希硫酸浸出－溶媒抽出による混合メッキスラッジからの 有価金属の分離*

河 原 正 泰¹ 豊 福 秀 徳²

Separation of Metal Values from Complex Plating Sludge by Dilute Sulfuric Acid Leaching and Solvent Extraction

by Masayasu KAWAHARA^a and Hidenori TOYOFUKU^b

- a. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan (Corresponding author: E-mail kawahara@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp)
b. Graduated School of Engineering, Kumamoto University (At present: Dai-Ichi Seiko Co.)

A series of treatment flow consisting of sulfuric acid leaching, precipitating separation and solvent extraction has been studied for separation and recovery of metal values from complex plating sludge containing iron, copper, nickel, chromium and zinc. The results obtained are summarized as follows.

(1) More than 90% of copper, zinc and nickel are extracted by the mild leaching condition in which iron leaching is lower than 10%. Leaching of iron largely depends on the sulfuric acid concentration. Leaching efficiencies of iron and chromium decrease with increasing leaching temperature in dilute sulfuric acid.

(2) Iron in the leaching solution is selectively precipitated at pH 4 by pH control with ammonia solution. Other elements except iron are not able to be separated by pH control.

(3) Zinc is selectively extracted at pH 2.5 by PC-88A. Zinc extracted by PC-88A is perfectly stripped to the aqueous phase at pH lower than 1.

(4) Copper is selectively extracted at low pH by LIX84-I, and the selective extractability of copper is perfect up to pH 5. Extraction of nickel starts at pH 5, and almost all nickel is extracted at pH 7 by LIX84-I. Chromium is not extracted by the solvent.

KEY WORDS: Plating Sludge, Sulfuric Acid Leaching, Solvent Extraction, PC-88A, LIX84-I

1. 結 言

現在、国内で発生しているメッキスラッジの量は約10万トンで、その95%が混合スラッジの形で排出されている。単一スラッジまたは元素ごとに分別された分別スラッジであれば山元還元も容易であるが、メッキ専門家は敷地的な余裕がないなどの理由で、混合スラッジとして排出せざるを得ないのが現状である。なお、これら混合スラッジの処理費用をスラッジ1トンあたり3万円とすると、全国のメッキ専門家が支払っているスラッジの処理費用は、およそ30億円になると試算される。

本研究では、混合メッキスラッジからの有価金属の回収を目的として、混合メッキスラッジの硫酸浸出、沈殿分離ならびに溶媒抽出による金属元素の分離について検討を加えた。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

本研究で用いたメッキスラッジは、熊本防錆工業(株)から提

Table 1 Chemical composition of wasted plating sludge sample (mass%).

Ni	Fe	Cu	Cr	Zn	Ca	SiO ₂
4.23	4.91	2.7	5.92	6.51	12.5	15.5

供して頂いた混合スラッジである。その主要金属品位をTable 1に示す。本メッキスラッジの起源は、無電解ニッケルメッキ、硬質クロムメッキ、銅メッキ、電解亜鉛メッキおよび銀メッキの廃液である。クロム系のメッキ廃液には6価クロムが存在しているので、それを重亜硫酸ソーダで還元し、銀メッキではシアン系のメッキ浴を使用しているので、シアンを次亜塩素酸で酸化して無害化している。これらメッキ廃液は同じ混合槽に集められ、炭酸カルシウムでpH調整して、加水分解反応により水酸化物として沈殿させている。こうして得られた殿物をフィルタープレスによって脱水したものが本試料である。実験には、この混合スラッジを乾燥後、200meshに粉碎したものを用いた。なお、試料のX線回折では、炭酸カルシウムのピークのみが観察された。これは、pH調整のために過剰に加えた炭酸カルシウムによるものであり、スラッジ中の各種金属元素は、非晶質の水酸化物になっていると推察される。

*2006年6月27日受付 11月6日受理

1. 普通会员 工博 熊本大学教授 自然科学研究科 マテリアル工学専攻
2. 熊本大学大学院 工学研究科 材料開発工学専攻(現:第一精工(株))
[著者連絡先] FAX: 096-342-3710(熊本大学・河原)

E-mail: kawahara@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp

キーワード: メッキスラッジ, 硫酸浸出, 溶媒抽出, PC-88A, LIX84-I

2・2 実験方法

(1) 硫酸浸出 浸出実験には 500cm³ の三角フラスコを用い、所定濃度の硫酸 500cm³ に所定量の試料を投入して浸出実験を行った。実験中はホットティングバスにより浸出液の温度を一定に保ち、浸出液はマグネティックスターラーにより 500rpm の撹拌を行った。所定時間浸出後、直ちに 5C のろ紙を用いた吸引ろ過により固液分離し、ろ液を適時希釈して、原子吸光分光分析または ICP 発光分光分析により、溶液中のニッケル、鉄、銅、クロム、亜鉛の定量を行った。残渣は 50%硝酸で加熱分解し、適時希釈して、同様の分析により、残渣中の各金属元素を定量した。これら溶液中および残渣中の金属濃度から、各金属元素の浸出率を算出した。

