

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—

坂本大輔*¹ 山川徹郎*² 成田弘一** 田中幹也**

Recovery of Useful Metals using Solvent Impregnated Method

—Recovery of Palladium using Solvent Impregnated Fiber—

SAKAMOTO Daisuke*¹, YAMAKAWA Tetsurou*², NARITA Hirokazu**, TANAKA Mikiya**

抄録

溶媒含浸繊維による塩酸溶液からのパラジウム(II)の分離回収特性について評価した。カポック繊維からなる油吸収材に、新規分離試薬である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を含浸させた溶媒含浸繊維を調製し、バッチ法及びカラム法により吸着実験を行った結果、白金族金属及びベースメタルを含む塩酸溶液からパラジウム(II)を選択的な分離が可能であった。さらに、吸着したパラジウム(II)はチオ尿素含有塩酸溶液により99%以上の効率で溶離できることが分かった。

キーワード：溶媒含浸繊維，カポック繊維，貴金属，パラジウム，分離，回収，チオジグリコールアミド

1 はじめに

近年、パソコンや自動車等には、貴金属が高濃度に含まれており、その需要及び使用済み製品は年々増加している¹⁾。しかし、貴金属は生産量が低く、その供給量は限定されている。よって、その有効な回収・再利用技術が求められている。

貴金属の相互分離法として溶媒抽出法がよく用いられている。しかし、溶媒抽出法は、水溶液中のppmレベルの貴金属の分離・回収には、溶液の攪拌に要するエネルギーが大きくなることから、必ずしも適していない。

我々は溶媒抽出法による問題点を解決するために溶媒含浸繊維法を提案している。溶媒含浸繊維

法は、疎水性分離試薬を親油性繊維に含浸させて金属吸着剤として用いる方法である。溶媒抽出法に比べ低濃度の金属の回収に適しており、回収速度も大きい²⁾³⁾。また、有機溶剤の使用量の削減も期待できる。

一方、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⁾。この分離試薬を用いて溶媒含浸繊維を調製すれば、水溶液中の低濃度のパラジウム(II)の回収に適用できると考えられる。

そこで、本研究では、溶媒含浸繊維による塩酸溶液からのパラジウム(II)の分離回収特性について検討した。

*¹ 環境技術部 (現 化学保安課)

*² 環境技術部

** 独立行政法人 産業技術総合研究所

2 実験方法

2.1 試薬

疎水性分離試薬には、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) (図1)を用いた。MOTDAは、Pd(II)を迅速に抽出し、かつ他の白金族金属及びベースメタルから優れた分離特性を示す試薬である⁴⁾。なお、MOTDAの構造は¹H-NMRにより確認した(図2)。他の試薬は、すべて特級試薬を使用した。

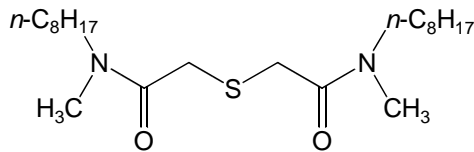


図1 MOTDAの構造

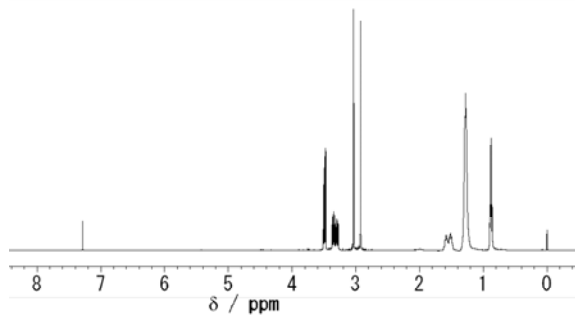


図2 MOTDAの¹H-NMRスペクトル

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 0.88 (6H, CH₂-CH₃); 1.28 (20H, CH₂-(CH₂)₅-CH₃); 1.48-1.63 (4H, NCH₂-CH₂); 2.93 and 3.04 (6H, N-CH₃); 3.27-3.37 (4H, N-CH₂); 3.49 (4H, S-CH₂).

2.2 基材

溶媒含浸繊維の基材として、カポック繊維からなる市販の油吸収材(オイルキャッチャー(カクイ(株)製))を使用した。親油性繊維の一種であるカポック繊維は、円筒形の中空繊維であり、水酸化脂肪酸エステルであるクチン質を含有している。このため、合成繊維系油吸収材よりも吸油性に優れ、焼却処理も容易な素材である^{5),6)}。

2.3 溶媒含浸繊維の調製

n-ドデカンで63mMに希釈したMOTDA溶液を5 ml調製し、さらにこの溶液をエタノールで50 ml

に希釈した。メタノールで洗浄、乾燥した基材1 gを三角フラスコに採取し、MOTDA-n-ドデカン-エタノール溶液を50 ml加え、25° Cの恒温振盪器で、140 rpmにて12時間振盪し、MOTDA-n-ドデカン溶液を含浸させた。自然ろ過後、室温にて12時間乾燥してエタノールを除去し、溶媒含浸繊維を調製した。

2.4 溶媒含浸繊維による吸着実験

2.4.1 バッチ実験

溶媒含浸繊維0.1gと10⁻⁴M白金族金属及びベースメタル(Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Zn(II), Cu(II))を含んだ所定濃度の塩酸水溶液10 mlを共栓付の50-mL三角フラスコに加え、25° Cの恒温振盪器で140 rpmにて1 h振盪した。自然ろ過後、溶液の金属濃度はICP発光分析装置により測定した。

