

表面技術

Journal of The Surface Finishing Society of Japan



HYGIEX 73 (6) 265-328 (2022)

小特集

貴金属の省資源化・
回収・リサイクル技術



一般社団法人 表面技術協会

<https://www.sfj.or.jp/>

特殊構造を有するシリカによる貴金属回収・リサイクル技術

向井 裕二^a, 白 鴻志^a

^a(株)ディーピーエス(〒615-8245 京都府京都市西京区御陵大原 1-39)

Precious Metal Recovery and Recycling Technology Using Silica with a Special Structure

Yuji MUKAI^a and Hongzhi BAI^a

^aDPS Inc. (1-39, Goryo- Ohara, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8245)

Keywords : Porous Silica Gel, Precious Metal Recovery, Recycle, Palladium

1. はじめに

2010年～2029年のJOGMEC 鉱物資源マテリアルフローによると、パラジウムは年間50～70トン輸入され、その国内需要量は、自動車用等の触媒が約40トン/年、歯科医療用が約10～12トン/年、電気電子機器用で約5～7トン/年程度である。産出はロシア、南アフリカ、北米、カナダに偏在し、供給はロシアと南アフリカで大半を占めている。そのため社会情勢により輸入の不安定性が避けられず、国内での回収技術の重要性が増している。

電気電子機器用として、無電解めっきへの利用がある。無電解めっきでは母材となるABS樹脂の表面をエッチングした後、触媒となるパラジウムと母材に吸着しやすいスズを含んだパラジウム-スズコロイドを吸着させるカタリスト工程と、触媒としては不要のスズを取り除くアクセレーター工程、無電解めっき工程、およびそれらの間に行われる水洗工程からなる。これらの工程で発生する廃液中に含まれるパラジウムは、イオン交換樹脂や活性炭への吸着技術、あるいは電気めっき技術で回収されているが、回収しきれない数ppm程度の希薄な廃液は廃棄されている。

本稿では、特殊構造を有する高純度シリカ「DualPoreTM シリカ」を用いた、希薄廃液からのパラジウム回収技術への取り組みを紹介する。

2. DualPoreTM シリカの特徴

DualPoreTM シリカはTMOSを原料とする高純度シリカで、特殊な合成法により貫通孔と細孔の二段階構造を有する。図1にDualPoreTM シリカの構造を、また図2には、代表的な細孔分布を示す。この網目構造により粒子内部の表面に存在する細孔へと流体を輸送し、低圧損で高速な接触を可能としている。貫通孔径は0.1～50 μm 、細孔径は5～100 nmで制御可能であり、空隙率は85%にも及ぶ。

