

## LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II)抽出特性

清山 史朗<sup>1</sup>・塩盛 弘一郎<sup>2</sup>・武井 孝行<sup>3</sup>・吉田 昌弘<sup>3</sup>

Extraction of Cu(II) into the Ion Gel Particles Containing LIX84-I

Shiro KIYOHAMA<sup>1</sup>, Koichiro SHIOMORI<sup>2</sup>, Takayuki TAKEI<sup>3</sup>  
and Masahiro YOSHIDA<sup>3</sup>

(Accepted September 5, 2019)

**Abstract** The immobilization of LIX84-I and gelling of ionic liquids into the polymeric particle were successfully prepared. The extraction of Cu (II) into the ion gel particle impregnated with LIX84-I was investigated. The extraction of Cu(II) by LIX84-I immobilized ion gel particle occurred on the high pH side, showing the pH dependence similar to microcapsulated LIX84-I. The amount of extracted Cu(II) increased with the concentration of extractant and the initial Cu(II) concentration, and showed the Langmuir type extraction. From the analysis of the maximum adsorption amount of Cu(II) obtained from Langmuir adsorption isotherm equation and the equilibrium constant and distribution coefficient of Cu(II) extraction, LIX84-I reacts with Cu(II) at 2:1. Furthermore, ion gel particle prepared in this study could be used repeatedly

**Keywords** [ Ion gel particle, Cu(II), Extraction, LIX84-I]

### 1 緒言

銅、ニッケルなどの非鉄金属やプラチナやインジウムといった希少金属は海外の輸入に依存している。非鉄金属は家電、自動車、情報関連機器など基礎素材として生活や産業活動に必須であり、代替困難なものが多い。また、希少金属はデジタル家電などの先端技術に不可欠であり、中国などの経済成長による需要の増加で世界的に需要が逼迫する懸念が急速に強まっている。そのため、今後のハイテク産業の更なる飛躍に伴うコスト削減や環境問題に対する意識が高まり、非鉄金属や希少金属の安定確保や採算の取れる回収技術の確立が必要不可欠になっている。現在利用されている金属の分離・回収技術として液体抽出剤による溶媒抽出法が挙げられる<sup>1), 2)</sup>。溶媒抽出法とは、抽出剤を溶解させた有機溶媒と、金属イオンを含む水相を接触させ、有機溶媒中に金属と

抽出剤の錯体として回収する技術である。この技術は連続抽出が可能、スケールアップが容易、金属イオンの選択性が高いことが利点として挙げられ、金属イオンのみならず鉱酸類、有機酸類さらにはバイオ生産物の分離に広く利用されている。一方で作業時に大量の有機溶媒と使用することから環境に対する影響が懸念されている。また、低い抽出率や、抽出平衡に時間を要するなどの問題も抱えている。さらに、抽出剤を含む有機相と目的物質を含む水相を混合・攪拌すると安定なエマルションや第3相を形成し、有機相と水相の分離が困難になる場合があり、溶媒抽出法に替わる新たな抽出技術に関する研究が盛んに行われている<sup>3)~8)</sup>。著者らは、新たな金属回収技術として抽出剤固定化マイクロカプセルを利用した研究を行ってきた<sup>9)~12)</sup>が、マイクロカプセルは調製時に連続相（外水相）を用いるため、外水相に抽

1 都城工業高等専門学校物質工学科 Department of Chemical Science and Engineering, National Institute of Technology (KOSEN), Miyakonojo College

2 宮崎大学工学部環境応用化学科 Department of Applied Chemistry, University of Miyazaki

3 鹿児島大学工学部 環境化学プロセス工学科 Department of Chemical Engineering, Kagoshima University

出剤が漏出してしまうという問題が存在するとともに、大量の外水相が廃棄物として生じてしまう問題も存在する。そこで、本研究では調製時に外水相を用いないゲル固定化法によって抽出剤の固定化を試みた。イオン液体と骨格物質を適度な割合で混合して重合すると、ある程度の強度と柔軟性を持ったゲルが調製できる。本研究ではこのゲルに Cu(II)の抽出剤である 1-(ヒドロキシ-5-ノニルフェニル)-エタノンオキシム（以下 LIX84-I と略記）を固定化し、粉碎することでイオン液体ゲル微粒子を調製した。Cu(II)の抽出を種々の条件で行い、抽出特性を明らかにした。

