

研究種目：若手研究(B)
研究期間：2007～2008
課題番号：19710074
研究課題名（和文）機能性ゲルを内包させた高機能性カプセルによる貴金属の回収技術の開発
研究課題名（英文）Preparation of Microcapsules Containing Gel Types Separator and Its Separation for Precious metals.
研究代表者
岩熊 美奈子(IWAKUMA MINAKO)
都城工業高等専門学校・物質工学科・准教授
研究者番号：00342593

研究成果の概要：貴金属に対して選択的な分離剤として、貴金属に対する選択的な抽出剤を内包させた新規なカプセルを調製し、そのパラジウムに対する選択性およびカラムによる分離に成功した。また、貴金属に対して選択的な機能性ゲルの調製を行い、貴金属、特にパラジウムと金に対する選択性の発現に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	150,000	2,650,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術 環境材料

キーワード：リサイクル技術・有価物回収

1. 研究開始当初の背景

貴金属はその特殊な性質より、工業的な用途として自動車排ガス浄化用触媒、電気部品、電子回路被膜などに

多量に用いられている。例えば貴金属の一種である白金やパラジウム、ロジウムは水素化反応、酸化反応、水素化分解反応に優れていることから、NO_x除去および SO_x除去

機能を目的とした自動車排ガス処理用触媒などに用いられている。これらの廃材は、貴金属の含有量が鉱石よりも多く、現在では重要な二次資源の一つである。廃材からの貴金属の回収は、廃材をいったん王水に溶解させて処理するため、素材の大部分を占める重金属と、その中に微量含まれる貴金属が混在している状態であり、多量の重金属からの貴金属の分離は非常に困難とされている。各種金属が混合されている溶液からの貴金属の分離の困難さから、現在では回収されずに廃材と一緒に廃棄されることが多い。しかしながら、工業用製品に利用されている貴金属は全体の約 9 割に達しているといわれ、これらの廃材から貴金属を回収、濃縮およびリサイクルすることは資源の有効利用の観点からも非常に重要な課題である。

そこで本研究では、溶媒抽出技術の特色を生かしながら、樹脂の欠点を補うことができる、溶媒を用いる必要のない、環境にやさしい貴金属回収カプセルを提案する。

概念図を図 1 に示す。

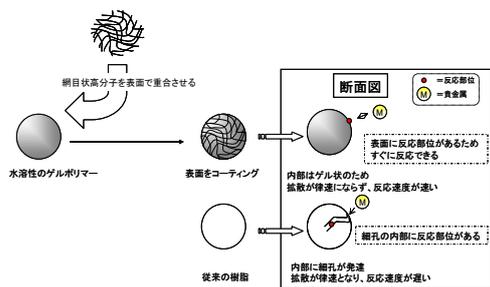


図 1. ゲルを内包させた高機能性カプセルの概念図

2. 研究の方法

(1) コア・シェル構造を有するカプセルの調製方法の確立

内部にゲル状抽出剤を含有したコア-シェル構造を有するマイクロカプセルの調製は、界面重合法により行った。今回使用した抽出剤はアルギン酸ナトリウムおよびリン酸ジ(ポリエチレングリコール 4-ノニルフェニル)である。このゲルはカルボン酸およびリン酸基を有しており、金属を吸着する際の反応部位となる。

ヘキサメチレンジアミン(HAD) 40mmol dm^{-3} 、炭酸ナトリウム 40mmol dm^{-3} 、アルギン酸ナトリウム水溶液を 1.5%含む蒸留水 20ml からなる水相とソルビタントリオレート (Span85) を 5%含む、クロロホルムとシクロヘキサンを 1 対 3 の体積比で混合した溶液 180ml からなる有機相を混合した。下記条件で攪拌し、水相が有機相中で分散したところで、クロロホルムとシクロヘキサンを 1 対 3 の体積比で混合した溶液 20ml に溶解させたセバコイルジクロライド(SBC) 40mmol dm^{-3} を 20 分かけて注入した。反応を止めるために、クロロホルムとシクロヘキサンを 1 対 3 の体積比で混合した溶液を 50ml 注入した後、吸引ろ過し、ブタノール及び 2-プロパノールで洗浄した。この操作を、以下の表に示すように濃度比を変えて行った。

(2) 抽出剤内包カプセルである GD-DTP の合成

ゲル状の抽出剤を内包した GD-DTP マイクロカプセルの調製は、グリシジルメタクリレート-ジビニルベンゼン共重合体(以下 GD と表記)の内部に、本研究室で合成した抽出剤 2-ドデシルチオメチルピリジン[1] (以下 DTP と表記)を内包させる *in-situ* 重合法にて行った。水相は 450ml の蒸留水に硫酸ナトリウ

