

湿式処理法を用いた希少金属リサイクルのための新プロセスに関する研究

高野, 雅俊

<https://hdl.handle.net/2324/4784561>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

博士論文

湿式処理法を用いた希少金属リサイクル
のための新プロセスに関する研究

令和3年12月

九州大学大学院 工学府 化学システム工学専攻

高野 雅俊

目次

第1章 序論	1
1-1. 緒言	2
1-2. 希少金属	3
1-3. 湿式製錬技術	6
1-3-1. 浸出	6
1-3-2. 沈殿	9
1-3-3. 溶媒抽出	10
1-3-4. 電解	18
1-4. 金属リサイクルシステムの課題	21
1-5. 本研究の目的および本論文の構成	23
1-6. 参考文献	24

第2章 混合抽出系を用いたコバルト分離性の向上	<u>26</u>
2-1. 緒言	<u>27</u>
2-1-1. リサイクルと溶媒抽出	<u>27</u>
2-1-2. 協同効果を用いた金属分離性の向上	<u>28</u>
2-1-3. 本研究の目的	<u>29</u>
2-2. LIX63 とカルボン酸系抽出剤の混合抽出系	<u>30</u>
2-2-1. 混合するカルボン酸系抽出剤の選定	<u>30</u>
2-2-2. 試薬および実験方法	<u>31</u>
2-2-3. 結果と考察	<u>33</u>
2-2-4. 本項のまとめ	<u>40</u>
2-3. LIX63 とアミン系抽出剤の混合抽出系	<u>41</u>
2-3-1. 混合するアミン系抽出剤の選定	<u>41</u>
2-3-2. 試薬および実験方法	<u>42</u>
2-3-3. 結果と考察	<u>43</u>
2-3-4. 本項のまとめ	<u>49</u>
2-4. 小括	<u>50</u>
2-5. 参考文献	<u>51</u>

第3章 使用済みのNi-MH電池からのニッケル、コバルトおよび希土類金属の回収	<u>54</u>
3-1. 緒言	<u>55</u>
3-1-1. Ni-MH電池リサイクルの現状	<u>55</u>
3-1-2. リサイクルプロセスにおける回収形態	<u>56</u>
3-1-3. 湿式製錬における環境保全	<u>57</u>
3-1-4. 本研究の目的	<u>58</u>
3-2. 実験方法	<u>59</u>
3-2-1. 原料	<u>59</u>
3-2-2. 試薬と回収方法	<u>60</u>
3-3. 結果と考察	<u>64</u>
3-3-1. 混合粉末の硫酸浸出	<u>64</u>
3-3-2. 硫酸複塩沈殿法による希土類金属の回収	<u>67</u>
3-3-3. 硫化物沈殿法によるニッケルとコバルトの回収	<u>72</u>
3-3-4. マテリアルバランス	<u>73</u>
3-3-5. 収率向上にむけて	<u>75</u>
3-3-6. 溶媒抽出法による残留リットリウムの回収	<u>75</u>
3-4. 小括	<u>78</u>
3-5. 参考文献	<u>79</u>

第4章 銅-ガリウムターゲットスクラップからのガリウムの回収	<u>83</u>
4-1. 緒言	<u>84</u>
4-1-1. 銅-ガリウムターゲットスクラップのリサイクル状況	<u>84</u>
4-1-2. 本研究の目的	<u>85</u>
4-2. 実験方法	<u>86</u>
4-2-1. 原料	<u>86</u>
4-2-2. 回収プロセスの概略	<u>86</u>
4-2-3. 装置と試薬	<u>88</u>
4-3. 結果と考察	<u>91</u>
4-3-1. 電解溶解	<u>91</u>
4-3-2. 中和および再溶解	<u>93</u>
4-3-3. 電解採取	<u>97</u>
4-4. 小括	<u>100</u>
4-5. 参考文献	<u>101</u>
第5章 結論	<u>103</u>

第 1 章

序論

1-1. 緒言

我々は生活する上で様々な工業製品の恩恵を受けている。工業製品の原料になる金属の利用は、その歴史が古く、一般には紀元前 7000 年頃から始まったと言われている [1]。金属製錬の歴史も古く、日本では古墳時代に伝わったとされるたたら製鉄 [2]、16 世紀に始まった粗銅から銀や不純物を分離する南蛮吹き [3] などが知られている。製錬には原料を熔融して製錬する乾式製錬法と金属成分を水溶液中に浸出した後、精製する湿式製錬法がある。湿式製錬法は、浸出、沈澱、溶媒抽出、イオン交換、電解、膜分離など様々な操作を組み合わせて精製プロセスを構築することが可能であり、多種多様な原料に対応できる。また、精密分離が可能であるため、商業的に広く行われている銅製錬のように[4]、乾式製錬法で得られた粗銅（純度 99%）を電解精製して電気銅（純度 99.99%）にするなど、高純度化のために用いることができる。

最近では発展途上国の急速な経済発展に伴い、金属資源の需要が増加している。これに合わせて鉱山開発が進められているが、鉱石の低品位化が進み [5,6]、経済的に有利な条件で精製できる鉱石の入手が困難な状況になっている。このような背景があり、都市鉱山を活用した金属リサイクルの重要性が高まっているが、リサイクル原料は組成・形態が多種多用であり、これまでに鉱石処理法として構築したプロセスでは対応できないことがある。このため、リサイクルのための新たなプロセス開発が望まれている。

本研究は、様々な操作を組み合わせることで、多種多用な原料にも対応できる、湿式製錬法に着目し、使用済みになった車載用二次電池および CIGS (Copper-Indium-Gallium-Selenium) 太陽電池のターゲット材料から溶媒抽出法、電解法および沈澱法を用いてレアメタルであるニッケル、コバルト、希土類金属およびガリウムを効率的に回収するプロセスを構築することを目指すものである。

本章では、希少金属と本研究で用いる湿式製錬技術について紹介し、金属リサイクルシステムの課題について述べる。

1-2. 希少金属

レア金属の定義は国際的に一意的に定まったものではないが、一般に鉄、銅、鉛、亜鉛、アルミニウムなどのベース金属に対して流通量の少ないマイナーな金属をレア金属（希少金属）とすることがある [7]。1954年に刊行した“Rare metals Hand book”（米国ラインホルド社刊）では次のうちどれかに該当するものを「レア金属」としている [8]。

- ① 地球上での天然の存在量が極めてまれである場合
- ② 地球上での存在量が多いが、その金属を抽出するに足りるだけの濃縮した経済性のある品位の鉱石が少ない場合
- ③ 地球上での存在量が多いが、化学的・物理的に純粋な金属として抽出することが極めて困難な場合
- ④ 抽出された金属を利用するだけの用途がなく、特性も明らかではないため、未開発であった場合

工業が発展した現在では、様々な製品にレア金属が用いられるようになり、我々の生活を支える重要な金属として認識されている。日本では31鉱種、47元素（希土類金属17元素を1鉱種とする）をレア金属と定めている [9,10]。Figure 1-1 にレア金属と定めている31鉱種を [9]、Table 1-1 にレア金属の主な用途を示す [11]。

一般にレア金属は地殻存在度が低く（最大のチタンで0.44%）、世界規模で見た場合、偏在する傾向があるため、供給国で自然・社会災害や政情不安などの不足の事態が起こった場合、供給遅延・途絶により国内の関連産業に大きな経済的悪影響を及ぼす供給リスクが高い金属である [12]。日本では31鉱種のレア金属のうち、特に重要とされる7鉱種（ニッケル、クロム、タンゲステン、コバルト、モリブデン、マンガン、バナジウム）を国家備蓄の対象としている [13]。

第1章

周期\族	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8										1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0
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	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
7	Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og							

Figure 1-1. 我が国で定めたレアメタル31 鉱種(ハッチング部) [9]

Table 1-1. レアメタルの主な用途 [11]

分野	用途	使用レアメタル
電子材料	半導体	Ge, Ga
	磁性材料	Nd, Dy, Sm, Co
	各種電子材料	In, Ta, Li, Ba, Sr
合金	工具用特殊合金	W, Co, Ta
	鉄鋼添加用	V, Cr, Mo, Nb
航空・宇宙材料	航空機材料	Ti, Ni, Re, Pd, Sc
自動車	合金添加元素	Mo, V, Nb, Ti
	磁石材料	Nd, Dy, Sm, Co
	触媒	Pt, Pd
エネルギー関連	太陽光発電	Te, In, Ga
	電池材料	Li, Co, Ni, Pt, REE
	電極・送電材料	Nb, Bi
原子力関連	原子炉用材料	Zr, Hf
医療・生体用	生体材料	Ti, Nb, Ta

第1章

近年、地球温暖化抑制のために二酸化炭素排出量の削減が世界的に進められている。これに伴い、太陽光発電に用いるソーラーパネルやハイブリッド自動車・電気自動車に用いる駆動用二次電池の生産量が増加しており、エネルギー分野でのレアメタル需要が増加している。特に自動車業界ではガソリン車やディーゼル車などのICE (Internal Combustion Engine) からHV (Hybrid Vehicle) やEV (Electric Vehicle) への転換が進められている。欧米各国、中国などの諸外国では、2040年までの間にICEの販売を禁止する方向で動いており、日本もこの動きに追随すると予測される。このような状況があるため、将来的にレアメタルの需要が低下することは無く、さらに増加していくと考えられる。前述した通り、日本は重要な7鉱種について国家備蓄を行っているが、これは突発の供給障害が起きたときの備えであり、長期的な需要増加に対応するものではない。

長期的にレアメタルの安定供給を持続するには鉱源の確保が必要であるが、日本は鉱石のほとんどを海外から輸入している。このため、二次資源である都市鉱山に頼らざるを得ない状況にあり、リサイクルの重要性は今後さらに高まると予測される。しかし、リサイクルの原料になる使用済みの工業製品は組成・形態が様々であるため、原料に適したレアメタルの回収プロセスの確立が必要になる。

1-3. 湿式製錬技術

金属の分離法は、鉱石等の原料を熔融して製錬する乾式製錬法と金属成分を水溶液中に浸出した後、精製する湿式製錬法とに大別できる。現代の工業製品に用いられる金属または化合物は高純度であることが求められるが、一般に高純度品に精製するには湿式製錬法が適している。湿式製錬法で用いられる個々の分離技術は水溶液の化学を利用するものであり、多くの技術が確立している。湿式製錬法で用いる分離技術は多岐にわたるが、本節では、本研究でレア金属の分離に用いた浸出、沈澱、溶媒抽出、電解について述べる。

1-3-1. 浸出

浸出（Leaching）とは、溶液と固体との反応による分離操作であり、湿式製錬プロセスで最初に行われる操作である。一次資源である鉱石（Ore）や精鉱（Concentrate）、二次資源である使用済み製品は通常固体である。湿式製錬法を適用する場合、まず、このような固体原料から金属成分を溶解するために浸出が行われる。

この操作では酸やアルカリなどの水溶液に固体原料を浸漬し、特定の成分を選択的にあるいは他の成分より優先的に溶かしだすことで、回収対象の金属を分離する。本項では浸出反応の分類と浸出挙動に影響を与えるパラメータについて述べる。

（1）浸出反応の分類

浸出は水溶液の種類、浸出時に進行する反応または操業条件によって分類される[14]。水溶液の種類による場合、①～③のように分けることができる。②は用いる酸によって、硫酸浸出、塩酸浸出、硝酸浸出などがある。③は水酸化ナトリウムを用いる苛性浸出やアンモニアを用いるアンモニア浸出がある。この分類では反応を制御するためのパラメータはpHである。アンモニア浸出はアンモニア錯体を形成して浸出するため、錯イオン浸出と呼ばれることがある。錯イオン浸出には、アンモニアの他、Cl⁻、CN⁻を錯体形成に利用することがある。

第 1 章

- ① 水浸出 (Water Leaching)
- ② 酸浸出 (Acid Leaching)
- ③ アルカリ浸出 (Alkali Leaching)

浸出時に進行する反応に着目した場合は④、⑤のように分けることができる。金属は水溶液中では価数によって溶解度が異なるため、酸化剤または還元剤を用いて、溶解性の高い価数にすることで浸出を促進することができる。酸化剤には空気、酸素、塩素、過酸化水素、硝酸などがあり、還元剤には低価数の金属イオン、亜硫酸塩などがある。

- ④ 酸化浸出 (Oxidative Leaching)
- ⑤ 還元浸出 (Reduction Leaching)

操業条件に着目すると、浸出時の圧力が常圧より高いか否かによって、⑥、⑦のように分けることができる。浸出反応は一般に温度が高い方が速度は速いが、常圧では沸点以上の温度で反応させることはできない。沸点では求められる反応速度が得られない場合、沸点を超えた温度で反応させるために、オートクレーブのような加圧容器を使用して浸出することがある。

- ⑥ 常圧浸出 (Ambient Pressure Leaching)
- ⑦ 高圧 (加圧) 浸出 (High Pressure Leaching)

(2) 浸出反応の進行

浸出反応の進行については平衡論と速度論の観点から議論する必要がある。反応終点を推定するには平衡論に基づいた電位-pH 図が用いられる。電位-pH 図は横軸に pH、縦軸に酸化還元電位 (ORP : Oxidation-reduction Potential) を示したグラフであり、浸出反応が成立するための pH、ORP 条件はこのグラフにより選定することができる。Figure 1-2 にニッケルの電位-pH 図 [15] を示す。Ni²⁺の領域がニッケルを浸出する条件である。同じ pH でも ORP が異なると、浸出できなくなる場合があるため、浸出において pH と ORP は重要なパラメータである。

第1章

一方で、pH と ORP を浸出可能な条件に選定しても、その他の条件によっては浸出率が異なるため、効率を議論するときは速度論的な観点でパラメータを考える必要がある。浸出率に影響を与えるパラメータには時間、温度、溶液と固体との混合比（パルプ濃度またはスラリー濃度）、攪拌速度（攪拌回転数）、原料の粒径または比表面積といったパラメータが重要である。一般に、時間は長く、温度は高く、溶液と固体の混合比は低く、攪拌速度は速く、原料の粒径は小さく、比表面積は大きい方が浸出率は増加する。

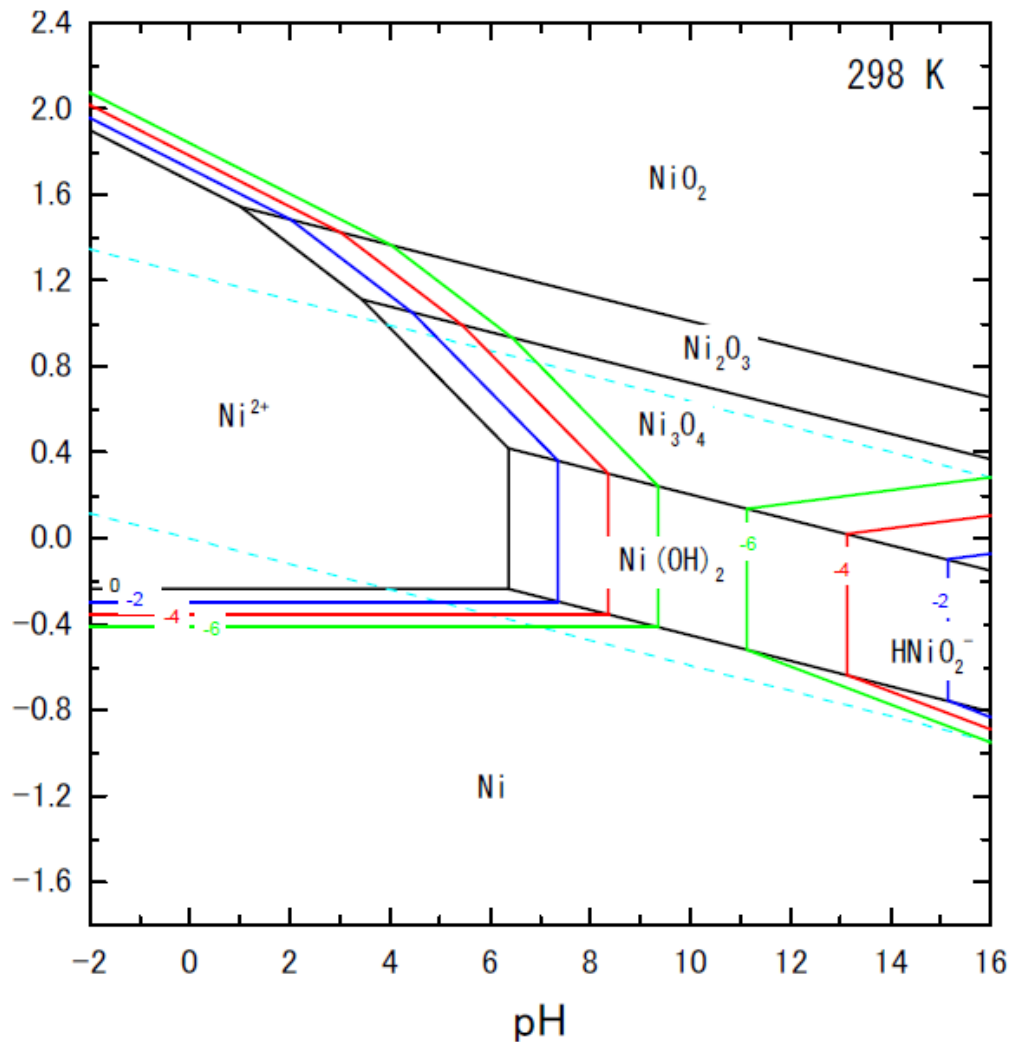


Figure 1-2. ニッケルの電位-pH 図 [15]

第 1 章

1-3-2. 沈澱

鉍石や二次原料を浸出して金属水溶液を得る場合、条件によっては回収対象の金属を選択的に浸出することができる場合があるが、一般に多くの金属が同時に浸出するため、回収対象の金属以外の不純物を除去する必要がある。沈澱 (Precipitation) は水溶液中の金属を溶解度の低い水酸化物や難溶性塩に転換して液中から沈澱除去する方法であり、古くから行われてきた分離法である。精密分離といった点では溶媒抽出法やイオン交換法に劣るが、沈澱分離は特殊な装置や試薬を必要としないため、簡便に用いることができ、現在でも多くの金属製錬現場で採用されている。本項では、沈澱反応の原理、共通イオン効果、共沈について述べる。

(1) 沈澱反応の原理

水溶液中に存在するカチオン A とアニオン B の反応式 (1) を考える。A_nB_m は A と B が反応して生成する塩 (沈澱物) である。[A] は A、[B] は B のモル濃度とすると、飽和溶液中における [A]ⁿ と [B]^m の積は一定になる。積を溶解度積と呼ぶ。溶解度積とモル濃度の関係を (2) 式に示す。K_{sp} は溶解度積と呼ばれ、塩 A_nB_m に特有の定数である。K_{sp} < [A]ⁿ[B]^m のとき、K_{sp} = [A]ⁿ[B]^m になるまで沈澱反応が進む。K_{sp} > [A]ⁿ[B]^m の状態では沈澱は起こらない。逆に塩 A_nB_m を溶解しようとした場合、水溶液中の金属濃度が K_{sp} > [A]ⁿ[B]^m であれば、溶解反応が進み、K_{sp} = [A]ⁿ[B]^m に到達したときに溶解反応は停止する。このように、沈澱反応・溶解反応の進行可否は液中のカチオン (金属イオン) とその相方になるアニオンの濃度と溶解度積で決まる。



$$K_{sp} = [A]^n[B]^m \quad (2)$$

(2) 共通イオン効果

化合物 A_nB_m を含む水溶液に A^{m+} を添加すると、K_{sp} が一定のため、水溶液の Bⁿ⁻ が減少し、元の化合物に由来する A^{m+} と共に化合物 A_nB_m が析出して沈澱する。同様に Bⁿ⁻ を添加しても A^{m+} が減少し、A_nB_m が析出して沈澱する。この原理を利用して溶解度を下げることができる。この反応において、A^{m+}、Bⁿ⁻ を A_nB_m に対する共通イオンと呼び、塩の溶解度が低下する減少を共通イオン効果と言う。この逆に共通イオンを減少

第 1 章

させることで化合物を溶解することができる。例えば、硫酸ニッケル水溶液に硫酸水溶液を添加すると、 SO_4^{2-} が増加するが $K_{\text{sp}} = [\text{Ni}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ は一定であるため、 Ni^{2+} の溶解度が減少し、硫酸ニッケルが沈殿する。これと逆に水酸化ニッケル沈殿を含むスラリーに硫酸水溶液を添加すると、 OH^- が減少するが、 $K_{\text{sp}} = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ は一定であるため、 Ni^{2+} の溶解度が増加し、水酸化ニッケルが溶解する。