## 2 実験

### 2.1 試薬

Cu(II)の抽出剤として LIX84-I を用いた。イオン液体には合成した 1-メチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン)イミド ([C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]) を用いた。また、骨格物質にはトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(Trim)を、重合開始剤には 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)を用いた。

### 2.2 イオン液体の合成<sup>13), 14)</sup>

#### 2.2.1 [C<sub>8</sub>mim][Cl]の合成

1mol の 1-メチルイミダゾリウムをナスフラスコに入れ、氷上で攪拌しながら 1-クロロオクタン(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Cl)を 1mol 滴下した。滴下終了後、還流冷却器をつけたオイルバスの中で 333K, 48 h 加熱攪拌した。反応後、室温になるまで静置し、酢酸エチルで数回洗浄した。その後、下相のイオン液体を取り、エバポレーターで残存酢酸エチルを除去した後、24 h 真空乾燥させ、黄色透明の粘性液体([C<sub>8</sub>mim][Cl])を得た。

#### 2.2.2 [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]の合成

0.5mol の[C<sub>8</sub>mim][Cl]をビーカーに量りとり、蒸留水を 100ml 入れ、完全に溶解させた。その後、LiTf<sub>2</sub>N 0.55mol を加え、室温で 15min 攪拌した。生成した[C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]を分取し、蒸留水で洗浄した。イオン液体相を真空乾燥して、[C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]を得た。

### 2.3 LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子の調製

LIX84-I を所定量サンプル瓶に量り取り、全量が 10g となるように[C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]と Trim を 5 : 1.5 の割合で添加した。重合開始剤 0.1g を加え、333K に設定した恒温槽中で 30min 攪拌しながらイオン液体ゲルを合成した。合成したイオン液体ゲルを乾燥し、ミキサーで粉碎してイオン液体ゲル微粒子を得た。

イオン液体ゲル微粒子への LIX84-I の内包量、 $E'_{max}$ は、外部へ抽出剤が溶出しないため、以下のように定義した。

$$E'_{max} = \frac{W_{LIX84-I} \times 1000 \div Mw_{LIX84-I}}{W_{LIX84-I} + W_{Trim} + W_{ton}} \text{ [mmol/g]} \quad (1)$$

### 2.4 LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II)抽出

硫酸銅(無水)を 0.5M-硫酸ナトリウム水溶液で溶解し、所定濃度の Cu(II)溶液を調製した。調製した Cu(II)溶液を、0.5M-HCl 水溶液と 0.5M-NaOH 水溶液を用いて所定 pH に調整した。LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子 0.5g を Cu(II)溶液 20ml に添加して 303K で 24h 振盪後、濾過し、原子吸光光度計(Thermo Fisher SCIENTIFIC, iCE3000 series)を用いて溶液中の残存 Cu(II)濃度を測定した。Cu(II)の抽出量  $q_f$  と抽出率  $E_f$  は Eq. (2) および Eq. (3) を用いて算出した。

$$q_f = \frac{(C_0 - C_{eq})}{W_{gel} \times Mw_{Cu}} \times \frac{20}{1000} \text{ [mmol/g]} \quad (2)$$

$$E_f = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 [\%] \quad (3)$$

### 2.5 LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子からの Cu(II)逆抽出

2.4 節と同様の操作で Cu(II)を抽出後、イオン液体ゲル微粒子を 343K で 24h 乾燥させた。pH=1~4 の硫酸水溶液を調整し、乾燥させたゲルを各硫酸水溶液 20 ml に添加して 303K で 24h、逆抽出を行った。原子吸光光度計を用いて硫酸水溶液中の Cu(II)濃度を測定した。Cu(II)の逆抽出量  $q_b$  と逆抽出率  $E_b$  を Eq. (4) と Eq. (5) を用いて算出した。

