

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19560743
 研究課題名 (和文) 高速遠心分配分離法による廃棄物中の希少金属資源化プロセスの創生とシステム設計
 研究課題名 (英文) System design for reproduction process of rare metals in waste materials by high-speed centrifugal partition chromatography
 研究代表者
 永長 幸雄 (NAGAOSA YUKIO)
 福井大学・工学研究科・教授
 研究者番号：20020224

研究成果の概要 (和文)：

最近、様々な希少金属がテレビ、コンピューター、二次電池などの電化製品に広く利用されている。その中でも、ランタン族金属は地球上には限定された地域での貴重な天然資源あるから、使用済み廃棄物からの有用資源の回収し、工業的なリサイクルシステムを開発することが急務となっている。本研究では、有機リン酸を抽出剤に用いるランタン族金属イオンの溶媒抽出特性について検討し、さらに高性能遠心分配クロマトグラフィーによる金属イオンの相互分離を行って、最適な実験条件に関する有用な知見を得た。

研究成果の概要 (英文)：

A variety of rare metals have widely been used for the manufacturing of electronic devices and products, e.g. television sets, personal computer, secondary batteries. Lanthanum metals are generally produced from natural resources. Therefore, we should develop the industrial technique to recycle them after use, from the standpoint of conservation of valuable metals. In this research project, we obtained useful results about the two-phase extraction equilibrium of metal complexes using organophosphorus compounds and about successful applications to the metal separation by high performance centrifugal partition chromatography.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：廃棄物処理、希少金属、再資源化、クロマトグラフィー、遠心分配分離

1. 研究開始当初の背景

最近、希土類金属は特徴ある物理化学的性

質を有していることから、様々な製品の原材料に使用されている。たとえば、蛍光灯やテ

テレビなどの電化製品、二次電池、携帯電話への利用はよく知られている。2000年には資源循環型社会形成推進基本法が制定され、廃棄物からの有用資源の回収及びリサイクルの実現が急務となっている。このような背景から、様々な金属廃棄物から有用な金属を取り出し、化学的な方法で抽出分離する方法を開発することは意義がある。

2. 研究の目的

ランタン族金属はその特異な化学的性質から多様な材料に用いられている。たとえば、テレビなどの電化製品中の部品や携帯電話中の磁石への利用はよく知られている。地球上には限定された地域で採掘精錬されるが、大変貴重な金属資源となっている。従って、様々な無機系廃棄物から有用な金属を取り出し、化学的な方法で抽出分離する方法の開発が望まれる。本研究では、ランタン族金属イオンの溶媒抽出特性について検討した後、高性能遠心液-液分配クロマトグラフィーによる相互分離を行った。最適な分離を行なうための実験条件を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、まず有機リン酸化合物による液-液分配平衡に関する研究を行なった、金属イオンを含む水溶液と抽出剤を含むヘプタン溶液を同体積とり、一定時間振りませた後、水溶液中の金属イオンをキレート滴定して濃度を決定し、分配比を求めた。次に、遠心液-液分配クロマトグラフィーでは、抽出分離部品として、12個のステンレス棒にコイル状にテフロン管（長さ100m）を巻きつけて、それを偏心状に配置し、そのコイル中で多段階分配分離を行なった。テフロン管の全体積は約30mLであった。今回はヘプタン中に三種類の有機リン酸（D2EHPA, PC-88A及びCyaneX272）を別々に溶解したものを固定相とし、移動相にはトリクロロリン酸溶液を用いて13種ランタン族イオンの一斉相互分離を試みた。また、金属イオンの系統的な分離技術についても検討した。

4. 研究成果

(1) 各種アルキルリン酸化合物によるランタン族金属イオンの液-液抽出を行って分配比を求めた。表1には、ビス-2-エチルヘキシルホスフィン酸 (BEHPA) を含むヘプタン溶液によるランタニドイオンの溶媒抽出を行い、半抽出pHのデータを示す。さらに、表2には金属錯体の抽出定数のデータを示す。これらの結果から、半抽出pHは原子番号が大きくなるに伴い小さくなり、また抽出定数は大きくなるのがわかる。すなわち、原子番号の大きな金属イオンほど抽出され

やすいことがわかった。さらに、一定条件下で金属イオン間の差をとることによって、相互分離の可能性を予想することができた。また、隣接する金属間の分離係数からも分離の難易度が示唆できる。

表 1

ビス-2-エチルヘキシルホスフィン酸 (BEHPA) によるランタニドイオンの溶媒抽出における半抽出pH (pH_{1/2} values)

