

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6693646号  
(P6693646)

(45) 発行日 令和2年5月13日(2020.5.13)

(24) 登録日 令和2年4月20日(2020.4.20)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>C 2 2 B</b>	<b>23/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	23/00	1 0 2
<b>C 2 2 B</b>	<b>3/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B	3/26	
<b>C O 2 F</b>	<b>1/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 2 F	1/26	C
<b>B O 1 D</b>	<b>11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D	11/04	B

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-229553 (P2015-229553)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成27年11月25日(2015.11.25)		国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2017-95768 (P2017-95768A)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
(43) 公開日	平成29年6月1日(2017.6.1)		1
審査請求日	平成30年10月25日(2018.10.25)	(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100126505
			弁理士 佐貫 伸一
		(72) 発明者	下条 晃司郎
			茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国
			立研究開発法人日本原子力研究開発機構
			原子力科学研究所内

最終頁に続く

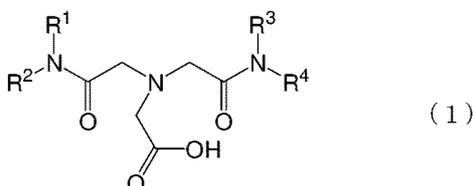
(54) 【発明の名称】 ニッケル元素の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニッケル含有水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備したニッケル含有水溶液と有機溶媒を接触させて、ニッケル元素(Ni)を抽出する液液接触工程を含む、ニッケル元素の回収方法。

【化1】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8~64である。)

【請求項2】

前記準備工程で準備したニッケル含有水溶液のpHが、7.0以下である、請求項1に記載のニッケル元素の回収方法。

【請求項3】

さらに前記液液接触工程で接触させたニッケル含有水溶液と有機溶媒を分液する分液工

程、及び前記分液工程で分液した有機溶媒に、前記分液工程で分液したニッケル含有水溶液とは別の酸性水溶液を接触させる逆抽出工程を含む、請求項 1 又は 2 に記載のニッケル元素の回収方法。

【請求項 4】

前記ニッケル含有水溶液が、電解ニッケルめっき液、使用済み電解ニッケルめっき液、無電解ニッケルめっき液、使用済み無電解ニッケルめっき液、廃 Ni - Cd 電池を浸出して得られる溶液、又は含ニッケル鉱を浸出して得られる溶液である、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のニッケル元素の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ニッケル元素の回収方法に関し、より詳しくは使用済み無電解ニッケルめっき液等のニッケル含有水溶液からニッケル元素を効率的に回収することができるニッケル元素の回収方法に関する。

【背景技術】

【0002】

無電解ニッケルめっき法は、複雑な形状の部品に均一な厚さのニッケルめっき皮膜を施すことができるため、電子部品や精密機械部品などの生産に欠かせない表面処理技術である。無電解ニッケルめっき液には、多くの場合、硫酸ニッケル（ニッケル供給源）、次亜リン酸ナトリウム（還元剤）、有機酸（錯化剤・緩衝剤）等が含まれており、めっきに使用するとニッケルが消費され、次亜リン酸ナトリウムは酸化されて亜リン酸ナトリウムとなり、還元力が低下することとなる。そのため、随時硫酸ニッケル、次亜リン酸ナトリウム及び pH 調節剤として水酸化ナトリウムをめっき液に補充しながら使用する必要がある。しかしながら、繰り返して使用するうちに、硫酸イオン、ナトリウムイオン、亜リン酸イオン、被めっき物の表面から溶出した亜鉛や鉄などがめっき液中に蓄積し、めっき性能が悪くなるため、ある程度まで使用しためっき液は廃液として処分されている。そのため、環境保全および資源の安定確保の観点から、使用済み無電解ニッケルめっき液からニッケルを回収し、資源循環システムを構築する必要がある。

20

【0003】

無電解ニッケルめっき液からニッケルを回収する方法としては、溶媒抽出法を用いて無電解めっき液からニッケルを抽出する方法が提案されている。例えば、2 - ヒドロキシ - 5 - ノニルアセトフェノンオキシムを抽出剤として用いて、無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを抽出する方法が開示されている（例えば、非特許文献 1 参照）。

30

しかしながら、上記の方法では無電解ニッケルめっき液の pH 調整を行わないで抽出を行った場合、ニッケルの抽出率が 35% 程度と十分な値が得られていない。pH を中性から弱アルカリ性に調整すればニッケルの抽出率が向上するが、pH 調整にコストと手間がかかり、また、ニッケルが水酸化物として沈殿し、抽出に悪影響を及ぼすことが予想される。さらには、ニッケルの抽出速度が低く、効率良く回収できないという問題もある。

【0004】

他の例として、2 - ヒドロキシ - 5 - ノニルアセトフェノンオキシムに加速剤として有機リン酸系抽出剤（例えば、ジ（2 - エチルヘキシル）リン酸（D2EHPA）や 2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシルエステル（PC-88A））を添加して、無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを抽出する方法が開示されている（例えば、非特許文献 1 参照）。

