

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6151691号
(P6151691)

(45) 発行日 平成29年6月21日(2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日(2017.6.2)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 2 B 11/00 (2006.01)	C 2 2 B 11/00 1 0 1
C 2 2 B 3/24 (2006.01)	C 2 2 B 3/24
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00 G
B 0 1 J 20/20 (2006.01)	B 0 1 J 20/20 B
B 0 1 J 20/28 (2006.01)	B 0 1 J 20/28 Z

請求項の数 7 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-521519 (P2014-521519)
 (86) (22) 出願日 平成25年6月21日(2013.6.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/067033
 (87) 国際公開番号 W02013/191269
 (87) 国際公開日 平成25年12月27日(2013.12.27)
 審査請求日 平成27年2月2日(2015.2.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-141349 (P2012-141349)
 (32) 優先日 平成24年6月22日(2012.6.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (73) 特許権者 509352945
 田中貴金属工業株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
 (74) 代理人 100090686
 弁理士 鎌田 充生
 (74) 代理人 100142594
 弁理士 阪中 浩
 (72) 発明者 花本 哲也
 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属吸着用活性炭並びに貴金属吸着フィルター及び貴金属回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

貴金属を含有する水溶液から貴金属を吸着するための活性炭であって、10mmol/Lの四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位と0.01mmol/Lの四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位との差(絶対値)が18mV以下であり、かつ細孔半径1nm以下の細孔容積が150~500mm³/gである貴金属吸着用活性炭。

【請求項2】

糖液脱色性能が30%以上である請求項1記載の貴金属吸着用活性炭。

【請求項3】

貴金属を含有する水溶液がメッキ廃液である請求項1又は2記載の貴金属吸着用活性炭。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の貴金属吸着用活性炭を20質量%以上含む貴金属吸着フィルター。

【請求項5】

通液フィルターであり、かつ活性炭の糖液脱色性能が30%以上である請求項4記載の貴金属吸着フィルター。

【請求項6】

請求項1~3のいずれかに記載の貴金属吸着用活性炭を用いて、貴金属を含有する水溶液から貴金属を回収する方法。

【請求項 7】

請求項 4 又は 5 記載の貴金属吸着フィルターを用いて、貴金属を含有する水溶液から貴金属を回収する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、貴金属を含有する水溶液から貴金属を吸着するための活性炭並びにこの活性炭を用いた貴金属吸着フィルター及び貴金属回収方法に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属は、宝飾品だけでなく、電気的及び化学的特性を用いてプリント基板をはじめとする電子機器などの工業用需要、あるいは歯科用材料、医療用材料、各種触媒等にも幅広く利用されている。特に近年は、海外市場の拡大及び経済不安による投機目的を背景に、価格が高騰しており、生産コスト削減を目的に貴金属使用量の削減や、貴金属リサイクルによる再資源化が急務となっている。

【0003】

貴金属を低濃度で含有する廃液からの貴金属回収において、イオン交換樹脂や活性炭を利用する方法が知られているが、酸濃度やアルカリ濃度並びに塩濃度や不純物濃度が高い等の一部の液種に対しては、貴金属吸収能が低く、工業的に満足するものではなかった。その他、特殊な官能基を付加し、選択的に貴金属を吸着する樹脂を利用する方法が知られているが、低濃度の貴金属イオンを吸着しにくいばかりか、製造コストが高いため、吸着と溶離を繰り返して使用する必要があった。また、繰り返しの使用による吸着率、溶離率及び純度の低下を十分に抑制することも困難であり、最終的に溶離されなかった貴金属を回収する際に燃焼させたとき、有害成分が環境に放出される問題がある。さらに、この方法は、回収コストも高く、工業的に満足するものとはいえなかった。

【0004】

また、貴金属を回収するため活性炭を利用する方法も知られている。例えば、特開 2009 - 24200 号公報（特許文献 1）には、シアンイオンを含む水溶液の剥離液で廃電子部品の金属部を溶解し、前記溶液に次亜塩素酸ソーダを添加して酸化還元電位を +350 mV（銀/塩化銀電極）以上に維持しつつ、更に鉍酸を加えて pH を 6 ~ 8 とした後、活性炭を投入攪拌して貴金属を活性炭に吸着させ、濾別した活性炭から貴金属を回収する貴金属の分離回収方法が提案されている。

【0005】

しかし、この方法では、煩雑な工程を必要とする上に、溶液中の貴金属濃度はバッチ毎に異なるため、効率的に貴金属を回収するためには、貴金属を吸着するために必要な活性炭の量を予めスポットテストで求める必要があり、生産性が低く、工業的に不利であった。

【0006】

特開 2001 - 303148 号公報（特許文献 2）には、無電解めっき工程におけるパラジウム触媒付与後の洗浄排水に凝集剤を添加し、パラジウム含有スラリーを沈降させた後、沈降させたパラジウム含有スラリーを鉍酸に溶解し、その溶解液を活性炭に還元剤を担持させた捕捉材のカラムを通してパラジウム金属を吸着させ、パラジウム含有排水を処理する方法が提案されている。この文献には、前記還元剤として、ハイドロキノン誘導体が有効であると記載されている。

【0007】

しかし、この方法では比較的簡便に貴金属を回収できるものの、還元剤としてハイドロキノン誘導体を利用しており、コストがかかるだけでなく、ハイドロキノン誘導体の吸着によって活性炭の細孔が閉塞されるため、貴金属の吸着量も十分ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0008】

【特許文献1】特開2009-24200号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2001-303148号公報（特許請求の範囲、段落[0007]）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、貴金属含有液（特に貴金属を含有する希薄水溶液）から、煩雑な工程を経ることなく、高い生産性で貴金属を効率良く吸着（又は回収）できる貴金属吸着用活性炭並びにこの活性炭を用いた貴金属吸着フィルター及び貴金属回収方法を提供することにある。

10

【0010】

本発明の他の目的は、取り扱い性に優れ、貴金属含有液から貴金属単体の状態で貴金属を回収できる貴金属吸着用活性炭並びにこの活性炭を用いた貴金属吸着フィルター及び貴金属回収方法を提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的は、吸着速度が速く、通液フィルターであっても、貴金属含有液から貴金属を効率よく吸着できる貴金属吸着用活性炭並びにこの活性炭を用いた貴金属吸着フィルター及び貴金属回収方法を提供することにある。

【0012】

本発明の別の目的は、低濃度のメッキ洗浄廃液中に含まれるパラジウムを効率良く吸着できる貴金属吸着用活性炭並びにこの活性炭を用いた貴金属吸着フィルター及び貴金属回収方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、活性炭の貴金属吸着能を向上させるために、活性炭の細孔構造に加えて、表面の化学構造に着目して研究を開始した。表面の化学構造に関しては、表面の官能基の存在に着目して検討を進めたが、活性炭表面の官能基量の測定は、滴定で行うため、灰分の影響や洗浄による酸の残留の影響など、様々な外乱要因によって、官能基の定性及び定量化は困難であり、貴金属吸着との相関関係を見出すまでには至らなかった。また、活性炭の表面の官能基は酸素を含むことから、XPSスペクトルのO1sの波形分離解析し、酸素原子%を算出したが、貴金属吸着との相関関係を見出すまでには至らなかった。そこで、本発明者らは、官能基による表面の電荷状態に着目し、弱アルカリ水溶液である四ホウ酸ナトリウム水溶液中でのゼータ（ ζ ）電位を指標として用いると、貴金属の吸着との間で相関関係があることを見出した。具体的には、四ホウ酸ナトリウムの濃度が10 mmol/Lのゼータ電位と0.01 mmol/Lのゼータ電位との差が少ない活性炭が優れた貴金属吸着能を示すことを見出した。