湿式製錬では酸に様々な金属を溶解して精製するため、塩の溶解度を知ることは重要である。フリー酸や共通イオンを持つ他の塩が存在している系では、塩の溶解度は水への溶解度より低くなるため、共通イオン効果の概念は重要である。共通イオン濃度を変えたときの溶解度については、文献 [16,17] に様々な実験データが収録されている。

(3) 共沈

共沈とは、単独では沈殿しないはずの物質が、化学的性質が似た物質の沈殿に伴って、沈殿する現象である。共沈を引き起こす沈殿物を担体と呼ぶ。例えば、塩化バリウム水溶液に硫酸カリウム水溶液を添加すると、溶解度が非常に低い硫酸バリウムが沈殿する。硫酸カリウムは溶解度が高いため、沈殿しないと推定されるが、生成した硫酸バリウムが担体となり、共沈する。共沈は古くから分析化学の分野で、微量の金属イオンの濃縮分離に利用されている。共沈現象は微量成分が担体となる主沈殿の結晶格子に組み込まれて固溶体を作ることによって沈殿中に取り込まれる「固溶体生成」(置換固溶)と沈殿生成過程で、沈殿表面に吸着した微量成分が急速な沈殿成長のため、沈殿中に捕捉されて結晶中に取り込まれる「吸蔵」によるとされている [18]。

1-3-3. 溶媒抽出

溶媒抽出 (Solvent Extraction) あるいは液液抽出 (Liquid-Liquid Extraction) は一つの溶質が二つの液相間に分配 (Distribute) する現象を利用した物質分離のための操作である [19]。湿式製錬では、金属イオンを溶解している水溶液と水に溶けない有機溶媒とを混合し、特定の金属イオンを有機溶媒に移行させて分離回収する方法としている。工業的に用いる場合、有機溶媒に抽出した金属はそのままでは利用できないため、水相に戻す逆抽出 (Back Extraction または Stripping) が行われる。本項では溶媒

第 1 章

抽出の原理、工業的に使用されている抽出剤の種類および向流多段抽出について述べる。

(1) 溶媒抽出の原理

金属イオンは水溶液中ではアクア錯体で存在するため、親水性が強く、有機溶媒には分配しにくい。溶媒抽出では、疎水基を持つ抽出剤と抽出錯体を形成することで有機溶媒に分配しやすくする。概念図を Figure 1-3 に示す。配位のメカニズムは抽出剤によって異なるため、後述する。逆抽出時は pH などの水相の条件が変わることにより、金属イオンに配位していた有機溶媒が水分子と置換し、親水性に戻ることで水相に分配する。平衡後における有機相中金属濃度、水相中金属濃度を C_{org} 、 C_{aq} とし、有機相の体積、水相の体積をそれぞれ V_{org} 、 V_{aq} とすると分配比 D と抽出率 E は (3)、(4) 式で表すことができる。同じ条件で 2 種類の金属を抽出したとき、 D はそれぞれの金属イオンと抽出剤との親和性の違いで値が異なる。金属 A と金属 B の分配比をそれぞれ D_A 、 D_B とすると、比をとることで金属の分離性を示すことができる。金属 B に対する金属 A の分離性は (5) 式で表すことができる。 $\beta > 1$ のとき金属 A は金属 B より選択性が高い。

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (3)$$

$$E = \frac{C_{org}V_{org}}{(C_{org}V_{org} + C_{aq}V_{aq})} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad (5)$$

第 1 章

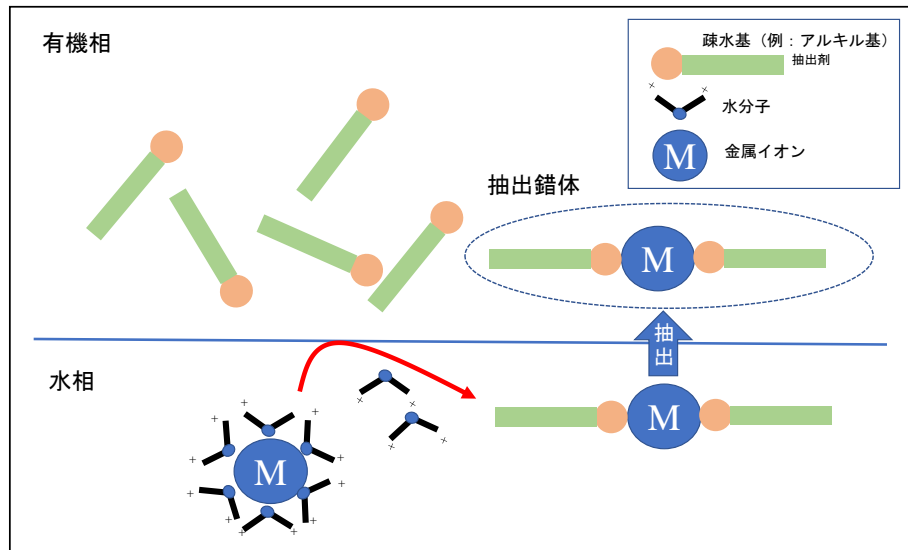


Figure 1-3. 金属抽出の概念図

(2) 抽出剤の種類

① 酸性抽出剤

酸性抽出剤は、抽出剤が持つ水素原子と金属イオンがイオン交換することで金属を抽出する。抽出反応を (6) 式に示す。陽イオン交換反応であるため、陽イオンのみ選択的に抽出する。水相中の pH を上昇させることで、金属を抽出し、低下させることで逆抽出が可能となる。抽出反応により H^+ が水相中へ放出されるため、水相の pH が低下する。高濃度の金属を含む水溶液から金属を抽出する場合、放出される H^+ が多く、pH 低下により抽出反応が停止するため、抽出を維持するには酸の中和が必要になる。酸性抽出剤には D2EHPA (di- (2-ethylhexyl) phosphoric acid)、PC88A (Mono-2-ethylhexyl (2-Ethylhexyl) phosphonate)、Cyanex272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid) などのリン酸系抽出剤、VA10 (Versatic Acid) やナフテン酸 (Naphthenic acid) などのカルボン酸系抽出剤がある。これらの抽出剤の分子構造を Figure 1-4 に示す。



第1章

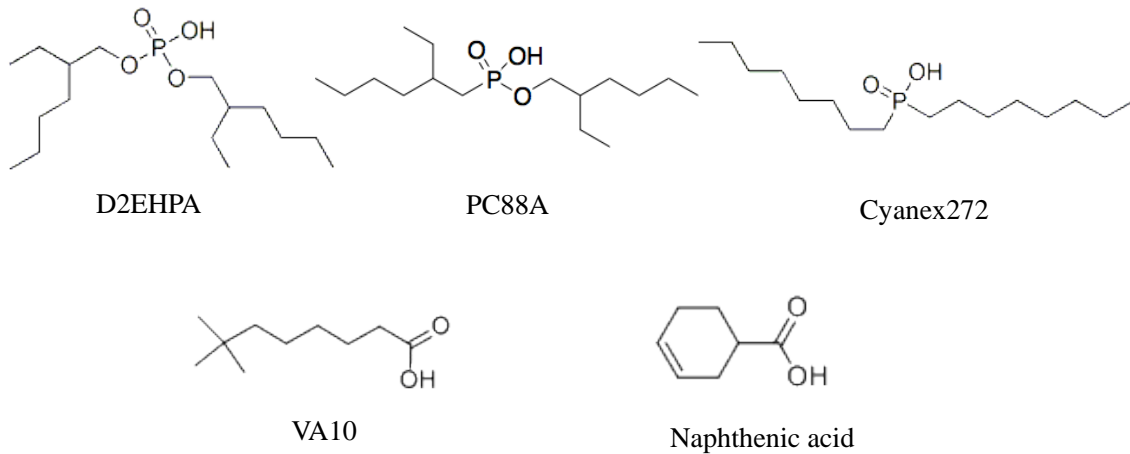
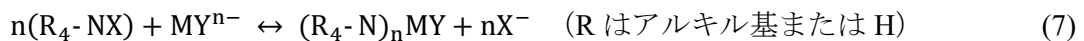


Figure 1-4. 酸性抽出剤の分子構造

② 塩基性抽出剤

塩基性抽出剤は、アミン塩の陰イオンと金属の錯陰イオンがイオン交換することで、金属を抽出する。抽出反応を (7) 式に示す。陰イオン交換反応であるため、金属オキソ酸やクロロ錯体など陰イオンを形成できる金属のみを選択的に抽出する。

(例： CoCl_4^{2-})。水相中のアニオン濃度を上昇させることで金属を抽出し、低下させることで逆抽出する。4級アンモニウム塩の場合はそのまま抽出に用いることができるが、1～3級アミンは酸と接触させるなどして、事前にアニオンを付加する必要がある。塩基性抽出剤には Premine JM-T (1級アミン: 16,16-dimethylheptadecan-1-amine)、Amberlite LA-2 (2級アミン: 構造非開示)、TNOA (3級アミン: Tri-n-octylamine)、TOMAC (4級アンモニウム塩: Methyl trioctyl ammonium chloride) がある。これらの抽出剤の分子構造を Figure 1-5 に示す。



第 1 章

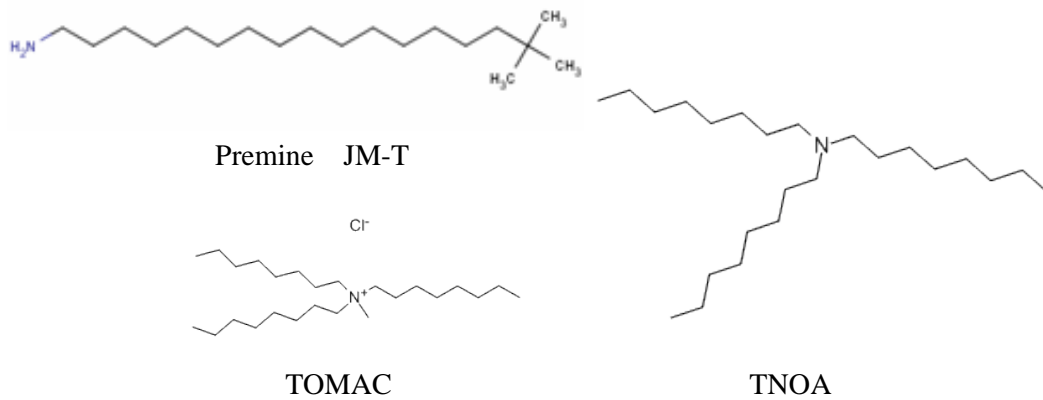


Figure 1-5. 塩基性抽出剤の分子構造

③ キレート抽出剤

酸性抽出剤または塩基性抽出剤と類似の抽出反応であるが、キレート形成（主な化学結合の他に、窒素、硫黄、酸素などの孤立電子対が金属イオンに配位し、両結合が金属イオンを挟み込む）を伴う。分離対象元素が抽出剤の配位子となる元素に対して選択性がある場合、高い選択性が得られる。例えば窒素は銅に、硫黄は銀に、リンは希土類金属・アルカリ土類金属と親和性が高い。キレート抽出剤は特定の金属に高い選択性を持つが、その反面、逆抽出が困難な場合がある。キレート抽出剤の例としてオキシム系抽出剤である LIX84I と Cu のキレート形成を Figure 1-6 に示す [20]。

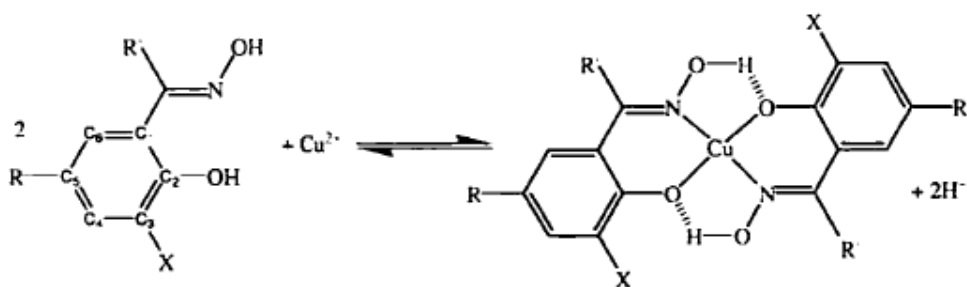


Figure 1-6. LIX84I と Cu のキレート形成 [20]

第1章

④ 中性抽出剤

中性抽出剤は溶媒と親和力がある金属化合物（イオンではない）を溶媒和で抽出する。水相中の塩濃度または酸濃度を高くすることで抽出し、低くすることで逆抽出する。反応式を (8) 式に示す。中性抽出剤はカチオンとともにアニオンも抽出するため、逆抽出時にアニオンが逆抽出液中に混入する。抽出と逆抽出でアニオンが異なる浴（例えば、硫酸系、塩化物系、硝酸系など）の場合は逆抽出液の汚染などを引き起こすことがあるため、注意が必要である。中性抽出剤には TBP (Tributyl phosphate)、TOPO (Tri-*n*-octylphosphine Oxide)、Dibutyl carbitol (Diethylene Glycol Dibutyl Ether)、MIBK (4-Methyl-2-pentanone)、DIBK (2,6-Dimethyl-4-heptanone) などがある。中性抽出剤の分子構造を Figure 1-7 に示す。これらの抽出剤は二重結合をもつ酸素原子が配位に関与する。

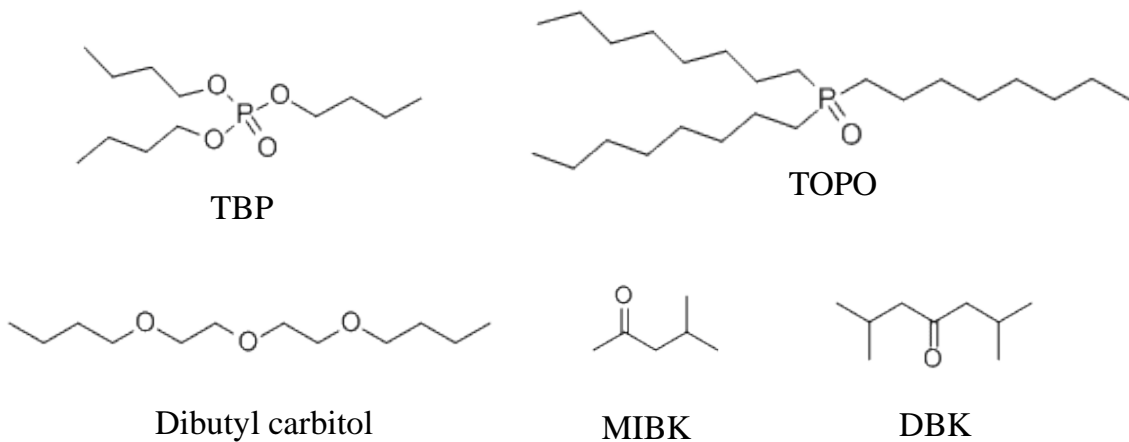
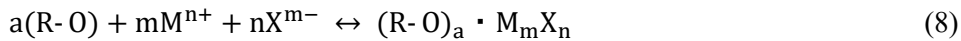


Figure 1-7. 中性抽出剤の分子構造

(3) 向流多段抽出

溶媒抽出を湿式製錬で用いる場合、1 段の抽出では求められる分離能力が得られないことがある。このような場合、工業的には向流多段抽出を行うことが多い。向流多段抽出とは、Figure 1-8 のように、複数の抽出器を用い、有機相と水相を向流に接触させ、

第1章

水相中の金属の回収率を上げる方法である。この方法では有機相は1段目からn段目の方向に流し、水相はn段目から1段目の方向に流すことで、有機相と水相を向流接触させ、段階的に水相中の金属を有機相に分配させる。

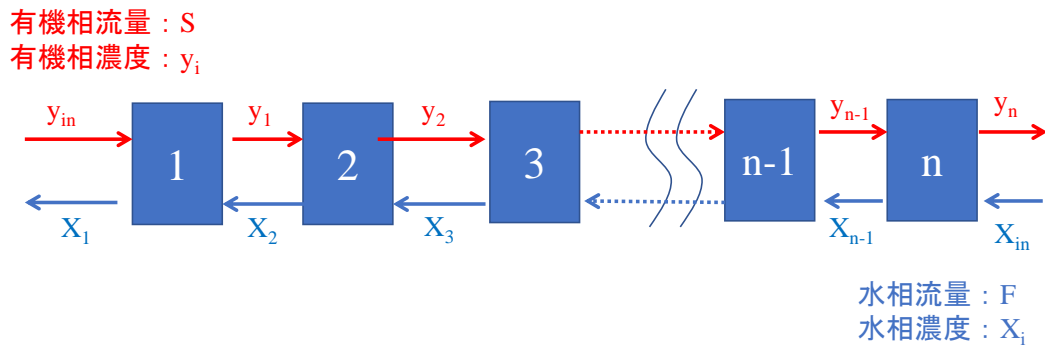


Figure 1-8. 多段抽出の概念図

水相中の金属を抽出することで、求められる濃度まで下げるのに必要な段数を算出するには、McCabe-Thiele の階段作図が用いられる。この方法ではバッチ混合実験から求めた抽出等温線（抽出平衡後の有機相濃度と水相濃度のプロットから得られる曲線）と水相と有機相の流量比を傾きに持つ直線（操作線）から段数を求める。McCabe-Thiele の階段作図の例を Figure 1-9 [21] に示す。操作線から x 軸と並行な直線を引き、抽出等温線と交差した点までの濃度変化が抽出1段の濃度変化を示す。Figure 1-9 では3段の抽出で X_{in} から X_1 まで水相中の濃度が下がることがわかる。

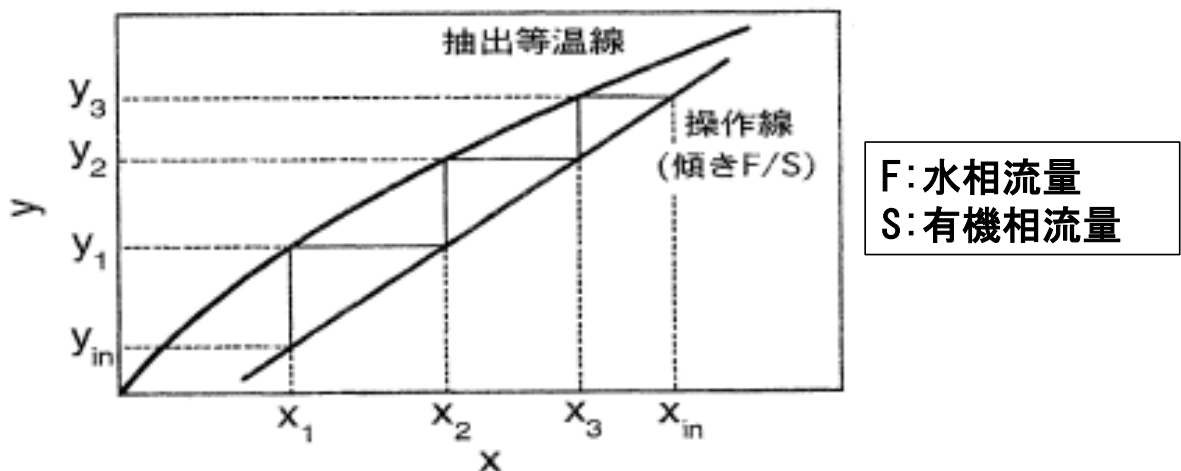


Figure 1-9. McCabe-Thiele の階段作図 [21]

第 1 章

工業的に多段抽出を行う場合、ミキサセトラなどの抽出装置が用いられる。ミキサセトラの構造を Figure 1-10 に示す。ミキサセトラはミキサ部とセトラ部から構成される。ミキサ部で有機相と水相を攪拌混合し、抽出操作を行う。攪拌混合後、エマルジョンになった有機相・水相はセトラ部に送液され、相分離が行われる。相分離後、有機相と水相は、それぞれ次の段のミキサセトラに移る。有機相と水相は向流になるため、液の流れは Figure 1-11 によるようになる。M と記載がある箇所がミキサ部である。有機相と水相が並流している箇所がセトラ部である。

