

# 様々な金属を選択的に 分離可能な抽出剤

日本原子力研究開発機構  
物質科学研究センター  
研究副主幹 下条晃司郎

2019年11月26日



## 鉱山採掘の問題点

- 環境破壊、土壌汚染
- 特定の国に資源が局在
- 国際情勢が大きく影響

引用: 希土類会議シリーズ第5回資料



Fe-Nd-B磁石使用量:

1台あたり1.0 kg~1.8 kg

Nd使用量(30%): 300~540 g

Dy使用量(3~8%): 80~144 g

ハイブリッド車1台分で…  
3トンの鉱石が必要!



Fe-Nd-B磁石使用量:

1台あたり1.5~2.0 t

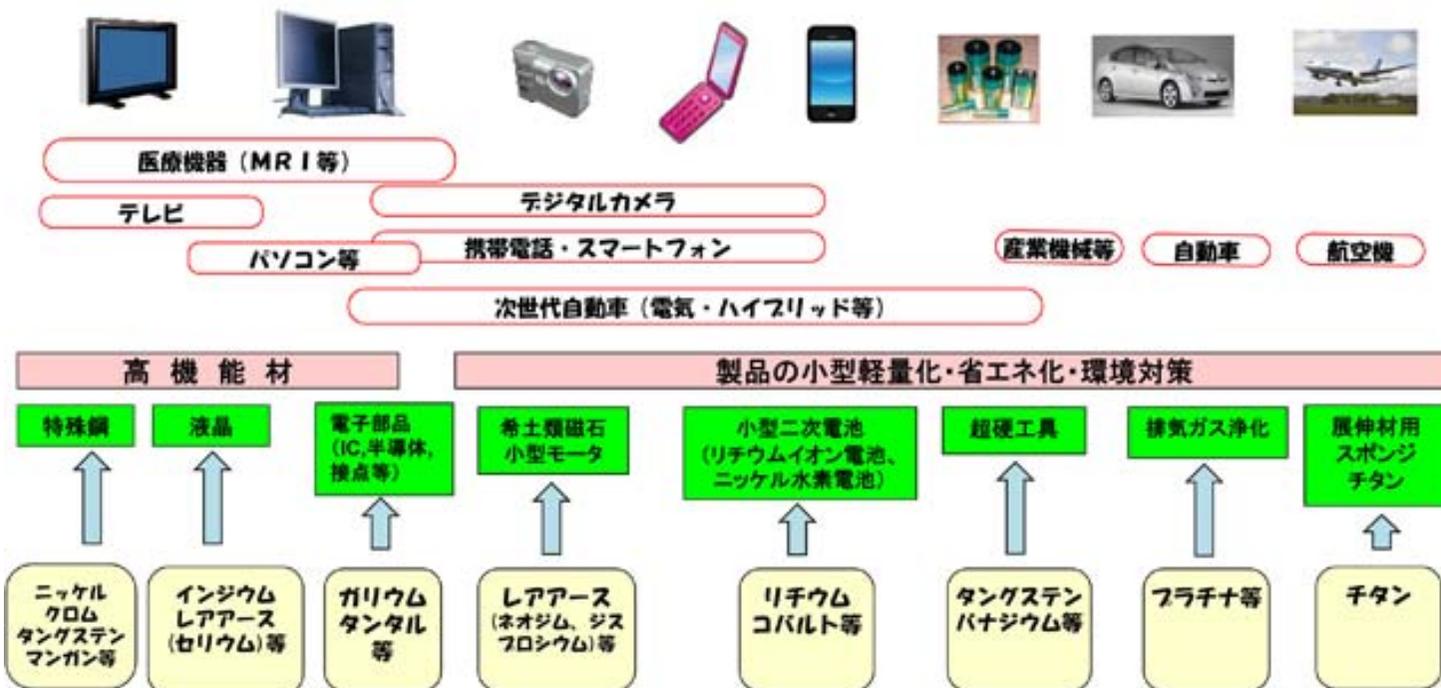
Nd使用量(30%): 450~600 kg

Dy使用量(3~8%): 45~160 kg

ハイブリッド車の1,500~2,000台分



日本は本当に金属資源に乏しいのか？  
産業廃棄物には金属鉱山と並ぶ優良な2次資源が含まれている(都市鉱山)。  
日本に蓄積している金属資源は世界有数の資源国に匹敵



## 課題

- ・ 廃棄物の回収
- ・ 解体、選別が困難
- ・ 採算が難しい



- ・ 資源の安定確保
- ・ 環境保全

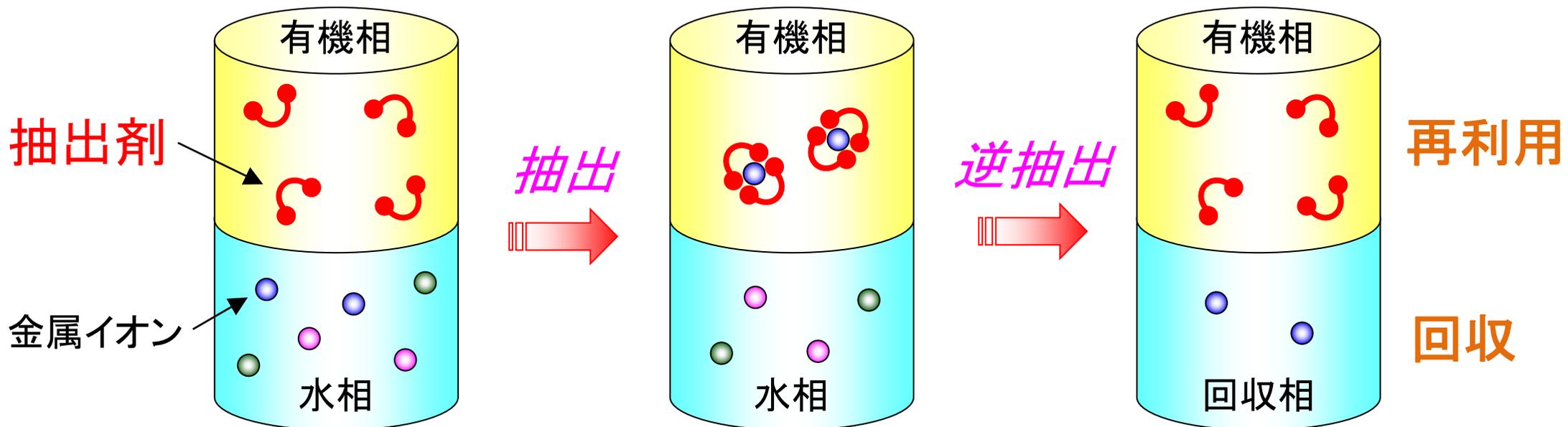
出典: 経済産業省非鉄金属課/同・鉱物資源課「レアメタル・レアアース(リサイクル優先5鉱種)の現状

## 溶媒抽出法とは

互いに混じり合わない液相間における物質の分配性の違いを利用

<利点>

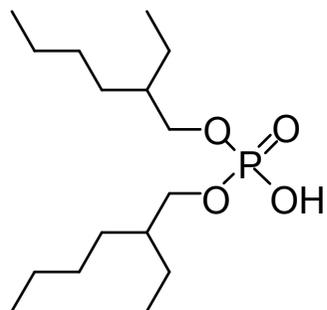
高濃度の金属を含む大量の水溶液を迅速かつ連続的に処理可能



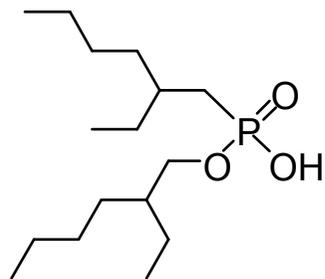
**抽出剤**は金属イオンの抽出分離能の大きな鍵を握る

抽出分離効率を改善するために **➡** 本研究: 新規抽出剤の開発

## リン酸系

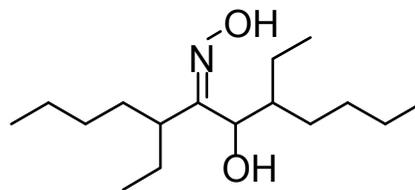


D2EHPA



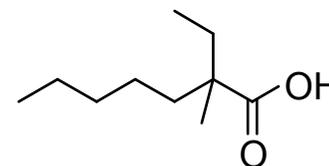
PC-88A

## オキシム系



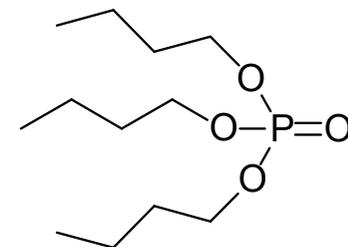
LIX 63

## カルボン酸系



Versatic 10

## 中性配位子

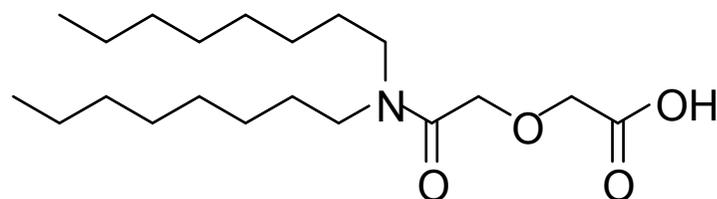


TBP

## 抽出剤を実用化するために求められる性能

- (1) 高い抽出分離能、選択性
- (2) 抽出容量が大きい
- (3) 抽出速度が速い
- (4) 逆抽出が容易
- (5) 容易に製造が可能
- (6) 有機相(第3石油類等)によく溶ける
- (7) 水相への溶出が少ない
- (8) 酸に対して高い耐久性
- (9) 繰り返し利用が可能
- (10) 安全性が高い

