

連携記事

資源リサイクルへの湿式処理技術の応用

Application of Hydrometallurgical Processes to Resources Recycling

芝田隼次

Junji Shibata

関西大学
化学工学分野
名誉教授

1 はじめに

廃棄物には、形状で分けると固体廃棄物と液体廃棄物、化学的性質で分けると金属製品のような無機廃棄物と食品廃棄物のような有機廃棄物がある。したがって、極めて多くの種類と状態の廃棄物が存在する。ここでは無機液体廃棄物を取り上げて、その処理方法と処理装置中で生じる分離現象について述べる。分離や分析では、すべて物質相互間に化学的および物理的性質の差を見出すことが基本であり、どこに物性の違い（ドライビングフォース）を見出すのかにより分離法は決まってくる。

無機液体廃棄物の処理方法には、次のいくつかの方法がある。

- 1) 水酸化物沈殿法、2) 硫化物沈殿法およびその他の沈殿法、3) 溶媒抽出法、4) イオン交換樹脂法、5) セメンテーション法、6) 吸着法、7) 透析や電気透析のような膜分離法。

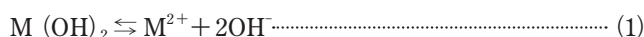
これらの方法のすべてについて解説するだけの紙面の余裕がないので、ここでは水酸化物沈殿法と溶媒抽出法について考えてみようと思う。

溶媒抽出法は金属イオンや酸の分離・回収に用いられる分離操作の1つである。連続操作が可能で、クローズドシステムを組むことができるので、環境調和型の分離技術であると同時に廃棄物からの有価物の回収に適用することができる。ウランの分離・濃縮から始まった溶媒抽出法は、1960年代に湿式銅製錬で用いられ、その後種々の金属の製錬技術として確立した技術となり、今日では廃棄物から有価物を回収する環境調和型分離技術として用いられている。溶媒抽出の操作で金属イオンの分離の成否を決めるのは、抽出剤の選定と装置設計である。金属イオンの分離のためのプロセスを開発するには、原料水溶液中に含まれている金属イオンの量とその溶存状態を事前に十分に把握しておくことが大切である。同時に、種々の分離技術や抽出剤の化学的性質と抽出特性を知っていなければならない¹⁻⁶⁾。

近年、金属イオンの湿式処理技術として溶媒抽出法を適用しようとする試みが多く見られ、従来の沈殿分離法に比べて、はるかに少ない工程で金属イオンの分離・回収が成り立っている。ここでは、資源リサイクルへの湿式処理技術の応用について述べ、ゼロエミッション処理への適用例として無電解ニッケルめっき廃液への溶媒抽出法の応用について解説する⁷⁻¹⁰⁾。

2 水酸化物沈殿法と硫化物沈殿法など

水酸化物沈殿法による分離は金属水酸化物の溶解度の差を利用した分離法である。溶解度積の差が大きいとき、それらの金属イオンは沈殿物と溶解イオン種として分離される¹¹⁾。



上式は2価の金属イオンの水酸化物の溶解平衡の式であり、この平衡定数を溶解度積という。

$$K_{sp} = aM^{2+} \cdot a(OH)^2 / aM(OH)_2 \\ = \gamma_{\pm}^3 [M^{2+}] [OH^-]^2 = [M^{2+}] [OH^-]^2 \cdots \cdots (2)$$

上に示した式は、活量で表示した平衡定数で、純粋な固相の活量は1であるから分母から除去され、さらに平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を1とおくと、通常のもル濃度表示の溶解度積となる。 $[\]$ はもル濃度を示している。金属水酸化物やその他の沈殿物の溶解度積の値は多くの文献中に見いだすことができる^{12,13)}。(2)式の両辺の対数をとると、次式が得られる。

$$\log [M^{2+}] = \log K_{sp} - 2 \log [OH^-] \\ = \log K_{sp} - 2 \log K_w - 2pH \cdots \cdots (3)$$

K_w は水のイオン積(10^{-14})である。 $\log [M^{2+}]$ をpHに対してプロットすると、対数濃度線図が得られる。Fig.1にはいくつかの金属水酸化物について対数濃度線図が示されている。価数の大きい Sn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} の溶解度積は極めて小さく、これら

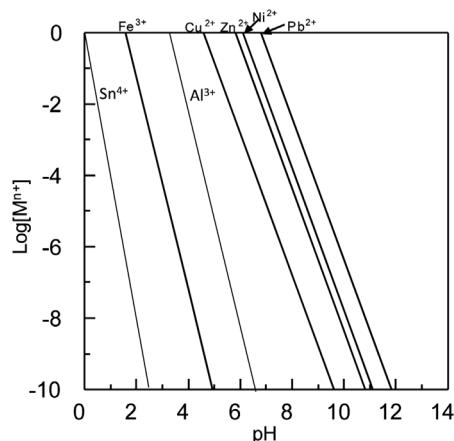


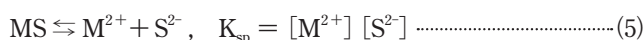
Fig.1 Logarithmic Concentration Curve for Several Metal Hydroxides

