

(表紙)

平成23年度環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

都市鉱山からの樹脂成分とレアメタルのリサイクルー有機溶剤フリーでの完全リサイクル
を目指してー (K22030, K2326)

平成24年4月

山形大学 落合文吾

補助事業名 平成23年度環境研究総合推進費補助金 研究事業
所 管 環境省
国庫補助金 44,157,000 円
研究課題名 都市鉱山からの樹脂成分とレアメタルのリサイクルー有機溶剤フリーでの完全リサイクルを目指してー
研究期間 平成22年4月1日～平成24年3月31日
代表研究者名 落合文吾（山形大学）
共同研究者名 多賀谷英幸（山形大学）
永井大介（群馬大学）

研究目的

都市鉱山からレアメタルと有機成分を環境適合性の高い手法でリサイクルするシステムを開発する。まず半導体基板等の有機成分を高温水でモノマーレベルまで分解し、従来の機械的な破壊では有機成分に残存していたレアメタルを含む無機成分まで完全に回収する。分別した無機成分からの選鉱は、金属選択範囲の異なる樹脂を用いて行う。第一に白金族などを高選択的かつ簡便に分離する樹脂により回収し、第二に、段階的に金属種選択範囲が高くなる超高回収量樹脂を用いてレアメタルを分離する。

レアメタル回収の具体的数値を含む目標の例は、低濃度白金族の回収 (ppb オーダー / 22年度)・廃 IC パッケージからの貴金属、およびその他の金属の分離 (金属コストの1 / 3 ~ 10 程度 / 22 ~ 23年度)・白金族以外の回収では10回程度の樹脂リサイクル性 (23年度) である。有機成分は再ポリマー化する (回収モノマーから民生品用レベルの樹脂を作製 / 23年度)。

研究方法

本研究は、①高温水による都市鉱山樹脂成分の完全分解による無機成分の高効率な分離と樹脂の再生、②白金族などに非常に選択性が高い樹脂を用いる貴金属の低コスト回収法の開発、③超高回収量樹脂を利用するその他のレアメタルの高効率回収法の開発、の3つの要素技術からなる。これに加え、②と③の樹脂のリサイクルと回収した金属の単離に関する研究 (④) を行った。

①高温水による都市鉱山樹脂成分の完全分解と樹脂の再生

まず、さまざまな IC パッケージの高温水分解を、添加剤を種々に変えて行った。さらに、分解生成物のうち有機成分であるオリゴマーとモノマーをリサイクルする手法を検討した。

②超高選択性樹脂による白金族などの回収

白金族に対して非常に選択性が高いチオウレタンを基盤とする熱応答性の樹脂を用い、均一溶液として効率よく金属を捕集し、ある程度の熱を加えて樹脂を沈殿させて効率よく金属捕集した樹脂を回収する手法を検討した。

③ 高回収量レアメタル回収樹脂を利用したレアメタル回収

チオウレアを基盤とする高回収量レアメタル回収樹脂による、高選択的樹脂では回収されないレアメタル (Ni, Co, Ir, Ru, Os 等) の吸着挙動を検討した。

④ 金属捕集したポリマーからの金属の単離とポリマーの再利用

樹脂の再利用によるコストダウンと樹脂の燃焼によるタール化の防止のため、金属を捕集した樹脂から金属を脱離し、そのリサイクル性を確認した。

研究結果・考察

1. 高温水による都市鉱山原料の分解

電子機器の普及とともにその廃棄量も増大し、資源としての有効活用が切望されているが、電子基板に含まれるICパッケージは熱硬化性樹脂に被覆されており、現状は埋め立てや焼却処分が中心となる。そこでまず、このように安定さゆえに資源としての効率的な再利用がなされていないICパッケージの高温水処理を行い、有機部分の分解による有機資源回収および無機部分の効率的な回収を目指した。

1. 1 ICパッケージAの高温水処理

ICパッケージAは、Fig. 1 に示すようにそのままの加熱処理では表面に炭素分が残存したが、高温水中で容易に分解した。特に炭酸ナトリウムのような塩基性化合物の添加が効果的であり、400℃の反応でも、触媒量の添加でほぼ完全に分解した。

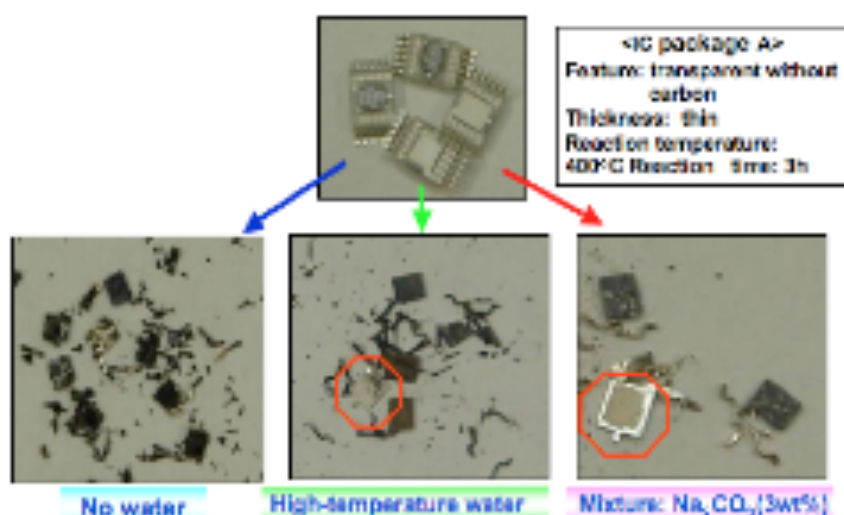


Fig. 1. IC package (A) after the reaction in high temperature water at 400 ° C for 3 h,

1. 2 ICパッケージBの高温水処理

カーボンが添加されているが、小さいサイズのICパッケージBを、430℃で処理した結

果を Fig. 2 に示す。水のみの場合、反応の進行がほとんど観察されなかったが、炭酸ナトリウムを添加し、水の量を増やすと樹脂分の剥離が増え、最大値は70%と、理論最大値とほぼ同じになった。反応後に回収した溶液の成分分析では、Fig. 3 のように分解生成物としてフェノール樹脂の構成成分である、フェノールやクレゾール類が確認された。(なおビフェニルは定量の際に標準物質として使用した)。また、塩基性化合物の添加は生成物収量の向上にも有効であった。

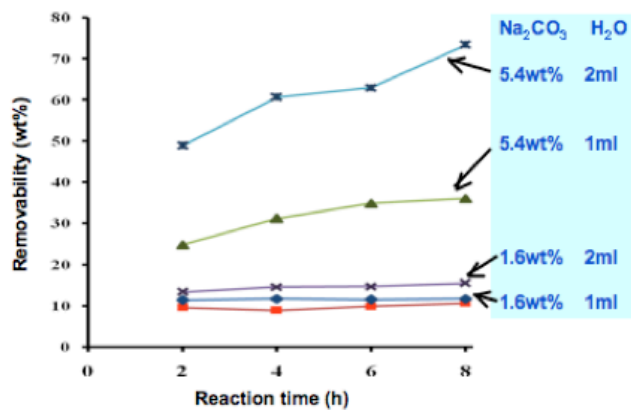


Fig. 2 Removability in the reaction of IC package (B) in high temperature water at 430°C with or without Na₂CO₃.

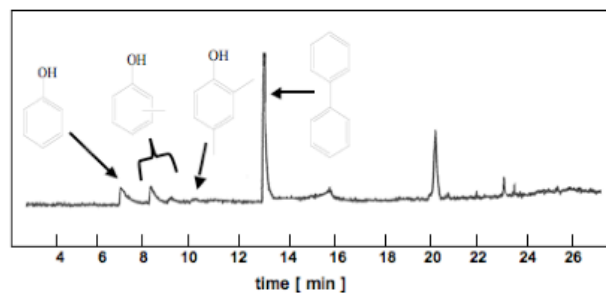


Fig.3 Products obtained by the reaction of IC package (B) in high temperature water analyzed by GC/MS

1. 3 ICパッケージCの高温水処理

より大きなICパッケージCについて同様な処理を試みた。400°Cで7時間まで処理を行ったが、SEM像よりまだ有機分が残っている事が分かった。そこで、熱硬化性樹脂の分解に効果がある炭酸ナトリウムを添加して同様な処理を試みた、反応は促進されたが、それでも完全な除去には至らなかった。これらのことから、カーボンを含み、厚みも有ってより大きなサイズのICパッケージCでは、通常の高温水処理では、完全に樹脂部分を除去する事は難しいことが分かった。

このICパッケージCの分解について定量的な議論を行うため、2リットルオートクレーブを用いた大規模処理を試みた。ICパッケージCは200gを反応させたが、ここにはおよそ163ppmの金が含まれており、100kgに換算すると163gになる。400°Cの処理で40gが油分と水溶性となり、160gが不溶分として回収された。これをフィルターに通し大きさを粗粉末と微粉末に分けたが、原料の11%が粗粉末、72%が微粉末となった。微粉末にはまだ有機分が残っているが、成分分析を行うと大半の金は微粉末の方に含まれていることが分かった。そこでより効果的に樹脂の除去を行うため、物理的な前処理を試みたが、ボールミルによる機械的衝撃や、溶剤処理後に高温水処理を試みても、金属表面に有機分の存

在が見られた。金属表面に有機分を含む成分が強固に付着している事が示唆された。

1. 4 ICパッケージBのアルコール水処理

250°C位から剥離が見られるが、メタノールよりもエタノール中で剥離量が大きかった。ICパッケージBをメタノール中で処理した際には、300°Cの処理でもICパッケージの強度の低下がみられ、容易にパッケージが破壊できた。同様にエタノール中での処理においても、300°C以上の処理でICパッケージの強度の低下がみられ、特に380°C以上では、粉末状への破壊が起きた。一方、アルコールで処理した際に得られた金属表面のSEM像を測定したところ、メタノール処理で、より表面の樹脂が剥離していることが分かった。またアルコール処理によって得られた可溶成分の分析を行ったところ、メチル化ないしはエチル化されたフェノール類の生成が用いたアルコールに応じて確認された。このことから、アルコール類には超臨界流体としての物理的な役割の他に、化学的な反応試剤としての役割があることが分かった。

1. 5 ICパッケージCの多段階処理

前処理を行った試料に対してメタノール処理を試みたが、金属表面からの樹脂の除去は不完全だった。この試料のボールミルでの粉碎を試みたが、さらなる除去は観察されなかった。そこで溶媒処理を行ったところ、DMF処理で、良好に金属表面の樹脂が除去できた。

溶媒処理には大量の化学試薬の使用が必要なため、一度高温水処理した試料に対し、再度高温水処理を行った。その結果、Fig. 4 に示すような多段階法により、金属表面から完全に樹脂が除けることが分かった。温度分布などがある2リットルのオートクレーブを使用した場合にも、同じ結果が得られた。多段階法で得られた試料の生成物収率をFig. 5 に示す。2時間の反応後に冷却し、その後2時間反応させた系において、モノマー成分が回収された。



Fig.4 Multistep treatment of IC package (C).

