

〈一般研究課題〉 貴金属イオンの分離・回収を目的とした機能性
ポリマー／ナノファイバーコンポジット膜の創製
助成研究者 東海国立大学機構 名古屋大学 向井 康人



貴金属イオンの分離・回収を目的とした機能性
ポリマー／ナノファイバーコンポジット膜の創製
向井 康人
(名古屋大学)

Fabrication of functional polymer/nanofiber composite
membrane for separation and recovery of precious metal ions

Yasuhito Mukai
(Nagoya University)

Abstract :

The purpose of this research was to develop a functional composite membrane that could separate and recover precious metal ions, but it was discovered that the nylon 6 nanofiber membrane itself has a specific adsorption capacity for gold ions. Therefore, the research plan was changed to the separation and recovery of “gold ions” using a “nylon 6 nanofiber membrane”, and the effects of various operating conditions on the adsorption and desorption of gold ions onto nylon 6 nanofiber membrane were investigated. As a result, the nylon 6 nanofiber membrane could adsorb only gold ions selectively from a multi-component solution containing different metal ions. The adsorption mechanism was found to be described by the pseudo-second-order reaction model and the Langmuir adsorption model. The lower the solution temperature was, the larger the adsorption amount was. The gold ions on the membrane after adsorption could be desorbed by adjusting the solution pH. The nanofiber membrane could be reused repeatedly by cycling between adsorption and desorption.

1. はじめに

1.1 研究背景および目的

近年、無機廃液からの有価金属のリサイクル、都市鉱山からの貴金属やレアメタルの回収など、

液中に溶存する金属イオンの回収の必要性が高まっている。金属イオンの分離・回収には、イオン交換樹脂やキレート樹脂、ゼオライトや活性炭などが一般によく用いられているが、粉粒体状の分離媒体を液中に混合して処理する場合には、後段で固液分離操作が必要になるためプロセスが煩雑になり、カラムに充填して処理する場合には、装置が大型化するため設備コストや維持管理コストがかかるなどの問題がある。分離の確実性や分離したイオンの回収のしやすさから、逆浸透膜も有力な分離媒体の一つであるが、かなりの高圧を必要とするため運転コストの面で問題がある。

そこで本研究では、ハンドリングの容易性と省スペース化の両面で優位性のあるフィルター型のイオン吸着材を想定し、単位質量あたりの吸着容量をできる限り大きくするという観点から、ナノファイバー膜に着目することとした。すなわち、イオン吸着機能をもつ材料をナノファイバー化して成形するか、もしくはナノファイバー膜の繊維表面にイオン吸着機能を付与することにより、フィルター型イオン吸着材を試作する。フィルター型ということで逆浸透膜と同様に試料液を加圧透過させることで処理するが、ナノファイバー膜を用いた透過操作では所要圧力が逆浸透膜の1/100以下で済むため、エネルギー的にも大きな優位性がある。

1.2 研究の初期検討および計画の見直し

ナノファイバーの製造にはエレクトロスピニング法(電界紡糸法)を適用した。貴金属イオンを特異吸着する機能性ポリマー材料と超比表面積をもつナノファイバー材料とのコンポジットを試作するために、次の3つの方法を計画した。

- (1) ナノファイバーの原料高分子と貴金属イオン吸着ポリマーとを溶融・混練して原料溶液を調製し、エレクトロスピニングによってコンポジット膜を形成させる。
- (2) ナノファイバーの原料高分子と貴金属イオン吸着ポリマーとを反応させて共重合体を合成し、これを原料に用いてエレクトロスピニングによりコンポジット膜を形成させる。
- (3) あらかじめエレクトロスピニングによってナノファイバー膜を製造し、その繊維表面に貴金属イオン吸着ポリマーを化学結合させて担持することによりコンポジット膜を作製する。