の金属イオンは低いpHで水酸化物を生成することがわかる。一定のpHに調整した場合に残留する金属イオン濃度、言い換えると金属水酸化物が沈澱する領域は、すでに示したように金属水酸化物の溶解度積により推定できる。しかし、もう少し厳密に考えると、あるpH以上になると水溶性の水酸錯体を生成して、沈澱が再溶解するものがある。Zn²⁺、Cd²⁺、Al³⁺、Ga³⁺などはこの例である。水溶性水酸錯体の生成を考慮すると、水酸化亜鉛の沈澱領域、すなわち水溶液中で水酸化亜鉛と平衡している亜鉛イオン種の全濃度T_{Zn}は次式から計算できる。

$$\begin{aligned} T_{Zn} &= [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2(aq)] + \\ &\quad [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}] \\ &= [Zn^{2+}] \{1 + k_1[OH^-] + k_1k_2[OH^-]^2 + \\ &\quad k_1k_2k_3[OH^-]^3 + k_1k_2k_3k_4[OH^-]^4\} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、k₁～k₄は水溶性水酸錯体の逐次生成定数である^{12,13)}。[Zn²⁺]はZn(OH)_{2(s)} ⇌ Zn²⁺ + 2OH⁻の関係により決まる濃度であり、任意のpHを代入すると、Zn²⁺の残留濃度T_{Zn}が求められる。上式を用いて、水酸化亜鉛の対数濃度線図を書くと、Fig.2のようになる。この図からZn²⁺の残留濃度を10⁻⁵mol/L (0.65ppm) 以下にするには、pHを8以上にする必要があることがわかる。また、pHが11を越えると、Zn²⁺の残留濃度を10⁻⁵mol/L (0.65ppm) 以下に保つことができないことも理解できる。水溶液中にアンモニアなどが存在する場合にも、同様に考えることができる。

金属硫化物の溶解平衡と溶解度積は次のようである。



対数濃度線図をつくると、log [M²⁺] = log K_{sp} - log [S²⁻] となり、log [M²⁺] vs log [S²⁻] の図はマイナス1の傾きを持つ直線関係となる。溶解度積の小さい硫化物ほど直線関係は下に現れる。このままでは、使いにくい図であるので、これを

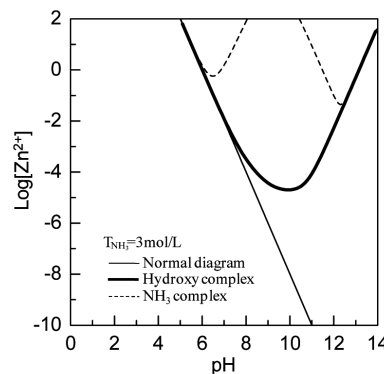


Fig.2 Logarithmic Concentration Curve for Zn Hydroxides
(a)Normal diagram
(b)Calculation considering hydroxide complexes
(c)In the presence of 3 mol/L ammonia species

log [M²⁺] vs pHの関係にすると使いやすい図となる。

そのためには、添加する全硫化物濃度を決める必要がある。いま、それをT_sで表すこととする。溶存する硫化物はH₂S、HS⁻、S²⁻であるので、物質収支は次式となる。

$$T_s = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (6)$$

変形して、次式を得る。

$$\begin{aligned} T_s &= [S^{2-}] \{1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2}\} \\ [S^{2-}] &= T_s / \{1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2}\} \end{aligned} \quad (7)$$

こうして得られる[S²⁻]を金属硫化物の溶解度積の部分に代入すると、硫化物沈澱をつくって残留する金属イオン濃度の対数値は次のようになる。

$$\begin{aligned} \log [M^{2+}] &= \log K_{sp} - \log \\ &\quad (T_s / \{1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2}\}) \end{aligned} \quad (8)$$

硫化水素の解離定数K_{a1}、K_{a2}はそれぞれ10^{-7.05}、10^{-12.92}である。これを上式に代入し、全硫化物濃度T_sを決めて、pH (水素イオン濃度) を入れると、残留する金属イオン濃度の対数値が決まり、得られる図はlog [M²⁺] vs pHの関係となる。この図が使いやすいのは明らかである。図の一例はFig.3に示されている。炭酸塩沈澱やシュウ酸塩沈澱についても同じように計算できる¹¹⁾。

3 溶媒抽出法と抽出剤の発展

最初の溶媒抽出の工業的利用は、1940年頃からのウランおよび放射性物質の精製濃縮に関係するものであった。その後、ジルコニウム・ハフニウム製錬、銅製錬、タンタル製錬、ニッケル・コバルト製錬、ガリウム・インジウム製錬、希土類の分離の分野に溶媒抽出の工業利用は拡大された。現在では、金属製錬の分野だけでなく、廃棄物処理の分野にも利用されている。

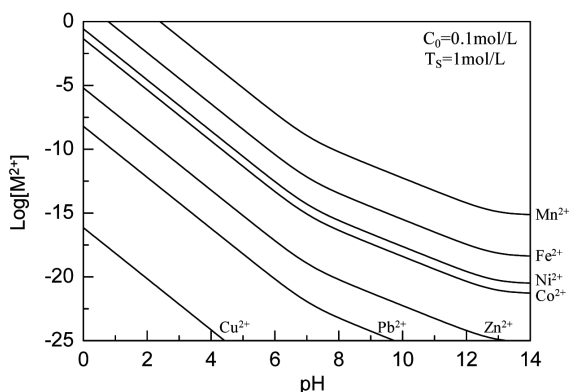


Fig.3 Logarithmic Concentration Curve for Several Metal Sulfides in the Presence of 1mol/L Sulfide ions. (Initial metal ion concentration is 0.1mol/L)

