

9) 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を含浸させたシリカ微粒子 SF-16C1050°C 顆粒体は、従来から研究されているイオン交換樹脂より吸着時間が短縮できた。またカラムクロマト試験により In、Ga を高濃度 Zn 液中から分離・濃縮できることが明らかとなった。さらにカリックスアレーンを含浸させないアロフェン P-1 を吸着剤として、組み合わせれば In と Ga の混合液から Ga のみ回収できるシステムが構築できる可能性を見いだせた。

1. はじめに

現代社会において産業や生活基盤の素材としてレアメタルは不可欠である。しかし資源確保という点では昨今の目まぐるしく変化する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を金属資源と見なした「都市鉱山」から有用金属を取り出す研究が盛んに行われている。また各自治体が小型家電を回収する箇所を設置して、レアメタル等をリサイクルする活動は、国策としても推進している現状がある。

このような状況から本研究では都市鉱山からの回収を見据えて、佐賀大学が開発した大環状化合物「カリックスアレーン」を用いて研究を行ってきた^{1,2)}。都市鉱山から回収する状況として、様々な金属が少量ずつ含まれる比較的希薄な液中が想定される。ここでは有機溶媒を多量に使う溶媒抽出法が一般に行われているが環境負荷が大きいため、水溶液中で使用可能でありかつ高特異な吸着剤が望まれている。

本研究では水溶液中で有用金属を回収する方法としてカリックスアレーンを担持させる無機材料基材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、イオン交換樹脂を基材とした従来の吸着剤より高い吸着特性が発現することが分かった。昨年度、実用性を向上させるため顆粒化などの改善試験やそのほか基材単独の吸着試験を行ったところ、実用化に向けた良好な結果が得られた²⁾。本年度はさらに、実機に近い吸着試験であるカラムクロマト試験やその他補完的な試験を行い、有用金属回収系システムの構築を試みた。

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 にその構造式を示す。

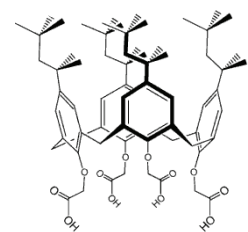


図 1 テトラ酢酸型 t-オクチルカリックス[4]アレーンの構造式。

2.2 基材とした無機材料の内容と顆粒化

基材として用いた無機材料は鈴木油脂工業株式会社製のシリカ微粒子 SF-16C および品川化成株式会社製のアロフェン系製品 P-1 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²⁾。SF-16C 顆粒体の焼成は、昨年度の結果²⁾をもとに 1050°C で行った。以下本試料は SF-16C(1050) と表記する。P-1 についても P-1(“焼成温度”) と表記して区別する。

2.3 カリックスアレーンと基材の含浸方法

昨年度と同様、'Oct[4]Ac と基材との含浸方法は重量比で 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、十分に溶解させ、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 SF-16C(1050)含浸吸着剤の吸着平衡試験

吸着平衡の検討は In イオンを 0.1mmol/L 含有する pH3.7 に調製した溶液 10mL 中に、SF-16C(1050)含浸吸着剤を 20 mg 投入して振とう機により 30°C、150rpm で振とうし、所定の時間ごと(最大 96 時間)にサンプルを抜き取り、吸着率を(1)式により求めて行った。なお比較としてオルガノ製イオン交換樹脂 XAD-7 に 'Oct[4]Ac を含浸した吸着剤(佐賀大学作製分)を同時に試験した。各溶液の金属イオン濃度は ICP 発光分光分析装置(島津製作所製 ICPS-8100)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]

