

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 元年 6 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06830

研究課題名(和文) 未利用資源からのレアメタル回収を可能にする高効率イオン交換型分離媒体の創成

研究課題名(英文) Creation of highly efficient separation media based on ion exchange mechanism for recovery of critical metals from unutilized resources

研究代表者

久保田 富生子 (KUBOTA, FUKIKO)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60294899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：スカンジウムおよび貴金属の分離回収を例に、分離が難しいレアメタルのためのイオン交換型分離媒体の開発を行った。具体的には、複数の工業用抽出剤を用いた協同(拮抗)抽出系の開発、アミド酸型抽出剤の開発、抽出能力を有するイオン液体の開発によって新しい分離システムを構築した。製錬残渣や携帯電話、自動車排ガス触媒などの使用済み製品からこれらの金属の分離回収を行い、新規分離システムの有用性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の特徴は、実用化可能な分離媒体の開発を行う点にある。工業用抽出剤を用いて分離を可能にしたことは実用的であり、その上で分離膜の中に協同効果を再現し、初めてScの定量的膜透過を実現したことは学術的にも意義が大きい。アミド酸型抽出剤は、容易に官能基を変化させることが可能、かつ操作条件により陰イオンあるいは陽イオン交換型の抽出剤になり、さまざまな金属に対応可能である。官能基(アミノ酸分子)-金属の相互作用に基づく抽出剤の設計は学術的にも興味深い。

研究成果の概要(英文)：Separation media based on the ion exchange mechanism were developed for the efficient separation and recovery of critical metals such as scandium and precious metals. Specifically, a synergistic (antagonistic) effect system using some commercial extractants was developed and amidic acid-type extractants or an ionic liquid having extraction ability were newly designed, to construct an efficient separation processes for these metals. Recovery of the metals from a resource residue and used products such as mobile phones and automobile exhaust gas catalysts was investigated to demonstrate the effectiveness of these processes.

研究分野：分離工学

キーワード：抽出 イオン交換 分離回収 レアメタル 希土類 貴金属 抽出剤 リサイクル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

先端産業に欠かせないレアメタルを安定に確保するためには、低品位の天然資源や、使用済み製品（都市鉱山）など未利用資源からの分離回収が必用である。このような資源からレアメタルを回収する方法として、湿式法（溶媒抽出とイオン交換/吸着法）が有用であるが、この場合原料から酸などによって金属を浸出し、この浸出溶液から目的金属のみを分離することになる。希薄なレアメタルに対し大量の銅、鉄、マンガンのような一般金属の存在によって、製錬工程は非常に複雑で困難な場合が多い。溶媒抽出・イオン交換法では、用いる分離試薬（抽出剤・官能基）の性能がレアメタル分離回収の成否を握っている。これまでさまざまな試薬が開発されたが、実用化に資するものはごくわずかである。従来の分離が困難な金属の組み合わせは未だ多く、新たな資源を利用するためには、実用化可能な高度分離試薬ならびに分離システムの開発が強く望まれている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで難しかった金属間の分離を可能にするイオン交換型の新しい分離媒体の開発を行うことである。工業用抽出剤を用いた新しい抽出溶媒系ならびに溶媒への溶解性や耐久性を満足する実用可能な新たな分離試薬（抽出試薬）を開発する。これらを用いて、使用済み製品、製錬残渣などの未利用資源に利用可能な溶媒抽出や溶媒抽出に基づく新たな分離システムを構築する。

3. 研究の方法

(1) 工業用抽出剤の協同(拮抗)効果を用いたスカンジウム (Sc) の分離回収法の開発  
製錬技術の中で分離が大きな課題となっている希土類金属の一元素である Sc を対象に、工業用抽出剤を用いた抽出分離システムの開発を行った。Sc は、抽出剤との相互作用が強く、水相から抽出した後の有機相からの剥離が難しい金属である。複数の抽出剤を用いることにより単独で用いた場合より抽出性能が大幅に向上する（協同効果）のに対し、格段に低下する（拮抗効果）場合がある。そこで①主抽出剤としてリン酸系の PC-88A（図 1）を選択、これにタイプの異なる市販の抽出剤を混合して高い拮抗効果を示す混合抽出系を開発し、Sc の抽出分離を行った。②さらに混合抽出剤を濃縮法により含浸させたイオン交換樹脂を調製して、Sc の固液分離を行った。③この混合抽出剤を均一に包含した酢酸セルロース (CTA) 膜（高分子包含膜 PIM, 図 2）を調製し、Sc の膜分離への応用を検討した。（図 3 膜透過装置）