初めに、吸着機能化の基材となるナノファイバーを製造するための高分子原料の選定を行った。都市鉱山における電子部材の溶解液を想定して強酸溶液下で実験を行うため、原料の候補となるナイロン6、不溶化ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリルニトリル(PAN)製のナノファイバー膜をエレクトロスピニング法で製造し、これらを塩酸に浸して耐酸性を調べた。浸漬前後で重量変化を測定して酸への溶解率を求めた結果、ナイロン6は9.1%、不溶化PVAは21.8%、PANは5.0%であった。不溶化PVAは溶解率が高かったことから原料として不適であると判断した。次に、ナイロン6、PANナノファイバー膜を用いて、塩酸酸性下で貴金属イオンの吸着実験を行った。その結果、試料に金イオンを使用した場合について、PAN膜の吸着量は1.09 mg/gであるのに対し、ナイロン6膜は119 mg/gと約100倍の値となり、ナイロン6膜の金イオン吸着性能が圧倒的に高いことがわかった。機能化前のベース吸着量を測定するための実験であったが、ナイロン6膜自体に金イオン吸着能があるのは想定外の発見であった。

以上より、ナイロン6をナノファイバー膜の原料にすることに決定し、機能性ポリマーとのコンポジットを試作するのではなく、ナイロン6ナノファイバー膜自体を吸着材にすることに計画を変更することとした。また、3.1で詳述するが、吸着対象の候補となる貴金属イオンのうち、金イオ

ンのみがナイロン6ナノファイバー膜とアフィニティをもつため、吸着のターゲットを金イオンに絞ることとした。

2. 試料および実験装置

2.1 試料

吸着対象となる金属イオンとして、いずれも富士フイルム和光純薬株式会社製の金(Au)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、タングステン(W)、タンタル(Ta)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、ネオジム(Nd)の各標準液および多元素混合標準液R-Ⅲ(Dy, Er, Ho, Lu, Tm, Yb)を用いた。これを純水で希釈して濃度を調整するとともに、塩酸を添加してpHを酸性に調整した。

吸着材のナイロン6ナノファイバー膜として、主に東レ株式会社製の海島型ナノファイバー膜を使用した。また、一部の実験では、エレクトロスピンニング法でナイロン6ナノファイバー膜を自作した。後者ではナイロン6ペレットを原料に用い、これをギ酸で溶解してナイロン6溶液を調製し、エレクトロスピンニング装置に供給した。

2.2 実験および分析装置

ナノファイバー膜を製造するために、株式会社メック製のエレクトロスピンニング装置SNAN-10を使用し、製造したナノファイバー膜を観察するために、日本電子株式会社製の走査型電子顕微鏡JSM-7500Fを使用した。吸着実験を実施するために、アズワン株式会社製の恒温振盪器MSI-60を使用した。多成分系金属イオン溶液の濃度測定のために、セイコーインスツル株式会社製のICP発光分光分析装置SPS7800を、金イオン単成分系溶液の濃度測定のために、株式会社島津製作所製の紫外可視分光光度計UV-1800をそれぞれ使用した。

2.3 解析方法

ナノファイバー膜の単位質量当たりの各金属イオン吸着量 q_{metal} [mg/g]は、吸着後の各金属イオン濃度をICP発光分光分析装置または紫外可視分光光度計で測定し、物質収支に基づき式(1)より算出した。

$$q_{\text{metal}} = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} = \frac{M_{\text{metal(ad)}}}{W} \quad (1)$$

ここで、 C_0 、 C_t [mg/L]はそれぞれ各金属イオンの初期濃度とサンプル測定時間 t [h]における濃度、 V [L]は吸着材を浸漬させている溶液の体積、 W [g]は吸着材の質量、 $M_{\text{metal(ad)}}$ [mg]は吸着した各金属の質量を表す。

また、吸着した金イオンを脱着液中で脱着させた後の溶液の金イオン濃度を紫外可視分光光度計で測定し、金イオンの脱着率 D [-]を物質収支に基づき式(2)より算出した。

$$D = \frac{C_t V}{M_{\text{Au(ad)}}} = \frac{M_{\text{Au(de)}}}{M_{\text{Au(ad)}}} \quad (2)$$

ここで、 $M_{\text{Au(de)}}$ [mg]は脱着した金イオンの質量を表す。

3. 実験結果および考察

3.1 多成分系における吸着実験結果

恒温振盪器で温度条件を303 K、振盪速度を120 rpmの一定に保ち、下記(1)~(3)の回分吸着実験を行った。60 mLスクリー瓶内に各金属イオンの初期濃度とpHを調整した模擬溶液 30 mLを入れ、既定の大きさにカットしたナノファイバー膜を投入した。また、それぞれの実験後にはナノファイバー膜を純水で3度洗浄した。