30

【0014】

この電位差が少ない活性炭が優れた吸着能を示す理由は定かではないが、次のように推定できる。すなわち、活性炭の表面で、解離可能な官能基が多く存在すると、貴金属イオンを静電的に吸着する能力が高まり、還元能力が阻害される。これに対して、前記ゼータ電位差を有する活性炭の表面は、四ホウ酸ナトリウム水溶液中で解離して電荷を帯びる官能基が少ないため、静電的に吸着せず、貴金属は還元状態で吸着されると推定できる。さらに、水溶液中で解離し電荷を帯びる官能基が少ないため、凝集し易くなり、還元された貴金属微粒子が活性炭表面で凝集することにより、高い貴金属吸着性能が発現していると推定できる。このことは、吸着表面で金属が膜状に付着していることから理解できる。

40

【0015】

さらに、本発明者らは、細孔構造に関しても、1 nm以下の細孔の容積による影響が大きいことを突き止め、その範囲を調整することにより、前記ゼータ電位差に基づく特定の表面化学構造との組み合わせにより、活性炭の吸着能が向上できることを見出した。

50

【0016】

すなわち、本発明の貴金属吸着用活性炭は、貴金属を含有する水溶液から貴金属を吸着するための活性炭であって、 10 mmol/L の四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位と 0.01 mmol/L の四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位との差（絶対値）が 18 mV 以下であり、かつ細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $150\sim 500\text{ mm}^3/\text{g}$ である。本発明の活性炭は、糖液脱色性能が 30% 以上であってよい。前記貴金属を含有する水溶液はメッキ廃液であってよい。

【0017】

本発明には、前記貴金属吸着用活性炭を 20% 以上含む貴金属吸着フィルターも含まれる。本発明のフィルターは、通液フィルターであり、かつ活性炭の糖液脱色性能が 30% 以上であってよい。

10

【0018】

さらに、本発明には、前記貴金属吸着用活性炭又は貴金属吸着フィルターを用いて、貴金属を含有する水溶液から貴金属を回収する方法も含まれる。

【発明の効果】

【0019】

本発明では、活性炭における四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位差及び細孔容積が特定の範囲に調整されているため、貴金属含有液（特に貴金属を含有する希薄水溶液）から、煩雑な工程を経ることなく、高い生産性で貴金属を効率良く吸着（又は回収）できる。また、取り扱い性にも優れており、貴金属含有液から貴金属単体の状態で貴金属を回収できる。特に、官能基の多い活性炭では、金属酸化物が低い収率で回収されるのに対して、還元された貴金属が活性炭の表面でメッキ状に堆積するためか、貴金属が単体の状態で高い収率で回収できる。さらに、糖液脱色性能を 30% 以上に調整すると、吸着速度を向上でき、通液フィルターであって、貴金属含有液から貴金属を効率よく吸着できる。本発明の活性炭は、特に、低濃度のメッキ洗浄廃液中に含まれるパラジウムを効率良く吸着できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、実施例1の活性炭におけるパラジウム吸着後のXPSスペクトルである。

30

【図2】図2は、実施例2の活性炭におけるパラジウム吸着後のXPSスペクトルである。

【図3】図3は、比較例1の活性炭におけるパラジウム吸着後のXPSスペクトルである。

【図4】図4は、比較例4の活性炭におけるパラジウム吸着後のXPSスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

[貴金属吸着用活性炭]

本発明の貴金属吸着用活性炭は、常温（ 25°C ）において、 10 mmol/L の四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位と 0.01 mmol/L の四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位との差（絶対値）が 18 mV 以下（例えば、 $0\sim 18\text{ mV}$ ）である。ゼータ電位の差が 18 mV を超えると、四ホウ酸ナトリウム水溶液中で解離可能な官能基が多く存在するため、貴金属イオンを静電的に吸着する能力が高まり還元能力を阻害する。さらに、貴金属イオンが酸化物の状態で吸着され易い上に、貴金属イオンの吸着が官能基の量に依存するため、高い収率で貴金属イオンを吸着できない。すなわち、このような活性炭の吸着能は、官能基量や種類、 pH に依存するため、貴金属を含有する水溶液の状態で性能が変動し、取り扱いが困難である。

40

【0022】

さらに、前記ゼータ電位差（絶対値）は、貴金属吸着性の点から、例えば、 15 mV 以

50

下(例えば、 $0.01 \sim 15 \text{ mV}$)であってもよく、例えば、 12 mV 以下(例えば、 $0.1 \sim 12 \text{ mV}$)、好ましくは 10 mV 以下(例えば、 $0.1 \sim 10 \text{ mV}$)、さらに好ましくは 5 mV 以下(例えば、 $1 \sim 5 \text{ mV}$)であってもよい。さらに、前記ゼータ電位差(絶対値)は、卑金属に対して高い選択性で貴金属を吸着できる点から、例えば、 $3 \sim 15 \text{ mV}$ 、好ましくは $5 \sim 12 \text{ mV}$ 、さらに好ましくは $8 \sim 11 \text{ mV}$ 程度であってもよい。

【0023】

また、本発明の貴金属吸着用活性炭は、 10 mmol/L の四ホウ酸ナトリウム水溶液中のゼータ電位が $-60 \sim 0 \text{ mV}$ 程度であってもよく、例えば、 $-50 \sim -5 \text{ mV}$ 、好ましくは $-45 \sim -10 \text{ mV}$ 、さらに好ましくは $-40 \sim -20 \text{ mV}$ 程度である。この濃度におけるゼータ電位がこの範囲にあると、メッキ廃液に低濃度で含まれる貴金属を効率良く吸着できる。

10

【0024】

なお、本発明において、ゼータ電位の測定方法は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

【0025】

本発明の活性炭は、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $150 \sim 500 \text{ mm}^3/\text{g}$ であり、 $150 \text{ mm}^3/\text{g}$ 未満では、実質的に吸着や還元反応に供する容積が低くなるため、貴金属の吸着量が低くなり、一方で $500 \text{ mm}^3/\text{g}$ を超えると、嵩密度が低下し、十分な単位体積当たりの貴金属吸着量が得られない。

【0026】

さらに、前記細孔容積は、 $200 \sim 450 \text{ mm}^3/\text{g}$ であってもよく、好ましくは $250 \sim 420 \text{ mm}^3/\text{g}$ 、さらに好ましくは $300 \sim 400 \text{ mm}^3/\text{g}$ (特に $350 \sim 380 \text{ mm}^3/\text{g}$)程度であってもよい。

20

【0027】

なお、本発明において、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積の測定方法は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

【0028】

本発明の活性炭は、吸着速度の観点から、糖液の脱色性能が高い方が好ましい。具体的には、糖液の脱色性能は 30% 以上(例えば、 $30 \sim 100\%$)であってもよく、例えば、 50% 以上(例えば、 $50 \sim 99\%$)、好ましくは 70% 以上(例えば、 $70 \sim 98\%$)、さらに好ましくは $80 \sim 97\%$ (特に $85 \sim 95\%$)程度であってもよい。前記糖液脱色性能が上記の範囲であれば、活性炭内部での吸着物質(貴金属イオンなど)の移動、拡散が容易となり貴金属の吸着速度が速くなるため、通液フィルターなどの動的なフィルターに適している。一方、 30% 未満では、貴金属の吸着に時間がかかる場合がある。

30

【0029】

本発明の活性炭は、窒素吸着法により算出されるBET比表面積が $100 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の範囲から選択でき、例えば、 $300 \sim 4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ (例えば、 $1000 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$)、さらに好ましくは $1500 \sim 2300 \text{ m}^2/\text{g}$ (特に $1800 \sim 2200 \text{ m}^2/\text{g}$)程度である。比表面積が小さすぎると、吸着や還元反応に供する容積の低下により貴金属の吸着量が低下し、大きすぎると、嵩密度の低下により吸着能が低下する。

