

●新規パラジウム回収剤 パラジウムの高選択的分離と回収

南陽研究所 環境分野 環境化学グループ

増田 隆洋
須藤 幸徳
服部 正寛

1. 背景

白金族金属の一種であるパラジウム (Pd) のリサイクルの必要性が近年高まっている。その理由としては、希少金属 (鉱山における生産量; わずか 200 トン/年¹⁾)、非常に高価 (240 万円/kg、工業用触媒として極めて有用)、生産地が偏在 (ロシアと南アフリカで全世界の 8 割生産²⁾) などによる Pd の供給不安がある。一方、わが国では、2013 年 4 月に小型家電リサイクル法が施行されており、当該小型家電の中に含まれている Pd³⁾ の再資源化に向けた取り組みが始まっている (表 1)。

表 1 小型家電の基板に含有するレアメタルの排出ポテンシャル

元素	含有量 ^{注1} [kg/年]	価格 ^{注2} [万円/kg]	含有量×価格 [万円/年]
Au 金	—	438	—
Pt 白金	57	476	27132
Pd パラジウム	2467	240	592080
Ni ニッケル	135180	0.148	20007

注 1) 環境省 注 2) 2013 年 6 月 7 日現在

Pd の生産・回収方法として実用化されている代表的な方法には、①中～高濃度領域での溶媒抽出法、②低濃度領域での吸着法がある。しかしながら、①では多量の有機溶媒を必要とする結果、回収装置が巨大化し、且つ抽出時間が長く、また低濃度の Pd を回収できない、②では主にイオン交換樹脂が用いられているが、Pd を選択的に吸着せず、また吸着速度が遅いため生産性が低い、などの課題があり、Pd を効率的に回収する方法が望まれている。

当社では、有機溶媒を用いずに、Pd を高選択的、且つ、低濃度～高濃度の幅広い領域で回収可能な Pd 回収剤を開発した。

本報では、この新規 Pd 回収剤の基本的性能や物性について紹介する。

2. 新規 Pd 回収剤の概要

新規 Pd 回収剤は、カラムに充填して吸脱着を繰り返すことによって Pd を回収するための剤であり、Pd 吸着剤 (Pd を選択的に吸着する剤)、及び、Pd 脱着剤 (吸着した Pd を脱着する剤) から構成される (図 1)。本製品は酸水溶液からの Pd の分離・回収に用いられ、数万 ppm～数 ppm の Pd 濃度範囲で Pd を回収可能である。Pd 吸着容量は 80g/kg-Pd 吸着剤で、耐酸化性があるため (2M 硝酸溶液中で安定)、Pd 吸着剤は繰り返し使用可能である。

3. 新規 Pd 回収剤の Pd 分離・回収性能

[1] Pd 分離・回収性能

新規 Pd 回収剤を用いて、Pd を含む金属-酸水溶液から Pd を分離・回収する評価を行った。

評価は以下の手順で行った; 新規 Pd 吸着剤を湿式充填したカラムに、各種酸水溶液を通液して Pd を吸着させた後、希薄塩酸水溶液を通液し洗浄した。次いで、Pd 脱着剤を通液して Pd を脱着した。得られた脱着フラクションは ICP-AES で分析した。

尚、得られた脱着フラクションは、Pd に対し 10 モル当量となるヒドラジン、及び pH10 となる水酸化ナトリウム量を添加し、60℃で 2 時間攪拌して Pd を 0 価に還元し、析出した固形物をろ取すれば、定量的に金属 Pd が回収できる。

表 2 に実験条件と結果を示す。

新規 Pd 回収剤は、種々金属-酸水溶液から Pd を高選択的に分離・回収できる。また、高流速 (SV = 125hr⁻¹) の吸着条件でも Pd を 99% 吸着可能であるが、100% の吸着を行う場合には流速を低下させることが好ましい (実験 B)。実験 D では工業使用を想定して、Pd 吸着不飽和となる量の金属-酸水溶液を通液したが、Pd の 99% を回収できることを確認した。実験 E では試験前に Pd 吸着剤を 2M 硝酸中に 5 日間浸漬さ