Table 1 コア-シェルカプセルの調製条件

HDA [mM]	SBC [mM]	Span85 [%]	攪拌速度 [rpm]	抽出剤 [%]
20	20	1.5	200	1.25 ^a
40	40	5	600	0.15 ^a
40	40	5	600	1.5 ^b
100	100	5	600	1.5 ^b

a : アルギン酸ナトリウム b : リン酸ジ(ポリエチレングリコール 4-ノニルフェニル)

ム 6.75g とアラビアゴム 6.75g を加えて調製した。有機相は、グリシジルメタクリレート 64.0g、ジビニルベンゼン 6.5g を混合させる。そして DTP25ml と調製した有機相 25ml を 1 対 1 の割合で混合し、重合開始剤として 2,2-アゾビスイソブチロニトリルを 0.5g 加えた。分離型三つ口フラスコに上記の水相と有機相を 9 対 1 の割合で入れ攪拌速度 250rpm、反応温度を調製し重合を行った。得られた重合物を熱水でよく洗浄し、1mol dm⁻³ の塩酸、1 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウムで順次洗浄し、余剰の DTP を取り除いたあと、蒸留水で中性になるまで洗浄し、風乾した。以下、得られたマイクロカプセルを GD-DTP とする。

(3) GD-DTP による塩酸溶液からの各金属イオンの吸着実験

各金属イオンの塩酸塩を 0.01 mol dm⁻³ の塩酸溶液に溶解した。サンプル管に塩酸濃度を調製した 1 mmol dm⁻³ の金属溶液を 10 ml ずつ取り、GD-DTP を 0.05g 入れ、30℃恒温槽で 24 時間振とうした。平衡後の塩酸濃度を中和滴定により求め、初濃度と平衡後の金属濃度は ICP 発光分光分析装置にて測定した。また、比較のために抽出剤 DTP の各金属イオンの抽出選択性および平衡到達時間についても比較実験をおこなった。

(4) 塩酸溶液からのパラジウム(II)の吸着速度

303K 恒温槽中で 200ml トールビーカーに GD-DTP 0.1g を加え、パラジウムの塩化物塩を各種塩酸溶液に溶解し、パラジウムイオンの初濃度を 1 mmol dm⁻³ としたパラジウム溶液 100ml の温度を 303K とした後、トールビーカーへ加えて攪拌翼を用いて一定回転数で攪拌した。なお吸着速度を評価するため、擬一次速度式により初速度の擬一次速度定数 k_p を求めた。擬一次速度式を以下に示す [8][9]。

$$\ln(C_t / C_{init}) = -k_p t$$

3. 研究成果

(1) コア-シェル構造を有するマイクロカプセルの合成

3-1 の調製条件により調製をおこなった。コア物質の有無にかかわらず、マイクロカプセルは生成せず、いずれの条件でも白色の乳液状の液体が残った。各試薬の分量と他の試薬の使用を検討した。HDA、SBC、Span85 の分量と攪拌速度の変更、抽出剤であるアルギン酸ナトリウムの代替としてリン酸ジ(ポリエチレングリコール 4-ノニルフェニル)の使用により再度合成を行った。しかし、この調製方法においてもマイクロカプセルを生成することはできなかった。界面活性剤、モノマー、コア物質 (アルギン酸ナトリウムおよびリン酸ジ(ポリエチレングリコール 4-ノニルフェニル)濃度をさらに検討する必要があることが明らかとなった。

(2) GD-DTPの調製と物性評価

GD-DTPは球状かつ表面および断面は滑らかであり、SEMでは細孔は確認されなかった。また粒度分布測定の結果、GD-DTPは多分散で平均粒子直径は $109.7\mu\text{m}$ であった。次に、細孔分布の結果はGD-DTPは直径 $0.8\sim 1\text{nm}$ の細孔を有することが分かり、ほとんどの細孔が 1nm 以下であった。GD-DTPの直径は $0.8\sim 1\text{nm}$ の細孔を有することが分かった。また、中和滴定の結果からDTPはGDに $1.64[\text{mmol g}^{-1}]$ 導入されたことが明らかとなった。

(3) 塩酸溶液からの金属イオンの吸着平衡

図1より、塩酸濃度に依存せず白金(IV)、パラジウム(II)が全濃度領域においてほぼ100%の吸着率を示した。水銀(II)は低塩酸濃度領域ではほぼ100%の吸着率を示し、高濃度領域で吸着率が低下する挙動が示された。また、銅(II)、鉄(III)、ニッケル(II)、コバルト(II)のようなベースメタルはほとんど吸着がみられなかった。これより、塩酸溶液からの金属イオン吸着では低濃度領域では、ベースメタルからの貴金属および水銀(II)の選択的吸着が可能であり、高濃度領域では、ベースメタルからの貴金属の選択的吸着が可能であることが見出された。

