

レアメタル高度分離のための新規抽出剤の開発と 高効率リサイクルプロセスの構築

3K143014

九州大学 後藤 雅宏

研究体制	九州大学 後藤雅宏, 久保田富生子
研究実施期間	平成26～平成28年度
累積予算額	53, 874千円

研究の背景

レアメタル問題

1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	57~71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	89~103															
希土類				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

レアメタル 備蓄が望まれる31鉱種+貴金属

既存埋蔵量可採年数*

Au	Pt	Pd	Co	Ni	In	Cu	Zn
16	392	307	147	32	52	32	24

*原田幸明, 元素戦略アウトルック「材料と全面代替戦略」(2007)

存在量が少ない 生産国の偏在性
技術的・経済的な理由で分離困難

環境問題と資源



資源効率性・3R

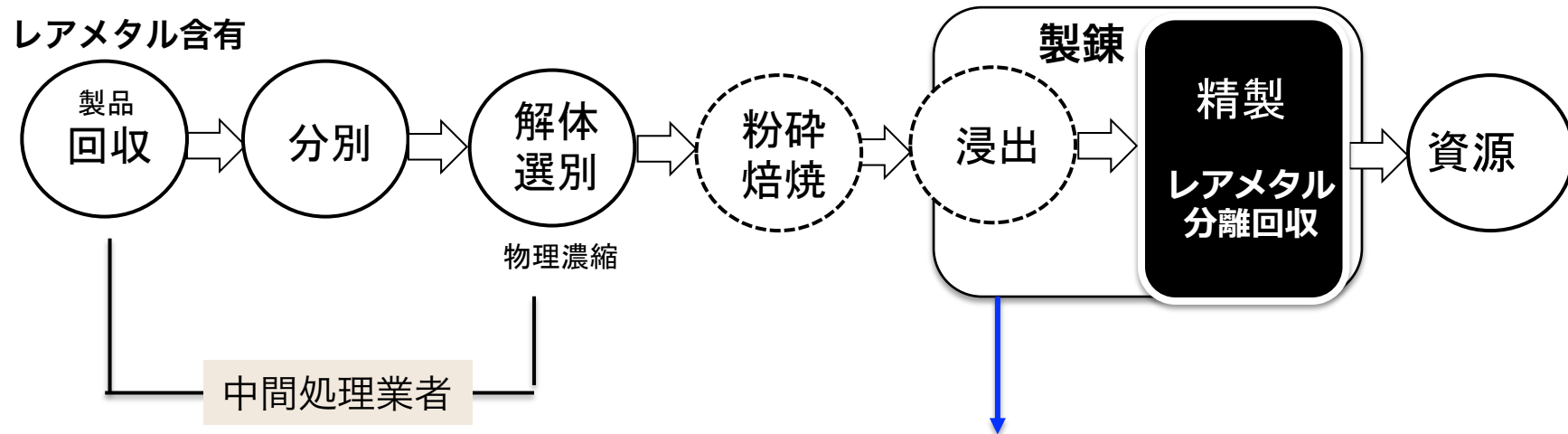
(G7富山環境大臣会合)

経済成長と天然資源利用との分断（デカップリング）の促進

15.我々は、経済成長と天然資源利用との分断（デカップリング）を促進することが、パリ協定やSDGsの実施に必要であることを強調する。我々は、非持続的な天然資源消費とそれに伴う環境劣化が将来世代に及ぶことを回避するため、あらゆる努力を行う。

背景：レアメタル再資源化

湿式法（溶媒抽出法）



九州では 柴田産業(株)
日本磁力選鉱(株)

