

平成21年11月16日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007-2008

課題番号：19560818

研究課題名 (和文) 光応答抽出法による無廃棄物型貴金属リサイクルプロセスの開発

研究課題名 (英文) Development of zero-emission type precious metal recycling process using optical-response technique

研究代表者

竹下 健二 (TAKESHITA KENJI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：80282870

**研究成果の概要**：本研究の目的は貴金属回収のための無廃棄物型化学システム「光応答型溶媒抽出システム」を構築することである。H20年度の研究成果の概要は以下の通りである。

- (1) アゾ基を含むスルフィド系ジアミド (SDA) 配位子及びバイピリジン配位子を抽出剤として貴金属 (Au、Pd、Pt) の高選択回収を試みた。SDA配位子はAu、Pdに対する配位力がバイピリジン配位子に比べてかなり強く、分子中の配位子の構造変化による金属イオンの吸脱着が難しい。配位力の弱いバイピリジン配位子が光応答に適している。
- (2) バイピリジン配位子を含むアゾ化合物 (BDPDA) を用いて協同抽出剤の検討を行った。その結果、カルボン酸が協同抽出剤として適していることがわかった。Au(III)の抽出に対しては360nmのUV光照射でBDPDAをcis化して抽出を促進できるが、460nmの可視光照射では逆抽出できなかった。しかしながら、700nmの長波長の可視光を用いることで効率的にAuを逆抽出できることがわかった。Pd(II)抽出については光応答効果が認められなかった。Pt抽出については360nmのUV光と460nmの可視光照射で協同抽出剤を用いることなく効率的な光応答抽出が可能であった。光応答抽出法によりAu、Ptの分離回収が可能である。
- (3) 簡単な油水二相流動装置を用いて本法の実プロセスへの適用性を検討した。並流で水相 (Auイオン含有水溶液) と油相 (BDPDA+オクタン酸+クロロホルム) を流してUV照射をすることで流通系でもUV光照射によってAu抽出を促進できた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：抽出、光応答抽出、cis-trans 転移、貴金属、協同抽出、ソフトドナー配位子、流通系、連続抽出

### 1. 研究開始当初の背景

Au、Pd、Ptなどの貴金属類は電子基板やリレーコネクタ、リードフレームなどの電子部品、携帯電話などに広く利用されている。例えば、廃棄された携帯電話1 tonにAuが約280g含まれており、鉱石1 tonにAuが10g以上含まれれば金鉱石と呼ばれることを考えれば廃棄電子機器からの貴金属回収は資源保全的観点から大変重要である。一般的な貴金属リサイクルシステムでは貴金属は回収（粗分離）、精製され、電子産業、触媒、宝飾品など目的に応じて加工される。精製工程としてINCO社のActonプロセス、住金鉱プロセスなどが公表されているが、目的金属を個別に回収するために蒸留、イオン交換、溶媒抽出などの従来技術を複数組み合わせたカスケード型の分離システムが採用されている（芝田 隼次、奥田晃彦：貴金属のリサイクル技術、資源と素材、118, 1-8 (2002)）。こうした分離システムでは抽出剤や溶離剤など高価な化学試薬の大量消費が避けられない。現状のシステムでは抽出試薬や使用後の廃棄物処理に多少負担がかかったとしても貴金属リサイクルは経済的に十分見合うことから化学物質の大量消費を容認しているが（例えば金回収では数千円/L程度の抽出剤までは利用可能）、将来的に産業連関を含む貴金属リサイクルシステムを構築するには、システムの合理化による経済性の向上とともに資源保全・環境保全に対する考慮が必要であることは言うまでもなく、余剰な化学物質を使用することなくかつ高い貴金属リサイクル率を達成できる貴金属分離システムの研究開発が不可欠である。

### 2. 研究の目的

貴金属リサイクルシステムの構築には、システムの合理化による経済性の向上とともに資源保全・環境保全に対する考慮が必要であり、余剰な化学物質を使用することなくかつ高い貴金属リサイクル率を達成できる貴金属分離システムの研究開発が不可欠である。このために本研究では、Fig. 1 に示す貴金属回収のための無廃棄物型化学システム「光応答型溶媒抽出システム」を構築する。アゾ基を含むSDA（スルフィド系ジアミド）配位子及びパイピリジン配位子を抽出剤として、*cis-trans* 転移（紫外光照射で *cis* 構造に、可視光照射で *trans* 構造に変化する転移現象）を利用した貴金属（Au、Pd、Pt）回収を試みる。更に、光プローブを用いた簡単な油水二相流流動装置を用いて光抽出法による貴金属の連続抽出について検討する。