(2) 沈殿分離 硫酸浸出によって得られた浸出貴液 70cm³ を 100cm³ のピーカーに取り、マグネティックスターラーによって撹拌しながら、アンモニア水を少量ずつ添加して、所定の pH に調整した。さらに 15 分間撹拌後、5C のろ紙によりろ過し、ろ液を適時希釈して、原子吸光分光分析または ICP 発光分光分析により、溶液中のニッケル、鉄、銅、クロム、亜鉛の定量を行った。これら金属濃度から、溶液中の各金属元素の溶存率を算出した。なお、pH 調整にはアンモニア水の他に水酸化ナトリウムを用いて比較実験を行った。

(3) 溶媒抽出 溶媒抽出には、亜鉛、銅、ニッケルの抽出に有効¹⁻⁴⁾ な有機溶媒として知られている市販の PC-88A と LIX84-I を用いた。溶媒抽出実験では、これらの有機溶媒をクロシンで 10 Vol% に希釈したものを用いた。また、抽出実験には 100cm³ のスクューブ型分液ロートを用い、これに所定濃度に希釈した抽出溶媒 50cm³ と浸出貴液 50cm³ を入れ、O/A 比 1 で溶媒抽出を行った。溶媒抽出のための振とう時間は 15 分、その後 15 分間の静置を行い、有機相と水相に分離し、水相中の各金属濃度を定量して抽出率を求めた。なお、水相の pH 調整には、硫酸とアンモニア水を用いた。また、逆抽出には硫酸を用い、溶媒抽出と同様の手段で逆抽出率を求めた。

3. 実験結果および考察

3・1 硫酸浸出

Fig. 1 に、0.03 mol/dm³ の硫酸を用いて、パルプ濃度を 4g/dm³ とし、浸出温度 30℃ で浸出を行ったときの、浸出時間と各元素の浸出率との関係を示す。図から明らかなように、銅と亜鉛はごく短時間で 90% 以上浸出された。ニッケルも比較的に浸出率は高く、浸出時間 30 分で、その約 90% が浸出された。なお、クロムは浸出時間 2 時間で、80% 浸出された。一方、鉄の浸出率は 10% 未満で、浸出時間の経過とともに浸出率が若干低下する傾向を示した。これらの元素の中では鉄が一番酸に溶けにくい元素であり⁵⁾、鉄の浸出率の低下は、酸の消費によるものと推察される。

Fig. 2 には、硫酸濃度と各元素の浸出率との関係を示す。なお、このときのパルプ濃度は 4g/dm³、浸出温度は 30℃、浸出時間は 2 時間である。硫酸濃度の増加とともに各元素の浸出率は増加したが、銅と亜鉛は比較的低い濃度の硫酸を用いても高い浸出率を示した。一方、鉄は硫酸濃度を高くしなければ高い浸出率は得られなかった。なお、本実験に用いた試料中の二酸化けい素や酸化アルミニウムといった、希硫酸には溶解しない成分を除く金属元素を完全に溶解させるのに必要な硫酸の化学量論濃度は 0.055 mol/dm³ である。本実験では、0.05 mol/dm³ の硫酸で、銅、亜鉛、ニッケルおよびクロムの 95% 以上が浸出されていることから、本浸出反応は、ほぼ化学量論に従った反応であると考えられる。

なお、今回の実験で 4g/dm³ という低いパルプ濃度を用いたの

Fig.1 Relation between leaching percentage of various elements and leaching time. (H₂SO₄ conc. : 0.03 mol/dm³, Leaching temp. : 30℃, Pulp density : 4 g/dm³)

Fig.2 Effect of H₂SO₄ concentration on leaching percentage of various elements. (Leaching time : 120 min, Leaching temp. : 30℃, Pulp density : 4 g/dm³)

Fig.3 Effect of leaching temperature on leaching percentage of various elements. (H₂SO₄ conc. : 0.03 mol/dm³, Leaching time : 120 min, Pulp density : 4 g/dm³)

は、反応の化学量論について考察しやすくするためである。パル

Fig. 4 Potential-pH diagram of Cr-Fe-H₂O system⁶⁾. (Solid line : Cr, Dashed line : Fe, Activity of each element = 10⁻³)