溶媒抽出法の大規模な工業的利用は銅の湿式製錬において実証された。したがって、溶媒抽出の発展と抽出剤の発展の歴史は湿式銅製錬の分野に見ることができる¹⁴⁾。抽出剤の一覧表はTable1に与えられている。銅の溶媒抽出において最も特色のある発展は、60年代初期に開発され、初期の銅の溶媒抽出工場に使用された第1世代抽出剤 (LIX63, LIX65N, LIX64N) に代わって、より強力な第2世代抽出剤である5-nonyl salicylaldoxime (P-5000 シリーズ) や5-dodecyl salicylaldoxime (LIX860) が開発されたことである。新しい抽出剤により低品位酸化鉱 (孔雀石、炭酸塩鉱物など) の浸出から生ずる比較的希薄な銅の水溶液にのみ応用されてきた溶媒抽出プロセスは、乾式製錬法により処理されてきた硫化鉱を始めとして種々の原料の処理にも応用の可能性を開いた。

酸化銅鉱の硫酸ヒープリーチング、LIX64Nによる溶媒抽出、電解採取を経る湿式銅製錬法 (L-SX-EW) の最初のプラントは、1968年にアリゾナ州にある Ranchers Bluebird Mine に作られた。ここでは、3段抽出-2段剥離の工程が採用された。2番目の銅の湿式製錬プラントは、同じくアリゾナ州に作られた Bagdad Copper Company のものである。ここでは、LIX64Nを用いる4段抽出-4段剥離の工程が使われた。4段抽出の採用はラフィネート中の銅濃度を0.05g/Lまで低下させることを可能にした。4段剥離は電解液中の銅濃度を25g/L (電解尾液) から150g/L (電解前液) に高めることにつながった。第1世代の抽出剤であるLIX64NやKELEXを用いたときに得られる銅の分離係数は、 $\beta_{Cu/Fe} = 100$, $\beta_{Cu/Ni} = 2000$, $\beta_{Cu/Co} = 5000$ である。後に述べるように、分離係数は分離したい二つの金属の分配比の比として定義される。分配比とは抽出平衡にある有機相中の金属濃度を水相中の金属イオン濃度で割ったものである。

第2世代の抽出剤では、抽出速度と抽出容量が改良された。抽出容量の増加は高濃度浸出液への適用や使用時の抽出剤濃度の低下による分相性の改善をもたらした。改良された第2世代抽出剤である Acorga 試薬 (P-5000 シリーズ) や LIX860

の導入により、ほとんどの銅浸出液に対して2段の抽出工程、2段の剥離工程に減少させることができ、最近のプラントでは2段の抽出工程、1段の剥離工程で操業している。たとえば、1979年にアリゾナ州の Inspiration Consolidated Copper Co. で稼働したプラントは、Acorga P5300 (7%) を抽出剤に用いて、2段抽出-2段剥離の工程で浸出液からの銅の分離回収を行っている。アリゾナ州の Magma Copper Co., San Manuel プラントでは LIX984 (6% in kerosene) を使って2段抽出-1段剥離の工程が使われている。この抽出プロセスによって、1.3g/L Cu の浸出液から 0.03-0.06g/L Cu のラフィネートを得ることに成功した。

酸化鉱の希硫酸浸出液は1~7g/L Cu の比較的希薄な硫酸銅溶液であるが、硫化銅精鉱の塩化物浸出では40~45g/L Cu を含む濃厚な塩化銅溶液が得られる。硫化銅精鉱の塩化物浸出液に利用できる抽出剤の必要性を認め、Imperial Chemical Industry は研究開発を行った。ICI は1982年に pH 調整なしに銅に対する高選択性をもって大量の銅を抽出させることができ、速い抽出および剥離速度を持ち、良好な分相性および化学的安定性などを有する新しい抽出剤である Acorga CLX-50 (ピリジンジカルボン酸エステル) を創出した。Acorga CLX-50 は第3世代の銅抽出剤と位置づけることができる。

湿式銅製錬の抽出剤として CLX-50 を用いた方法に Cuprex 法がある¹⁵⁾。Cuprex 法は ICI, Nerco Minerals (USA) と Tecnicas Reunidas (Spain) のジョイントベンチャーによって開発され、スペインで試験プラントが運転された。銅硫化精鉱を FeCl₃ 溶液により大気圧、95℃で2段浸出した浸出貴液を Escaid 100 希釈の30% CLX-50 で2段抽出-2段洗浄-4段剥離して、塩化銅電解液を得ている。残念ながら、このプロジェクトは短期間の試験研究の後に終了している。

ニッケル・コバルトの製錬もまたいくつかの抽出剤を用いる方法で発展してきた。いずれも原料は硫化鉱の浸出液であって、多くのプラントが作られた。それぞれ、① Falconbridge 法、② 住友金属鉱山法、③ 日本鉱業法 (現、JX 日鉱)、④ Societe Metallurgique Le Nickel (SLN) 法、⑤ Outokumpu 法である。ニッケルとコバルトの溶媒抽出は、Falconbridge 法と住友金属鉱山法では塩化物溶液に TOA (トリオクチルアミン) を適用することにより行われ、残りの3社の方法では酸性有機リン化合物が用いられる。SLN 法では、D2EHPA (Di-2-ethylhexyl phosphoric acid) が抽出剤として用いられ、日本鉱業法では PC-88A (2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) が抽出剤に使われ、Outokumpu 法では Cyanex 272 (di-2,4,4'-trimethylpentyl phosphinic acid) を用いている。選択性の高い抽出剤の開発は装置段数または装置サイズを低下させることに大きく貢献する。