### 3. 研究の方法

表題の「無廃棄物型化学システム」とは、

分離プロセスの駆動力として化学物質を大量に使用する化学的駆動力を利用せずに光、熱、音、電気などの外部エネルギーによる物理的駆動力を用いて物質生産を行う化学システムをいう。外部エネルギーによってシステムを駆動するために化学物質の使用量は大幅に抑制され、当然、二次廃棄物の発生も

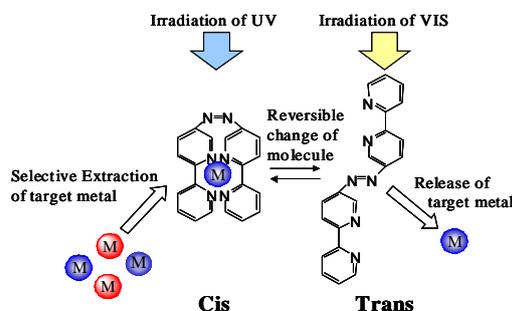


Fig.1 光応答抽出プロセスの概念

大幅に抑制される。本研究提案ではこのコンセプトに基づいて光照射によって抽出剤の分子構造が変化することで目的物質を抽出分離できる「光応答型溶媒抽出システム」を提案する(Fig.1)。一般に溶媒抽出プロセスは、このように目的の金属を水溶液から分離する抽出過程と、分離した金属を別の水相(溶離剤)に回収する逆抽出過程からなる。その際、分離過程は目的の金属と溶媒(化学物質)の化学的親和性の違いによって駆動され、多量の化学物質(抽出剤、溶離剤)が使われる。それに対して Fig. 1 のようにある波長の光(例えばUV光)照射で目的物質の抽出能が高くなるように抽出剤構造が変化し、別の波長の光(例えば可視光)照射で目的物質を放出しやすいように抽出剤構造が変化すれば、抽出分離工程を光照射で制御できる。こうすればプロセスに新たな化学物質を添加する必要がなくなる。

本研究では光応答抽出法による貴金属リサイクルプロセス成立性を検討するために下記の項目について研究を進める。

- (1) チオジグリコールアミド抽出剤による貴金属回収と光応答抽出への応用
  - ① MPTDAによる貴金属抽出
  - ② MPTDAからの貴金属の逆抽出
- (2)アゾピリジン化合物の *cis-trans* 光異性化を利用した光応答プロセス
  - ① BDPDAとカルボン酸によるAu(III)の光応答抽出と逆抽出
  - ② BDPDAによるPd,Ptの光応答抽出
  - ③ フローセルによるAu(III)の連続抽出

#### 4. 研究成果

##### (1) チオジグリコールアミド抽出剤による貴金属回収と光応答抽出への応用

###### ① MPTDA による貴金属抽出

チオジグリコールアミド抽出剤の一つである MPTDA の貴金属抽出の選択性と抽出速度、抽出メカニズムについて検討を行った。

- MPTDA は Fig.2 に示すようにソフト性金属である Au(III)、Pd(II) に対して高い選択性を持つ。また既存の抽出剤 DHS を用いた Pd の抽出は 3 時間振とうしても抽出率は 10% 以下であったが MPTDA は 30 分以内で全量抽出が可能であり、大幅に抽出速度を向上することができた(Fig.2)。

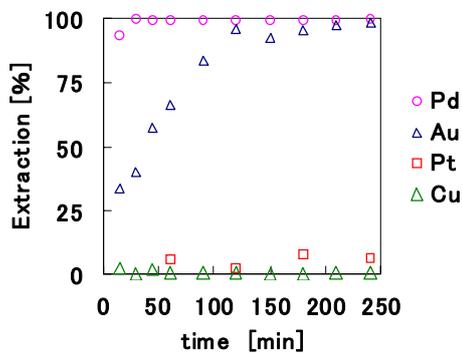


Fig.2 MPTDA の金属抽出挙動

- MPTDA 抽出剤量によって Au(III)、Pd(II) をベースメタル及び Pt(IV) から群分離が可能である。
- MPTDA と Au (III) の反応に H<sup>+</sup> は影響を与えず、抽出反応に関わる Cl<sup>-</sup> は 1 つであった。Fig.3 と Fig.4 に示したスロープアナリシス解析の結果から、Au、Pu 抽出反応の量論式を決定した。

