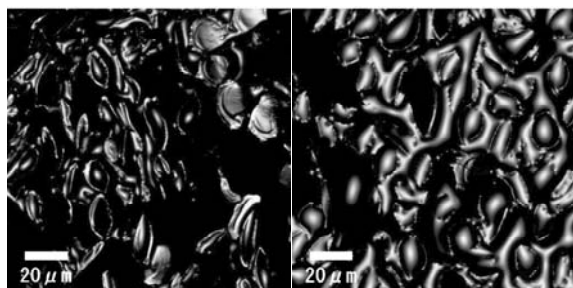
#### 3.2.1 レーザー顕微鏡による観察

カポック繊維断面の観察像を図4に示す。含浸前の観察像(図4 a)のうち、中空でないものは、成形のために混入された合成繊維である。中空なカポック繊維の扁平さが異なっているが、この繊維は成熟すると断面が真円に近くなる<sup>13)</sup>ので、成

熟度の違いまたは断面が垂直か否かによる違いと思われる。しかし、未処理カポックを水中で振とうしたもの（図4 b）では、カポック繊維の中空部分に水が入り込み、水分を含んで膨張し、全ての繊維が真円に近くなっている。事実、油吸着材として利用されているように水に浮くカポック繊維が、未処理の繊維を水と一緒に振とうし続けると、水中に漂うようになった。一方、抽出剤を含浸させたもの（図4 c）は、繊維の中空部分とそれぞれの繊維間隙に抽出剤が保持されていることが分かるが、繊維はどちらかといえば扁平である。さらに、吸着試験後（図4 d）は、繊維が水分によるとと思われる膨張を起こしている。これは、溶液が中空部分の内側に入り込み、パラジウムがカポック繊維の内側でも吸着している可能性を示唆している。実際、抽出剤を含浸させた繊維でも、溶液に投入した直後は浮いているが、振とうを続けると沈むようになった。このことから、未処理の繊維の場合と同様に含浸繊維にもパラジウムを含む水分が入り込んでいると考えられる。



a 含浸前                      b 水中振とう後



c 抽出剤含浸後                      d Pd吸着後

図4 レーザー顕微鏡による観察像

### 3.2.2 EPMAによる観察

レーザー顕微鏡による観察結果を踏まえ、抽出剤の繊維への含浸状態、パラジウムの抽出剤への吸着状態を調べるために、EPMAを用いて金属

吸着後の試料の元素マッピングを行った（図5）。抽出剤の構成元素である硫黄の分布（図5左下）と二次電子像（同左上）からも、繊維の内側及び繊維間隙に抽出剤が存在していることが分かる。同様に、パラジウムも繊維の内側及び繊維間隙に存在し、硫黄の分布とパラジウムの分布が一致していた。このことから、吸着は、繊維間及び繊維の中空部分で保持されている抽出剤の両方で行われていることが判明した。

従って、繊維の耐久性を高める、すなわち抽出剤の剥離・流出を防ぐためには、容器等に封入し、外力や摩擦から繊維を保護する方法が有効であると推測される。

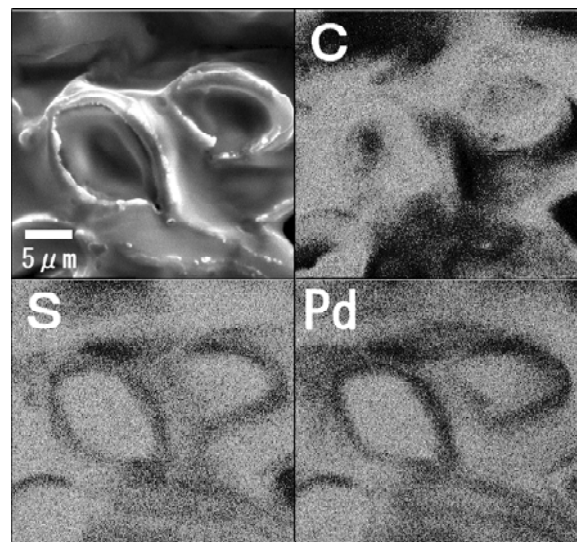


図5 EPMAによる元素マッピング像

## 4 まとめ

### (1) 抽出剤の選択

吸着時間、選択吸着性、溶離性の観点から、本法に使用する抽出剤は、DO3TPA と DHS が適していた。

### (2) 適応可能な酸濃度の範囲

DO3TPA 及び DHS によるパラジウム選択吸着に適する酸濃度は、それぞれ 2M 及び 5M 以下であった。

### (3) 耐久性

5 回の吸着溶離繰り返し試験では、吸着率・回収率の低下は見られなかった。

(4) 含浸及び吸着状態

抽出剤はカポック繊維の中空部分及び繊維間隙に保持され、パラジウムはその両方で吸着されていた。

本研究により、溶媒含浸繊維法を実廃液に適用させるためのいくつかの条件を得た。今後は、この条件をもとに、より実用化に即した試験を行い、あわせて含浸繊維の耐久性を向上させ、本法の早期実用化を目指していく。

謝 辞

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) 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, エヌ・ティー・エス, (2007) 172
- 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**, 17 (2003) 4050
- 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**, (2003) 291
- 4) 吸油性材料の開発, シーエムシー, (2000) 59
- 5) 坂本大輔: 溶媒含浸繊維法による白金族金属分離, 資源・素材学会 2005 年春期大会予稿集
- 6) 芝田隼次, 奥田晃彦: 貴金属のリサイクル技術, 資源と素材, **118**, 1 (2002) 1
- 7) 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 18 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」
- 8) 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, エヌ・ティー・エス, (2007) 116

- 9) Y. Sugo, Y. Sasaki, S. Tachimori: Studies on hydrolysis and radiolysis of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide, Radiochim. Acta., **90**, (2002) 161
- 10) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Yaita, S. Suzuki, Y. Isomae, T. Abe: Structural effect of monoamide compounds on the extraction of gold, Solv. Extr. Res. Dev. Jpn., **12**, (2005) 123
- 11) H. Narita, T. Yaita, S. Tachimori: Extraction of lanthanides with N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylmalonamide and -3,6-dioxaoctanediamide, Solvent Extr. Ion Exch., **22**, (2004a) 135
- 12) 井上勝利: 特集 レアメタル資源の有効利用技術 貴金属の溶媒抽出技術の最近の進歩, ケミカルエンジニアリング, **37**, 12, (1992) 1001
- 13) 馬渡 明: カポック繊維の特性とその吸油性, 繊維と工業, **32**, 11 (1976) 433