40

【0030】

本発明の活性炭の形状は、特に限定されず、粒状、繊維状、不定形状などであってもよいが、通常、粒状又は繊維状である。粒状活性炭の平均一次粒径は、例えば、 $1 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ (特に $10 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$)程度であってもよい。繊維状活性炭の平均繊維径は、例えば、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度であり、特に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。

【0031】

[貴金属吸着用活性炭の製造方法]

本発明の貴金属吸着用活性炭は、炭素質材料を炭化した後、炭化された炭素質材料を賦

50

活することによって製造される。

【 0 0 3 2 】

炭素質材料としては、特に限定されないが、例えば、植物系炭素質材料（例えば、木材、鋸屑、木炭、ヤシ殻やクルミ殻などの果実殻、果実種子、パルプ製造副生物、リグニン、廃糖蜜などの植物由来の材料）、鉱物系炭素質材料（例えば、泥炭、亜炭、褐炭、レキ青炭、無煙炭、コークス、コールタール、石炭ピッチ、石油蒸留残渣、石油ピッチなどの鉱物由来の材料）、合成樹脂系炭素質材料（例えば、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂などの合成樹脂由来の材料）、天然繊維系炭素質材料（例えば、セルロースなどの天然繊維、レーヨンなどの再生繊維などの天然繊維由来の材料）などが挙げられる。これらの炭素質材料は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらの炭素質材料のうち、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が発達しやすい点から、ヤシ殻などの植物系炭素質材料が好ましい。

10

【 0 0 3 3 】

賦活方法としては、ガス賦活、薬品賦活のいずれの賦活も採用でき、ガス賦活と薬品賦活とを組み合わせてもよい。

【 0 0 3 4 】

ガス賦活法において使用されるガスとしては、水蒸気、炭酸ガス、酸素、LPG 燃焼排ガス、又はこれらの混合ガスなどを挙げることができる。安全性及び反応性を考慮すると、水蒸気を 10 ~ 50 容量% 含有する水蒸気含有ガスが好ましい。

【 0 0 3 5 】

賦活温度は、例えば、700 ~ 1100、好ましくは 800 ~ 1000 程度である。賦活時間及び昇温速度は、特に限定されず、選択する炭素質材料の種類、形状、サイズにより適宜選択できる。

20

【 0 0 3 6 】

薬品賦活において使用される薬品賦活剤としては、脱水、酸化、浸食性を有する薬品、例えば、塩化亜鉛、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、燐酸、硫化カリウム、硫酸、各種アルカリなどが挙げられる。これらの薬品賦活剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらの薬品賦活剤のうち、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が発達し易い点から、塩化亜鉛、燐酸が好ましい。これら薬品賦活剤の濃度及び使用量は、用いる薬品賦活剤の種類、原料の量などに応じて適宜選択できる。

30

【 0 0 3 7 】

燐酸を使用した場合、炭素質原料を約 30 ~ 95 質量%、好ましくは 60 ~ 80 質量% の燐酸と混合し、この混合物を 300 ~ 750 で 20 分 ~ 10 時間、好ましくは 30 分 ~ 5 時間程度加熱して賦活する。また、塩化亜鉛を使用した場合、塩化亜鉛濃度が 40 ~ 70 質量% 程度の場合、例えば、0.4 ~ 5.0 質量倍、好ましくは 1.0 ~ 4.5 質量倍、さらに好ましくは 1.5 ~ 3.5 質量倍程度である。賦活時間は、例えば、20 分 ~ 10 時間、好ましくは 30 分 ~ 5 時間程度である。賦活温度は、塩化亜鉛の沸点 (732) 以下の温度で行う。この温度は、通常 450 ~ 730、好ましくは 550 ~ 700 程度である。

【 0 0 3 8 】

賦活後の活性炭は、灰分や薬剤を除去するために、さらに洗浄してもよい。洗浄後の活性炭は、洗浄で十分除去できなかった不純物を除去するために、不活性ガス雰囲気下で熱処理してもよい。熱処理して不純物を十分除去することによって、貴金属を吸着した活性炭を燃焼し灰化させ、得られた灰化物から貴金属を抽出する時に不純物の混入を防止できる。また、賦活後の活性炭は、粉碎してもよく、繊維状の場合は切断してもよい。

40

【 0 0 3 9 】

粉碎は、目的の粒子径に応じて、例えば、ジョークラッシャー、ハンマーミル、ピンミル、ローラーミル、ロッドミル、ボールミル、ジェットミルなどを使用できる。

【 0 0 4 0 】

[貴金属吸着フィルター]

50

本発明の貴金属フィルターは、前記活性炭を含んでいればよく、例えば、前記活性炭とバインダとを含む混合物の成形体であってもよい。

【0041】

貴金属吸着フィルター中に含まれる活性炭の割合は20質量%以上であってもよく、例えば、20～97質量%、好ましくは30～95質量%、さらに好ましくは35～90質量%程度である。貴金属吸着フィルター中に含まれる活性炭の割合が低すぎる場合には貴金属吸着量が低下する傾向がある。

【0042】

バインダは、活性炭を成形体に固定できればよく、例えば、活性炭を結合して成形体を形成するためのバインダであってもよく、フィルターを構成する基材に活性炭を担持させるためのバインダであってもよい。バインダとしては、通常、フィブリル化繊維及び/又は熱可塑性バインダ粒子が使用される。

【0043】

フィブリル化繊維は、高圧ホモジナイザーや高速離解機などを用いてフィブリル化可能な繊維を解繊することにより得られるパルプ状の繊維であってもよい。フィブリル化繊維の平均繊維径は、例えば、0.1～50 μm 、好ましくは1～20 μm 程度である。フィブリル化繊維の平均繊維長は、例えば、0.5～4mm、好ましくは1～2mm程度である。フィブリル化繊維を形成する繊維の具体例としては、例えば、アクリル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、セルロース繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維などが挙げられる。これらのうち、フィブリル化し易く、活性炭を拘束する効果が高い点から、アクリル繊維、セルロース繊維が好ましい。市販品としては、例えば、日本エクスラン(株)製のホモアクリルパルプである「Bi-PUL」などが入手できる。

【0044】

熱可塑性バインダ粒子は、活性炭を融着可能な熱可塑性ポリマーで形成されていればよい。熱可塑性ポリマーの具体例としては、例えば、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンなどが挙げられる。これらのポリマーは、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらのうち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートなどが汎用され、結着性などの点から、ポリエチレンが特に好ましい。熱可塑性バインダ粒子の平均粒子径は、シート強度と成形性に優れる点から例えば、0.1～200 μm 、好ましくは1.0～50 μm 程度である。

【0045】

貴金属吸着フィルターの製造方法としては、バインダの種類に応じて、慣用の方法を利用できる。

【0046】

バインダとしてフィブリル化繊維を用いる場合、貴金属吸着フィルターは湿式成形により成形するのが好ましい。フィブリル化繊維を用いてフィルターを湿式成形する方法としては、例えば、活性炭及びフィブリル化繊維を混合した後、水中に分散させることにより固形物濃度が0.1～10質量%(特に1～5質量%)程度のスラリーを調製するスラリー調製工程と、調製したスラリーから水分を除去する乾燥工程とを含む方法が挙げられる。乾燥工程では、ステンレス製の金網などから形成された通水性の箱型容器にスラリーを流し込み、水分を切り、乾燥してもよく、所定の形状のシート状のキャビティを有し、かつキャビティ内部を減圧する多数の貫通孔を有する金型のキャビティに調製したスラリーを充填、貫通孔からスラリー中の水分を吸引除去してもよい。後者の吸引除去する乾燥工程を含む方法としては、特許第3516811号公報に記載の方法などを利用できる。フィブリル化繊維の割合は、通水抵抗、成形性などのバランスに優れる点から、活性炭100質量部に対して、例えば、1～20質量部、好ましくは3～10質量部程度であってもよい。さらに、バインダがフィブリル化繊維である場合、活性炭の形状も繊維状であって