40

しかしながら、上記の方法では無電解ニッケルめっき液の pH 調整を行わないで抽出を行った場合、ニッケルの抽出率が十分な値ではない。そのため、pH を中性領域に調整する必要があるが、pH 調整にコストと手間がかかる。また、ニッケルの抽出平衡時間まで 10 分程度かかり、十分な抽出速度も得られていない。さらには、有機リン酸系抽出剤による 2 - ヒドロキシ - 5 - ノニルアセトフェノンオキシムの分解やナトリウムを同時に抽出するため、高純度のニッケルを得ることが困難であることが指摘されている。

50

## 【 0 0 0 5 】

他の例として、D 2 E H P A とニコチン酸ドデシルとの混合物、または、D 2 E H P A とイソニコチン酸ドデシルとの混合物を用いて、無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを抽出する方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

しかしながら、上記の方法では 2 種類の抽出剤を使用するため抽出操作が煩雑となる。また、D 2 E H P A によるニコチン酸ドデシル及びイソニコチン酸ドデシルの分解やナトリウムを同時に抽出するため、高純度のニッケルを得ることが困難であることが指摘されている。

## 【 0 0 0 6 】

さらに本発明者は、以前、ジグリコールアミド酸の骨格を持つ 2 - ( 2 - ( ジオクチルアミノ ) - 2 - オキソエトキシ ) 酢酸（以下、「D O D G A A」と略す場合がある。）を抽出剤として開発した。しかし、この抽出剤はニッケルに対しては抽出能が十分ではないものと言える（例えば、非特許文献 2 参照。）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 0 5 2 2 5 0 号公報

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 環境資源工学 5 2 , 7 1 - 7 5 ( 2 0 0 5 )

【 非特許文献 2 】 K. Shimojo et al., Anal. Sci., 2014, 30, 513 517.

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、使用済み無電解ニッケルめっき液等のニッケル含有水溶液からニッケル元素を効率的に回収することができるニッケル元素の回収方法を提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

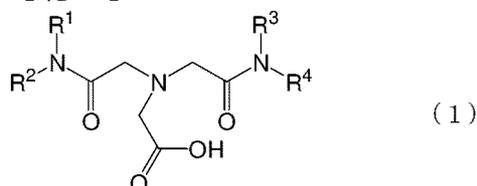
## 【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物又はその塩の存在下で抽出を行うことにより、ニッケル元素を効率的に回収方法することができることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 > ニッケル含有水溶液を準備する準備工程、並びに下記一般式 ( 1 ) で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備したニッケル含有水溶液と有機溶媒を接触させて、ニッケル元素 ( N i ) を抽出する液液接触工程を含む、ニッケル元素の回収方法。

## 【 化 1 】



( 式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8 ~ 64である。)

< 2 > 前記準備工程で準備したニッケル含有水溶液の pH が、7 . 0 以下である、< 1 > に記載のニッケル元素の回収方法。

< 3 > さらに前記液液接触工程で接触させたニッケル含有水溶液と有機溶媒を分液する分液工程、及び前記分液工程で分液した有機溶媒に、前記分液工程で分液したニッケル含

10

20

30

50

有水溶液とは別の酸性水溶液を接触させる逆抽出工程を含む、＜ 1 ＞又は＜ 2 ＞に記載のニッケル元素の回収方法。

＜ 4 ＞ 前記ニッケル含有水溶液が、電解ニッケルめっき液、使用済み電解ニッケルめっき液、無電解ニッケルめっき液、使用済み無電解ニッケルめっき液、廃 Ni - Cd 電池を浸出して得られる溶液、又は含ニッケル鉱を浸出して得られる溶液である、＜ 1 ＞～＜ 3 ＞の何れかに記載のニッケル元素の回収方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、使用済み無電解ニッケルめっき液等のニッケル含有水溶液からニッケル元素を効率的に回収することができるニッケル元素の回収方法を提供することができる

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】合成例 1 で合成されたテトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド ( T O N T A D A ) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示した図である。

【図 2】 T O N T A D A 、ジオクチルジグリコールアミド酸 ( D O D G A A ) 、ジ ( 2 - エチルヘキシル ) リン酸 ( D 2 E H P A ) 、 2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシルエステル ( P C - 8 8 A ) を用いた Ni の抽出率と pH との関係を示した抽出曲線である。

【図 3】 T O N T A D A を用いた無電解ニッケルめっきモデル A 液からの Ni の抽出における抽出率と pH との関係を示した抽出曲線である。

20

【図 4】 T O N T A D A を用いた無電解ニッケルめっきモデル B 液からの Ni の抽出における抽出率と pH との関係を示した抽出曲線である。

【図 5】 T O N T A D A を用いた無電解ニッケルめっきモデル A 液及び B 液からの Ni の抽出における抽出率と抽出時間との関係を示した抽出曲線である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

