

液膜法による産業廃棄物からの有価金属の高効率回収プロセスの開発

Development of novel recovery process of rare metals from industrial waste products by utilizing liquid membrane

代表研究者 九州大学工学部助教授 後 藤 雅 宏
Assoc. Prof., Faculty of Engineering, Kyushu Univ.
Masahiro Goto

Selective recovery of palladium from an industrial waste water including a large amount of iron was studied by liquid surfactant membranes (LSMs) prepared with a sulfur-containing extractant as a carrier in a stirred cell. Palladium ions were found to be extracted selectively over iron ions by using the sulfur-containing extractant from an acidic aqueous solution. The selection of carrier is a key factor for designing an efficient recovery process of palladium with a LSM technique. Di-2-ethylhexyl monothiophosphoric acid (commercial name MSP-8) appears to be one of the best carrier currently available for palladium recovery using the LSM technique. Recovery of more than 95 % palladium from a pseudo industrial waste water could be attained in a few minutes under optimum conditions.

研究目的

近年における科学技術の急速な発展により、人類の生活水準は著しく向上した。しかしながらその反面、資源・エネルギーの大幅な消費、環境破壊など様々な問題を引き起こす結果となり、それら諸問題の解決策の早期実行が切望されている。なかでも、環境破壊の原因の一端である産業廃棄物中には多種のレアメタルが含まれており、これらレアメタルをリサイクルし再資源化することは、環境保全のみならず、限りある資源の延命策としても大いに意義あることと言えよう。

レアメタル資源の中でも貴金属類は特に希少であり、工業的にも触媒材料や電子材料として広く用いられている。現在これら資源の大半はある特定の地域に賦存しており、資源の安定な供給を確保するためには、新たな資源を確保する必要がある。その第二の資源として産業廃棄

物が挙げられる。

一方、最近における円高の進行は著しく、輸入資源の価値が相対的に下がった現在、リサイクル資源の利用に経済的メリットが無いこともその実現への大きな障害となっている。しかしながら、環境保全および資源枯渇問題は今後解決せねばならない重要課題であり、そのためには低コスト高効率分離回収プロセスの開発が望まれている。

貴金属類の回収は、従来より沈殿分離法や吸着分離法によって行われてきたが、各金属相互の化学的類似性により、分離効率が悪く、処理工程が複雑になり、生産コストが高くなるなどの欠点があった。このような低生産性を有する従来法の欠点を克服する手段として、液膜法が、新しい分離精製技術として開発された。

液膜法は金属-抽出剤間の錯形成反応に基づく分離法であり、従来法と比較して、金属の選

択的分離能が向上し、連続操作が可能となるなどの利点を有している。また、適切な抽出剤を用いることにより、低濃度の物質を選択的に分離濃縮することが可能となり、少ない工程で、より高純度の金属を得ることができる。

本研究では、産業廃棄物からの有価金属の回収プロセスのための新技術として、この液膜法の特性を検討し、モデル反応によって、その有用性を明らかにすることを目的とする。

研究経過

貴金属類の中でも希少価値および工業的価値が比較的高く、触媒材料として広く用いられているパラジウムをモデル金属として取り上げ、その液膜分離に関する実験を行った。

パラジウムは産業廃棄物の中でも、鉄鋼酸洗浄廃液あるいは自動車廃触媒処理廃液中に微量含まれ、その場合、多量の鉄の存在を伴う。また高濃度の塩酸酸性溶液であるため、パラジウムは塩化物イオンと安定なクロロ錯イオン錯体を形成しており、通常の抽出試薬を用いての抽出分離操作は困難であることが予想される。