Ions	BEHPA			
	0.16 M	0.32 M	0.48 M	0.64 M
La(III)	2.86	2.65	2.51	2.42
Ce(III)	2.50	2.28	2.17	2.08
Pr(III)	2.24	2.03	1.90	1.84
Nd(III)	2.11	1.92	1.79	1.72
Sm(III)	1.75	1.56	1.41	1.33
Eu(III)	1.59	1.41	1.28	1.18
Gd(III)	1.53	1.33	1.21	1.11
Tb(III)	1.33	1.12	1.00	0.91
Dy(III)	1.20	0.99	0.86	0.76
Y(III)	1.07	0.87	0.74	0.61
	0.08 M	0.30 M	0.46 M	0.54 M
Ho(III)	1.76	1.37	1.24	1.19
Er(III)	1.62	1.23	1.10	1.05
Tm(III)	1.50	1.10	0.98	0.93
Yb(III)	1.35	0.96	0.83	0.78
Lu(III)	1.30	0.91	0.78	0.73

表 2

金属 BEHPA 錯体の抽出定数 (Log K)

M	La(III)	Ce(III)	Pr(III)	Nd(III)	Sm(III)
	-6.20	-5.20	-4.47	-4.14	-2.95
Eu(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)	Y(III)	
	-2.55	-2.34	-1.70	-1.23	-0.90
Ho(III)	Er(III)	Tm(III)	Yb(III)	Lu(III)	
	-2.44	-2.03	-1.65	-1.22	1.07

3価のランタン族金属イオンの溶媒抽出はそのpH依存性においてよく類似しており、4個のアルキルリン酸分子が結合に関与していることがわかった。

(2) 上記の結果から、BEHPA /ヘプタン溶液を固定相とし、クロロ酢酸溶液を移動相とする遠心液一液分配クロマトグラフィーの実験を行った。まず、La-Ce-Prの3種軽ランタン族金属イオン混合溶液を試料として、金属イオン間相互分離に及ぼす実験パラメータの影響について検討した。すなわち、クロマトグラフィー分離に及ぼす移動相のpH、流速及び回転速度の影響について調べた。通常の液体クロマトグラフィーと同様の挙動を示すことが示唆された。まず保持体積は分配比の大きさに比例した。ここでは移動相のpHを高くしたところ、保持体積は小さくなった。さらに、移動相の流速を小さくすると、クロマトグラフ分離効率高くなることがわかった。回転速度についても調べたところ、毎分700回転が最も適当であった。この結果から、移動相のpHを3段階に分けて金属イオンのステップグラジエント分離を行ったところ、0.20 mL/分の流速で満足すべき結果を得た。

(3) BEHPA以外の3種類の有機リン酸化合物を抽出剤に用いた溶媒抽出についても研究した。ヘプタン中の抽出剤の濃度を0.04Mとし、水相中の金属イオン濃度を0.1mMとして種々のpHでの各種金属イオンの分配比(D)を求めた。LogDとpHとのプロットはすべてにおいて直線となることから、これから半抽出pHを算出した。(1)での結果と同様に、半抽出pHは金属イオンの原子番号順に小さくなった。すなわち、また、3種の抽出剤で比較すると抽出定数はD2EHPA > PC-88A > Cyanex272の順に低下した。この順序は有機リン酸化合物の酸解離定数の大きさと一致した。次に、金属イオン間相互分離の可能性を予想するために、原子番号が隣接する金属イオン間の半抽出pHの差を求め、その結果を表3に示す。この表から、抽出剤による金属イオン間分離に選択性の違いがあることがわかった。すなわち、軽金属イオン(La-Nd)の分離に関しては、PC-88A及びCyanex272の方がD2EHPAより選択的であり、中重(Sm-Gd)及び重(Ho-Lu)金属イオンの分離ではD2EHPAを用いた方がより選択的であることがわかった。

(4) 表3の結果に基づいて、遠心分配クロマトグラフィーによるランタン族金属イオンの相互分離について研究した。ここでは、13種ランタン族金属イオンを軽、中重、重の3つの金属イオングループに分けて混合試料溶液を作成し、最適な実験条件下で相互分離に関する実験を行った。まず、移動相のpHを一定にし、3種類の有機リン酸化合物

を用いてグループ毎の分離選択性を比較した。表4には、隣接する2つの溶出ピークから分離度(Rs)を求めた結果を示す。表3と表4の結果を比較すると、クロマトグラフ分離の選択性に関して良い相関関係が認められた。

表3 半抽出pHの差 ($\Delta pH_{1/2}$ values)

Pairs of adjacent lanthanides	$\Delta pH_{1/2}$ values for lanthanide metal ions, pH units		
	D2EHPA	PC-88A	Cyanex272
La-Ce	0.24	0.38	0.39
Ce-Pr	0.09	0.18	0.19
Pr-Nd	0.04	0.06	0.05
Nd-Sm	0.33	0.38	0.43
Sm-Eu	0.11	0.13	0.13
Eu-Gd	0.10	0.09	0.06
Gd-Tb	0.29	0.28	0.16
Tb-Ho	0.29	0.28	0.24
Ho-Er	0.18	0.15	0.14
Er-Tm	0.15	0.12	0.10
Tm-Yb	0.10	0.09	0.11
Yb-Lu	0.11	0.08	0.06