$$q_b = \frac{C_{eq}}{W_{gel} \times Mw_{Cu}} \times \frac{20}{1000} \text{ [mmol/g]} \quad (4)$$

$$E_b = \frac{q_b}{q_f} \times 100 [\%] \quad (5)$$

## 3 結果および考察

### 3.1 LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子の調製

イオン液体と Trim の割合および添加した LIX84-I の濃度を変化させてイオン液体ゲル微粒子の調製を行った。その際、微粒子化可能な組成と不可能な組成が確認された。調製したイオン液体ゲル微粒子について、LIX84-I が完全に固定化できた組成を○、LIX84-I の漏れが確認できた組成および重合物が固すぎて微粒子化が困難な組成を×として Fig.1 に示す。

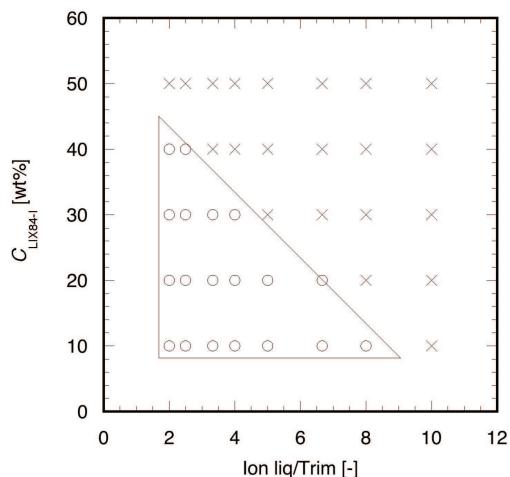


Fig.1 Immobilization characteristics of LIX84-I.

Ion liq/Trim の値が低いものほど、LIX84-I を固定化しやすいことがわかる。すなわち、全量に対する Trim の増加に伴い固定化可能な LIX84-I 量も増加する。これは、LIX84-I 及びイオン液体が Trim の重合により形成されたネットワーク内に固定化されているためだと考えられる。イオン液体ゲル微粒子においてイオン液体は、骨格となる高分子が形成するネットワークの中に取り込まれることで、高分子と相溶化し固定化される。またイオン液体と同様の原理で LIX84-I もゲル内に固定化される。そのため、Trim の増加に伴い、イオン液体及び LIX84-I を固定化できるネットワークが増加し、そこにより多くの LIX84-I が固定化されたと考えられる。この結果から、以後の実験ではイオン液体と Trim の割合を 5:1.5 としてイオン液体ゲル微粒子を調製した。イオン液体ゲル微粒子の SEM 写真を Fig.2 に示す。イオン液体ゲル微粒子は黄白色の不定形粒子で、その表面には微細な凹凸が形成されていた。また、イオン液体ゲル微粒子の平均粒径は約 250μm であった。

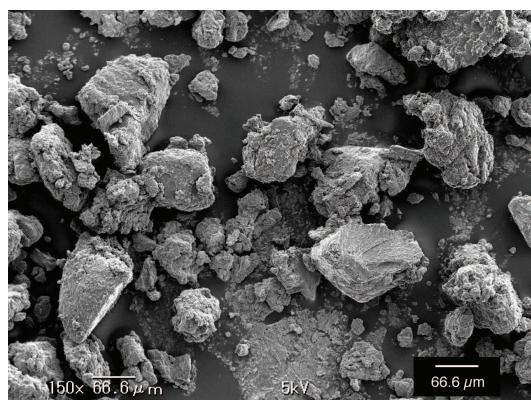


Fig.2 SEM photograph of ion gel particles.