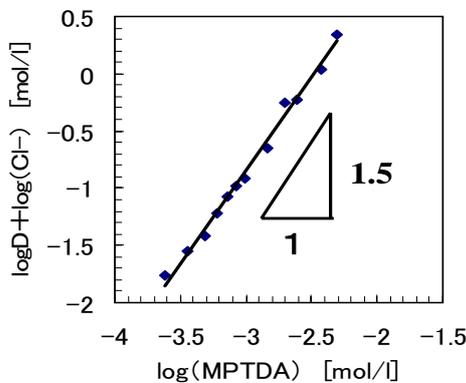


Fig.3 MPTDA の Au 抽出機構解析

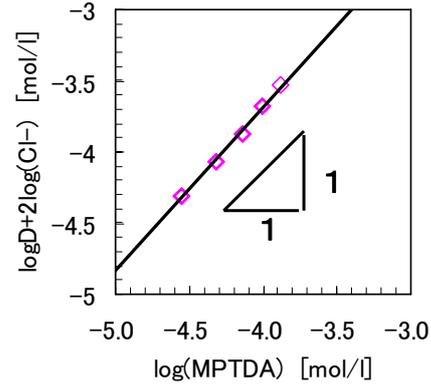
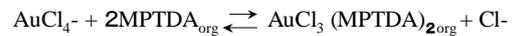
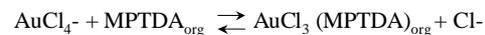


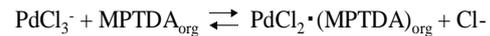
Fig.4 MPTDA の Pd 抽出機構解析

Au(III)及び Pd(II)の抽出機構は下式で記述できる。

Au(III)抽出機構



Pd(II)抽出機構



###### ② MPTDA からの貴金属の逆抽出

- MPTDA に抽出された Au や Pd を高酸性溶液を用いて逆抽出を試みたが、配位力が強く、逆抽出ができなかった。逆抽出には水溶性の錯形成剤が必要である(Fig.5)。
- 光応答抽出への硫黄ドナー配位子を含むチオジグリコールアミド抽出剤の適用を考えると、配位力の強さが問題となる。
- 光応答抽出では光の照射に伴う抽出剤の構造変化と抽出剤周囲の化学的な環境の変化を使って金属の吸脱着を制御しようとしている。一般に金属の配位力の大きい抽出系は光抽出への適用が難しい。硫黄ドナーの使用は貴金属選択性の向上には適しているが、光応答抽出には配位力の弱い窒素ドナーを含む抽出剤を使用すべきである。

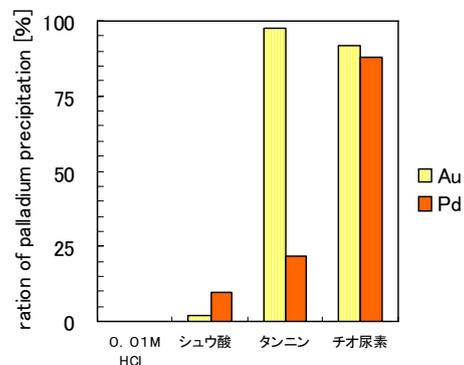


Fig.5 MPTDA からの貴金属の逆抽出

- しかしながら、MPTDA は貴金属に対して優れた抽出分離特性（高速分離、高選択性）を有することから、将来技術として MPTDA による貴金属回収法を完成しておくことは重要である。そこで、水溶性の錯形成剤として安価なタンニン酸を用いた Au と Pd の逆抽出を試みた。
- MPTDA からタンニン酸を用いて Au Pd 共に逆抽出が可能であった。Au はタンニン酸により 0 価まで還元されるが、Pd は還元されずにタンニン酸と塩を形成して沈殿した。
- 短時間の振とうでは Au はほとんど沈殿しないが、多段剥離操作を行うと短時間で剥離が可能であった (Fig.6)。
- チオジグリコールアミド抽出剤は貴金属イオンへの配位力が強く、光応答のような抽出剤の配位構造を光で変化させて金属を吸脱着させることは難しいが、タンニン酸のような安価な水溶性錯形成剤の使用によって連続分離・回収が可能である。