Table1 Commercial Solvent Extractants

分類	化学名	商品名	構造式	製造会社	用途
酸性抽出剤					
a) 酸性リン酸エステル	Di-2-ethyl hexyl phosphoric acid (D2EHPA)	DP-8R	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	大八化学工業㈱	Co/Niの分離、希土類元素の分離、Zn、Cu、In、Ga、Vなどの抽出
b) フォスホン酸	2-Ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester	PC-88A	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	大八化学工業㈱	Co/Niの分離、希土類元素の分離、Zn、Fe、Ag、Mo、Nbなどの抽出
c) フォスフィン酸	Di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphinic acid	Cyanex 272	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \end{array}$	Cytec Industries	Co/Niの分離、希土類元素の分離
	Bis (2,3,3-trimethylpentyl) dithio phosphinic acid	Cyanex 301	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{SH} \end{array}$	Cytec Industries	Cu ₂ 、Co、Ni、Fe、Znなどの抽出
d) カルボン酸	Alkyl monocarboxylic acid	Versatic Acid 10	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{COOH} \\ \text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_7 \end{array}$	Hexion Specialty Chemicals	Cu、Co、Ni、Fe、Znなどの抽出
塩基性抽出剤					
a) 第1級アミン	Highly branched alkyl primary amine	PRIMENE TOA	C ₈ tertiary primary amine	Rohm and Haas	Th、Uなどの抽出
b) 第3級アミン	Highly branched alkyl primary amine	PRIMENE 81-R	C ₁₂ -C ₁₄ tertiary primary amine	Rohm and Haas	Co/Niの分離(塩化物溶液) Cu、Co、Ni、Fe、Znなどの抽出(塩化物溶液)
	Tri-n-dodecyl amine	Alamine 310	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{---} \text{N} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \end{array}$	Cognis	U、V、W、Moの抽出(硫酸塩溶液)
c) 第4級アンモニウム塩	Tri-octyl methyl ammonium chloride	Aliquat 336	(CH ₃ (CH ₂) ₇) ₃ N ⁺ CH ₃ Cl ⁻	Cognis	U、V、W、Moの抽出 希土類元素の分離
溶媒和抽出剤					
a) リン酸エステル	Tri-n-butyl phosphate	TBP	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O} \end{array}$	大八化学工業㈱	U、Puの抽出(硝酸溶液) Fe、希土類元素の抽出 Zr/Hfの分離
	Tri-n-octyl phosphate	TOP	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O} \end{array}$	市販	
b) フォスフィンオキサイド	Tri-octyl phosphine oxide	TOPO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \end{array}$	Cytec Industries	U(リン酸溶液)の抽出 協同効果剤
c) エーテル類	2,2'-dibutoxy diethyl ether	Dibutyl carbitol	(CH ₃ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂) ₂ O	市販	Auの抽出
d) スルフィド	Di-n-hexyl sulfide		C ₆ H ₁₃ —S—C ₆ H ₁₃	大八化学工業㈱	Pdの抽出
キレート抽出剤					
	2-hydroxy-5-nonyl acetophenoneoxime + 5-dodecyl salicylaldoxime の炭化水素希釈物	LIX 84 (旧 SME529+LIX 860)	$\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \\ \text{NOH} \end{array}$	Cognis	Cu、Niの抽出
	2-hydroxy-5-nonyl acetophenoneoxime の炭化水素希釈物	LIX 84-I (旧 SME529)	$\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NOH} \end{array}$	Cognis	
	5-dodecylsalicylaldoxime + tridecanol の炭化水素希釈物	LIX 622 (旧 LIX 860)	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{NOH} \end{array}$	Cognis	
	5-nony-2-hydroxy benzaldoxime 30~60% + 石油蒸留物 10~30%	ACORGA M5640	$\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{NOH} \end{array}$	Cytec Industries	Cuの抽出

4 抽出剤の化学的性質

工業的に利用される抽出剤には、およそ40種類の化合物が知られている^{1,2)}。これらは中性抽出剤、酸性抽出剤、塩基性抽出剤の3つのタイプに抽出剤が分類される。すなわち、酸性抽出剤はそれ自身有機酸であり、塩基性抽出剤は有機塩基であり、中性抽出剤は酸、塩基としての性質を示さないものである。酸性抽出剤にはカルボン酸、酸性リン酸エステル等の非キレート抽出剤とLIX, KELEXなどのキレート抽出剤とが含まれる。

水溶液中の金属イオンを極性の小さい有機溶媒中に抽出するためには、次の2つの条件が満足されねばならない。

- 条件1: 金属イオンの電荷を中和し無電荷の化学種とすること
- 条件2: 金属イオンに配位している水和水をできる限り除去すること

金属イオンにこれらの条件を付与するのが抽出剤の役割であり、その役割の果たし方には抽出剤のタイプにより違いがある。

TBP (トリブチルリン酸)、TOPO (酸化トリオクチルホスフィン)、MIBK (メチルイソブチルケトン) などの中性抽出剤は金属イオンの水和水を置換して配位する能力をもつが、金属イオンの電荷を中和する能力はもたない。すなわち、条件2のみを付与する能力を有している。配位能力(溶媒和作用)は、エーテルやアルコールよりもTBPが大きい。中性有機リン化合物の中では、正リン酸エステル、ホスホネート、ホスフィン酸、酸化ホスフィンの順にLewis塩基としての塩基性が強くなるので、すなわち電子供与性が大きくなるので配位能力は大きくなると考えられる。例えば、ブチル基をもつ中性有機リン化合物ではTBP、DBBP (ブチルホスホン酸ジブチル)、BDBP (ジブチルホスフィン酸ブチル)、TBPO (酸化トリブチルホスフィン) の順で塩基性は大きくなる。TBP、TBPOのブチル基をオクチル基で置き換えた工業抽出剤にはTOP (トリオクチルリン酸)、TOPO (酸化トリオクチルホスフィン) がある。