H20~24年度

リサイクルのための小型家電
福岡県広域回収実証試験

収集量1.2 t → 525 t へ増加した

再資源化技術の必要性

浸出液には、多種多量の金属が溶解

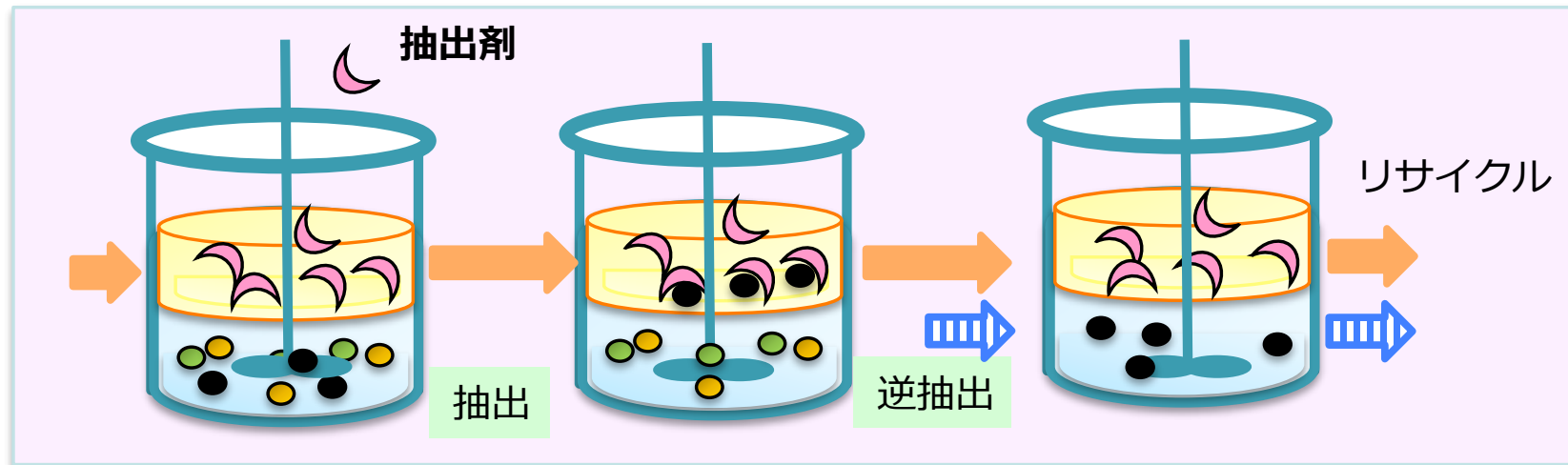
再資源化には

レアメタルのみを選択的に分離回収する
技術開発が必要

高性能の抽出剤の開発の必要性

研究開発目的

レアメタルリサイクルのための溶媒抽出技術の開発



● レアメタルのみが選択的に抽出される

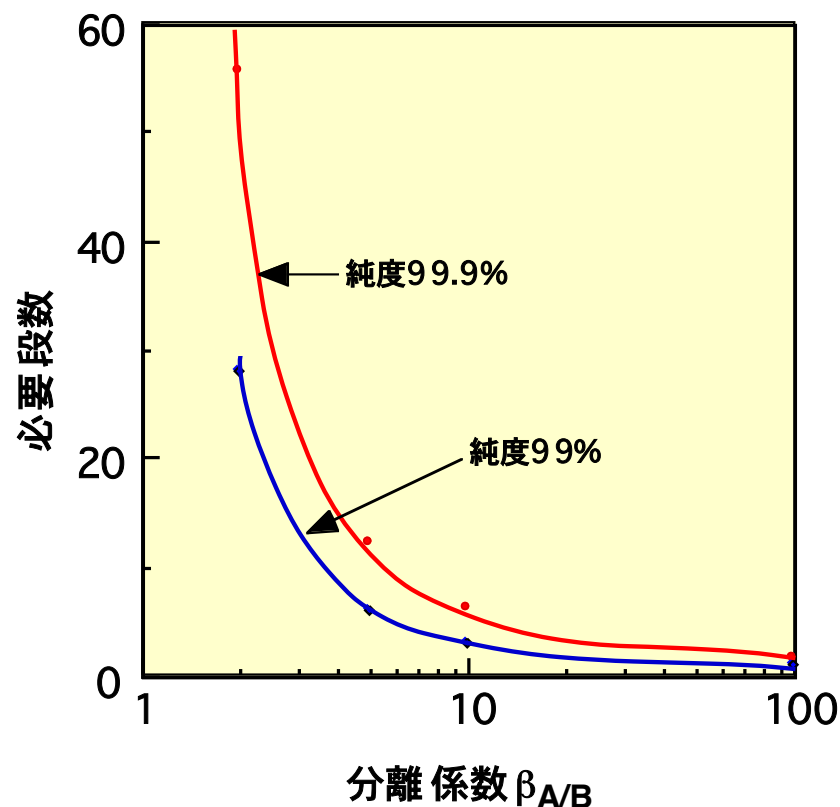
新規抽出剤の開発

抽出・分離性能

工業用に利用可能な抽出剤

使用済み製品浸出液からのレアメタル回収への応用

高性能（高選択性）抽出剤の重要性



99 % 純度を得るのに必要な段数

分離係数 β	段数
100	1
10	3
5	6
2	28

抽出段数に及ぼす分離係数 β の影響の計算例

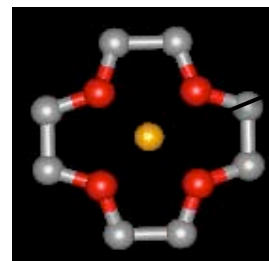
分離係数=100の金属A, Bの混合液からAを99%の純度で抽出分離するのに必要な段数を1として計算（希土類金属の例, 抽出剤PC-88A）

分離係数が小さいと、抽出段数が増加 選択性の高い抽出剤が必要

新規抽出剤開発の問題点

1987年ノーベル賞

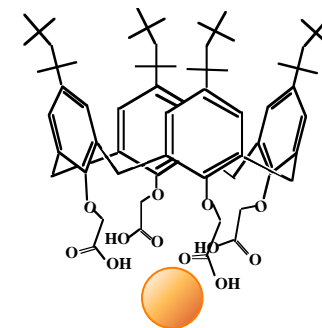
クラウンエーテル



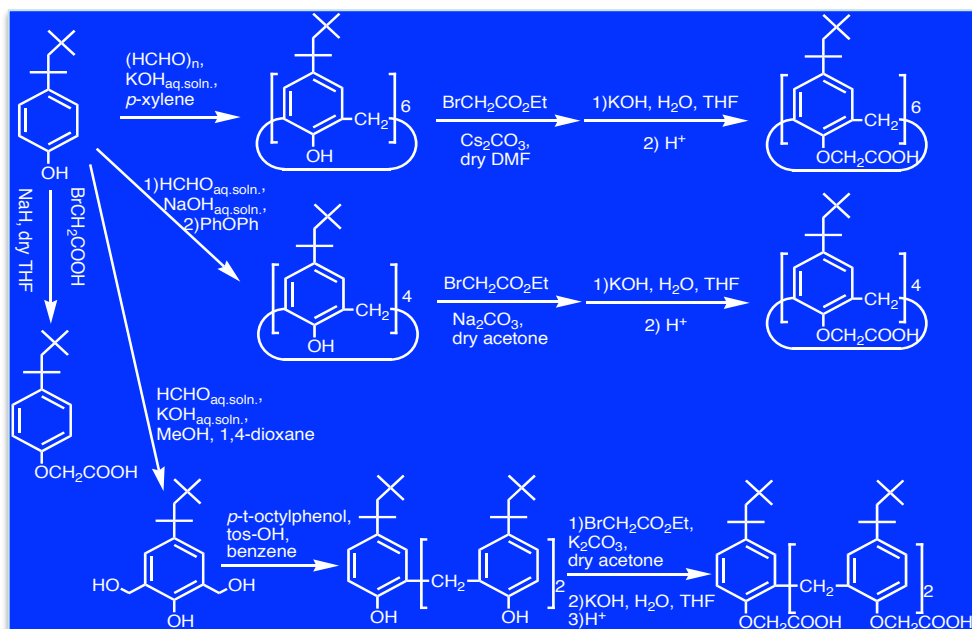
高選択的にイオン認識

分子認識抽出剤（包接化合物等）の開発が活発に

- イオンサイズを認識するため高選択的
- 溶媒への溶解性が低い. クロロホルム等有害溶媒利用
合成コストが高い



カリックスアレーン



利点 分子認識化学の発展

コスト感覚の欠如
欠点
産と学の乖離

金属抽出剤の分子設計指針－実用化の観点から－

金属イオンに対する選択性 → **配位原子（基）の種類と配置**

有機溶媒に対する溶解性 → **分枝型長鎖アルキル基**

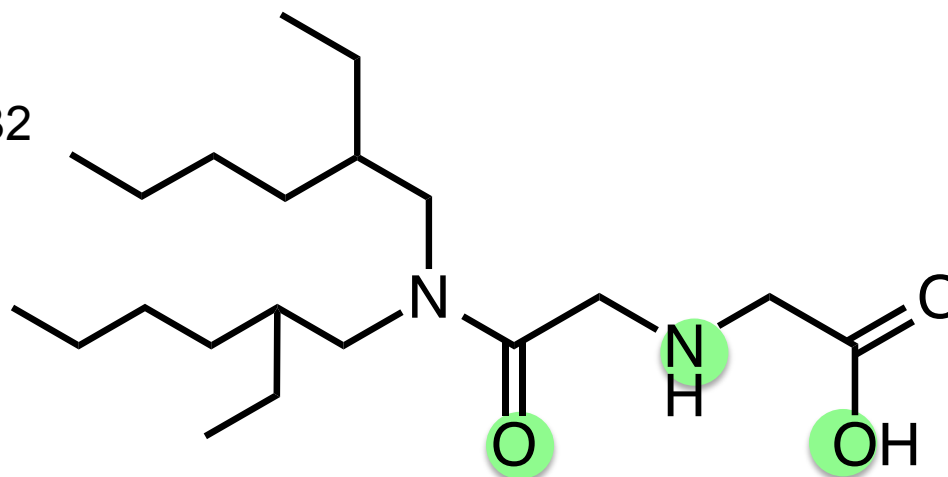
抽出, 逆抽出のコントロールが容易 → **酸性（H解離型）抽出剤**

抽出剤のコスト → **シンプルかつ経済的な原料および合成法**

環境 2次廃棄物が出ない → **P, S 原子を含まない（CHON）**

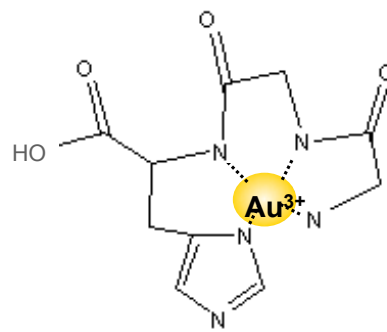
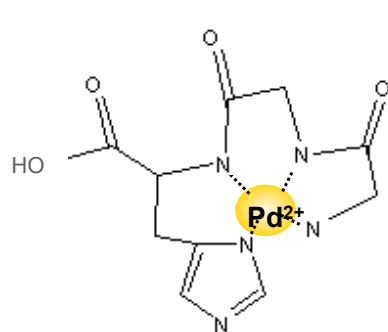
合成した抽出剤

