# 有機溶媒含有廃液中のイリジウムの回収

渡　部　宏　典*1
岸　　宗　孝*2

［要　　旨］

イリジウムは白金族に属する元素で、様々な工業分野で用いられている。イリジウムは希少で高価であることから使用過程においてイリジウムが混入した溶液は回収して再度製品へとリサイクルすることが求められている。本研究では有機溶媒中のイリジウムの回収方法について検討した。その結果、亜鉛粉末を加えることでイリジウムを還元析出させるセメンテーションと活性炭処理を組み合わせることでイリジウムの回収率が向上することが明らかとなった。

## 1　はじめに

白金族金属は、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）の 6 種類の金属の総称である。これらに金（Au）と銀（Ag）を加えて貴金属と称する。白金族金属の中で、Ir は宝飾品の他にも融点や硬度の高さから半導体製造用のるつぼやエンジンの点火プラグなど工業的にも幅広く使用されている。一方で白金の副産物として生産される Ir の年間産出量は 7〜10 トンであり、Pt の年間産出量の約200 トンと比べても少なく、価格はPt よりも 4〜5 倍と高価であることから、Ir を使用する際には損失を抑えることが重要であり、使用過程で混入した溶液からも回収してリサイクルすることが望まれている。

溶液からの白金族金属の回収には、活性炭やイオン交換樹脂による吸着、沈殿分離、鉄や亜鉛粉末によるセメンテーション（金属置換）、電解採取、溶媒抽出による方法が用いられる。適用する回収方法は表１に示すように含有する白金族金属濃度によって決まる [1)]。濃厚な白金族金属を含む溶液では、沈殿分離や溶媒抽出が用いられ、希薄溶液では活性炭やイオン交換樹脂による吸着が用いられている。

しかしながら、溶液中の白金族金属の回収には王水等の強酸が用いて溶解した溶液を対象としており、金属錯体の合成などで発生した有機溶媒が含まれる溶液を対象とした報告は見受けられない。そこで、本研究では貴金属の酸化還元電位の差を利用して溶液中の貴な金属イオンを卑な金属イオンによって還元するセメンテーションを用いて有機溶媒廃液中の Ir の回収について検討を行った。

**表１　白金族金属の回収方法**

| 回収方法 | 適応濃度 | 原理 |
|---|---|---|
| 吸着 | 数g/dm$^3$以下 | 活性炭やイオン交換樹脂等の吸着材により、白金族金属を吸着させる |
| 電解採取 | 数100mg/dm$^3$〜数10g/dm$^3$ | 直流電流によりカソード上に白金族金属を析出させる |
| セメンテーション | 数100mg/dm$^3$〜数10g/dm$^3$ | 鉄や亜鉛等の卑な金属により白金族金属を還元析出させる |
| 沈殿晶析 | 数g/dm$^3$以上 | 還元剤やpH調整剤等により白金族金属を析出させる |
| 溶媒抽出 | 数g/dm$^3$以上 | 有機溶媒に希釈した抽出剤により白金族金属を抽出する |

＊１　中丹技術支援室　副主査
＊２　ケイネックス株式会社

## ２　実験方法

### ２．１　試料

水溶媒からの Ir の回収実験には、ヘキサクロロイリジウム(Ⅳ)酸水和物（$H_2IrCl_6 \cdot nH_2O$）を500mg/L となるように廃水を調製した。有機溶媒からの Ir 回収実験には、金属錯体の合成で発生した実廃水を使用した。実廃水の Ir 濃度は127mg/L、ジメチルスルホキシド（DMSO）濃度は28%であった。

卑な金属として溶液に添加する金属は平均粒子径 150μm の鉄粉、75μm の亜鉛粉、100μm のアルミニウム粉を用い、添加濃度は 0.1～1mol/L となるように調製した。溶液の pH 調整には塩酸及び水酸化ナトリウムを用いた。

### ２．２　回収方法

容量 20mL の廃水に金属粉末を添加し、マグネティックスターラーを用いて 30 分間撹拌した。Ir の回収率を測定するために溶液はろ過を行い処理溶液とした。

### ２．３　分析方法

ろ液中の Ir 濃度を ICP 発光分光分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー製、SPS3100T（24HV））を用いて測定し、反応前後の濃度変化から回収率を算出した。また、走査電子顕微鏡（日本電子製、JSM-IT300HR）を用いて回収したろ物表面の観察及び元素分析を行った。