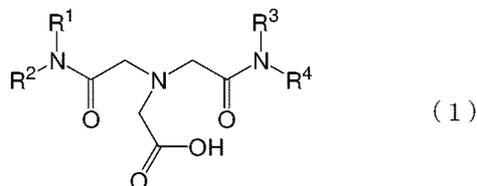
【 0 0 1 4 】

30

＜ニッケル元素の回収方法＞

本発明の一態様であるニッケル元素の回収方法（以下、「本発明の回収方法」と略す場合がある。）は、ニッケル含有水溶液を準備する準備工程（以下、「準備工程」と略す場合がある。）及び下記一般式（ 1 ）で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備したニッケル含有水溶液と有機溶媒を接触させて、ニッケル元素（ Ni ）を抽出する液液接触工程（以下、「液液接触工程」と略す場合がある。）を含むことを特徴とする。

【化 2 】



（式（ 1 ）中、  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び  $\text{R}^4$  は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び  $\text{R}^4$  の炭化水素基の炭素数の合計が、 8 ～ 6 4 である。）

本発明者らは、ニッケル元素の回収方法について鋭意検討を重ねた結果、一般式（ 1 ）で表される化合物又はその塩の存在下で抽出を行うことにより、ニッケル含有水溶液からニッケル元素を効率的に回収することができることを見出したのである。

50

一般式(1)で表される化合物は、ニトリロ三酢酸の2つのカルボキシル基がジアルキルアミンによってアミド化された構造となっているが、構造内に含まれる第三級アミノ基、アミド基、及びカルボキシル基が、ニッケル元素との結合に非常に適しているものと考えられる。そして、水素イオン濃度やアニオン濃度によって、それぞれの金属元素に対する親和性が変化するため、ニッケル元素を選択的に抽出することを可能とし、さらに炭化水素基の炭素数等によって有機溶媒との親和性を制御できるため、溶媒抽出法による回収に適しているのである。

なお、「その塩」とは、一般式(1)で表される化合物とイオン等によって形成される塩を意味し、塩を形成するためのイオンの種類は特に限定されないものとする。

また、「一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下」とは、通常有機溶媒に一般式(1)で表される化合物又はその塩が存在していることを意味し、予め有機溶媒に含有させていても、或いはニッケル含有水溶液と有機溶媒を接触させるときに別途一般式(1)で表される化合物又はその塩を添加するものであってもよいものとする。

以下、「準備工程」、「液液接触工程」等について、詳細に説明する。

#### 【0015】

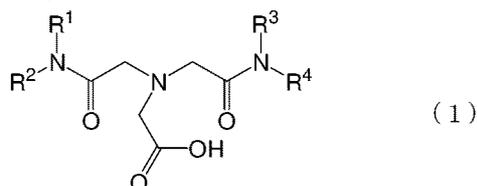
準備工程は、ニッケル含有水溶液を準備する工程であるが、準備するニッケル含有水溶液の具体的種類やニッケル元素の含有量は特に限定されない。ニッケル含有水溶液の具体的種類としては、電解ニッケルめっき液、使用済み電解ニッケルめっき液、無電解ニッケルめっき液、使用済み無電解ニッケルめっき液、廃Ni-Cd電池を浸出して得られる溶液、含ニッケル鉱を浸出して得られる溶液等が挙げられる。また、例えば使用済み無電解ニッケルめっき液は、めっき条件などによって異なるが、ニッケル元素以外に、20~100g/Lのナトリウム元素(Na)、5~70g/Lの硫酸イオン、10~20g/Lの次亜リン酸イオン( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ )、15~110g/Lの亜リン酸イオン( $\text{HPO}_3^{2-}$ )、30~50g/Lの有機酸(例えば、乳酸、プロピオン酸、リンゴ酸、コハク酸等)が含まれており、pHは、通常、4.0~7.0の範囲にある。

pH3.0~pH6.0であると、ニッケル元素をより効率的に回収することができるため、ニッケル含有水溶液をそのまま使用するほか、ニッケル含有水溶液に酸や塩基を添加して、pHを調整してもよい。但し、pHを調整しなくてもニッケル元素を効率的に回収することができる点が本発明の回収方法の利点の1つである。なお、使用する酸の具体的種類は、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の無機酸が挙げられる。塩酸を使用する場合、水溶液は塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )を含み、硫酸を使用する場合、水溶液は硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )を含み、硝酸を使用する場合、水溶液は硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )を含み、リン酸を使用する場合、水溶液はリン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )を含み、亜リン酸を使用する場合、水溶液は亜リン酸イオン( $\text{HPO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ )を含み、次亜リン酸を使用する場合、水溶液は次亜リン酸イオン( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ )を含むと表現することができる。

#### 【0016】

液液接触工程は、一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下、前記準備工程で準備したニッケル含有水溶液と有機溶媒を接触させて、ニッケル元素(Ni)を抽出する工程であるが、一般式(1)で表される化合物又はその塩の具体的種類は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【化3】



(式(1)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ の炭化水素基の炭素数の合計が、8~64であ

10

20

30

40

50

る。)

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、それぞれ同一種又は異種の炭化水素基を表しているが、「炭化水素基」とは、直鎖状の飽和炭化水素基に限られず、炭素-炭素不飽和結合、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよいことを意味する。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基の炭素数の合計は、8～64であるが、好ましくは16以上、より好ましくは24以上であり、好ましくは56以下、より好ましくは48以下である。