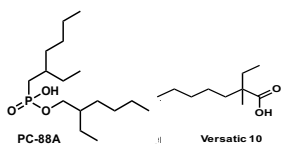


図 1. 工業用抽出剤

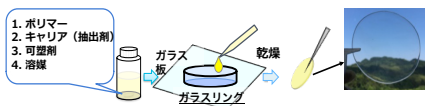


図 2. PIM の調製と膜

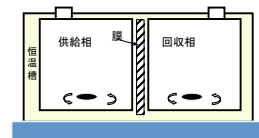


図 3. 膜透過装置

(2) アミド酸型新規抽出剤の開発とレアメタル分離への利用

①アミド酸型の抽出剤の開発：本抽出剤は、有機溶媒への溶解性を高めるアルキル疎水部と、主に金属との親和性を決定する官能基（アミノ基）から成る。出発原料となるアミンとアミノ酸を変えて構造を変化させることにより、性能の異なる抽出剤を得た（図 4）。②貴金属の抽出挙動を調べ、携帯電話の実浸出液からの液-液抽出、および本抽出剤をキャリアとする PIM による膜分離を検討した。③スカンジウムの膜分離に応用した。

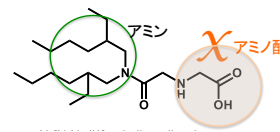


図 4. アミド酸抽出剤の設計

(3) 新規イオン液体 (IL) による抽出

①ホスホニウム型のイオン液体  $C_{8,8,8,12}Cl$  を新規に合成(日本化学工業(株)に依頼)し、物性を調べた。これを希釈すること無く抽出溶媒として用い、PGMs の抽出に用いた。②PGMs の二次原料として自動車排ガス触媒からの浸出液を調製、③これより PGMs の分離回収を行って、 $C_{8,8,8,12}Cl$  の抽出溶媒としての利用の可能性を検討した。なお浸出液の調製は次の様に行った：触媒を粗粉碎し、ロータリーポットミルにより  $75\mu m$  以下の微粉末にした。70℃で 5 mol/L の塩酸による金属の溶出を行い、ろ液を原料浸出液とした。

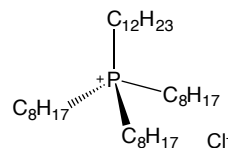


図 5. 新規  $C_{8,8,8,12}Cl$

4. 研究成果

(1) 工業用抽出剤による協同(拮抗)効果を用いたスカンジウムの分離回収法の開発

①液-液抽出システム

PC-88A にネオデカン酸の Versatic10 (VA10, 図 1) を組み合わせた場合に、Sc に適した拮抗効果が現れた。PC-88A は Sc に高い抽出分離性能を示す一方、その高い親和性が逆抽出の障害と

なっている (図 6a)。VA10 を加えることによりこの親和性が適度に低下し (図 6b)、1 mol/L 程度の酸で定量的な逆抽出が可能となった。混合系では、非対称な PC-88A-VA 10 の二量体を形成し、この二量体と Sc との錯体が、単独抽出剤の二量体との錯体に比べて不安定であることから、解離が容易になる。VA10 の存在が PC-88A でしばしば問題となるクラッドの発生を抑制することも明らかとなった。

### ②イオン交換樹脂の調製と固液抽出

中性の樹脂アンバーライト XAD-7HP に混合抽出剤を含浸させたイオン交換樹脂を調製し、Sc の抽出分離を検討した。最適な混合抽出剤の含浸量 (PC-88A と VA10 それぞれ 0.05 および 0.75 mmol/g) により、選択的吸着と酸による脱着が可能となった。

### ③ Sc の分離膜 (PIM) の開発

従来 Sc の逆抽出が難しいことから、膜を介して抽出と逆抽出 (回収) が進行する膜分離は不可能であった。そこで、混合抽出剤をキャリアとして酢酸セルロースと可塑剤からなる PIM を調製し、最適組成の PIM によって、Sc の膜透過分離を達成した (図 7)。