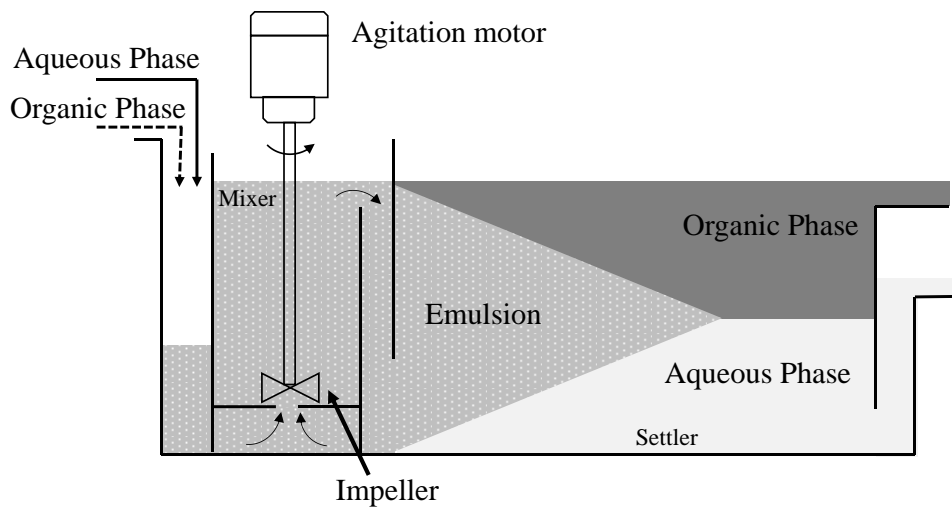


Figure 1-10. ミキサセトラの構造

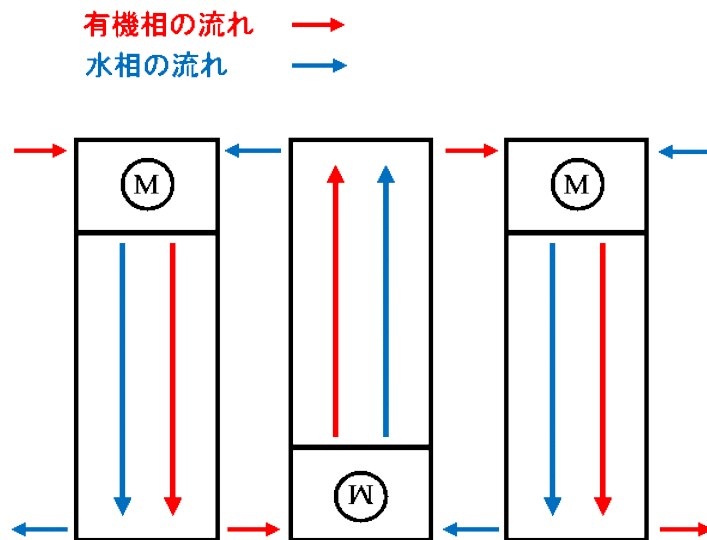
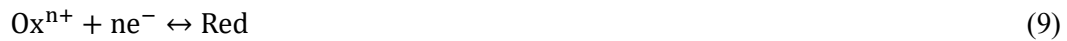


Figure 1-11. ミキサセトラを用いた向流多段抽出

1-3-4. 電解

電解（電気分解）とは、電解質を含む溶液に電位を印加することにより、陰極（Cathode）で還元反応、陽極（Anode）で酸化反応を起こして電解質を分解する方法である。酸化還元反応を (9) 式に示す。Ox は価数 n の酸化体、Red は還元体である。湿式製錬では金属イオンを含む水溶液に電位をかけ、陰極で金属を還元析出させる方法を意味する。この場合、陰極表面では (9) 式の反応は右に進み、金属イオン (Ox) が還元され、メタル (Red) が析出する。これと対になって陽極表面では (9) 式は左に進み OH⁻や Cl⁻といったアニオン (Red) が酸化され、酸素ガスや塩素ガス (Ox) が発生する。電解の概念図を Figure 1-12 に示す。(9) 式で示す電子授受が平衡状態にあるとき、電極の電位は (10) 式で示す Nernst の式で表すことができる。E₀ は標準電極電位、 z は移動電子数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 a_{Ox} 、 a_{Red} は酸化体、還元体の活量である。



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (10)$$

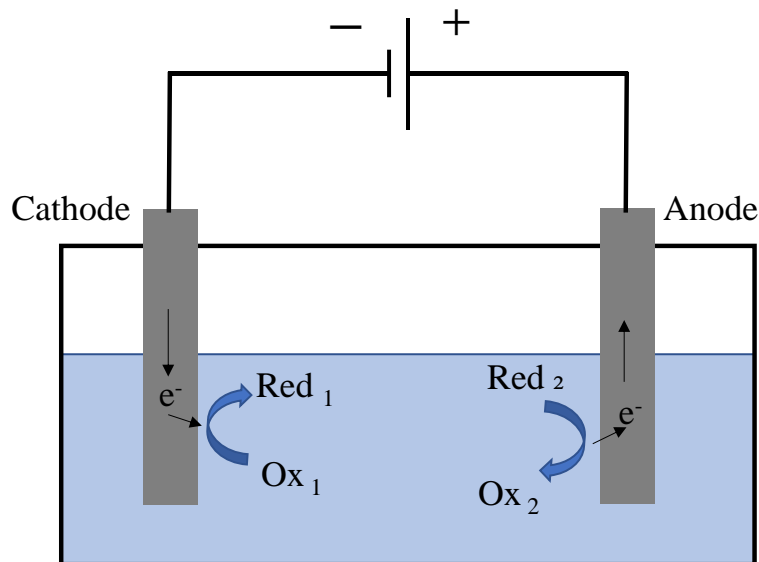


Figure 1-12. 電解の概念図

第 1 章

標準電極電位は酸化還元のしやすさを表す指標である。標準電極電位が正の方向に大であるほど貴な金属であり、還元析出しやすく、酸化溶解しにくい。逆に標準電極電位が負の方向に大であるほど卑な金属であり、還元析出しにくく、酸化溶解しやすい。主な金属の標準電極電位（析出電位）を Table 1-2 [14] に示す。電解では標準電極電位の違いで金属を精製できる。アノードに粗金属を用いて、粗金属を精製する方法を電解精製（Electrorefining）、アノードに不溶性アノードを用い、水溶液中の金属イオンを析出させる方法を電解採取（Electrowinning）と呼ぶ。

Table 1-2. 主な金属の標準電極電位 [14]

金属イオン	標準電極電位 (V)	金属イオン	標準電極電位 (V)	金属イオン	標準電極電位 (V)
Li ⁺	-2.9578	Er ³⁺	-2.30	Fe ²⁺	-0.4402
Rb ⁺	-2.9242	Tm ³⁺	-2.28	Cd ²⁺	-0.4025
Cs ⁺	-2.923	Yb ³⁺	-2.27	Re ⁺	-0.4
K ⁺	-2.9224	Lu ³⁺	-2.25	In ³⁺	-0.3455
Ra ²⁺	-2.92	Sc ³⁺	-2.08	Tl ⁺	-0.3360
Ba ²⁺	-2.912	Pu ³⁺	-2.03	Co ²⁺	-0.277
Sr ²⁺	-2.886	Th ⁴⁺	-1.90	Ni ²⁺	-0.232
Ca ²⁺	-2.868	Np ³⁺	-1.86	Mo ³⁺	-0.2
Na ⁺	-2.7125	Be ²⁺	-1.85	Sn ²⁺	-0.136
La ³⁺	-2.52	U ³⁺	-1.80	Pb ²⁺	-0.1251
Ce ³⁺	-2.48	Hf ⁴⁺	-1.70	H ⁺	0
Pr ³⁺	-2.47	Al ³⁺	-1.66	Ge ²⁺	0.231
Nd ³⁺	-2.44	Ti ²⁺	-1.63	Cu ²⁺	0.337
Pm ³⁺	-2.42	Zr ⁴⁺	-1.53	Cu ⁺	0.521
Sm ³⁺	-2.41	Mn ²⁺	-1.182	Rh ⁺	0.6
Eu ³⁺	-2.41	V ²⁺	-1.18	Hg ²⁺	0.7925
Gd ³⁺	-2.40	Nb ³⁺	-1.1	Ag ⁺	0.7994
Tb ³⁺	-2.39	Se ²⁺	-0.92	Os ²⁺	0.85
Am ³⁺	-2.38	Ti ⁴⁺	-0.88	Pd ²⁺	0.987
Y ³⁺	-2.37	Zn ²⁺	-0.7628	Te ²⁺	1.14
Mg ²⁺	-2.358	Cr ³⁺	-0.74	Au ³⁺	1.5
Dy ³⁺	-2.35	Ga ³⁺	-0.560		
Ho ³⁺	-2.32	Cr ²⁺	-0.557		

第 1 章

水溶液を用いた電解では水素より卑な金属は析出しないことが標準電極電位から推定されるが、標準電極電位は平衡論に基づいており、反応速度の大小は考慮されていない。一般に水素イオンから水素ガスになるときの電極表面での電子の授受は遅いため、(11) 式で示すよう、Nernst の式で示す電位よりずれた電位で水素ガスが発生する。

$$E = E^H + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} - \pi^H \quad (11)$$

π^H を水素過電圧と呼ぶ。水素過電圧は電極の材質により異なる値になるが、一般に融点の低い金属で大きくなる傾向がある。水素より卑な電位を持つニッケル、コバルト、亜鉛が水溶液系で電解採取できるのは水素過電圧を利用しているためである。ガリウムは水溶液の pH が高くなると、水素過電圧が上昇することが知られており [22]、通常、アルカリ性の水溶液で電解採取する。

1-4. 金属リサイクルシステムの課題

工業生産国である我が国は廃棄物になった使用済みの製品が多く蓄積されている。これらの使用済み製品は鉱石と比較して高い濃度で有価金属を含むことが多い [23-26]。南條はこれらの使用済み工業製品を資源とみなし、蓄積された場所を「都市鉱山」と名付け、Figure 1-13 に示すリサイクルシステムを提唱した [27]。

国土が狭く、廃棄物処分場の拡張をしにくい日本にとっては、重要な概念であるが、金属リサイクルを行うための製錬プラントを操業する場合、コストに見合った処理量を確保できるかが問題になる。特にレアメタルの場合は、工業製品に必須な金属であるが、使用量が少ない場合が多い。これは、製品自体は多く生産されているが、含まれるレアメタルの品位が低い場合と、高品位ではあるが、出回っている製品の重量（個数ではない）が少ない場合の2通りある。

前者の例は液晶パネル中のインジウムであり、大型パネル1億台を処理しても、回収できるインジウムは100t程度にしかならないため、処理対象にしにくい [28]。これは一次資源である鉱石でもあてはまる問題である。一般に品位が低いものは処理対象とはせず、廃棄する。処理の可否を決める品位はカットオフ品位と呼ばれる [29]。後者の例はパソコンや携帯電話に用いられる二次電池であり、レアメタルの品位は高く、個数も多く生産されているが、重量に換算すると、それほど多くない。この場合は既存の製錬プラントを活用して、鉱石にブレンドして処理するといった方法が取られる [30]。しかし、既存の製錬プラントは鉱石処理のための条件で操業するため、鉱石と組成の異なる二次原料の混合比率を高くすることはできない。現在、既存の製錬プラントで受け入れられている二次電池は、今後、ハイブリッド車や電気自動車の用途が急増すると予測されており、既存の製錬プラントだけでは対応できなくなることが予想される。

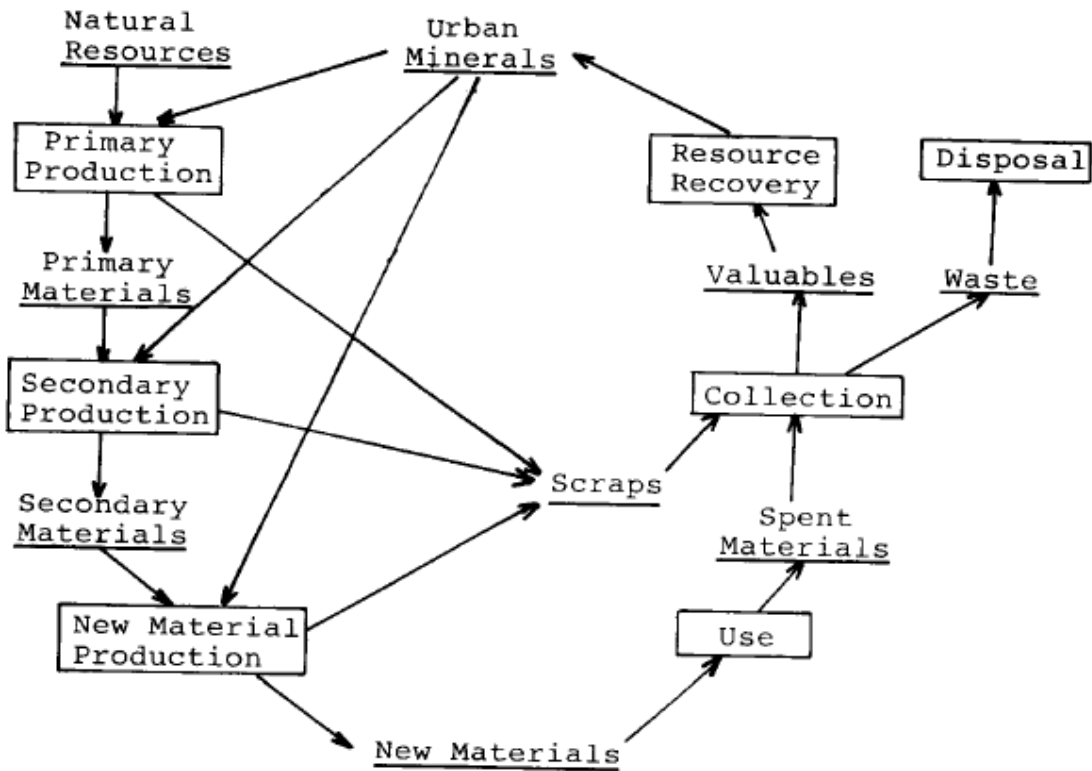


Figure 1-13. Resource chain on recycling [27]

このように、金属リサイクルはシステムとして未完成であり、課題が多い状況である。しかし、鉱石を採掘し、工業製品を製造し続ければ、確実に二次資源は社会に蓄積する。原田らは都市鉱山のポテンシャルを評価するために蓄積量を算定した。蓄積量は世界消費量の数年分に相当し、有数の資源国の埋蔵量に匹敵するとの結論に至ったが、現実のリサイクルでは一部のポテンシャルしか活用できておらず、さらなる努力が必要であると述べている [31]。このことから、二次原料に対応した新規のリサイクルプロセスを開発することがプロセス研究者の責務になっている。

1-5. 本研究の目的および本論文の構成

今後、工業製品の生産に伴い、使用済み製品の社会への蓄積はさらに進むと予測される。一方で、既存の製錬プラントの活用は限界にきている。特に最近では環境保全のための二酸化炭素排出量削減が世界的に強く求められており、ハイブリッド車や電気自動車の駆動用に用いられる二次電池や太陽電池に用いられるソーラーパネルの生産量が増加している。これらの製品が将来、使用済みになり、都市鉱山に溢れることは容易に推測できることから、本研究では精密分離が可能な湿式製錬法を用いて、使用済み製品から希少金属を回収するプロセスを検討した。本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章では、希少金属の概要、本研究で用いられる湿式製錬技術および金属リサイクルシステムの課題について述べた。

第 2 章では、使用済みのリチウムイオン電池（三元系）から溶媒抽出法でコバルトを回収する際に課題となる、マンガンが大過剰に存在する水溶液系に混合抽出系を適用し、コバルトの分離性向上を図るとともに、抽出挙動に与える影響の評価とそのメカニズムの推定を行った。

第 3 章ではニッケル水素電池（Ni-MH 電池）から希土類金属を硫酸複塩、ニッケルおよびコバルトを硫化物として回収するために硫酸浸出法、沈澱法および溶媒抽出法を用いた精製プロセスを検討し、浸出率、沈澱率および抽出・逆抽出率に影響を与えるファクターを評価した。

第 4 章では CIGS 太陽電池（CIGS : Copper-Indium-Gallium-Selenium）の製造工程で発生するターゲットスクラップから金属ガリウムを回収するために電解法と沈澱法で構成される精製プロセスを検討し、電解時の電流効率、沈澱時の不純物分離性に与えるファクターを評価した。

第 5 章は論文の総括とし、今後の展望について述べる。

1-6. 参考文献

- [1] 田口勇, 鉄と銅の歴史と化学, *化学と教育*, **40**, 10-13 (1992).
- [2] 清永欣吾, たたら製鉄とその金属学, *まてりあ*, **33**, 1453-1458 (1994).
- [3] 木村隆義, 次田泰裕, 南蛮吹きと現代の銅製錬, *まてりあ*, **33**, 1459-1463 (1994).
- [4] T. Kimura, H. Kurokawa, Copper smelting and Refining at Sumitomo Toyo smelter, *Shigen-to-Sozai*, **109**, 964-970 (1993).
- [5] I. Iwasaki, Resources Recycling and Environmental Issues, *Shigen-to-Sozai*, **113**, 884-888 (1997).
- [6] K. Harada, Current Trend of the Resource Supply and Risk, *J. MMIJ*, **131**, 581-587 (2015).
- [7] 野瀬勝弘, 岡部徹, レアメタルの現状と問題点, *表面技術*, **63**, 618-624 (2012).
- [8] 黒田和夫, 新金属の用途と資源問題, *浮選 (資源処理技術)*, **32**, 149-158 (1985).
- [9] 中村崇, レアメタルリサイクルの現状とこれから, *安全工学*, **52**, 173-178 (2013).
- [10] H. Itoh, Recent Trend of Rare Recycling, *J. MMIJ*, **129**, 97-106 (2013).
- [11] 岡部徹, レアメタルの環境・リサイクル技術の課題と展望, *まてりあ*, **56**, 157-160 (2017).
- [12] M. Yasui, S. Takemura, A. Shibayama, T. Miyazaki, T. Yoshida, T. Fujita, A Study of the Supply-Demand of Rare Metal Resources, *Shigen-to-Sozai*, **118**, 723-727 (2002).
- [13] 経済産業省 資源エネルギー庁, 2. 私たちの生活を守る「鉱物資源政策」.
https://www.enecho.meti.go.jp/category/resources_and_fuel/mineral_resource/situation/002/.
- [14] 佐藤修彰, 早稲田嘉夫 編, 「湿式プロセス 溶液・溶媒・廃水処理」、内田老鶴圃 (2018).
- [15] 社団法人 腐食防食協会 編, 「腐食・防食ハンドブック」CD-ROM版 (2005).
- [16] W. F. Linke, SOLUBILITIES OF INORGANIC AND METAL ORGANIC COMPOUNDS
Vol.1 Fourth Edition. American Chemical Society Washington, D.C. (1958).
- [17] W. F. Linke, SOLUBILITIES OF INORGANIC AND METAL ORGANIC COMPOUNDS
Vol.2 Fourth Edition. American Chemical Society Washington, D.C. (1965).
- [18] 重松恒信, 共沈殿分離, *JAPAN ANALYST*, **22**, 618-624 (1973).
- [19] 田中元治, 赤岩英雄, 「溶媒抽出化学」, 裳華房 (2000).

第 1 章

- [20] R. S. Forgan, D. K. Henderson, F. E. McAllister, P. A. Tasker, F. J. White, J. C. Campbell, R. M. Swart, COPPER EXTRACTANT STRENGTH: THE EFFECT OF SUBSTITUENTS IN THE 3-POSITION ON HYDROXYOXIME PERFORMANCE, *The John E. Deutzac Symposium on Copper Hydrometallurgy Volume IV (Book2)*, 47-60 (2007).
- [21] 田中幹也, 溶媒抽出, *資源と素材*, **113**, 940-944 (1997).
- [22] I. A. Bagotskaya. E. N. Potapova, ON HYDROGEN OVERVOLTAGE AT LIQUID Ga AND AT THE EUTECTIC In-Ga ALLOY IN ACID AND ALKALINE SOLUTIONS, *JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY*, **21**,163-171 (1974).
- [23] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **158**, 228-256 (2008).
- [24] Z. Sun, Y. Xiao, H. Agterhuis, J. Sietsma, Y. Yang, Recycling of metals from urban mines - a strategic evaluation, *J. Clean. Prod.*, **112**, 2977-2987 (2016).
- [25] M. Wang, Q. Tan, J. F. Chiang, J. Li, Recovery of rare and precious metals from urban mines - A review, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **11**, 1 (2017).
- [26] V. Rai, D. Liu, D. Xia, Y. Jayaraman, J. P. Gabriel, Electrochemical Approaches for the Recovery of Metals from Electronic Waste: A Critical Review, *Recycling*, **6**, 53 (2021).
- [27] 南條道夫, 都市鉱山開発-包括的資源観によるリサイクルシステムの位置づけ, *東北大學選鑛製錬研究所彙報*, **43**, 239-251 (1988).
- [28] 岡部徹, レアメタルのリサイクルと都市鉱山神話, *化学と教育*, **60**,468-471 (2012).
- [29] 渡辺幸雄, 高多明, 鉱山開発への電算機の利用 (Ⅲ) , *日本鉱業会誌*, **92**, 503-507 (1976).
- [30] 高野雅俊, 山下雄, リチウムイオン電池のリサイクル, *PETROTECH*, **44**, 47-52 (2021).
- [31] 原田幸明, 井島清, 島田正典, 片桐望, 都市鉱山蓄積ポテンシャルの推定, *日本金属学会誌*, **73**, 151-160 (2009).