ブ濃度を变化させた実験も行ったが、このように低い酸濃度では、パルプ濃度の増加により各元素の浸出率は単調に減少した。また、その分酸の濃度を上げると、浸出率は回復した。実用的には濃度の高い酸を用いて、10%程度の固液比で浸出を行うのが有利であろう。

Fig. 3 には、各元素の浸出率に及ぼす浸出温度の影響を示した。他の実験条件は前のものと同様で、硫酸濃度：0.03 mol/dm³、パルプ濃度：4g/dm³、浸出時間：2時間である。図から明らかなように、銅と亜鉛は浸出温度の影響をほとんど受けずに高い浸出率を示し、ニッケルの浸出率は、浸出温度の上昇とともに若干増加した。一方、クロムと鉄は、浸出温度の上昇とともに浸出率が低下した。

多くの浸出反応では、浸出温度の上昇により反応速度が増加し、金属元素の浸出率は、いずれも増加するのが一般的である。今回の実験で浸出温度の上昇によりクロムと鉄の浸出率が低下したのは、用いた酸が希硫酸であるためである。すなわちこれらの挙動は、酸の消費によるクロムと鉄の溶解性の低下と、これらの元素の熱力学的な性質によるものと考えられる。Fig. 4 には、これを考察するため、Cr-Fe-H₂O 系の電位-pH 図を示した。図中、実線が Cr、破線が Fe で、各溶質成分の活量は 10⁻³ としている⁶⁾。本実験条件では、低 pH 側で鉄は 2 価の鉄イオンとして溶解しても空气中の酸素により酸化され、比較的低い pH (pH 2 ~ 3) で水酸化第二鉄 (Fe (OH)₃) となって不溶化すると考えられる。低 pH 側でクロムは 3 価のクロムイオンとして溶解するが、鉄と同様に、比較的低い pH で水酸化クロム (Cr (OH)₃) となって不溶化すると考えられる。また、鉄やクロムは温度の上昇により水酸化物が安定な範囲が低 pH 側に移動することが知られており⁶⁾、本実験の結果にはこれらの効果が現れたものと考えられる。

なお、鉄があまり浸出されない実験条件での浸出残渣を X 線回折にかけたところ、炭酸カルシウムのピークが観察された。ここで鉄は資源的に豊富であるため、今回の実験では回収対象とはせず、主として銅、亜鉛、ニッケルが選択浸出される条件による浸出を行った。また、以後の金属の分離実験も、同様の観点で行った。

金属元素の分離実験を行うために、ある程度の選択浸出性が得られる条件で試料を浸出させて浸出貴液を得た。このときの浸出条件は、硫酸濃度：0.03 mol/dm³、パルプ濃度：4g/dm³、浸出温度：30℃、浸出時間：2時間である。得られた浸出貴液中の金属濃度を Table 2 に示す。なお、本実験ではパルプ濃度が低いため浸出貴液中の金属濃度はいずれも低くなったが、実用的には、濃度の

Table 2 Concentration of various elements in the pregnant solution (mg/dm³).

Ni	Fe	Cu	Cr	Zn
165	12	116	189	268

Fig. 5 Dissolved percentage of various elements as a function of pH by pH control with NH₄OH.

高い酸を用いて高いパルプ濃度で浸出することにより、貴液中の金属濃度を高くすることができる。

3・2 沈殿分離

沈殿分離実験は、Table 2 に示した組成の浸出貴液を用いて行った。この溶液をアンモニア水で pH 調整したときの、平衡 pH と各元素の溶存率との関係を Fig. 5 に示す。鉄は pH 2.5 付近から沈殿し始め、pH 4 でほとんどの鉄が沈殿した。銅とクロムは pH 4 以上で沈殿し始め、pH 6.5 付近でそれらのほとんどが沈殿した。亜鉛は pH 5 付近から沈殿し始めるが、完全に沈殿するのは pH 9.5 以上である。また、ニッケルが沈殿し始めるのは pH 6 付近であり、pH 9.5 でもニッケルの約 30% が溶液中に残存していた。