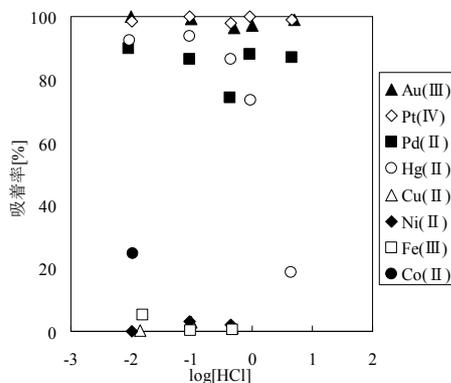


図1 各金属イオンの吸着選択性

(4) 塩酸溶液からのパラジウム(II)の吸着速度

① 吸着速度に及ぼす水素イオン濃度の影響

塩化物イオンを一定にしたときの吸着速度に及ぼす水素イオン濃度の影響について検討した。図7に擬一次速度定数に及ぼす水素イオン濃度の影響を示す。

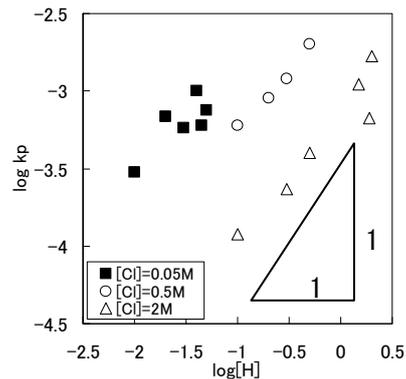


図2 擬一次速度定数に及ぼす水素イオン濃度の影響

図2より水素イオン濃度の増加に伴う擬一次速度定数の増加は傾き1のスロープが得られた。これより、初速度での擬一次速度定数は水素イオン濃度に対して1次に依存することが見出された。

② 吸着速度に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

擬一次速度定数に及ぼす塩化物イオンの影響を図3に示す。

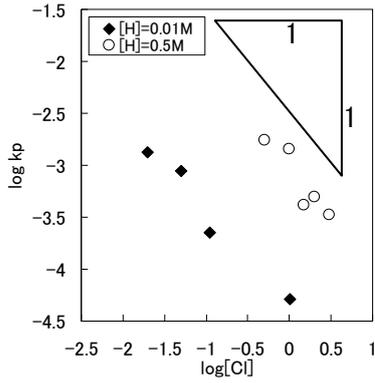


図3 擬一次速度定数に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

図3より塩化物イオン濃度の増加に伴う擬一時速度定数の減少は傾き-1の Slope が得られた。これより、初速度での擬一次速度定数は塩化物イオン濃度に対して-1次に依存することが見出された。

③ 吸着速度に及ぼす攪拌速度の影響

GD-DTPの表面における流体境膜は、攪拌速度を上げることによってより薄くすることができる。つまり、流体境膜内の物質移動速度が律速ならば、攪拌速度増加に伴って吸着速度が増加することになる。そこで、流体境膜内の物質移動速度について検討するため攪拌速度の影響について検討した。

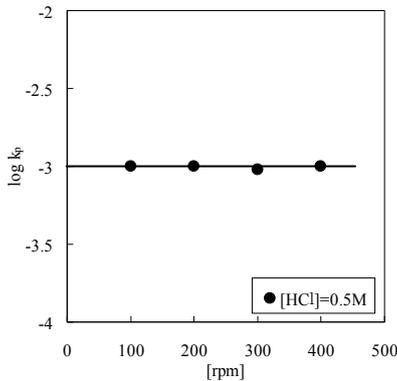


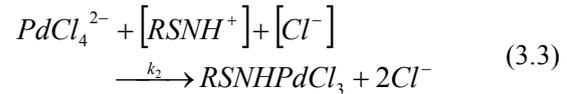
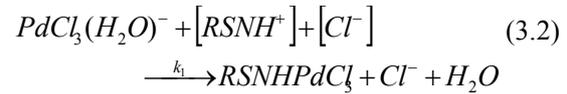
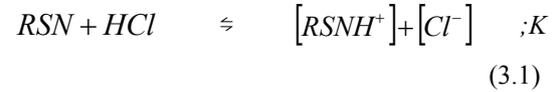
図4 擬一次速度定数に及ぼす攪拌速度

擬一次速度定数に及ぼす攪拌速度の影響を

図4に示す。図4より、擬一次速度定数に及ぼす攪拌速度の影響はほとんど確認されなかった。このことから、流体境膜内の物質移動速度は律速ではないと考えられる。

④ 塩酸溶液からのパラジウムの吸着速度機構の解明

得られた結果より、擬一次速度定数は水素イオン濃度の増加に伴い1次の依存性および塩化物イオン濃度の増加に伴い-1次の依存性を示し、攪拌速度に依存しないことが明らかとなった。このことより反応速度を導出する。