## 抽出剤① DODGAA

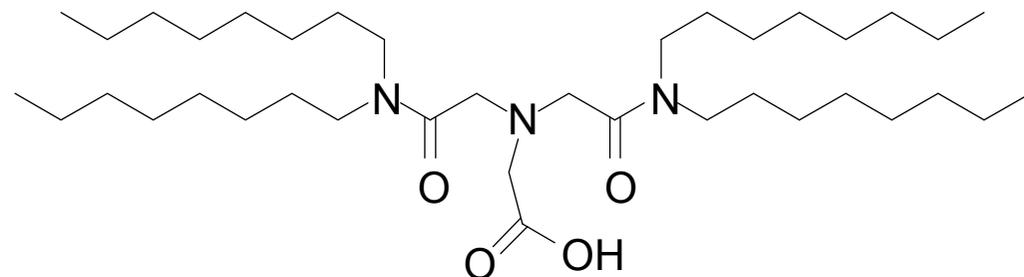


アミド基とカルボン酸をエーテル鎖で連結した三座配位子

### 用途

- (1) 軽希土と重希土の分離
- (2) 隣接軽希土間の分離 (Nd/Pr)
- (3) 希土類金属と卑金属 (Fe, Zn, Al等) の分離
- (4) 有害金属 (Hg, Pb) の除去

## 抽出剤② TONAADA

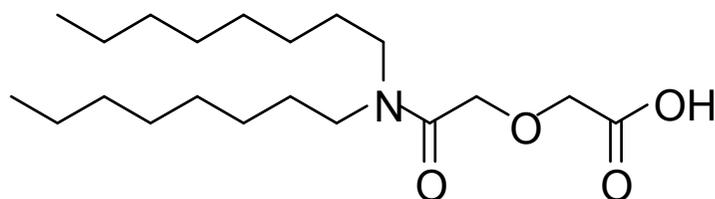


2つのアミド基と1つのカルボン酸をアミンで連結した四座配位子

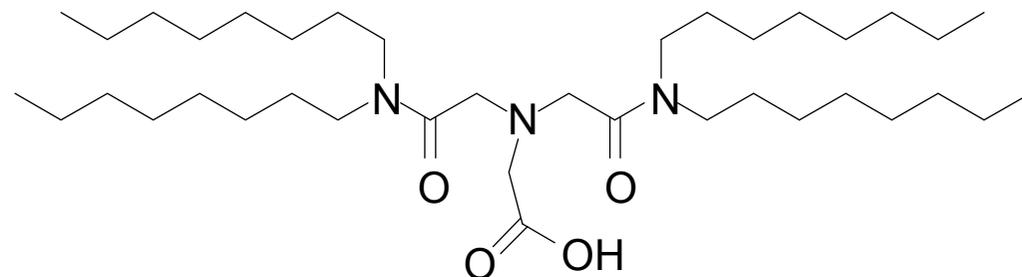
### 用途

- (1) 希土類金属からのScの分離
- (2) 卑金属からのNiおよびCoの分離
- (3) Al, ZnからのIn, Gaの分離  
InとGaの相互分離
- (4) 貴金属 (白金族金属) の抽出
- (5) Mo, W, Reの抽出
- (6) 有害金属 (Hg, Pb, Cd) の除去

## 抽出剤① DODGAA



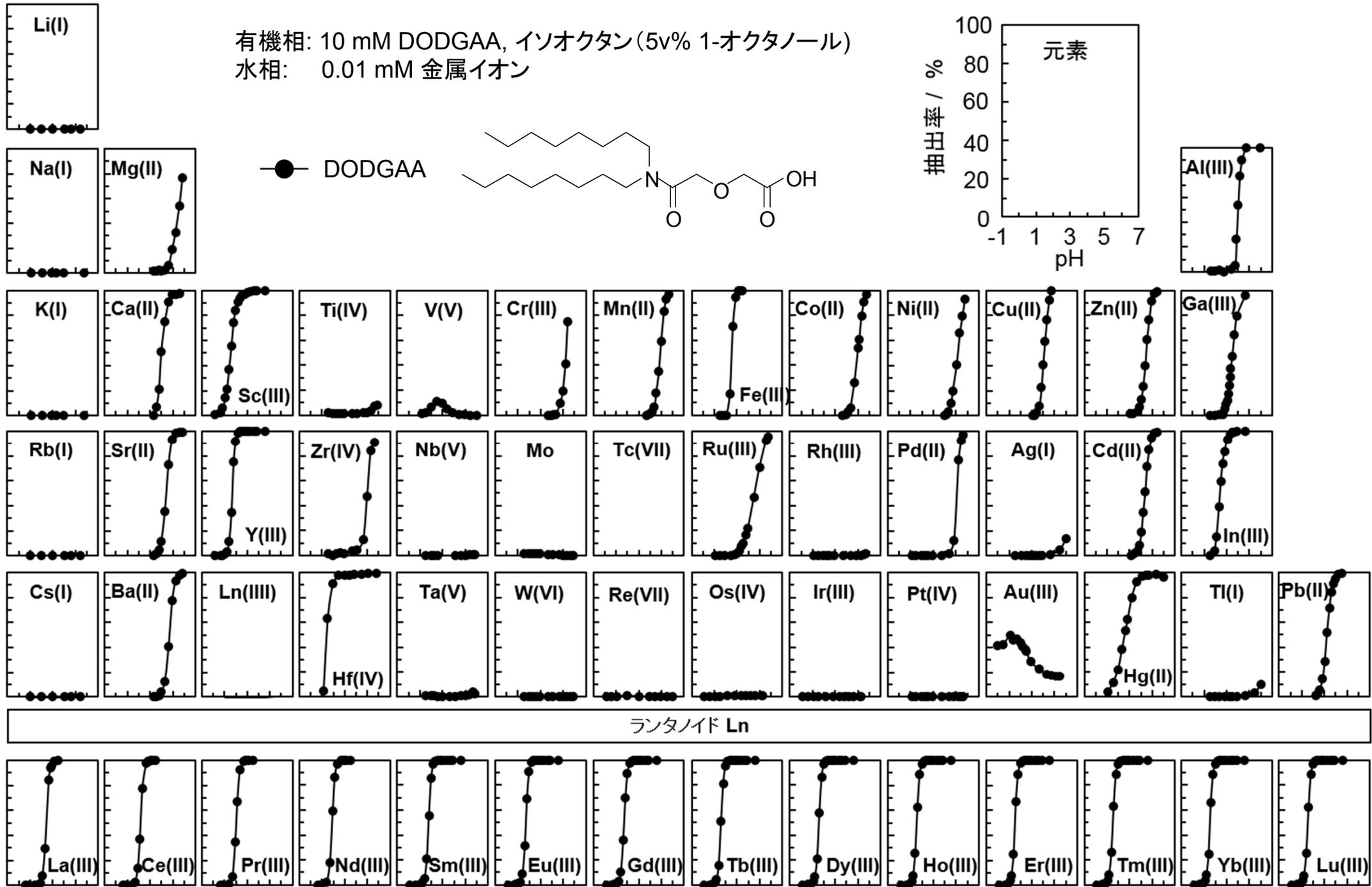
## 抽出剤② TONAADA



## 抽出剤の特徴

- (1) 容易に製造が可能(DODGAA:1ステップ、TONAADA:2ステップ)。
- (2) 様々な有機溶媒(第3石油類等)へ溶解する。
- (3) 水相への溶出が極めて少ない。
- (4) 金属イオンの抽出と逆抽出をpHによって容易にコントロールできる。
- (5) 酸などに対する耐久性が高く、繰り返し利用が可能である。
- (6) 炭素C、水素H、酸素O、窒素N 原子のみから構成される。

