

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360350
 研究課題名（和文） 廃電子部品中の貴金属・白金回収のためのゲル/液抽出プロセスの構築
 研究課題名（英文） Development of gel/liquid extraction process for recovering noble metals from scraps of electric devices
 研究代表者
 中野 義夫（NAKANO YOSHIO）
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
 研究者番号：30092563

研究成果の概要：タンニンゲル分子鎖にソフトな配位子〔SCN（チオシアン酸）、Br（ブロム酸）、NH₂（アミン）〕を導入する方法を提案すると共に、Pd(II)および Pt(IV)を含む混合溶液から両元素を完全分離・回収するゲル・液抽出プロセスの開発に成功した。混合液の酸濃度が0.1～5Mと高い操作条件下では、SCNあるいはBr配位子の導入が、一方、酸濃度が0.1Mと低い操作条件下ではNH₂配位子の導入がPd(II)とPt(IV)の選択的分離に効果的であることを明らかにした。ついで、この系に太陽光等の照射デバイスを付加することで、両元素の選択的分離がより迅速に行われることを見出すと共に、これらの分離機能を明らかにした。本申請の研究で開発したゲル/液抽出プロセスはAu、Ag、Pd、Pt等の貴金属・白金族イオンを含む酸性混合溶液中からの選択的分離に極めて有効であることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
年度			
総計	8,800,000	2,640,000	11,440,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：吸着、ゲル、抽出、貴金属・白金族、分離

1. 研究開始当初の背景

パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、金 (Au)、銀 (Ag) 等、白金族・貴金属の、携帯電話をはじめとする電子部品および多元素触媒への需要が、近年、急速に増大している。一方で、これら有価元素の埋蔵量は希少かつ有限であることから、電子部品のスクラップおよび廃触媒からのリサイクルが不可欠と

なっている。現在、稼動している、白金族・貴金属の抽出・分離・回収プロセスは、その処理工程が極めて複雑であり、その上、処理に伴う抽出剤・溶離剤・還元剤等、薬剤の使用量および二次廃棄物量が多いことが問題とされている。この問題を解決すべく、研究代表者は新たな『ゲル/液抽出プロセス』を提案すると共に本プロセスの実現化を図ることとした。

2. 研究の目的

上記『ゲル/液抽出プロセス』の実現に向けて、天然由来の安価なタンニン酸に着目し、このタンニン酸を不溶化処理することで三次元網目構造を有するタンニンゲルを合成すること、このタンニンゲルの分子鎖にソフトな配位子〔SCN、Br、NH₂〕を導入することで、Pd(II)、Pt(IV)の酸性混合溶液中から両元素を完全分離する操作条件およびシステム設計を行うことを目的としている。

3. 研究の方法

『ゲル/液抽出プロセス』の実現のために、下記の方法を検討した。

- (1) 相互分離が困難とされている Pd(II) と Pt(IV) について、SCN、Br、NH₂ のソフト配位子をタンニン分子鎖に導入する手法を提案し、強酸性から弱酸性の広範な条件について、Pd、Pt の錯体形成を明らかにすると共にタンニンゲルへの吸着に有効な化学形態を示す。
- (2) 太陽光等の照射型デバイスを更に付加することで、Pt(IV) の錯体形成速度を制御し、強酸性下で Pt のタンニンゲルへの吸着を迅速に行うプロセスを構築する。
- (3) (1)～(2) の手法を基に、Au、Ag、Pd、Pt を選択的に分離し、かつ金属として還元・回収するシステム設計を行う。

4. 研究成果

貴金属・白金族を選択的に分離・回収するための『ゲル/液抽出プロセス』の構築とその性能評価を行い、下記に示す成果を上げることができた。

- (1) 強塩酸条件下では、ソフトな配位子である Br をタンニン分子鎖に導入することで、Pd(II) のタンニンゲルへの吸着能が飛躍的に向上することを明らかにした、次いで、この吸着速度の向上は trans-effect(Br あるいは SCN の導入により、Trans 位置の塩素が脱離しやすくなる効果)に基づくことを示した。
- (2) Pd(II)、Pt(IV) の混合系に対して、ソフトな配位子である SCN をタンニン分子鎖に導入することで、0.1～5M と極めて高濃度の酸溶液中において Pd(II) および Pt(IV) はタンニンゲルに吸着することを見出した。
- (3) Pt(IV) の塩化物錯体の SCN との配位子置換反応は Pd(II) 塩化物錯体