2.4.2 カラム実験

カラム実験の装置図を図3に示す。内径11 mm、長さ150 mmのガラスカラムに溶媒含浸繊維 1.0 gを詰め、25°Cに保ったカラムの底部より10⁻⁴Mの白金族金属及びベースメタルを含んだ3M塩酸水溶液を10ml/hで供給した。カラム上部からの溶液をフラクションコレクターで分取した。分取した溶液の金属濃度はICP発光分析装置により測定した。

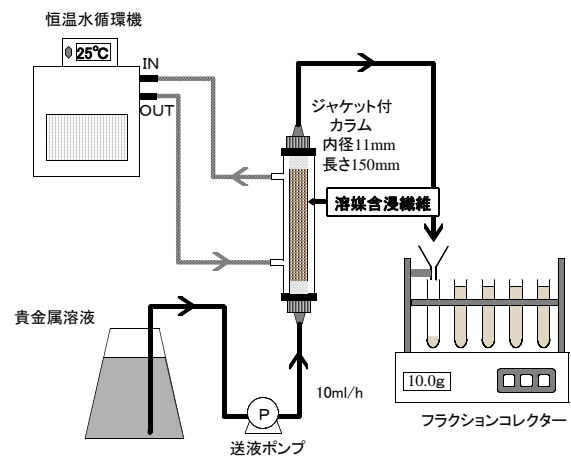


図3 カラム実験装置図

3 結果及び考察

3.1 バッチ実験

表1に溶媒含浸繊維による白金族金属及びベースメタル吸着率の塩酸濃度依存性を示す。1~3 Mの塩酸濃度領域において、Pd(II)の吸着率はほぼ100%と高い値を示している。

一方、他の白金族金属及びベースメタルはほとんど吸着されていない。このことは、MOTDAの溶媒抽出実験でも同様の結果が得られており⁴⁾、溶媒含浸繊維においても、Pd(II)に対し非常に高い選択性があることが分かった。

次に、塩酸濃度3Mで吸着実験を行った溶媒含浸繊維について、5 mMチオ尿素含有1M塩酸溶液によりPd(II)の溶離を行った。その結果、Pd(II)の溶離率は99.5%と高い値を示した。

3.2 カラム実験

溶媒含浸繊維を用い、カラムによるPd(II)の分離実験を行った結果を図4に示す。ここで、縦軸の相対金属濃度とは、供給液中の金属濃度に対する漏出液中の金属濃度の比である。溶媒含浸繊維は、通液開始直後からPd(II)と強く結合し、送液量が210mlでPd(II)の破過が見られた。送液量514mlまでの間の含浸繊維1.0 gによるPd(II)の総吸着量は、0.032 mmolであった。

一方、Pd(II)以外の金属は、Pt(IV)を含めて通液開始からほとんど吸着されていない。この結果より、カラム実験においても、溶媒含浸繊維により効率的にPd(II)の分離が可能であることが示された。

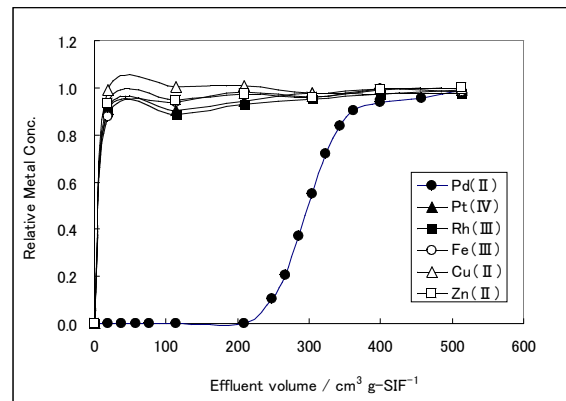


図4 カラム吸着実験

4 まとめ

溶媒含浸繊維による塩酸溶液からのパラジウム(II)の分離回収特性について評価するために、カポック繊維からなる油吸収材に、新規分離試薬であるMOTDAを含浸させた溶媒含浸繊維を調製し、Pd(II)の吸着実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) バッチ実験では、1~3Mの塩酸濃度領域で白金族金属及びベースメタルの中からPd(II)が選択的に分離可能であった。
- (2) 吸着したPd(II)はチオ尿素含有塩酸溶液により、99%以上の効率で溶離できる。
- (3) カラム実験においても、溶媒含浸繊維により効率的にPd(II)の分離が可能であった。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成17年度産業技術研究助成事業の一部である。

表1 金属吸着率の塩酸濃度依存性

[HCl] / M	吸着率 %					
	Pd(II)	Pt(IV)	Rh(III)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
1	100.0	0.4	4.6	2.5	1.1	1.1
2	96.7	1.8	5.5	0.0	0.0	0.0
3	97.9	4.9	6.1	7.1	0.8	0.7

参考文献

- 1) (独) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 金属資源開発調査企画グループ: 鉱物資源マテリアル・フロー 2004, 93(2005).
- 2) H. T. Huynh, M. Tanaka: Ind. Eng. Chem. Res., 42, 4050 (2003).
- 3) H. T. Huynh, M. Tanaka: Solvent Extr. Ion Exch., 21, 291 (2003).
- 4) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, and T. Abe: Chem. Lett., 33, 1144 (2004).
- 5) 小林良生: 水処理技術, 19, 6 (1978).
- 6) K. Hori: J. Wood Sci., 46, 5 (2000).