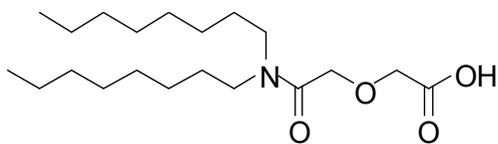
# DODGAAの抽出能力



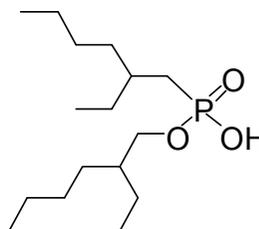
## <ランタノイドの用途>

磁石 (Pr, Nd, Sm, Tb, Dy)、蛍光体 (Eu, Tb)、レーザー (Ho, Tm, Yb) 等

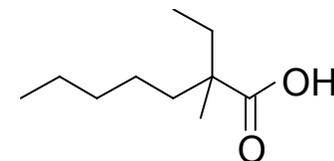
### DODGAA



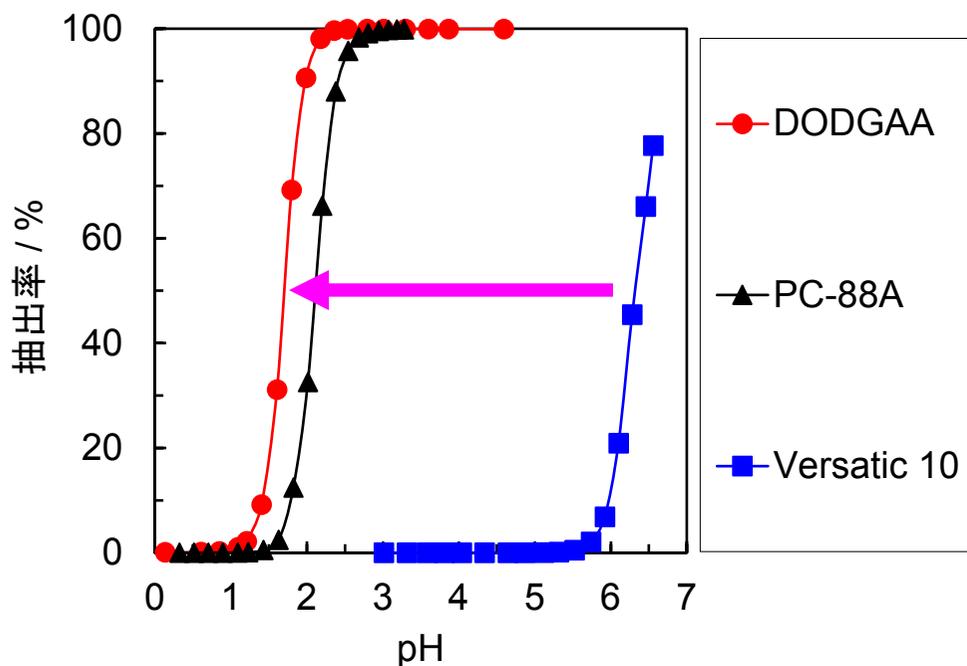
### PC-88A



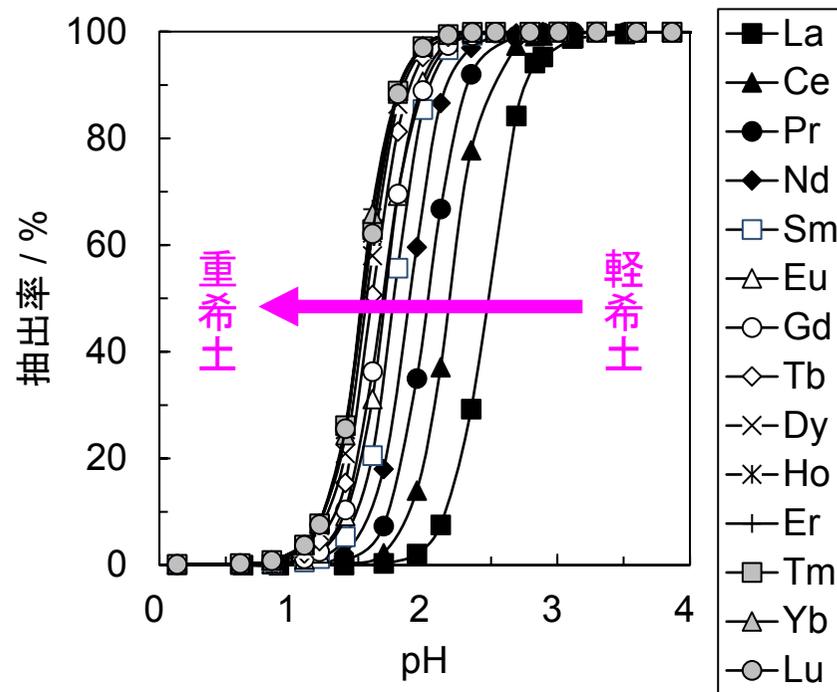
### Versatic 10



### Eu抽出の比較



### DODGAAによる抽出



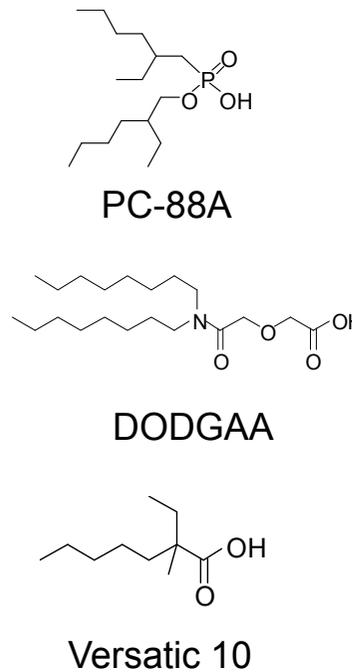
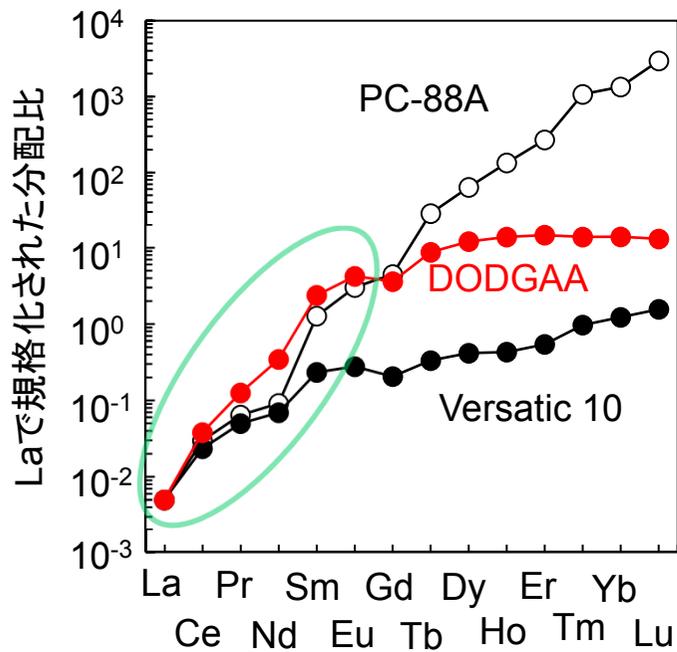
DODGAA ≥ PC-88A >> Versatic 10