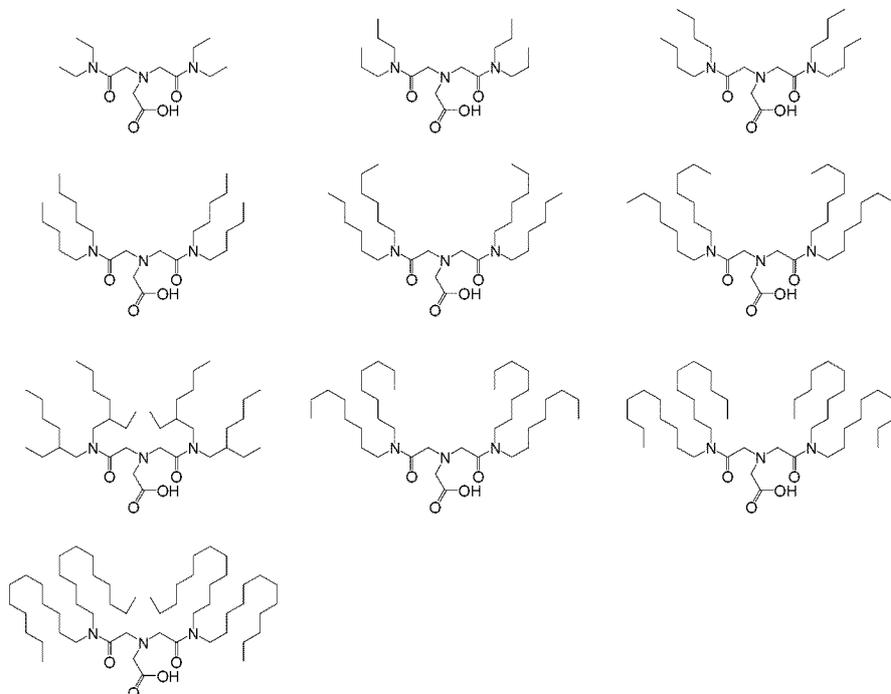
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ の炭化水素基のそれぞれの炭素数は、通常2以上、好ましくは4以上、より好ましくは6以上であり、通常16以下、好ましくは14以下、より好ましくは12以下である。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ としては、エチル基(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、n-プロピル基(-<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)、i-プロピル基(-<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)、n-ブチル基(-<sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、t-ブチル基(-<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、n-ペンチル基(-<sup>n</sup>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)、n-ヘキシル基(-<sup>n</sup>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)、n-ヘプチル基(-<sup>n</sup>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)、n-オクチル基(-<sup>n</sup>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)、2-エチルヘキシル基(-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、n-ノニル基(-<sup>n</sup>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>)、n-デシル基(-<sup>n</sup>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)、n-ウンデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)、n-ドデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)、n-トリデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)、n-テトラデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)、n-ペンタデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)、n-ヘキサデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)、シクロヘキシル基(-<sup>c</sup>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)、フェニル基(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、ナフチル基(-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)等が挙げられる。この中でも、n-ヘキシル基(-<sup>n</sup>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)、n-オクチル基(-<sup>n</sup>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)、2-ジエチルヘキシル基(-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、n-デシル基(-<sup>n</sup>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>)、n-ドデシル基(-<sup>n</sup>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)等が特に好ましい。

【0017】

一般式(1)で表される化合物としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化4】



また、一般式(1)で表される化合物から形成される塩の種類としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

【0018】



## 【 0 0 1 9 】

液液接触工程の操作手順は、特に限定されず、溶媒抽出法に利用される公知の操作手順を適宜選択することができる。例えば、任意の容器にニッケル含有水溶液と有機溶媒を投入し、振とう機等を用いてニッケル含有水溶液と有機溶媒を十分に混合した後、遠心分離によって相分離させて、分液を行うことが挙げられる。また、容器の代わりに向流抽出装置等の抽出装置や分液漏斗等の公知の抽出装置又は抽出器具を用いることもできる。

また、一般式(1)で表される化合物又はその塩の存在下でニッケル含有水溶液と有機溶媒を接触させる方法は、例えば下記(イ)～(ハ)の方法が挙げられる。

(イ)一般式(1)で表される化合物又はその塩を含む有機溶媒溶液を、容器内等でニッケル含有水溶液と接触させる方法。

(ロ)一般式(1)で表される化合物又はその塩を含むニッケル含有水溶液を、容器内等で有機溶媒と接触させる方法。

(ハ)一般式(1)で表される化合物又はその塩とニッケル含有水溶液と有機溶媒をそれぞれ容器等に投入し、接触させる方法。

この中でも、(イ)の方法が特に好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

一般式(1)で表される化合物又はその塩の使用量(存在量)は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、有機溶媒中の濃度として、通常0.01～1.1 mol/Lの範囲であり、好ましくは0.1～0.5 mol/Lの範囲である。