Patent No:US8951486B2

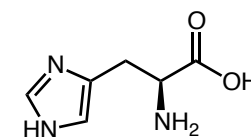
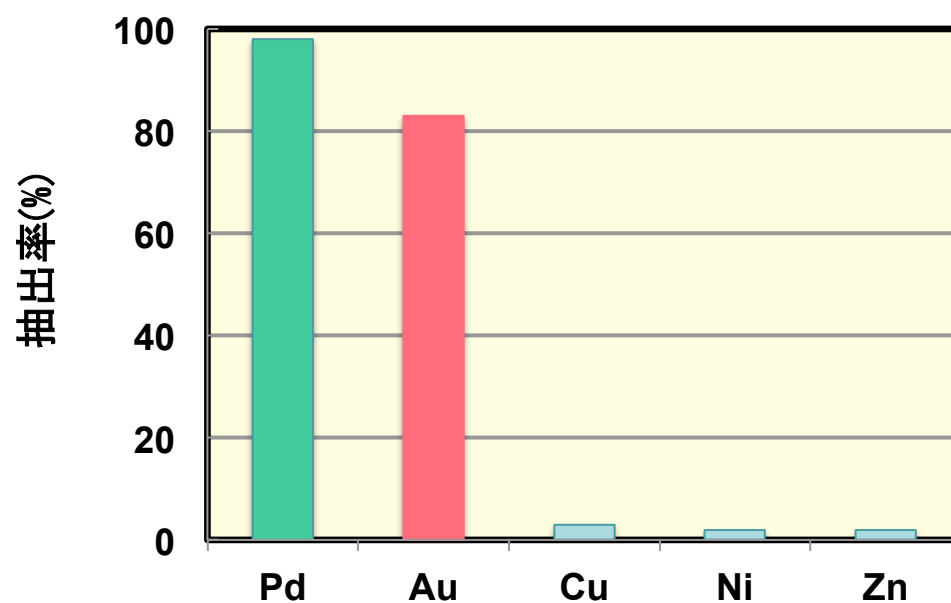


① *N*-[*N*, *N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine → **D2EHAG**

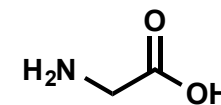
分子設計：金属とアミノ酸の親和性



例 ペプチド：アミノ酸配列
(Gly-Gly-His)とPd, Auの錯体



His



Gly

アミノ酸 Gly-Gly-Hisによる金属の吸着

アミノ酸が貴金属に選択性があることを示した。

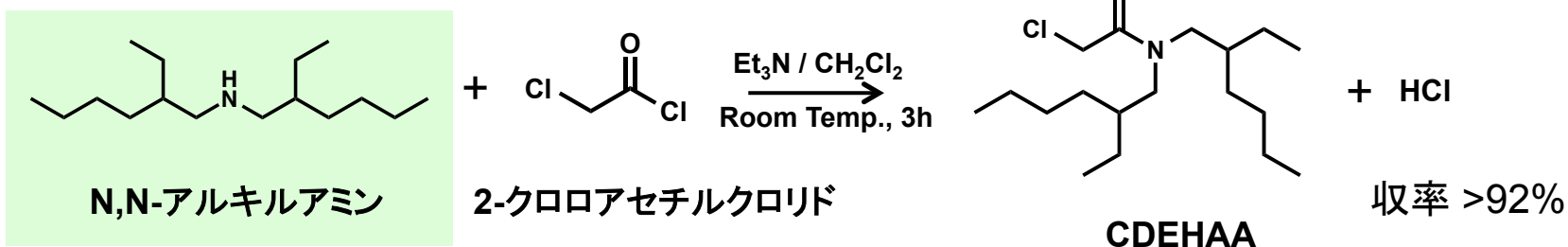
アミド酸型新規抽出剤の合成方法の開発

簡単な合成=2step (効率的に安価に合成できること)

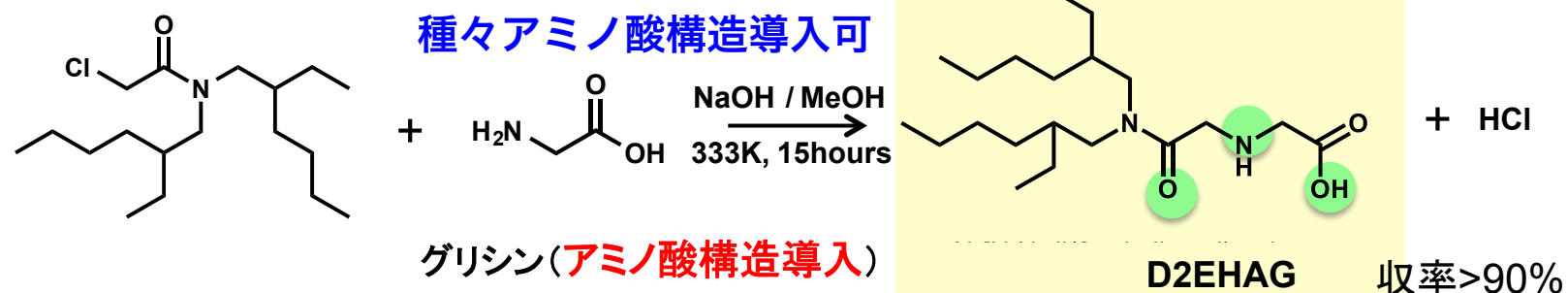
- ・ 2ステップで入手可能な試薬により合成
- ・ 2ステップの合成過程で様々な分子の導入が可能

異なるアルキル基の導入可

1段目



2段目



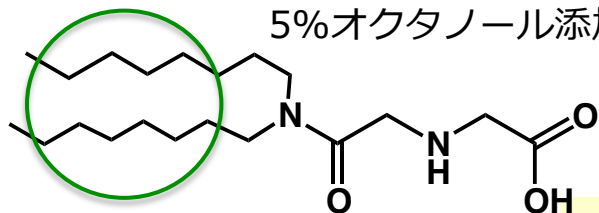
Y. Baba, M. Goto et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 812–818 (2014)