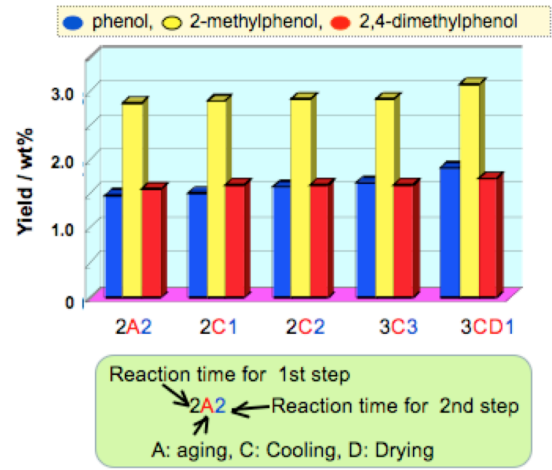


Fig.5 Reaction products in the multistep treatment of IC package (C).

1. 6 モノマー成分からのポリマー合成

ICパッケージに含まれる熱硬化性樹脂の分解反応によって得られたフェノールやクレゾール類を、混合物のままホルムアルデヒドと反応させたところ、フェノール樹脂オリゴマーを合成する事が出来た。

1. 7 ICパッケージ処理条件の温和化

これまでの研究成果をもとに、条件の温和化および金属回収の効率化を図るため、高温水処理における二酸化炭素の添加を試みた。二酸化炭素は、分解反応への直接的な関与は無いと考えられるが、反応圧の向上や、高い内部浸透力により構造体への破壊促進効果が期待できる。実際、反応圧の向上により 350℃という温和な反応条件でも IC パッケージの破壊促進を確認した (Fig. 6)。このような形状の変化に加え、得られた溶液の GC/MS 分析からは、図 (Fig. 7) に示す様に IC パッケージの成形の際に添加されていたと考えられる可塑剤の回収がなされた。これは、温和な条件での構造破壊の進行により、可塑剤が分解されずに回収された事を示している。このように二酸化炭素の添加により熱硬化性樹脂の構造破壊反応の促進が確認されたが、フェノールやクレゾールなどのモノマーへの分解反応はほとんど促進されていなかった。

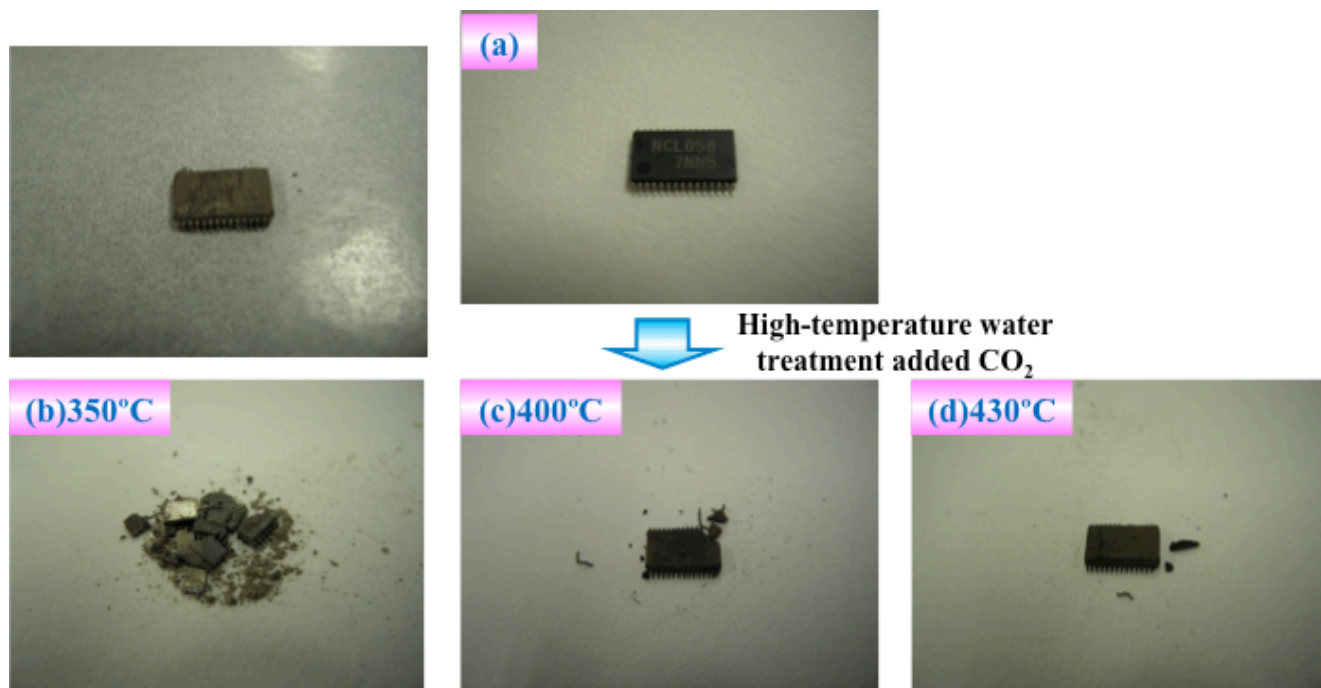


Fig. 6. Photographs of (a) raw IC package, (b)–(d) decomposition products of IC packages after the reaction for 2 h in water 2.0 mL adding CO₂ (0.5 g) at 350–430 °C.

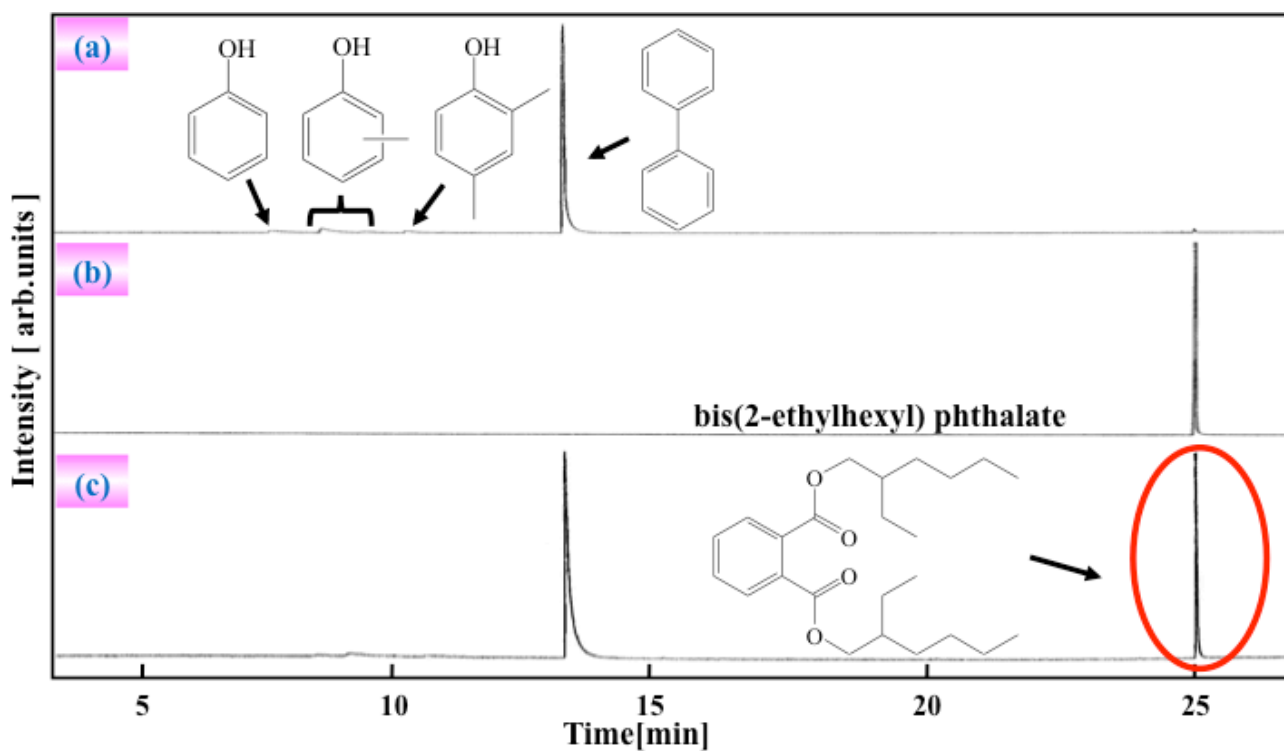


Fig. 7. GC/MS chromatograms of (a) the decomposition reaction products of IC package for 2h in water 2.0 mL at 350 °C, (b) bis(2-ethylhexyl) phthalate and (c) in water 2.0 mL adding CO₂ (0.5 g) at 350 °C.