## 【 0 0 2 1 】

有機溶媒としては、ケロシン等の石油系溶媒；ヘキサン、イソオクタン、ドデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒；ドデシルアルコール、オクタノール等の高級アルコール系溶媒等を挙げることができる。なお、有機溶媒は、単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

## 【 0 0 2 2 】

接触させるニッケル含有水溶液と有機溶媒の容積比(水溶液/有機溶媒)は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、通常1以上である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の回収方法は、前述の準備工程及び液液接触工程を含むものであれば、その他については特に限定されないが、さらに下記に分液工程及び逆抽出工程を含むことが特に好ましい。

- ・液液接触工程で接触させたニッケル含有水溶液と有機溶媒を分液する分液工程
- ・分液工程で分液した有機溶媒に、分液工程で分液したニッケル含有水溶液とは別の酸性水溶液を接触させて逆抽出する逆抽出工程

## 【 0 0 2 4 】

分液工程で分液したニッケル含有水溶液とは別の酸性水溶液は、逆抽出に利用できるものであれば特に限定されないが、そのpHは、準備工程で準備したニッケル含有水溶液のpHよりも低く調整されていることが好ましく、その水素イオン濃度は0.1 mol/L以上、より好ましくは0.2 mol/L以上である。なお、使用する酸としては、特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等の無機酸が挙げられる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 5 】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

## 【 0 0 2 6 】

<合成例1：テトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド(TONTADA)の合成>

下記反応式で表される反応によって、2-クロロ-N,N-ジオクチルアセトアミド(

10

20

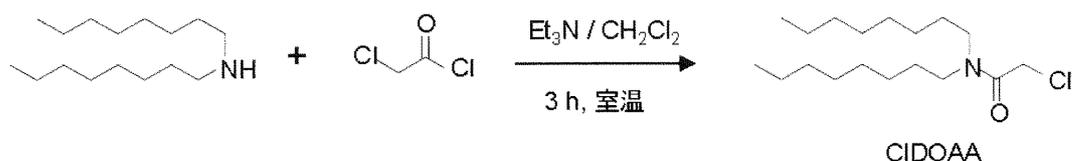
30

40

50

以下、「C1DOAA」と略す場合がある。)を合成した。

【化9】

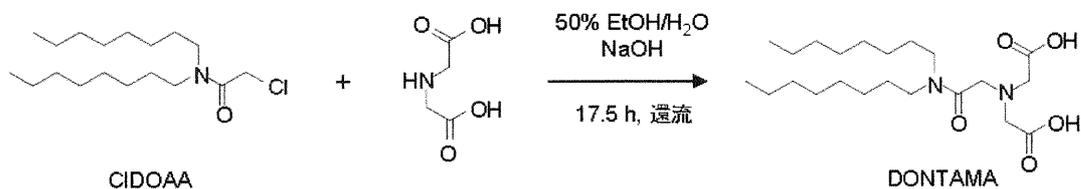


ジオクチルアミン 25 g (101 mmol) を 100 mL の脱水ジクロロメタンに溶解させ、さらにトリエチルアミン 10.32 g (101 mmol) を加えて氷浴で撹拌した。この溶液に脱水ジクロロメタン 10 mL に溶解させた塩化クロロアセチル 14.1 g (121 mmol) を、氷浴中アルゴン置換の下、ゆっくり滴下した。滴下後、室温で3時間撹拌して反応を終了した。反応後、0.1 mol/L 塩酸 100 mL で3回、超純水 100 mL で4回分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。さらに、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル、展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル = 3：1）により精製を行った。溶媒を完全に減圧留去し、黄色粘性液体 28.1 g (収率：87.5%) を得た。得られた合成物を核磁気共鳴法 (NMR)、元素分析、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置 (MALDI-TOF/MS) を用いて同定したところ、2-クロロ-N,N-ジオクチルアセトアミド (C1DOAA) であることを確認した。

【0027】

下記反応式で表される反応によって、2,2'-(2-(ジオクチルアミノ)-2-オクソエチルアザンジイル)二酢酸 (以下、「DONTAMA」と略す場合がある。)を合成した。

【化10】



水酸化ナトリウム 3.3 g (80 mmol) を超純水 250 mL に溶解し、さらにイミノ酢酸 10.65 g (80 mmol) を溶解させた。溶解後、5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 12 mL、pH 試験紙が青色になるまで加え、さらにエタノール 230 mL を加えて撹拌した。C1DOAA 12.7 g (40 mmol) をエタノール 20 mL に溶解させ、アルゴン置換後、室温で撹拌しながらゆっくり滴下した。滴下後、85 で 17.5 時間還流した。還流中、pH が 11 程度になるように随時 5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、さらに同体積のエタノールを加えた。反応溶液からエバポレーターによりエタノールのみ留去した。残った水溶液をジエチルエーテル 100 mL で3回分液を行った。得られた水溶液を撹拌しながら 3 mol/L 塩酸 30 mL を加え、生じた白色沈殿物をろ過により回収した。得られた沈殿物を超純水 100 mL で2回洗浄し、真空乾燥後、アセトンとヘキサンを用いて再沈殿により精製を行い、白色粉末 12.9 g (収率：77.8%) を得た。得られた合成物を核磁気共鳴法 (NMR)、元素分析、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置 (MALDI-TOF/MS) を用いて同定したところ、2,2'-(2-(ジオクチルアミノ)-2-オクソエチルアザンジイル)二酢酸 (DONTAMA) であることを確認した。