10

20

30

40

50

もよい。

【0047】

バインダとして熱可塑性バインダ粒子を用いる場合、貴金属吸着フィルターは乾式成形するのが好ましい。熱可塑性バインダ粒子を用いてフィルターを乾式成形する方法としては、例えば、ヘンシェルミキサーなどのミキサーを用いて、活性炭粉末と熱可塑性バインダ粒子とを所望の割合で攪拌混合する混合工程、得られた混合物をシート状のキャビティを有する金型に充填し、熱可塑性バインダ粒子の融点以上に金型を加熱してバインダ粒子を溶融又は軟化させた後に、冷却して固化する成形工程を含む射出成形などを利用できる。熱可塑性バインダ粒子の割合は、シート強度及び成形性に優れる点から、活性炭100質量部に対して、例えば、5～50質量部、さらに好ましくは7～20質量部程度であつてもよい。

10

【0048】

[貴金属の回収方法]

本発明では、前記貴金属吸着用活性炭及び貴金属フィルターを用いて、貴金属を含有する水溶液から貴金属を回収できる。すなわち、貴金属吸着用活性炭及び貴金属フィルターに貴金属を含有する水溶液を接触させ、貴金属吸着用活性炭及び貴金属フィルターに吸着した貴金属を脱着させることにより貴金属を回収できる。

【0049】

貴金属としては、例えば、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらの貴金属は、水溶液中に、単独で又は二種以上組み合わせられてもよい。これらの貴金属のうち、パラジウム、白金などの第9族金属、特にパラジウムが好ましい。

20

【0050】

貴金属の含有量は、特に限定されないが、貴金属の質量換算で1000mg/L以下で含有する水溶液であれば効率良く吸着回収できるため、好ましい。1000mg/Lを超えると、急速に吸着する貴金属で細孔が閉塞し、飽和吸着量が減少したり、大量の活性炭が必要となる場合がある。

【0051】

貴金属を含有する水溶液には、貴金属の他に、他の金属、無機塩や有機物が含まれていても効率良く活性炭に貴金属を吸着でき、とりわけ酸化還元電位の差を利用し、貴金属と、鉄、ニッケル、銅、スズなどの卑金属とに分離できるため、貴金属の選択的な回収に優れた機能を発揮する。貴金属を含有する水溶液は、水に加えて、他の溶媒、例えば、エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類などの親水性溶媒などを含んでいてもよい。

30

【0052】

貴金属を含有する水溶液のpHは、特に限定されず、強アルカリ性から弱酸性の広範囲の液性で貴金属を吸着回収できる。これは、本発明の活性炭がpHの影響を受け易い表面官能基が少なく、従来の活性炭のような官能基吸着による吸着機構とは異なる機構で貴金属を吸着していることに起因していると推定できる。

【0053】

貴金属を含有する水溶液は、例えば、メッキ廃液や電子部品製造工程の洗浄液などの液体状の廃棄物の他、固体担持貴金属触媒などからの固体状の廃棄物を溶液化した回収液等が挙げられる。また、本発明の貴金属吸着用活性炭又は貴金属吸着フィルターでの回収の前に、電解、化学還元又は化学凝集による沈殿による分離など、複数の方法を組み合わせることもできる。例えば、貴金属メッキの廃液では、高い貴金属濃度のメッキ原液を、電解、化学還元又は化学凝集による沈殿により分離した後、得られた貴金属濃度の低い濾液を本発明の貴金属吸着用活性炭又は貴金属吸着フィルターにより捕集することにより効率良く貴金属を回収できる。また、貴金属メッキ後の被メッキ物の洗浄液や、前記電解、化学還元又は化学凝集では捕集しきれない低い貴金属濃度の水溶液についても、本発明の貴金属吸着用活性炭又は貴金属吸着フィルターは、高い吸着捕集能力で貴

40

50

金属回収できるため、好ましく利用できる。

【0054】

活性炭に吸着した貴金属を脱着する方法としては、例えば、貴金属が吸着された活性炭を直接、無機強酸（王水など）などで貴金属塩として解離させ、水素還元や電解還元することにより貴金属単体（金属パラジウムなど）として回収する方法や、貴金属を吸着した活性炭を燃焼させて灰化し、得られた灰化物から貴金属を無機強酸（王水など）などで抽出し、還元する方法等が挙げられる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。実施例における各物性値は、以下に示す方法により測定した。

10

【0056】

[比表面積及び細孔半径1nm以下の細孔容積]

サンプル管に試料を0.1g充填し、300で5時間減圧下で前処理を行った。サンプル部を液体窒素温度にて、Belsorp28SA（日本ベル（株）製）を用いて窒素吸着等温線測定を行った。得られた吸着等温線をBEL解析ソフトウェア（Version4.0.13）を用いて、最も相関係数が高くなる2点を、相対圧0.01以下と、相対圧0.05～0.1の間より選択し、比表面積を求めた。また、細孔半径1nm以下の細孔容積は前記ソフトウェアのCI法により算出した。

20

【0057】

[ゼータ電位]

四ホウ酸ナトリウム濃度が10mmol/L及び0.01mmol/Lの水溶液100mLに対して、活性炭粉末（中心粒子径6～7μm）を20mg添加し、分散液を調整した。この分散液をゼータ電位測定装置（RANK BROTHERS社製「MARKII」）を使用し、ゼータ電位を算出するための25における粒子移動速度を測定した。粒子移動速度の測定は、所定のセルに分散液を導入しセル測定部中の分散液中の粒子を顕微鏡により観察し、20V電圧下における粒子移動速度を測定した。粒子移動速度は5～10粒子について、60.3μmの距離を移動する時の時間（秒）を測定した。測定した時間の平均値（S）を用いて、下記式に従ってゼータ電位を求めた。算出に必要な電極間距離は8.53cmである。

30

【0058】

$$\text{電場 } A \text{ (V/cm)} = 20 / 8.53 = 2.345 \text{ V/cm}$$

$$\text{粒子泳動速度 } L \text{ (}\mu\text{m/sec)} = 60.3 / S$$

$$\text{移動度 (Mobility) (}\mu\text{m}\cdot\text{cm/sec}\cdot\text{V)} = L / A$$

$$\text{ゼータ電位 (mV)} = -12.83 \times \text{移動度}$$

【0059】

[糖液脱色性能]

三温糖（三井製糖（株）製）350gを採取しイオン交換水を300ml加えて、70以下で攪拌溶解させる。冷却後、NaOH又はHClによりpHを7±0.1に調整する。一方で、グラニュー糖（三井製糖（株）製）300gを採取しイオン交換水を300ml加えて、70以下で攪拌溶解させる。冷却後、NaOH又はHClによりpHを7±0.1に調整する。前記2種類の糖液を用いて、波長420nmにおける吸光度を0.75～0.78の範囲に調整した糖液を糖液脱色性能測定用原液とする。

40

【0060】

100mlの共栓付三角フラスコに活性炭を0.092g秤量し、前記糖液脱色性能測定用原液を50ml加え、50で130～140往復/分の振幅速度で振盪を1時間行う。50の恒温槽中で、ろ紙5Cを用いてろ過を行い、ろ液の波長420nm及び700nmにおける吸光度を測定し、下記式により糖液脱色性能を計算した。