(1) 多成分系において吸着平衡に達するまでの時間を測定するために、ベースメタルとして用いられるAu、Cu、Zn、Feの各イオンを含む多成分系模擬溶液を用いて吸着実験を行った。各イオン濃度100 mg/L、pH 0に調整した模擬溶液中で24時間吸着実験を行った。

(2) レアメタル多成分系における選択性を調べるために、Au、Pt、Pd、Ni、Co、W、Ta、Sb、Biの各イオンを含む多成分系模擬溶液を用いて吸着実験を行った。各イオン濃度50 mg/L、pH 0に調整した模擬溶液中で6時間吸着実験を行った。

(3) レアアース多成分系における選択性を調べるために、Au、Nd、Dy、Er、Ho、Lu、Tm、Ybの各イオンを含む多成分系模擬溶液を用いて吸着実験を行った。各イオン濃度50 mg/L、pH 0に調整した模擬溶液中で6時間吸着実験を行った。

ベースメタルとして用いられる金属のイオンを混合させた系での吸着平衡測定結果を図1に示す。金イオンの吸着量は最初の1時間で急激に上昇し、約6時間で平衡に達した。一方、他の金属イオンの吸着量はほとんど変化しなかった。このことから、ナイロン6ナノファイバー膜は主に金イオンの選択的な吸着能があると考えられる。

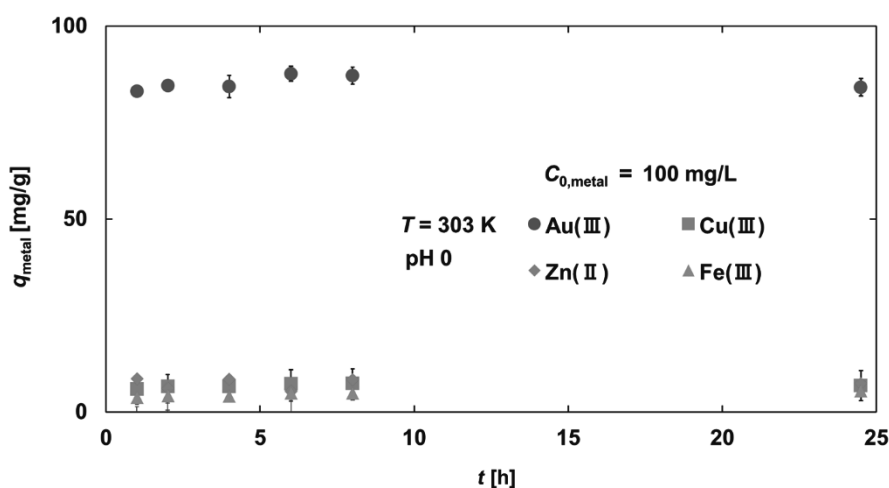


図1 多成分混合系における吸着平衡測定

他の金属イオンに対するアフィニティの有無を調べるために、レアメタル混合系、レアアース混合系で吸着実験を行い、これらの実験結果をそれぞれ図2(a)、図2(b)に示す。各金属イオンの2本並んだ棒グラフのうち、左側の棒グラフが実験前、右側の棒グラフが実験後の各金属イオン濃度を示している。吸着前後において金イオンの濃度が他の貴金属イオンに比べ、大きく減少していることがわかる。以上の結果から、ナイロン6ナノファイバー膜は、金イオンに対して特異的なアフィニティをもち、金イオンの分離・回収に有効活用できる可能性があることがわかった。