pH 2~3で全てのランタノイドを抽出

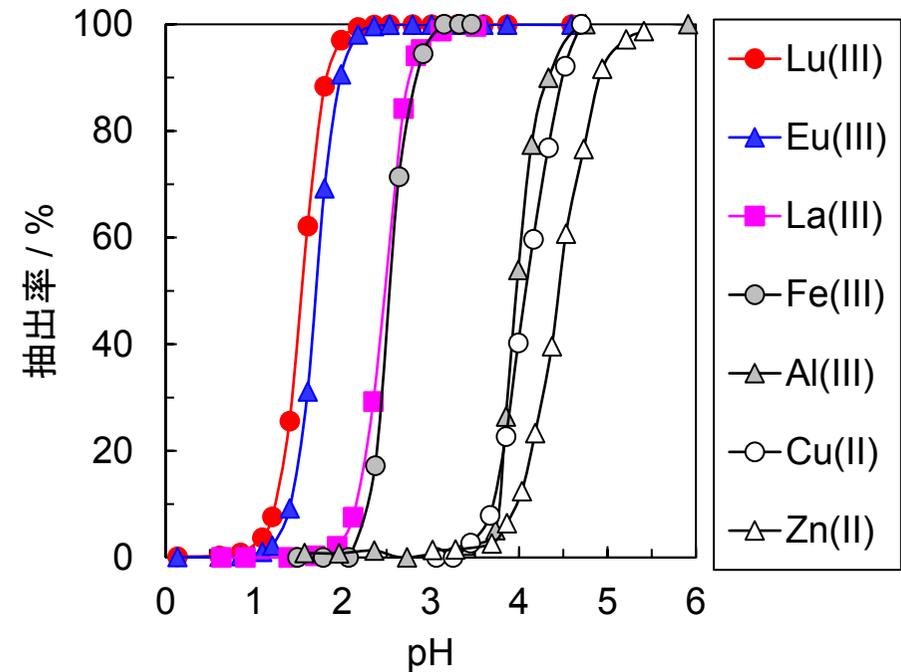
## <ランタノイド分離の難しさ>

化学的性質(価数、イオン半径等)が類似しているため、相互分離が難しい  
ランタノイドと卑金属(特にFe(III))間の分離も難しい

### ランタノイド間の分離



### ランタノイドと卑金属の分離



軽希土間の分離(Nd/Pr)に優れる  
NdとPrを分離し、純度99.9%のNdを得るには  
先行技術: 72段の工程  
DODGAA: 24段の工程 ↩ 1/3に低減

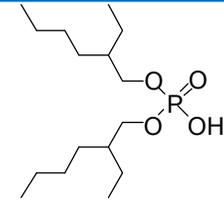
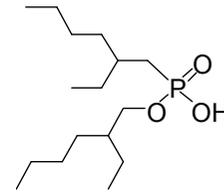
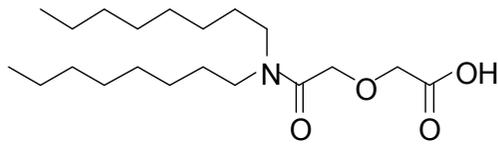
Lu(III) > Eu(III) > La(III) = Fe(III)  
> Al(III) > Cu(II) > Zn(II)  
中・重希土を卑金属から分離可能

# DODGAAによる鉛の分離

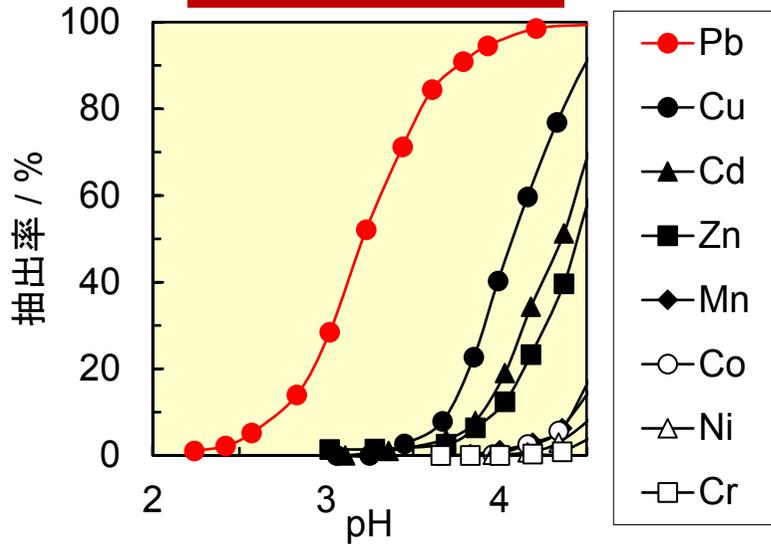


鉛

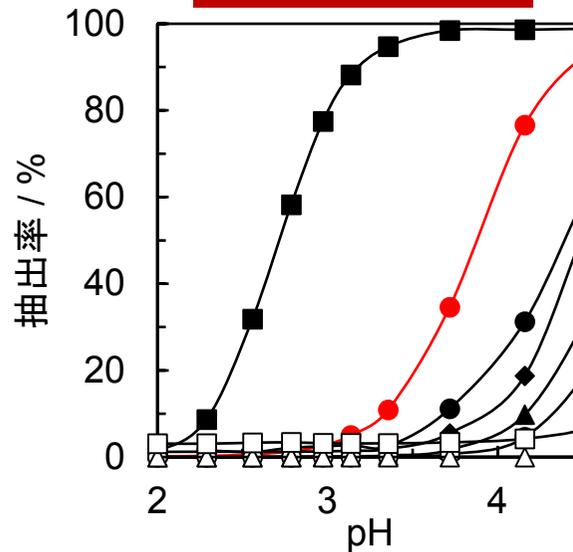
鉛の毒性・・・頭痛、歩行障害、嘔吐、けいれん、貧血など  
 現在、鉛の使用量を減らす方向（無鉛ガソリン、鉛製給水管の禁止）  
 鉛は自然界にありふれた元素であり、採鉱等で環境汚染の可能性