に比べて光感性が顕著であることを発見するに至り、この現象を利用すると、Pt(IV)と Pd(II)の完全な選択的分離を行うことが可能であることを実証した。

- (4) 弱塩酸条件下では、タンニン分子鎖に NH₂ (アミン) を導入することで、Pt(IV) と Pd(II) のタンニンゲルへの吸着能が飛躍的に向上することを明らかにした。
- (5) (1)～(4)の結果を基に、Pd(II) および Pt(IV) を連続系で分離・回収するカラム分離プロセスを提案し、さらに、照射型カラム分離法を付加することで、Pt(IV) と Pd(II) の分離・回収・濃縮を達成することが出来た。
- (6) (4)～(5) で得られた知見を基に、Au、Ag、Pd、Pt に対するタンニンゲル・液抽出プロセスの性能評価と設計指針を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 金演鎬、中野義夫、タンニンゲル/液抽出プロセスによる貴金属の選択的分離、ネットワークポリマー、30、1-7、2009、有
- ② Y.-H. Kim, Y. Nakano、Effect of Br⁻ on the Adsorption Rate of Palladium(III) Ions Onto Condensed-Tannin Gel in Chloride Media、Separation Science and Technology、43、2386-2395、2008、有
- ③ 中野義夫、3次元網目構造を有するゲルの分子空間制御による重金属・貴金属の高度分離、分離技術、38、24-29、2008、無
- ④ Y.-H. Kim, T. Ogawara, T. Ogata, Y. Nakano、Adsorption Mechanism of Selenite by Redox within Condensed-tannin Gel under Concentrated Hydrochloric Acid Solution、Chemistry Letters、36、1316-1317、2007、有
- ⑤ Y.-H. Kim, T. Ogata, Y. Nakano、Kinetic analysis of palladium(II) adsorption process on condensed-tannin gel based

on redox reaction model、Water Research、41、3043-3050、2007、有
[学会発表] (計 13 件)

- ① 丸谷由恵、金演鎬、森貞真太郎、中野義夫、吸脱着機能を付与したアミン修飾タンニンゲルによる Pd(II)/Pt(IV) の高効率分離回収、化学工学会第 74 年会、2009. 3. 20、横浜国立大学
- ② 金演鎬、丸谷由恵、森貞真太郎、中野義夫、アミン修飾タンニンゲルによる Pd(II)/Pt(IV) の分離回収および吸脱着特性、2009 年高分子材料開発のための俯瞰的シンポジウム、2009. 1. 14、京都大学
- ③ 中野義夫、ゲル/液マイクロ反応・分離システムの構築、第 22 回日本吸着学会研究発表 (招待講演)、2008. 10. 24、九州大学
- ④ 丸谷由恵、金演鎬、森貞真太郎、中野義夫、アミン修飾タンニンゲルによる酸性溶液中 Pd(II) および Pt(IV) の選択的分離・回収、化学工学会第 40 回秋季大会、2008. 9. 24、東北大学
- ⑤ 丸谷由恵、金演鎬、森貞真太郎、中野義夫、アミン修飾によるタンニンゲル d(II) 吸着能の改良、分離技術会年会 2008、2008. 6. 7、明治大学
- ⑥ 八鍬晋平、金演鎬、中野義夫、光反応を利用した SCN⁻内包型タンニンゲルによる Pd(II) と Pt(IV) の分離・回収、高分子材料開発のための俯瞰的シンポジウム、2008. 1. 10、東京工業大学
- ⑦ 金演鎬、Md. N. Alam、丸谷由恵、森貞真太郎、中野義夫、アミン修飾タンニンゲル (Amine-modified Tannin Gel, ATG) の Pd(II) 吸着特性向上、高分子材料開発のための俯瞰的シンポジウム、2008. 1. 10、東京工業大学
- ⑧ Y. -H. Kim, Y. Nakano、Effect of SCN⁻ and Br⁻ on adsorption rate of platinum group ions onto condensed-tannin gel、15th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications、2007. 10. 23、Gatlinburg, Tennessee, USA
- ⑨ Y. -H. Kim, S. Yakuwa, Y. Nakano、Enhanced Pd(II) adsorption in concentrated hydrochloric acid solution by novel SCN⁻-retaining tannin gel (SCN-TG)、15th Symposium on Separation Science and

Technology for Energy Applications、2007. 10. 23、Gatlinburg, Tennessee, USA

- ⑩ 金演鎬、小河原洋平、尾形剛志、中野義夫、タンニンゲルによる強塩酸水溶液中のセレンの高効率回収システムの提案、第 21 回日本吸着学会研究発表会、2007. 9. 28、東京大学生産技術研究所
- ⑪ Md. N. Alam, Y. -H. Kim, Y. Nakano、Enhanced adsorption property of condensed tannin gel for Pd(II) recovery by amine modification、第 21 回日本吸着学会研究発表会、2007. 9. 27、東京大学生産技術研究所
- ⑫ 八鍬晋平、金演鎬、中野義夫、Pd(II) と Pt(IV) を選択的分離する SCN⁻内包型タンニンゲル/光照射システムの提案、第 21 回日本吸着学会研究発表会、2007. 9. 27、東京大学生産技術研究所
- ⑬ 金演鎬、小河原洋平、尾形剛志、中野義夫、強酸性水溶液中のセレンを還元・吸着・分離・回収する新規なタンニンゲル/液抽出システム、化学工学会第 39 回秋季大会、2007. 9. 13、北海道大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①

名称：特許
発明者：中野義夫 (他 3 名)
権利者：富士シリシア化学 (株)
種類、番号：特願 2007-199212
出願年月日：2007. 7. 31
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野義夫 (NAKANO YOSHIO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号：30092563

(2) 研究分担者

廣川能嗣 (HIROKAWA YOSHITUGU)
滋賀県立大学・工学部材料科学科・教授
研究者番号：60436722

森貞 真太郎 (MORISADA SHINTAROU)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
助教
研究者番号：60401569

金 演鎬 (KIN ENKOU)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
研究員
研究者番号：40513461

(3)連携研究者
なし