【0028】

下記反応式で表される反応によって、テトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド (以

10

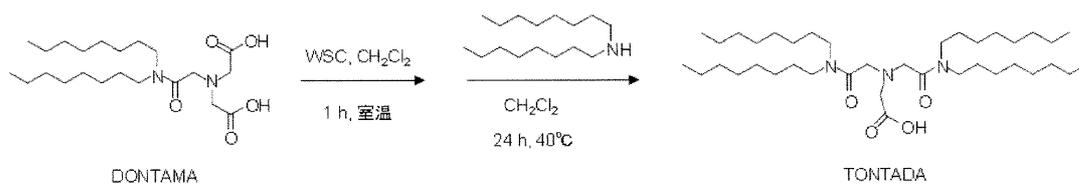
20

40

50

下、「TONTADA」と略す場合がある。)を合成した。

【化11】



合成したDONTAMA 4.35 g (10.5 mmol)を120 mLの脱水ジクロロメタンに懸濁させた。水溶性カルボジイミド(WSC) 2.16 g (11.04 mmol)を脱水ジクロロメタン120 mLに溶かし、室温で攪拌しながらアルゴン置換の下、ゆっくり滴下し、1時間攪拌を行った。攪拌後、ジオクチルアミン2.72 g (11.04 mmol)を脱水ジクロロメタン10 mLに溶かし、室温で攪拌しながらアルゴン置換の下、ゆっくり滴下した。滴下後、40 で24時間還流した。反応後、1 mol/L塩酸200 mLで3回、超純水200 mLで4回分液を行い、回収した有機相を硫酸ナトリウムで脱水した。硫酸ナトリウムをろ過し、エバポレーターにより溶媒を減圧留去した。さらに、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、展開溶媒 酢酸エチル)により精製を行った。溶媒を完全に減圧留去し、無色透明液体4.31 g (収率: 64.3%)を得た。得られた合成物を核磁気共鳴法(NMR)、元素分析、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置(MALDI-TOF/MS)を用いて同定したところ、テトラオクチルニトリロ酢酸ジアセトアミド(TONTADA)であることを確認した。なお、図1に<sup>1</sup>H NMRの結果を示す。

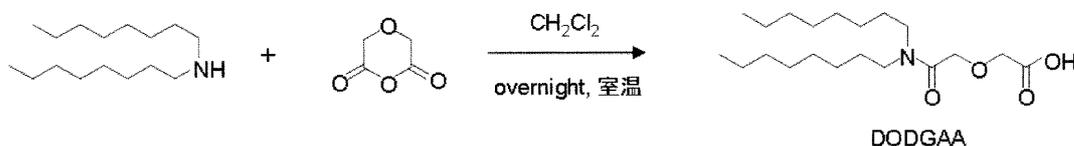
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 ): 0.88 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 40 H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.52 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.10 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>N), 3.30 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>N), 3.48 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>COOH), 3.67 (s, 4 H, NCH<sub>2</sub>C=O)。

【0029】

<合成例2: ジオクチルジグリコールアミド酸(DODGAA)の合成>

比較として、ジオクチルジグリコールアミド酸(以下、「DODGAA」と略す場合がある。)を準備した。DODGAAは、下記反応式で表される反応によって合成した。なお、DODGAAの合成方法については、本発明者らが既に報告しているH. Naganawa et al., Solvent Extr. Res. Dev., Jpn, 2007, 14, 151-159等を参照することができる。

【化12】



無水ジグリコール酸4.17 g (0.036 mol)を三角フラスコに入れ、40 mLのジクロロメタンに懸濁させた。滴下漏斗にジクロロメタン10 mLに溶解させたオクチルアミン7 g (0.0284 mol)を入れ、氷浴の下、攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下後、室温で一晩攪拌し、溶液が透明になっていることを確認し、反応を終了した。超純水で中性になるまで4回分液を行い、水溶性不純物を除去した。分液後の溶液を硫酸ナトリウムで脱水し、硫酸ナトリウムを濾過により取り除いた。エバポレーターにより溶媒を減圧留去した後、真空ポンプで完全に溶媒を除去した。ヘキサンで溶液が透明になるまで3回再結晶を行い、凍結乾燥機で完全に乾燥させた。白色粉末。収量9.57 g、収率94.2%。得られた合成物は元素分析及び<sup>1</sup>H NMRにより、DODGAAである

10

20

30

50

ことを確認した。

【0030】

<実施例1：TONTADAを用いたNiの抽出挙動>

Niイオンを0.01mM含んだpH0.6~5.8水溶液を調製した。このとき、pH1.0~5.8の水溶液は2-モルホリノエタンスルホン酸(MES)緩衝液に硝酸又は水酸化ナトリウム水溶液を加えて調製した。pH1.0以下の水溶液については硝酸のみで調製した。