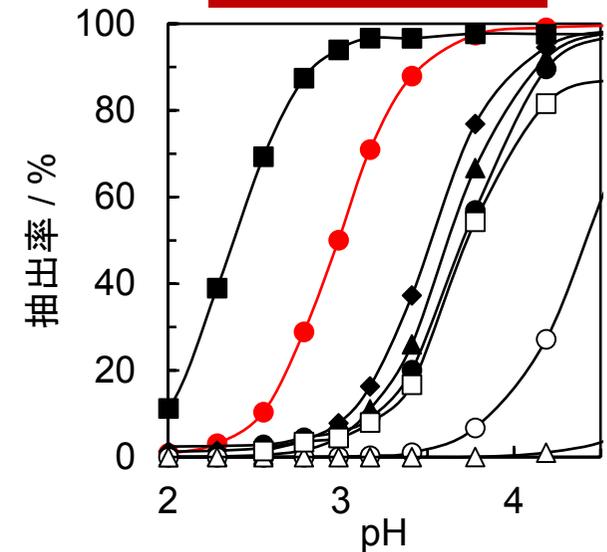
DODGAA



PC-88A



D2EHPA



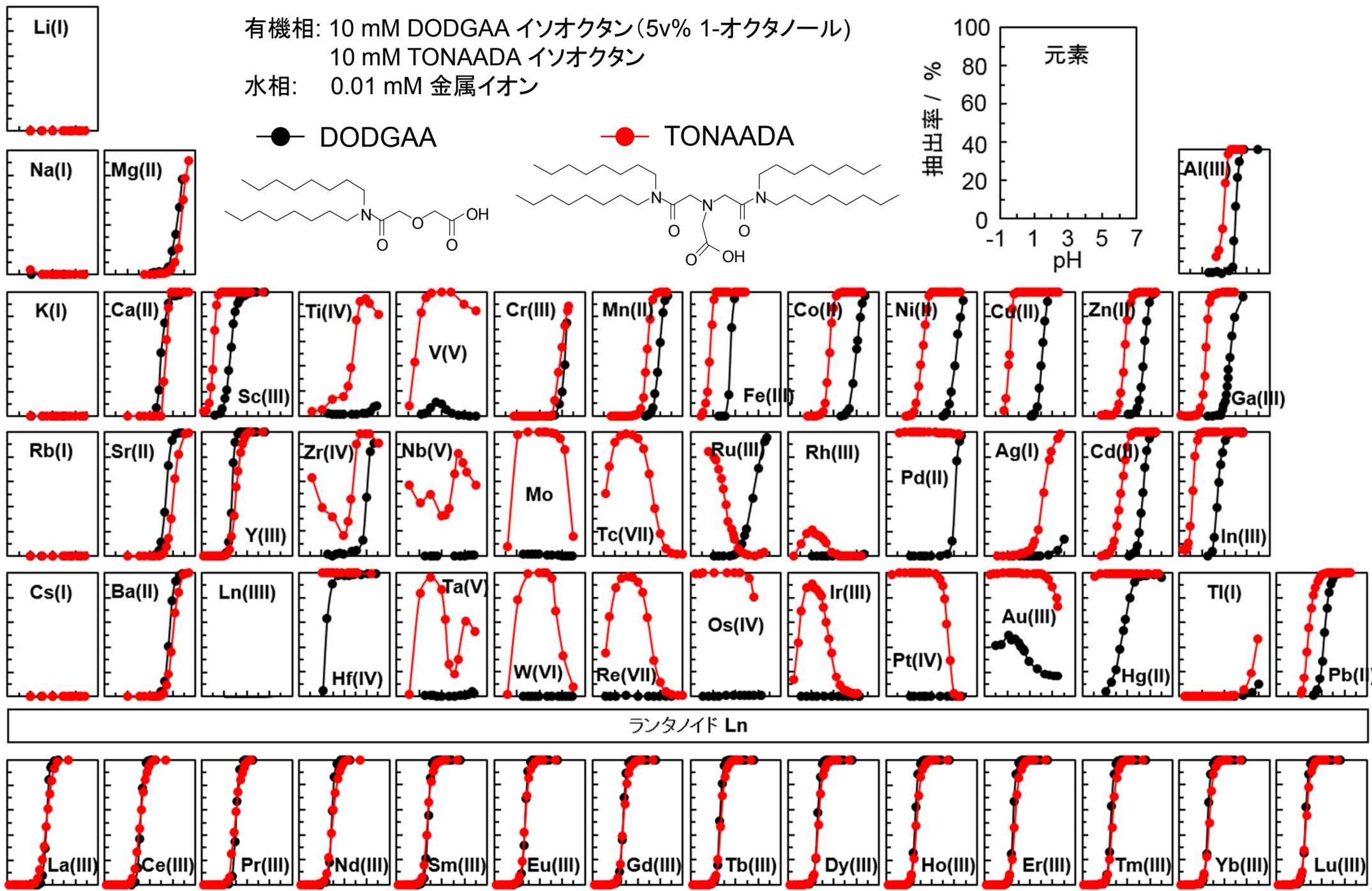
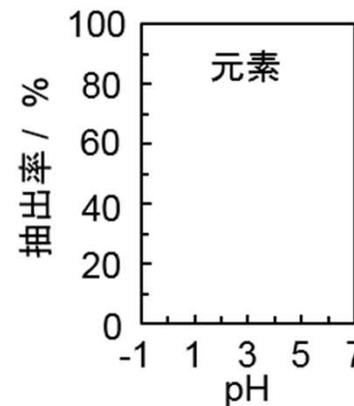
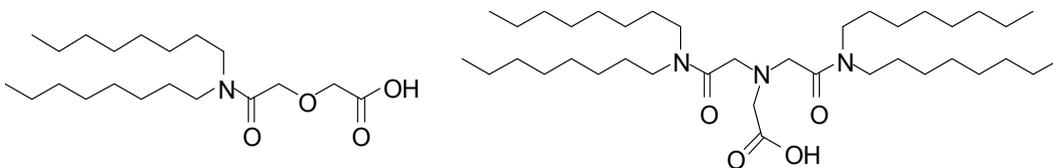
DODGAA:  $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} \gg Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} = Cr^{3+}$   
 PC-88A:  $Zn^{2+} \gg Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+}$   
 D2EHPA:  $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} = Cd^{2+} = Cu^{2+} = Cr^{3+} \gg Co^{2+} \gg Ni^{2+}$

# TONAADAの抽出能力

有機相: 10 mM DODGAA イソオクタン (5v% 1-オクタノール)  
10 mM TONAADA イソオクタン  
水相: 0.01 mM 金属イオン

● DODGAA

● TONAADA



ランタノイド Ln

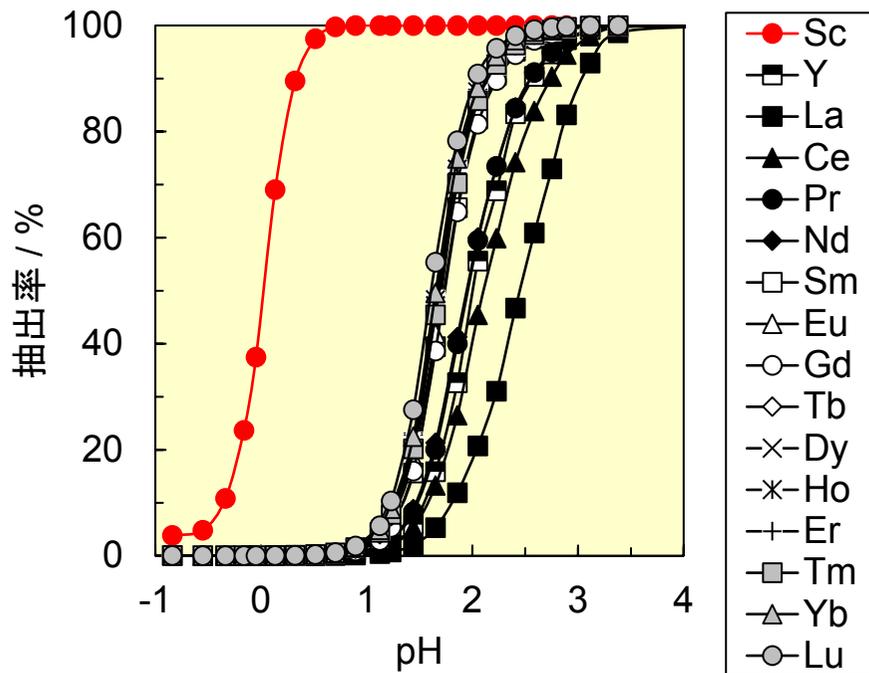
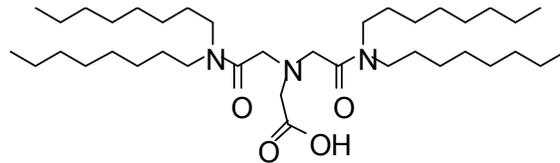
# TONAADAによるScの分離



スカンジウム(Sc)

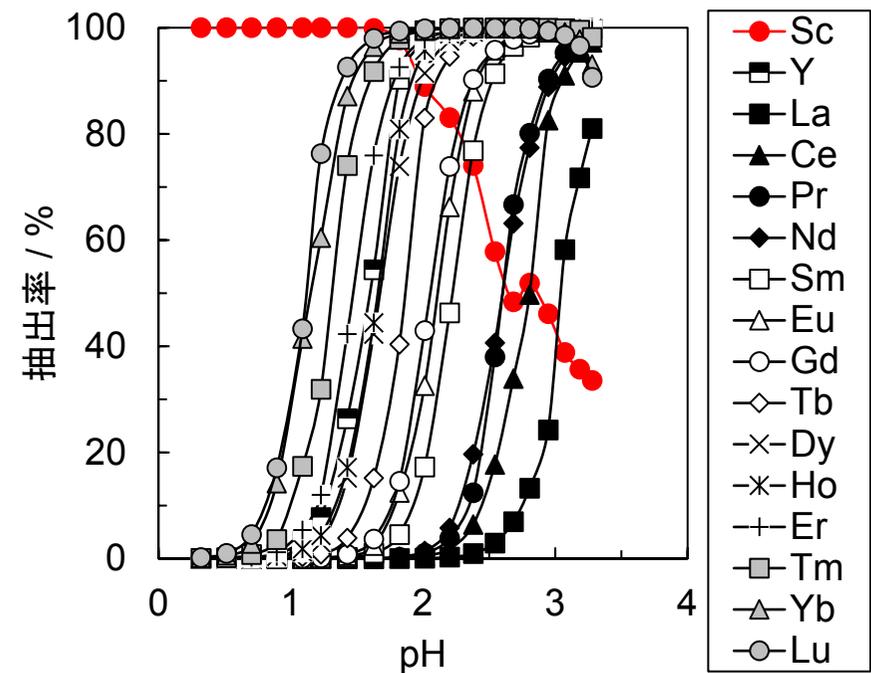
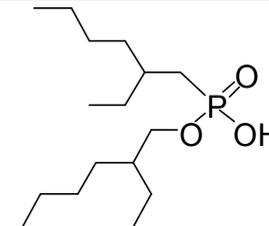
Scは希土類金属の中で最も高価(金属Sc:40万円/kg)  
Scの用途・・・燃料電池、高耐久性材料(Sc-Al合金)  
今の技術ではScの分離精製が難しい