## ３　結果及び考察

### ３．１　水溶媒からのイリジウムの回収

添加金属の種類及び濃度に対する水溶媒からの Ir の回収率の変化を図１に示す。水溶媒へのセメンテーションは Fe、Al は添加濃度によらず Ir はほとんど回収されなかったが、Zn により可能であった。Zn 濃度 0.5mol/L 以上となるように添加した場合の Ir 回収率は99.9%以上であった。表２に溶液中の金属イオンの還元反応の標準電極電位[2)]を示す。添加した金属では Fe、Zn の順に酸化還元電位が小さいため、Zn を添加した場合の方が Ir 回収率が高くなったと考えられる。一方で、Al は最も標準電極電位が小さいため Ir 回収率が高くなると思われたが、添加した Al 粉末は時間とともに自然酸化被膜を形成していたため Ir 回収率が低下したと考えられる。

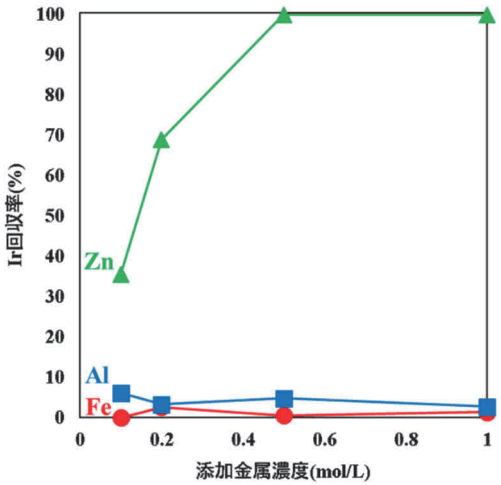


**図１　水溶媒からの Ir の回収における添加金属の影響**

**表２　金属イオンの標準電極電位**

| 金属 | 反応 | $E_0$ |
|---|---|---|
| Al | $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | -1.676 |
| Zn | $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | -0.7626 |
| Fe | $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | -0.44 |
| Ir | $Ir^{3+} + 3e^- = Ir$ | 1.156 |

溶液の初期 pH に対する水溶媒からの Ir 回収率の変化を図２に示す。溶液の pH によらず Fe、Al を添加した場合は Ir の回収率は 20%以下であった。Zn を添加した場合は溶液の pH が低いほど Ir 回収率が高くなる傾向であった。pH が低い場合は溶液の酸化還元電位が下がることで還元析出性