第2章

混合抽出系を用いたコバルト 分離性の向上

2-1. 緒言

使用済みの三元系リチウムイオン電池からコバルトを湿式法製錬法で回収する場合、浸出液はコバルトに比して大過剰にマンガンを含む水溶液が想定される。そのような水溶液からコバルトを選択回収するために、溶媒抽出法の適用を検討した。本章では協同効果を用いた、混合抽出系によるコバルトとマンガンの抽出挙動の変化、コバルト分離性の向上およびそのメカニズムについて述べる。

2-1-1. リサイクルと溶媒抽出

コバルトは最近普及している二次電池であるリチウムイオン電池の正極材や航空機のジェットエンジン等に使用されるスーパーアロイ（高強度耐熱合金）等、産業で様々な用途として用いられている重要な金属である [1]。近年、自動車業界においては二酸化炭素の排出抑制のためにガソリンエンジン車からハイブリッド車や電気自動車への移行を進めており、リチウムイオン電池の使用量が増加傾向にある [2]。これらの電池は耐用年数が過ぎた後、廃棄物になるが、使用されているコバルトは希少な金属であり、日本ではほぼ全量を輸入に頼っていることから、これらの使用済み電池からリサイクルしてコバルトを回収することは資源セキュリティの観点から重要である。リチウムイオン電池の正極材はこれまでリチウム酸コバルトが主流であったが、高価なコバルトの使用量を減らすために現在では安価なマンガンを含む三元系（Ni-Co-Mn）、さらにマンガンを主体とするマンガン系が普及してきている。このため、使用済みのリチウムイオン電池からコバルトを回収する場合、不純物であるマンガンを除去する必要がある。

金属の分離精製法には高温で被処理物を熔融または焙焼して精製する乾式処理法と被処理物を鉱酸等に溶解して水溶液にした後、精製を行う湿式処理法がある。一般に、乾式法は反応速度が高く大規模操業に適し、湿式法は精密分離が可能であり小規模操業にも適するとされる [3]。さらに、湿式法は乾式法と比較して、排ガス処理といった公害防止のための対策が少なく済み、環境保全に有利といった利点がある [4]。特に溶媒抽出は高精度で回収対象の金属を選択分離できる手法であり、レアメタルのリサイクルに広く用いられている。このため、使用済み製品からのレアメタルのリサイクル方法として多くの研究がされてきた。対象の使用済み製品はリチウムイオ

第2章

ン電池 [5-11]、自動車の排ガス触媒 [12-15]、蛍光管 [16-18]、廃電子基板 [19]と多岐にわたる。

2-1-2. 協同効果を用いた金属分離性の向上

工業的に広く用いられている酸性抽出剤やキレート抽出剤は金属の抽出挙動が水溶液のpHに依存するなどの特徴がある。このため、類似のpH依存性を持つ金属は分離しにくいといった欠点がある。使用済みリチウムイオン電池からコバルトを回収する場合、高濃度のマンガンが存在する系からコバルトを選択的に抽出することになるため、コバルトの抽出挙動はマンガンと異なるpH依存性を持つ必要がある。単独の抽出剤で高い分離性を示せない場合でも、複数の抽出剤を混合すると抽出特性が変わる

「協同効果」が知られており、これを利用した分離性の改善についての研究がこれまでに成されてきた。Flettらはオキシム系抽出剤として知られているLIX63とナフテン酸を混合した系で銅とコバルトの抽出特性の変化を調査しており、ナフテン酸の添加によって抽出曲線が低pH側にシフトすることを示したが、銅とコバルトの分離性の向上は確認できなかった [20]。Prestonらはカルボン酸系抽出剤であるVA10とピリジンカルボン酸エステルの混合系を用いて、数種類の2価金属の抽出特性の変化を調査しており、VA10単独での抽出系よりピリジンカルボン酸エステルとの混合系の方が、分離性が高くなることを示した [21]。Prestonらはこの他、ピリジンカルボン酸と、有機リン酸、アルキルサリチル酸またはアリールスルホン酸との混合系を用いた系でニッケルの抽出特性の変化についても調査した [22-24]。Darvishiらはニッケルとコバルトの希薄溶液を用いて、Cyanex272またはCyanex302にD2EHPAを混合し、ニッケルとコバルトの分離性が高くなることを示した [25]。Chengらはニッケル酸化鉍浸出液の精製を目的にLIX63とVA10の混合抽出剤によるニッケル、コバルトおよびマンガンの抽出特性の変化を調査しており、混合抽出剤を用いた系ではマンガンからのニッケルおよびコバルトの分離性が高くなることを示した [26-32]。このように、複数の抽出剤を混合することによる分離性の向上を工業的に利用しようとする試みが多く報告されてきたが、抽出特性に変化を与える要因については述べられてこなかった。一般的に知られている協同効果のメカニズムは添加した抽出剤が金属イオンの周囲に配位する水分子と置換することによって親油性が増加し、分配比が向上するといったものであり、他の共存イオンの分配比も増加するため分離性は悪くなることが多いとされてきた。従

第2章

って分離性が改善したとされる例は、これとは別のメカニズムによって抽出特性が変化したと推察される。

2-1-3. 本研究の目的

本研究では、大過剰にマンガンを含む水溶液からコバルトを選択回収するために混合抽出系を用いたコバルトの分離性向上を検討した。混合抽出剤にはLIX63にカルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤を混合した二成分系を用いた。抽出実験によりコバルトとマンガンの抽出特性に与える影響を評価し、分離性向上のメカニズムを考察した。

2-2. LIX63 とカルボン酸系抽出剤の混合抽出系

2-2-1. 混合するカルボン酸系抽出剤の選定

抽出剤の抽出特性は同じ官能基でも接続している基の性質・形状によって変わることが知られている。カルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤に結合している、カルボキシル基またはアミノ基に接続している基の形状・性質を変えた場合の抽出特性の変化を解析することで、抽出特性に変化を与える要因を明らかにした。抽出剤と金属イオンが錯体を形成する際、官能基に接続する基が金属イオンと官能基の接近を妨げるような形状の原子団である場合は立体障害となり、錯体の形成を阻害する。原子団の中に電子吸引力を持つ原子（例：ハロゲン）がある場合は抽出剤の酸解離と金属イオンとの交換反応を促進して、錯体の形成を促進する。逆に電子供与性を持つ原子（例：アンモニア等の窒素化合物）がある場合は抽出剤の酸解離と金属イオンとの交換反応を阻害して、錯体の形成を阻害する。これらの影響を確認するために、LIX63 と組み合わせるカルボン酸系抽出剤には VA10、ナフテン酸、ラウリン酸、オレイン酸、2-ブロモオクタン酸または4-ヘプチル安息香酸の6種類を選定した。6種類のカルボン酸系抽出剤のカルボキシル基に接続する基はそれぞれ、分岐アルキル基（VA10）、直鎖アルキル基（ラウリン酸・オレイン酸）、ハロゲン化アルキル基（2-ブロモオクタン酸）、ベンジル基（4-ヘプチル安息香酸）またはシクロアルキル基（ナフテン酸）である。直鎖型アルキル基は飽和型（ラウリン酸）または不飽和型（オレイン酸）に分けられる。LIX63、6種類のカルボン酸系抽出剤の構造を Figure 2-1 に示す。

第 2 章

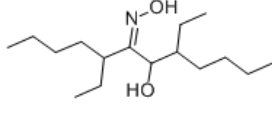
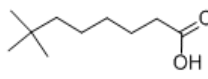
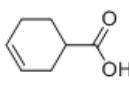
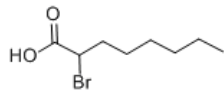
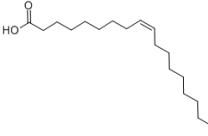
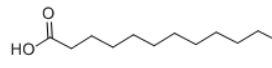
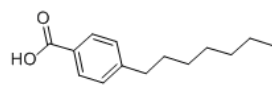
Extractant	Structure
LIX63	
Versatic acid 10	
Naphthenic acid	
2-bromo octanoic acid	
Oleic acid	
Lauric acid	
4-heptyl benzoic acid	

Figure 2-1. LIX63 とカルボン酸抽出剤の分子構造

2-2-2. 試薬および実験方法

(1) 試薬

LIX63 (5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime) (純度約 70%) は BASF 社からサンプルとして提供されたものをそのまま用いた。VA10 (2-methyl-2-ethyl heptanoic acid) (酸価 319mgKOH/g) は Momentive Specialty Chemicals 社から購入したものをそのまま用いた。いずれの抽出剤も追加の精製は行わずに実験に使用した。VA10 以外の 5 種類のカルボン酸系抽出剤は試薬を用いた。ナフテン酸 (純度不明)、オレイン酸 (純度 60%: 和光一級) およびラウリン酸 (純度 95%: 和光一級) は和光純薬工業株式会社製を 2-ブロモオクタン酸 (純度 97%) および 4-ヘプチル安息香酸 (純度 95%) は東京化成工業株式会社製を用いた。抽出剤を所定の濃度に調整するための希釈剤は JX 日鉱日石株式会社から販売しているナフテン系の溶剤であるテクリーンN20 を用いた。6 種類のカル

第 2 章

ボン酸のうち、4-ヘプチル安息香酸はテクリーン N20 に溶解しないため、試薬の 1-オクタノール（純度 97%：和光一級）を添加して溶解した。1-オクタノールは和光純薬工業株式会社製を用いた。使用する金属塩の水溶液は試薬の硫酸塩を硫酸水溶液に溶かして調製した。硫酸塩は硫酸コバルト (II)・七水和物（純度 99%：和光特級）および硫酸マンガン・五水和物（純度 99%：和光特級）を用いた。硫酸水溶液は 1 mol/L 硫酸（容量分析用）と超純水（Milli-Q 水）を用いて調製した。pH 調整剤は 1 mol/L 硫酸（容量分析用）と超純水（Milli-Q 水）を用いて調製した硫酸水溶液または 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液（容量分析用）と超純水（Milli-Q 水）を用いて調製した水酸化ナトリウム水溶液を用いた。金属塩の水溶液と pH 調整剤の調製に使用する試薬は全て和光純薬工業株式会社製を用いた。

(2) 実験方法

水相の金属濃度はコバルトが 1.7 mmol/L (0.1 g/L)、マンガンが 91 mmol/L (5.0 g/L) になるように調製した。有機相の濃度は単独抽出系の場合、抽出剤濃度が 1 mol/L になるように調製し、混合抽出系の場合は、LIX63 が 0.5 mol/L、カルボン酸系抽出剤濃度が 0.5 mol/l になるように調製した。但し、抽出剤濃度をパラメータとするスロープアナリシスを行うための有機相は、一方の抽出剤濃度を 0.5 mol/L に固定し、他方の抽出剤濃度を必要な濃度になるように調製し、水相はコバルトのみ 1.7 mmol/L を含有する液を調整して使用した。所定の濃度に調整した有機相（抽出剤と希釈剤の混合液）と水相（金属塩の水溶液）は相比 (O/A) = 1/1 で抽出操作を行った。水相または有機相の量は 20 ml であり、抽出操作は 50 mL の容量のピレックス製のビーカー内に入れた水相および有機相を攪拌子（長さ 30 mm、直径 8 mm）で 20 分程度、常温にて 650 rpm 程度で混合攪拌して行った。pH 調整は調製した水酸化ナトリウム水溶液または硫酸水溶液を添加して行った。抽出操作の終了後、分液漏斗を用いて、水相と有機相を相分離し、水相を分析サンプルとして回収した。回収した水相サンプルは No.2 濾紙でろ過することで、微量含まれる有機相をろ紙に吸着させて除去した。ろ過後の水相サンプルは ICP 発光分析器（Perkin Elmer OPTIMA 5300 DV）で測定して、金属濃度を求めた。

2-2-3. 結果と考察

(1) 抽出曲線のシフト

5 種類の混合抽出剤 (LIX63+VA10、LIX63+ナフテン酸、LIX63+ラウリン酸、LIX63+オレイン酸および LIX63+2-ブロモオクタン酸) を用いた混合抽出系および LIX63 単独抽出系のコバルトの抽出曲線を Figure 2-2 (a) に、マンガンの抽出曲線を Figure 2-2 (b) に示す。4-ヘプチル安息香酸の場合は希釈剤に溶解させるために 20vol%の割合で 1-オクタノールを添加しており、比較用の LIX63 単独抽出系についても 20vol%の 1-オクタノールを添加した。コバルトの抽出曲線を Figure 2-2 (c) に、マンガンの抽出曲線を Figure 2-2 (d) に示す。

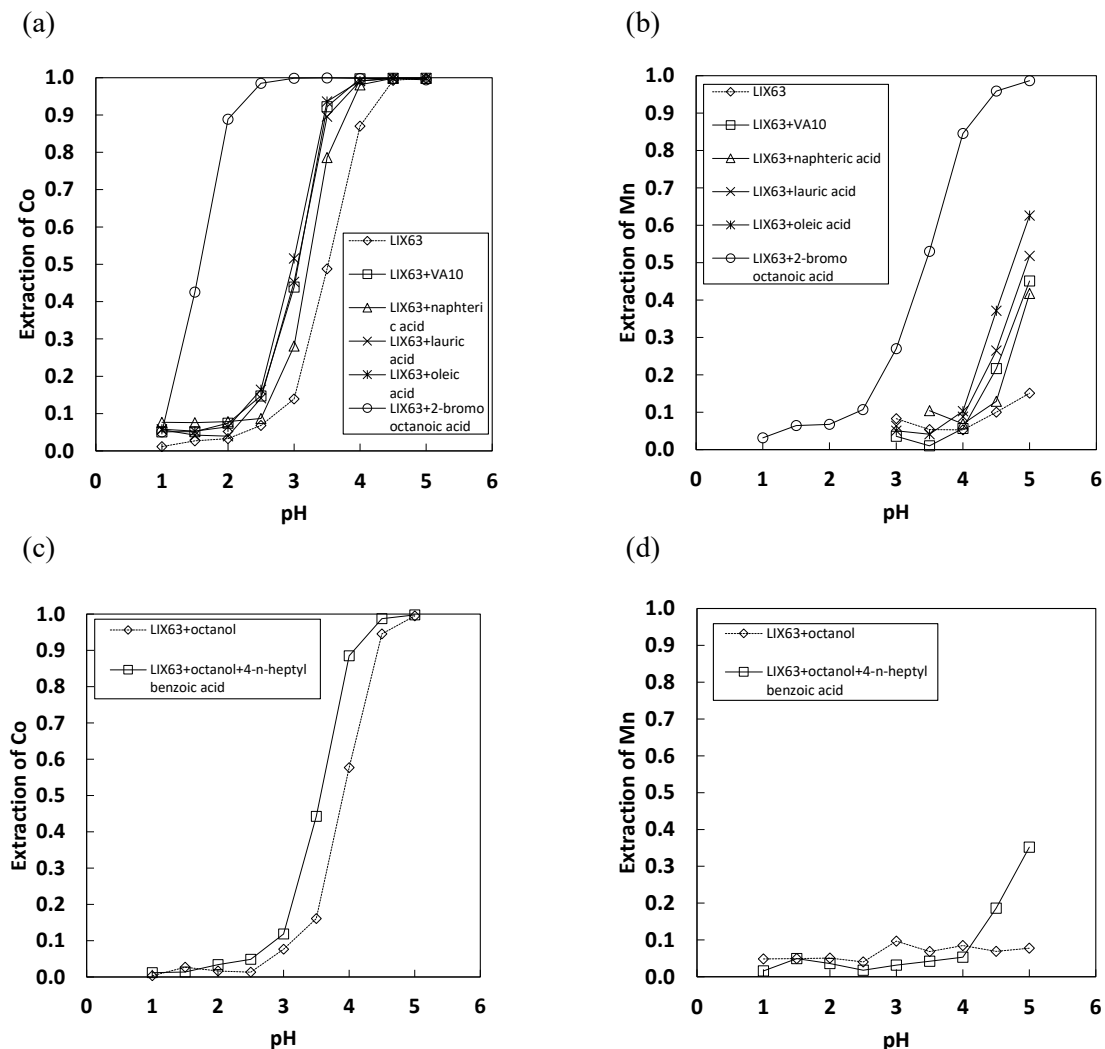


Figure 2-2. LIX63 とカルボン酸系抽出剤の混合抽出系および LIX63 単独抽出系におけるコバルトとマンガンの抽出曲線

第 2 章

抽出率 E は ICP 発光分析で得られた結果から、(1) 式によって求めた。

$$E = \frac{[M]_{\text{org,eq}}}{[M]_{\text{aq,0}}} = \frac{[M]_{\text{aq,0}} - [M]_{\text{aq,eq}}}{[M]_{\text{aq,0}}} \quad (1)$$

[M] は金属イオン濃度、添え字の aq と org は水相、または有機相である。また、0 は初期状態、eq は平衡状態であることを示す。

抽出曲線は全ての組み合わせにおいて混合抽出系が単独抽出系より低 pH 側へシフトすることが確認できた。抽出曲線のシフトを定量的に評価するために、(2) 式からシフト量 $\Delta\text{pH}_{0.5}$ を求めた。ここで、 $\text{pH}_{0.5,\text{syn}}$ は混合系の 50%抽出率、 $\text{pH}_{0.5,\text{LIX63}}$ は単独系の 50%抽出率を示す。Table 2-1 にコバルト抽出曲線の $\Delta\text{pH}_{0.5}$ と添加したカルボン酸系抽出剤の酸解離定数を示す。

$$\Delta\text{pH}_{0.5} = \text{pH}_{0.5,\text{syn}} - \text{pH}_{0.5,\text{LIX63}} \quad (2)$$

Table 2-1. コバルト抽出曲線の $\Delta\text{pH}_{0.5}$ とカルボン酸系抽出剤の酸解離定数

Reagent	$\Delta\text{pH}_{0.5}$	pKa
VA10	-0.51	4.86 ± 0.45
Naphthenic acid	-0.32	$4.80 \pm 0.20^{*\text{1}}$
		$4.91 \pm 0.10^{*\text{2}}$
Oleic acid	-0.54	4.78 ± 0.10
Lauric acid	-0.54	4.78 ± 0.10
2-bromo octanoic acid	-1.95	2.97 ± 0.21
4-n-heptylbenzoic acid	-0.43	4.36 ± 0.16

*1: Cyclopentanecarboxylic acid

*2: Cyclohexanecarboxylic acid

第 2 章

4-ヘプチル安息香酸の場合は 20 vol%の割合で 1-オクタノールを添加しているため、 $\text{pH}_{0.5, \text{LIX63}}$ の値は LIX63 単独抽出系に 20 vol%の割合で 1-オクタノールを添加したものをを用いたときの抽出曲線から得た値を用いた。酸解離定数 pKa は American Chemical Society (ACS) が提供している Scifinder のデータベースの値 (Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 による計算値) を用いた。ナフテン酸についてはシクロペンタンカルボン酸とシクロヘキサンカルボン酸との混合物であるため、両方の pKa を掲載した。