## TONAADA



希土類金属からScのみを抽出分離可能  
抽出率: Sc 99.9%の時、他金属 1%以下

## PC-88A



強酸領域でScに対して高い抽出分離能  
しかし、逆抽出によるScの回収が困難

# TONAADAによるNi, Coの分離



Ni



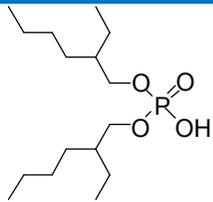
Co

Niの用途・・・ステンレス、特殊鋼、メッキなど

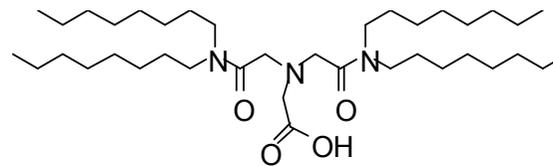
Coの用途・・・リチウム二次電池、特殊鋼、超合金など

深海底マンガンジュールにはNi, Co等が含まれている

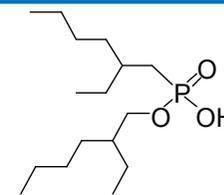
**D2EHPA**



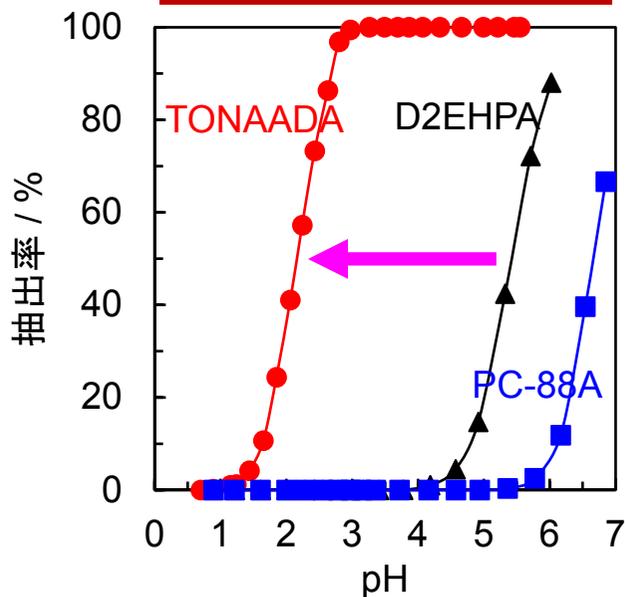
**TONAADA**



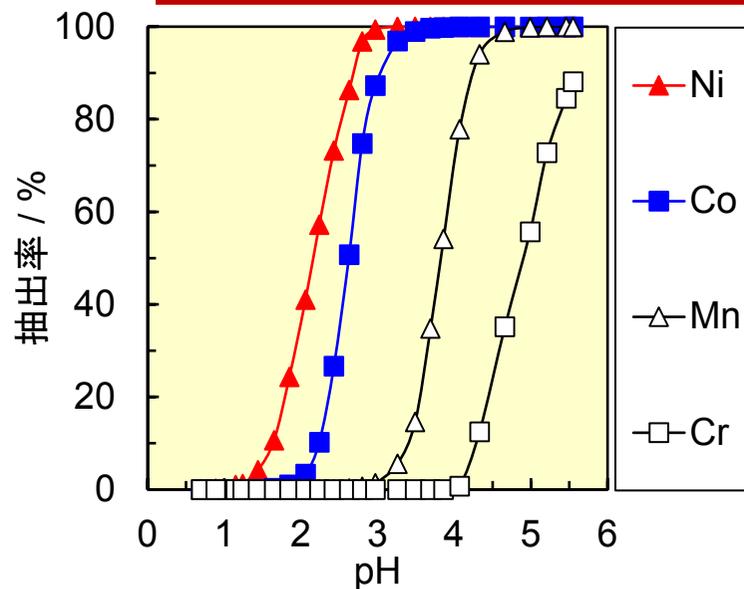
**PC-88A**



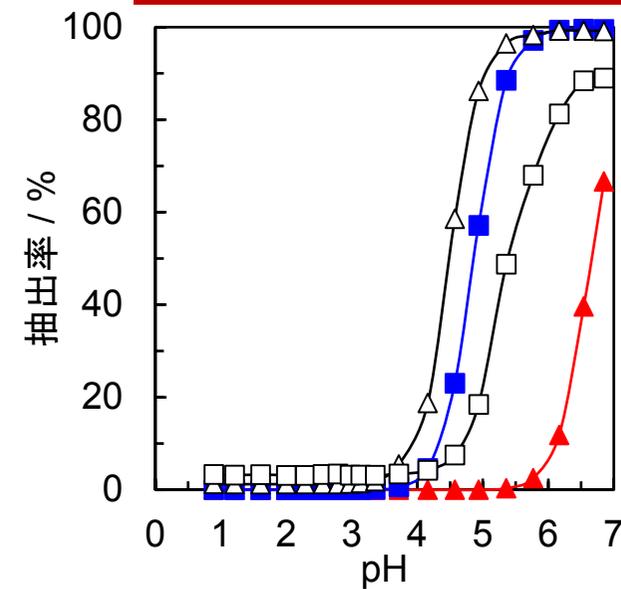
**Ni抽出の比較**



**TONAADAによる抽出**



**PC-88Aによる抽出**



TONAADA:  $Ni^{2+} > Co^{2+} \gg Mn^{2+} > Cr^{3+}$

PC-88A:  $Mn^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} \gg Ni^{2+}$

→ Ni, Coを選択的に分離可能

→ Mnが抽出されてしまう

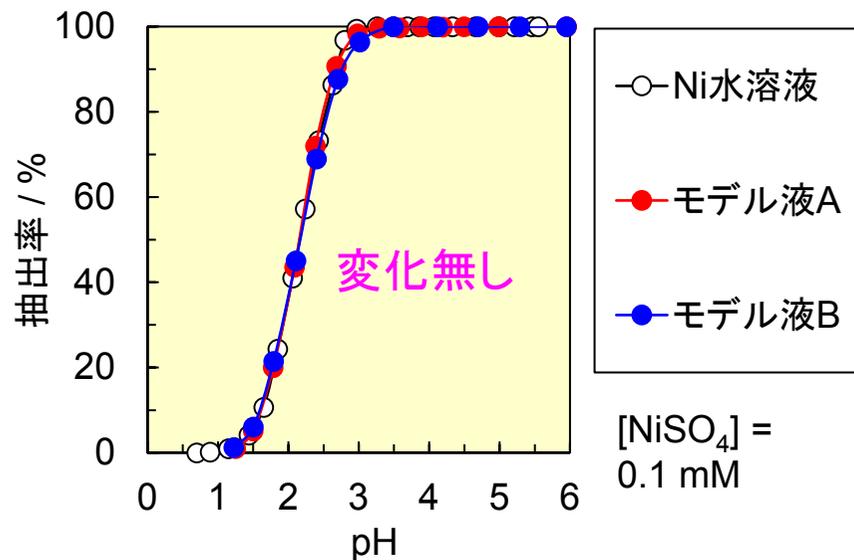
## 無電解Niメッキ液からNiを回収するための課題

還元剤、酸化生成物、有機酸、大量の夾雑イオンにより、Ni抽出が阻害される。

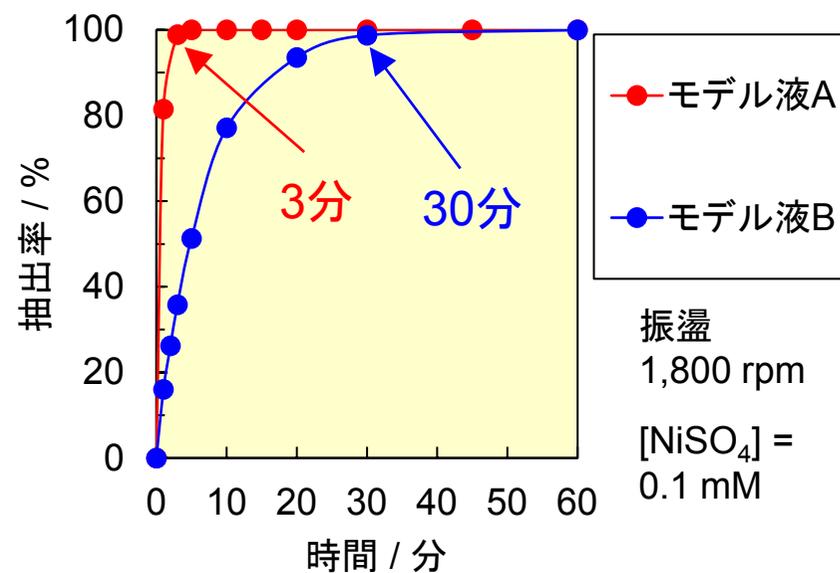
- ・抽出の低下
- ・抽出速度の低下
- ・不純物の抽出

成分	モデル液A	モデル液B
Na <sup>+</sup>	54 g/L (2.35 M)	54 g/L (2.35 M)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	49 g/L (0.51 M)	49 g/L (0.51 M)
次亜リン酸イオン H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	15 g/L (0.23 M)	15 g/L (0.23 M)
亜リン酸イオン HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	56 g/L (0.70 M)	56 g/L (0.70 M)
乳酸	27 g/L (0.30 M)	27 g/L (0.30 M)
プロピオン酸	0	2 g/L (0.03 M)
リンゴ酸	0	24 g/L (0.18 M)
コハク酸	0	7 g/L (0.06 M)