Fig. 6 には、水酸化ナトリウムを用いて pH 調整したときの、平衡 pH と各元素の溶存率との関係を示した。各金属元素が沈殿し始める pH とそれらの順番は、アンモニア水を用いて pH 調整したときと同じであるが、亜鉛とニッケルの高 pH 側での溶存率は、アンモニア水を用いた場合よりも低くなり、pH 9.5 ですべての元素が完全に沈殿した。この違いは、アンモニア水を用いた場合は亜鉛とニッケルが一部アンミン錯イオンを形成するが、水酸化ナトリウムでは錯イオンを形成しないためと考えられる。また、いずれの場合も、各元素が沈殿する pH の順は、鉄<銅<クロム<亜鉛<ニッケルであり、これは熱力学的な加水分解反応の沈殿平衡 pH⁵⁾ とほぼ一致した。pH を 4 付近に調整することで鉄を選択的に沈殿させることは可能であるが、その他の元素を pH 調整によって相互分離することは困難であることが分かった。なお、以後の溶媒抽出による金属元素の分離実験は、アンモニア水によって pH を 4 に調整することにより、浸出貴液から鉄を選択的に沈殿除去した溶液について行った。

3・3 溶媒抽出および逆抽出

Fig. 7 に、PC-88A を用いて溶媒抽出を行なった時の平衡 pH と各元素の抽出率との関係を示す。亜鉛は pH 約 2.5 の低い pH で PC-88A にほぼすべて抽出され、他の金属元素に対する選択抽出性が良好であった。銅の抽出は pH 約 3 から始まり、pH 約 5.5 で

Fig.6 Dissolved percentage of various elements as a function of pH by pH control with NaOH.

Fig.8 Relation between stripping percentage of zinc from PC-88A and equilibrium pH. (Shaking time : 15min, Settling time : 15min, O/A ratio : 1)

Fig.7 Relation between extraction percentage of various elements and equilibrium pH with 10% PC-88A kerosene solution. (Shaking time : 15min, Settling time : 15min, O/A ratio : 1)

Fig.9 Relation between extraction percentage of various elements and equilibrium pH with 10% LIX84-I kerosene solution. (Shaking time : 15min, Settling time : 15min, O/A ratio : 1)

銅はすべて PC-88A に抽出された。ニッケルの抽出は pH 5 付近から始まるが、pH を 8 以上にしても、ニッケルが完全に抽出されることはなかった。PC-88A は本来、亜鉛やカドミウムや銅を抽出するために開発された溶媒であるが、その抽出特性から、高 pH 側でニッケルも抽出されるようになったと考えられる。一方クロムは、本実験条件の水溶液中では 3 価のイオンとして存在すると考えられるが、PC-88A にはまったく抽出されなかった。これらのことから、これら 4 元素を含んだ水溶液からの PC-88A による溶媒抽出では、pH 2.5 程度の低い pH で亜鉛を選択的に抽出させて他の元素と分離することが有効であると考えられる。さらに pH を上げると、pH 5 ~ 5.5 において銅を完全に抽出することができるが、この場合はニッケルも若干抽出される。

Fig. 8 には、PC-88A からの亜鉛の逆抽出曲線を示した。PC-88A に抽出された亜鉛は、pH を 1 以下にすることで、その全量を水相に逆抽出できることが分かった。

Fig. 9 に、LIX84-I を用いて溶媒抽出を行なった時の平衡 pH と各元素の抽出率との関係を示す。LIX84-I にはまず銅が低い pH で抽出され、pH 5 付近までの銅の選択抽出性は良好であった。ニッケルの抽出は pH 5 付近から始まり、pH 7 ですべてのニッケ

ルが LIX84-I に抽出された。但し、Fig.5 に示したアンモニアによる加水分解による沈殿実験の結果から分かるように、pH 7 では約 15% のニッケルが沈殿する。そのため実際のニッケルの溶媒抽出は、ニッケルがほとんど沈殿しない pH 6 付近での多段抽出が有効であると考えられる。一方、亜鉛とクロムは、LIX84-I にはほとんど抽出されなかった。これらのことから、これら 4 元素を含んだ水溶液からの LIX84-I による溶媒抽出では、pH の低い方から銅、ニッケルを順番に抽出し、亜鉛とクロムを水相に残すことが可能であることが判明した。

Fig. 10 には、LIX84-I からの銅とニッケルの逆抽出曲線を示した。ニッケルの逆抽出は pH 3.5 付近から始まり、pH 約 1.5 ですべてのニッケルが水相に逆抽出された。銅の逆抽出は pH 1.5 以下で始まり、pH 0.25 付近ですべての銅が水相に逆抽出された。Fig.9 に示した抽出特性と Fig.10 の逆抽出特性から、LIX84-I を用いた溶媒抽出では、pH 6 ~ 7 で銅とニッケルを同時に溶媒に抽出した後、逆抽出 pH の差を利用して、逆抽出の段階で銅とニッケルを分離することも可能である。