金属端子部分の分析結果からは、高温水処理により、表面中のスズ成分が除去されることを確認 (Fig. 8) したが、処理におけるそれ以外の金属の変化はほとんど確認されず、この条件では安定である事が分かった。

また、この反応で得られた溶液について、分解で生成したモノマー成分の定量を試みたところ、フェノールやクレゾール類の生成においては、Fig. 9のように圧力（溶液量）よりも温度の効果が大きいことを再確認した。さらにモノマーを大量に得るためには、400°C以上の反応温度が必要なことも再確認された。

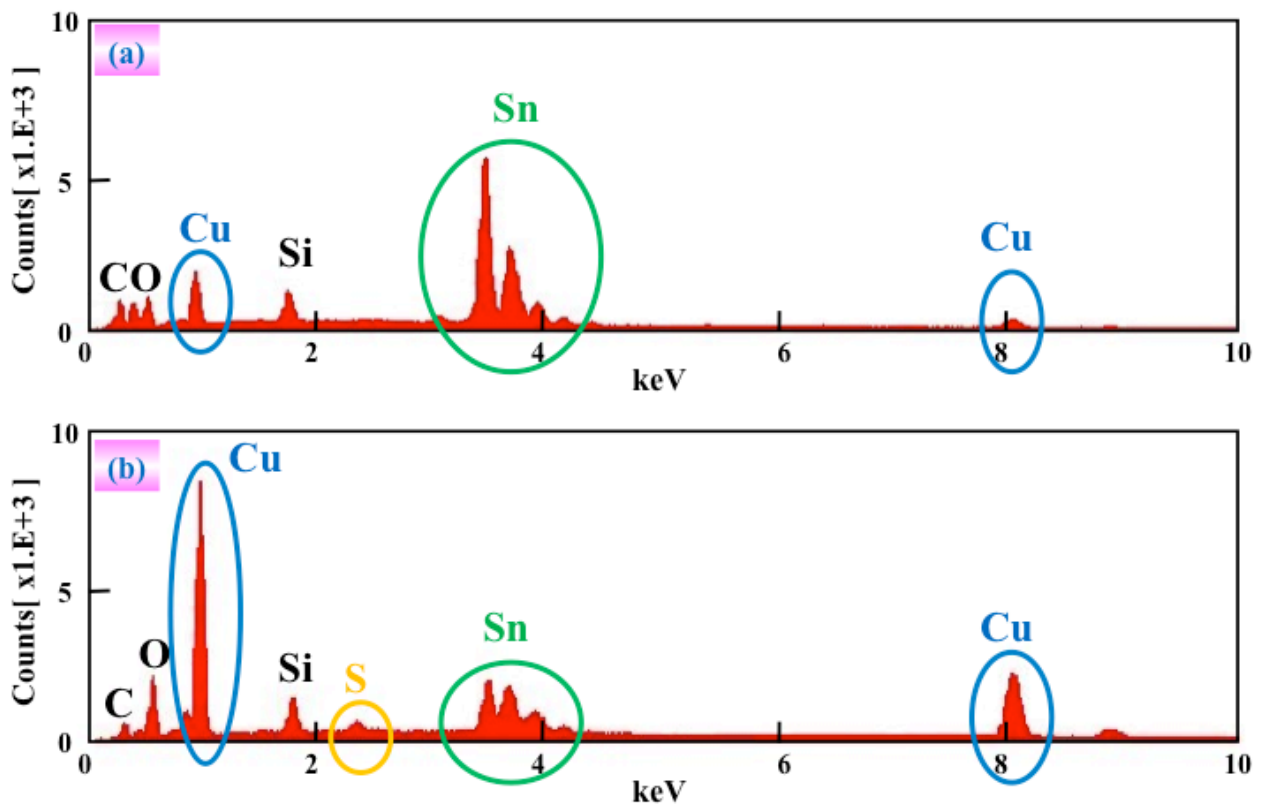


Fig. 8. EDS patterns of (a) raw material, (b) decomposition products of IC package after the reaction for 4 h in water (3.0 mL) at 350 °C.

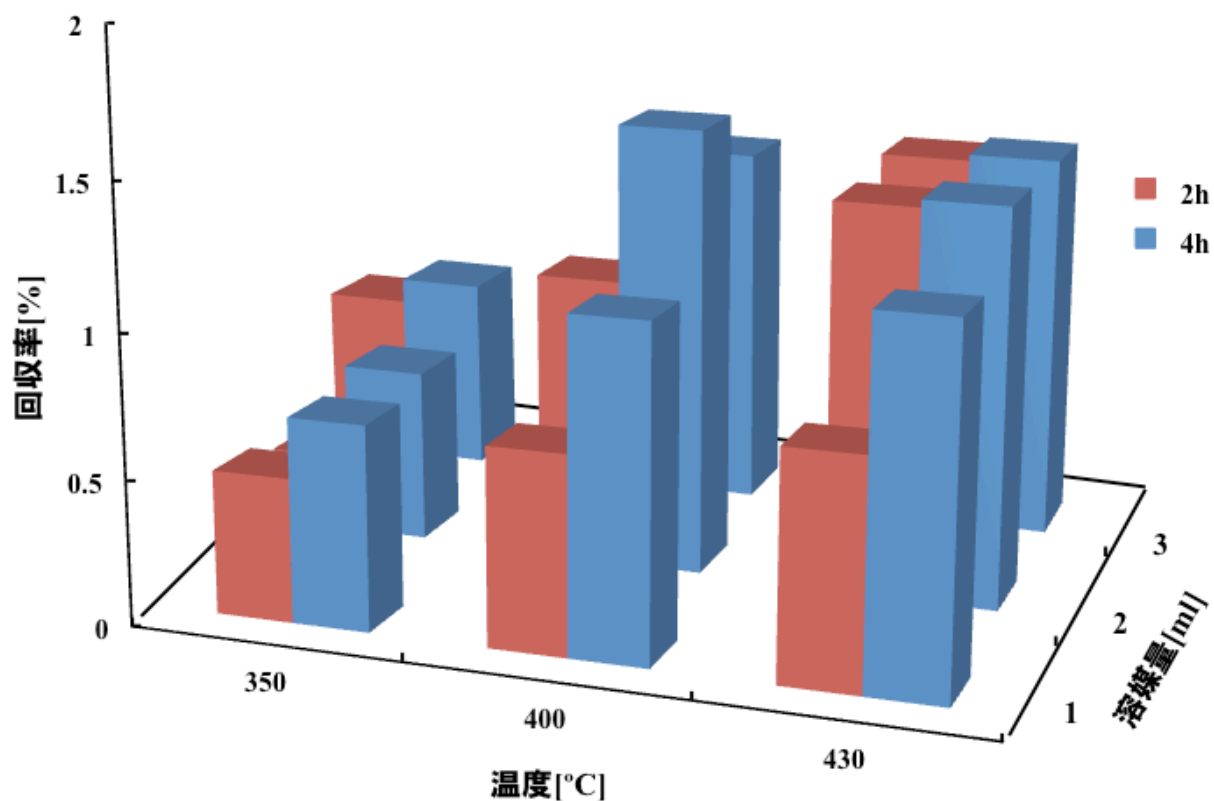


Fig. 9. Effects of temperature and amount of solvent on recyclability of phenol.

1. 8 モノマー成分からのポリマー合成

ICパッケージに含まれる熱硬化性樹脂の分解反応によって得られたフェノールやクレゾール類を、混合物のままホルムアルデヒドと反応させたところ、フェノール樹脂オリゴマーを合成する事が出来た。

1. 9 オリゴマーリサイクリング

モノマーまで分解し、それらを原料とするポリマーの合成に対し、より省エネでの高分子材料へのリサイクルを念頭に置き、オリゴマーを回収してポリマー材料にリサイクルする手法を検討した。フェノール樹脂の分解反応においては、その機構を明確に検討する目的で、成形フェノール樹脂の粉末を用いた

300°C以下の比較的低い温度でも可塑剤の脱離が観察された。さらに反応における添加剤の検討を行ったところ、350°Cと言う比較的温和な温度でも、粉末化し添加剤を加えることでモノマー収率の向上が見られた (Fig. 10)。

一方、水のみでの反応では、300°Cの反応温度でもモノマーは全く回収されなかったが、メタノール中の反応ではモノマーの回収が確認された。この反応において回収されたオリゴマー成分の粘性を測定したところ、処理前の粉末では高い粘性であったが、オリゴマー化する

ことで、Fig. 11 のように粘性の大きな低下が観察された。

また、アルコール中における樹脂モデル化合物の反応を行い、フェノール類のメタノール中の反応では、メチル化の進行が観察された。また、二量体モデル化合物の分解反応においても Fig. 12 のようにメチル化反応が確認された。

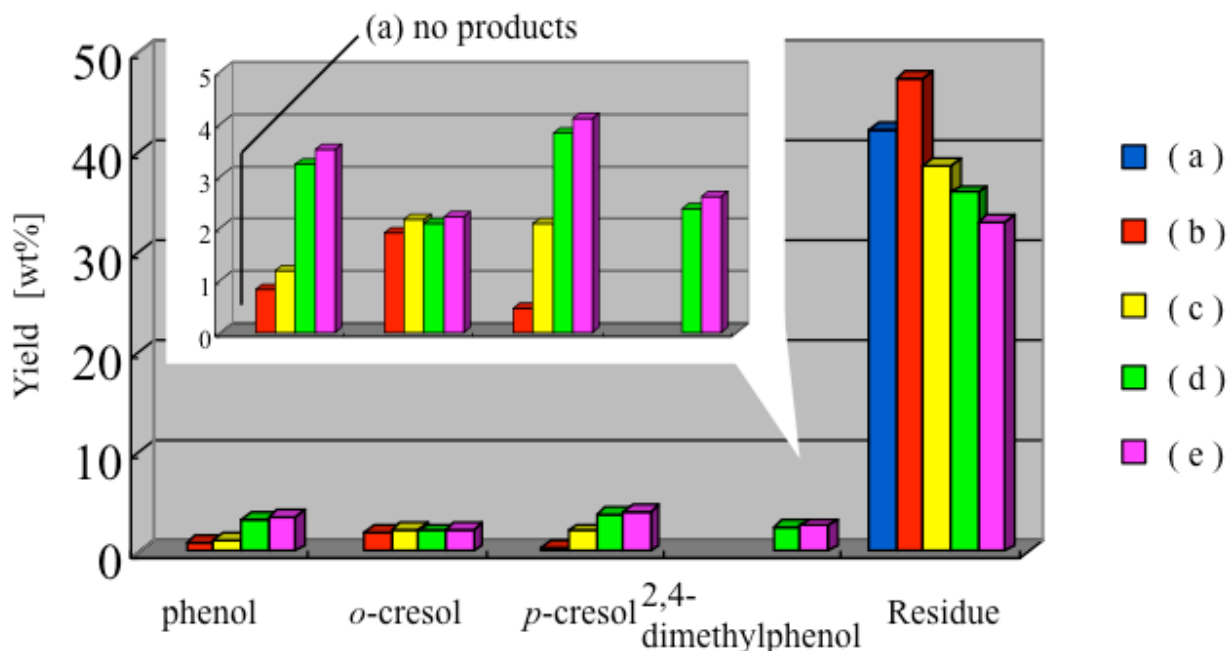


Fig. 10. Decomposition reaction of foamed phenol resin 0.1g in water 1.0 mL at 350 °C for 2h with (a) no additive, (b) Na_2CO_3 3wt%, (c) Na_2CO_3 10wt%, (d) Na_2CO_3 50wt%, and (e) Na_2CO_3 80wt%.