【0061】

50

吸光度 (4 2 0 n m) - 吸光度 (7 0 0 n m) = A

(A ブランク - A サンプル) / A ブランク = 糖液脱色性能 (%)

(式中、A ブランクは、活性炭を入れていないときの A であり、A サンプルは、活性炭を入れたときの A である)。

【 0 0 6 2 】

[X P S による酸素原子 %]

パラジウム吸着前の活性炭を X 線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ (株) 製「 P H I Q u a n t e r a S X M 」) で、X 線励起条件 : 1 0 0 μ m - 2 5 W - 1 5 k V , 対陰極 : A 1、測定範囲 : 1 0 0 0 μ m × 1 0 0 0 μ m、圧力 : 6 × 1 0 ⁻⁷ P a の測定条件で測定し、0 1 s の波形分離解析し、酸素原子 % を算出した。

10

【 0 0 6 3 】

[X P S によるパラジウムの結合状態]

パラジウムを吸着させた活性炭を X 線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ (株) 製「 P H I Q u a n t e r a S X M 」) でパラジウムの結合状態を、X 線励起条件 : 1 0 0 μ m - 2 5 W - 1 5 k V , 対陰極 : A 1、測定範囲 : 1 0 0 0 μ m × 1 0 0 0 μ m、圧力 : 6 × 1 0 ⁻⁷ P a の測定条件で測定し、P d 3 d のスペクトルから各種活性炭の結合状態を解析した。P d 3 d 5 / 2 の結合種の帰属を示す (X P S ハンドブック参考)

【 0 0 6 4 】

P d : 3 3 5 . 3 e V (± 0 . 2)

P d O : 3 3 6 . 3 e V (± 0 . 2)

h a l i d e s : 3 3 7 . 1 e V (± 0 . 7)

P d O ₂ : 3 3 8 . 0 (± 0 . 3) 。

20

【 0 0 6 5 】

[各種活性炭のパラジウム吸着量 (P d 吸着試験)]

各種活性炭を、J I S K 1 4 7 4 に基づく粒度分布で、3 3 0 M e s h 以下が 9 0 % 以上になるようサンプルミルで粉碎し、1 1 5 で 3 時間乾燥後、デシケーター中で室温まで冷却し試料とした。

【 0 0 6 6 】

一方、パラジウムを 2 6 m g / L 含有するパラジウム水溶液を標準液として使用した。

30

【 0 0 6 7 】

標準液 5 0 0 m l を三角フラスコに取り、0 . 0 2 g (小数点以下 4 桁まで計量) の活性炭を入れ、2 0 の恒温振とう機中で、振とう数 1 6 0 回 / 分で 2 時間振とうした後、孔径 0 . 4 5 μ m のメンブランフィルターで吸引濾過し、濾液の残留パラジウム濃度を測定した。残留パラジウム濃度は、濾液 2 0 m l に有害金属測定用硝酸 (和光純薬工業 (株) 製) 5 0 μ l を添加し、I C P 発光分光分析装置 (パーキン・エルマー (株) 製「 O p t i c a l E m i s s i o n S p e c t r o m e t e r O p t i m a 4 3 0 0 D V 」) を使用し測定した。同様に活性炭を入れていない (ブランク) 標準液のパラジウム濃度を測定し、残留濃度の差から活性炭 1 g 当りのパラジウム吸着量を次式により求めた。

40

【 0 0 6 8 】

パラジウム吸着量 (m g / g) = (C 1 - C 2) × 0 . 5 ÷ W × 1 0 0 0 0 0 0

(式中、C 1 : ブランクパラジウム濃度 (m g / L)、C 2 : 活性炭吸着後濾液の残留パラジウム濃度 (m g / L)、W : 活性炭重量 (g) である)。

【 0 0 6 9 】

[各種活性炭の P d - S n 吸着量 (P d - S n 吸着試験)]

P d 吸着試験と同様にして活性炭試料を調製した。

【 0 0 7 0 】

一方、パラジウムを 2 0 m g / L、スズを 1 0 0 0 m g / L 含有する P d - S n 水溶液 (P d - S n 触媒模擬廃液) を標準液として使用した。

50

【 0 0 7 1 】

Pd - Sn触媒模擬廃液500mlに活性炭0.02g(触媒模擬廃液/活性炭=25,000倍)を添加し、室温(20)、マグネティックスターラーで緩やかに2時間攪拌した。攪拌後、活性炭を含む廃液を孔径0.45μmのメンブランフィルターで吸引濾過し、濾液の残留パラジウム濃度及びスズ濃度を、それぞれ、Pd吸着試験と同様の方法で測定した。

【 0 0 7 2 】

[貴金属含有廃液からの活性炭による貴金属の回収]

活性炭を、JIS K1474に基づく粒度分布で、330 Mesh以下が90%以上になるようサンプルミルで粉碎し、115で3時間乾燥後、デシケーター中で室温まで冷却し試料とした。

10

【 0 0 7 3 】

回収原液として、金を含む廃電子部品からシアンイオンを含む剥離液を用いて、金を剥離溶解した金シアン廃液、白金、金、パラジウムを含む王水廃液を使用した。液組成を表2及び表3に示す。

【 0 0 7 4 】

この回収原液100mlを三角フラスコに取り、0.5g(小数点以下4桁まで計量)の活性炭を入れ、20の恒温振とう機中で、振とう数160回/分で2時間振とうした後、孔径0.45μmのメンブランフィルターで吸引濾過し、水洗した。回収原液と回収後の濾液とのそれぞれの貴金属濃度をパラジウム吸着量と同様の方法でICP発光分光分析装置により測定し、回収率を算出した。

20

【 0 0 7 5 】

[各種貴金属吸着フィルターのPd標準液の通液試験]

パラジウムを26mg/L含有するパラジウム水溶液を標準液として使用した。

【 0 0 7 6 】

貴金属フィルターを、内径46mm、高さ75mm、内容積125mlの樹脂製カラムにセットし、送液ポンプ(Cole-Parmer Instrument Company社製「Master FLEX L/S」)を使用し、前記標準液を100ml/分の流量で、フィルターに対し、外形側から内径側方向に通液し、濾過後の濾液パラジウム濃度の経時変化を測定した。濾液パラジウム濃度は、濾液20mlに有害金属測定用硝酸(和光純薬工業(株)製)50μlを添加し、ICP発光分光分析装置(パーキン・エルマー(株)製「Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV」)を使用し測定した。フィルターの破過点は、パラジウム濃度が、標準液濃度に対して、20%以上計測された時点(パラジウムの捕集率が80%となった時点)とした。

30

【 0 0 7 7 】

[各種貴金属吸着フィルターのPd - Sn標準液の通液試験]

パラジウムを20mg/L、スズを1000mg/L含有するPd - Sn水溶液(Pd - Sn触媒模擬廃液)を標準液として使用した。

【 0 0 7 8 】

貴金属フィルターを、内径46mm、高さ75mm、内容積125mlのハウジングに装着し、送液ポンプ(Cole-Parmer Instrument Company社製「Master FLEX L/S」)を使用し、前記標準液を各種の空間速度(SV)、すなわち、100(1/hr)、178(1/hr)、300(1/hr)のSVで、100ml/分の流量で、フィルターに対し、外形側から内径側方向に通液し、濾過後の濾液パラジウム濃度の経時変化を測定した。濾液パラジウム及びスズ濃度は、濾液20mlに有害金属測定用硝酸(和光純薬工業(株)製)50μlを添加し、ICP発光分光分析装置(パーキン・エルマー(株)製「Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV」)を使用し測定した。フィルターの破過点は、パラジウムの濃度が、標準液濃度に対して、20%以上計測された時点とし