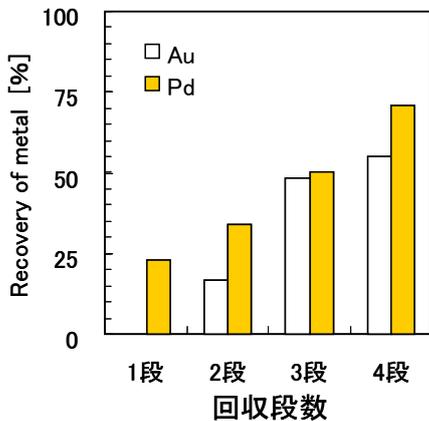


Fig.6 タンニン酸による多段回収

## (2) アゾピリジン化合物の *cis-trans* 光異性化を利用した光応答プロセス

### ① BDPDA とカルボン酸による Au(III) の光応答抽出と逆抽出

バイピリジン配位子を含むアゾ化合物 (BDPDA) を用いて協同抽出剤について検討をした。その結果、カルボン酸 (オクタン酸) が協同抽出剤として適していることがわかった (Fig.7)。金の抽出に対しては 360nm の UV 光照射で BDPDA を *cis* 化することで Au 抽出を促進できるが、460nm の可視光照射では逆抽出できなかつた。しかしながら、700nm の長波長の可視光を用いることで効率的に金を逆抽出できた (Fig.8)。Au の分離回収にはオクタン酸のような協同抽出剤が必要であるものの、BDPDA を用いて光のみで Au の抽出回収が可能である。

### ② BDPDA による Pd, Pt の光応答抽出

Pd抽出については光応答効果が認められな

かつた。Pt抽出については360nmのUV光、逆抽出については協同抽出剤を用いることなく460nmの可視光照射で達成できた (Fig.9)。Pt回収は、回収液として水を利用できる完全な無廃棄物型プロセスといえる。

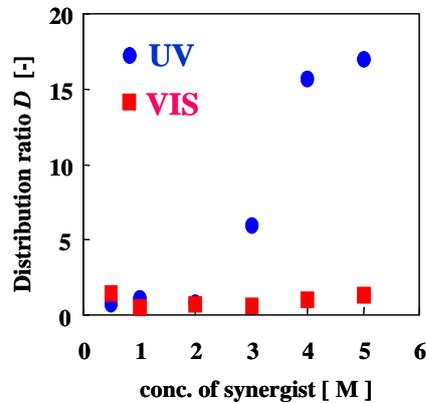


Fig.7 オクタン酸を協同抽出剤として用いた場合の BDPDA の Au(III)抽出

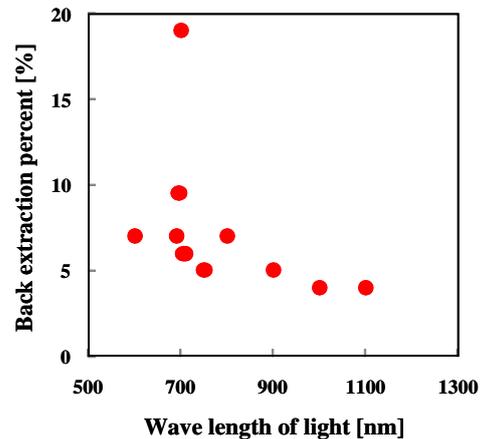


Fig.8 光の照射波長と Au 逆抽出の関係

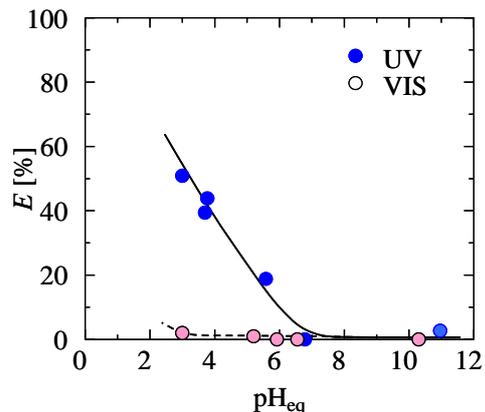


Fig.9 BDPDA の Pt 抽出 UV 光 : 360nm、VIS 光 : 460nm

### ③ フローセルによる Au(III) の連続抽出

簡単な油水二相流動装置を用いて本法の実プロセスへの適用性を検討した。油相 (BDPDA+オクタン酸+クロロホルム) に対して水相 (Au イオン含有水溶液) を流して UV 照射をすることで流通系でも光による抽出効果の促進を確認できた (Fig.10)。この実験では抽出率の差はせいぜい 30% 程度であるが、光照射法やリアクターの形状の検討を行って光利用効率を高めれば、抽出率の差を更に向上できる。この経験を基に、現在、光プローブを導入したミキサーセトラ型抽出器を開発中である。