Procedure :

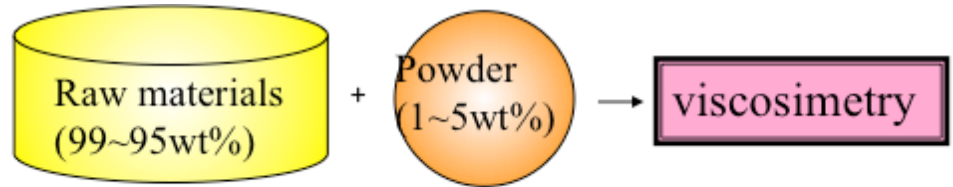
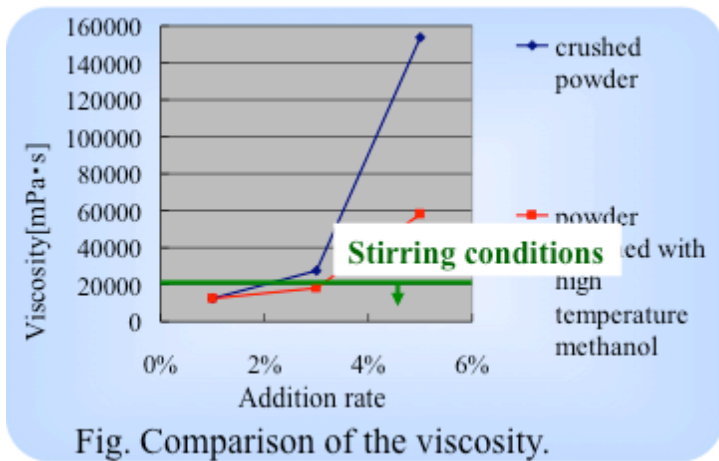


Table1 Comparison of the viscosity (mPa·s).	
crushed powder (Material)	powder obtained with high temperature methanol (Chemical)
154,000	58,000



Stirring condition:
under 20000mPa·s

The addition ratio is low

↓

Utility is poor

Fig. 11. Viscosity of slurry obtained by decomposition of phenol resin.

4,4'-Methylenediphenol

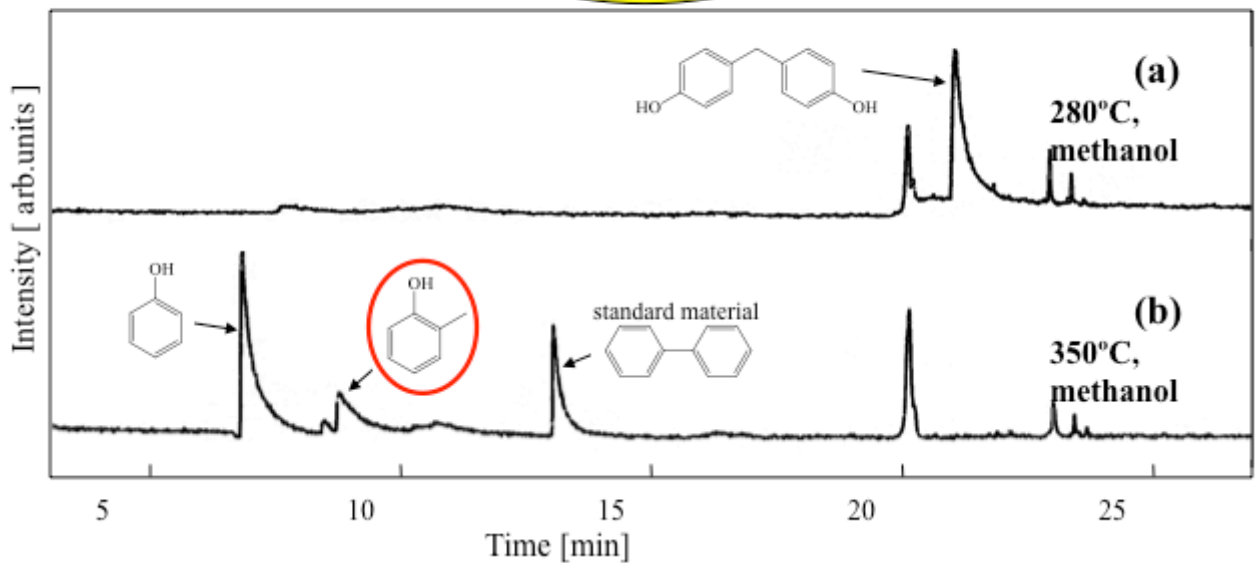
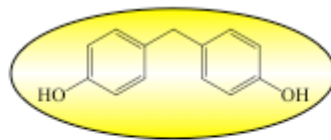


Fig. 12. GC/MS chromatogram of decomposition reaction of 4,4'-methylenediphenol in methanol 1.0 mL for 2 h at (a) 280 °C and (b) 350 °C.

2. 貴金属の選択的捕集性と熱応答性をもつポリマーによる貴金属塩の捕集

これまでに貴金属選択性が高い傾向が見られていた *N,N*-ジアルキルチオウレタンの貴金属選択性の確認と、熱応答性ポリマーとの複合化による簡便な貴金属回収樹脂の開発を行った。ポリマーは右のスキームのように、二官能性五員環ジチオカーボネートとジアミンの重付加により得られるポリメルカプトチオウレタンを高分子連鎖移動剤とする *N*-イソプロピルアクリルアミドのラジカルグラフト重合により行った。このポリマー（グラフトコポリマー1）の水溶液は 30°C 付近で相転移し、低温では均一な水溶液、高温では懸濁液となった。

2. 1 熱応答性と貴金属捕集性をもつグラフトコポリマーの金属捕集能の評価

過剰の Ni 塩存在下での Pd 塩の選択的な捕集を検討した。グラフトコポリマー 0.10 g を溶かした水溶液とグラフトコポリマーに対して 0.25 当量の Pd(OAc)₂ と 25 当量の Ni(OAc)₂ を含む 1.0 N 塩酸水溶液を混合し、24 時間攪拌した。反応終了後に熱をかけてゲルと溶液を分離させたところ、ゲルには Pd 由来の淡橙色が見られ、溶液には Ni 由来の青色が確認された (Fig. 13)。この際、Pd(OAc)₂ の捕集率は 99 % 以上であったのに対し、Ni(OAc)₂ の捕集率は 1.0 % 以下であった。

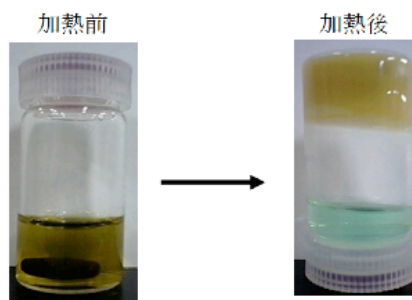


Fig. 13. Metal trapping by poly(*N,N*-dialkylthiourethane)-*g*-poly(NIPAAm) in a mixed solution of Pd(OAc)₂ (3.72 mg/mL) and Ni(OAc)₂ (48.6 mg/mL) in 0.5 N HCl(aq).

さらに、種類の豊富な塩化物塩を用いて金属捕集実験を行った。1 規定塩酸水溶液 (1.0 mL) に溶解させた金属塩化物水溶液 ([M] / [C=S] = 0.5) と蒸留水 (1.0 mL) に溶解させたグラフトコポリマー 1 水溶液 (0.050 g) を混合し、24 時間室温で攪拌した。その後、金属-ポリマー水溶液の加熱前と加熱後の金属濃度を原子吸光分析で測定したところ、Pd 及び Pt、Au 塩を定量的に捕集したことが分かった。また、Hg 塩に対しても 80 % と捕集率が高く、Ru、Rh

塩に対してもそれぞれ 12.5 %および 14.3 %とわずかに捕集性を示した。しかし、その他の金属に関してはほとんど捕集しなかった (Fig. 14)。

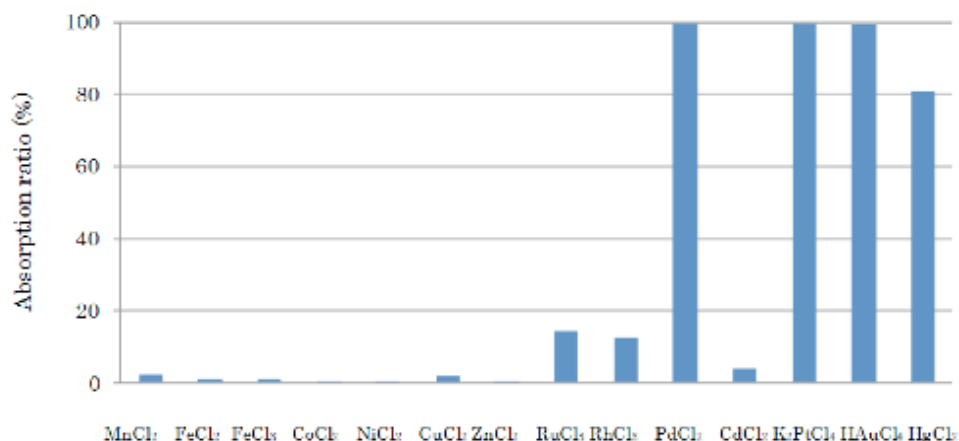


Fig. 14. Trapping of various metal chlorides using poly(*N,N*-dialkylthiourethane)-*g*-poly(NIPAAm) ($[M]/[C=S] = 0.5$).