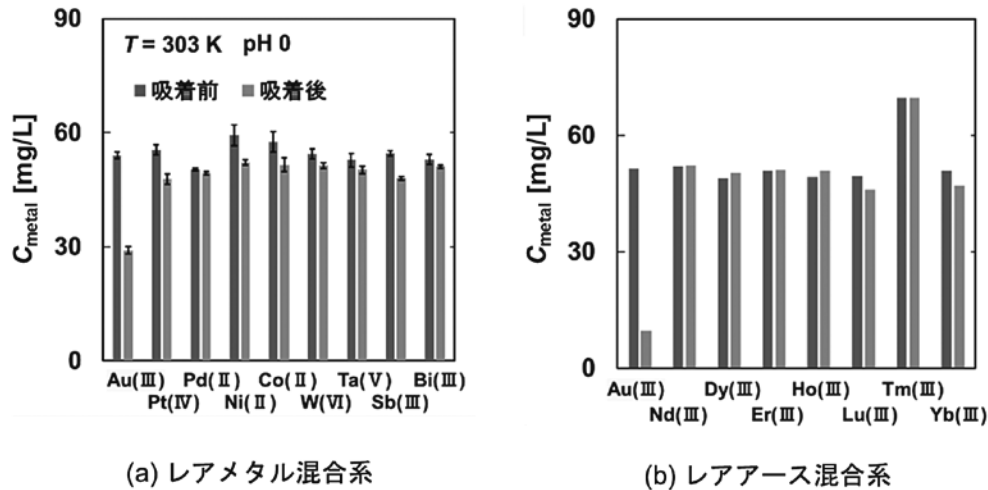


図2 吸着実験前後の各金属イオンの濃度変化

3.2 単成分系における吸着実験結果

恒温振盪器で温度条件を一定に保ち、振盪速度120 rpmで下記(1)~(4)の回分吸着実験を行った。60 mLスクリー瓶内に初期濃度とpHを調整した金イオン単成分系模擬溶液を50 mL入れ、ナノファイバー膜を0.025 gを目安に投入した。また、それぞれの実験後にはナノファイバー膜を純水で3度洗浄した。

- (1) 単成分系において吸着平衡に達するまでの時間を測定するために、初期濃度100 mg/L、pH 0の金イオン単成分系模擬溶液を用いて、303 Kの一定温度で24時間吸着実験を行った。また、ここで得られた結果をもとに動的モデルの推定も行った。
- (2) 吸着等温線の作成のために、初期濃度100~1000 mg/L、pH 0の金イオン単成分系模擬溶液を用いて、温度303、313、323 Kで6時間吸着実験を行った。
- (3) 熱力学的解析を行うために、初期濃度800 mg/L、pH 0の金イオン単成分系模擬溶液を用いて、温度303、313、323、333 Kで6時間吸着実験を行った。
- (4) 溶液のpHによる吸着量への影響を調べるために、初期濃度100 mg/LでpHを0、1、2に調整した金イオン単成分系模擬溶液を用いて、303 Kの一定温度で6時間吸着実験を行った。

図3に金イオン単成分系における吸着平衡測定結果を示す。図1で見られた傾向と同様に、約6時間で吸着平衡に達したと判断することができる。さらに、吸着初期の急激な吸着量の増加から吸着平衡に至るまでの動的挙動をもとに、この吸着の動的モデルを検討した。式(3)で表される擬一次(pseudo-first-order, PFO)反応モデルと、式(4)で表される擬二次(pseudo-second-order, PSO)反応モデルでの比較を行った。

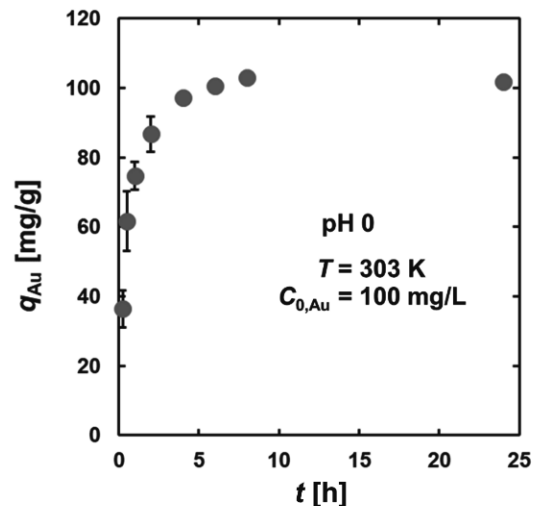


図3 金イオン単成分系における吸着平衡測定

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln(q_e) \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

ここで、 q_e 、 q_t [mg/g]はそれぞれ吸着平衡に達したときの吸着量と時間 t [h]における吸着量、 k_1 [1/h]、 k_2 [g/(h·mg)]はそれぞれPFO、PSOにおける速度定数を表す。PFOとPSOによる解析の結果をそれぞれ図4(a)、図4(b)に示し、解析結果の比較を表1に示す。解析結果の比較から、この吸着は擬二次反応モデルでよく表されることがわかった。