アミン類の塩基性抽出剤は水和水を置換して配位する能力はもたず、静電的に金属イオンに結合し金属イオンの電荷を中和する能力をもっている。

これに対して、キレート抽出剤は金属イオンの電荷を中和すると同時に、水和水の一部または全部を置換する能力をもっている。Oxime構造(LIX系抽出剤)やQuinoline構造(KELEX抽出剤)をもつキレート抽出剤は通常 H^+ を放出して1価の陰イオンとなり、さらにこれが2座配位子として作用し、それぞれ6員環および5員環の安定なキレート化合物を形成する。

カルボン酸、酸性リン酸エステル等の非キレート酸性抽出剤の場合には、解離した抽出剤イオンが金属イオンの電荷を中和する作用をし、未解離抽出剤分子が水和水を置換して配

位することにより2つの条件が満足される。したがって、この場合の抽出種の組成は一般に複雑で、金属イオン1個あたりに結合している抽出剤分子の数は多い。

2つの条件の一方だけを満足させる中性抽出剤および塩基性抽出剤の場合には、抽出剤分子以外にもう一つの条件を満たす役割をさせるもの、すなわち荷電配位子が必要である。この役割は水溶液中に存在する塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、チオシアン酸イオン等によりなされている。

キレート抽出系でも配位数が電荷の2倍の関係にない金属イオンでは、抽出種中に水分子が残ったまま抽出されることがある。このような時には、第2の配位性抽出剤(TBPなどの中性抽出剤)を添加することにより残りの水和水を置換すると抽出種はより親油性となり、分配比は飛躍的に増加する。この現象は協同効果と呼ばれるもので、2種類の抽出剤を併用することにより分配比が飛躍的に増加する現象である。

5 分離係数と抽出等温線

分離係数は次のように定義される^{1,2)}。

$$\beta = D_1/D_2 \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 D_1 、 D_2 は分離したい二つの金属の分配比である。分配比は抽出平衡の状態での有機相中の金属濃度を水相中の金属イオン濃度で割ったものである。分離係数 $\beta = 10^4$ 程度の時、1段の抽出操作で分離が可能である。 $\beta = 100$ 程度の時、4～5段の向流抽出操作で分離可能である。希土類元素の分離のように、 $\beta = 2$ 程度の時には2成分の分離に40～50段向流抽出を必要とする。実際上は、向流多段抽出操作を利用すれば、分離係数の数値に関わらず分離可能であり、抽出段数の増加や洗浄工程を設けることにより目的の分離が達成される。

一定温度、一定抽出剤濃度、一定pH(または一定陰イオン濃度)の下で、すなわち金属イオンの抽出率に影響を与える条件をすべて一定に保ち、金属イオン濃度を変化させて抽出実験を行うと抽出等温線を描くことができる。抽出等温線はFig.4のように、縦軸に有機相中の金属濃度を、横軸に平衡水相中の金属イオン濃度をプロットしたもので、通常放物線状の曲線となる。この図は多くの有益な情報を与えてくれる。例えば、金属イオン濃度を増していくと抽出等温線は一定の有機相中金属濃度に到達するが、この値は最大抽出量と呼ばれ、この条件での最大の抽出量を表す。また、この値から有機相中での金属原子1個あたりに結合している抽出剤分子の数(量論的結合比)が与えられる。抽出等温線上に供給液金属濃度、回収率、出口有機相金属濃度などを書き込み、McCabe-Thiele解析を行うと、向流多段抽出における理論所要段数、相比(流量比)などが決定できる^{1,2)}。

6 抽出装置と溶媒抽出法の一般的なプロセス

抽出装置にはFig.5に示すように3種のタイプがあり、それぞれ次のような特徴をもつ¹⁾。

1) ミキサーセトラ型

攪拌室と静置室から成っている。2液相の接触が十分で理論段数に近い動きをする。スケールアップが容易である。設置床面積が十分ある場合にはよく用いられる。ミキサー室、セトラ室での液相の滞留時間はそれぞれ2～5分、6～15分程度と考える設計される。

2) ロータリーディスクカラム型

ミキサーセトラ型を堅型にした方式で、ミキサーセトラ型の据付面積が大きくなる欠点をカバーしたものである。回転円板の形状により処理に適した液滴を生成することができる。

3) パルスカラム型

多孔板を一定間隔に設置したカラムに塔頂から水相、塔底から有機相を送液し、両者が向流接触する間に物質移動が生じる。液の分散混合を促進するためにパルサーにて脈動を与えている。この方式は構造が簡単で接液部に稼動部分がないので、腐食性の強い液の処理に適する。