アミノ酸と金属の親和性に着目

新規合成抽出剤

固体

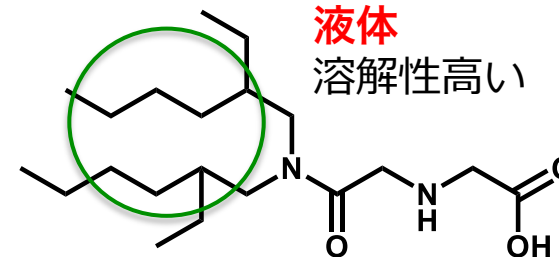
溶解性低い（ドデカンに不溶、
5%オクタノール添加で0.13M溶解）



DOAG

液体

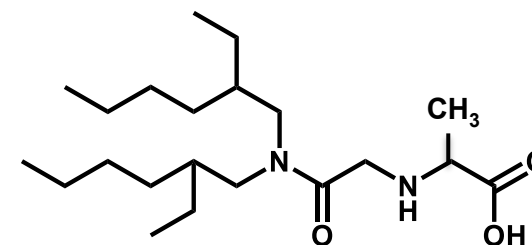
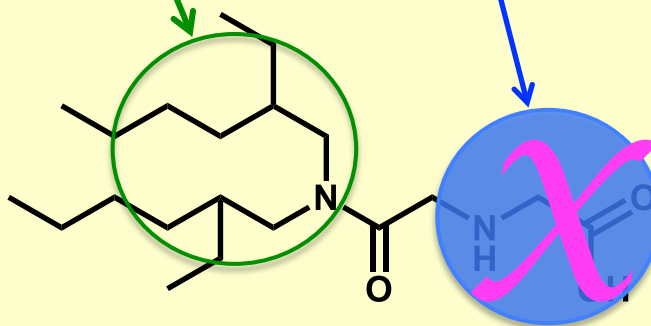
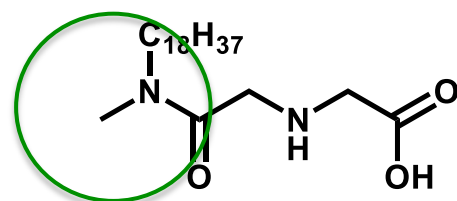
溶解性高い



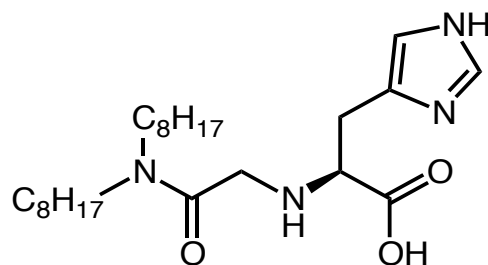
D2EHAG

疎水性、粘性、
溶解性に関与

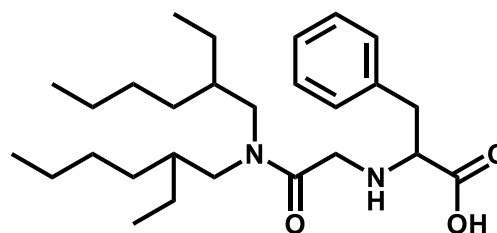
アミノ酸構造
選択性に関与



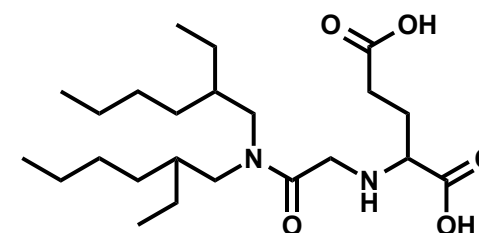
D2EHAS



D2EHAH

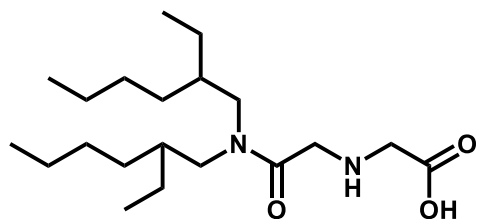


D2EHAF

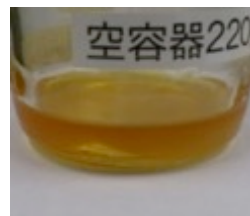


D2EHA 10

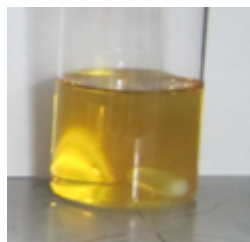
新規D2EHAGの工業用抽出剤としての性能評価



D2EHAG



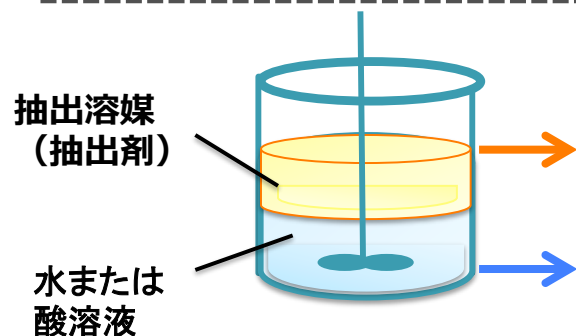
抽出剤：液体



溶媒への溶解性 >300g/L ドデカン
1モル (工業化レベル)

ドデカン：工業的に用いられる溶媒（Shellsol TG
など）の代替

各種工業溶剤で試験 ドデカン以上の溶解性
パラフィン系，ナフテン・パラフィン系
高沸点芳香族



時間毎の両相の分析

抽出剤耐酸性 (安定性) ・酸溶液と接触後、有機相抽出剤の
NMR測定により分子構造に変化が無いことを確認

水への漏出性

- ・ 汎用の工業用抽出剤PC-88Aと比較しても、水への漏出量は小さく、DBC(ジブチルブチルカルビトール)の溶解度より大幅に溶解性が低減することを確認 (TOC測定)
- ・ 時間経過によるTOC濃度の上昇は見られない。

メーカーに数kgオーダーの大量合成を依頼

リサイクル：電子機器等の金属組成の解析 <携帯電話>

使用済み携帯電話



電池

粉碎

携帯電話粉碎物



(柴田産業提供)

磁性物分離



粉碎



粉碎機

(セイシン企業)

粉碎器内部
スクリーン



スクリーン交換
5φ→3φ→2φ
粒径微小化

2φ

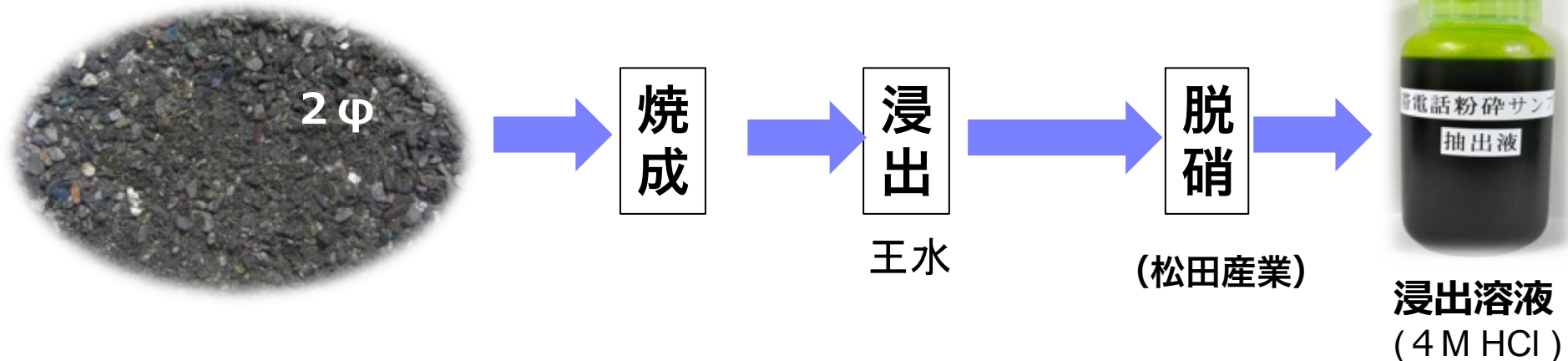
1cm

携帯粉体

ロータリーカッターミル
「オリエントミル」100型0.75kw

金属浸出液の調製と解析 <携帯電話>

携帶電話粉碎物



浸出液の溶液組成 (4 M HCl)

