

11) 有用金属回収を目的とした新規吸着剤の開発

志波雄三

本研究は都市鉱山に含まれるレアメタルなどの有用金属を回収する吸着剤開発を目的としている。カリックスアレーンの吸着性能向上のため、含浸させる基材としてシリカ系無機材料などを検討してきた。作業性改善のためシリカ微粒子 SF-16C の顆粒体を成形し 900℃、1000℃、1100℃で焼成した。カリックスアレーンを各顆粒体に含浸した吸着剤は、微粒子の同吸着剤と比べて大幅な吸着性能の低下がないことが分かった。また基礎データとして、SF-16C 微粒子の含浸体は高い吸着容量を持ち、テトラ酢酸型 t-オクチルカリックス[4]アレーンは In を選択的に吸着すること、アロフェン P-1 は基材単独で Ga 吸着に高い選択性をもつことがわかった。

1. はじめに

産業のビタミンといわれるレアメタルの海外からの確保については、昨今の国際情勢から常に不安視されている。そこで国内で大量に廃棄される家電製品などに含まれるレアメタル等の有用金属を金属資源と見なした「都市鉱山」から有用金属のみを取り出す研究が盛んに行われている。また、全国の自治体では「都市鉱山」を見据えて小型家電を回収する箇所が増え、レアメタル等をリサイクルする動向が高まっている。

金属回収にはいわゆる地金を集め金属精錬的方法で再生する場合があるが、都市鉱山の場合、廃品家電を分解、破碎、粉砕などをして、それを酸溶液等で溶かした様々な金属が少量ずつ含まれる比較的希薄な液中からの回収が想定される。佐賀大学では大環状化合物である「カリックスアレーン」を使った金属回収の研究を行ってきた。カリックスアレーンは有機合成法において多くの工程を経て得られるもので、多種の有機溶媒に難溶という欠点がある。しかしながらクロロホルムには溶解し、金属回収に有効な手段として広く導入されている溶媒抽出法に適用しやすい¹⁾。一方で溶媒抽出法は有機溶媒を多量に用いるため、毒性の高い溶媒の使用は環境負荷が大きい。そのため水溶液中でも適用できる技術が望まれている。このため水溶液中でも吸着剤として使用可能になるよう、佐賀大学ではカリックスアレーン自身の樹脂化やイオン交換樹脂への担持によって、実用性の向上が試みられてきた²⁾。これまで本研究ではカリックスアレーンを担持させる基材とし

て、シラノール基を持つ無機材料を数種類検討してきた。その結果、所定の金属イオンについて、従来のイオン交換樹脂より高い吸着特性が発現することが分かった。しかしながら、用いた無機材料が数 μm の微粒子であるため、作業性の悪さや、吸着剤として繰り返し使用に向かないことも分かった³⁾。そこで作業性改善のため、無機材料の顆粒化を試み、吸着性能を調べた。

また今後の方向付けに資する基礎データとして、カリックスアレーン含浸吸着剤の In 吸着量、さらに基材単独の吸着特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 カリックスアレーンについて

本研究では、佐賀大学で合成されたカリックスアレーン

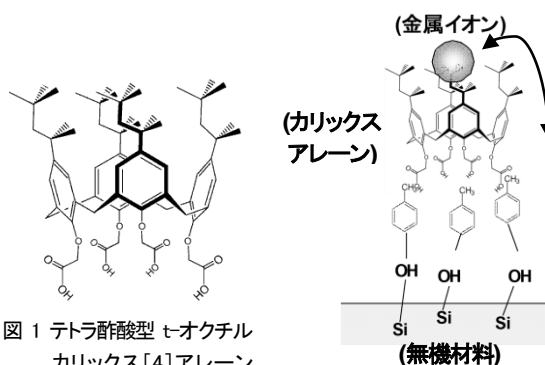


図1 テトラ酢酸型 t-オクチルカリックス[4]アレーンの構造式

図2 吸着イメージ図

を使用した。提供されたものは「テトラ酢酸型 t-オクチルカリックス[4]アレーン(以下'Oct[4]Acと表記)」である。図1にその構造式と図2に金属イオンの吸着イメージを示