シフト量は全ての組み合わせでマイナスになったことから、全てのカルボン酸系抽出剤が持つカルボキシル基の存在がコバルトの抽出を促進することが推定できる。 $\Delta\text{pH}_{0.5}$ はハロゲンである臭素を持つ 2-ブロモオクタン酸では-1.95、その他の混合抽出系では-0.3~-0.5 と大きく異なった。 pKa は 2-ブロモオクタン酸で 2.97 であり、他の 5 種類のカルボン酸系抽出剤の 4.3~4.8 より小さい。このことから、添加するカルボン酸系抽出剤の pKa が抽出曲線のシフト量に影響を大きく与えていると考えられる。2-ブロモオクタン酸の pKa が小さく、酸解離し易いのは臭素のような電子吸引性の大きいハロゲンがカルボキシル基の O-H 結合の電子密度を小さくしていることに起因するが、LIX63 と混合した場合、 pH 抽出曲線が大きく低 pH 側へ移動することから、LIX63 が持つオキシムの酸解離にも影響を与えていると推察される。2-ブロモオクタン酸以外の混合抽出系のシフト量は VA10、オレイン酸およびラウリン酸が-0.51~-0.54 とほぼ同じ値であり、ナフテン酸が-0.32、4-ヘプチル安息香酸で-0.43 であった。抽出曲線のシフト量は、ベンジル基やシクロアルキル基のような環状の基を持つ場合に若干少ない。このことから、カルボキシル基に接続する基が線状の場合、その形状 (分岐または直鎖) の違いは抽出特性に影響をほとんど及ぼさないが、環状の場合は若干の立体障害による抽出阻害が起きていると推察される。しかし、この影響は電子吸引性の影響と比較すると小さいため、抽出特性に変化を与える要因は混合するカルボン酸系抽出剤の電子吸引性であると考えられる。

第2章

(2) マンガンとコバルトの分離性

分配比 D は (3) 式で定義でき、この分配比からマンガンに対するコバルトの分離係数 β は(4)式で表すことができる。

$$D = \frac{[M]_{org,eq}}{[M]_{aq,eq}} = \frac{[M]_{aq,0} - [M]_{aq,eq}}{[M]_{aq,eq}} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{[D]_{Co}}{[D]_{Mn}} \quad (4)$$

Figure 2-3 に分離係数を示す。マンガンとコバルトの抽出曲線が離れると分離係数は増加するが、分離係数は最大値が単独系および混合系とも $10^3 \sim 10^4$ の範囲にあり、顕著な差は現れなかった。これはコバルトの抽出曲線の低 pH 側へのシフトと同時にマンガンの抽出曲線も同時に低 pH 側へシフトすることによる。この結果から、LIX63 にカルボン酸系抽出剤を添加した場合、抽出曲線の低 pH 側へのシフトが起こる、すなわち抽出は促進されるが、分離性は向上しないことがわかった。

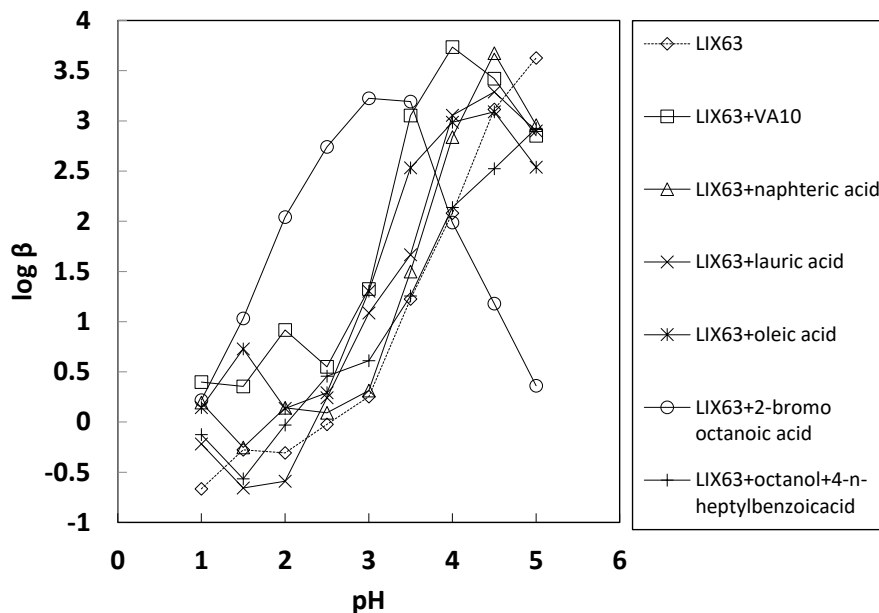
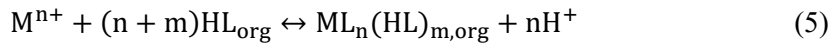


Figure 2-3. LIX63 とカルボン酸系抽出剤の混合抽出系および LIX63 単独抽出系におけるコバルトの分離係数

第 2 章

(3) 錯体構造の推定

LIX63 またはカルボン酸などの酸性抽出剤は官能基の水素を水相中の金属イオンと交換して錯体を形成する。抽出剤を HL とすると、水相の金属イオン M^{n+} が抽出剤に抽出される場合の平衡式は (5) 式で示され、その平衡定数は (6) 式で示される。ここで $n+m$ は整数を示す。



$$K_{ex} = \frac{[ML_n(HL)_{m,org}][H^+]^{n+}}{[M^{n+}][HL_{org}]^{(n+m)}} \quad (6)$$

ここで、 M^{n+} の化学種について、有機相では $ML_n(HL)_{m,org}$ のみ、水相では M^{n+} のみ存在するとした場合、分配比 D は (7) 式で示される。

$$D_M = \frac{[ML_n(HL)_{m,org}]}{[M^{n+}]} \quad (7)$$

(7) 式と (6) 式から分配比の対数は (8) 式で示される。

$$\log D_M = \log K_{ex} + (n + m)\log [HL]_{org} + n \text{ pH} \quad (8)$$

(8) 式から、有機相中の抽出剤濃度を一定として pH と分配比の関係を求めた場合、得られる直線の傾き n から、金属イオンの価数が推定できる。同様に (8) 式から水相の pH を一定として抽出剤濃度と分配比の関係を求めた場合、得られる直線の傾き $n+m$ と前述の n から金属イオンに配位する抽出剤の数を推定することができる。この解析法をスローブ解析と呼ぶ。Figure 2-4 (a) に VA10 の濃度を 0.5 mol/L に固定し、LIX63 の濃度を変えた場合、Figure 2-4 (b) に LIX63 の濃度を 0.5 mol/L に固定し、VA10 の濃度を変えた場合、Figure 2-5 (a) に 2-ブロモオクタン酸の濃度を 0.5 mol/L に固定し、LIX63 の濃度を変えた場合、Figure 2-5 (b) に LIX63 の濃度を 0.5 mol/L に固定し、2-ブロモオクタン酸の濃度を変えた場合の抽出剤濃度とコバルトの分配比の関係を示す。Figure 2-4 において横軸は抽出剤濃度としているが、VA10 は無極性溶媒中で

第 2 章

は 2 量体になることから、Figure 2-4 (b) の横軸は $\text{Log}[(\text{VA10})_2]$ とした。平衡後の pH はどの場合も 4.0 になるよう調整して抽出を行った。

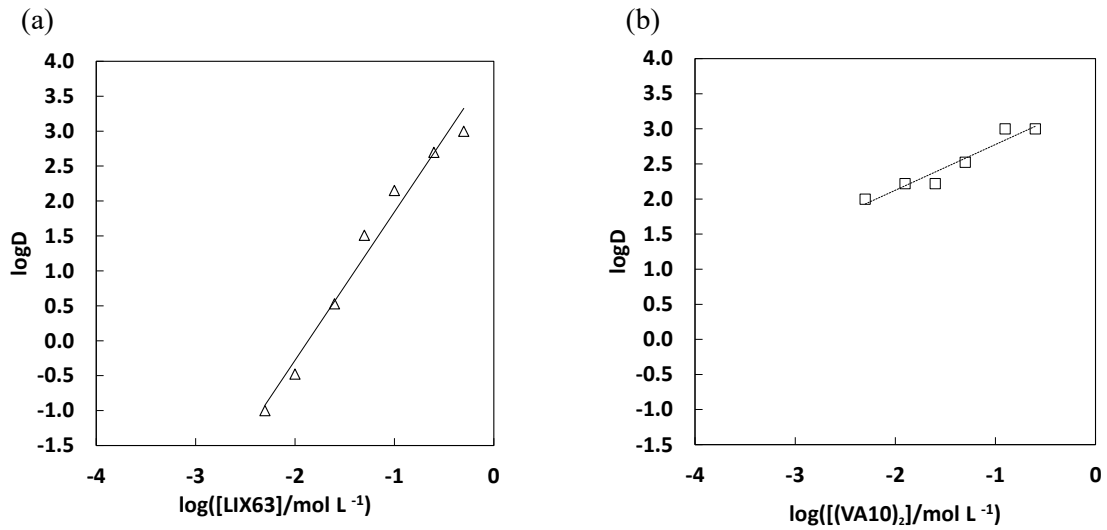


Figure 2-4. 抽出剤濃度と分配比の関係 (LIX63 と VA10 の混合抽出系)

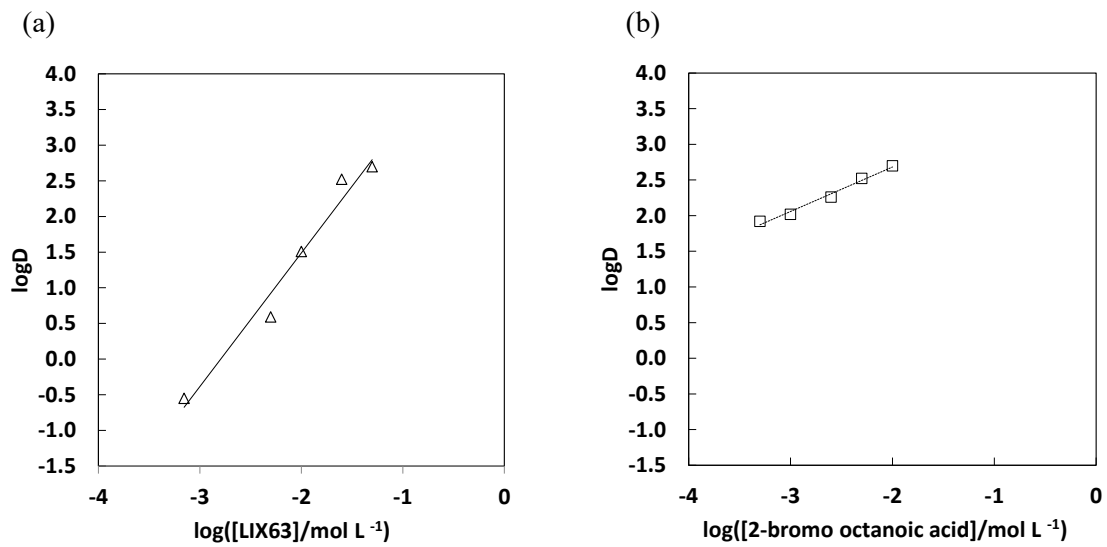


Figure 2-5. 抽出剤濃度と分配比の関係
(LIX63 と 2-ブロモオクタン酸の混合抽出系)

第 2 章

LIX63 の濃度を変えた場合、VA10 との混合系および 2-ブロモオクタン酸との混合系のどちらの場合も傾き $n+m$ は 2 になった。一方で、VA10 の濃度または 2-ブロモオクタン酸の濃度を変えた場合、どちらの場合も傾き $n+m$ は 0.6 になった。Figure 2-6 に LIX63 と VA10 または LIX63 と 2-ブロモオクタン酸の濃度をそれぞれ 0.5 mol/L に固定し、pH を変えた場合の pH とコバルトの分配比の関係を示す。

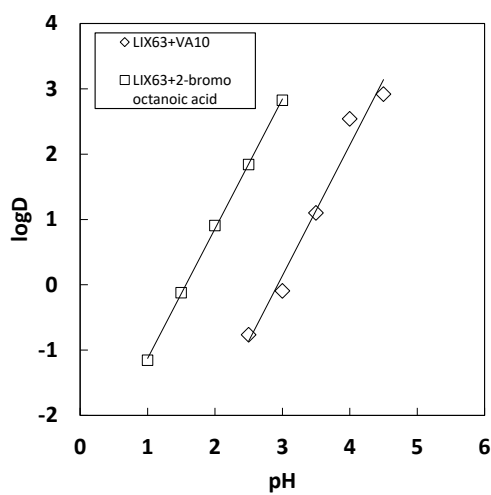


Figure 2-6. 混合抽出系における pH と分配比の関係

両方の場合で傾き n は 2 になった。オキシムである LIX63 とカルボン酸である VA10 および 2-ブロモオクタン酸はどちらもプロトン交換反応でコバルトを抽出する機構が考えられるが、 $n+m$ が 2 の傾きを示した LIX63 が (9) 式に示すプロトン交換反応でコバルトと抽出種を形成していると推定できる。



一方で、VA10 や 2-ブロモオクタン酸は $n+m$ が 0.6 の傾きを示していることから、LIX63 とコバルトとの錯体にプロトン交換を伴わない形で付加されていることが示唆される。傾きからは LIX63 とコバルトの錯体に 1 個の VA10 二量体または 2-ブロモオクタン酸が溶媒和した錯体が存在することが推定される。

(1) では pK_a が小さい、すなわちカルボキシル基の周辺に電子吸引性の強い原子を持ち、酸解離しやすいカルボン酸を添加した方が、抽出曲線の低 pH 側へのシフト

第 2 章

量が大きくなることを示した。上記のような錯体を形成しているとするれば、溶媒和で付加されたカルボン酸は電子吸引性が強い方が、オキシムの持つ O-H 結合の電子密度をより大きく低下させ、プロトン交換反応が起こりやすくなる、すなわち抽出曲線を低 pH 側へシフトさせるといった抽出機構を説明することが可能となる。

2-2-4. 本項のまとめ

高濃度にマンガンが存在する系から、コバルトを回収するために LIX63 とカルボン酸系抽出剤の混合抽出剤を用いた混合抽出系を検討し、抽出特性の変化からコバルトの抽出に影響を与える要因を明らかにした。オキシム系抽出剤である LIX63 にカルボン酸系抽出剤を添加することで、抽出曲線は低 pH 側へシフトし、添加するカルボン酸系抽出剤の pKa が小さいほど、抽出曲線のシフト量が大きくなることを確認した。スロープアナリシスから、プロトン交換反応によってコバルトを抽出しているのは LIX63 であり、カルボン酸系抽出剤は溶媒和していることを明らかにした。これらのことから、オキシムの近くに電子吸引性の強い原子が存在することで、オキシムの持つ O-H 結合の電子密度が低下し、プロトン交換反応が起こりやすくなるという抽出機構が考えられる。本検討では抽出曲線のシフトがコバルトおよびマンガンとも同様に起こるため分離性の向上は確認できなかったことから、さらなる混合抽出系の検討を行うことにした。

2-3. LIX63 とアミン系抽出剤の混合抽出系

2-3-1. 混合するアミン系抽出剤の選定

LIX63 とカルボン酸系抽出剤の混合抽出剤を用いたコバルトとマンガンの抽出挙動の変化から、電子吸引性が強い原子の存在で抽出曲線を低 pH 側へシフトさせることがわかった。この結果から、LIX63 に電子供与性を持つアミン系抽出剤を混合した場合、電子吸引性を持つカルボン酸系抽出剤とは逆に抽出曲線は高 pH 側にシフトすることが予測される。アミン系抽出剤は塩基性を有し、その強さは窒素原子に結合するアルキル基に影響を受ける。この塩基性の強さは酸の強さを表す pKa で定量的に表すことができ、塩基度が高いアミン系抽出剤ほど pKa が大きくなる。このことから、アミン系抽出剤を混合した場合でも、カルボン酸系抽出剤と同様にシフト量は pKa に影響を受けると推察される。本検討では pKa の異なるアミン系抽出剤として n-オクチルアミン (1 級アミン)、ジ-n-オクチルアミン (2 級アミン) およびトリ-n-オクチルアミン (3 級アミン) を用いた。LIX63 とアミン系抽出剤の構造を Figure2-7 に示す。

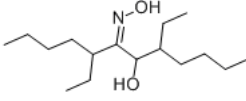

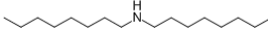
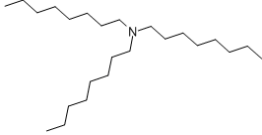
Extractant	Structure
LIX63	
n-Octylamine (NOA)	
Di-n-octylamine (DNOA)	
Tri-n-octylamine (TNOA)	

Figure 2-7. LIX63 とアミン系抽出剤の分子構造

2-3-2. 試薬および実験方法

(1) 試薬

LIX63 (5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime) (純度約 70%) は BASF 社からサンプルとして提供されたものを用いた。n-オクチルアミン (純度 98.0%、和光特級)、ジ-n-オクチルアミン (純度 97.0%、和光一級) およびトリ-n-オクチルアミン (純度 97.0%、和光一級) は和光純薬工業株式会社製の試薬を用いた。抽出剤濃度を調整するための希釈剤であるトルエン (純度 99.5%、和光特級) は和光純薬工業製の試薬を用いた。使用する金属塩の水溶液は試薬の硫酸塩を硫酸水溶液に溶かして調製した。硫酸塩は硫酸コバルト (II)・七水和物 (純度 99% : 和光特級) および硫酸マンガン・五水和物 (純度 99% : 和光特級) を用いた。硫酸水溶液は 1 mol/L 硫酸 (容量分析用) と超純水 (Milli-Q 水) を用いて調製した。pH 調整剤は 1 mol/L 硫酸 (容量分析用) と超純水 (Milli-Q 水) を用いて調製した硫酸水溶液または 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (容量分析用) と超純水 (Milli-Q 水) を用いて調製した水酸化ナトリウム水溶液を用いた。金属塩の水溶液と pH 調整剤の調製に使用する試薬は、全て和光純薬工業株式会社製を用いた。

(2) 実験方法

水相の金属濃度はコバルトが 1.7 mmol/L (0.1 g/L)、マンガンが 91 mmol/L (5.0 g/L) になるように調製した。有機相の濃度は、単独抽出系の場合、抽出剤濃度が 1.0 mol/L または 0.5 mol/L になるように調製し、混合抽出系の場合は、LIX63 が 0.5 mol/L、アミン系抽出剤濃度が 0.5 mol/L になるように調製した。但し、抽出剤濃度をパラメータとするスロープアナリシスを行うための有機相は、一方の抽出剤濃度を 0.5 mol/L に固定し、他方の抽出剤濃度を必要な濃度になるように調製して使用した。水相はコバルトのみ 0.1g/L を含有する液を調整して使用した。所定の濃度に調整した有機相 (抽出剤と希釈剤の混合液) と水相 (金属塩の水溶液) は相比 (O/A) = 1/1 で抽出操作を行った。水相または有機相の量は 20 ml であり、抽出操作は 50 mL の容量のパイレックス製のビーカー内に入れた水相および有機相を攪拌子 (長さ 30 mm、直径 8 mm) で 20 分程度、常温にて 650 rpm 程度で混合攪拌して行った。pH 調整は調製した水酸化ナトリウム水溶液または硫酸水溶液を添加して行った。抽出操作の終了後、パイレックス製の分液漏斗を用いて、水相と有機相を相分離し、水相を分析サンプルとして回収した。回収した水相サンプルは No.2 濾紙でろ過することで、微量含まれる有機相をろ紙に吸着させて除

第 2 章

去した。ろ過後の水相サンプルは ICP 発光分析器 (Perkin Elmer Optima 5300 DV) で測定して、金属濃度を求めた。

2-3-3. 結果と考察

(1) 抽出曲線のシフト

3 種類の混合抽出剤 (LIX63+n-オクチルアミン、LIX63+ジ-n-オクチルアミン、LIX63+トリ-n-オクチルアミン) を用いた混合抽出系および LIX63 単独抽出系のコバルトの抽出曲線を Figure 2-8 (a) に、マンガンの抽出曲線を Figure 2-8 (b) に示す。抽出率 E は ICP 発光分析で得られた結果から、2-2 項で示した (1) 式によって求めた。抽出曲線は全ての組み合わせで 2 種類の濃度の単独抽出系より高 pH 側にシフトすることを確認した。

カルボン酸系抽出剤との混合抽出系は単独抽出系より低 pH 側にシフトし、そのシフト量は添加するカルボン酸の酸解離定数 (pKa) が小さいほど、より低 pH 側へシフトすることを 2-2 項で示した。この結果から類推すると、アミンの場合では pKa が大きいほど、より高 pH 側へシフトすると予測できる。pKa はジ-n-オクチルアミンが 11.0、n-オクチルアミンが 10.75 およびトリ-n-オクチルアミンが 10.08 である。これらの pKa は ACS が提供している Scifinder のデータベースの値 (Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 による計算値) から引用した。ジ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系のシフト量を D、n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系のシフト量を M、トリ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系のシフト量を T と置くと、 $D > M > T$ と予測される。マンガンの抽出曲線は予測したとおりになったが、コバルトの場合は $D > T > M$ になった。抽出曲線のシフト量を定量的に評価するために、2-2 項で示した(2)式からシフト量 $\Delta\text{pH}_{0.5}$ を求めた。