溶媒抽出法の一般的なプロセスは、上で述べた抽出装置を用いて組み立てられる。Fig.6に示されているように、溶媒抽出プロセスは抽出工程、洗浄工程、剥離工程から成り立っている。分離性のよい金属イオンの抽出では、洗浄工程は省略されることが多い。抽出工程は供試水相中の目的金属をできるだけ高い回収率で抽出する分離を目的とした工程である。3～4段の抽出段数を用いることが多い。

洗浄工程は有機相中に抽出された不純物金属を除去し、目的金属の純度を高めるための工程である。洗浄液には剥離工程から得られる製品の一部を用いるか、または軽く剥離するために弱い剥離液に相当する液が用いられる。洗浄後液は不純物金属と目的金属を含んでいるので目的金属の回収率を低下させないように、再び抽出工程に回される。したがって、洗浄液の量は少量でなければならない。

剥離工程は有機相中に抽出された目的金属を再び水相中に

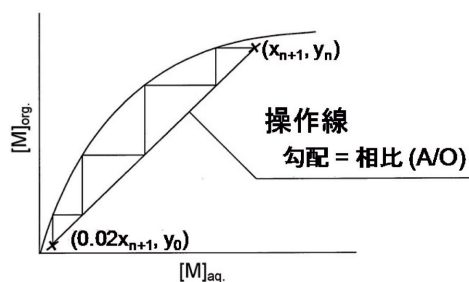


Fig.4 Extraction Isotherm and McCabe-Thiel Analysis

移す濃縮のための工程である。有機相はすでに目的金属を高い純度で含有しているので、これを完全に剥離すればよい。剥離段数は2～3段である。剥離工程では、相比を工夫することにより目的金属イオンの3～5倍の濃縮が可能である。剥離液は使用する抽出剤により異なるが、酸性抽出剤の場合には無機酸、通常は硫酸や電解尾液が用いられる。したがって、電解液は剥離工程と電解槽の間を循環することになる。

7 無電解ニッケルめっき廃液のリサイクル

無電解ニッケルめっきは、めっき浴中の還元剤によって Ni^{2+} を還元して、金属Ni皮膜を被めっき物上に析出させるめっき方法である。電気めっきのように通電を必要としないので、金属だけでなくプラスチックやAl板などの非伝導性の物質にめっきを行うことが可能である。電子工業および自動車産業などの分野で無電解ニッケルめっきは使用される。

めっきを行う回数の増加に伴って、無電解ニッケルめっき浴中の Ni^{2+} は消費され、還元剤である次亜リン酸イオンは酸化されて亜リン酸イオンとなり、亜リン酸イオンがめっき浴中に蓄積する。亜リン酸イオンと硫酸イオンが一定量蓄積した無電解ニッケルめっき浴は廃棄される。無電解ニッケルめっき廃液は年間約13万トン以上排出されている。廃液の多くは中和処理後にスラッジを焼却した後、埋め立て処理される。近年、環境保全ならびに資源リサイクルの観点から有価物の再資源化が求められており、無電解ニッケルめっき廃

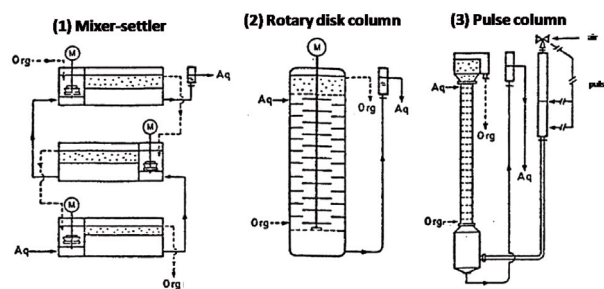


Fig.5 Equipment for Solvent Extraction

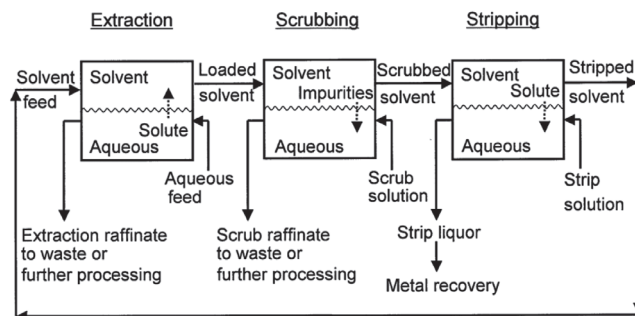


Fig.6 General Process for Solvent Extraction System

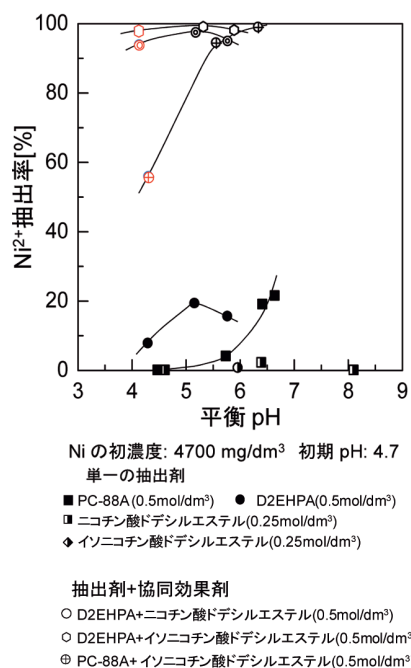
液からの Ni^{2+} の回収が必要となっている。

溶媒抽出法を用いた無電解ニッケルめっき廃液からの Ni^{2+} の分離では、オキシム系抽出剤 (LIX84-I) と酸性抽出剤の混合抽出剤による Ni^{2+} の分離・回収法が報告されている^{9,10)}。オキシム系抽出剤と酸性抽出剤の混合抽出剤による抽出操作では、めっき廃液のpH調整や向流多段抽出操作が必要である。無電解ニッケルめっき廃液からpH調整をせずに1回の抽出操作で Ni^{2+} を分離することができるような Ni^{2+} の回収プロセスが望ましい^{7,8)}。