40

50

た。

【0079】

実施例1（活性炭No.1）

アルカリ土類金属が4g/kgのヤシ殻炭100gを賦活温度920℃で賦活した。賦活時のガス組成はCO₂分圧が10%、H₂O分圧が30%で、その他ガスはN₂である。賦活時間は20分で実施した。得られた活性炭を1mol/Lの塩酸水溶液で洗浄し水洗した後、乾燥。得られた乾燥品を流動炉にて700℃で30分熱処理した。熱処理時のガスは、LNG燃焼ガスにより実施した。得られた活性炭の各種物性、パラジウム吸着量及びPd-Sn吸着量を表1に示す。ゼータ電位差が3.1mVと極めて低く、細孔半径1nm以下の細孔容積が368.3mm³/gと高いため、パラジウム吸着能力が非常に高い。また、図1にパラジウム吸着後の活性炭におけるXPSスペクトルを示す。金属パラジウムに帰属する335eVに強いピークがあることがわかる。すなわち、活性炭No.1に吸着されたパラジウムは、還元されたパラジウム金属の形態である。また、Pd-Sn吸着試験では、スズと比較してパラジウムの吸着量が高く、スズよりもパラジウムを選択的に吸着している。さらに、得られた活性炭の金シアン廃液からの金回収率を表2に示し、王水廃液からの貴金属回収率を表3に示す。表2及び3の結果から明らかのように、いずれの廃液からも99.5%を超える高い回収率で貴金属を回収できる。

10

【0080】

実施例2（活性炭No.2）

4000g/L濃度の塩化亜鉛水溶液をオガ屑100gに対して、100mL添着させた後、速度5℃/分で700℃まで昇温し、700℃で1時間保持後冷却した。得られた活性炭を1mol/Lの塩酸で煮沸洗浄を行い、水洗した。得られた活性炭の各種物性、Pd吸着量及びPd-Sn吸着量を表1に示す。ゼータ電位差が9.7mVと極めて低く、細孔半径1nm以下の細孔容積が317.4mm³/gと高いため、パラジウム吸着能力が高い。また、図2にPd吸着後の活性炭におけるXPSスペクトルを示す。金属パラジウムに帰属する335eVに強いピークがあることがわかる。すなわち、活性炭No.2に吸着されたパラジウムは、還元されたパラジウム金属の形態である。また、Pd-Sn吸着試験では、スズを吸着せずに、パラジウムのみを吸着しており、スズと比較してパラジウムの吸着量が極めて高く、スズよりもパラジウムを選択的に吸着している。

20

【0081】

実施例3（活性炭No.3）

アルカリ土類金属が1g/kgのヤシ殻炭100gを実施例1同じ条件で賦活を行った。賦活時間は3時間で実施した。得られた活性炭を1mol/Lの塩酸で洗浄し水洗した後、乾燥し、実施例1と同様の熱処理をした。得られた活性炭の各種物性及びパラジウム吸着量を表1に示す。ゼータ電位差が13.5mVとやや高いが、細孔半径1nm以下の細孔容積が443.9mm³/gと極めて高いため、パラジウム吸着能力が高い。

30

【0082】

実施例4（活性炭No.4）

オガ屑100gに対して、75%濃度のリン酸水溶液をリン酸が150gになるように含浸させ、550℃の温度で熱処理を行った。熱処理時には空気を3L/分の割合で流した。熱処理後、得られた焼成品を煮沸水洗にて洗浄した。得られた活性炭の各種物性及びパラジウム吸着量を表1に示す。ゼータ電位差は10.4mVと低く、細孔半径1nm以下の細孔容積が403.7mm³/gと極めて高いため、パラジウム吸着能力が高い。

40

【0083】

実施例5（活性炭No.5）

オガ屑100gに対して、75%濃度のリン酸水溶液をリン酸が100gになるように含浸させ、550℃の温度で熱処理を行った。熱処理時には空気を3L/分の割合で流した。熱処理後、得られた焼成品を煮沸水洗にて洗浄した。得られた活性炭の各種物性及びパラジウム吸着量を表1に示す。ゼータ電位差が12.7mVであり、細孔半径1nm以下の細孔容積が294.3mm³/gと比較的高いため、パラジウム吸着能力が高い。

50

【 0 0 8 4 】

実施例 6 (活性炭 No . 6)

フェノール樹脂繊維を 300 で 1 時間の酸化処理を行い、その酸化処理品を 700 で乾留処理を 1 時間行った。得られた乾留処理したフェノール樹脂繊維を賦活温度 950 にて LPG 燃焼ガス雰囲気中で 5 時間処理した。得られた活性炭の各種物性及びパラジウム吸着量を表 1 に示す。ゼータ電位差が 14.9 mV とやや高いが、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $200 \text{ mm}^3 / \text{g}$ であるため、パラジウム吸着能力が高い。

【 0 0 8 5 】

比較例 1 (活性炭 No . 7)

市販の活性炭 (クラレケミカル (株) 製 「 GW - H 」) の各種物性、パラジウム吸着量及び Pd - Sn 吸着量を表 1 に示す。ゼータ電位差が 21.5 mV と高く、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $66 \text{ mm}^3 / \text{g}$ と極めて低いため、パラジウム吸着能力が低い。また、図 3 にパラジウム吸着後の活性炭における XPS データを示す。酸化パラジウムに帰属する $337 \sim 338 \text{ eV}$ に強いピークがあることがわかる。すなわち、活性炭 No . 10 に吸着されたパラジウムは、還元されず、酸化パラジウムの形態で吸着されていることがわかる。また、Pd - Sn 吸着試験では、スズは吸着していないが、パラジウムの吸着量も低い。

10

【 0 0 8 6 】

比較例 2 (活性炭 No . 8)

市販の活性炭 (クラレケミカル (株) 製 「 KW 」) の各種物性、パラジウム吸着量及び Pd - Sn 吸着量を表 1 に示す。ゼータ電位差が 19.3 mV と高く、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $89.4 \text{ mm}^3 / \text{g}$ と極めて低いため、パラジウム吸着能力が低い。また、Pd - Sn 吸着試験では、パラジウム吸着量が低い上に、スズが吸着している。

20

【 0 0 8 7 】

比較例 3 (活性炭 No . 9)

オガ屑を乾留して得られる素灰を原料として、実施例 1 と同条件にて賦活 30 分を行った。得られた活性炭を 1 mol / L の塩酸で洗浄し水洗を行い乾燥した。得られた活性炭の各種物性及びパラジウム吸着量を表 1 に示す。ゼータ電位差が 17.5 mV と低いが、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $117.9 \text{ mm}^3 / \text{g}$ と低いため、パラジウム吸着能力が低い。

30

【 0 0 8 8 】

比較例 4 (活性炭 No . 10)

市販の活性炭 (クラレケミカル (株) 「 GW 」) の各種物性、パラジウム吸着量及び Pd - Sn 吸着量を表 1 に示す。ゼータ電位差が 55.6 mV と極めて高く、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $35 \text{ mm}^3 / \text{g}$ と極めて低いため、パラジウム吸着能力が低い。また、図 4 にパラジウム吸着後の活性炭における XPS データを示す。酸化パラジウムに帰属する $337 \sim 338 \text{ eV}$ に強いピークがあることがわかる。すなわち、活性炭 No . 10 に吸着されたパラジウムは、還元されず、酸化パラジウムの形態で吸着されていることがわかる。また、Pd - Sn 吸着試験では、スズは吸着していないが、パラジウムの吸着量も低い。

40

【 0 0 8 9 】

比較例 5 (活性炭 No . 11)