す。

2.2 シリカ微粒子の顆粒化

今後予定しているカラムクロマト試験を行うためには、作業性向上と目詰まりを起こしにくくするため、1~2mm 程度の粒径の顆粒体が必要である。

顆粒体作製は、多孔質セラミックス作製によく用いられているアルギン酸ゲル法により行った。アルギン酸化合物としてアルギン酸アンモニウム(和光純薬製)を使用した。約1mass%アルギン酸アンモニウム水溶液をミキサーにより調製し、この水溶液に対して約 5mass%の割合でSF-16C を添加し、ポットミルにて十分混合した。調製したスラリーをスポイトで分取し、1mol/L 硝酸に滴下し、ゲル体を作製した。硝酸液体に十分浸漬し、ゲル体を取り出し洗浄液のpHが6~7になるまで蒸留水にて洗浄し、乾燥機中で乾燥させた。その後、電気炉にて900℃、1000℃、1100℃で30分焼成し多孔顆粒体を得た(以下SF-16Cの各焼成顆粒体を900℃、1000℃、1100℃と表記)。粒径は4mm程度以下となり目標より若干大きい顆粒体となった。以下の表1に各顆粒体BET比表面積(比表面積測定装置Yuasa Ionics Inc.製QUADRASORBSI)および手による感触を示す

表1 各焼成顆粒体のBET比表面積および手による感触

試料名	900℃	1000℃	1100℃
比表面積(m ² /g)	402	330	147
手による感触	指で軽く押すと潰れる	900℃よりは少し硬いが、指で押すと潰れる。	左の2試料より硬い。指で強く押すと潰れる

2.3 カリックスアレーンと基材の含浸方法

'Oct[4]Ac と基材を重量比で 1:3 で秤量し、ナス型フラスコ内で混合、クロロホルム(Wako 試薬特級)を適量加え、溶解させ、一昼夜放置した後、クロロホルム溶液を減圧除去する工程を経て各試験吸着剤を得た。

2.4 吸着試験方法

所定濃度の金属イオンを含有する pH を変えた各定容溶液中に、吸着剤を定量投入し、一定時間後の金属イオ

ン濃度変化を調べるバッチ法と呼ばれる方法で行った。吸着試験を行った元素は In(インジウム)、Ga(ガリウム)、Zn(亜鉛)である。

本研究での吸着試験条件は、In、Ga、Zn の各金属イオン濃度が 0.1mmol/L 含有する pH を変えた各溶液(pH は 2.0 から 4.0 範囲で数種作成)を調製し、その各溶液 10mL に試験吸着剤を 20mg 投入して、振とう機により 30℃、150rpm で、吸着が平衡に達したと認められている 85 時間、振とうを行った。その後、溶液中の金属イオン濃度を ICP 発光分光分析装置(島津製作所製 ICPS-8100)で測定し、(1)式により吸着率を求めた。また、溶液 pH を pH メーター(東亜ディーケーケー社製 HM-30R)により測定した。

$$\text{吸着率}[\%] = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

C_i : 金属イオン初濃度[mol/L]、

C_e : 金属イオンの平衡(吸着後)濃度[mol/L]

なお、pH 調整は 0.1 mol/L 硝酸および 0.1 mol/L HEPES 緩衝溶液を調製し任意の割合で混合して行った。また各金属イオン溶液は硝酸化合物(硝酸インジウム 3 水和物、硝酸ガリウム 8 水和物、硝酸亜鉛 6 水和物)を用いて調製した。

2.5 インジウムイオン高濃度域の吸着量測定

ここまでの実験では、対象金属イオンの濃度は 0.1m mol/L と比較的希薄な溶液での挙動であった。高濃度領域での特性を知ることは重要である。

昨年度報告分³⁾で In の吸着性能が高かった SF-16C シリカ微粒子、また、これより吸着特性は劣るがアロフェン系材料 P-1 について In 吸着量を調べた。水溶液中の In の濃度を順次 1mmol/L、2mmol/L、3mmol/L、6mmol/L、10mmol/L に調製し、各 In 濃度で比較的吸着率が高いと思われる pH3.3 前後の溶液を 3 種調製した。吸着試験は 2.4 と同様な方法で行い、単位重量あたり吸着量 q を求めた。 q は次式(2)より算出した。

$$q = \frac{C_i - C_e}{w} \times V \quad \dots\dots (2)$$

q : 吸着量[mol/kg]

C_i : 金属イオン初濃度[mol/L]

C_e : 金属イオンの平衡(吸着後)濃度[mol/L]
 w : 試験吸着剤量[kg]
 V : 吸着試験時の金属イオン溶液量[L]