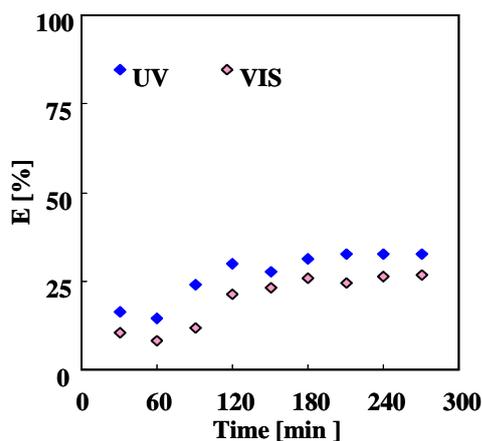


Fig.10 フローセルによるBDPDA/オクタン酸系の Au(III)連続抽出

## 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 4 件)

- ① K. Takeshita, N. Sawai and Y. Okada: Optical-response extraction of gold(III) by cis-trans photoisomerization of bis(2,2'-dipyridinyl-6-yl)diazene, International solvent extraction conference, vol.2, 1505-1511, 2008 査読無
- ② K. Takeshita and, N. Sawai: Optical-response Extraction Process of Au(III) using *cis-trans* Photoisomerization of Azopyridine Compound, Solv.Extr. and Ion Exch. In press 査読有
- ③ K.Takeshita, Y.Okada: Optical-Response Extraction of Au(III) with Bis(2,2'-dipyridyl-6-yl)-diazene and Octanoic Acid, Journal of Chemical Engineering, Japan, 41, 470-473 (2008) 査読有
- ④ K.Takeshita: Nano Factory Concept (Keynote Lecture), Proc. of the 4th Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium, p.57-59 (2008) 査読無

[学会発表] (計 7 件)

- ① K. Takeshita: Development of light-driven extraction technique using cis-trans photoisomerization of azopyridine compound, PIM-2008, p.12 (Romania, 2008年9月.22日))
- ② 澤井菜穂子, 竹下健二: 協同抽出効果を利用した貴金属類の光応答抽出, 化学工学会 第40回秋季大会 A326 (仙台 2008年9月26日)
- ③ 澤井菜穂子, 竹下健二: 貴金属回収のための光応答抽出プロセスの開発, 第27回溶媒抽出討論会 (東京 2008年10月11日)
- ④ 竹下健二, 澤井菜穂子: 光応答抽出法による無廃棄物型核種分離プロセスの開発, 化学工学会第74年会 N209 (横浜 2009年3月19日)
- ⑤ 竹下健二, 尾形剛志, 澤井菜穂子: 光応答抽出法による低排出型核種分離プロセスの開発, 日本原子力学会 2009年春の年会 E24 (東京 2009年3月24日)
- ⑥ 竹下健二: 無廃棄物型有価金属リサイクル技術 (展望講演)、化学工学会 第39回秋季大会 A313 (仙台 2008年9月26日)
- ⑦ K. Takeshita, Y. Okada: Optical-response Extraction of Au(III) by *cis-trans* Transformation of Bis(2,2'-dipyridyl-6-yl)di-azene, The 15th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications p.36 (Tennessee, 2007年10月22日)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~systemsynth/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹下 健二 (TAKESHITA KENJI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：80282870

(2) 研究分担者 (平成 19 年度のみ)

田中 幹也 (TANAKA MIKIYA)

産業技術総合研究所・金属リサイクル研究

グループ・グループ長

研究者番号：20357437

成田 弘一 (NARITA HIROKAZU)

産業技術総合研究所・金属リサイクル研究

グループ・研究員

研究者番号：60357689

(3)連携研究者(平成 20 年度のみ)

田中 幹也 (TANAKA MIKIYA)

産業技術総合研究所・金属リサイクル研究  
グループ・グループ長

研究者番号：20357437

成田 弘一 (NARITA HIROKAZU)

産業技術総合研究所・金属リサイクル研究  
グループ・研究員

研究者番号：60357689