フェノール樹脂繊維を 300 で 1 時間の酸化処理を行い、その酸化処理品を 700 で乾留処理を 1 時間行った。得られた乾留処理したフェノール樹脂繊維を賦活温度 950 にて LPG 燃焼ガス雰囲気中で 3 時間処理した。得られた活性炭の各種物性及びパラジウム吸着量を表 1 に示す。ゼータ電位差が 20.0 mV と高く、細孔半径 1 nm 以下の細孔容積が $45.7 \text{ mm}^3 / \text{g}$ と極めて低いためパラジウム吸着能力が低い。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

表 1

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
活性炭No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
比表面積 (m ² /g)	1999	1748	2327	2242	1819	2090	1490	1313	1192	1136	1488
細孔容積 (mm ³ /g)	368.3	317.4	443.9	403.7	294.3	200	66	89.4	117.9	35	45.7
ゼータ電位差 (mV)	3.1	9.7	13.5	10.4	12.7	14.9	21.5	19.3	17.5	55.6	20.0
糖液脱色性能 (%)	71.3	65	36.2	60.6	50.2	17.9	20.7	27.4	45.1	13.1	7.9
酸素原子 % (%)	5.9	9.9	7.1	17.1	19.6	15.7	11.6	12.9	11.9	12.6	18.5
(Pd)吸着試験											
Pd吸着量 (mg/g)	277.5	177	236.1	232.8	198.8	146.6	110.9	93	120.4	44.8	59.2
(Pd-Sn)吸着試験											
Pd吸着量 (mg/g)	282.1	279.4	-	-	-	-	68.1	66.5	-	15.8	-
Sn吸着量 (mg/g)	39.1	0	-	-	-	-	0	49.3	-	0	-

【0091】

【表 2】

表 2

	Au (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)	pH
処理前廃液	39	0.5	11
処理後廃液	0.2 未満	0.3 未満	11
回収率	99.5%超	-	-

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

【 表 3 】

表 3

	Pt (mg/L)	Au (mg/L)	Pd (mg/L)
処理前廃液	22	21	49
処理後廃液	0.2 未満	0.3 未満	0.3 未満
回収率	99.5%超	99.5%超	99.5%超

【 0 0 9 3 】

10

実施例 7 (貴金属吸着フィルター A)

100 L の小型ピーター (叩解機) に水道水 100 L に対し、No. 6 の繊維状活性炭を、乾燥重量で 1.5 kg 投入し、次いでバインダとしてフィブリル化アクリルパルプ (日本エクスラン工業 (株) 製「Bi-PUL/F」) を乾燥重量で 0.075 kg 相当分を投入し、繊維状活性炭とバインダの分散混合及びピーターの固定歯と回転歯の隙間を狭めて、繊維状活性炭を細分化する。繊維状活性炭の繊維長が短くなると、一定形の形状に成形したとき、充填性が向上するため、単位容積当りの重量が増加する。この単位容積当りの重量を叩解密度と称し、繊維状活性炭の短さの尺度とした。叩解密度を測定するための成形体として、特許第 3516811 号公報に記載されている多数の吸引用小孔を設けた二重管状の成形体で、吸引用小孔径 3 mm 、ピッチ 5 mm の中軸に 300 メッシュの金網を巻きつけ、中軸径 18 mm 、外径 40 mm 、外径銜間隔 50 mm の金型を用意し、中心部からスラリーを吸引することによって円筒型の成形体を作製した。成形体の乾燥品の寸法、重量から叩解密度 0.18 g/ml のスラリーを得、この叩解密度のスラリーを標準スラリーとした。

20

【 0 0 9 4 】

この標準スラリー 14 L に、湿式粒度分析装置 (日機装 (株) 製「マイクロトラック MT3000」) で測定した D50 が約 40 μm となるように粉碎した活性炭 No. 1 を 0.09 kg 及びフィブリル化アクリルパルプ (Bi-PUL/F) を乾燥重量換算で 0.0045 kg 投入し、更に水道水を追加して、スラリー量を 20 L とした。

【 0 0 9 5 】

30

叩解密度測定用金型と同形状で、外形 35 mm 、中軸径 10 mm 、外径銜間隔 145 mm の金型中軸に円筒状に加工した不織布 (シンワ (株) 製「9540F」) を装着し、吸引成形、乾燥後、切断して、外形 35 mm 、内径 10 mm 、高さ 71.5 mm の成形体を作製した。この成形体の外周部に、スパンボンド不織布 (ユニチカ (株) 製「T0703WDO」) を 1 重に巻きつけ、Pd 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、成形体の重量は、13.35 g であった。

【 0 0 9 6 】

得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd 標準液の通液試験を実施した結果、前記フィルターの破過点は 23 L であった。

【 0 0 9 7 】

40

前記 Pd 標準液の通液試験用フィルターの製造方法と同様の方法で、外形 20 mm 、内径 10 mm 、高さ 71.5 mm の成形体を作製し、Pd-Sn 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、各試験に用いる成形体の重量を表 4 に示した。

【 0 0 9 8 】

得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd-Sn 標準液の通液試験を実施した結果、各空間速度において、前記フィルターの重量及び破過点はいずれも高かった。

【 0 0 9 9 】

使用した活性炭 No. 1 の糖液脱色性能は 90.7% と極めて高いため、フィルター性能が高い。

【 0 1 0 0 】

50

実施例 8 (貴金属吸着フィルター B)

実施例 7 と同様の標準スラリー 14 L に対し、D50 が約 40 μm の活性炭 No. 2 を 0.09 kg 及びフィブリル化アクリルパルプ (Bi - PUL / F) を乾燥重量換算で 0.0045 kg を投入し、更に水道水を追加して、スラリー量を 20 L とした。実施例 7 と同様に吸引成形、不織布加工を実施し、Pd 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、成形体の重量は、12.50 g であった。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd 標準液の通液試験を実施した結果、前記フィルターの破過点は 15 L であった。

【 0 1 0 1 】

前記 Pd 標準液の通液試験用フィルターの製造方法と同様の方法で、外形 20 mm 、
内径 10 mm 、高さ 71.5 mm の成形体を作製し、Pd - Sn 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、各試験に用いる成形体の重量を表 4 に示した。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd - Sn 標準液の通液試験を実施した結果、各空間速度において、前記フィルターの重量及び破過点はいずれも高かった。

10

【 0 1 0 2 】

使用した活性炭 No. 2 の糖液脱色性能は 82.7 % と極めて高いため、フィルター性能が高い。

【 0 1 0 3 】

参考例 1 (貴金属吸着フィルター C)

実施例 7 と同様の標準スラリー 20 L のみを使用し、実施例 7 と同様に吸引成形、不織布加工を実施し、Pd 標準液の通液試験用フィルターとした。この時、成形体重量は、11.20 g であった。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd 標準液の通液試験を実施した結果、前記フィルターの破過点は 1 L であった。

20

【 0 1 0 4 】

前記 Pd 標準液の通液試験用フィルターの製造方法と同様の方法で、外形 20 mm 、
内径 10 mm 、高さ 71.5 mm の成形体を作製し、Pd - Sn 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、各試験に用いる成形体の重量を表 4 に示した。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd - Sn 標準液の通液試験を実施した結果、各空間速度において、前記フィルターの重量及び破過点はいずれも低かった。特に、破過点については、SV が 178 (1 / hr) 及び 300 (1 / hr) では、通液開始時からフィルターが破過していた。

30

【 0 1 0 5 】

使用した活性炭 No. 6 は、先の実験において、恒温振とう機中におけるパラジウム吸着力は優れていたものの、糖液脱色性能は 22.8 % と低いため、吸着速度が遅くなり、フィルター性能は低い。

【 0 1 0 6 】

比較例 6 (貴金属吸着フィルター D)