コバルトの抽出曲線の $\Delta\text{pH}_{0.5}$ は、ジ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系 (D) で 2.7~3.0、n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系(M)で 0.1~0.3、トリ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系(T)で 1.4~1.7 であった。これらの数値からも n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系では単独抽出系と比較して、ほとんどシフトしていないと言える。

混合抽出系の比較として実験を行った単独抽出系は 2 種類の LIX63 濃度について確認したが、高 pH 側では抽出剤濃度が高い方が同じ pH でのマンガンの抽出率が高かつ

第2章

た。これはマンガン濃度がコバルト濃度と比較して高いため、抽出容量、すなわち抽出剤濃度の影響を受けたと推察される。一方、コバルトはマンガンに比べて濃度が低く、コバルトに対して抽出剤の量が十分にあることから、抽出剤濃度の影響を顕著に受けなかったものと考えられる。

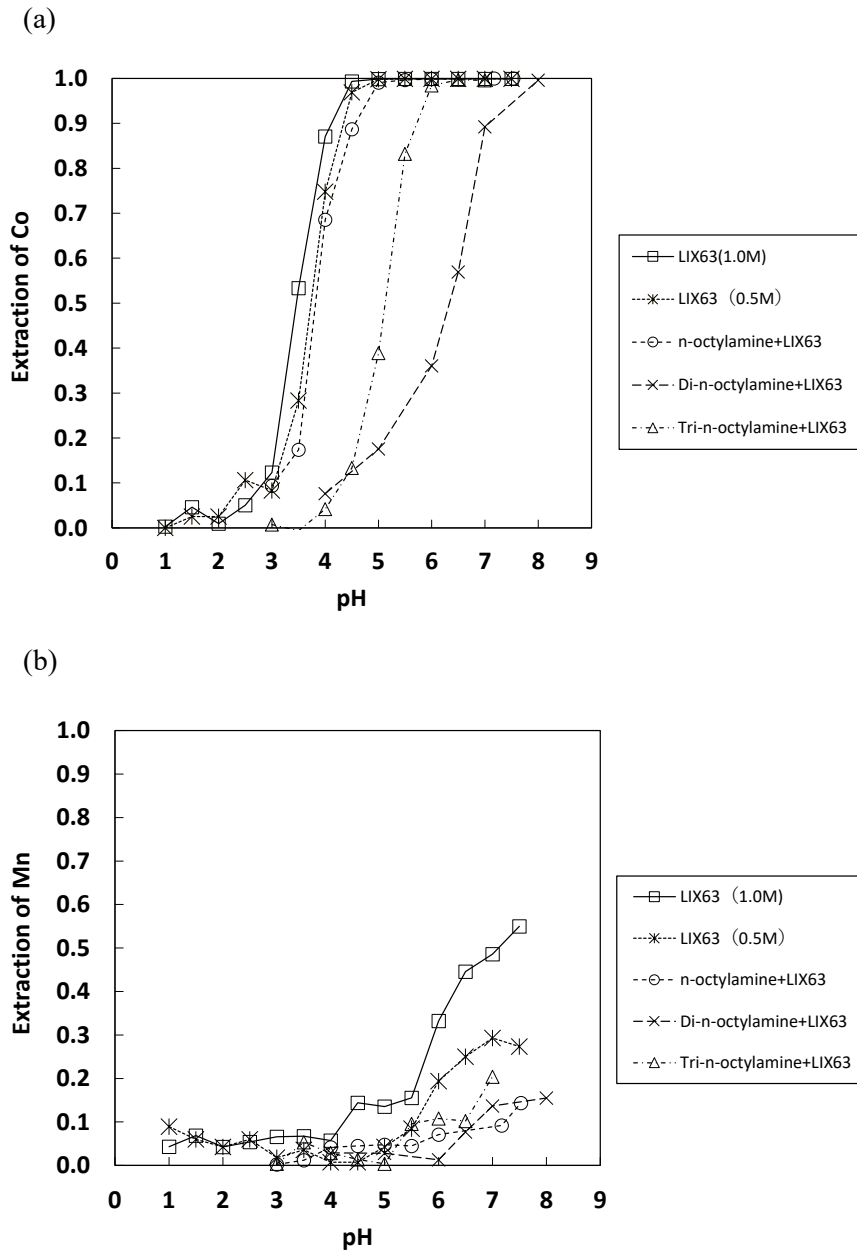


Figure 2-8. LIX63 とアミン系抽出剤の混合抽出系および LIX63 単独抽出系におけるコバルトとマンガンの抽出曲線

第 2 章

(2) マンガンとコバルトの分離性

混合抽出系における pH と 2-2 項の (4) 式で定義した分離係数の関係を Fig.2-9 (a) に、単独抽出系における pH と分離係数の関係を Fig.2-9 (b) に示す。LIX63 単独抽出系、ジ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系およびトリ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系の分離係数の最大値は $10^3 \sim 10^4$ の範囲であったが、n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系では 10^5 程度と高い値を示した。分離係数は、マンガンとコバルトの抽出曲線が離れるほど高い値を示す。このため、マンガンとコバルトの抽出曲線が同じようにシフトした場合、分離係数の曲線はシフトするが最大値は変わらない。ジ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系およびトリ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系はマンガンの抽出曲線とコバルトの抽出曲線が同じようにシフトしたため、分離係数の最大値は LIX63 単独抽出系と変わらない値になった。一方で、n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系ではマンガンの抽出曲線は大きくシフトしたが、コバルトの抽出曲線がほとんどシフトしなかった。このため、分離係数の最大値は LIX63 単独抽出系、ジ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系およびトリ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系よりも大きくなった。

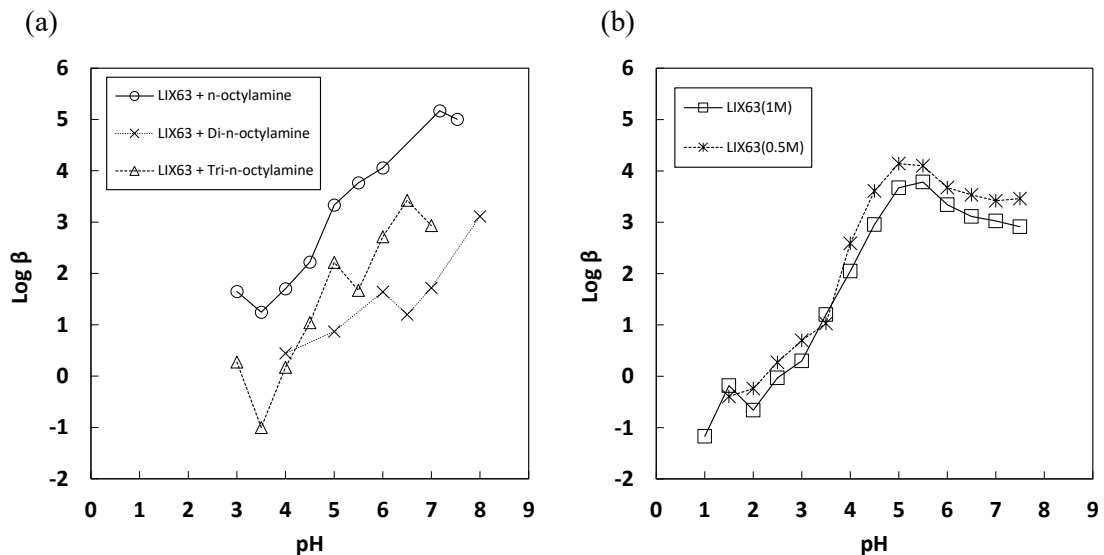


Figure 2-9. LIX63 とアミン系抽出剤の混合抽出系および LIX63 単独抽出系におけるコバルトの分離係数

第 2 章

(3) 抽出機構の推定

抽出剤濃度とコバルトの分配比との関係から抽出種を推定するスロープアナリシスを行った。混合抽出系では、LIX63 濃度を一定に保持しながら、アミン系抽出剤濃度を变化させる場合と、アミン系抽出剤濃度を一定に保持しながら、LIX63 濃度を变化させる場合の 2 種類について比較した。抽出平衡時の pH は LIX63 単独系および n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系が pH5.5、ジ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系が pH8.0 およびトリ-n-オクチルアミンと LIX63 の混合抽出系が pH7.0 であった。Figure 2-10 に LIX63 単独抽出系における LIX63 濃度と分配比の関係を示す。

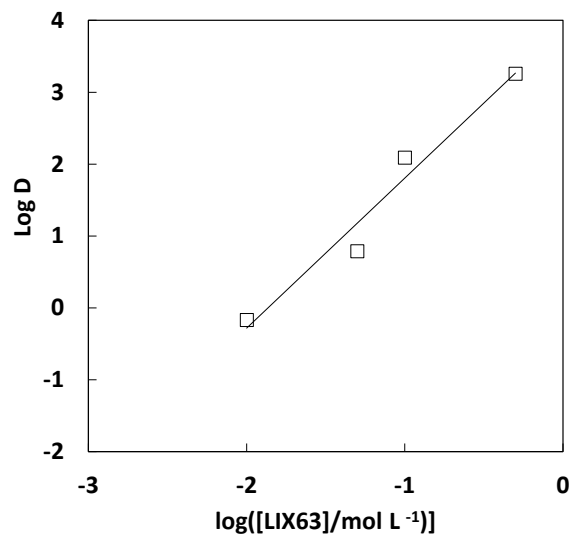


Figure 2-10. 抽出剤濃度と分配比の関係 (LIX63 単独抽出系)

第2章

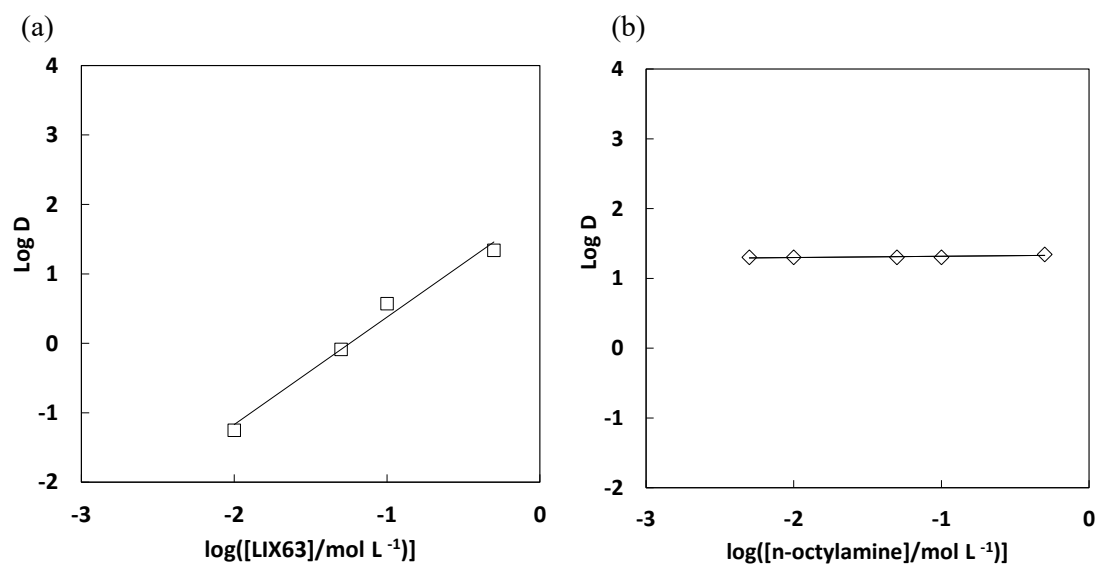


Figure 2-11. 抽出剤濃度と分配比の関係
(LIX63 と n-オクチルアミンの混合抽出系)

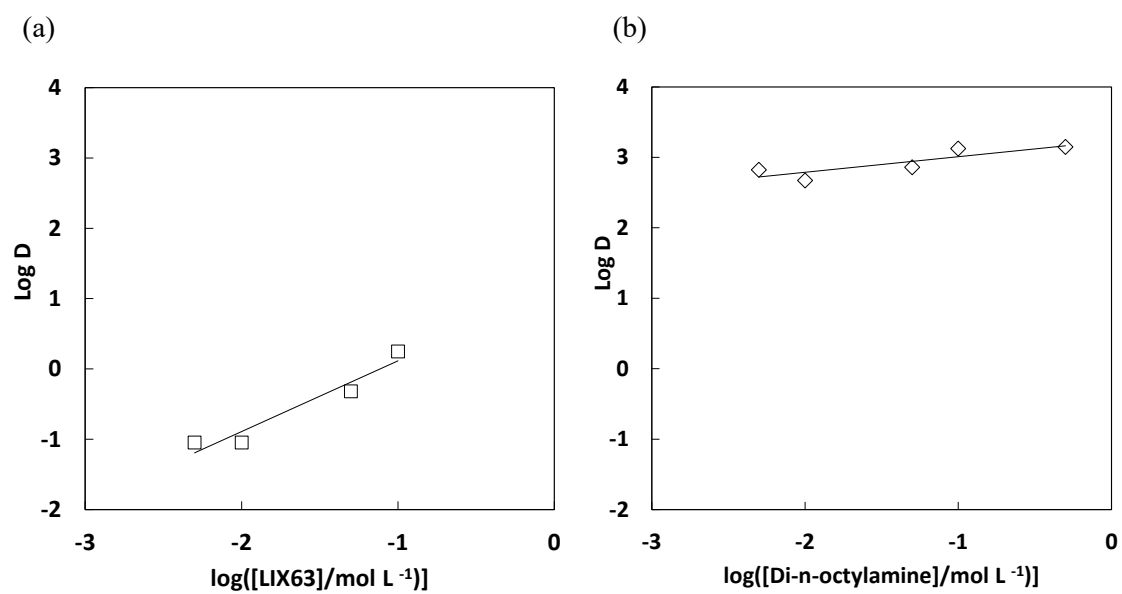


Figure 2-12. 抽出剤濃度と分配比の関係
(LIX63 とジ-n-オクチルアミンの混合抽出系)

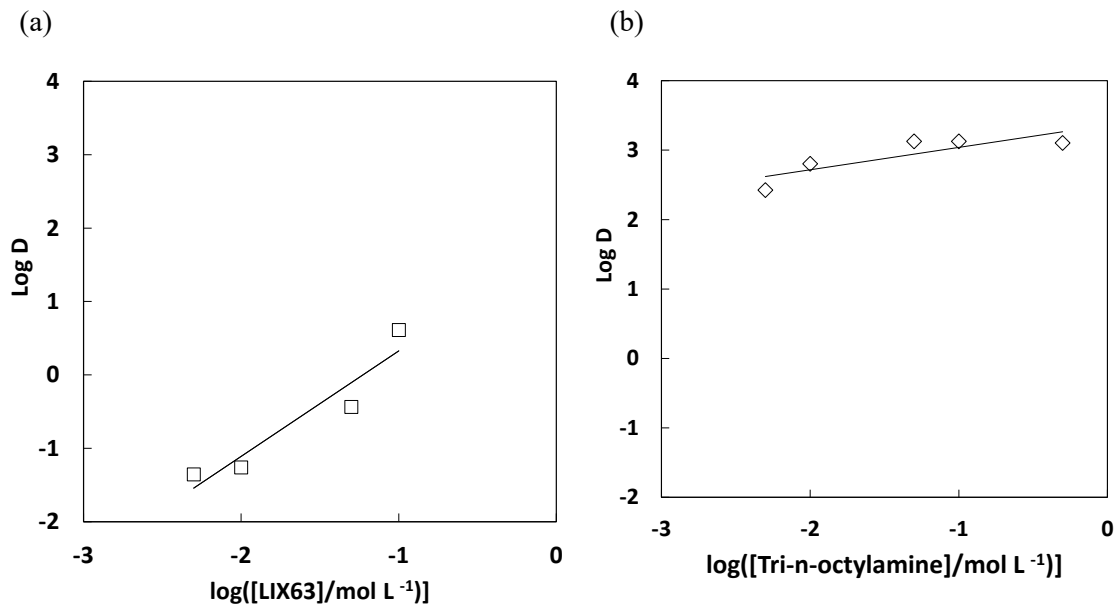


Figure 2-13. 抽出剤濃度と分配比の関係
(LIX63 とトリ-n-オクチルアミンの混合抽出系)

LIX63 単独抽出系では LIX63 濃度を変化させた場合、傾きはほぼ 2 になった。一方、LIX63 と n-オクチルアミンとの混合抽出系では傾きは約 1.5、LIX63 とジ-n-オクチルアミンとの混合抽出系では傾きは約 1.1、トリ-n-オクチルアミンとの混合抽出系では傾きは約 1.4 であった。アミン系抽出剤濃度を変化させた場合、LIX63 と n-オクチルアミンとの混合抽出系では抽出剤濃度が高い場合に若干分配比が増加したが、傾きは 0.02 とほぼ 0 であった。LIX63 とジ-n-オクチルアミンとの混合抽出系では傾きは約 0.2、トリ-n-オクチルアミンとの混合抽出系では傾きは約 0.3 であった。

アミン系抽出剤の濃度を変化させた場合に傾きがほぼ 0 であることから、アミン系抽出剤は抽出錯体の生成には関与していないと推察される。一方で、LIX63 の濃度を変化させた場合には LIX63 単独系より傾きが小さくなることから、アミン系抽出剤は LIX63 の抽出性能を劣化させている、すなわちアミン系抽出剤との分子間相互作用等でコバルトの抽出を阻害していると考えられる。コバルトとマンガンとでシフトの順番が異なり、1級アミンとの混合系でコバルトの分離係数が改善したのは、各アミンが阻害する割合、すなわち分子間相互作用等がマンガンの場合とコバルトの場合とで異なることによる

第 2 章

と考えることができる。このような現象を説明するには、最近発展している分子動力学や第一原理計算等の計算的な手法も有望であり、これらの手法を用いてアプローチすることが、今後の検討で必要になると考える。

2-3-4. 本項のまとめ

高濃度にマンガンが存在する系から、コバルトを回収するために LIX63 とアミン系抽出剤の混合抽出剤を用いた混合抽出系を検討し、抽出特性の変化から抽出に影響を与える要因を明らかにした。オキシム系抽出剤である LIX63 にアミン系抽出剤を添加することで、抽出曲線は高 pH 側へシフトした。マンガンの場合は添加するアミン系抽出剤の pKa が大きいほど、抽出曲線のシフト量が大きくなることを確認した。一方で、コバルトの場合は 1 級アミンである n-オクチルアミンとの混合抽出系だけが特異な挙動を示し、ほとんどシフトしないことが確認できた。その結果、コバルトとマンガンの分離性が向上した。スロープアナリシスでコバルトの抽出挙動を解析した結果、アミン系抽出剤はコバルトとの抽出錯体生成には関与せず、分子間相互作用等で LIX63 のコバルト抽出を阻害していると推察された。また、1 級アミンとの混合抽出系でコバルトの分離性が向上したのは、各アミンとの分子間相互作用等がマンガンの場合とコバルトの場合とで異なることによると考えられる。添加剤による特定金属の分離性向上や抽出機構の解明は工業的な利用価値が高く、本研究により、コバルトを効率的に回収する新プロセスのための有用な知見を得ることができた。

2-4. 小括

本章の内容は、以下の論文に掲載されている。

M. Takano, Y. Ozaki, S. Asano, Y. Baba, F. Kubota, M. Goto, The Effect of Carboxylic Acid Structure on The Extraction Behavior of Oxime - Carboxylic Acid Mixture, *J. MMIJ*, **131**, 567-571 (2015).

M. Takano, Y. Ozaki, S. Asano, Y. Baba, F. Kubota, M. Goto, The Separation of Cobalt by Solvent Extraction Using Oxime-Amine Mixture System, *J. MMIJ*, **133**, 188-192 (2017).