膜の中でも拮抗効果が保持されることを示すもので、本成果は知りうる限りにおいて、Sc の選択的、定量的膜透過の初めての例である。

## (2) アミド酸型新規抽出剤の開発とレアメタル分離への利用

### ①アミド酸型抽出剤

分子設計に基づいて数種類の化合物を合成し、その中からアミノ基としてグリシンとフェニルアラニンを含む D2EHAG と D2EHAF (図 8) を選択した。D2EHAG を用いて溶媒への溶解性、水への溶解性および耐薬品性を調べ、工業化レベルで利用可能であることを示した。

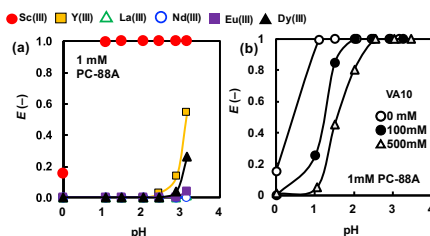


図 6 PC-88A (a) および VA10 添加系 (b) の金属抽出挙動 (n-ドデカン)

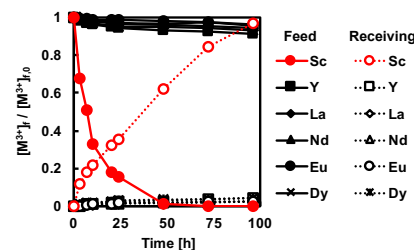


図 7 膜透過挙動(抽残率、透過率) Feed pH4, Rec. 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### ②携帯電話からの金のリサイクルへの応用

アミド酸型抽出剤は、水相の酸濃度を変化させることで、陽イオンおよび陰イオン交換型の抽出剤となり得る。塩酸中でクロロ陰イオン錯体を形成する金 (Au)、プラチナ (Pt) およびパラジウム (Pd) は、D2EHAG により Au>Pt>Pd の順序で抽出される。そこで携帯電話実浸出液からの金属の分離回収を行った。その結果、D2EHAG により 500 倍濃度以上の不純物から Au を選択的に回収し、抽出段数 2 段で定量的な抽出が達成できることがわかった。0.1 mol/L のチオ尿素により定量的回収が可能であることを示した。

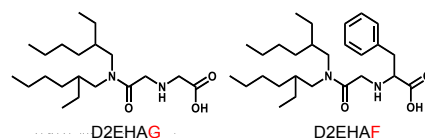


図 8 アミド酸型抽出剤

D2EHAG をキャリアとしたポリビニルクロリド (PVC) の PIM を調製し、膜透過実験を行った。図 9 のように供給相のから回収相への Au の透過が見られ、Au の定量的回収が達成された。抽出では多少とも抽出された一般金属は膜ではほとんど回収されず、より高い選択性が得られた。

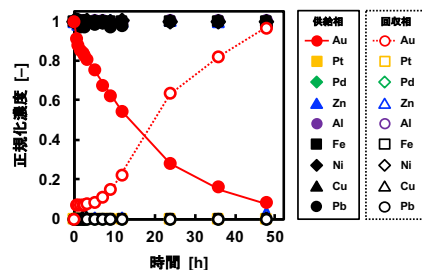


図 9 携帯電話浸出液からの Au の膜透過挙動 (Feed: 浸出液 2 mol/l 塩酸, Au80, Pt 6, Pd2.5, Al2600, Fe3400, Cu32000 ppm 他, Rec:0.1 mol/l チオ尿素)

抽出では多少とも抽出された一般金属は膜ではほとんど回収されず、より高い選択性が得られた。

### ③PIMによるスカンジウムの膜分離

カルボキシル基を有する新規抽出剤は、分子中央の O、N、O で形成される空間のサイズ認識効果とキレート効果によってモノカルボン酸よりも抽出能力が向上し、また逆抽出可能な適度な金属親和性を示す。そこで、それぞれ D2EHAG および D2EHAF をキャリアとする CTA 膜を調製し、Sc の膜透過を検討した。その結果いずれも定量的膜透過を達成したが、特に疎水性の高いアミノ基を有する D2EHAF の膜安定性が高いことが明らかとなった。アミド酸型抽出剤は導入する置換基により、特性を調整可能であることを示した一例である。