実施例 7 と同様の標準スラリー 14 L に対し、D50 が約 40 μm となるように粉碎した活性炭 No. 7 を 0.09 kg、及び Bi - PUL / F を乾燥重量換算で 0.0045 kg を投入し、更に水道水を追加して、スラリー量を 20 L とした。実施例 7 と同様に吸引成形、不織布加工を実施し、Pd 標準液の通液試験用フィルターとした。この時、成形体重量は、14.09 g であった。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd 標準液の通液試験を実施した結果、前記フィルターの破過点は 2.5 L であった。

40

【 0 1 0 7 】

前記 Pd 標準液の通液試験用フィルターの製造方法と同様の方法で、外形 20 mm 、
内径 10 mm 、高さ 71.5 mm の成形体を作製し、Pd - Sn 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、各試験に用いる成形体の重量を表 4 に示した。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd - Sn 標準液の通液試験を実施した結果、各空間速度において、前記フィルターの重量は大きく、破過点は低かった。特に、破過点については、SV が 178 (1 / hr) 及び 300 (1 / hr) では、通液開始時からフィル

50

ターが破過していた。

【0108】

活性炭 No. 7 はゼータ電位差が 21.5 mV と高いだけでなく糖液脱色性能は 26.3% と低いため、フィルター性能は低い。

【0109】

比較例 7 (貴金属吸着フィルター E)

実施例 7 と同様の標準スラリー 14 L に対し、D50 が約 40 μm となるように粉碎した活性炭 No. 10 を 0.09 kg 及びフィブリル化アクリルパルプ (Bi-PUL/F) を乾燥重量換算で 0.0045 kg を投入し、更に水道水を追加して、スラリー量を 20 L とした。実施例 7 と同様に吸引成形、不織布加工を実施し、Pd 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、成形体の重量は、14.07 g であった。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd 標準液の通液試験を実施した結果、前記フィルターの破過点は 2 L であった。

【0110】

前記 Pd 標準液の通液試験用フィルターの製造方法と同様の方法で、外形 20 mm、内径 10 mm、高さ 71.5 mm の成形体を作製し、Pd-Sn 標準液の通液試験用フィルターとした。このとき、各試験に用いる成形体の重量を表 4 に示した。得られた評価用サンプル (フィルター) を使用し、Pd-Sn 標準液の通液試験を実施した結果、各空間速度において、前記フィルターの重量は大きく、破過点は低かった。特に、破過点については、SV が 178 (1/hr) 及び 300 (1/hr) では、通液開始時からフィルターが破過していた。

【0111】

活性炭 No. 10 はゼータ電位差が 55.6 mV と極めて高いだけでなく、糖液脱色性能は 16.6% と低いため、フィルター性能は低い。

【0112】

実施例 7 ~ 8、参考例 1 及び比較例 6 ~ 7 で得られたフィルターの通液試験の結果を表 4 に示す。

【0113】

【表 4】

表 4

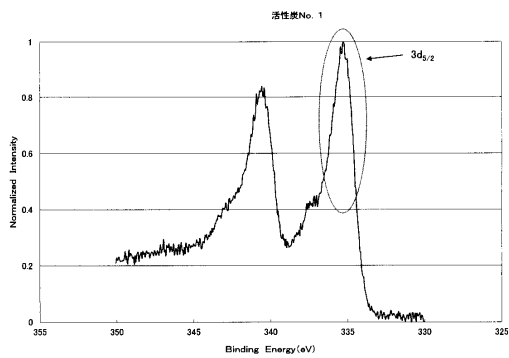
		実施例 7	実施例 8	参考例 1	比較例 6	比較例 7
フィルター		A	B	C	D	E
配合割合	活性炭 No. 1	0.09 部				
	活性炭 No. 2		0.09 部			
	活性炭 No. 6	0.21 部	0.21 部	0.3 部	0.21 部	0.21 部
	活性炭 No. 7				0.09 部	
	活性炭 No. 10					0.09 部
	バインダ	0.015 部	0.015 部	0.015 部	0.015 部	0.015 部
(Pd 液通液試験) 破過点 (L)		23	15	1	2.5	2
(Pd-Sn 液通液試験)						
SV100 重量 (g)		3.46	3.30	2.94	3.68	3.95
SV178 重量 (g)		3.57	3.28	3.02	3.76	3.82
SV300 重量 (g)		3.54	3.35	2.98	3.72	3.78
(Pd-Sn 液通液試験)						
SV100 破過点 (L)		4.00	3.65	0.14	0.30	0.28
SV178 破過点 (L)		3.81	3.46	—	—	—
SV300 破過点 (L)		3.53	3.21	—	—	—

【産業上の利用可能性】

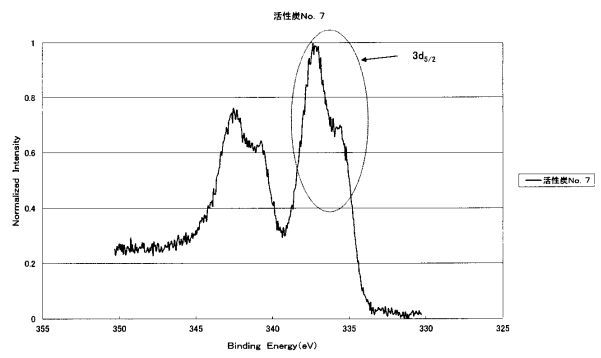
【 0 1 1 4 】

本発明の活性炭は、貴金属を含有する水溶液から貴金属を回収するために利用され、特に、低濃度で貴金属を含むメッキ廃液から貴金属を回収するために有用である。

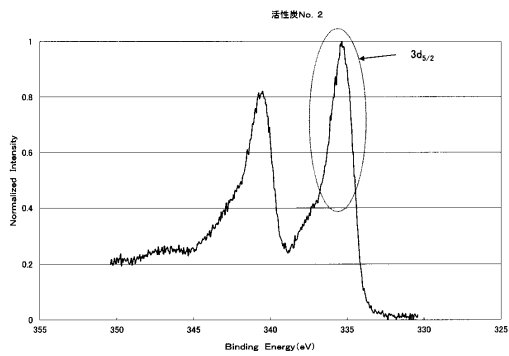
【 図 1 】



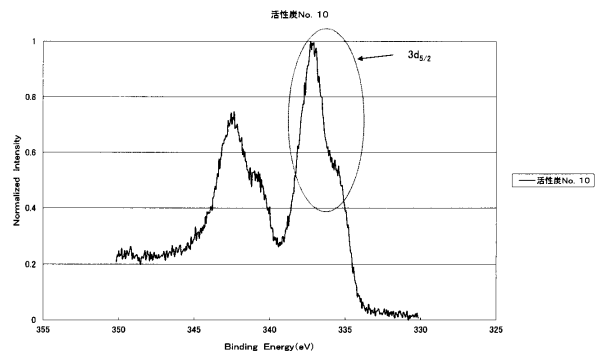
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 2 F	1/28	(2006.01)	C 0 2 F	1/28	D
C 0 1 B	32/30	(2017.01)	C 0 2 F	1/28	B
			C 0 1 B	31/08	Z

(72)発明者 山田 隆之
岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内

(72)発明者 鯖江 慶
神奈川県平塚市長瀬2-14 田中貴金属工業株式会社湘南工場内

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献 特開平08-281099(JP,A)
特開平08-034605(JP,A)
特開2002-274828(JP,A)
特開平10-121156(JP,A)
特開昭51-028590(JP,A)
特開平08-295512(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0
B 0 1 J 2 0 / 2 0、2 0 / 2 8
C 0 1 B 3 2 / 3 0 - 3 2 / 3 9
C 0 2 F 1 / 2 8