調製した水溶液と、それと同体積の10mM TONTADAを含むイソオクタン溶液を混合し、25℃で30分以上激しく振盪した。振盪後、両相を分取し、分取した水相はpH測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて、Niイオンの濃度を測定した。

一方、分取した有機相と、それと同体積の1M硝酸を混合し、25℃で30分以上激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出相中のNiイオン濃度をICPを用いて測定した。得られたNiイオン濃度から抽出率を、有機相中の物質質量/初期条件の物質質量×100で定義し、算出した。抽出結果を図2に示す。黒丸がTONTADAを用いた抽出率の結果である。

【0031】

<比較例1：DODGAAを用いたNiの抽出挙動>

水相のpHを2.0~5.8に調整し、抽出剤DODGAAをイソオクタン(5%1-オクタノール)に溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例1と同じ方法で抽出実験を行った。結果を図2に示す。白丸がDODGAAを用いた抽出率の結果である。

【0032】

<比較例2及び3：D2EHPA又はPC-88Aを用いたNiの抽出挙動>

水相のpHを0.8~7.0に調整し、抽出剤(ジ(2-エチルヘキシル)リン酸(D2EHPA)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル(PC-88A))をイソオクタンに溶解した有機相を用いたこと以外は、実施例1と同じ方法で抽出実験を行った。結果を図2に示す。黒三角がD2EHPAを用いた抽出率の結果、白三角がPC-88Aによる抽出率の結果である。

【0033】

(結果)

図2に示すように、合成例1の抽出剤(TONTADA)を用いることで、NiをpH3.0以上で99%以上抽出することができることが確認された。一方、その他の抽出剤(DODGAA、D2EHPA、PC-88A)では、Niに対する抽出能が小さく、定量的な抽出が困難であった。特に無電解ニッケルめっき液に適用されるpH領域(pH4.7付近)では、TONTADAの抽出率が100%であるのに対し、DODGAAの抽出率が20%、D2EHPAの抽出率が5%、PC-88Aの抽出率が0%であった。

【0034】

<実施例2：TONTADAを用いた無電解ニッケルめっきモデル液からのNiの抽出>

10

20

30

## 【表 1】

表 1

成分	A液	B液
	濃度 [g/L]	濃度 [g/L]
ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ )	54	54
硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	49	49
次亜リン酸イオン ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ )	15	15
亜リン酸イオン ( $\text{HPO}_3^{2-}$ )	56	56
乳酸	27	27
プロピオン酸	0	2
リンゴ酸	0	24
コハク酸	0	7

## 【0035】

表 1 に示す組成の無電解ニッケルめっきモデル A 液と無電解ニッケルめっきモデル B 液を作製した。A 液には有機酸として乳酸が、B 液には有機酸として乳酸、プロピオン酸、リンゴ酸、コハク酸が含まれている。無電解ニッケルめっきモデル液：pH 調整剤（硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液）= 4 : 1 になるよう混合して pH を 1.2 ~ 6.0 に調整し、10 mM  $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$  ストック水溶液を添加することで、Ni イオン濃度を 0.1 mM に調製した。調製した無電解ニッケルめっきモデル液と、それと同体積の 10 mM TONTADA を含むイソオクタン溶液を混合し、25 で 1 時間激しく振盪した。振盪後、両相を分取し、分取した水相は pH 測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、ICP-MS を用いて、Ni イオンの濃度を測定した。

## 【0036】

一方、分取した有機相と、それと同体積の 0.5 M 硫酸を混合し、25 で 1 時間激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出相中の Ni イオン濃度を ICP-MS を用いて測定した。得られた Ni イオン濃度から抽出率を、有機相中の物質質量 / 初期条件の物質質量  $\times 100$  で定義し、算出した。無電解ニッケルめっきモデル A 液の抽出結果を図 3 に、無電解ニッケルめっきモデル B 液の抽出結果を図 4 に示す。

## 【0037】

(結果)

無電解ニッケルめっき液には硫酸イオン、次亜リン酸イオン、亜リン酸イオン、有機酸等が高濃度に含まれており、これらが Ni イオンと錯体を形成するために、抽出を阻害し、抽出率が低下することが問題とされていた。しかし、合成例 1 の抽出剤 (TONTADA) を用いることで、ニッケル水溶液と無電解ニッケルめっきモデル A 液との間でニッケルの抽出挙動が同じであり、抽出率が低下しないことが確認された (図 3)。さらに、無電解ニッケルめっきモデル A 液よりも複数の有機酸を含む無電解ニッケルめっきモデル B 液を用いても同様な抽出挙動を示し、抽出率は低下しなかった (図 4)

## 【0038】

<実施例 3 : TONTADA を用いた無電解ニッケルめっきモデル液からの Ni の抽出における経時変化>

表 1 に示す組成の無電解ニッケルめっきモデル A 液と無電解ニッケルめっきモデル B 液を作製した。無電解ニッケルめっきモデル液：pH 調整剤（硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液）= 4 : 1 になるよう混合して pH を 4.7 に調製し、10 mM  $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$  ストック水溶液を添加することで、Ni イオン濃度を 0.1 mM に調製した。