## (3) イオン液体による白金族金属 (PGMs) の抽出

### ①新規 IL C<sub>8,8,8,12</sub>C1 の物性と PGMs の抽出挙動

C<sub>8,8,8,12</sub>C1 (炭素数 36) は市販の C<sub>6,6,6,14</sub>C1 (炭素数 32) と比較して、粘性、疎水性などの点で優れ、抽出溶媒として有用であることがわかった。本 IL は塩酸溶液から、Pt と Pd とともに、従来の抽出剤では難しかった Rh も抽出し、逆抽出はそれぞれ硝酸、チオ尿素、塩酸 (5M) 可能であることを示した。アニオン交換による抽出のメカニズムを明らかにした。

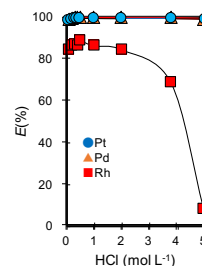


図 10. PGMs の抽出挙動

## ②自動車排ガス触媒の分析と浸出

表 1 に浸出液の組成の一例を示す。PGMs の高品位資源であることが分かる。

表1 触媒浸出液の金属濃度(2.5g触媒粉を50ml HCl(5 M)で浸出)

	Pd	Rh	Ce	La	Pr	Ba	Al	Zr	Mg	Fe
濃度 mg/L	368	33	108	39	78	379	3898	53	555	32

## ③触媒からのPGMsの分離回収

浸出液(5 mol/L HCl)からILによる抽出を行った結果、Pdが定量的に抽出されるが、ほとんどの金属は全く抽出されないことが分かった(図 11a)。ジルコニウム(Zr)は抽出速度が極めて遅いことから、速度差を利用してZrの抽出を押さえ(図 11b)、Feについては抽出後のIL相を亜硫酸ナトリウムにより洗浄することによりPdを残したまま除去することが可能になった。Rhは塩酸濃度を1 mol/Lに調整した抽残相から選択的に抽出し、Feは前述のようにして除去可能であることを示した。PdおよびRhは抽出相からそれぞれ対応する試薬により逆抽出した。図 12 の分離プロセスに従って浸出液からPdとRhを99.5%以上の純度で単離することができた。

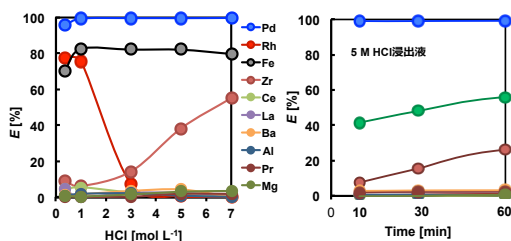


図 11 浸出液からの金属抽出挙動(a)および抽出率の経時変化(b)  $V_a/V_{IL}=2$

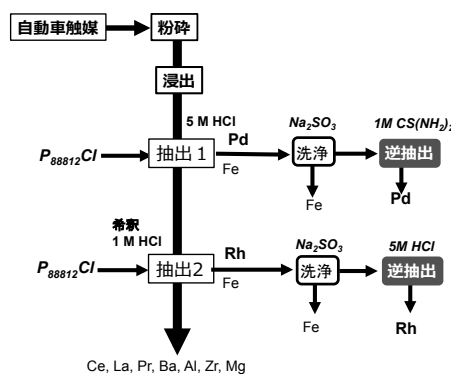


図 12. 触媒浸出液からのPGMsの回収プロセス  
抽出1の抽出時間(10 min以内)