2種類の抽出剤を混合して協同効果を利用した抽出操作を行うことによって、無電解ニッケルめっき廃液から Ni^{2+} の抽出を行った。有機リン酸エステル系の抽出剤にピリジン基をもつ化合物を添加した混合抽出剤を用いた。ピリジン化合物の水相への溶解性を抑えるために、長鎖アルキル基を有するニコチン酸ドデシルおよびイソニコチン酸ドデシルを合成して、協同効果剤として用いた^{7,8)}。

無電解ニッケルめっき液の代表的な組成は、 NiSO_4 20g/L、 NaH_2PO_4 25g/L、乳酸25g/L、プロピオン酸3g/L、Pb少量、pH4.0~5.0である。ある工場から排出されるめっき廃液の組成は、 NiSO_4 12.5g/L (Ni^{2+} として4.7g/L)、 NaH_2PO_4 12.8g/L、 H_3PO_4 53.5g/L、 Fe^{2+} 19 mg/L、 Zn^{2+} 0.7 mg/L、乳酸とプロピオン酸の量は不明、pH4.5であった。

協同効果によるめっき廃液からの Ni^{2+} の抽出を調べて、その結果を Ni^{2+} の抽出率とpHの関係としてFig.7に示した。D2EHPAやPC-88Aを単独で用いると Ni^{2+} の抽出率は20%以下である。ニコチン酸ドデシルやイソニコチン酸ドデシル



を単独で用いた場合には、 Ni^{2+} は抽出されない。

D2EHPAまたはPC-88Aとピリジン化合物の混合抽出剤を用いると、協同効果が生じて Ni^{2+} の抽出率は著しく増加する。PC-88Aとイソニコチン酸ドデシルの混合抽出剤では、pHの上昇に伴って Ni^{2+} の抽出が増加し、平衡pH6.5で抽出率は98%となった。D2EHPAとニコチン酸ドデシルまたはイソニコチン酸ドデシルの混合抽出剤を用いて、pHを調整していない実廃液から Ni^{2+} を抽出した場合には、 Ni^{2+} の抽出率は94%および98%となった。

Ni^{2+} を抽出した有機相から H_2SO_4 を用いてNiの剥離を行った。D2EHPAとニコチン酸ドデシルまたはイソニコチン酸ドデシルのいずれを用いた場合でも、 H_2SO_4 濃度の増加に伴ってNiの剥離率は増加した。0.3mol/Lの H_2SO_4 を用いることによって、Niの剥離率は100%となった。

容積8.4Lの撹拌槽型抽出装置を用いて、無電解ニッケルめっき廃液からの Ni^{2+} の回分抽出と剥離操作について中規模実証試験を行った。無電解ニッケルめっき廃液中の Ni^{2+} と Fe^{2+} の初期濃度は4.6g/Lと17.4mg/Lであった。抽出操作後の Ni^{2+} の抽出率は98.7%であり、抽残液中には Ni^{2+} が60 mg/lの濃度で残留した。 Fe^{2+} の抽出率は64.2%であった。 Ni^{2+} の抽出時間は2分で十分である。0.3mol/L H_2SO_4 で剥離すると、Niの剥離率は89.8%であり、回収液中の Ni^{2+} 濃度は4.5g/Lであった。Feの剥離率は11.8%であった。D2EHPAを用いて Fe^{2+} を抽出すると、抽出されたFeは剥離されにくい。 Ni^{2+} の抽出前にあらかじめ Fe^{2+} をPC-88Aによる抽出操作によって除去することが適切である。

撹拌槽型抽出装置による Ni^{2+} の回分抽出と剥離操作の試験結果をFig.8に示した。(a) は回分式抽出装置の模式図である。(b) は抽出前で、水相は無電解ニッケルめっき廃液である。(c) は抽出操作完了後である。抽出操作での相比はA/O=1で、相分離時間は4分である。抽出操作後の水相は Ni^{2+} が抽出されているので無色透明である。剥離操作は相比A/O=1で、相分離時間3分で行ったところ、Niが90%剥離され

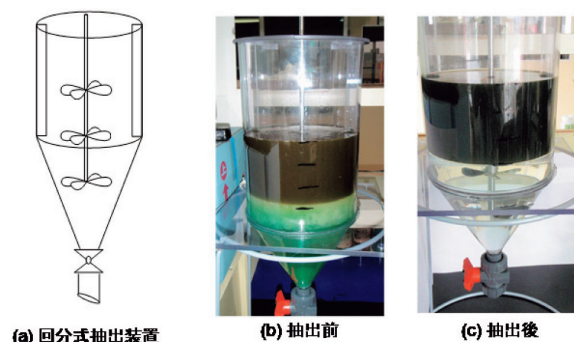


Fig.8 Batch Type Extractor and Extraction Experiments
(a) Batch Type Extractor
(b) Before Extraction
(c) After Extraction