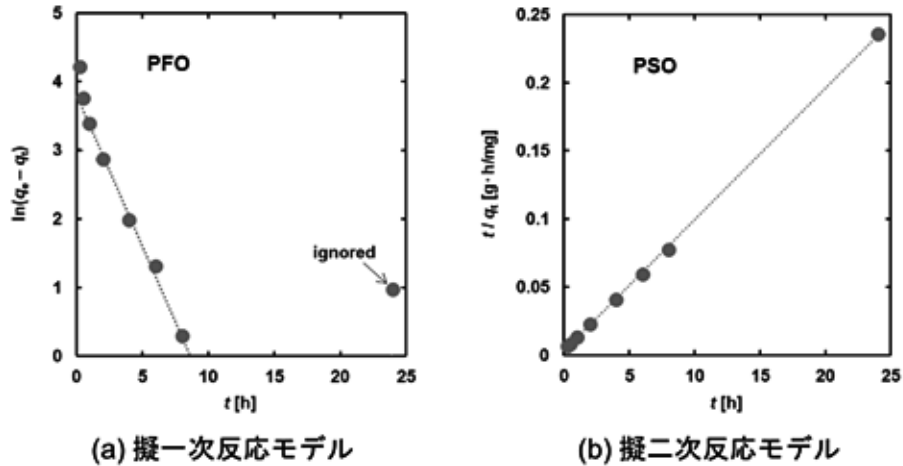


図4 吸着の動的モデル

表1 擬一次反応モデルと擬二次反応モデルの比較

Experimental	pseudo-first-order model			pseudo-second-order-model		
	q_e mg/g	k_1 1/h	R^2 -	q_e mg/g	k_2 g/mg·h	R^2 -
101.8	54.7	0.4677	0.9817	103.6	0.0311	0.9997

次に、303 Kでの吸着実験結果をもとに、この吸着の吸着平衡モデルを検討した。具体的には、式(5)で表されるLangmuirモデルと式(6)で表されるFreundlichモデルの比較を行った。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max}} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

ここで、 C_e [mg/L]は平衡吸着量 q_e に達したときの濃度、 q_{\max} [mg/g]は飽和吸着量、 b [L/mg]は吸着平衡定数を示し、 n 、 K_F [-]はFreundlich係数である。LangmuirモデルとFreundlichモデルによる解析の結果をそれぞれ図5(a)、図5(b)に示し、解析結果の比較を表2に示す。解析結果の比較から、この吸着はFreundlichモデルに比べてLangmuirモデルでよく表され、単分子層吸着であることが示唆された。また、Langmuirモデルより、このナノファイバー膜の飽和吸着量は196.7 mg/gとわかった。

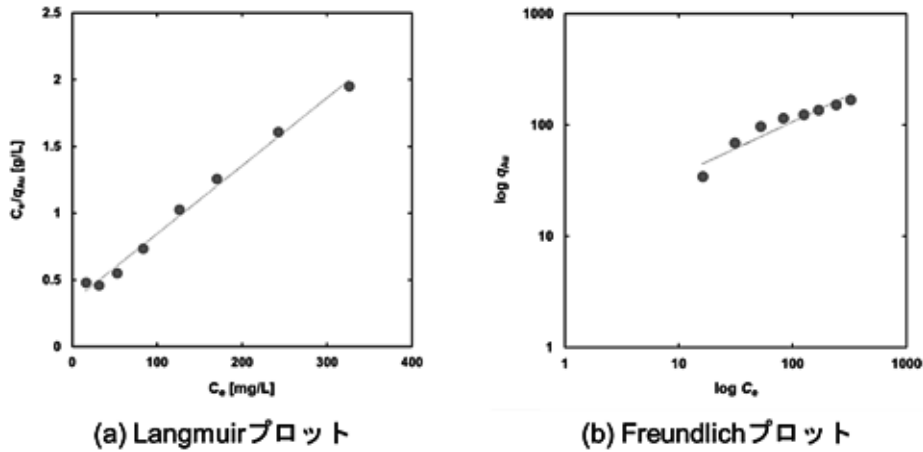


図5 吸着平衡モデル

表2 吸着等温線の比較

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
q_{\max}	b	R^2	K_F	n	R^2
mg/g	L/mg	-	-	-	-
196.7	0.01501	0.9922	11.82	2.089	0.9090