以上、複数の工業用抽出剤を用いてその拮抗(協同)効果を利用する、分子内に複数の官能基を有する新規アミド酸型抽出剤の開発、新規イオン液の抽出溶媒として利用により、分離の難しいさまざまな金属回収を可能にした。いずれもイオン交換型の分離媒体であり、抽出相からの金属の回収(逆抽出)が可能であった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① F. Kubota, R. Kono, W. Yoshida, M. Sharaf, S.D. Kolev, M. Goto 'Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant', Sep. Purif. Technol., 214, 156-161 (2019) 10.1016/j.seppur.2018.04.031, 査読有り
- ② M. L. Firmansyah, F. Kubota, W. Yoshida, M. Goto, 'Application of a novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst leach liquor', Ind. Eng. Chem. Res., 58(9), 3845-3852 (2019), 10.1021/acs.iecr.8b05848, 有り
- ③ M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto 'A novel binary-extractant-impregnated resin for selective recovery of scandium', J. Chem. Eng. Jpn., 52, 49-55 (2019), 10.1252/jcej.18we175, 有り
- ④ W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto 'Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier', J. Membr. Sci., 572, 291-299 (2019), 10.1016/j.memsci.2018.11.021, 有り
- ⑤ W. Yoshida, F. Kubota, R. Kono, M. Goto, 'Selective separation and recovery of Pt(IV) from Pd(II) through a imidazolium-ionic-liquid-based supported liquid membrane', Anal. Sci., 35(3), 343-346 (2019), 10.2116/analsci.18N020, 有り
- ⑥ M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto 'Selective extraction of scandium by a long alkyl chain carboxylic acid/organophosphonic ester binary extractant', Solvent Extr. Ion Exch., 36, 647-657 (2018), 10.1080/07366299.2018.1532139, 有り
- ⑦ M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, 'Solvent Extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid trioctyl(dodecyl)phosphonium chloride', J. Chem. Technol. Biotechnol., 93, 714-721(2018), 10.1002/jctb.5544, 有り
- ⑧ M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto 'A polymer inclusion membrane composed of the binary carrier PC-88A and Versatic 10 for the selective separation and recovery of Sc', RSC Advances, 8, 8631-8637 (2018), 10.1039/c7ra12697b 有り
- ⑨ 久保田富生子、マハ・シャラフ、後藤雅宏、レアメタルの高度分離のための新規抽出システムの開発、ケミカルエンジニアリング、63(7), 484-490 (2018) 査読無し

⑩ 後藤雅宏、吉田航、久保田富生子、海底資源からのレアメタル回収のための新規抽出剤の開発、日本海水学会誌、70、358-363 (2016)、無し

〔学会発表〕(計 24 件)

- ① 久保田富生子、M. L. Firmansyah、吉田航、後藤雅宏、イオン液体の開発とイオン液体の開発と PGMs リサイクルへの応用、分離技術会年会 2018 (2018)
  - ② 久保田富生子、M. L. Firmansyah、吉田航、後藤雅宏、新規イオン液体による自動車触媒浸出液からの PGMs の抽出分離、化学工学会第 50 回秋季大会 (2018)
  - ③ M. L. Firmansyah, F. Kubota, W. Yoshida, M. Goto, 'Application of novel phosphonium-based ionic liquids to the separation of platinum group metals from automobile catalyst waste solution', 7th Int. Conf. on Ion Exchange, Indonesia (2018)
  - ④ 久保田富生子、L. M. Firmansyah、後藤雅宏、新規ホスホニウム型イオン液体による白金族金属の抽出、化学工学会第 83 回年会 (2018)
  - ⑤ M. Sharif, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective extraction of scandium from other REEs using binary extractant of PC-88A and versatic10 from nitrate media, The 21st International Solvent Extraction Conference (ISEC2017) (2017)
  - ⑥ M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Effective separation of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) in acidic solution by using phosphonium-based ionic liquids, ISEC2017, (2017)
  - ⑦ R. Kono, W. Yoshida, F. Kubota, S. D Koley, M. Goto, Selective separation of Gold ions with a polymer inclusion membrane containing an amic acid extractant from waste mobile phones, APCChE, 2017, Hong Kong (2017)
  - ⑧ 久保田富生子、趙志鋼、吉田航、馬場雄三、後藤雅宏、レアメタル回収のための新規アミド酸型官能基を導入したイオン交換樹脂の開発、化学工学会第 48 回秋季大会 (2016)
- 他 16 件

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：スカンジウムの精製方法、スカンジウム抽出剤

発明者：後藤雅宏、久保田富生子、松岡いつみ、浅野聡、小林宙

権利者：九州大学、住友金属鉱山 (株)

種類：特許

番号：特願 2016-163604

出願年：2016

国内外の別：国内

同上国際出願 PCT/JP2017029807, 2017

○取得状況 (計 1 件)

名称：スカンジウムの精製方法、スカンジウム抽出剤

発明者：後藤雅宏、久保田富生子、松岡いつみ、浅野聡、小林宙

権利者：九州大学、住友金属鉱山 (株)

種類：特許

番号：6373913

取得年：2018

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：後藤雅宏

ローマ字氏名：Goto Masahiro

所属研究機関名：九州大学

部局名：工学研究院

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：10211921

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。