この細孔表面に表面処理を施すことにより、各種成分の吸着剤、クロマトや固相抽出の分離精製剤、触媒等として幅広く利用することができる。

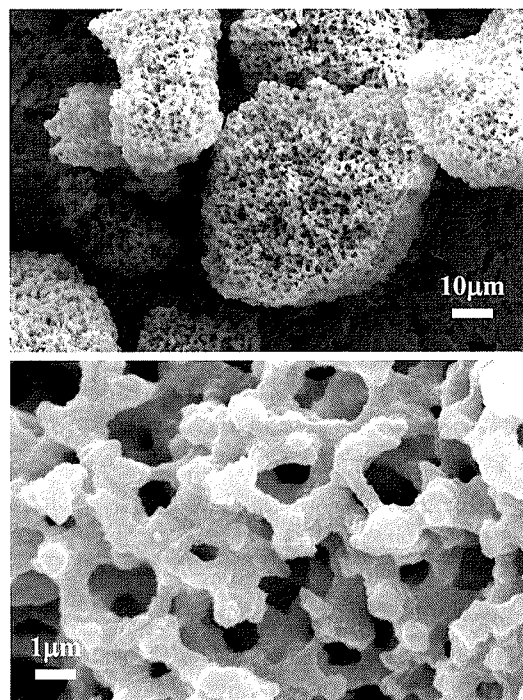


図1 DualPoreTM シリカの構造

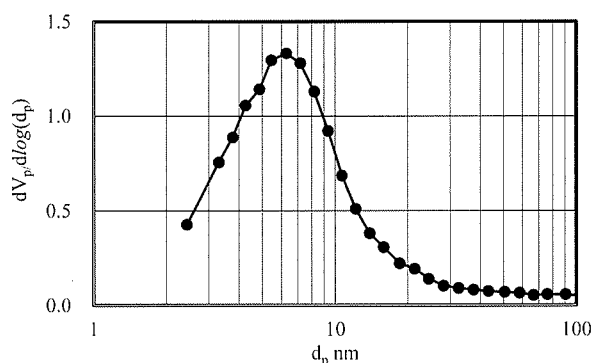


図2 DualPoreTM シリカの微細孔分布(例)

3. DualPore™ シリカによるパラジウム回収技術

3. 1 パラジウムの吸着性能

DualPore™ シリカ表面にパラジウムを選択的に吸着する装飾を行った吸着ゲルを用いて、塩化パラジウム水溶液 (pH=2) 中のパラジウム吸着性能を評価した結果、吸着ゲルに対するパラジウムの平均吸着量は、約 105 mg/g であった。

また、吸着ゲル 104 mg を充填したミニカラムを用い、空筒速度 190 h^{-1} の低流量から 760 h^{-1} の高流量までの、ワンパスで行った流通試験の破過特性を図 3 に示す。

破過するまでミニカラム出口濃度はほとんど 0 ppm であり、シャープな破過特性を有している。このことから DualPore™ シリカ吸着ゲルは、吸着漏れの少ない、高い動的吸着性能を有していることが確認できた。めっき廃液は pH=1 以下の強酸性を有している場合がある。そこで酸性領域の塩化パラジウム水溶液を用いて、吸着ゲルのパラジウム動的吸着率を評価した結果を図 4 に示した。塩化パラジウム水溶液の pH の低下とともに吸着率は低下するものの、pH=0 でも 74% 程度の高い吸着率を維持していることが確認された。

3. 2 回収カートリッジでのパラジウム回収・リサイクル

実際にパラジウムを回収する回収カートリッジの写真を図 5 に示す。写真左側はパラジウム吸着前で、右側は吸着後である。吸着ゲルはパラジウムを吸着するとオレンジ色に変色し、未吸着部との間に明瞭な境界を呈する。カートリッジ容量は 1.8 L で、液性にもよるがこのカートリッジ 1 本で 20

～35 g のパラジウムを吸着できる。目安であるが、1 ppm の処理液を 150 L/h で処理すると約 250 時間で飽和する。パラジウムの回収は、処理液をこのカートリッジに通水するだけの簡単なものであり、DualPore™ シリカは特有の貫通孔を有するため、図 6 に示すように圧損も小さい。さらに、DualPore™ シリカの通液性が非常に良いのは溶出液についても同様なので、パラジウムを吸着した DualPore™ シリカに、適切な溶出液を処方することで吸着されたパラジウムを濃縮液として抽出分離し、溶出後の DualPore™ シリカを再利用することができる。図 7 に吸着したパラジウムの抽出分離試験を行った結果を示す。抽出液 1～2 L で、高濃度に濃縮さ