調製した無電解ニッケルめっきモデル液と、それと同体積の 10 mM TONTADA を含むイソオクタン溶液とを容量 5 mL のポリプロピレンチューブに入れ、25、回転

振幅約 3 mm、振盪速度 1 8 0 0 r p m の条件で、振盪時間を変えてニッケルの抽出を行った。両相を分取後、分取した水相は pH 測定を行い、硝酸水溶液で希釈後、I C P - M S を用いて、N i イオンの濃度を測定した。

一方、分取した有機相と、それと同体積の 0 . 5 M 硫酸を混合し、2 5 で 1 時間激しく振盪することで逆抽出を行った。逆抽出相中の N i イオン濃度を I C P - M S を用いて測定した。得られた N i イオン濃度から抽出率を、有機相中の物質質量 / 初期条件の物質質量 × 1 0 0 で定義し、算出した。抽出結果を図 5 に示す。黒丸が無電解ニッケルめっきモデル A 液の抽出結果、黒三角が無電解ニッケルめっきモデル B 液の抽出結果である。

【 0 0 3 9 】

( 結果 )

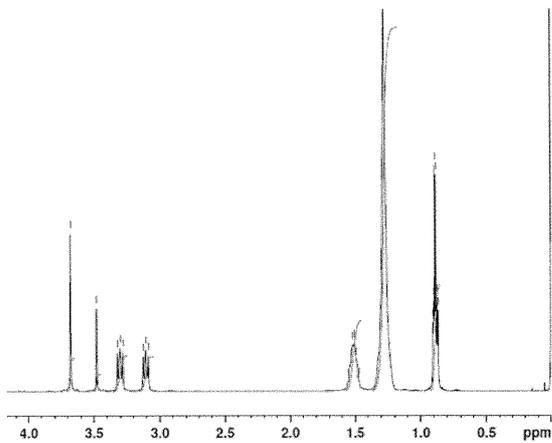
無電解ニッケルめっき液には硫酸イオン、次亜リン酸イオン、亜リン酸イオン、有機酸などが高濃度に含まれており、これらが N i イオンと錯体を形成するために、抽出を阻害し、抽出速度が低下することが問題とされていた。しかし、図 5 に示すように、合成例 1 の抽出剤 ( T O N T A D A ) を用いることで、無電解ニッケルめっきモデル A 液の場合、振盪開始後 3 分で 9 9 % 以上のニッケルを抽出することができ、抽出速度が速いことが確認された。一方、複数の有機酸を含む無電解ニッケルめっきモデル B 液の場合は、振盪開始後 2 0 分で約 9 4 %、3 0 分で約 9 9 % のニッケルを抽出することができた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 0 】

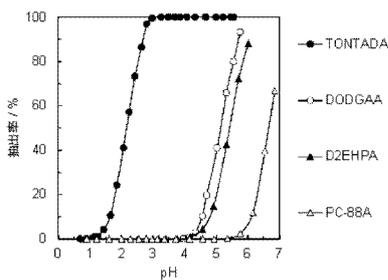
本発明の回収方法は、電解ニッケルめっき液、使用済み電解ニッケルめっき液、無電解ニッケルめっき液、使用済み無電解ニッケルめっき液、廃 N i - C d 電池を浸出して得られる溶液、含ニッケル鉱を浸出して得られる溶液等からニッケル元素を回収するために利用することができる。

【 図 1 】

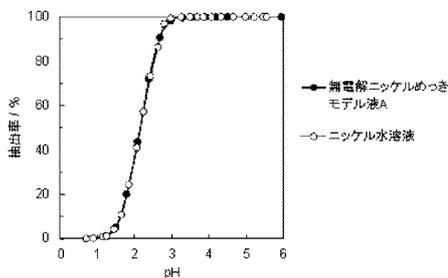


【 図 2 】

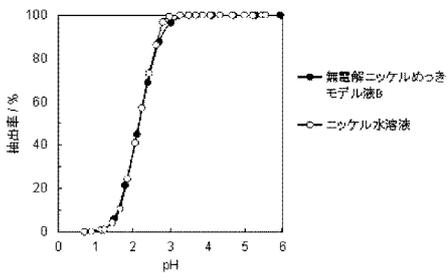
Ni抽出における抽出剤の比較



【 図 3 】



【 図 4 】

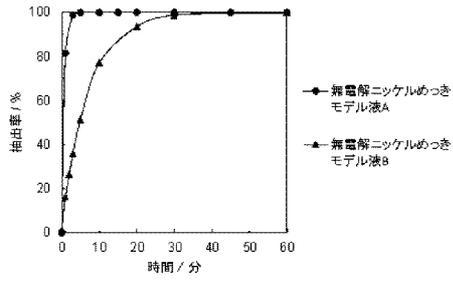


10

20

40

【図 5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 長縄 弘親

茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内

(72)発明者 岡村 浩之

茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開2014-205900(JP,A)

特開2014-114502(JP,A)

特開2017-095407(JP,A)

特開2017-095405(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22B 23/00