各濃度3種の溶液の中で最も吸着量が高かった値とInイオン初濃度の関係を求めた。

2.5 基材単独での吸着試験

基材自身(SF-16C、P-1)の吸着性能への影響をみるために、'Oct[4]Acを含浸させない状態で調べた。吸着試験方法は2.4と同様であるが'Oct[4]Acを含浸させていないため、試験吸着剤の測り採り量は15mgとした。

3. 結果と考察

3.1 カリックスアレーン+顆粒体含浸吸着剤の吸着特性

図3、4、5に各顆粒体(900°C、1000°C、1100°C)に'Oct[4]Acを含浸させた吸着剤のIn、Ga、Znの吸着率とpHの関係を示す。これより今回作製した各顆粒体による吸着剤はInとGaを選択的に吸着しZnをほとんど吸着しないことが分かった。また、昨年度行ったSF-16C微粒子³⁾の'Oct[4]Ac含浸吸着剤の吸着特性を図6に示したが同様な傾向であった。したがってSF-16Cを基材とした含浸体であれば焼成しても、そのままの微粒子であってもInとGaを選択的に吸着しZnを吸着しないことが分かった。

さらに各金属イオンについて各顆粒体およびSF-16C微粒子の吸着特性を比べるため、図7にInを、図8にGaの吸着特性を示す。これらの図よりInでは900°C、1000°C、1100°Cともほとんど吸着特性に差が無く、SF-16C微粒子が本試験pH領域で最大20%程度高い吸着率であった。