## モデル液からのNiの抽出挙動



## Ni抽出の経時変化



# TONAADAによるIn, Gaの分離

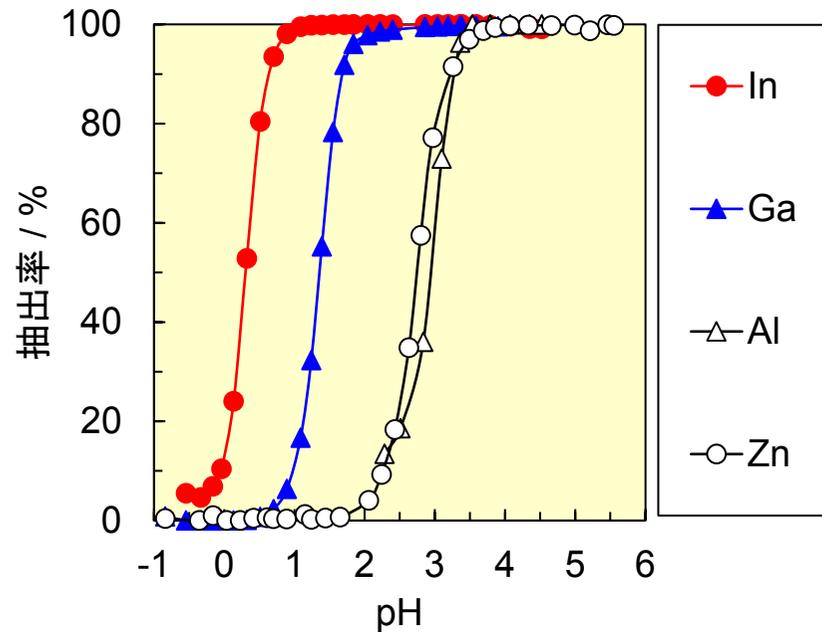


Inの用途・・・ITO、フラット・パネル・ディスプレイの透明電極

Gaの用途・・・半導体材料、LED等の光デバイス

AlやZnを製錬する際の副産物、太陽光パネルからの回収

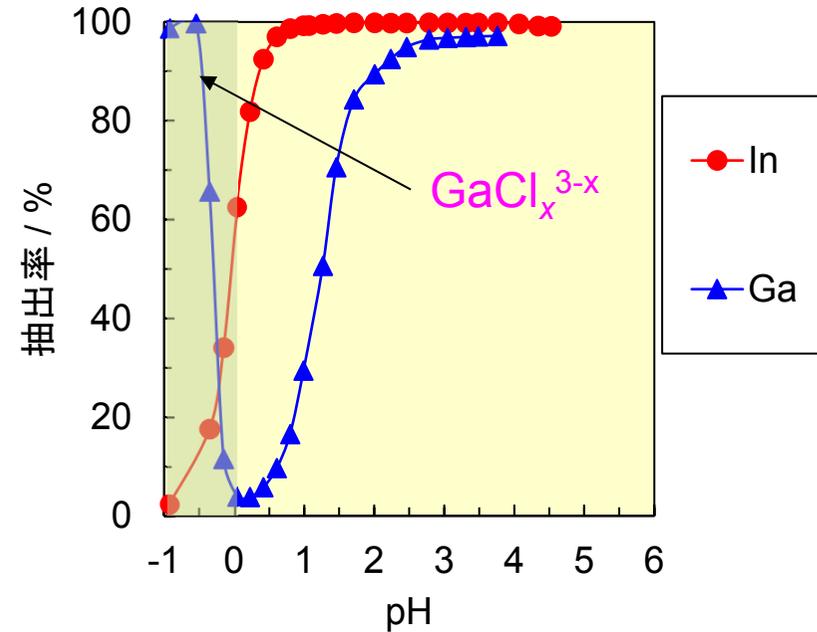
## TONAADA (HNO<sub>3</sub>系)



In(III) > Ga(III) > Zn(II) = Al(III)

Zn, AlからIn, Gaを選択的に分離可能  
InとGaの相互分離が可能

## TONAADA (HCl系)



強酸領域でGa(III) > In(III) となる

プロトン化したTONAADAがGaをアニオン種 ( $\text{GaCl}_x^{3-x}$ ) として抽出

# TONAADAによる貴金属の回収



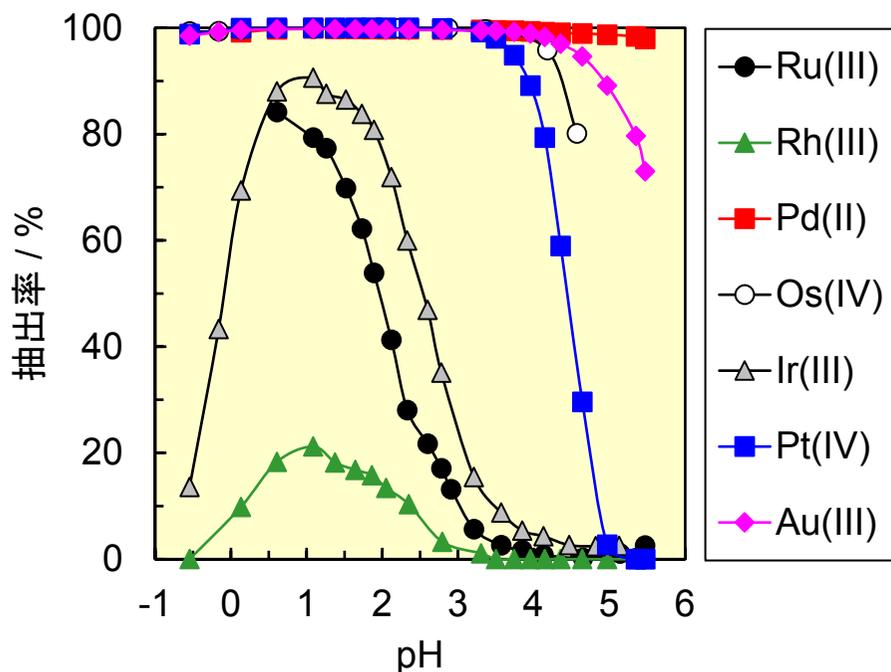
自動車排ガス触媒  
(Pd, Pt, Rh)



電子機器  
(Au, Pd, Ruなど)

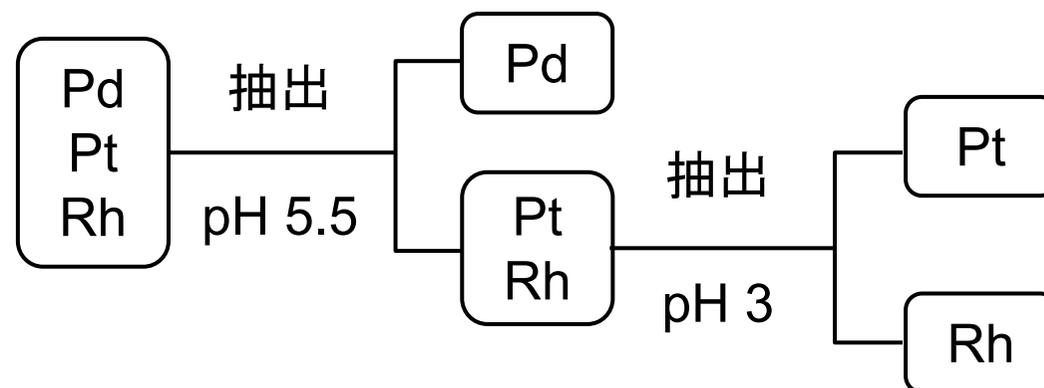
2次資源からの  
回収が重要

## TONAADAによる抽出



プロトン化したTONAADAが貴金属を  
クロロアニオン種として抽出  
( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{OsCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  
 $\text{IrCl}_6^{3-}$ ,  $\text{RuCl}_6^{3-}$ ,  $\text{RhCl}_6^{3-}$ )

## Pd, Pt, Rh分離の一例



Pd(II), Au(III), Os(IV), Pt(IV)を定量的に抽出可能、Pd(II)とPt(IV)を分離可能  
Ir(III), Ru(III)を90%程度抽出可能(実験条件:[TONAADA] = 10 mM)