溶液温度の影響を調べるために、温度条件303、313、323 Kでの吸着等温線を作成して図6で比較した。この結果から、溶液温度が低いほどより効果的に吸着が行えることが示唆された。

以下の式(7)、(8)、(9)に基づき熱力学的パラメーターの検討を行った。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT\ln K_d \quad (8)$$

より、

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \left(\because K_d = \frac{q_e}{C_e}\right) \quad (9)$$

ここで、 ΔG 、 ΔH 、 ΔS はそれぞれギブス自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーを表す。 R は気体定数を表し、 $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ で計算する。 $K_d [\text{L/mg}]$ は分配係数を表し、 q_e/C_e で計算する。温度条件303、313、323、333 Kでの平衡吸着量を図7(a)に示すとともに、熱力学的パラメーターの計算結果を図7(b)と表3に示した。溶液温度が低いほど吸着量が大きくなるのが図7(a)からも理解できる。表3に示される結果 $\Delta G > 0$ 、 $\Delta H < 0$ は、一般に報告されている金イオン吸着の結果とは逆の結果である。吸着の機構が一般に報告されている、プロトン化したアミド基とアニオンで存在する金イオンとの静電的な相互作用だけでなく、他の因

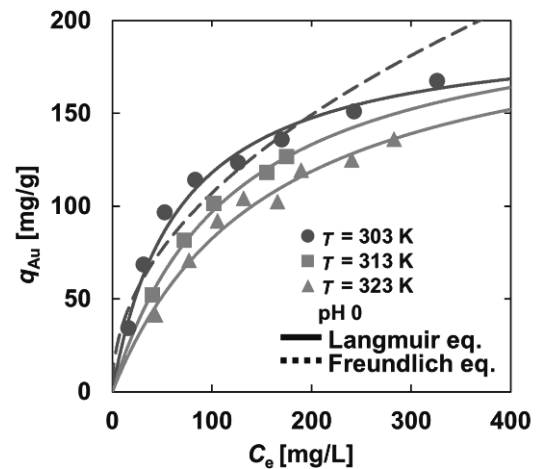


図6 各温度条件の吸着等温線

子があるためと考えられる。詳細を明らかにするためには、今後さらに広範な実験を行い、検討を継続する必要がある。

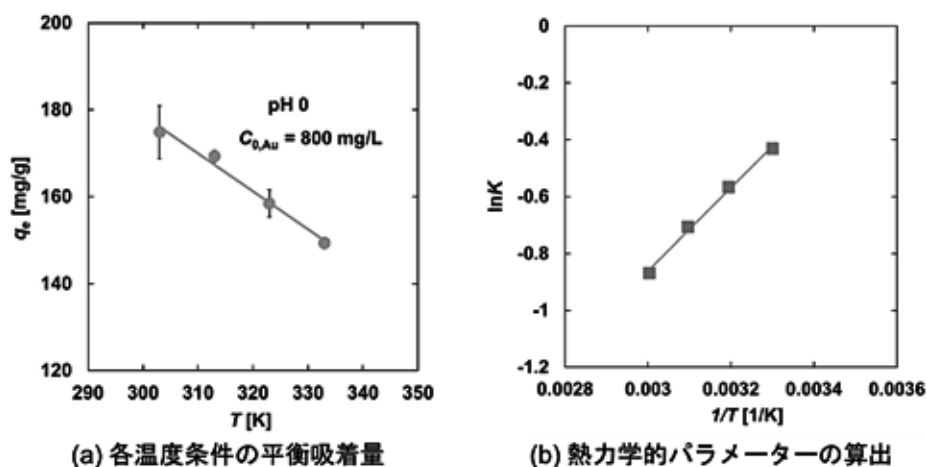


図7 熱力学的見地からの検討

表3 熱力学的パラメーター

ΔH kJ/mol	ΔS J/K·mol	ΔG kJ/mol			
		303	313	323	333
-12.15	-43.61	1.09	1.48	1.90	2.40