従ってまず最初に、このような条件下でパラジウムを選択的に抽出するための試薬の選定が重要となる。

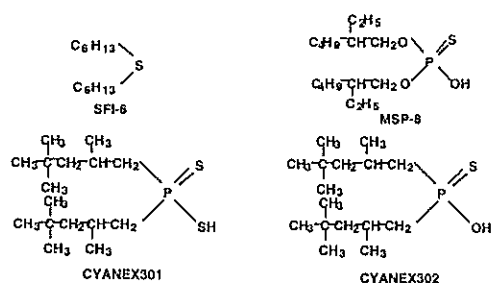


図1. 硫黄原子を含んだ抽出剤

古くから、含硫黄抽出試薬は軟らかい塩基であり、HSAB則に従い軟らかい酸であるパラジウムに対して親和性を示し強く結合することが

知られている。そこで、現在市販されている図1に示すような硫黄を配位原子として含んだ抽出試薬を選定し、パラジウムの抽出特性を検討した。

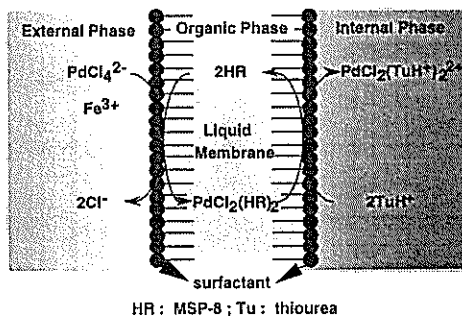


図2. 液膜によるパラジウム透過の模式図

液膜とは有機溶液で形成された液体の膜のことである。液膜の両側には、供給相と回収相とがあり、供給相中の各種金属は液膜相を通過する際に、液膜相中に存在するキャリアーと相互作用することにより選択的な分離が成され、回収相中に濃縮される。

図2に、パラジウムイオンを液膜を用いて選択的に透過させる場合の模式図を示している。

結果的に、キャリアーに取り込まれたパラジウム錯体を濃縮相側に取り出すための試薬が重要な因子の一つであった。しかしながら、逆抽出剤としてチオ尿素を用いることによって、パラジウムイオンは、図2に示すように、供給相と液膜相の間でキャリアーによる抽出反応が、液膜相と回収相の間でチオ尿素による逆抽出反応がスムーズに進行し、パラジウムイオンを供給相から回収相へ選択的に輸送濃縮することができた。液膜の形態としては、最も実用化の可能性が高い、乳化型液膜を選定した。つまり、最初、W/O型のエマルションを作成し、それを原料相に投入することによって、キャリアーを含んだ有機相が液膜として機能する。以下その具体的な内容について、詳細に報告する。

研究成果

先にも述べたように、乳化型液膜操作において、最も重要な点は、目的とする金属イオンを、高選択的に抽出するキャリアの選定である。図3に、先に示した抽出剤を用いて行った抽出平衡実験の結果を示している。

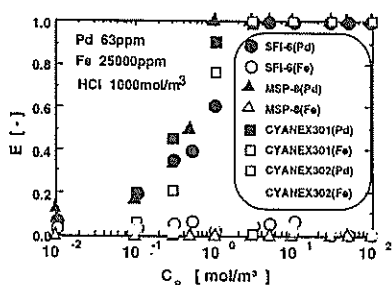


図3. パラジウムの抽出平衡

この結果より明らかなように、硫黄を分子内に有する抽出剤は、パラジウムイオンに対して極めて高い選択性を有していることがわかる。本実験条件下においても、40倍以上の高濃度で存在する鉄イオンは、ほとんど抽出されなかった。

そこで、以上の4種類の抽出剤を液膜のキャリアに組み込んで、実際に乳化型液膜によるパラジウムの分離濃縮実験を行った。実験条件の詳細を以下の表1に示す。

表1. 乳化型液膜操作の実験条件	
内水相:	30 ml, HCl (1 M)
逆抽出剤:	チオ尿素 (0.1 M)
有機相:	30 ml, n-ヘプタン
原料相:	300 ml, HCl (1 M)
金属:	Pd = 60 ppm Fe = 25,000 ppm
攪拌速度:	300 rpm
界面活性剤:	Span 80 (5.0 mM)

上記4種類の抽出剤を用いて、乳化型液膜操作を行った結果を最大の濃縮率を与えた系を1として図4に示した。抽出平衡実験においては、すべての抽出剤が、良好な結果を与えたが、乳

化型液膜操作においては、大きな違いが現われた。つまり、この結果は、液膜相に抽出されたパラジウム錯体の内水相への移動の容易さの程度によるものと推察される。分子内に硫黄原子を2個有するCYANEX301は、パラジウムと強固な錯体を形成し、内水相への逆抽出反応が進行しなかったものと考えられる。