2.5 SF-16C(1050)含浸吸着剤のカラムクロマト試験

カラムクロマト試験は図 2 に示した。カラムクロマト装置により吸着、洗浄、溶離を行った。

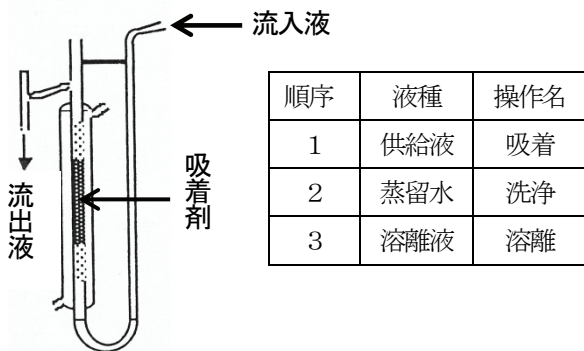


図2 カラムクロマト試験の操作イメージ。

吸着操作は金属イオンを含む所定のpHに調製した溶液をカラム中に通液させ、吸着剤に金属イオンを吸着させた。このとき吸着されない金属イオンはそのまま流出液中に流れ出し、吸着される金属イオンは徐々に吸着され飽和に達したら平衡濃度になる。本実験では In、Ga 吸着に選択性がみられるので²⁾Zn 液中からの分離を目的として、供給液内容は Zn を 100ppm、In を 10ppm、Ga を 10ppm 含有させた pH3.5 の溶液を準備した。次に洗浄は、カラム内に吸着されずに残った金属イオンを除去するため、蒸留水によりカラム内を洗い流した。最後の溶離操作は所定 pH の酸溶液をカラム内に通液し、吸着された金属イオンを

溶離・流出させて回収した。このとき回収される金属イオンは供給液の濃度より濃縮されて流出する。溶離液は 1mol/L 硝酸を用いた。その他条件として、通液の流速は 7.5mL/hr とした。なお、各流出液の金属イオン濃度は ICP 発光分光分析装置(島津製作所製 ICPS-8100)により測定した。

2.6 P-1 を基材とした吸着剤について

アロフェン系 P-1 は、作業性改善の点から 2.2 の方法で顆粒体を作製した。焼成温度は 600°C、900°C、1000°C および 1100°C とした。900°C、1000°C、1100°C は 'Oct[4]Ac 含浸体を作製し吸着試験を行った。一方、600°C は基材単独で吸着試験を行った。吸着試験方法は既報^{1,2)}や 2.4 で述べたバッチ法により行った。溶液中の金属イオン濃度の測定および吸着率の導出は 2.4 に記述した方法で行った。

3. 結果と考察

3.1 SF-16C(1050)含浸吸着剤の吸着平衡試験

図 3 に反応時間(吸着を行った時間)と吸着率の関係を示す。これより SF-16C(1050)は反応時間が 30 時間付近で吸着がほぼ平衡に達していることが分かる。一方、XAD-7 は本実験の最大反応時間(96hr)でも吸着率は 30% 程度にも満たない結果であった。本試験より、吸着平衡に到達する時間は当初の試験: 85hr¹⁾より半分以下でよいことが分かった。さらにイオン交換樹脂より吸着時間が短縮できることがわかった。

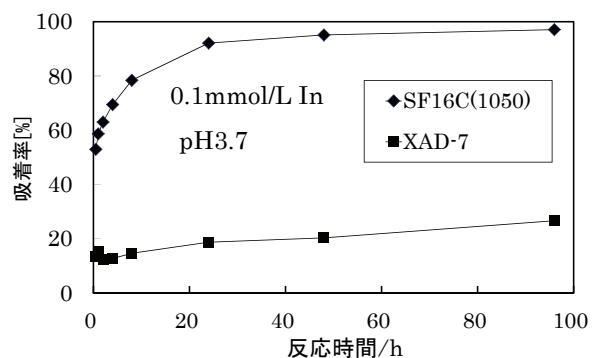


図3 SF-16C(1050)および XAD-7 含浸吸着剤の吸着平衡特性

3.2 SF-16C(1050)含浸吸着剤のカラムクロマト試験による吸着性能、および溶離性能

図4にカラムクロマト試験による吸着特性を示す。横軸は供給液の吸着剤単位体積当りの総通液量である。縦軸左側はZnイオンの濃度、右側はInおよびGaの金属イオン濃度を示している。これよりZnは供給液の通液直後から85~90ppmとはほぼ平衡濃度に達している。一方、InおよびGaの金属イオン濃度は通液量とともに徐々に高くなり横軸が200mL/cm³程度で平衡に達している。このことから本試験条件のpH3.5溶液中ではZnイオンは吸着せず、InおよびGaを選択的に吸着できることが分かった。

