

溶媒抽出および高分子包接膜への応用を指向した新規配位子の創製と希少金属の高度分離

吉田, 航

<https://hdl.handle.net/2324/4060138>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 吉田 航

論 文 名 : 溶媒抽出および高分子包接膜への応用を指向した新規配位子の創製と
希少金属の高度分離

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

私たちの世界は様々な物質で構成されている。物質を分離するプロセスは、物質合成と並ぶ化学の基本プロセスであり、産業において極めて重要な位置を占めている。今後予想される世界の人口増による金属資源の不足に対処するために、天然鉱物資源からの金属製錬や、都市鉱山からの金属リサイクルの重要性が言われて久しい。また、地球上において高品位の鉱山は減少しており、有害な物質を多く含む低品位鉱の採掘に着手せざるを得ない状況にあるため、より高精度かつ低エネルギーで目的金属を分離する技術の開発は喫緊の課題である。

金属資源の生産は、対象物の収集、解体、粉碎にはじまり、磁性や比重の差による分離によって有価物を濃縮する物理選別工程を経て、製錬工程による分離精製がなされ、金属または金属化合物に仕上げられる。製錬には、高温での熔融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に目的金属を溶解させる湿式法があり、湿式法としては主に沈殿分離法、イオン交換法、液膜法、溶媒抽出法などが用いられてきた。いずれの方法においても分離効率を決定する大きな要素として、金属イオンを認識する沈殿剤やイオン交換樹脂、抽出剤の性能があげられ、使用する分離剤によって分離回収の効率およびプロセスの成否が決まると言っても過言ではない。

本研究課題は、貴金属や希土類金属、レアメタルなどに特異的な選択性を有する新規親油性配位子の開発を行い、溶媒抽出における抽出剤および高分子包接膜のキャリアとして用いることで、希少金属の高効率分離プロセスの構築を目指すものである。

本論文の構成は以下の通りである。

第一章では、初めに本研究のターゲットとなる希少金属について紹介し、次に金属の湿式製錬および本研究のベースとなる溶媒抽出法に関して述べ、最後に新規抽出剤の開発について、近年の展開を述べた。

第二章では、これまで開発されてきたアミド含有抽出剤、およびホスホニウム型イオン液体の分子設計を参考にし、アミド基および塩化物イオンを含有する一連の新規ホスホニウム型イオン液体を合成し、非常に困難な Rh(III)の抽出に応用した。合成した新規イオン液体による塩酸溶液からの Rh(III)抽出特性を、市販のイオン液体である [P₆₆₆₁₄][Cl]と比較し、アミド基の効果を検討した。アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体は、[3[°]C₁P₈₈₈][Cl]と[3[°]C₁P₄₄₄][Cl]を除いて、アミド基を有さない[P₆₆₆₁₄][Cl]よりも高い抽出率を示した。特にホスホニウムと3級アミドをエチレン基で繋いでいる[3[°]C₂P₄₄₄][Cl]が最も高い抽出率を示した。1.0 mol dm⁻³塩酸溶液からの Rh(III)の抽出率は、0.2 mol dm⁻³の[3[°]C₂P₄₄₄][Cl]を用いた場合、90%以上である。また、0.5 mol dm⁻³の

[3°C₂P₄₄₄][Cl]を用いることで、ほぼ定量的な Rh(III)の抽出に成功した(抽出率 98%、分配比 44)。
[3°C₂P₄₄₄][Cl]による Rh(III)の抽出率は水相中の塩酸濃度の増加とともに減少する傾向にあり、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出した Rh(III)の逆抽出が可能であると考えられる。また、スロー解析の結果、イオン液体濃度依存性のプロットの直線の傾きは約 1.5 であり、Rh(III) 1 分子あたりの抽出に 1.5 分子の[3°C₂P₄₄₄][Cl]が関与していることが示唆された。