表4 遠心分配クロマトグラフィーにおける分離度 (R_s values)

Pairs of adjacent lanthanides	R_s		
	D2EHPA	PC-88A	Cyanex272
La-Ce	3.35	3.64	4.42
Ce-Pr	1.15	1.83	2.39
Pr-Nd	1.68	1.19	1.41
Sm-Eu	3.10	2.77	2.27
Eu-Gd	3.25	1.83	0.38
Gd-Tb	1.91	1.67	1.37
Ho-Er	4.69	2.64	2.59
Er-Tm	4.46	2.77	1.03
Tm-Yb	1.15	1.07	1.28
Yb-Lu	2.54	1.63	1.05

以上から、 $\Delta p H_{1/2}$ 及び R_s 値が大きければ分離選択性が良好であると結論づけられる。続いて、ステップグラジエント法による13種の金属イオンの一斉分離を試みた。その結果、D2EHPAを抽出剤に用いた時、最も良好な相互分離を得た。

(5) 以上の結果は、ジアルキルリン酸を用いた希土類金属イオンの溶媒抽出分離と高性能遠心分配クロマトグラフィー (HPCPC) による分離に関する基礎的研究をまとめたものである。具体的な廃電子機器物質として、アルカリ土類金属及び希土類金属を含んでいる蛍光管を選び、硝酸による試料溶解と抽出分離の前処理について検討した。

溶媒抽出に関する研究では、ビス-2-エチルヘキシルリン酸 (BEHPA) を抽出剤とする希土類金属イオンの二相間分配平衡について、種々の条件下で抽出実験を行った。BEHPAは比較的弱い酸であることから、金属イオンとの錯体生成定数がかかなり小さく、微酸性溶液からでも定量的に抽出できることがわかった。特に、鉄(III)は pH1.0 からでもほぼ100%抽出された。従って、実際の金属試料ではクエン酸または酒石酸などの有機酸を共存させて事実上水溶液に残し、目的金属イオンのみを抽出することが望まれる。0.1M 酒石酸溶液から0.1M BEHPA/ヘプタンへの各種希土類金属イオンの溶媒抽出では、原子番号順に抽出されやすく、隣接する金属間の半抽出 pH はかなり接近していることがわかった。半抽出 pH は他の有機リン酸 (D2EHPA 及び Cyanex272) を用いた場合と比較するとかなり大きく、より塩基側からの抽出が可能であることから、金属イオン間の分離に関しては有利な結果となった。まず、実試料はできるだけ低濃度硝酸で溶解し、試料溶液中からアルカリ金属と希土類金属の2つのグループに分けるための抽出分離実験を行った。その後、より高濃度硝酸で逆抽出した。この試料水溶液について偏心コイルを備えた遠心分配クロマトグラフ分離を試みた。その結果、2段階溶解を用いた方法によりイットリウムとランタンの分離、ランタンと他の希土類金属の混合試料の分離に適用できた。このように、実試料の再資源化プロセスへの応用が期待できる。

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) Min Xue, Chunling Zheng, Yukio Nagaosa
Liquid-liquid Extraction of Co(II), Cd(II), Pb(II) and Zn(II) from Perchlorate and Tartrate Media by Di-2-methylnonylphosphoric Acid into Heptane,
福井大学 大学院工学研究科 研究報告, 査読無,

57. 115-119, (2009)

(2) Wataru Ohmori, Chunling Zheng,
Yukio Nagaosa

Liquid-Liquid Extraction of Lanthanide Ions with bis-2-Ethylhexylphosphinic Acid into Heptane

福井大学 大学院工学研究科 研究報告, 査読無, 57, 117-121 (2009)

(3) Yukio Nagaosa, Chunling Zheng

Separation of Lanthanide Ions by High Performance Centrifugal Partition Chromatography with bis-2-Ethylhexylphosphinic Acid,

Solvent Extraction Research and

Development, Japan 査読有, 15, 45-52 (2008)

(4) Chunling Zheng, Yukio Nagaosa

Comparative Evaluation of Three Organophosphorus Acids as Extractants for the Separation by Centrifugal Partition Chromatography with an Eccentric Coiled Column,

Solvent Extraction Research and

Development, Japan 査読有, 15, 53-60 (2008)

[学会発表] (計1件)

(1) 鄭 春玲, 永長幸雄

Mutual Separation of Lanthanide Ions by Centrifugal Partition Chromatography with an Eccentric Coiled Column

第69回分析化学討論会

2008年5月15日名古屋国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永長 幸雄 (NAGAOSA YUKIO)

福井大学・工学研究科・教授

研究者番号: 20020224