Metal	Au	Pt	Pd	Ag	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
(ppm)	160	12	5	310	5200	1390	6800	3400	64000	3500	67

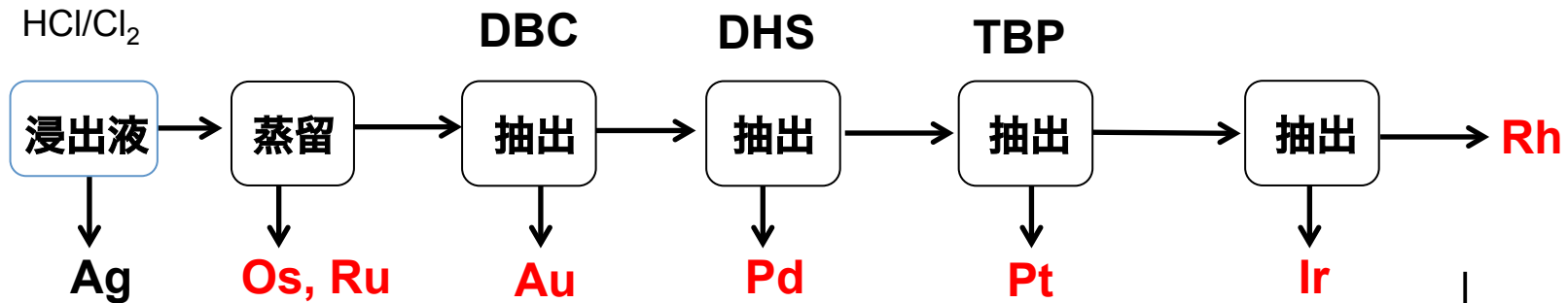
品位：携帯電話 1 t に含有する金属量 (g)

Metal	Au	Pt	Pd	Ag	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
(g)	400	30	12	788	13100	3480	17100	8510	160000	8750	167

金鉱石の品位 Au **3 g/ t** …… 世界平均
 30~40 g/ t …… 菱刈鉱山

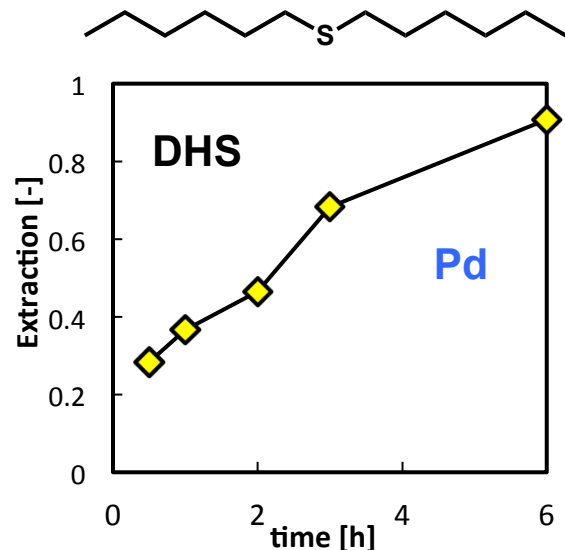
従来の抽出剤による貴金属の分離

工業的抽出分離プロセス（INCO社の例）



水への溶解性が高い

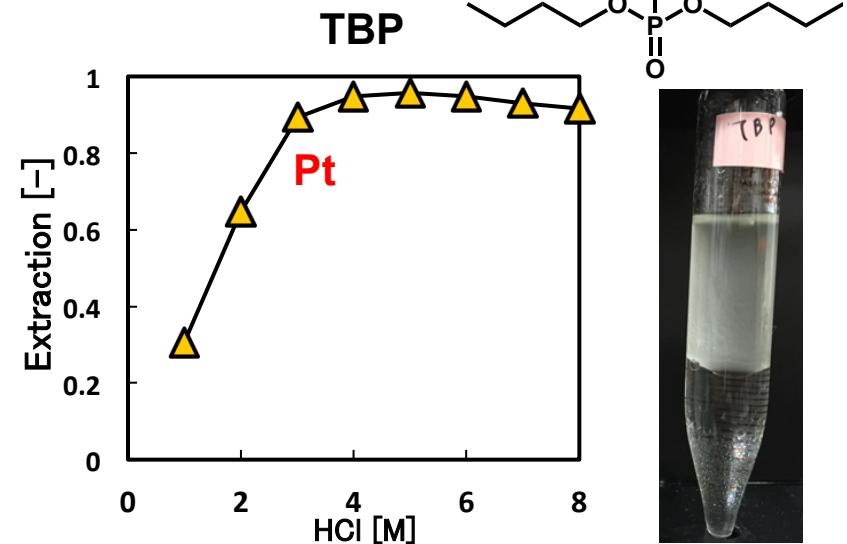
約0.3 g/100 g
(1.38×10^{-2} mol/L)



DHS 0.1 M 各種金属 20 ppm

Pdの抽出速度が遅い

Sの酸化による抽出剤劣化
(頻繁に抽出相更新)