模擬溶液のpHを調整した実験の結果を図8に示す。前述の通り、この吸着因子の一つとして静電的な相互作用が挙げられる。すなわち、溶液pHの増加に伴うプロトン化したアミド基の減少の影響で吸着量が減少することが予想され、実際に図8の傾向と一致した。以上より、本研究における吸着因子の一つとして、一般に報告されている静電的な相互作用の寄与が明らかとなった。繰り返しになるが、他の因子の可能性については、今後さらに検討を継続していきたい。

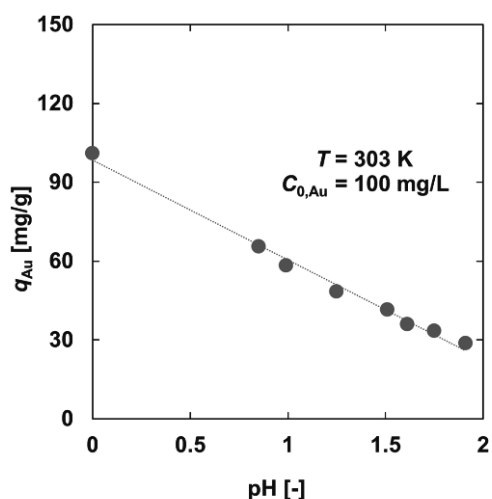


図8 pHによる吸着量への影響

3.3 単成分系における脱着実験結果

温度303 K、振盪速度120 rpmでの金イオン吸着実験の後、pHを0、1、2に調整した脱着液を準備し、60 mLスクリュウ瓶内の各脱着液30 mL中に吸着実験後のナノファイバー膜を投入し、24時間金イオンの脱着実験を行った。脱着率Dの経時変化を図9に示す。脱着における最適条件は吸着における最適条件と異なることがわかる。また、この実験結果は前述の静電的な相互作用の考察と一致している。吸着と同じく24時間の実験を行ったが、この時間範囲では平衡値に達せず、緩や

かな増加を続けた。脱着に有利な溶液条件 (pH 2) であっても、50 %の脱着率を達成するのに約18時間かかるため、ナノファイバー膜の再利用を考える場合にはより短時間で行える脱着方法を探索する必要がある。可能性の一つとして還元反応を応用したプロセスの適用が有効であると考え、現在検討中である。

3.4 吸着・脱着サイクル実験結果

金イオンの吸着実験と脱着実験を連続で繰り返し行う実験を計5サイクル行った。初期濃度500 mg/Lの金イオン溶液30 mL中にナノファイバー膜0.04 gを投入し、温度303 K、振盪速度120 rpmで吸着実験を6時間行った後、pH 2の脱着液で脱着実験を18時間行い、これを1サイクルとした。サイクル実験の結果を図10に示す。サイクル数の増加に伴い、わずかな吸着量の減少が起こっているものの、5サイクル目の吸着量が1サイクル目の約85%であることから、このナノファイバー膜は少なくとも5回の再利用が可能であることが明らかとなった。