2. 2 *N,N*-ジアルキルチオウレタン構造をもつグラフトポリマーによる低濃度 Pt の回収
 希薄 K₂PtCl₄ 溶液 (10 mg/L (9977 ppb) or 0.1 mg/L (94 ppb), 50 mL) にグラフトコポリマー 1 (50 mg, 18.5 μmol/unit) を加え、24 時間攪拌し、その後、金属-ポリマー水溶液を約 50 °C に加熱後、メンブランフィルターを用いてろ過した。捕集前の水溶液と捕集後のろ液中の金属濃度を ICP-MS を用いて測定し、金属捕集率を算出したところ、下表のように定量的な捕集に成功した。

Table 1. Pt adsorption from dilute solutions of K₂PtCl₄ by graft copolymer 1.

	捕集前(ppb)	捕集後(ppb)	捕集率(%)
Pt(II)	9977	15	99.8
	94	1	98.9

2. 3 多元素標準溶液を用いた貴金属捕集性の評価

多種の金属塩存在下でも本グラフトコポリマーが高い貴金属捕集性を発揮できるのかを評価するために、多元素標準溶液からの貴金属捕集を検討した。その結果、本グラフトコポリマーは大量の他の金属イオンが存在していても、Fig. 15 に示すように狭い範囲の貴金属に対してしか捕集性を示さなかった。これは、チオール型の互変異性をもたない *N,N*-ジ

アルキルチオウレタン構造のソフトさのためである。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	A	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh		118 Uuo
		L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
		A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

水色 : 20%未満捕集 桃色 : 20%以上捕集 赤色 : 90%以上捕集

Fig. 15 Metal ions adsorbed by graft copolymers bearing *N,N*-dialkylthiourethane moieties

2. 4 単位重量あたりの捕集量の向上と常温での捕集に向けた枝鎖の親水化

この *N,N*-ジアルキルチオウレタン構造をもつ樹脂は、高選択性に優れるものの、塩濃度が高いサンプルでは常温で不溶となってしまったために、捕集時に冷却が必要であった。冷却はエネルギー効率の大幅な低下を招くことから、常温での捕集を可能とするために、枝鎖を従来のポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）からより親水性が高いポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド-co-*N,N*-ジメチルアクリルアミド）に代え、その組成比の最適化と金属捕集挙動の検討を行った（Fig. 16, Table 2）。

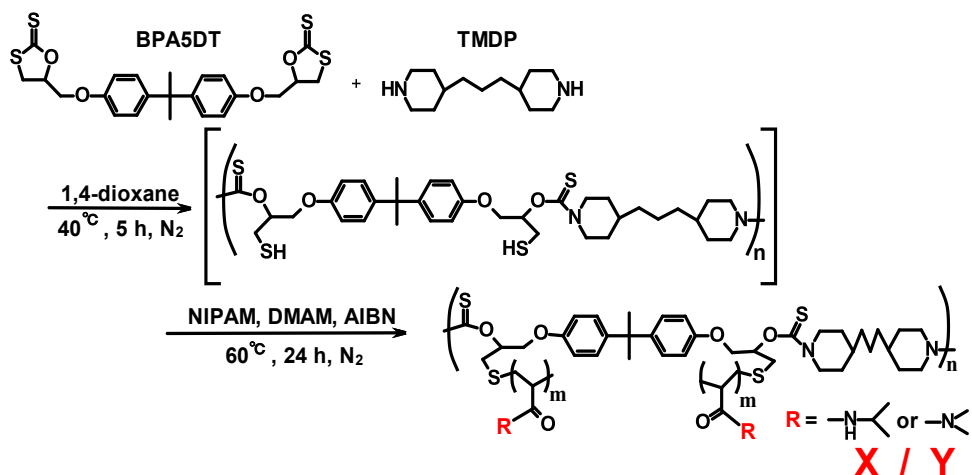


Fig. 16. Synthesis of poly(*N,N*-dialkylthiourethane)-*g*-poly(NIPAM-*co*-DMAM).

Table 2. Synthesis of poly(*N,N*-dialkylthiourethane)-*g*-poly(NIPAM-*co*-DMAM).

Run	$[\text{NIPAM}]_0 / [\text{DMAM}]_0$ $ / [\text{SH}]_0$	Yield (%) ^b	$X_{\text{NIPAM}}^{\text{c}}$	$Y_{\text{DMAM}}^{\text{c}}$	M_n^{d}	M_w / M_n^{d}	Water Solubility (r. t.)
1	5.0/5.0/1.0	89.6	4.2	4.7	9,100	2.79	○
2	5.0/5.0/1.0	94.9	4.9	5.0	9,300	2.73	○
3	10.0/5.0/1.0	77.6	10.9	6.3	9,100	2.61	○
4	10.0/10.0/1.0	94.8	10.7	10.9	15,800	2.70	○
5	15.0/15.0/1.0	93.6	11.3	10.5	18,300	2.56	○

a) Conditions: BPA5DT (0.25 mmol), TMDP (0.25 mmol), 1,4-dioxane (1.25 ml), at 40 °C for 5 h, and then addition of AIBN (0.10 mmol), NIPAAm, and DMAAm at 60 °C for 24 h.

b) Isolated yield after precipitation with diethyl ether.

c) Determined by ¹H-NMR spectroscopy (500 MHz, CDCl₃).

d) Estimated by GPC (polystyrene standard, DMF containing 10 mM LiBr).

いずれの仕込み比においても、高収率で対応するグラフトコポリマーが得られた。グラフトされていないポリマーが含まれないことは、UV および RI により検出した SEC 曲線の形状が一致したことにより確認できた。ここで得られたグラフトコポリマー (Poly(thiourethane)-*g*-poly(NIPAM-*co*-DMAM), $X/n = 4.2$, $Y/n = 4.7$) の熱応答性の評価を行った。グラフトコポリマー (50 mg) を 2.5 mL の蒸留水に溶かし、紫外-可視分光光度計を用いて温度に対する 650 nm の可視光の透過率の変化を測定した。この際 1°C/min で昇温を行

った。結果を Poly(thiourethane)-*g*-poly(NIPAM), $m/n = 50.2$ と比較した (Fig. 17)。

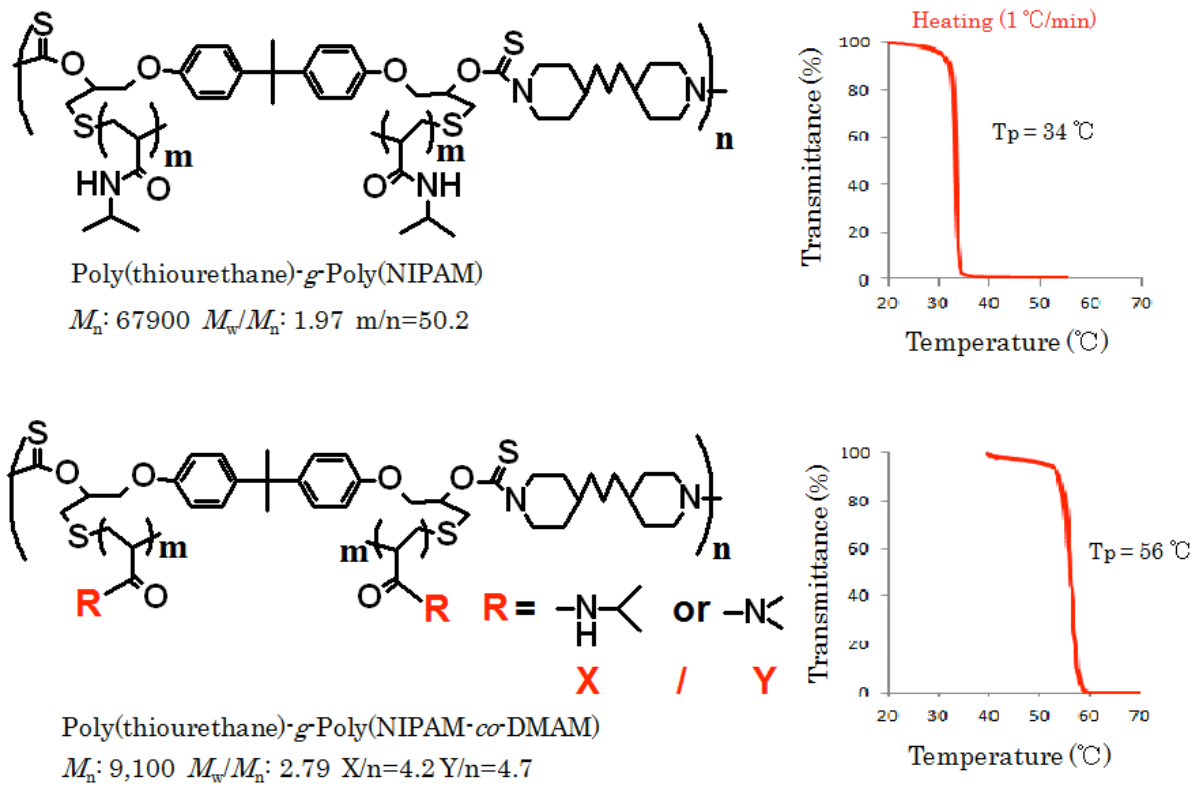


Fig. 17. Thermo-responsibility of aqueous solutions of Poly(thiourethane)-*g*-poly(NIPAM) and Poly(thiourethane)-*g*-Poly(NIPAM-*co*-DMAM) (heating scan, 1 °C/min).