$PdCl_3(H_2O)^-$ と $PdCl_4^{2-}$ との反応が律速段階であると仮定すると、反応速度は以下のように表される。

$$k_p = k_1 [PdCl_3(H_2O)^-] [RSNH^+] [Cl^-] + k_2 [PdCl_4^{2-}] [RSNH^+] [Cl^-] \quad (3.4)$$

ここで β_i は塩化物イオンとパラジウム(II)イオンとの全安定度定数であり、 $\beta_1=10^{4.7}[\text{mol dm}^{-3}]^{-1}$ 、 $\beta_2=10^{7.7}[\text{mol dm}^{-3}]^{-2}$ 、 $\beta_3=10^{10.3}[\text{mol dm}^{-3}]^{-3}$ 、 $\beta_4=10^{11.9}[\text{mol dm}^{-3}]^{-4}$ である^[10]。

式(4.11)の $RSNHPdCl_3$ は吸着剤過剰の条件下で、微量なため式(3.5)のように近似できる。

$$[RSN]_0 \approx [RSN] + [RSNH^+] [Cl^-] \quad (3.5)$$

また、吸着剤のマスバランスより、

$$[RSNH^+] [Cl^-] = [RSN]_0 \left(\frac{K [H^+] [Cl^-]}{1 + K [H^+] [Cl^-]} \right) \quad (3.6)$$

式(3.4)は塩化物イオン濃度が高くなると、以

下のように近似される。

$$k_p = \left\{ k_1 \left(\frac{\beta_3}{\beta_4} \right) [Cl^-]^1 + k_2 \right\} [RSN]_0 C_{Pd} \frac{K[H^+][Cl^-]}{1 + K[H^+][Cl^-]} \quad (3.7)$$

式(4.15)より、図2および図3の各イオン濃度の依存性を説明することができる。

(5) 結言 (GD-DTP)

(1)2-ドデシルチオメチルピリジン含浸樹脂 GD-DTP は貴金属であるパラジウム(II)、金(III)および白金(IV)の選択的吸着分離が可能であることが示された。

(2)パラジウム(II)イオン[PdCl₄²⁻]はGD-DTPの細孔に入らず、表面のみで吸着されることが分かった。

4. 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2件)

①Minako Iwakuma, Minami Taku and Yoshinari Baba, Preparation of microcapsules containing 2-dodecylthiomethylpyridine and its extraction properties for palladium(II), *Proceedings of the 6th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science*, Pohang, Korea, November 20-21, 2008 査読無

②岩熊美奈子、南拓、馬場由成、抽出剤2-ドデシルチオメチルピリジンを内包させた高機能性マイクロカプセルによるパラジウムの抽出とその抽出機構の解明、*環境資源工学*、投稿中 査読有

[学会発表] (計7件)

①大塚孟¹、岩熊美奈子¹、馬場由成²(都城高専¹・宮崎大工²)、硫黄と酸素を有する新規なゲル型抽出剤の合成と抽出平衡、第45回化学関連支部合同九州大会、2008年7月12日

②南拓¹、岩熊美奈子¹、馬場由成²(都城高専¹・宮崎大工²)、抽出剤を内包させた高機能性マイクロカプセルによる貴金属の抽出とその抽出機構の解明、第45回化学関連支部合同九州大会、2008年7月12日

③岩熊美奈子¹、上池琴絵¹、益留和恵¹、馬場由成²(都城高専¹・宮崎大工²)、硫黄と窒素原子を有する新規吸着剤の合成と金の吸着特性、分析学会 第57年会、2008年9月8日

④南拓¹、岩熊美奈子¹、馬場由成²(都城高専¹・宮崎大工²)、硫黄と窒素を含む抽出剤を内包させたマイクロカプセルによるPd(II)の抽出とその抽出機構の解明、化学工学会第40回秋季大会、2008年9月23日

⑤岩熊美奈子¹、南拓¹、馬場由成²(都城高専¹・宮崎大工²) 2-ドデシルチオメチルピリジンを内包させたマイクロカプセルによるPd(II)の抽出とその抽出機構の解明、第27回日本溶媒抽出討論会、2008年10月11日

⑥岩熊美奈子¹、上池琴絵¹、益留和恵¹、馬場由成²、(都城高専¹、宮崎大工²) アルキルチオアニリンを有する新規吸着剤の合成とパラジウム(II)の吸着平衡、第24回日本イオン交換学会研究発表会、2008年10月11日

⑦南拓¹、岩熊美奈子¹、馬場由成²(都城高専¹・宮崎大工²)、2-チオメチルメチルピリジン含有樹脂による貴金属の吸着特性とその吸着機構の解明、化学工学会第74年会、2009年3月18日

5. 研究組織

(1)研究代表者

岩熊美奈子 (IWAKUMA MINAKO)

都城工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：00342593