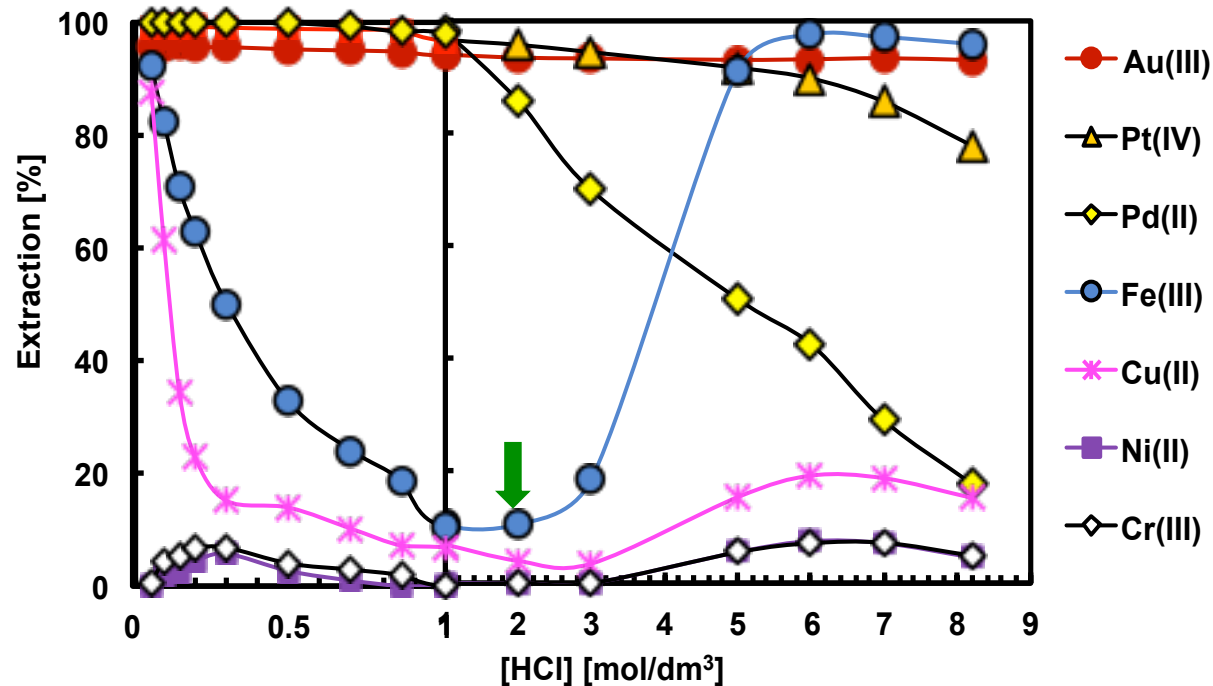
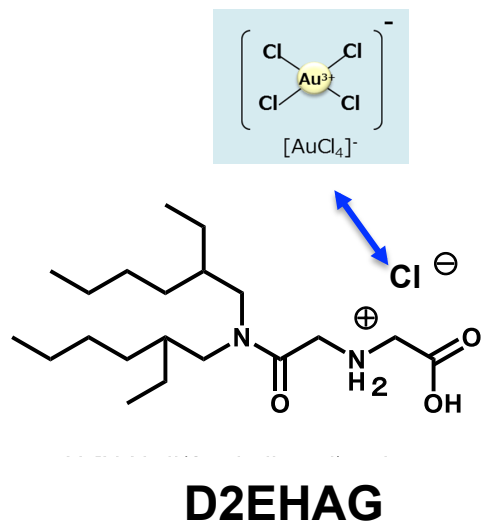


TBP 100 % 各種金属 20 ppm

遷移金属との分離性が悪い

相分離が悪い

新規抽出剤D2EHAGによる金属の抽出特性

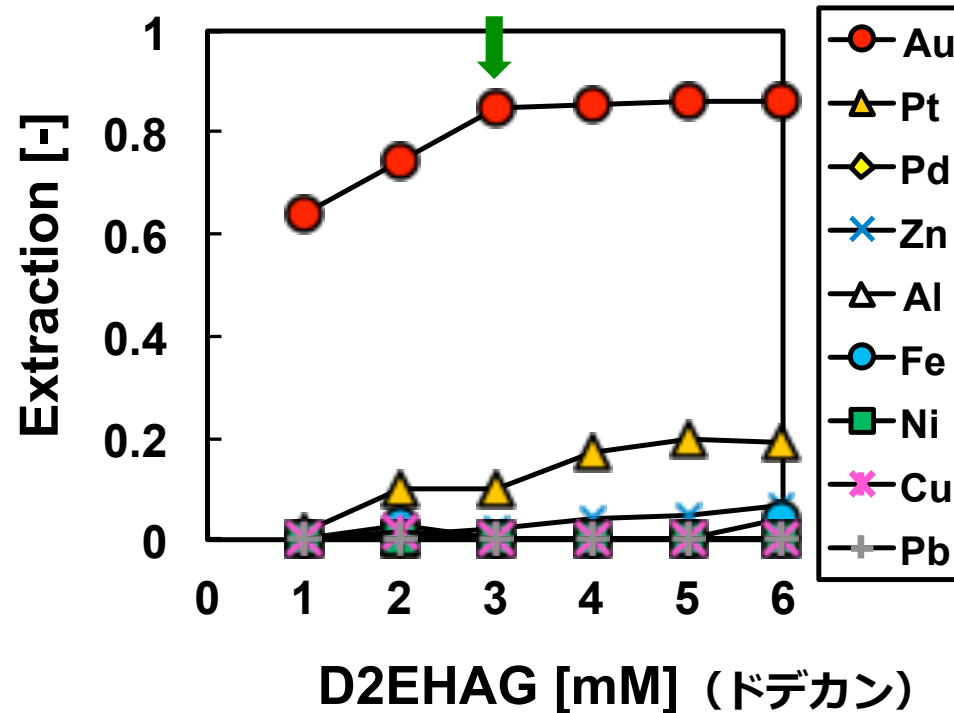


D2EHAG 20mM, 金属20ppm

金属の抽出率と原料水相HCl濃度との関係

遷移金属と貴金属との分離の条件：2 M HClからの抽出が適する。

D2EHAGによる携帯浸出液からの抽出分離

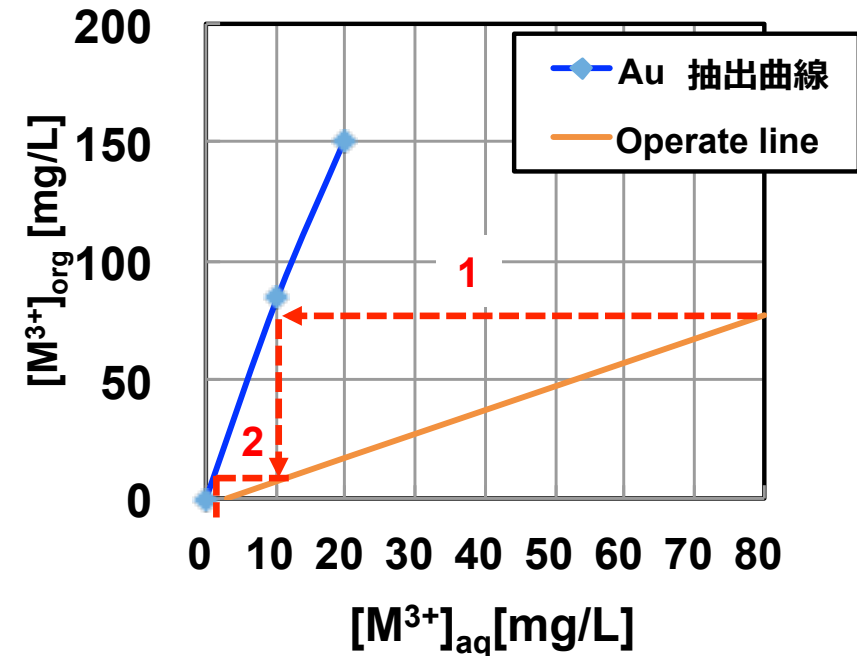


金属の抽出率と抽出剤濃度との関係

400倍濃度以上のCuほか高濃度の一般金属からAuの分離が可能

2M塩酸に調整の浸出モデル溶液組成(ppm)