枝鎖に DMAM を導入することで LCST が上昇した。次に、金属捕集の際などに用いられる 5% 塩酸水溶液に対しても同じ条件で行った (Fig. 18)。

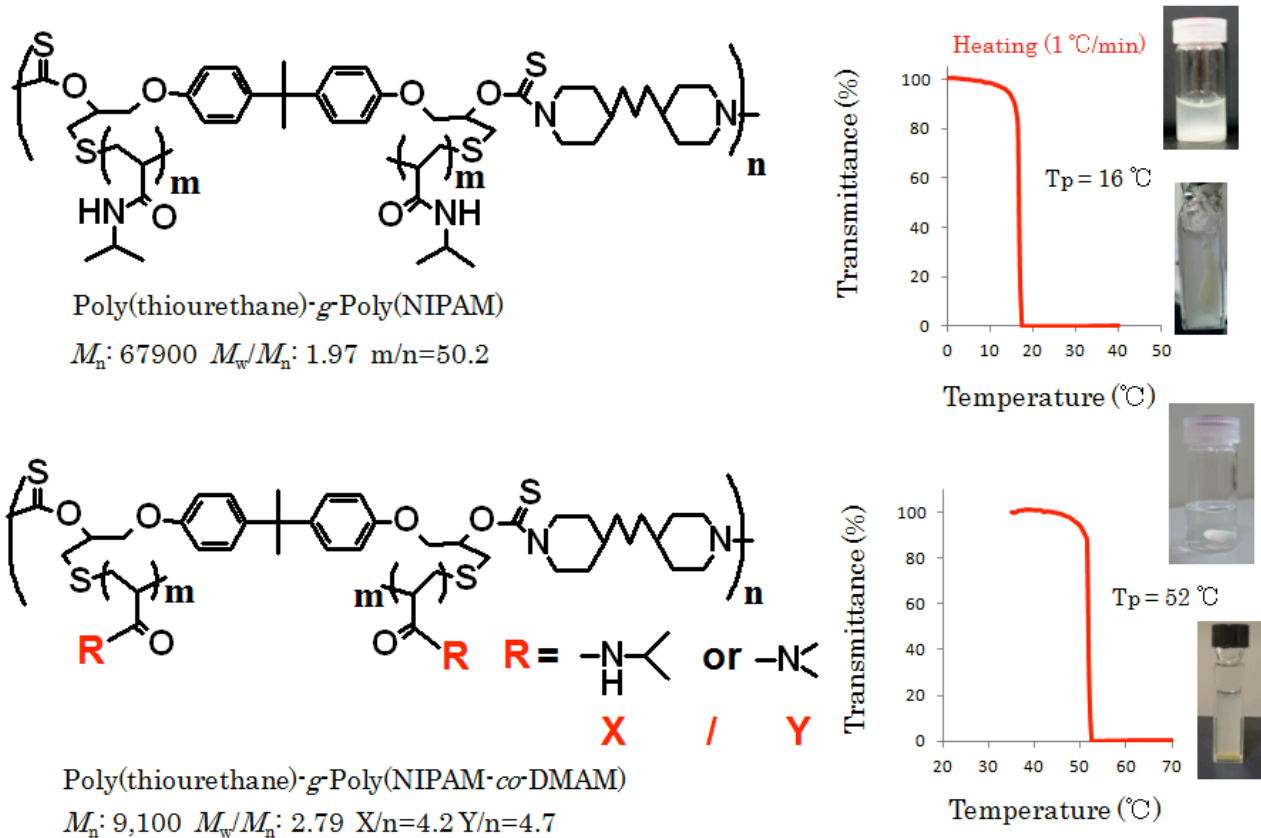


Fig. 18. Thermo-responsibility of 5% HCl solutions of Poly(thiourethane)-*g*-poly(NIPAM) and Poly(thiourethane)-*g*-Poly(NIPAM-*co*-DMAM) (heating scan, 1 °C/min).

従来の枝鎖に NIPAM だけを導入したポリマーの場合、高い塩濃度のために、LCST は大きく減少し、常温では溶解しない。よって、反応に冷却が必要になってしまう。一方、枝鎖に NIPAM と DMAM を導入したポリマーの場合、親水性の向上により、高い塩濃度においても常温で溶解し、蒸留水とほとんど変わらない温度で LCST を示した。

このように、枝鎖の一部を NIPAM より親水性の高い DMAM で置換することで、LCST が上昇し、常温の塩酸に可溶で LCST 性を示した。よって、条件にかかわらず常温で反応可能な熱応答性ポリマーとして利用できると思われる。

これらのグラフトコポリマーを用いて、Pd(OAc)₂ の捕集を検討した。C=S に対して 0.5 当量の Pd(OAc)₂ を含む 1.0N 塩酸水溶液を混合し、24 時間攪拌した。その後、この溶液を 80°C 程度に加熱し、淡橙色のゲルが沈殿した後、ろ過により分離し、ろ液の Pd 濃度を原子吸光分析により測定し、結果を(Poly(thiourethane)-*g*-poly(NIPAM))と比較した(Table 3)。N,N-ジメチルアクリルアミドユニット比が 30%以上では塩濃度が高くて常温での捕集が可能となった。しかし、N,N-ジメチルアクリルアミドユニット比が多すぎると、高温でも十分に沈殿しなかったために、捕集率が低下した。そこで、やや N,N-ジメチルアクリルアミド

ユニット比を下げたところ、定量的な捕集を維持しながら、常温での捕集を可能とすることができた。この際、枝鎖の重合度が低下したため、単位重量あたりの金属捕集量は、従来の樹脂の $40\text{mg}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$ から $53.8\text{mg}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$ に向上した

このポリマーを用いて多元素標準溶液からの選択的貴金属回収を試みたが、選択性は低下してしまった。

Table 3. Metal adsorption abilities of poly(thiourethane)-*g*-poly(NIPAM) and poly(thiourethane)-*g*-poly(NIPAM-*co*-DMAM).

	DP for water solubility	Adsorption amount ($\text{mg}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$)	Adsorption ratio (%)	LCST ($^{\circ}\text{C}$)
Poly(thiourethane)- <i>g</i> -Poly(NIPAM)	20	40.7	>99	34
Poly(thiourethane)- <i>g</i> -Poly(NIPAM- <i>co</i> -DMAM)	5.0 + 5.0	75.4	94.8	58
	10.0 + 5.0	53.8	>99	45

- a) Concentration: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solution (883 mg/L, 9mL 35.4 μmol), graft copolymer solution (100 mg/ml, 35.4 μmol -unit), in 3% HCl.
- b) Concentration: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solution (563 mg/L, 9mL 22.6 μmol), graft copolymer solution (100 mg/ml, 22.6 μmol -unit), in 3% HCl.
- c) Determined by AAS.

3. 高回収量捕集樹脂によるレアメタル回収

これまでに、水溶性のポリアリルアミンに、金属吸着サイトとして C=S 結合を導入することにより、高回収量レアメタル捕集樹脂の開発に成功している。ポリマーは金属塩水溶液に溶解するので、効率よく金属を吸着でき、吸着量増加に伴い不溶化するため、ろ過操作により簡便に分離できる。例えば、パラジウム吸着の場合、ポリマー1 g に対して 0.5 g のパラジウムを回収できるといった世界最高峰の吸着能を有する（市販 Pd 吸着樹脂の 10 倍）。本研究では、高回収量捕集樹脂のレアメタル吸着選択性と金属捕集したポリマーからの金属の単離とポリマーの再利用を検討した。

3. 1 IR スペクトル解析による高回収量捕集樹脂の吸着機構

高回収量捕集樹脂のパラジウムイオン吸着における機構を考察するために、吸着前と異なる吸着量 ($0.213\text{g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$ 、 $0.507\text{g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$) を有するポリマーの IR スペクトルを測定した。吸着前のスペクトルに比べ、吸着後ではチオカルボニル基の C=S 結合伸縮振動由来の吸収ピ

ーク (1509 cm^{-1}) とアミノ基の NH 変角振動由来の吸収 (1608 cm^{-1}) が、低波数側にシフトしていることが確認された (Fig. 19)。この結果から、パラジウムイオンの吸着においてはチオカルボニル基とアミノ基の両方が関与していることが示唆された。また、チオカルボニル基のシフト値 (19 cm^{-1}) は、アミノ基 (12 cm^{-1}) より大きかったことから、チオカルボニル基の方がより強くパラジウムイオンの吸着に関与していることが示唆された。チオ尿素基は Pd イオンと S,S 配位することが報告され、^{5),6)}アミノ基はイオン交換によりパラジウムイオンを捕集することが知られていることから、高回収量捕集樹脂は以下の機構で吸着しているものと予測される。