以下に本章の要約を述べる。

本研究では、高濃度にマンガンが存在する系から、コバルトを回収するためにLIX63とカルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤の混合抽出剤を用いた混合抽出系を検討し、抽出特性の変化から抽出に影響を与える要因を明らかにした。オキシム系抽出剤であるLIX63にカルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤を添加することで、抽出曲線がシフトすることを確認した。添加する抽出剤のpKaが小さいほど、より低pH側へシフトし、pKaが大きいほど、より高pH側へシフトすることがわかった。スロー解析法から、コバルトを抽出しているのはLIX63であることがわかった。また、カルボン酸系抽出剤は電子吸引性によりプロトン交換反応を促進し、アミン系抽出剤は電子供与性により、プロトン交換反応を阻害することが示唆された。抽出曲線のシフトはコバルトとマンガンの同様に起こるため、多くの混合抽出系で選択性が向上しなかった。一方で、コバルトの場合は1級アミンであるn-オクチルアミンとの混合抽出系だけが特異な挙動を示し、抽出特性がほとんど変化しないことが確認できた。その結果、コバルトとマンガンの分離性が向上した。コバルトの分離性が改善したのは、各アミンとの分子間相互作用等がマンガンの場合とコバルトの場合とで異なることによると推察された。添加剤による特定金属の分離性向上や抽出機構の解明は、工業的な利用価値が高く、本研究により、コバルトを効率的に回収する新プロセスのための有用な知見を得ることができた。

2-5. 参考文献

- [1] Y. Seo, S. Morimoto, Domestic Cobalt Flow and Mid-Term Demand Forecast, *J. MMIJ*, **132**, 66-70 (2016).
- [2] JOGMEC, 鉱物資源マテリアルフロー 2020 9.コバルト.
- [3] 田中幹也, 小山和也, 成田弘一, 大石哲雄, 湿式法を中心としたレアメタル等のリサイクル技術開発, *まてりあ*, **50**, 161-167 (2011).
- [4] 戸沢一光, 湿式製錬のあゆみと最近の話題, *日本金属学会会報*, **13**, 497-507 (1974).
- [5] J. Nan, D. Han, X. Zuo, Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *J. Power Sources*, **152**, 278–284 (2005).
- [6] F. Wang, F. He, J. Zhao, N. Sui, L. Xu, H. Liu, Extraction and separation of cobalt (II), copper (II) and manganese (II) by Cyanex272, PC-88A and their mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, **93**, 8–14 (2012).
- [7] L. Zhang, L. Lijuan, H. Rui, D. Shi, X. Peng, L. Ji, X. Song, Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction, *J. Hazard. Mater.*, **398**, 122840 (2020).
- [8] F. Pagnanelli, E. Moscardini, P. Altimari, T. A. Atia, L. Toro, Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries, *Waste Manage.*, **51**, 214–221 (2016).
- [9] G. Granata, E. Moscardini, F. Pagnanelli, F. Trabucco, L. Toro, Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations, *J. Power Sources*, **206**, 393–401 (2012).
- [10] A. K. Jha, M. K. Jha, A. Kumari, S. K. Sahu, V. Kumar, B. D. Pandey, Selective separation and recovery of cobalt from leach liquor of discarded Li-ion batteries using thiophosphinic extractant, *Sep. Purif. Technol.*, **104**, 160–166 (2013).
- [11] X. Chen, B. Xu, T. Zhou, D. Liu, H. Hu, S. Fan, Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries, *Sep. Purif. Technol.*, **144**, 197–205 (2015).
- [12] A.T. N. Fajar, T. Hanada, M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Selective Separation of Platinum Group Metals via Sequential Transport through Polymer Inclusion Membranes Containing an Ionic Liquid Carrier, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 11283–11291 (2020).

第 2 章

- [13] M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Selective Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts by Leaching and Solvent Extraction, *J. Chem. Eng. Japan*, **52**, 835-842 (2019).
- [14] A. P. Paiva, Recycling of Palladium from Spent Catalysts Using Solvent Extraction—Some Critical Points, *metals*, **7**,505 (2017).
- [15] 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**, 3845–3852 (2019).
- [16] F. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system, *J. Hazard. Mater.*, **254–255**, 79–88 (2013).
- [17] 下条晃司郎, 久保田富生子, 大島達也, 後藤雅宏, 古崎新太郎, カリックスアレーンを用いた溶媒抽出法による電子材料からの希土類金属の抽出分離, *化学工学論文集*, **26**, 506-510 (2000).
- [18] S. Pavón, B. Lapo, A. Fortuny, A.M. Sastre, M. Bertau, Recycling of rare earths from fluorescent lamp waste by the integration of solid-state chlorination, leaching and solvent extraction process, *Sep. Purif. Technol.*, **272**,118879 (2021).
- [19] M. M. J. Correa, F. P. C. Silvas, P. Aliprandini, V.T. de Moraes, D. Dreisinger, D. C. R. Espinosa, SEPARATION OF COPPER FROM A LEACHING SOLUTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS BY USING SOLVENT EXTRACTION WITH D2EHPA, *Brazilian J. Chem. Eng.*, **35**, 919-930 (2018).
- [20] D. S. Flett, S. Titmuss, Synergistic effect of LIX63 on the extraction of copper and cobalt by naphthenic acid, *J. inorg. nucl. Chem.*, **31**, 2612 -2613 (1969).
- [21] J. S. Preston, A. C. du Preez, Synergistic Effects in the Solvent Extraction of Some Divalent Metals by Mixtures of Versatic 10 Acid and Pyridinecarboxylate Esters, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **61**, 159-165 (1994).
- [22] J. S. Preston, A. C. du Preez, Solvent Extraction of Nickel from Acidic Solutions using Synergistic Mixtures Containing Pyridinecarboxylate Esters. Part 1. Systems Based - on Organophosphorus Acids, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **66**, 86-94 (1996).
- [23] J. S. Preston, A. C. du Preez, The Solvent Extraction of Nickel from Acidic

第 2 章

- Solutions Using Synergistic Mixtures Containing Pyridinecarboxylate Esters. Part 2: Systems Based on Alkylsalicylic Acids, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **66**, 293-299 (1996).
- [24] J. S. Preston, A. C. du Preez, Solvent Extraction of Nickel from Acidic Solutions Using Synergistic Mixtures Containing Pyridinecarboxylate Esters. Part 3. Systems Based on Arylsulphonic Acids, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **71**, 43-50 (1998).
- [25] D. Darvishi, D.F. Haghshenas, E. K. Alamdari, S.K. Sadrnezhad, M. Halali, Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA, *Hydrometallurgy*, **77**, 227–238 (2005).
- [26] C. Y. Cheng, Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime, *Hydrometallurgy*, **84**, 109-117 (2006).
- [27] C. Y. Cheng, G. Boddy, W. Zhang, M. Godfrey, D. J. Robinson, Y. Pranolo, Z. Zhu, W. Wang, Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 — selection of a synergistic SX system, *Hydrometallurgy*, **104**, 45-52 (2010).
- [28] C. Y. Cheng, G. Boddy, W. Zhang, M. Godfrey, D. J. Robinson, Y. Pranolo, Z. Zhu, L. Zeng, W. Wang, Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction Part 2: Semi- and fully-continuous tests *Hydrometallurgy*, **104**, 53-60 (2010).
- [29] C. Y. Cheng, K. R. Barnard, W. Zhang, Z. Zhu, Y. Pranolo, Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction, *Chin. J. Chem. Eng.*, **24**, 237–248 (2016).
- [30] C. Y. Cheng, W. Zhang, Y. Pranolo, Separation of Cobalt and Zinc from Manganese, Magnesium, and Calcium using a Synergistic Solvent Extraction System Consisting of Versatic 10 and LIX 63, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **28**, 608–624 (2010).
- [31] C. Y. Cheng, K. R. Barnard, W. Zhang, D.J. Robinson, Synergistic Solvent Extraction of Nickel and Cobalt: A Review of Recent Developments, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **29**, 719–754 (2011).
- [32] Z. Zhu, W. Zhang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction, *Hydrometallurgy*, **127–128**, 1–7 (2012).

第3章

使用済みのNi-MH電池からの ニッケル、コバルトおよび希土類 金属の回収

3-1. 緒言

使用済みニッケル水素電池 (Ni-MH 電池) にはレアメタルである、ニッケル、コバルトおよび希土類金属が含まれている。これらのレアメタルを回収するために、沈澱法と溶媒抽出法を用いた回収プロセスを検討した。本章ではラボ実験による各工程の条件確立と、パイロット試験で実証した結果について述べる。

3-1-1. Ni-MH 電池リサイクルの現状

ニッケル水素電池は、正極に水酸化ニッケル、負極に金属水素化物、電解液に水酸化カリウムを主成分とするアルカリ水溶液を用いた二次電池である。正極には水酸化ニッケルを含む活物質粉末を含浸させた多孔質ニッケル (CELMET) を用い、負極には Mm-Ni-Co (Mm=ミッシュメタル) などの金属水素化物を塗布したニッケルメッキを施したメッシュ状の鉄板 (パンチングメタル) を用いている。ニッカド電池のカドミウムを金属水素化物に置き換えた電池が Ni-MH 電池である。実用化した 1990 年代以降、Ni-MH 電池は有害なカドミウムを使用していないという環境面での優位性から、電子機器や自動車用途に広く使用されている [1,2]。Ni-MH 電池の組成は、ニッケル 36%~42%、鉄 25%、コバルト 4%、希土類金属 8%~10%であり [3]、ニッケル、コバルトおよび希土類金属といった、レアメタルが多く含まれている。このため、使用済みの Ni-MH 電池は廃棄するのではなく、資源循環や環境保護のためにリサイクルすることが望まれている。

リサイクルの重要性は、Ni-MH 電池が開発される以前から使用されてきた乾電池 (マンガン電池・アルカリ電池) でも同様である。使用済みの乾電池は、篩分け、磁力選別、比重選別などの物理的な分離を行った後、製錬して鉄、亜鉛およびマンガンを回収し、鉄鋼の原料や金属亜鉛の原料にする。Ippolito らは、金属資源リサイクルと産業廃棄物削減を実現するために、産業廃棄物である自動車のシュレッダーダストに含まれるカーボンを添加することで使用済み乾電池から金属亜鉛とマンガン酸化物を回収することを提案した [4]。乾電池のリサイクルは乾式製錬法だけでなく、湿式製錬法も検討されている。例えば、使用済みの乾電池を硫化水素の存在下で硫酸浸出することにより、マンガンと亜鉛の浸出効率を向上させる方法が Avraamides らによって提案されている [5]。乾電池のリサイクルに用いられる上記の方法は、使用済みの Ni-MH 電池から重要

第3章

金属を回収するのに有効な方法である。例えば、Huang らは分離効率を向上させるために、製錬の前処理に適用可能な物理的分離を検討した [6]。

Ni-MH 電池の処理については、さらに多くの報告がある。例えば、乾式製錬法を用いた例では、使用済みの Ni-MH 電池に還元剤としてプリンターのデベロッパークット (>99%: Fe) を添加し、1550~1600°Cで熔融することで、ニッケル、コバルトおよび鉄を合金とし、希土類金属をスラグとして回収する方法が Maroufi らによって提案されている [7]。また、E-スクラップ (家電やパソコン、携帯電話やスマホ、ネットワーク機器など、各種電子機器類の廃基板は、金、銀、銅、パラジウムなどの有価金属を高濃度に含有する金銀滓と呼ばれる) のプラスチック部材を還元剤として用いる熔融プロセスが Behera らによって提案されている [8]。Kuzuya らは、四塩化炭素ガスを用いた塩化焙焼法の適用を検討した [9]。この方法では、熔融よりも低い反応温度である 400°Cで、希土類金属の塩化物とニッケル合金を分離・回収することができた。

湿式製錬法を用いる場合、使用済み Ni-MH 電池を焙焼 (酸化または還元) して得られた酸化物や金属を、無機酸で酸洗して原料水溶液とし、溶媒抽出、沈殿、電解精製などの方法で分離・精製する。このプロセスでは、金属成分を酸で浸出し、回収対象の金属を上記の技術で不純物から分離する。溶媒抽出では、D2EHPA、Cyanex 273、PC88A などのリン酸抽出剤を用いた多くの研究例 [1,2,10-15] があり、この他、リン酸トリブチルや Cyanex923 などの中性抽出剤 [13,16-18]、Cyanex301 などのジチオリン酸抽出剤 [19] を用いた研究例が報告されている。

溶媒抽出法は、抽出時や逆抽出時に水溶液中の pH を調整することで、ニッケル、コバルトおよび希土類金属を分離することが可能である。また、pH 調整による選択的沈殿も報告されている [20]。湿式製錬プロセスでは、溶媒抽出法と沈殿法を組み合わせることが多い。希土類金属はシュウ酸塩や硫酸複塩として沈殿回収できるため [21,22]、溶媒抽出で分離した後、沈殿法で希土類金属を回収する方法が提案されている [10,11,13]。Santos らは、使用済み Ni-MH 電池の正極材の硝酸浸出液からニッケル、コバルト、マンガンおよび亜鉛の混合水酸化物を中和して回収し、混合水酸化物を硫酸に溶解し、電解析出により各金属を回収した [23]。

3-1-2. リサイクルプロセスにおける回収形態

以上のように、様々な回収方法が検討されているが、リサイクルプロセスは回収物に

第3章

求められる形態や純度に応じて設計する必要がある。回収物の形態や純度は、どの製品の原料として使用するかによって異なる。例えば、回収したニッケルを鉄鋼の原料として使用する場合、回収形態はフェロニッケルなどの合金であればよく、高純度は必須ではないため、熔融法といった乾式製錬法を選択することができる。販売可能な4Nグレード(99.99%以上)のニッケルやコバルトの金属を製造する場合は、湿式製錬法を選定し、浸出後に溶媒抽出で浸出液を精製し、電気分解で金属を析出させる必要がある。また、硫酸ニッケルや硫酸コバルトなど、電池の原料となる塩類を得るためには、溶媒抽出後に晶析を行う必要がある。既存のニッケル製錬所では、金属や高純度の塩を製造する工程があるため、リサイクル工程では、ニッケル製錬工程の中間原料を回収するだけでよい場合もある。この場合、ニッケルとコバルトを分離する必要はなく、その形態は硫化物でも水酸化物でもよく、硫化や中和などの沈殿法を選定すればよい。希土類金属を塩として回収して工業用原料とするには、スラグ中に希土類金属が分散していて再利用が困難になるため、熔融法は使えない。この場合、適切な湿式製錬法としては、リサイクル原料を浸出した後、溶媒抽出や沈殿による回収が考えられる。販売可能な金属を製造するためには、さらに熔融塩電解法による精製が必要になる。

3-1-3. 湿式製錬における環境保全

環境保全は重要な課題であり、湿式製錬法の選定では、環境保護のために必要な排水処理を考慮する必要がある。ニッケルやコバルトまたは希土類金属の精製に使用する溶媒抽出法、希土類金属の回収に使用するシュウ酸沈殿法は、排水中の化学的酸素要求量(COD)が高いため、排水処理が必要になる。ニッケル、コバルトまたは希土類金属を分離する際に使用する抽出剤には、リンや窒素が含まれており、排水中のリンまたは窒素の濃度が高くなるため、排水処理が必要になる。これらの水質汚濁物質に対しては、生物処理や酸化処理が行われるが [24,25]、地域によっては厳しい規制が課せられているため、溶媒抽出工程を増強できない場合がある。また、金属の製錬では、重金属を含む排水が発生する。最近では重金属を含む排水の限外濾過処理法が提案され、化学物質の使用量削減が期待されているが [26]、一般的には、中和やイオン交換を用いた排水処理により、排水中の金属濃度を規制値以下にする必要がある。

3-1-4. 本研究の目的

本研究は、排水処理負荷の低い手法を用いて、使用済み Ni-MH 電池から既存のニッケル製錬所や希土類金属製造工程で使用可能な中間原料を回収するプロセスを確立することを目的とする。この目的のために、原料の浸出に硫酸浸出法、希土類金属の回収に硫酸複塩沈殿法、ニッケルおよびコバルトの回収に硫化物沈殿法を適用することを検討した。希土類金属の回収では硫酸複塩の溶解度が高く、沈殿回収ができないとされていたイットリウム共沈回収を検討した。また、イットリウムの回収については、スケールアップにより回収率が不安定になったことから、溶媒抽出工程の設置を検討した。

3-2. 実験方法

3-2-1. 原料

原料はトヨタ自動車株式会社から提供された使用済みの自動車用 Ni-MH 電池を用いた。解体・破砕後の使用済み Ni-MH 電池は篩にかけることで、CELMET、パンチングメタル、正極・負極の混合粉末（以下、混合粉末と記載）に分離する。破砕前の使用済み Ni-MH 電池本体、CELMET、パンチングメタル、混合粉末を Figure. 3-1 に示す。セルメットの主成分はニッケルであるため、既存のニッケル製錬所で原料として使用することができる。また、パンチングメタルは鉄を主成分としているため、鉄鋼の原料として利用することができる。本研究では、ニッケル、コバルトおよび希土類金属を主成分とする混合粉末を原料とした。硫酸浸出では、結晶性の高い酸化ニッケルや酸化コバルトが存在すると浸出効率が低下する。浸出率の低下を避けるために、混合粉末をカーボンで還元焙焼して、原料中のニッケルやコバルトを金属形態に変換した。混合粉末の組成を Table 3-1 に示す。この表に記載されていない成分は、還元焙焼の際に残った炭素、電解液のカリウム、鉄、アルミニウム、マンガン、ナトリウム、マグネシウム、などの微量不純物、酸化物に含まれる酸素である。

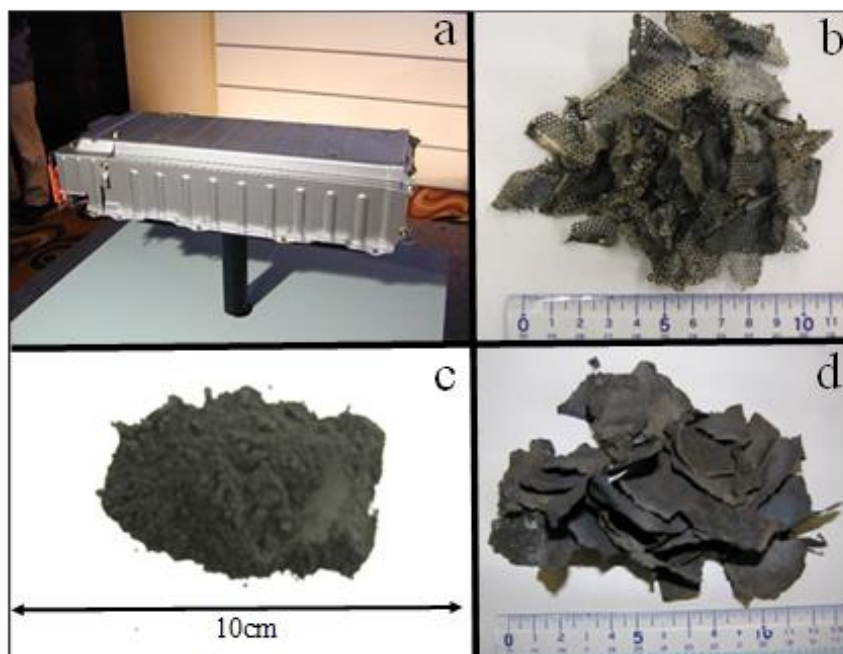


Figure 3-1. 原料の写真

(a. 使用済み Ni-MH 電池、b. パンチングメタル、c. 混合粉末、d. CELMET)

Table 3-1. 原料の組成

Concentration (%)				
Ni	Co	Y	La	Ce
48	4.1	0.78	12	5.8

3-2-2. 試薬と回収方法

(1) 混合粉末の硫酸浸出

酸には有機酸と無機酸の2種類がある。有機酸は排水中のCODを増加させるため、工業用金属の浸出には鉍酸などの無機酸が広く用いられる。硝酸を使用した場合、廃水中の窒素濃度が比較的高くなるため、公共水域の富栄養化を抑制するためには脱窒が必要となる [27]。また、塩酸はSUS (Steel Use Stainless : ステンレス鋼) に対する腐食性が高いため、構成材料は樹脂などに限定される [28]。このため、工業的な浸出法には硫酸浸出がよく用いられる。ラボ実験では、パイレックスガラス製のセパラブルフラスコに試薬の硫酸水溶液(重量濃度 64 wt%) と混合粉末を加え、PTFE (Polytetrafluoroethylene) 製のインペラーを用いて 500 rpm で攪拌・混合することで浸出を行った。水は蒸留水を使用した。混合物をエアバブリングしながら 40~90°C に加熱した。加熱にはウォーターバスを使用した。硫酸は金属の浸出で消費されるため、pH コントローラで制御されたポンプで硫酸を添加し、pH を上昇させた。浸出中の pH と酸化還元電位 (ORP) はガラス電極を用いて測定した。浸出中は蒸発により溶液量が減少するため、必要に応じて純水を補充して溶液量を一定にした。浸出後、5C ろ紙とヌッチェ式ろ過装置を用いた吸引ろ過により、スラリーを固液分離した。固液分離した浸出液と浸出残渣の金属濃度を ICP 発光分析器で分析した。