### 3.2 Cu(II) 抽出におよぼす pH の影響

LIX84-I を 10wt%内包したイオン液体ゲルを用いて Cu(II)の抽出率,  $E_f$  に及ぼす pH 依存性を検討した結果を Fig.3 に示す。

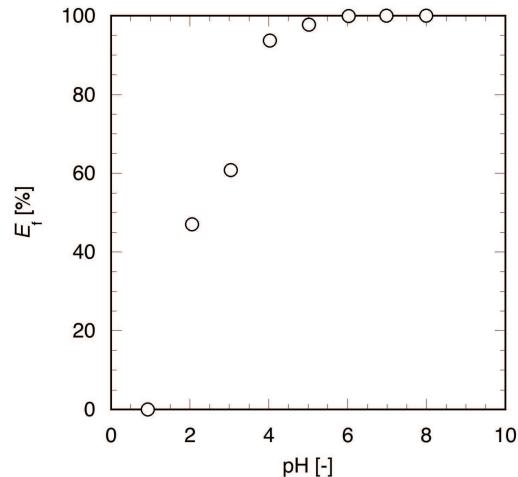


Fig.3 Effect of pH on the extraction of Cu(II).

Cu(II)の抽出率は pH の増加に伴い上昇し, pH=5 以上で完全に抽出されることが分かる。また、この結果はマイクロカプセル化 LIX84-I を用いた場合と同様の結果であった<sup>9)</sup>。

### 3.3 Cu(II) 抽出におよぼす Cu(II) 初濃度の影響

水相中の Cu(II)初濃度を変化させて抽出実験を行った結果を Fig.4 に示す。水相中の Cu(II)初濃度の増加に伴い、Cu(II)抽出量は増加し、Cu(II)の高濃度領域で抽出量は一定となった。

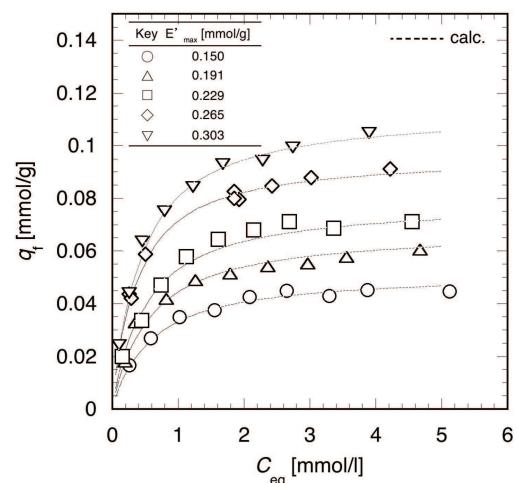


Fig.4 Effect of the initial concentration of Cu(II) on the extraction of Cu(II).

LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II)の抽出は Eq. (6) に示すラングミュア型吸着等温式に従うと仮定し,  $q_{\text{max}}$  と  $K$  を Eq. (7) を用いて, Fig.4 の結果から算出した。算出した  $q_{\text{max}}$  と  $K$  を用

いて描いた計算曲線を Fig.4 中に破線で示した。実験結果と理論値は良く一致していることが分かる。

$$q = \frac{q_{\max} K C_{\text{eq}}}{(1 + K C_{\text{eq}})} \quad (6)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \left( \frac{1}{K q_{\max}} \right) \left( \frac{1}{C_{\text{eq}}} \right) \quad (7)$$

LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II) の最大抽出量  $q_{\max}$  とゲル内の LIX84-I 内包量  $E'_{\max}$  との関係を Fig.5 に示す。

$q_{\max}$  と  $E'_{\max}$  の関係は、ほぼ傾き 1/2 の直線となった。このことから、LIX84-I 固定化イオン液体ゲルによる Cu(II) 抽出において LIX84-I と Cu(II) が 2:1 で反応していることが示唆される。

### 3.4 Cu(II) 抽出における抽出機構の解析

3.3 節の結果より、LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II) 抽出における抽出平衡式を Eq. (8) のように定義した。Cu(II) 抽出の平衡定数  $K_{\text{eq}}$  と分配係数  $D$  はそれぞれ Eqs. (9) と (10) で表される。Eq. (10) の対数をとると Eq. (11) が導出される。