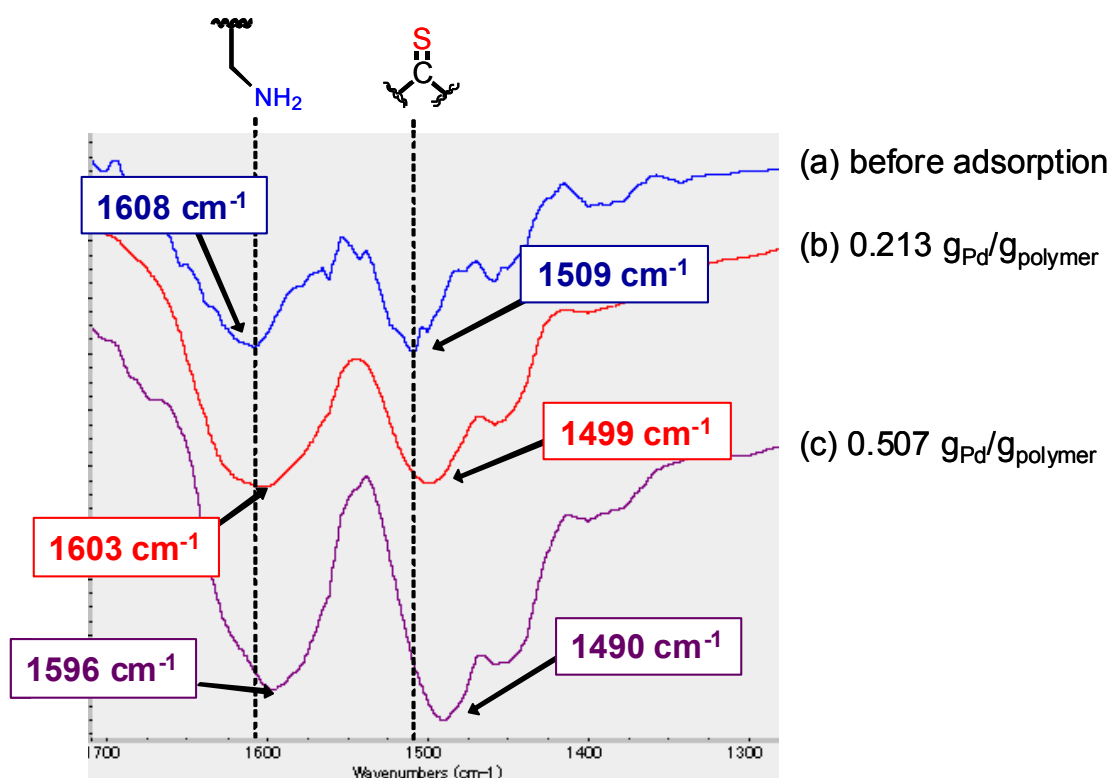
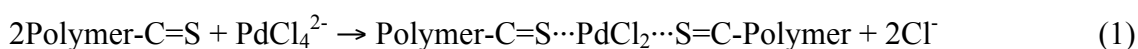


Fig. 19. IR spectra of C=S-substituted poly(allylamine) (a) before adsorption; (b) after adsorption (adsorption amount: $0.213\text{ g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$); (c) after adsorption (adsorption amount: $0.507\text{ g}_{\text{Pd}}/\text{g}_{\text{polymer}}$).

3- 2. 高回収量捕集樹脂のレアメタル吸着選択性

高回収量捕集樹脂の金属吸着選択性を別バッチで吸着実験を行い評価した。それぞれの金

属塩の 1.0 M 塩酸水溶液にポリマーの 1.0 M 塩酸水溶液を加え、2 時間攪拌し、沈殿回収できるかどうかを調べた (Fig. 20)。その結果、周期表下部の原子半径の大きな金属の場合は沈殿が見られ周期表上部の原子半径の小さな金属では沈殿物が得られなかった (Table 4)。この理由として、吸着サイトであるチオカルボニル基やアミノ基は比較的ソフトなルイス塩基であり、同様に原子半径が大きくソフトなルイス酸である金属との親和性が高く、選択的に沈殿回収できたものと考えられる。さらに、沈殿回収できた金属の吸着量を原子吸光光度計により測定したところ、いずれの場合も世界最高峰であった (Ru: 0.709 gRu/g_{polymer}、Rh: 0.523 gRh/g_{polymer}、Pd: 0.508 gPd/g_{polymer}、Os: 0.338 gOs/g_{polymer}、Ir: 0.957 gIr/g_{polymer}、Pt: 0.588 gPt/g_{polymer}、Au: 0.603 gAu/g_{polymer})。

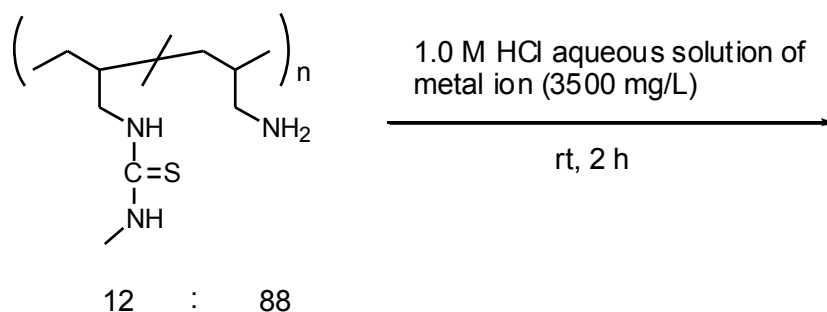


Fig. 20. Adsorption of metal ions by C=S-substituted poly(allylamine).

Table 4. Adsorption ($g_{\text{metal}}/g_{\text{poly.}}$) of various metal ions by C=S-substituted poly(allylamine). [a]

Mn ^{II} ×	Fe ^{III} ×	Co ^{II} ×	Ni ^{II} ×	Cu ^{II} ×
	Ru ^{III} 0.709 g/g	Rh ^{III} 0.523 g/g	Pd ^{II} 0.508 g/g	Ag ^I ×
	Os ^{III} 0.338 g/g	Ir ^{III} 0.957 g/g	Pt ^{IV} 0.588 g/g	Au ^{III} 0.603 g/g

[a] Conditions: Aqueous HCl solution of metal ion: 5 mL (metal concentration: 1300 mg/L); that of polymer: 5 mL (0.2 wt%); temperature: 25° C; reaction time: 2h.

3- 3. 金属捕集したポリマーからの金属の単離とポリマーの再利用

パラジウムイオンを吸着したポリマーからのパラジウムの単離、および脱着後のポリマーのリサイクル性について調べた。パラジウムイオンの脱着は塩基性および酸性条件下で行った。Fig. 21 に示した条件で吸着させた後、脱着溶液中で 20 時間攪拌した。まず、種々の濃度の水酸化ナトリウム水溶液中で脱着実験を行ったところ、いずれの場合も脱着率は極めて低い結果となった (Table 5、runs 1-3)。そこで水酸化ナトリウム水溶液中でのパラジウムイオン脱着において効果的であることが報告されているシアン化カリウムを添加して脱着実験を行った。⁷⁾ その結果、シアン化カリウムの添加により脱着率は向上したものの、濃度を濃くしても脱着率は 30 %程度であった (runs 4-6)。一方、濃硝酸中にパラジウムを吸着したポリマーを加えたところ、飛躍的な脱着率の向上が見られ、4.0 M 硝酸水溶液中で定量的にパラジウムイオンを単離できることが分かった (run 8)。一般に酸性条件下では、添加剤としてチオ尿素がよく用いられるが、本ポリマーの場合は必要なく、安価な手法で金属を単離することに成功した。

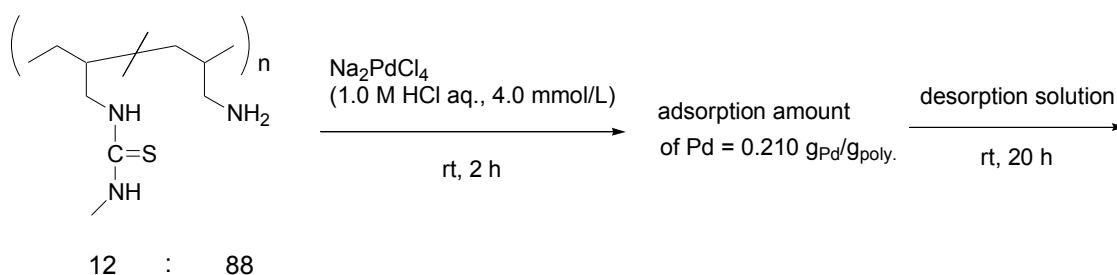


Fig. 21. Desorption of Pd(II) from C=S-substituted poly(allylamine)

Table 5. Desorption of Pd(II) from C=S-substituted poly(allylamine).^{a)}

run	desorption solution	desorption efficiency/%
1	1.0 M NaOH aq.	2
2	3.0 M NaOH aq.	2
3	5.0 M NaOH aq.	2
4	3.0 M NaOH aq. - 0.5 M KCN	30
5	3.0 M NaOH aq. - 1.0 M KCN	34
6	3.0 M NaOH aq. - 3.0 M KCN	34
7	2.0 M HNO ₃ aq.	93
8	4.0 M HNO ₃ aq.	>99

^{a)}Conditions: polymer 10 mg, desorption agent 30 mL, room temperature, 24 h.

上記の最適条件 (Table 5、run 8) で脱着したポリマーのパラジウムイオン吸着におけるリサイクル性を検討した (Fig. 22)。1回目のリサイクルでは、吸着能は低下しなかった (リサイクル率=100%)。しかし、リサイクルの回数を増やすに従い、少しずつリサイクル率が低下した。今後リサイクル率を低下させないために、各々の脱着時での脱着挙動、及びポリマーの構造変化等を検討する必要がある。

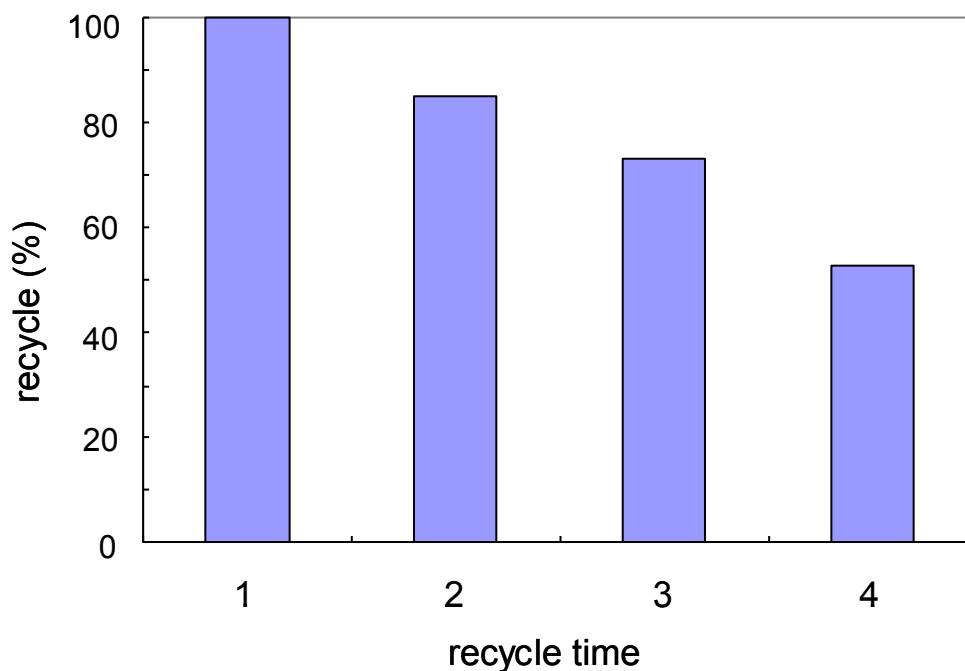


Fig. 22. Recyclability of C=S-substituted poly(allylamine) in Pd(II) adsorption.