図 5 DualPore™ パラジウム回収カートリッジ

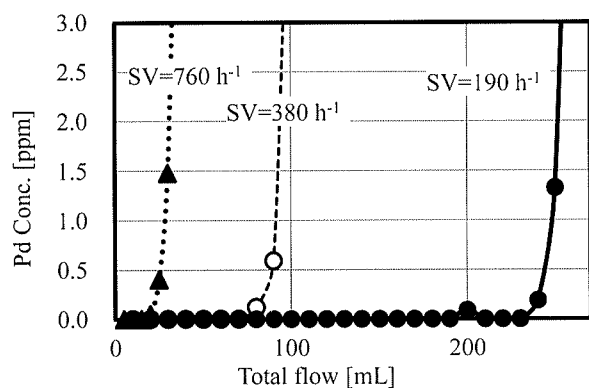


図 3 各流量におけるミニカラムの破過特性

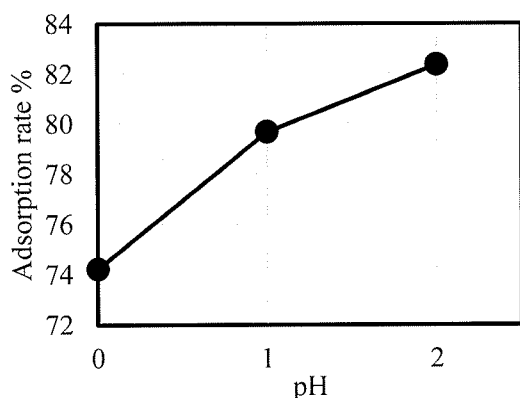


図 4 パラジウム吸着率に対する pH の影響

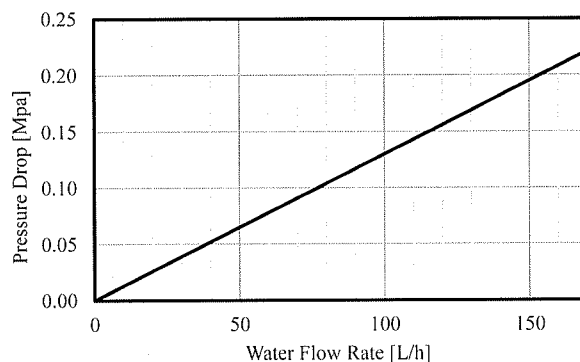


図 6 DualPore™ パラジウム回収カートリッジの通水圧損

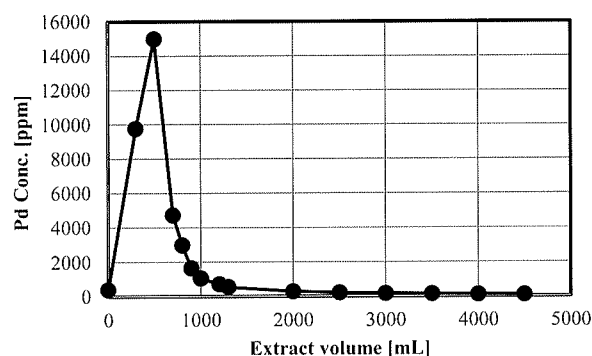


図 7 パラジウム回収カートリッジからのパラジウム抽出結果

れたパラジウムを抽出することが可能である。

これらのことから、DualPore™ シリカを利用した、パラジウム回収後のカートリッジは、そのまま製錬メーカーへ出荷することにより有価金属として回収できるだけでなく、吸着されたパラジウムを濃縮液として抽出分離回収することで、溶出後の DualPore™ シリカを再利用することも可能である。

4. おわりに

自然由来のパラジウムや金などの濃度は、鉱石であってもその含有量は数 ppm である。そこから、幾多の精錬精製プロセスを経てインゴッドとなる。その過程で多大な資源やエネルギーが費やされる。それに比べると都市鉱山は、文字通り未だまだ宝の山ともいえる。

2018 年の統計によると、国内のパラジウムの全需要量 87.4 トンに対して回収量は 24.0 トンであり、その差 63.4 トンがリサイクルされていない状況にある。資源の有効活用、および安定供給の点からこれらは回収し、再利用すべきである。DualPore™ シリカは微量濃度物質の濃縮、あるいは除去を簡単に行えるようにする技術で、このシリカ表面に様々なキレート剤、つまり表面化学修飾を行うことで、様々な役割を果たしうる。またパラジウムにかかわらず他の有価金属の回収、あるいはめっき液の高純度化などへも利用分野を広げたい。一方、医薬品製造分野でも、DualPore™ シリカは生理活性をもつ遊離脂肪酸の分離といったクロマトへの応用も進んでおり、今後の新たな展開も広がっている。

(Received April 22, 2022)