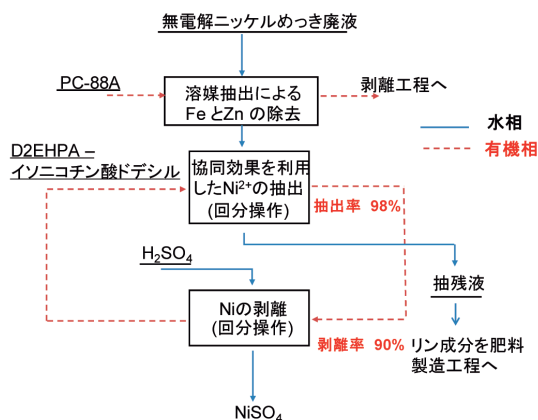


Fig.9 Zero Emission Process for Electroless Nickel Plating Liquor

て、水相が不純物を含まない NiSO_4 水溶液になった。

無電解ニッケルめっき廃液からの Ni^{2+} の回収フローをFig.9に示した。PC-88Aを用いて無電解ニッケルめっき廃液から Fe^{2+} と Zn^{2+} を除去した後に、D2EHPAとイソニコチン酸ドデシルの混合抽出剤を用いることによって、めっき廃液から Ni^{2+} の分離と回収を1回の回分または連続操作で行うことが可能である。

Ni^{2+} 抽出後の抽残液には多量のリン酸種が含まれているので、リン肥料の原料として使用することができる。抽残液の肥料への利用ができると、めっき廃液のゼロエミッション化が達成される。

8 おわりに

金属イオンのリサイクルに対する分離技術の適用について、くつかの事例とともに述べた。レアメタルのリサイクル利用を行うことは重要である。特に、資源を輸入にたよっている我国にあっては、製造工程での廃棄物や使用済み製品をリサイクルすることはますます重要になるであろう。都市鉱山やR to S (廃棄物を一時期保管して (Reserve)、将来の原料として蓄積 (Stock) する思想) という考え方が出現する所以である。

しかし、リサイクルといっても、それを事業として行うには、採算がとれる操作とプロセスでなければならない。損をしてまでリサイクルを行う人はいない。リサイクルには、これまでに鉱石処理や金属製錬で使われてきた技術の組み合わせが適用できる^{1,2,9,10)}。新技術が不要とは思わないが、コストを考えると従来技術の組み合わせが大事である。同時に、環境問題が大きく関わりを持つことから、レアメタルが効率よく回収されても環境に負荷を与える2次廃棄物が多量に排出されるようでは意味がない。今後は環境調和型のレアメタルのリサイクル技術やゼロエミッションプロセスの開発が望まれる¹⁶⁻²³⁾。

参考文献

- 1) 芝田隼次：粉体精製と湿式処理－基礎と応用－，環境資源工学会，(2012)，133.
- 2) 芝田隼次：応用編 粉体精製と湿式処理の実例，環境資源工学会，(2014)，1，195.
- 3) 芝田隼次：工業排水・廃材からの資源回収技術，シーエムシー出版，(2010)，129.
- 4) 芝田隼次：レアメタル便覧，丸善，I -296，(2011)
- 5) 芝田隼次：工業廃水・廃材からの資源回収技術，シーエムシー出版，(2011)，47.
- 6) 芝田隼次：環境資源工学，59 (2012) 2，93.
- 7) 芝田隼次，大谷勝己：特許第5360483号，(2013年9月13日登録)
- 8) M.Okada, S.Kimura, N.Murayama, J.Shibata and K.Otani: Resources Processing, 57 (2010) 3, 109.
- 9) 田中幹也，成田弘一，佐藤祐美子：資源と素材，120 (2004)，440.
- 10) 田中幹也，仙波裕隆：特開2004-307983
- 11) 芝田隼次：分離技術，33 (2003) 4，260.
- 12) A. リングボム著，田中信行，杉晴子 訳：錯形成反応，産業図書，(1968)，267.
- 13) IUPAC Chemical Data Series No.21, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Pergamon Press, (1982)
- 14) 芝田隼次：資源処理技術，45 (1998) 2，105.
- 15) 芝田隼次：日本学術振興会，素材プロセッシング第69委員会第1分科会 (第31回) 第2分科会 (第44回) 合同研究会資料，(2000)，13.
- 16) M.Tanaka, K.Koyama and J.Shibata: Industrial and Engineering Chemistry Research, 36 (1997) 10, 4353.
- 17) 芝田隼次，松本茂野，間宮聡，河原孝宏，山本秀樹：資源と素材，115 (1999) 11，831.
- 18) 芝田隼次，森川正貴，芳川典生，山田智子，村山憲弘，山本秀樹：化学工学論文集，29 (2003) 4，521.
- 19) 芝田隼次，森川正貴，山本秀樹：化学工学論文集，28 (2002) 3，339.
- 20) 蓬萊賢一，芝田隼次，村山憲弘，古屋仲茂樹，新苗正和：日本金属学会，78 (2014) 7，250.
- 21) T.Suzuki, T.Nakamura, Y.Inoue, M.Niinae and J.Shibata: Separation and Purification Technology, 98 (2012)，396.
- 22) 田中智史，椋田裕行，村山憲弘，芝田隼次，佐伯智則：化学工学論文集，39 (2013) 4，294.
- 23) 芝田隼次，森山 佳，植薄祐介，村山憲弘：化学工学論文集，41 (2015) 6，362.

(2015年12月7日受付)