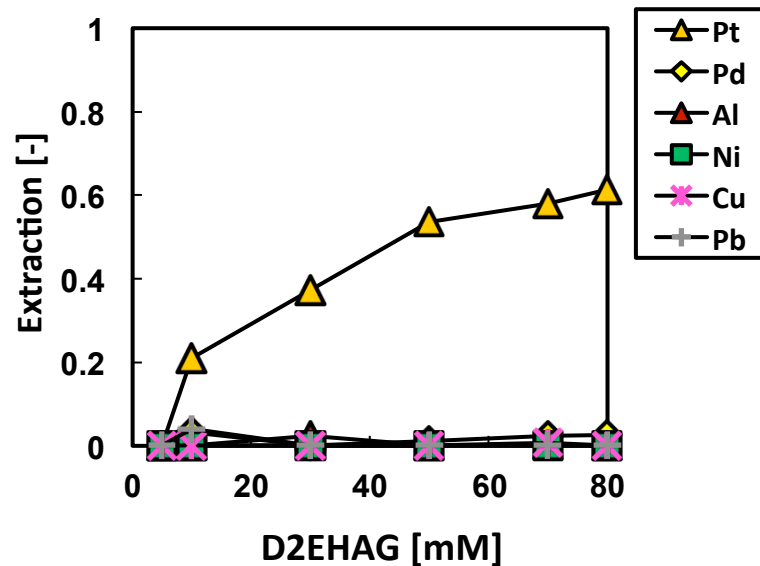
Au	Pt	Pd	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
80	6	2.5	2600	3400	1700	32000	1750	34



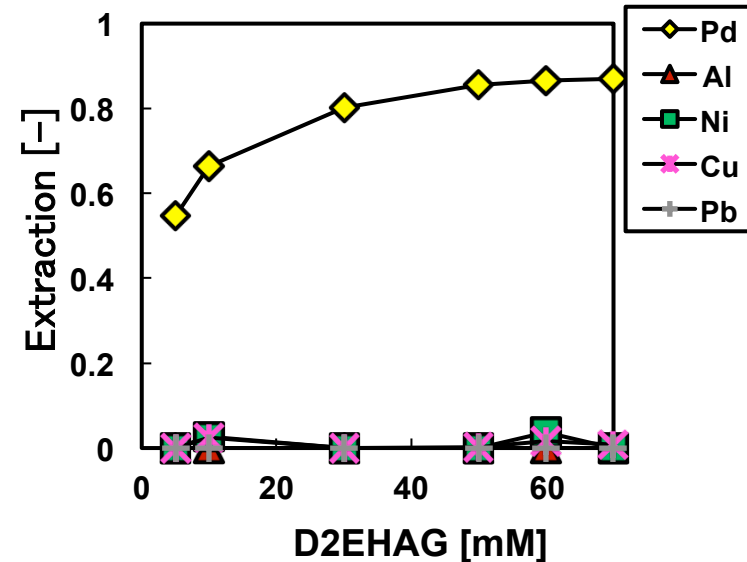
3 mM D2EHAG によるAuの抽出
平衡曲線と理論段数

2段の操作で、ほぼ定量的な抽出が可能

Auの抽残液からのPt, Pdの抽出分離



溶媒 Shell sol TG (ドデカンも同様)
(脂肪族工業用溶剤)



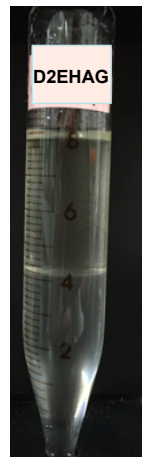
スワゾール1800
(高沸点芳香族工業用溶剤)

脂肪族系の工業溶剤で微量のPtが多量の一般金属から、芳香族系の工業溶剤から微量のPdが選択的に抽出される。

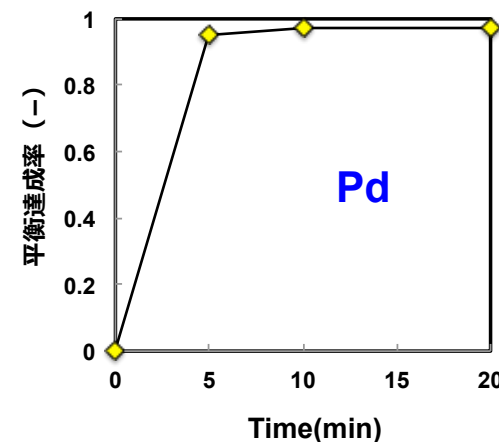
相分離が迅速

Pdの抽出速度が速い。

- ・ 新規D2EHAG, 5分以内
- ・ 既存DHS 数時間

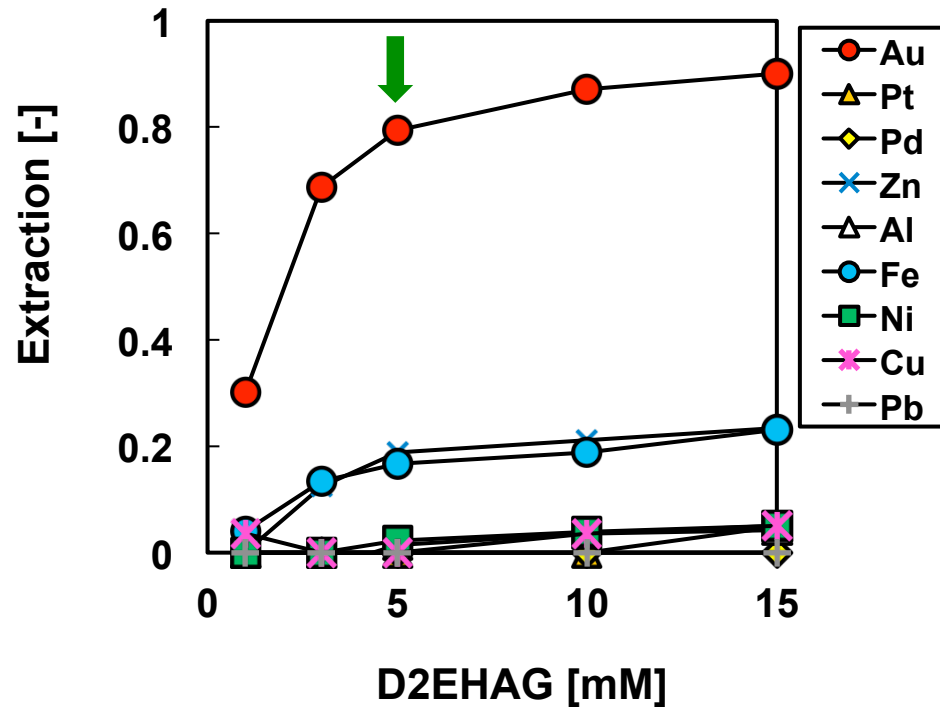


相分離が迅速



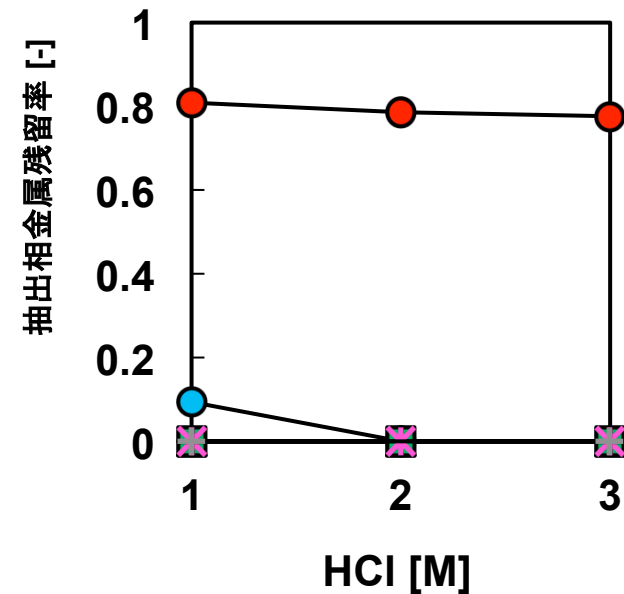
Pdの抽出速度

実浸出液からの金の抽出



実浸出液 (2 M HCl)からのAuの抽出分離

浸出液組成 Au **82**, Pt 0.5, Pd 0.2, Al 2510, Fe 4250, Ni 1600, Cu 34600, Zn 1850, Pb 33 ppm