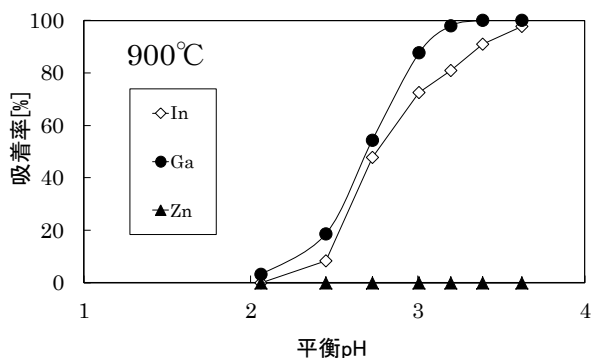


図3 900°C含浸吸着剤の吸着特性

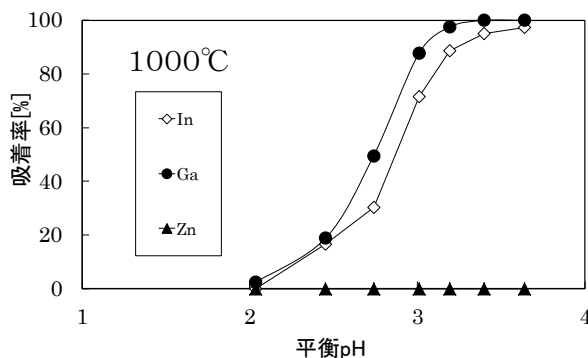


図4 1000°C含浸吸着剤の吸着特性

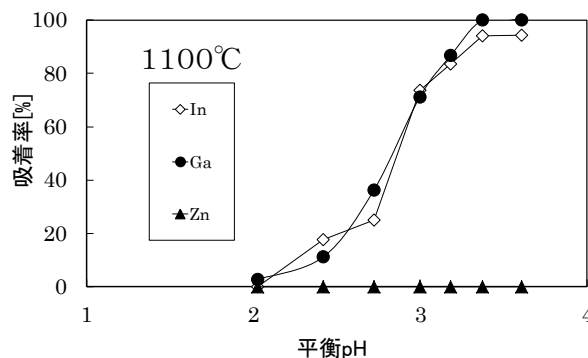


図5 1100°C含浸吸着剤の吸着特性

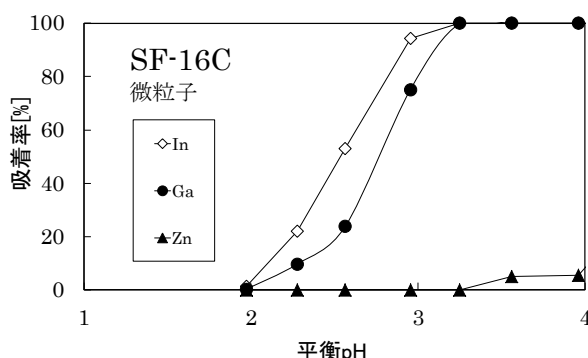


図6 SF-16C微粒子含浸吸着剤の吸着特性

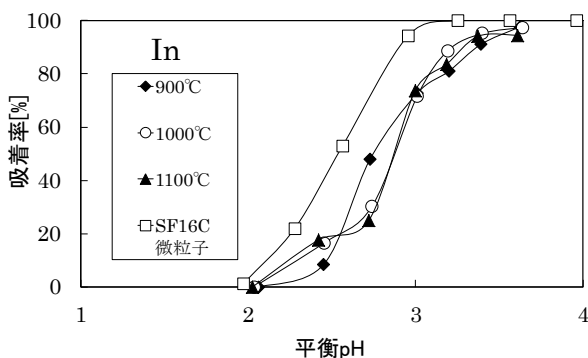


図7 各顆粒体及びSF-16C微粒子含浸吸着剤のIn吸着特性

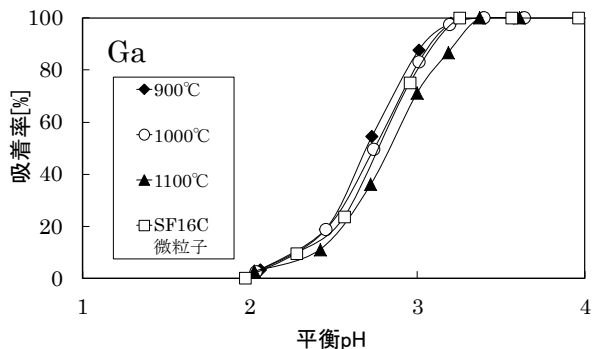


図8 各顆粒体及び SF-16C 微粒子含浸吸着剤の Ga 吸着特性

一方、Gaでは各顆粒体、SF-16C 微粒子ともほとんど変わらない吸着特性を示した。2.2の表1に示したとおり、焼成温度を高くすると比表面積は低下したので、¹Oct[4]Ac の含浸割合も低下して、InとGaの吸着特性の低下を予想したが、有意差が認められるほどではなかった。この理由は検討していないが、顆粒化することで作業性の改善はみられた。しかしながら、900℃、1000℃では表1に示したように強度が弱く、実用に耐えないと考えられる。1100℃では若干、Ga において吸着特性の低下がみられるので、1000℃から1100℃の間で焼成し顆粒体を作製の方がよいと考えられる。また本試験体は結果として顆粒というより扁平に近い形状になってしまった。作業性や繰り返し使用性向上を考えると、形状、粒径について検討をさらに行う必要があると考えられる。

3.2 インジウムイオン高濃度域での含浸体の吸着量

図9にSF-16C 微粒子¹Oct[4]Ac 含浸体の In イオン濃度と吸着量の関係、図10にP-1 同含浸体について示した。これらより、どちらにおいても金属イオン濃度の増加と

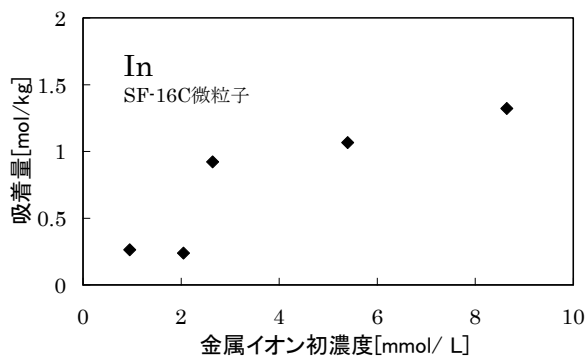


図9 SF-16C 微粒子¹Oct[4]Ac 含浸体の In イオン濃度と吸着量の関係

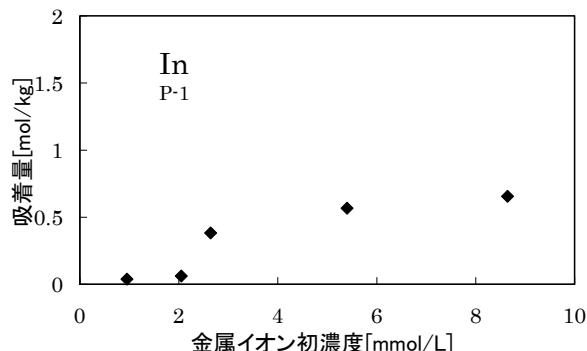


図10 P-1¹Oct[4]Ac 含浸体の In イオン濃度と吸着量の関係

ともに吸着量も高くなることが分かった。ただし、SF-16C 微粒子の方が P-1 より 2 倍程度高かった。実用化製品の目安として吸着量が 2.0mol/kg程度必要とされている²⁾。このSF-16C 微粒子の約 1.3mol/kgという値は目標値の 7 割程度あり注目すべき値である。濃度をさらに高くして調べる必要があるが、今回作製した顆粒体でも高吸着量が期待できると考えられる。