第三章では、近年優れた抽出特性が報告されたアミド酸型抽出剤 D2EHAG の分子骨格を基に、フェニル基を導入した新規アミド酸型抽出剤 D2EHAF の合成を行った。開発した D2EHAF はカルボキシ基の近傍に電子求引性のフェニル基を有するため、D2EHAG と比較して酸解離定数 p*K*_a が低下した。また D2EHAG と D2EHAF が無極性溶媒中で二量体を形成することを、¹H-NMR 測定により明らかにした。開発した D2EHAF と従来のアミド酸型抽出剤 D2EHAG、D2EHAS の Sc(III) に対する抽出・逆抽出性能を工業用抽出剤の D2EHPA、Versatic 10、TOPO と比較した。Sc(III) は D2EHAG または D2EHAF の *n*-dodecane 溶液を使用して 0.1 mol dm⁻³ 硫酸塩溶液(pH > 2)から定量的に抽出され、0.5 mol dm⁻³ 硫酸溶液を使用して抽出相から容易に逆抽出された。また、D2EHAG および D2EHAF による Sc(III)の抽出機構を明らかにするため、各種スロー解析、ローディング試験および Job's 法による解析を行った。結果より、どちらの抽出剤を用いた場合も、Sc(III)と抽出剤(HR)が以下に示す抽出平衡式で 1 : 3 の抽出錯体を形成していることを明らかにした。また、実鉱石からの Sc の回収を想定し、他の遷移金属やアルカリ土類金属 (Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)) を含む硫酸溶液からの Sc(III)の選択的抽出分離を検討した。D2EHAG および D2EHAF は高酸性条件下(0 < pH ≤ 3)で Ni(II)、Al(III)、Co(II)、Mn(II)、Cr(III)、Ca(II)、Mg(II)と比較して Sc(III)を優先的に抽出し、効率的に Sc(III)を分離可能であった。また、どちらの抽出剤を用いた場合も Sc(III)と Fe(III)の抽出挙動が同様であり、それらの抽出分離は困難であったが、D2EHAF を用いた場合、Fe(III)の抽出および逆抽出速度が Sc(III)と比較して遅く、これらの金属の速度差による分離の可能性が示唆された。

第四章では、Sc(III)を他金属イオンから選択的に分離するための高分子包接膜(PIM)を開発した。硫酸/硫酸アンモニウム緩衝液から Sc(III)を抽出する PIM のキャリアとして HTTA、PC-88A、D2EHAG、D2EHAF を使い、CTA ベースの PIM の性能を比較した。D2EHAG および D2EHAF をキャリアとした PIM は、HTTA または PC-88A を含む PIM と比較して、優れた Sc(III)の抽出・逆抽出挙動を示した。D2EHAF を含む PIM は、Sc(III)の 5 回の抽出・逆抽出サイクルで使用した場合、優れた安定性を示した。各サイクル後にわずかな膜質量損失のみが観察された。D2EHAG を含む PIM と比較して、D2EHAF の PIM の優れた安定性は、キャリアの分子構造が膜の安定性に強い影響を与え、疎水性のフェニル基をキャリア分子に導入すると安定性が大幅に向上することを示す。さらに、40% D2EHAF、30% CTA、30% 2NPOE で構成される PIM を用いて Sc(III)と他金属 (Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)) の膜透過実験を行った。その結果、pH 3 の供給相から 0.5 mol dm⁻³ 硫酸を含む回収相へ Sc(III)を定量的かつ選択的に輸送できた。Sc(III)と同様の抽出挙動を示した Fe(III)は透過速度が非常に遅く、速度差を利用した分離が可能であった。ここで、Sc(III)の初期流束($J_{0,Sc} = 1.9 \times 10^{-7}$ mol m⁻² s⁻¹)は Fe(III)の初期流束($J_{0,Fe} = 9.3 \times 10^{-8}$ mol m⁻² s⁻¹)より約 2 倍大きかった。さらに、膜透過における律速段階は膜中拡散であると示唆された。

第五章では、本論文の総括を行った。