が向上したため Ir 回収率が向上したと考えられる。

亜鉛粉によるセメンテーションで得られたろ物表面の元素マッピング結果を図３に示す。亜鉛粉の表面に Ir が還元析出していることが確認された。

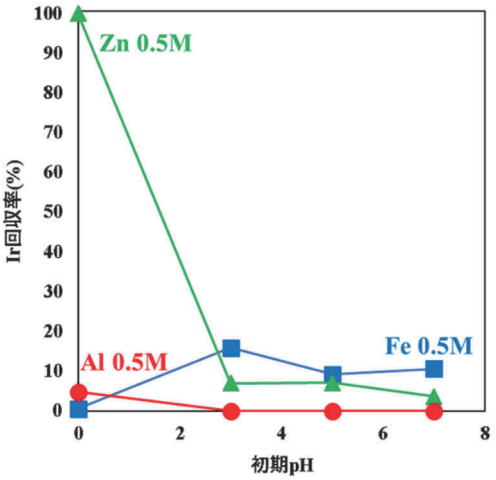


**図２　水溶媒からの Ir の回収における溶液 pH の影響**

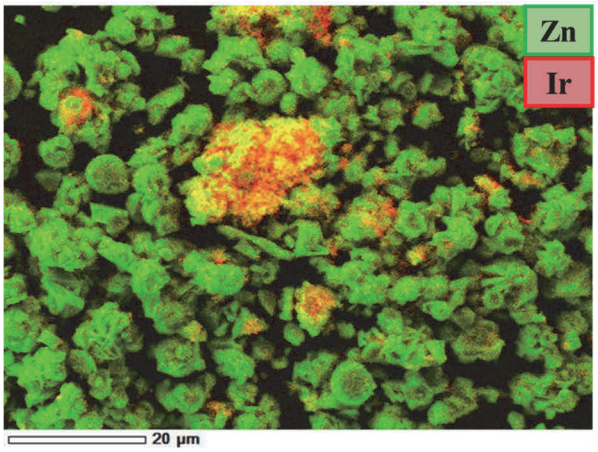


**図３　ろ物表面の元素分析結果**

### ３．２　有機溶媒からのイリジウムの回収

水溶媒からのイリジウムの回収実験で 99%以上の回収率を示した条件で有機溶媒を含む実廃水への適用を検討した。溶液の初期 pH に対する有機溶媒からの Ir 回収率の変化を図４に示す。水溶媒と同様に pH が低いほど Ir 回収率が高くなる傾向であったが、回収率は約 40%であり水溶媒よりも低下した。そこで、他の回収方法との併用について検討した。活性炭処理及びセメンテーションの単独処理と各処理をした併用した結果を図５に示す。活性炭処理は溶液に粉状活性炭を濃度 5g/L となるように調製し 30 分間撹拌した。活性炭処理やセメンテーションの単独処理では回収率が 50%以下であったが、セメンテーション後に活性炭処理を組み合わせることで回収率は約 70%まで向上した。水溶媒よりも極性の低い有機溶媒は活性炭表面との親和性が高く、細孔内部へ十分に吸着したことにより回収率が向上したと考えられる。

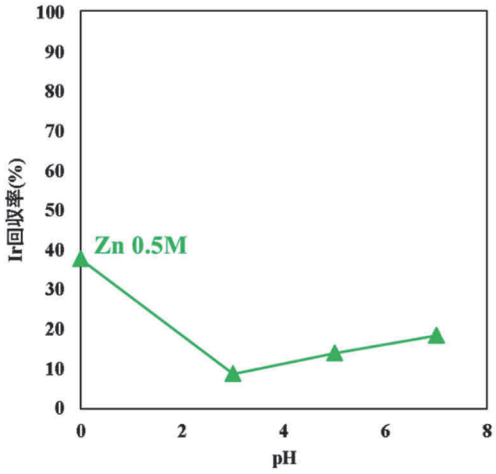


**図４　有機溶媒からの Ir の回収における溶液 pH の影響**

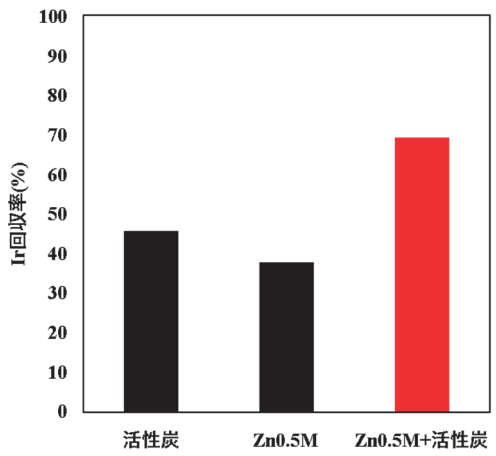


**図５　有機溶媒からの Ir の回収における溶液 pH の影響**

## ４　まとめ

有機溶媒溶液中の Ir の回収プロセスについて検討した結果、以下の知見が得られた。

１）有機溶媒非含有溶液へのセメンテーションは、亜鉛粉により可能であり、亜鉛濃度 0.5mol/L 以上となるように添加したときの回収率は 99.9%以上であった。また、亜鉛粉を添加してから 5 分程度の比較的短時間で回収が可能であった。溶液の初期 pH が 0 のとき回収率が最も高く、pH が高くなるほど回収率は低下する傾向にあった。

２）有機溶媒を含む実廃液を対象とした場合は、Ir の回収率は約 40%であったが、亜鉛粉によるセメンテーションに活性炭処理を組み合わせることで回収率は約 70%まで向上した。

**（参考文献）**

１）奥田晃彦，塩田重雄：表面技術，vol.53,p647-651（2002）

２）A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan: Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, Inc.,（1985）