3・4 処理フロー

今回の研究結果から考えられる、鉄、銅、ニッケル、クロム、

Fig.10 Relation between stripping percentage of copper and nickel from LIX84-I and equilibrium pH. (Shaking time : 15min, Settling time : 15min, O/A ratio : 1)

亜鉛の5つの金属元素を含む混合メッキスラッジの処理フローをFig. 11に示す。

まず、混合メッキスラッジを希硫酸で浸出する。この浸出の段階において、低い濃度の硫酸を用いて浸出温度を高くすることにより、鉄とクロムの浸出を抑え、銅、ニッケル、亜鉛をある程度選択的に浸出させることができる。その後、pH 4に調整することで、鉄のみを水酸化物として沈殿させる。鉄を除いた溶液に対してPC-88Aを用いた溶媒抽出をpH 2.5付近で行なうことにより、溶液中の亜鉛のみを溶媒に抽出できる。この段階で、溶液中にはニッケル、銅、クロムが残る。なお、PC-88Aに抽出された亜鉛は、pH 1で逆抽出することにより、水相に逆抽出することができる。

ニッケル、銅、クロムが残存する溶液に対してLIX84-Iを用いた溶媒抽出を行なうと、pH 3付近で銅を溶媒に抽出することができる。またニッケルは、pH 6.5付近でLIX84-Iに抽出することができる。ここでクロムは溶液中に残り、他の元素と分離できる。LIX84-Iに抽出された銅はpH 0.25で水相に逆抽出され、ニッケルはpH 1.5で逆抽出される。一方、pH 6.5付近でニッケルと銅をLIX84-Iに同時に抽出し、逆抽出pHの差を利用して、ニッケルと銅を分離することも可能である。このようにして水相に逆抽出された金属元素は、それぞれ電解採取により金属として回収することができる。なお、図示したフローによる亜鉛と銅の回収率はともに95%以上であり、ニッケルの回収率は約85%であった。ニッケルの回収率が他の元素に比べて低くなった理由は、溶媒抽出のためのpH調整時の加水分解による沈殿ロスのためである。

4. 結 言

鉄、銅、ニッケル、クロム、亜鉛の5つの金属元素を含んだ混合メッキスラッジからの金属元素の分離・回収を目的として、硫酸浸出、沈殿分離、溶媒抽出の一連のフローについて検討を加えた。得られた結果は、次の通りである。

Fig.11 Separation flow sheet of Fe, Zn, Ni, Cu and Cr from wasted plating sludge.

- (1) 比較的緩やかな浸出条件で、鉄の浸出率を10%未満に抑えたまま、銅と亜鉛とニッケルを90%以上浸出させることができた。鉄の浸出は硫酸濃度依存性が強く、希硫酸の範囲では、浸出温度の上昇により、鉄とクロムの浸出率は低下した。
- (2) 浸出貴液をアンモニア水でpH調整すると、pH 4付近で鉄以外の元素を溶液に残したまま、鉄だけを沈殿させることができた。但し、鉄以外の元素については、単なるpH調整で相互分離させることは困難であった。
- (3) 鉄を除去した浸出液に対してPC-88Aを用いて溶媒抽出を行なうと、亜鉛がpH 2.5付近でPC-88Aにほぼすべて抽出され、亜鉛の他の金属に対する選択抽出性は良好であった。PC-88Aに抽出された亜鉛は、pH 1以下で逆抽出を行なうことにより、その全量を水相に逆抽出できた。
- (4) PC-88Aで亜鉛を抽出除去した浸出液をLIX84-Iで溶媒抽出すると、銅が低いpHで選択抽出され、pH 5付近までの銅の選択抽出性は良好であった。ニッケルの抽出はpH 5付近から始まり、pH 7付近ですべてのニッケルがLIX84-Iに抽出された。これらの方法により、クロムだけを水相に残すことができた。LIX84-Iに抽出された銅はpH 0.25で、ニッケルはpH 1.5で、それぞれその全量を水相に逆抽出することができた。

References

- 1) A.Inoue and M.Kawahara: Journal of MMIJ, **114**(1998), 195-199.
- 2) M.Tanaka, M.Kobayashi, et al: Journal of MMIJ, **117**(2001), 507-511.
- 3) M.Tanaka, M.Kobayashi and T.Seki: Journal of MMIJ, **118**(2002), 751-755.
- 4) M.Kawahara: Metallurgical Review of MMIJ, **18**(2005), 29-38
- 5) T.Azakami and Y.Awakura: *Extractive Metallurgy*, (JIM, 1999), pp.112-113
- 6) A.Yazawa and M.Eguchi: *Shissikiseiren to Haisuishori*, (Kyoritu-shuppan, 1975), pp.37-41, pp.284