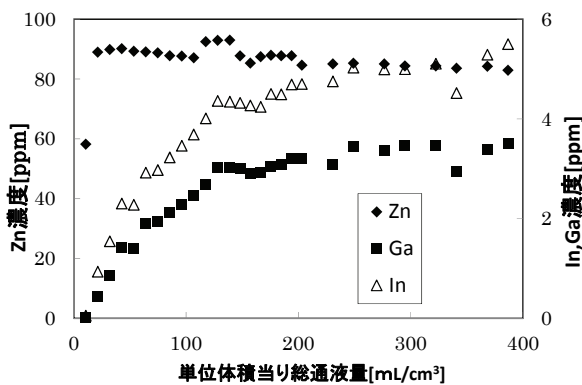


図4 カラムクロマト試験によるSF-16C 含浸吸着剤の吸着特性

次の洗浄では、蒸留水をカラム内に通液し流出液を順次濃度測定し、各金属イオンの溶出がなくなることを確認した。

図5に溶離特性の結果を示す。横軸は上述と同じく溶離液の吸着剤単位体積当りの総通液量であり、縦軸は金属イオン濃度である。溶離液を通液した直後からIn、Gaとも高濃度で溶出したことが分かる。Znは最初からほとんど溶出しなかったのは図4で分かるようにほとんど吸着されずにカラム内を通過したためだと考えられる。

溶離したIn、Gaの最大濃度は230ppmおよび300ppm程度であった。また図4より判断してIn、Gaの平衡濃度はそれぞれ5ppmおよび3.5ppm程度であった。In、Gaの供給液濃度は10ppmとしており、これより差し引くと、それぞれ吸着した濃度は5ppmおよび6.5ppm程度となる。したがってIn、Gaともに46倍程度濃縮されることが分かった。これら一連の操作により、SF-16C(1050)含浸吸着剤は高濃度Znが含まれる液中から、InおよびGaを選択的に分離回収できることが分かった。

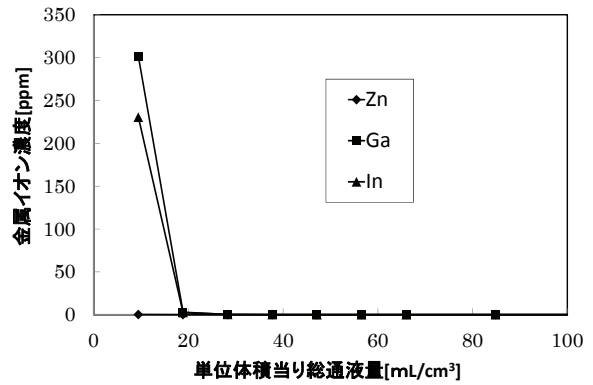


図5 カラムクロマト試験によるSF-16C 含浸吸着剤の溶離特性

3.3 P-1を基材とした吸着特性について

SF-16Cと同様にP-1についても吸着特性の維持²⁾を予想して、作業性向上のための顆粒化を試みた。しかしながら900℃から1100℃顆粒焼成体にてOct[4]Acの含浸吸着剤に特性の低下がどの温度でも大きかった。InおよびGaの吸着特性を、本研究結果と既報1からP-1微粒子の分を並べたものを図6および図7に示した。ここでZnはいずれにおいても吸着性が無かったので示さなかった。

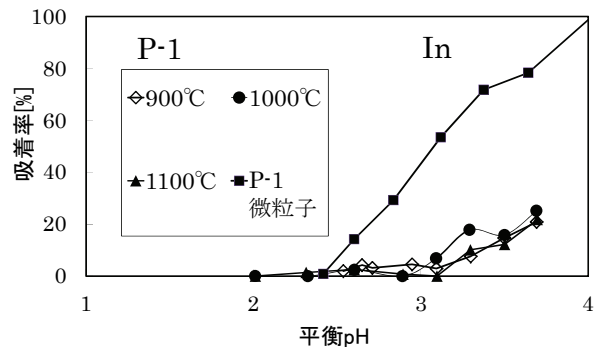


図6 P-1 各焼成含浸吸着剤およびP-1 微粒子含浸吸着剤のIn 吸着特性

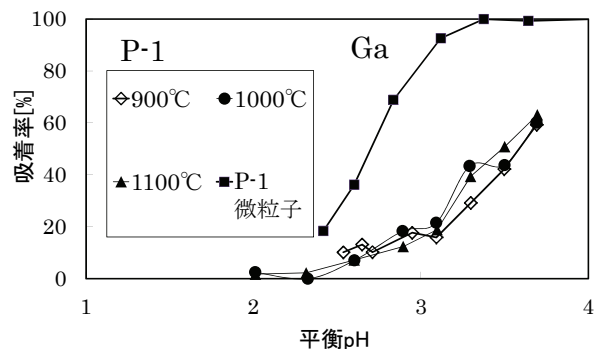


図7 P-1 各焼成含浸吸着剤およびP-1 微粒子含浸吸着剤のGa 吸着特性

P-1 微粒子と比べると特にInの吸着率の低下が大きかった。Oct[4]Acの含浸が十分できていないと考えられる。こ

のことは、SF-16C と P-1 は大きく異なっていた。焼成することで P-1 の表面状態が大きく変化したものと思われる。よって本手法は実用に向かないと判断した。