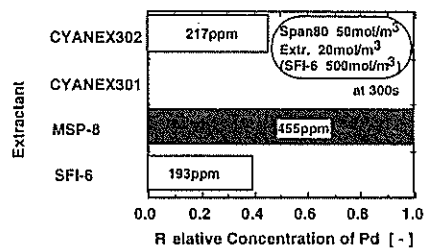


図4. 濃縮率に及ぼすキャリアの影響

今回の実験によって、液膜操作を迅速に行うためには、内水相への濃縮工程をいかに効率よく行うかが、重要であることが判明した。

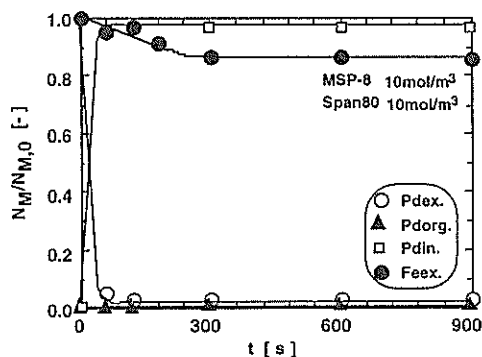


図5. 乳化型液膜によるパラジウムの分離濃縮

代表的なパラジウムの乳化型液膜輸送の結果を図5に示した。供給相中のパラジウムの抽出および回収相への逆抽出は迅速に行われ、98%以上の回収率が得られている。パラジウムの回収率は各種操作因子に左右されるが、本系においては特に逆抽出剤としてのチオ尿素濃度に関して顕著な影響が見られた。

図6にパラジウムの回収率とチオ尿素濃度の

関係を示した。

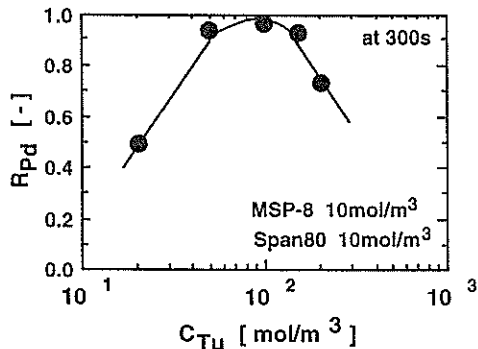


図6. Pdの濃縮率とチオ尿素濃度の関係

逆抽出剤となるチオ尿素濃度に最適値(約 100 mol/m^3)が存在し、 50 mol/m^3 以下の領域においては濃縮率が急激に低下する。一方、チオ尿素濃度の増加に伴い濃縮率は増加するが、 150 mol/m^3 以上の領域において、再び濃縮率は減少することがわかる。このように逆抽出剤の挙動によってパラジウムの回収効率が大きく左右され、逆抽出剤の選定および濃度設定が安定な液膜操作を達成するための鍵を握っていると言える。

本研究で得られた最適条件を設定することによって、大量の鉄存在下における微量のパラジウムイオンは、数分で、分離と濃縮が同時に行え、1回の乳化型液膜操作で、98%以上のパラジウムイオンを10倍以上に濃縮できることが明らかとなった。

今後の課題と発展

本研究では、産業廃棄物からのパラジウムの回収における液膜法の適用について検討してきた。液膜法は溶媒抽出法をさらに進化させた、抽出工程と逆抽出工程を一括して行える画期的な分離法である。パラジウムの溶媒抽出に関しては比較的多くの研究がなされ、工業的プロセ

スとして既に実用化されている。しかしながら、低抽出速度および逆抽出の困難さ等の理由により液膜へ応用した研究は、これまで極めて少なかった。

パラジウムを他金属から選択的に回収するために含硫黄抽出試薬を、また抽出されたパラジウムを効率良く濃縮するためにパラジウムに対して大きな安定度を有する逆抽出試薬を選定することにより、パラジウムの液膜輸送系が構築できた。

液膜法が発見されて以来、原理的には工業的利用も十分可能であるため様々な研究が行われてきたが、液膜の安定性等の問題により実用化に至った例はわずかにとどまっている。しかしながら、それらの問題点は多くの研究者の尽力により着実に改善されてきており、近い将来工業的分離プロセスとして確立されるであろう。液膜法を産業廃棄物からの有価金属の回収に応用した研究例は未だ少ないが、今後の研究の進展次第で工業的分離プロセスとして進展することが期待される。

発表論文リスト

1. T. Kakoi, M. Goto and F. Nakashio, "Selective separation of palladium from waste water of high iron concentration by liquid surfactant membranes" *Solv. Extr. Res. & Dev. Jpn.*, Vol. 2, 149-161(1995)
2. T. Kakoi, N. Horinouch, M. Goto and F. Nakashio, "Recovery of Palladium from an Industrial Waste Water Using Liquid Surfactant Membranes" *Sep. Sci. & Technol.* (印刷中)
3. T. Kakoi, M. Goto and F. Nakashio, "Development of bi-functional surfactant for extraction of platinum with liquid surfactant membranes" *J. Chem. Eng. Jpn.*, (印刷中)