結論

都市鉱山からの有機成分とレア金属の回収に向け、ICパッケージの高温水ないしは高温アルコールによる分解、ならびに金属選択性の幅が異なる吸着剤によるレア金属の選択回収を行った。添加剤（塩基・二酸化炭素）を加えるなど反応条件を最適化することで、高温水ないしは高温アルコールによりICパッケージの樹脂成分を効率よく分解することができた。これにより得られたモノマーの重合によるフェノール樹脂の再生や、成形可能なオリゴマーの回収も達成した。

次に、チオウレタン構造をもつグラフトコポリマーが貴金属に対して高選択的な回収樹脂として機能し、枝鎖の熱応答性を利用した効率よい捕集と回収を達成した。また、ppbオーダーの非常に希薄な金属の回収も可能であった。

さらに、チオウレア構造をもつ高回収量樹脂を開発し、本樹脂はさまざまなレア金属を非常に効率よく吸着し、その吸着量は世界最高峰であった。また、この樹脂からの金属の脱離が可能で、回数をおうごとに効率は低下するものの樹脂のリサイクルも可能であった。

研究発表

[国内学会]

1. 江端恭平, 落合文吾, “幹鎖に貴金属を捕集したグラフトコポリマーの合成と評価”
第 59 回高分子学会年次大会, 横浜, 2010 年 5 月
2. 津田和幸, 落合文吾, “熱応答性と希金属捕集性をもつグラフトコポリマーを用いた水中での貴金属捕集における選択性の評価” 2010 高分子学会東北支部研究発表会, 山形県米沢, 2010 年 11 月
3. 菅野太一, 海老名裕之, 多賀谷英幸, “電子材料の化学リサイクルに関する研究”
平成 22 年度化学系学協会東北大会, 岩手県盛岡, 2010 年 9 月
4. 佐藤慎也, 松田竹男, 多賀谷英幸, “新庄におけるバッチ式廃プラスチック熱分解油化プラントについて” プラスチックリサイクル化学研究会 (FSRJ) 第 13 回討論会,
千葉県千葉市, 2010 年 9 月
5. 菅野太一, 佐藤広一, 多賀谷英幸, “プラスチック-無機複合廃棄物のリサイクル” プラスチックリサイクル化学研究会 (FSRJ) 第 13 回討論会, 千葉県千葉市, 2010 年 9 月
6. 貴志拓矢, 吉田恵, 中里亜紀子, 森長久豊, 永井大介, “含硫黄ポリアリルアミン誘導体のレアメタル吸着挙動” 第59回高分子討論会, 北海道, 2010年9月
7. 永井大介, 吉田恵, 森長久豊, “含硫黄ポリアリルアミン誘導体の希少金属吸着挙動” 第 59 回高分子学会年次大会, 神奈川, 2010 年 5 月
8. 菅野太一, 古山真, 多賀谷英幸, “高温流体中におけるフェノール樹脂のリサイクルに関する研究” 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 宮城県仙台, 2011 年 9 月
9. 海老名裕之, 鈴木成一郎, 多賀谷英幸, “高分子材料の化学リサイクルに関する研究” 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 宮城県仙台, 2011 年 9 月
10. 永井大介、貴志拓矢、均一系で調整した Pd 担持高分子触媒存在下でのヘック反応、第 27 回群馬・栃木講演会、群馬、2012 年 3 月

[国際学会]

1. Hideyuki Tagaya, Hirokazu Sato and Shigemitsu Itagaki (招待講演), “Recycling of electronic devices composed of thermosetting resin and inorganic compounds in high-temperature water” 2010 年環太平洋国際化学会議, 米国ハワイ, 2010 年 12 月
2. Taichi Sugeno and Hideyuki Tagaya “Treatment of phenol resin foam powder and prepolymer in high-temperature fluids” 2010 年環太平洋国際化学会議, 米国ハワイ, 2010 年 12 月

3. Hirokazu Sato and Hideyuki Tagaya “Recovery of organic chemicals and inorganic materials by the treatment of plastic – inorganic composites in high-temperature water” “2010年環太平洋国際化学会議, 米国ハワイ, 2010年12月
4. Taichi Sugeno, Hideyuki Tagaya, “Chemical reaction of phenol resin foam powder and prepolymer in high-temperature fluids”, 6th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, Toledo, Spain, 2011年10月
5. Hiroyuki Ebina, Hideyuki Tagaya, “Chemical recycling of electronic devices composed of thermosetting resin”, 6th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, Toledo, Spain, 2011年10月
6. Hideyuki Tagaya, Taichi Sugeno, Tohru Kamo, Hiroyuki Ebina, “Feedstock recycling of waste electronic devices”, 3rd Asia-Oceania Conference on Green & Sustainable Chemistry, Melbourne, Australia, 2011年12月

[原著論文]

1. 永井大介, 今関勤, 森長久豊, 中林浩俊・Synthesis of a Rare-metal Adsorbing Polymer by Three-component Polyaddition of Diamines, Carbon Disulfide, and Diacrylates in an Aqueous/Organic Biphasic Medium・*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*・2011・48巻・5968-5973.
2. 永井大介, 今関勤, 森長久豊, 奥浩之, 粕谷健一・Three-component polyaddition of diamines, carbon disulfide, and diacrylates in water・*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*・2010・48巻・845-851.
3. 落合文吾, 嶋田洋平・Recyclable Pd catalysts supported on polymers bearing azine moities・*Reactive and Functional Polymers*・2011・71巻・791-795.

[総説]

1. 落合文吾 二硫化炭素とエポキシドの反応を利用する高分子合成 *硫酸と工業* 2010, 63(7), 5-14.

[特許]

- 1) 永井大介, 井上 健二, 川上 智「金属吸着材及び該金属吸着材の製造方法ならびに金属

の吸着方法」特願 2010-109097. 出願日 2010年5月11日

- 2) 永井 大介 「金属吸着材および金属の分離方法」特願 2010-27436. 出願日 2010年5月10日
- 3) 永井大介、金属吸着材および金属の分離方法、特開 2011-236319、公開日 2011年11月24日.
- 2) 永井大介、金属吸着材および金属の分離方法、特開 2011-183376、公開日 2011年9月22日.

[招待・特別・依頼講演]

1. 永井大介, “高効率で簡便なレアメタル捕集・回収を目指した材料の開発”
有機・ナノ・冶金融合, 都市鉱山型新レアメタル抽出技術研究会, 東京, 2010年7月21日
2. 永井大介, “環境に優しい機能性高分子合成” 第43回茨城地区・第25回群馬・栃木活動講演会, 茨城, 2010年11月5日
3. 落合文吾 “二酸化炭素とエポキシドからの五員環カーボネートの合成と高分子合成への応用” 第56回高分子夏期大学, 福井, 2011年7月15日

[共同研究実績]

(株) カネカ, DOWA エコシステム (株), “金属吸着ポリマーの開発2”
平成22年2月～平成23年3月, 2,000,000円, 永井大介 (代表)

[参考資料]

- 1) 「レアメタル回収量6倍の吸着剤 群馬大が研究拠点」, *日本経済新聞*, 2009年11月16日
- 2) 「群馬大 レアメタルを高収率回収」, *化学工業日報*, 2009年12月17日.
- 3) 「群馬大学の研究チーム 希少金属回収20倍に」 *上毛新聞*, 2009年11月14日.
- 4) 「群大大学院研究班 希少金属回収法に新手法」, *桐生タイムス誌*, 2009年11月14日.
- 5) D. A. Safin, L. Zayrwiel, S. V. Baranov, F. D. Sokolov, M. G. Babashkina, H. Kozlowski, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 330-333
- 6) D. A. Safin, F. D. Sokolov, S. V. Baranov, M. G. Babashkina, T. R. Gimadiev, H.

Kozłowski, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1995-1998.

7) K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda, *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146*. 39-50.

英語概要

- 研究課題名 = 「Recycling of rare metals and organic substances from city mine: toward organic-solvent-free and complete recycling」
- 研究代表者名及び所属 = Bungo OCHIAI (Yamagata University)
- 共同研究者名及び所属 = Hideyuki TAGAYA (Yamagata University), Daisuke NAGAI (Gumma University)
- 要旨 = In order to recycle rare metals and organic substances in city mines via organic-solvent-free processes, this research developed selective absorption of rare metals in aqueous media obtained by decomposition of city mine samples using high temperature water. The decomposition IC packages was successfully proceeded using high-temperature water containing Na_2CO_3 and CO_2 , and inorganic and organic substances were separated easily. The organic part was decomposed into oligomers and phenol monomers such as phenol and cresols. The obtained liquid mixtures could be polymerized to phenol resin via polycondensation with formaldehyde. Adsorption of rare metals was conducted using polymers bearing thiocarbonyl groups. The selectivity depended on the structure of the thiourethane structure. *N,N*-Dialkylthiourethane moieties were very selective for Pd^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , and Pt^{2+} ions, and could capture these ions in the presence of very high amount of other ions. A resin bearing *N*-thiourea moieties obtained from poly(allylamine) captured various soft rare metals. The resin absorbed Ru^{3+} , Os^{4+} , Rh^+ , Pd^{2+} , Au^{3+} , and Pt^{2+} , and the adsorbed amounts were ones of the highest amounts reported. The adsorbed ions were released with HNO_3 aq.
- キーワード = city mine, noble metal, organic-solvent free, selective absorption