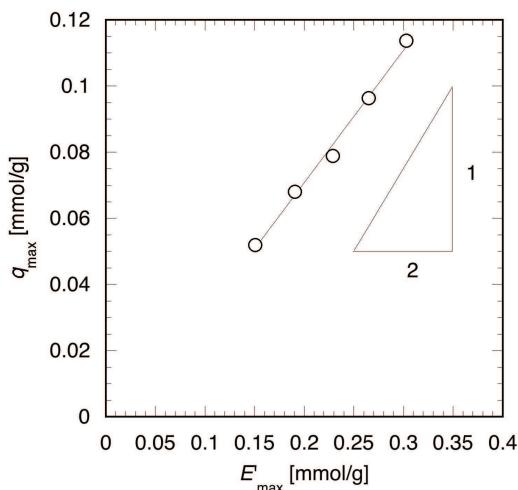
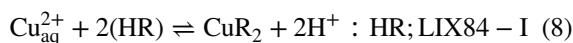


Fig.5 The relationship between the molar content of LIX84-I in the ion gel particle and the maximum quantity of extracted Cu(II).



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CuR}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}[\text{HR}]^2} \quad (9)$$

$$D = \frac{[\text{CuR}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (10)$$

$$\log D = 2 \log \left( \frac{[\text{HR}]}{[\text{H}^+]} \right) + \log K_{\text{eq}} \quad (11)$$

Figure 5 の結果を用いて算出した  $\log D$  と  $\log([\text{HR}]/[\text{H}^+])$  の関係を Fig.6 に示す。

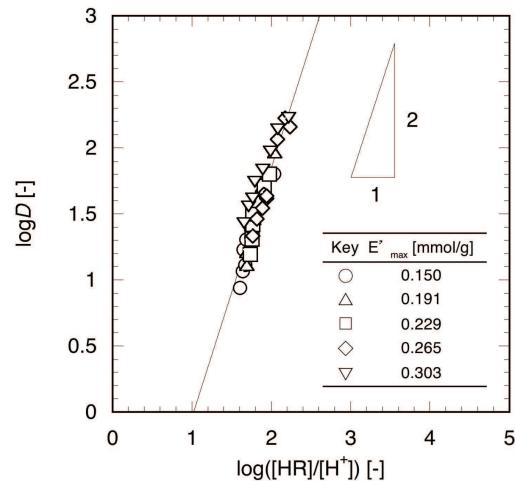


Fig.6 Relationship between  $\log D$  and  $\log [\text{HR}]/[\text{H}^+]$ .

プロットより傾きおよそ 2 の直線が得られたことから、LIX84-I 固定化イオン液体ゲルによる Cu(II) 抽出は Eq. (8) で示される抽出機構であることが分かる。

### 3.5 LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子から Cu(II) 逆抽出

LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II) の逆抽出率と pH の関係を Fig.7 に示す。逆抽出率は、pH=1 では 100% であり、pH の上昇と共に減少し、pH=4 では 0% となった。抽出機構が Eq. (8) であるため、低 pH では、 $\text{H}^+$  の濃度が大きく、平衡が逆反応の方へ進むことから、pH が低いほど逆抽出が高いと考えられる。

### 3.6 LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子の繰り返し利用

LIX84-I 固定化イオン液体ゲルによる Cu(II) の抽出・逆抽出を繰り返し行った。Fig.8 に示すように繰り返し回数が増加しても Cu(II) の抽出量、逆抽出量とともに減少することはなく、抽出性能の劣化は見られなかった。LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子は Cu(II) の抽出において繰り返し使用可能であることが分かる。