3.3 カリックスアレーンを含浸させない基材単独の吸着特性

図11にSF-16C 単独、図12にP-1 単独の吸着特性を示す。SF-16C は¹Oct[4]Ac を含浸させたもの(図6 参照)と比較すると、In の吸着特性が Ga の吸着特性と逆転するほど低下している。このことより¹Oct[4]Ac が In の吸着に大きく関与していることが分かった。

P-1 についても In 吸着特性の低下は見られたが、注目すべきは Ga の吸着特性はほぼ変わらず、P-1 のみでも Ga 吸着性能を維持していた。pH3 付近であれば P-1 のみで Ga を選択的に回収できる吸着剤として使用できる可能性

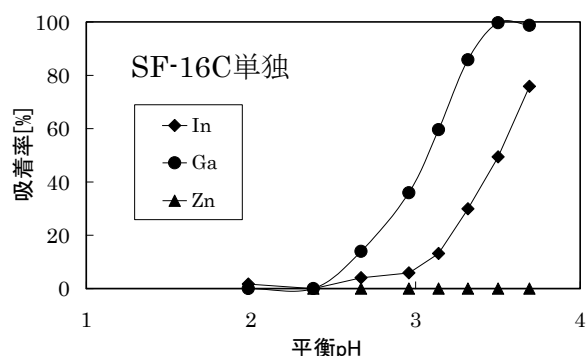


図11 SF-16C 単独の吸着特性

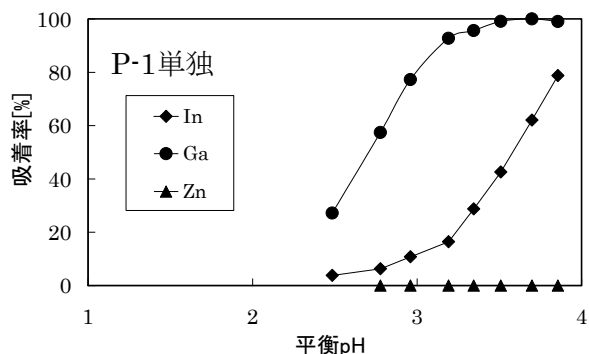


図 12 P-1 単独の吸着特性

があることが分かった。

4. まとめ

本研究は金属イオン吸着剤カリックスアレーンの吸着性能を向上させるため、シリカなどの無機材料で検討を行った。

昨年度問題となった無機材料が微粒子であるため作業性の悪さは、シリカ微粒子 SF-16C は顆粒化することで改善できた。さらに、900°Cから 1100°Cの間の焼成したものでは大幅に吸着性能は低下しないことが分かった。

また今後の方向付けに資するため、基礎データの収集を行った。SF-16C 微粒子および P-1 の 'Oct[4]Ac 含浸体の吸着量測定では、SF-16C 'Oct[4]Ac 含浸体で実用化に近い吸着量を持つことが分かった。基材単独の試験により 'Oct[4]Ac が In の吸着に大きく関与していることが分かった。P-1 単独では Ga を選択的に回収できる吸着剤として使用できる可能性が示唆された。

今後は、必要な基礎データを補完し、作業性と吸着性能に問題ない顆粒体を作成し、吸着剤として実際に近いカラムクロマト試験を行う。さらには都市鉱山の模擬廃液を作製して実用化を目指す試験を行う。

謝辞

本研究において、佐賀大学大学院工学系研究科循環物質化学専攻 教授 大渡啓介氏には研究全般に渡り、貴重なご意見、ご指導をいただきました。また同大学大学院生(現 (株)Hitec)川島真氏にはカリックスアレーン試料を提供していただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 川島真, 大渡啓介, 川喜田英孝, 第 28 回九州分析化学若手の会夏季セミナー講演要旨集, p81 (2010).
- 2) 大渡啓介, 日本イオン交換学会誌, 17, 21-28 (2006).
- 3) 志波雄三, 佐賀県窯業技術センター平成 22 年度研究報告書, 39-41 (2011).