昨年度の報告²⁾で P-1 微粒子単独の吸着特性で In, Ga 混合液中で Ga を選択的に回収できる可能性が見いだした。したがって P-1(600) 顆粒体単独での吸着特性を調べた。その結果図 8 および 9 に示した。P-1(900)~(1100) 顆粒焼成体には Oct[4]Ac を含浸させた吸着剤から比べると、P-1(600) では若干吸着率は改善された。

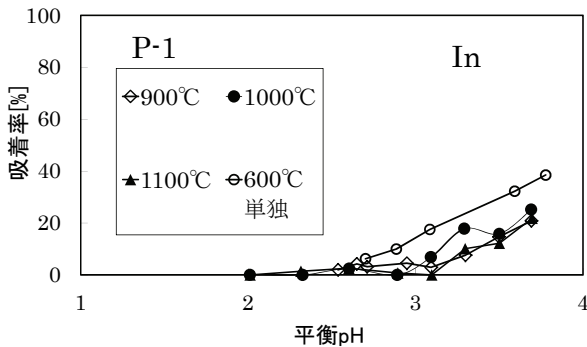


図 8 P-1 各焼成含浸吸着剤および P-1(600) 単独吸着剤の In 吸着特性

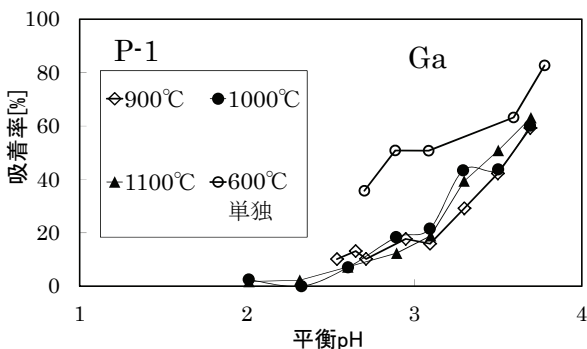


図 9 P-1 各焼成含浸吸着剤および P-1(600) 単独吸着剤の Ga 吸着特性

しかし、図 10 に示したように P-1 微粒子単独と比較すると、匹敵する吸着特性ではなかった。したがってもう少し低温で処理して顆粒体作製などを行えば、吸着特性がさらに改善されると考えられる。P-1 微粒子に匹敵する吸着特性を持つ P-1 顆粒体が得られれば、3.2 で述べた SF-16C(1050) 含浸吸着剤で回収した In, Ga 混合液から Ga のみを選択的に回収する吸着剤を開発できると考えられる。

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

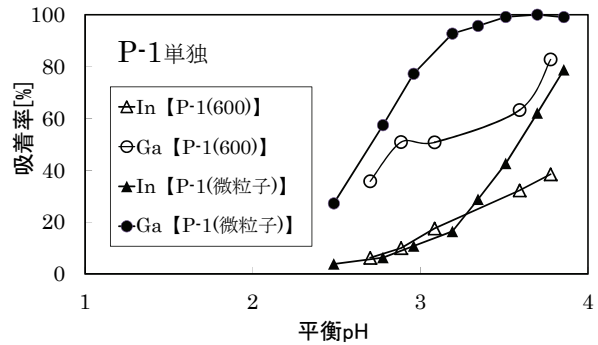


図 9 P-1(600) 単独および P-1 微粒子単独の In, Ga 吸着特性

能を向上させることを目的として、シリカなどの無機材料で検討を行なった結果、鈴木油脂工業株式会社製のシリカ微粒子 SF-16C にカリックスアレーンを含浸させることで、イオン交換樹脂 XAD-7 より早い吸着時間で、かつ Ga, In に選択性のある吸着剤が開発することができた。

一方、品川化成株式会社製のアロフェン P-1 は、今後さらに改良が必要であるがカリックスアレーンを使用せず単独で Ga 吸着選択制のある吸着剤としての可能性を見出した。

したがって数種の金属イオンを含む溶液から SF-16C 含浸吸着剤および P-1 単独吸着剤を組み合わせたレアメタル回収システムの展望が開けた。

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、ご指導および貴重なご意見をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 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).
- 2) 志波雄三, 佐賀県窯業技術センター平成 23 年度研究報告書, 54-58 (2012).