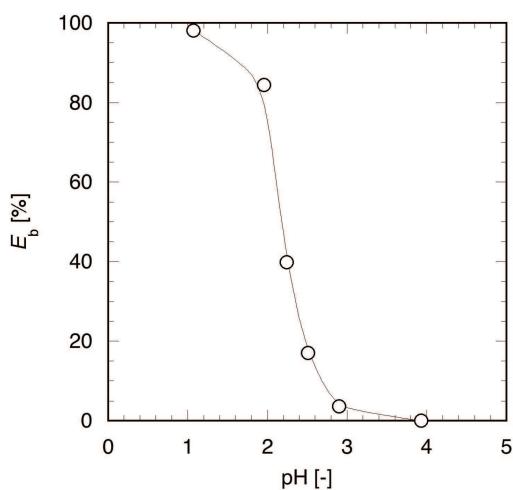


Fig.7 Effect of pH on the back-extraction of Cu(II).

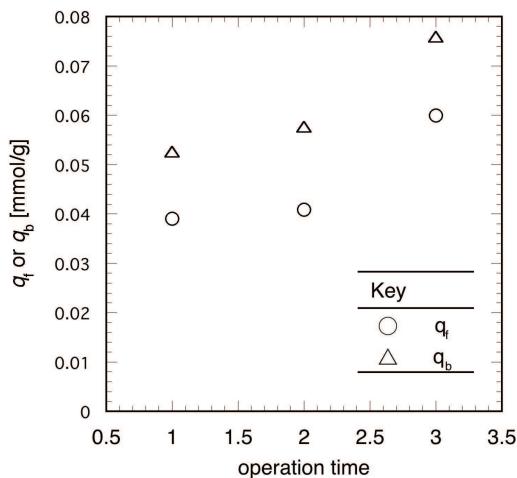


Fig.8 Repetition experiment.

#### 4 結論

Cu(II)の抽出剤である LIX84-I をイオン液体ゲル微粒子に固定化し、Cu(II)の抽出特性を明らかにし、以下の結論を得た。

- 1) LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子はマイクロカプセル化 LIX84-I 同様の pH 依存性であった。
- 2) pH の上昇と共に Cu(II)の抽出率は増加し、pH=5 以上で Cu(II)の抽出が効率的に起こる。
- 3) LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II)の抽出はラングミュア型吸着等温式に従う。
- 4) LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子による Cu(II)の抽出において、LIX84-I と Cu(II)は 2:1 で反応する。
- 5) Cu(II)の逆抽出は低 pH で可能である。
- 6) LIX84-I 固定化イオン液体ゲル微粒子は性能が劣化することなく Cu(II)を抽出可能であり、繰り返し使用も可能である。

#### 使用記号

|                |   |                       |
|----------------|---|-----------------------|
| $C_0$          | = initial concentration of Cu(II)           | [mg/dm <sup>3</sup> ] |
| $C_{eq}$       | = concentration of Cu(II) after extraction  | [mg/dm <sup>3</sup> ] |
| $D$            | = distribution coefficient                  | [dm <sup>3</sup> /kg] |
| $E_b$          | = back extraction rate of Cu(II)            | [%]                   |
| $E_f$          | = forward extraction rate of Cu(II)         | [%]                   |
| $E'_{max}$     | = amount of capsulated LIX84-I              | [mmol/g-gel]          |
| $K$            | = adsorption equilibrium constant in Eq.(6) | [kg/dm <sup>3</sup> ] |
| $K_{eq}$       | = adsorption equilibrium constant in Eq.(8) | [kg/dm <sup>3</sup> ] |
| $M_{wLIX84-I}$ | = molecular weight of LIX84-I               | [g/mol]               |
| $M_{wCu}$      | = molecular weight of Cu(II)                | [g/mol]               |
| $q_b$          | = amount of back extracted Cu (II)          | [mmol/g]              |
| $q_f$          | = amount of forward extracted Cu (II)       | [mmol/g]              |
| $q_{max}$      | = maximum amount of extracted Cu(II)        | [mmol/g]              |
| $W_{ion}$      | = amount of ion liquid                      | [g]                   |
| $W_{gel}$      | = amount of ion gel particle                | [g]                   |
| $W_{LIX84-I}$  | = amount of LIX84-I                         | [g]                   |
| $W_{Trim}$     | = amount of Trim                            | [g]                   |