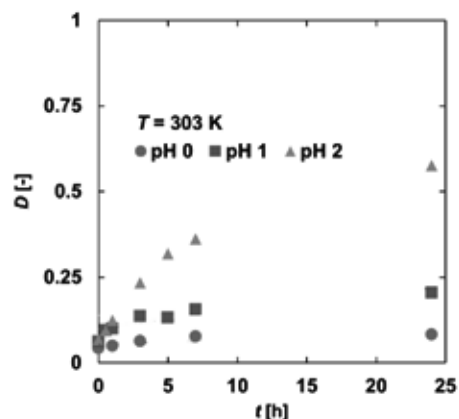


図9 pHによる脱着率への影響

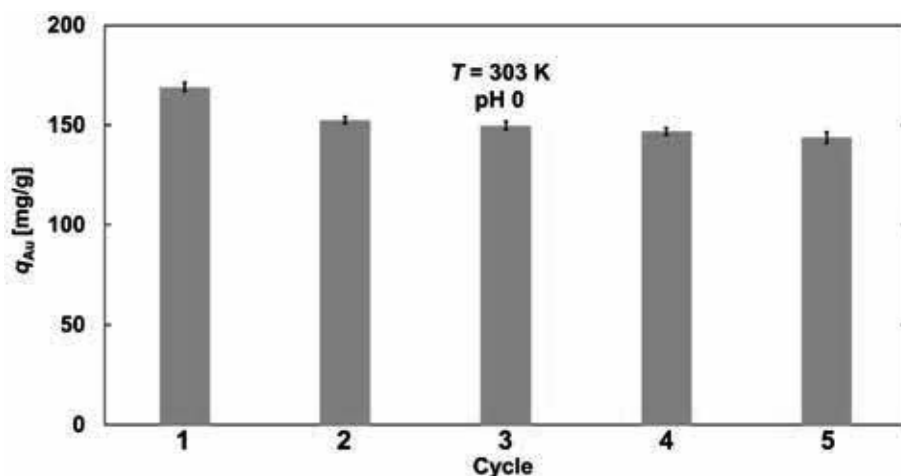
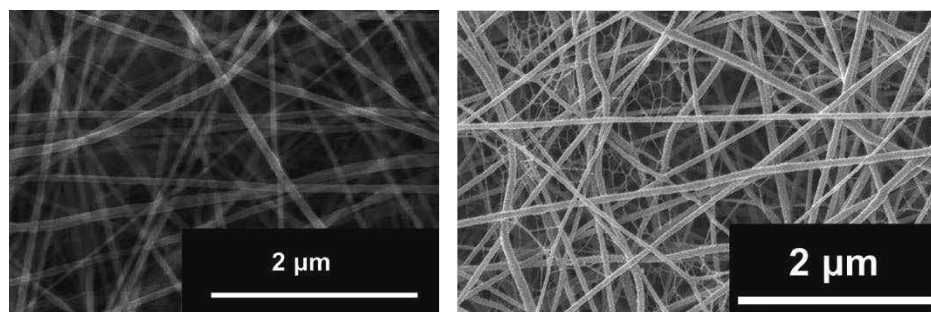


図10 吸着・脱着サイクル実験結果

3.5 ナノファイバー膜の構造変化の検討

吸着性能のさらなる向上を目指して、エレクトロスピンニング法によりナノファイバー膜の比表面積を増加させる方法を検討した。その方法の一つがspider-net構造の付与である。エレクトロスピンニングにおいて原料のナイロン6溶液にNaClを添加することで、生成するナノファイバーの層の中にspider-net構造を作ることができる。図11(a)に通常のエレクトロスピンニングナノファイバー膜、図11(b)にNaClを添加したときのエレクトロスピンニングナノファイバー膜の電子顕微鏡写真を示す。両者を見比べると、図11(b)の膜中に極細繊維からなるspider-net構造が形成されていることがわかる。多数の極細繊維が生成したことにより、比表面積が顕著に増加したのは明らかであり、吸着性能の顕著な向上が期待できる。しかしながら、吸着実験の結果、金イオン吸着量の増加には結びつ

かなかった。写真から想像できるように、spider-net構造は非常に繊細で脆弱なため、強酸酸性下で溶解したか振盪流によって崩壊した可能性が考えられる。spider-netに金イオンを吸着させるには、耐酸性や強度の改善が必要であると考えられ、今後の課題である。



(a) 通常のナノファイバー膜

(b) spider-netナノファイバー膜

図11 spider-net構造の形成

4. おわりに

本研究では、貴金属イオンとして主に金イオンにターゲットを絞り、吸着材としてコンポジットを作製しなくともナイロン6ナノファイバー膜自体に金イオン吸着能があることを発見し、ナイロン6ナノファイバー膜への金イオンの吸着と脱着に及ぼす種々の操作条件の影響を検討した。その結果、ナイロン6ナノファイバー膜は多数の金属イオンを含む多成分系溶液から金イオンのみを選択的に吸着することができること、吸着機構は擬二次反応モデルおよびLangmuirモデルで記述されること、溶液温度が低いほど吸着量が大きくなること、溶液pHの調整により吸着後の膜から金イオンを脱着することが可能であること、吸着と脱着のサイクル操作によりナノファイバー膜を繰り返し再利用することが可能であることなどを明らかにした。また、各実験結果の考察を通して、今後さらなる検討が必要な項目がいくつか浮き彫りになった。これらを解決するため、現在さらなる機構解明および高性能化に向けた検討を継続して行っているところである。