5 mM D2EHAGによる抽出後

酸洗浄(スクラブ)による抽出相からの遷移金属の除去

2 M HCl によって不純物金属は除去可能 高純度金

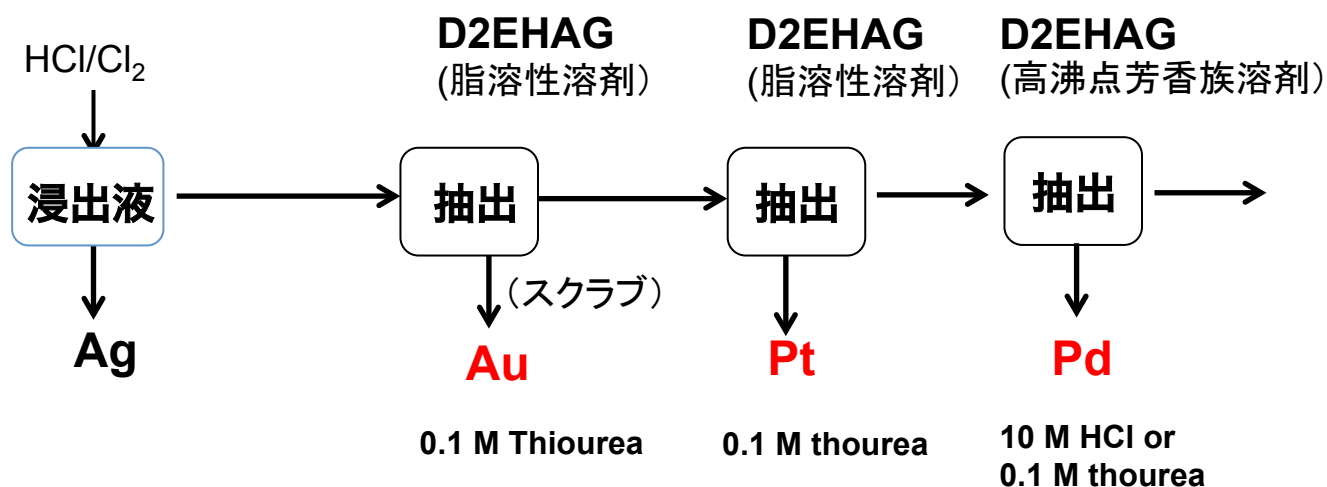
抽出相からの回収および分離プロセス

逆抽出

Reagents	Au(III)*	Pt(IV)*	Pd(II)*
H ₂ O	10.8 %	2.4 %	1.8 %
10M HCl	12.3 %	50.0 %	92.5 %
7M HNO ₃	14.5 %	94.6 %	75.0 %
10M HNO ₃	25.9 %	93.1 %	84.6 %
0.1M Thiourea	100 %	96.5 %	100 %
1.0M Thiourea	100 %	90.2 %	93.9 %
0.1M Thiourea in 1M HCl	100 %	78.5 %	94.7 %
1.0M Thiourea in 1M HCl	100 %	73.2 %	74.8 %

* 20 mM D2EHAG 溶液から

分離プロセス例



本研究で得られた成果（科学的意義・環境政策への貢献）

【科学的意義】

- ・ 生体分子アミノ酸と金属との親和性を抽出剤の分子設計に反映、種々アミノ酸構造を導入することにより、物理的・化学的特性の異なる抽出剤の開発を可能にした。
- ・ 新規開発の抽出剤により、高濃度の不純物金属から、Au, Pt, Pdが分離可能となり、スクラップからの実浸出液にも利用可能であることを示した。
- ・ Co, Ni, In, Gaなどの多くのレアメタルの高度分離を可能とした。
- ・ 1970年代以降ほとんどなかった、**日本発の工業用抽出剤の開発**

【環境政策への貢献】

- ・ 本抽出剤を用いた溶媒抽出法が、**廃棄物からのレアメタル回収技術**として応用可能。
廃携帯電話、電子基板、廃自動車排気ガス触媒, 廃バッテリー
- ・ レアメタルリサイクルによる資源の安定確保→**廃棄物に付加価値**
- ・ 資源ゴミの回収加速：（福岡県小型家電広域回収実証試験 H20ゴミ収集量1.2 t→終了後H25 525 tの実績）再資源化技術の開発によりさらに収集量増加の期待
 - ゴミ不法投棄による環境破壊の抑止
 - 資源の海外流出の阻止および流出先の環境汚染の防止。
- ・ 地域リサイクル関連産業の活性化

研究成果の社会への発信

《情報発信》

1. 平成28年度環境省循環型社会形成推進研究発表会 2016.12.15 大阪
2. 第86回化学への招待「携帯電話から金をとろう」, 日本化学会主催, 2015.12.5 福岡 他1件

《特許》

1. 登録番号5676797 金属抽出剤、金属抽出方法、パラジウム分離方法、レニウム分離方法、ロジウム分離方法及びイリジウム分離方法
2. 登録番号5684885 希土類抽出剤及び希土類抽出方法
3. Valuable Metal Extraction Agent and Valuable Metal Extraction Method Using Said Extraction Agent Patent No:US8951486B2, 2015, オーストラリア, カナダ、英国、フランス、インドネシア、フィリピン、中国出願
4. 登録番号6053724 イオン交換樹脂及び金属の吸着分離方法 他3件

《学術論文(査読付)》

1. Y. Baba, A. Fukami, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amic acid-type extractant containing alkylamide and glycine moieties, *RSC Adv.*, 50726-50730(2014)
2. J. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Separation of gold(III) in acidic chloride solution by using porous polymeric ionic liquid gel", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 48, pp.197-201 (2015)
3. Y. Baba, F. Kubota, Kamiya, M. Goto, Separation of indium, gallium, and zinc with the amic acid-type extractant D2EHAG containing glycine and amide moieties', *Solvent Extr. Res. Dev.Jpn.*, 23, 9-18 (2016)
4. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction and stripping behavior of platinum group metals using an amic-acid-type extractant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, (2017), 他3件

《総説》

1. 後藤雅宏、馬場雄三,「日本発のレアメタル分離のための新規抽出剤」, 分離技術のシーズとライセンス技術の実用化(書籍)、pp.153-159, 分離技術会(2014)

《学会発表》

国際11件, 国内32件