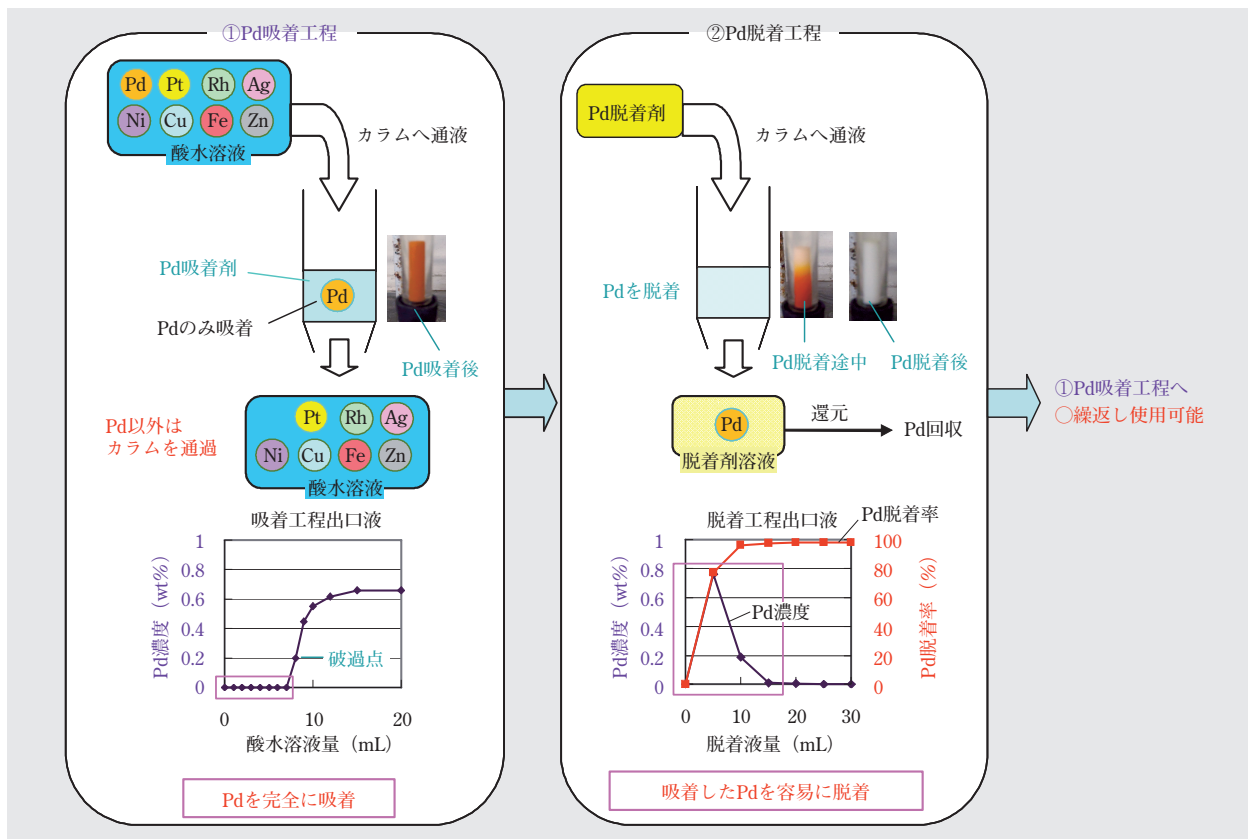


図1 新規Pd回収剤を用いたPd回収プロセス

表2 新規Pd回収剤のPd分離・回収性能

実験番号	A	B	C	D	E
Pd 吸着工程					
酸水溶液の組成					
Pd [mg/L]	200	1000	200	200	200
Pt [mg/L]	200	1000	600	200	200
Rh [mg/L]			20		
Cu, Fe, Ni, Zn [mg/L]			各 20		
HCl [mol/L]	1	1	1	6	1
カラムへの酸水溶液の通液量 [ml]	50	25	50	28	50
カラムへのPd吸着剤充填量 [g]	0.1	0.5	0.1	0.25	0.1 ^{注1}
流速 Space Velocity [hr ⁻¹]	125	35	125	100	125
出口液のPd濃度 [mg/L]	2 ^{注2}	0 ^{注2}	2 ^{注2}	2	2 ^{注2}
Pd 脱着工程					
Pd脱着剤 [ml]	25	25	25	20	25
流速 Space Velocity [hr ⁻¹]	250	250	250	100	250
結果					
回収Pd量 [g/kg・Pd吸着剤]	80	80	80	62	80
Pd選択率 [%]	99.5	99.3	99.5	99.4	99.5
= 回収Pd ÷ 回収金属総量 × 100%					

注1) Pd吸着剤を2M-硝酸中に5日間浸漬後、カラムに充填

注2) 吸着破過する前の出口液

表3 新規Pd回収剤の基礎物性

	Pd 吸着剤	Pd 脱着剤
比重	0.75 [g/ml (かさ密度)]	1.06 [g/ml (25℃)]
pH	3~4 [1%スラリー水 (25℃)]	0 [100% (25℃)]
外観	白色球状粉末 粒子径 60 [μm]	黄色、液体
主成分	修飾シリカゲル 95~100 [%]	アミノ酸 9~11 [%]、水 79.2~83 [%]、 塩化水素 8~9.8 [%]

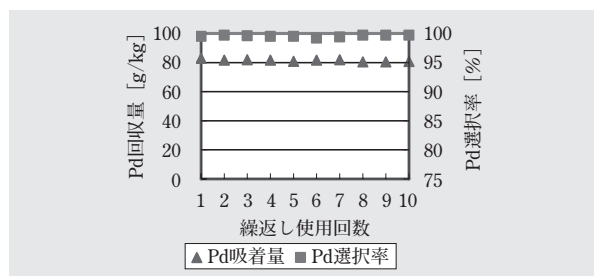


図2 新規Pd回収剤の耐久性能

せたが、Pd 分離・回収性能の低下がなく、新規 Pd 回収剤は耐酸化性を有することが分かる。

[2] 新規 Pd 回収剤の耐久性能

[1]項記載の吸着・脱着操作を繰返し行い、Pd 分離性能を評価した。Pd 吸着時の液流速を $SV = 20(\text{hr}^{-1})$ にした以外は実験 A に準じて実施した。図 2 に試験結果を記す。

10 回の繰返し使用後でも、Pd 回収量及び Pd 選択性を保持しており、Pd 吸着剤は繰返し使用可能といえる。

4. 新規 Pd 回収剤の基礎物性

表 3 に新規 Pd 回収剤の基礎物性を示す。

5. まとめ

本報では、Pd の精製に有用な新規 Pd 回収剤の基本的な性能と物性を紹介した。本製品は、Pd を高選択的に分離・吸着する Pd 吸着剤と、吸着した Pd を脱着する Pd 脱着剤から構成され、種々金属-酸水溶液や高流速の吸着条件でも Pd を十分に吸着できる。更には耐酸化性があるため、繰返し使用が可能で、Pd のリサイクル率の向上に貢献することが期待できる。

6. 参考文献

- 1) GFMS, Platinum & Palladium Survey (2011)
- 2) NTS, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成 (2007)
- 3) 環境省, 廃棄物循環資源学会研究発表会企画セッション (平成 22 年 11 月 5 日)