# TONAADAによるMo, W, Reの回収



Mo



W



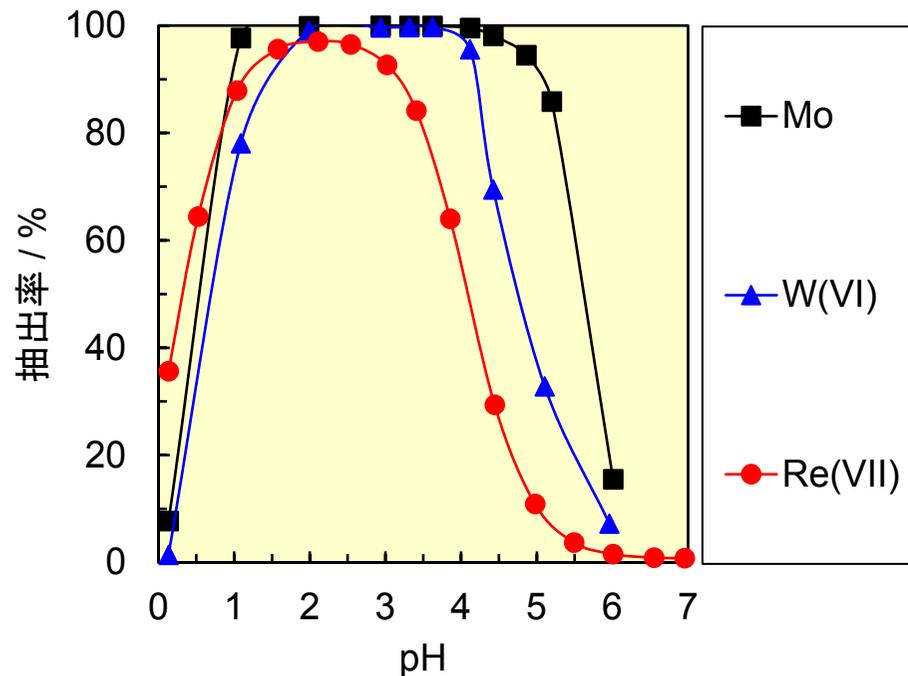
Re

Moの用途・・・鉄鋼材料への添加剤、ステンレス鋼

Wの用途・・・最も硬い金属、超硬工具、特殊鋼

Reの用途・・・耐熱合金、石油精製用触媒

## TONAADAによる抽出



プロトン化したTONAADAがMo, W, Re  
をオキソアニオン種として抽出  
( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$ )

Mo, W(VI), Re(VII)を弱酸性領域で定量的に抽出可能

# TONAADAによる有害金属の除去



Hg



Pb

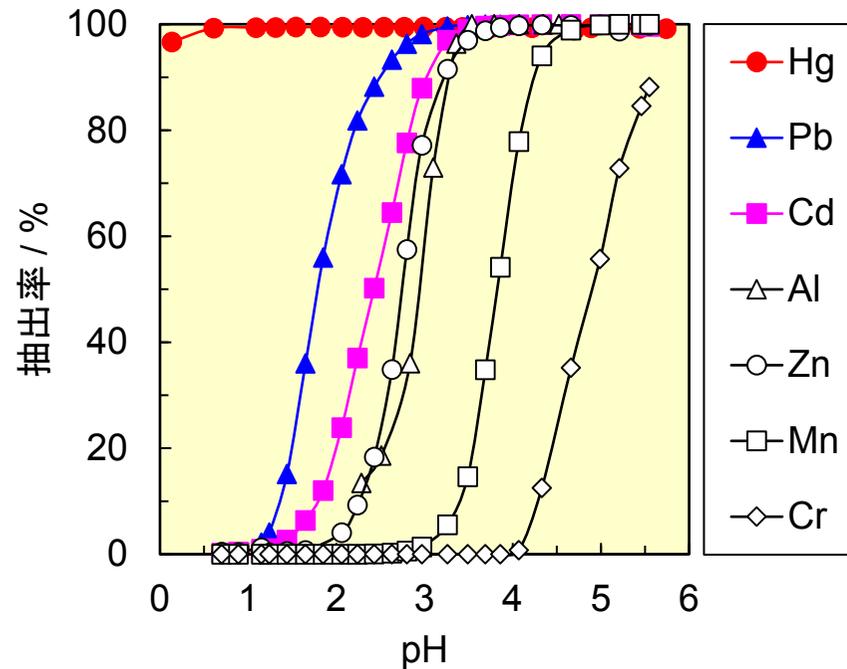


Cd

Hg, Pb, CdはRoHS指令(ローズ指令)において特定有害物質として制限されている。

水質基準: Hg 0.5 ppb, Pb 10 ppb, Cd 3 ppb

## TONAADAによる抽出



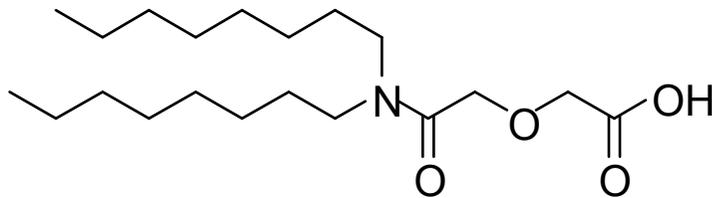
Hg(II) > Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Al(III) > Mn(II) > Cr(III)

Hg, Pb, Cdといった代表的な有害金属に対して高い抽出能を有する

# 想定される用途

① 金属の湿式製錬、② 有用金属のリサイクル、③ 有害金属の除去

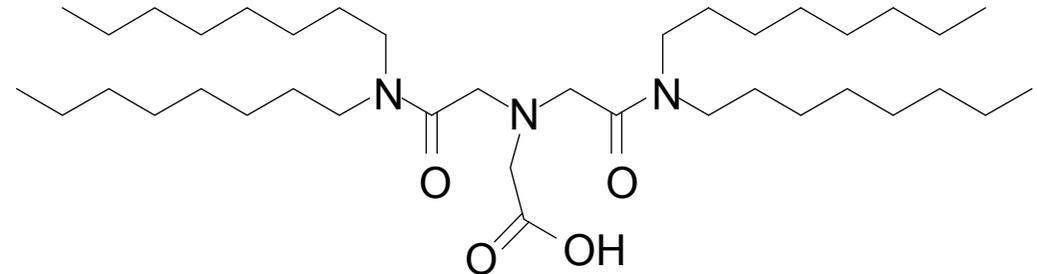
## DODGAA



### 用途

- (1) 軽希土と重希土の分離
- (2) 隣接軽希土間の分離 (Nd/Pr)
- (3) 希土類金属と卑金属 (Fe, Zn, Al等) の分離
- (4) 有害金属 (Hg, Pb) の除去

## TONAADA



### 用途

- (1) 希土類金属からのScの分離
- (2) 卑金属からのNiおよびCoの分離
- (3) Al, ZnからのIn, Gaの分離  
InとGaの相互分離
- (4) 貴金属 (白金族金属) の抽出
- (5) Mo, W, Reの抽出
- (6) 有害金属 (Hg, Pb, Cd) の除去

# 実用化に向けた課題

- 希薄濃度の金属イオン溶液を用いて良好な結果を得ているが、高濃度条件下での検討が必要
- 大量処理のためのスケールアップ
- 抽出分離能は従来の抽出剤より格段に優れる。後は、製造コストを下げるのが鍵を握る
- 抽出剤が溶媒抽出法以外に、イオン交換樹脂や吸着剤として使用できるか検討

## 企業への期待

- 抽出剤を提供可能です（有償）。初期検討にご利用頂けたらと思います。
- 情報交換、実サンプルを用いた試験、実操業装置へ適用、スケールアップ、分離プロセス化
- 本抽出剤の利用の可能性について、ご提案頂けますと幸甚です。

# 本技術に関する知的財産権

発明の名称	出願・特許番号	出願人	発明者
<b>DODGAA関連</b>			
希土類金属の抽出剤と抽出方法	特許第5035788号	原子力機構	長縄弘親、須郷由美、 下条晃司郎、三田村久吉
鉛イオンの抽出方法及び鉛イオンの抽出剤	特許第6108376号	原子力機構	下条晃司郎、長縄弘親
<b>TODAANA関連</b>			
ニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物、抽出剤、及び抽出方法	特開2017-95407	原子力機構	下条晃司郎、長縄弘親、 岡村浩之
金属元素の分離方法	特開2017-95774	原子力機構	下条晃司郎、長縄弘親、 岡村浩之
ニッケル元素の回収方法	特開2017-95768	原子力機構	下条晃司郎、長縄弘親、 岡村浩之

# お問い合わせ先

**日本原子力研究開発機構  
研究連携成果展開部**

**T E L : 029-284-3420**

**F A X : 029-284-3679**

**e-mail : [seika.riyou@jaea.go.jp](mailto:seika.riyou@jaea.go.jp)**