#### 参考文献

- 1) Kawano, Y., R. Morita, T. Matsui, K. Kondo and F. Nakashio : "Extraction Equilibrium of Palladium in Aqueous Acid Solution with Di(2-Ethylhexyl) Amine in Toluene," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 611-615 (1990)
- 2) Mellah, A. and D. Menachour : "The Solvent Extraction of Zinc and Cadmium from Phosphoric Acid Solution by Di-2-ethylhexyl Phosphoric Acid in Kerosene Diluent," *Chem. Eng. Process.*, **45**, 684-690 (2006)
- 3) Wang, Y., Y. S. Thio, and F. M. Doyle : "Formation of Semi-permeable Polyamide Skin Layers on the Surface of Supported Liquid Membranes," *J. Membr. Sci.*, **147**, 109-116 (1998)
- 4) Kabay, N., M. Arda, A. Trochimczuk and M. Streat : "Removal of chromate by solvent impregnated resins (SIRs) stabilized by coating and chemical crosslinking. II. Column-mode sorption/elution studies," *React. Funct. Polym.*, **59**, 15-22 (2004)
- 5) Molinari, R., T. Poerio and P. Argurio : "Selective

- Removal of Cu<sup>2+</sup> Versus Ni<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> by Using a New Carrier in a Supported Luquid Membrane,” *J. Membr. Sci.*, **280**, 470-477 (2006)
- 6) Lee, I. H., Y. Kuan and J. Chern : ”Fractorial Experimental Design for Recovering Heavy Metals from Sludge with Ion-extraction Resin,” *J. Hazard. Mater.*, **138**, 549-559 (2006)
- 7) Saitoh, T., F. Nakane and M. Hiraide : ”Preparation of Trioctylamine-impregnated Polystyrene divinylbenzene Porous Resins for the Collection of Precious Metals from Water,” *React. Funct. Polym.*, **67**, 247-252 (2007)
- 8) Galán, B., D Castañeda and I. Ortiz : ”Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters”, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 795-804 (2008)
- 9) Zaghbani, A., R. Tayeb, M. Dhahbi, M. Hidalgo, F. Vocanson, I.Bonnamour, P. Seta and C. Fontàs : ”Selective Thiocalix [4] Arene Bearing Three Amide Groups as Ionophore of Binary Pd(II) and Au(III) Extraction by a Supported Liquid Membrane System,” *Sep. Purif. Technol.*, **57**, 374-379 (2008)
- 10) Inda N. I., M. Fukumaru, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori : ”Characteristics and Mechanism of Cu(II) Extraction with Polymeric Particles with Interconnected Spherical Pores Impregnated with LIX84-I,” *J. Chem. Eng., Japan*, **50**, 102-110 (2017)
- 11) Inda N. I., M. Fukumaru, T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, A. Nakajima, K. Shiomori : ”A Kinetic Study of Copper(II) Extraction using LIX84-I Impregnated Polymeric Particles with Different Structures,” *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **25**, 23-36 (2018)
- 12) Kitabayashi, T., T. Sana, S. Kiyoyama, T. Takei, M. Yoshida, K. Shiomori : ”Extraction Properties of Nickel(II) with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I,” *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **20**, 137-147 (2013)
- 13) Matsushita, A., T. Sana, S. Kiyoyama, M. Yoshida, K. Shiomori : ”Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties for Zn(II),” *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **18**, 123-135 (2011)
- 14) Kubota, F., T. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Nakashima, K. Shimojo, M. Goto : ”Extraction Behaviot of Indium with TOPO into Ionic Liquids,” *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **16**, 151-155 (2009)
- 15) Nakashima K., F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto : ”Feasibility of Ionic Liquid as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction System,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4368-4372 (2005)