パイロット試験は鉄筋コンクリートの建屋内で実施した。建屋内に設置した機器の写真を Figure 3-2 (a) に示す。浸出は容量 500 L の内部がテフロンコーティングされた SUS 製タンクで行った。Figure 3-2 (b) に使用した機器の写真を示す。工業用硫酸水溶液(重量濃度 59 wt%) と混合粉末を加え、テフロンコーティングされたインペラーを用いて 375 rpm で攪拌混合しながら浸出を行った。攪拌・混合時にはエアバブリングと加熱を行った。加熱にはセラミックスチームヒーターを用いた。浸出液と残渣の固液分離は、フィルタープレスを用いて行った。浸出液および浸出残渣の金属濃度はラボ実験と同様に分析した。

第3章

(2) 硫酸複塩沈殿法による希土類金属の回収

希土類金属の回収方法としては、溶媒抽出法とシュウ酸沈殿法が確立されている。どちらの方法も、排水中のCODが比較的高いため、酸化分解や生物処理などの排水処理が必要になる。本研究では、希土類金属の回収方法として硫酸複塩沈殿法を採用した。ラボ実験では、試薬グレードの硫酸ナトリウムの粉末を浸出液に加え、混合物を攪拌することで硫酸複塩沈殿の生成を行った。硫酸ナトリウムは、20~180 g/Lの範囲の濃度になるように加えた。攪拌中は、所定の温度になるよう加熱した。攪拌と混合は、スターラーを用いて650 rpmで行った。加熱は、ウォーターバスを用いて、40~80°Cの温度になるように行った。イットリウムとは異なる重希土類金属の共沈挙動は、浸出液の代わりに硫酸に溶解してpH 1.0に調製した硝酸ランタン六水和物の水溶液に酢酸エルビウム、酢酸ホルミウムまたは酢酸ツリウムを添加して確認した。沈殿反応後のスラリーは5C濾紙とヌッチェ式濾過装置を用いた吸引濾過で固液分離した。分離した沈殿濾液と、硫酸複塩沈殿の金属濃度はICP発光分析器で分析した。

パイロット試験では、容量300 LのSUS製タンクを用いて硫酸複塩沈殿を行った。Figure 3-2(c)に使用した装置の写真を示す。タンクに所定量の浸出液を加え、浸出液に同量の硫酸ナトリウム溶液(180 g-Na₂SO₄/L)を加え、インペラーを用いて360 rpmで混合し、硫酸複塩の沈殿を得た。硫酸ナトリウム溶液は、硫酸ナトリウムの粉末を工業用水に溶解して調製した。混合時の加熱は、セラミックスチームヒーターを用いて行った。温度は実験で得られた最適温度に設定した。所定の時間が経過した後、フィルタープレスで固液分離を行った。分離した沈殿濾液と硫酸複塩沈殿の金属濃度はラボ実験と同様に分析した。

(3) 硫化物沈殿法によるニッケルとコバルトの回収

希土類金属を回収した後、ニッケルとコバルトは溶媒抽出によって分離されることが多いが、この分離プロセスは既存のニッケル製錬所が所有している場合がある。そこで本研究では、既存のニッケル製錬所の間接原料であるニッケルとコバルトの混合硫化物(MS)を、硫化物沈殿法を用いて回収することで、リサイクル時の排水処理負荷の軽減と、プロセスの簡略化によるコスト削減を図った。ラボ実験では、パイレックスビーカーに入れた硫酸複塩沈殿後の浸出液に硫化剤を添加し、スターラーを用いて650 rpmで攪拌することで硫化物を沈殿させた。硫化剤は、固形の硫化ナトリウムを純水に溶解

第3章

して 200 g/L になるように調製した硫化ナトリウム水溶液を用いた。pH 調整は水酸化ナトリウム水溶液または硫酸水溶液を用いた。温度は室温とした。沈殿後、5C 濾紙とスッチェ式濾過装置を用いた吸引濾過でスラリーを固液分離した。分離した沈殿濾液と MS の金属濃度は ICP 発光分析器で分析した。

パイロット試験では、容量 750 L の SUS 製タンクを用いて硫化物の沈殿反応を行った。使用した装置を Figure 3-2 (d) に写真示す。pH 調整には工業用の硫酸水溶液（重量濃度 59 wt%）と水酸化ナトリウム水溶液（重量濃度 24 wt%）を使用した。硫化剤には工業用の硫化水素ナトリウム水溶液（重量濃度 25 wt%）を使用した。攪拌・混合はインペラーを用いて 360 rpm で行った。温度は室温とした。反応後、スラリーをフィルタープレスで固液分離した。分離した沈殿濾液と MS の金属濃度はラボ実験と同様に分析した。



Figure 3-2. パイロット試験設備の写真

(a. 施設内部、b. 浸出槽、c. 硫酸複塩沈殿反応槽、d. 硫化物沈殿反応槽)

第 3 章

(4) 溶媒抽出法による残留イットリウムの回収

抽出剤として、Lanxess 社製の di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) を用いた。希釈剤にはナフテン系溶剤である JX 日鉱日石エネルギー株式会社のテクリーン N20 を使用した。抽出始液はパイロット試験で得られた硫酸複塩沈殿後の液を用いた。逆抽出には試薬の硫酸水溶液 (重量濃度 64 wt%) を用いた。D2EHPA はテクリーン N20 で希釈し、50 体積%に調製した。イットリウムの抽出等温線と逆抽出率は、ラボ実験で確認した。ラボ実験では、反応容器に容量 100 mL のパイレックスガラス製ビーカーを用いた。攪拌と混合はスターラーで行った。スターラーの回転数は 650 rpm とし、抽出および逆抽出時の混合不良を回避した。相分離は、容量 200 mL のパイレックス製分液漏斗を用いて行った。すべての操作は室温 ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) で行った。攪拌時間は試験に応じて変化させた。相分離時間は約 30 分とした。ミキサセトラ試験では、ミキサ部容量 0.6 L、セトラ部容量 2.4 L の FRP (Fiber Reinforced Plastics : ガラス繊維強化プラスチック) 製のミキサセトラを用いて抽出と逆抽出を行った (ミキサセトラの構造は第 1 章を参照)。温度はラボ実験と同様、室温 ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) とした。抽出始液はラボ実験と同じ水溶液を用いた。逆抽出には 3mol/L 硫酸溶液を用いた。D2EHPA はテクリーン N20 で希釈し、20 体積%に調製した。ミキサ部の平均滞留時間は、抽出では約 1.5 分、逆抽出では 20 ~45 分とした。

(5) 分析

サンプルの金属濃度は ICP 発光分析器 (Perkin Elmer Optima 3300 DV) を用いて分析した。浸出残渣の形態分析は X 線回折 (XRD Spectris Co.Ltd. X'Pert PRO MPD) を用いて行った。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 混合粉末の硫酸浸出

(1) ラボ実験

ラボ実験では、スラリー濃度、温度、pH、反応時の攪拌時間が溶出の程度に及ぼす影響を調べた。混合粉末は還元焙焼されているため、ニッケル、コバルトは金属として、希土類金属 (Ln) は酸化物として存在している。浸出反応は以下の通りである。



浸出率に及ぼす温度の影響（浸出時間 6h、スラリー濃度 100 g/L、pH 1.5）を Figure 3-3 (a)、浸出率に及ぼす pH の影響（浸出時間 6h、スラリー濃度 100 g/L、温度 75°C）を Figure 3-3 (b)、浸出率に及ぼすスラリー濃度の影響（浸出時間 6h、pH 1.5、温度 75°C）を Figure 3-3 (c) および浸出率に及ぼす浸出時間の影響（スラリー濃度 100 g/L、pH 1.5、温度 75°C）を Figure 3-3 (d) に示す。ニッケル、コバルト、イットリウムは温度の上昇とともに増加した。60°C以上ではコバルトとイットリウムの浸出率は 95%を超え、ニッケルは 90%を超えた。ランタンとセリウムは 40°Cでも浸出率が高く、40~90°Cではほぼ 100%の浸出率であった。浸出率は pH の上昇とともに減少したが、pH 0~1.5 では大きな減少はなく、コバルトとイットリウムは 97%、ニッケルは 90%、セリウムとランタンはほぼ 100%の浸出率であった。pH 3.0 では浸出率が著しく低下し、コバルトは 42%、イットリウムは 58%、ニッケルは 34%、セリウムとランタンは 50%になった。スラリー濃度が高いほど浸出率は低下し、50~100 g/L ではほとんど変化せず、150g/L では浸出率が若干減少した。セリウム、ランタン、イットリウムの浸出速度は早く、1 時間でほぼ浸出が終了したが、ニッケルとコバルトの浸出速度は遅く、浸出が終了するのに 3 時間程度かかった。ニッケルとコバルトは金属の形態で存在するため、金属が水溶液中に存在している間は ORP が低かった（還元状態）。初期に -300 mV vs Ag/AgCl であった ORP はニッケルとコバルトの浸出に伴って上昇し、浸出率が一定になった 3 時間後には、+320 mV vs Ag/AgCl で推移した。ニッケルとコバルトの最終的な

第3章

浸出率はそれぞれ 90%~91%と 95%~96%であった。

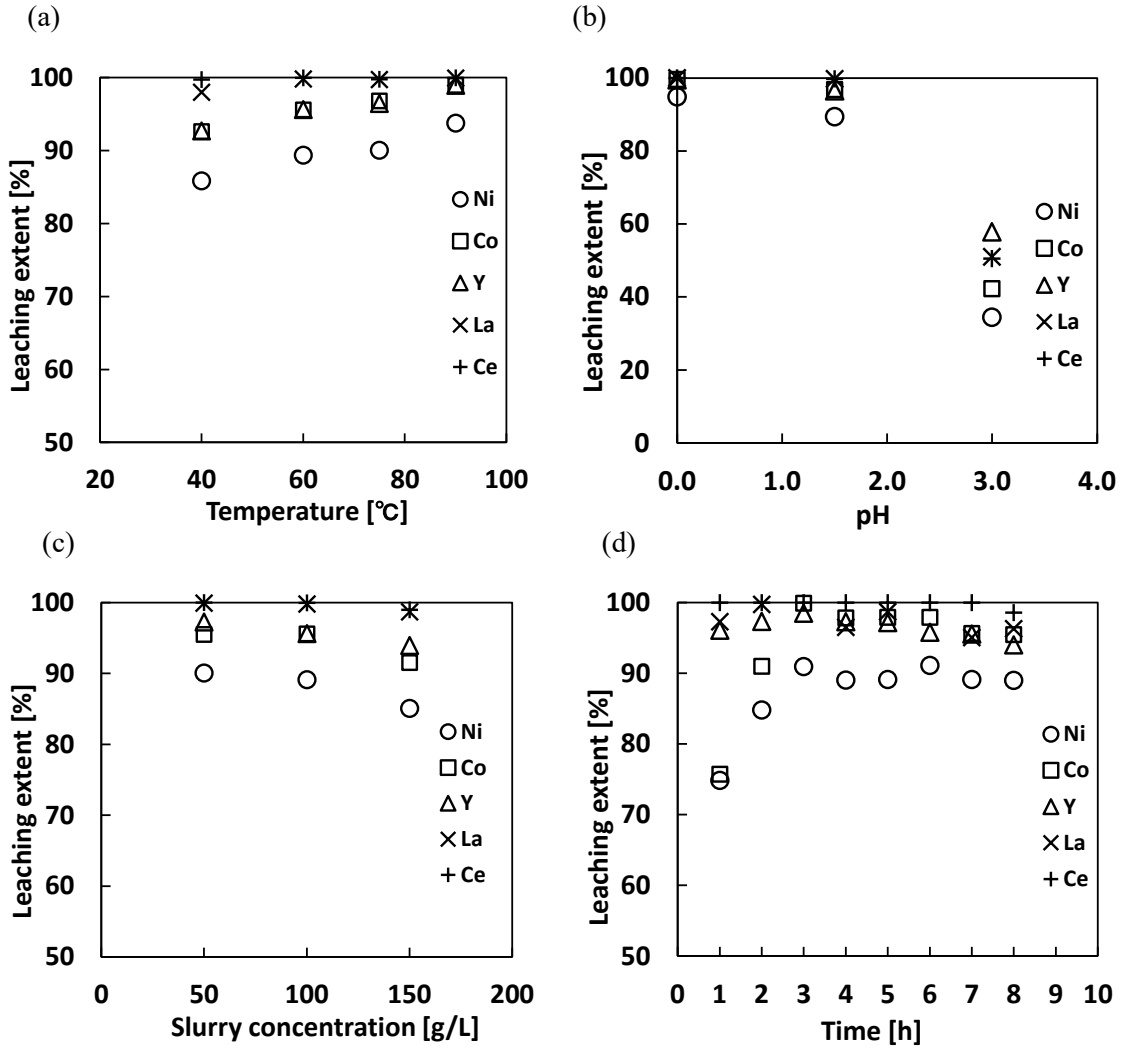


Figure 3-3. 浸出率に及ぼす温度、pH、スラリー濃度および時間の影響

浸出残渣の XRD 分析結果を Figure 3-4 に示す。不溶性のニッケル酸化物が検出されたことから、還元焙焼で還元できなかった酸化物が未浸出のまま残ったものと推察される。

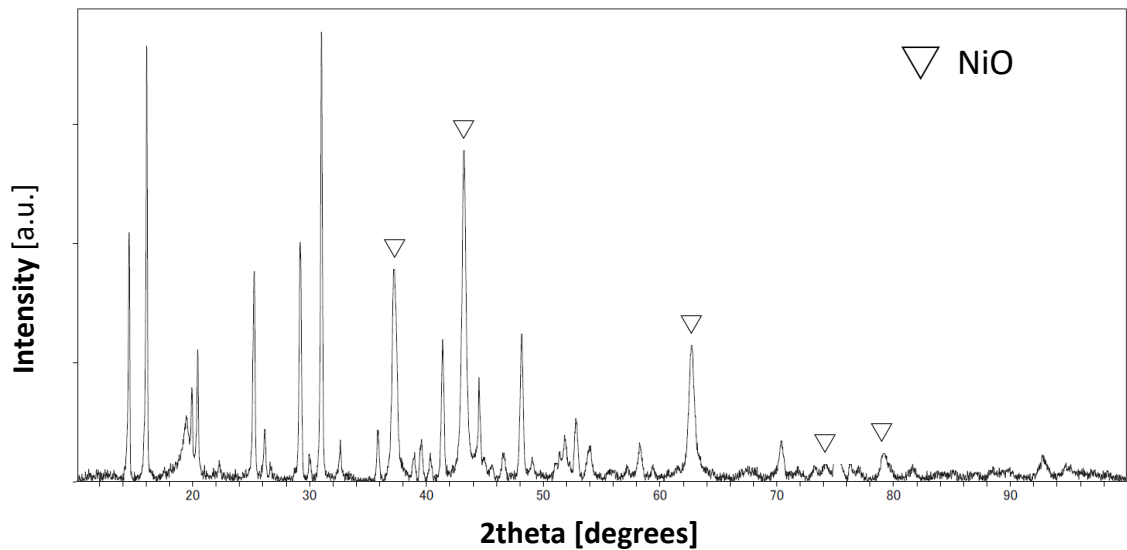


Figure 3-4. 浸出残渣のXRDパターン

(2) パイロット試験

パイロット試験では、ラボ実験の結果に基づき、pH 1.0、80°C、スラリー濃度 100 g/L の条件で浸出を行った。反応の終点は浸出液の ORP が急激に上昇し、+300 mV vs Ag/AgCl を超えた時点とした。浸出時間と pH・ORP の関係を Figure 3-5 に示す。ORP は銀/塩化銀電極 (Ag/AgCl) の値である。時間軸上のゼロ点は硫酸の供給を開始した時点である。硫酸供給開始後、ORP は急速に低下し、約-400 mV vs Ag/AgCl になった。その後、混合粉末の浸出に伴って ORP が徐々に上昇し、金属成分がなくなると ORP は +300 mV vs Ag/AgCl まで上昇した。この時点を反応終点とし、硫酸水溶液の供給を停止した。硫酸水溶液の供給開始から 2 時間は、浸出による硫酸消費にポンプでの硫酸供給が追いつかず、pH は 2~3 の間で推移した。タンク内の混合粉末の量が減少すると、硫酸の消費量が減少し、pH 1.0 での制御が可能になったため、pH 1.0 を維持するよう、硫酸水溶液の供給量を調整した。浸出率はニッケル 89%、コバルト 94%、イットリウム 95%、ランタン 99%、セリウム 99% であり、ラボ実験の結果とほぼ同様であった。同一条件でのパイロット試験とラボ実験の浸出率の比較を Table 3-2 に示す。浸出開始時の pH が高かったため、トータルの浸出時間はラボ実験の浸出時間を上回ったが、pH が 1.0 に達した 3 時間後に ORP が急激に上昇し、浸出挙動はラボ実験とほぼ同様であった。ビーカーサイズからパイロットサイズにスケールアップする場合、攪拌力の不足やスラリー濃度が不均一になるなどして、浸出率の低下や浸出時間が長くなるといったこ

とがあるが、今回のパイロット試験では、攪拌力はラボ実験とほぼ同じであったと言える。

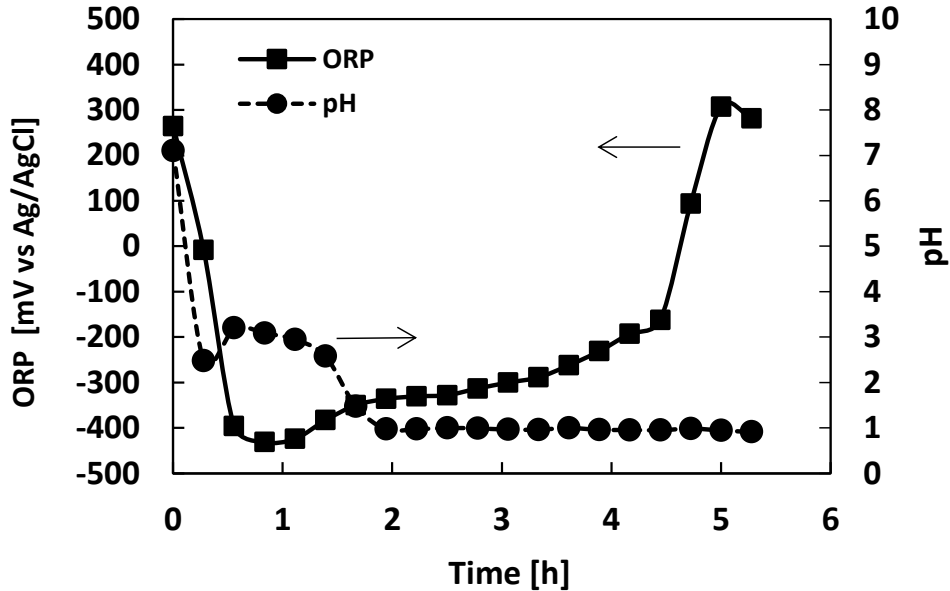


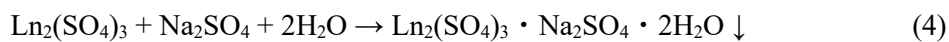
Figure 3-5. 浸出時の pH・ORP の推移

Table 3-2. ラボ実験とパイロット試験の浸出率の比較

Element	Leaching extent (%)				
	Ni	Co	Y	La	Ce
Lab	90	97	96	>99	>99
Pilot	89	94	95	99	99

3-3-2. 硫酸複塩沈殿法による希土類金属の回収

硫酸複塩沈殿は、アルカリ金属と軽希土類金属の硫酸複塩の溶解度が極めて低いことを利用した、軽希土類金属の有効な回収方法である。軽希土類金属 (Ln) の硫酸水溶液に硫酸ナトリウムを添加すると、次の反応で軽希土類金属の硫酸複塩が沈殿する。



アルカリ金属と重希土類金属の硫酸複塩は溶解度が高いため、重希土類金属は硫酸複

第3章

塩沈殿法では回収できないとされていた。イットリウムとランタンの硫酸複塩の溶解度の比較を Figure 3-6 に示す [29]。溶解度はイットリウムで高く、ランタンは低いことがわかる。

この硫酸複塩沈殿法は古くから軽希土類金属と重希土類金属の分離法として知られていた[30]。Porvali らは、この方法を用いて使用済み Ni-MH 電池から希土類金属を回収する方法を報告しているが、軽希土類金属の回収のみ言及している [22]。この研究では、40 g/L の浸出液に硫酸ナトリウムを加え、室温で 15 分間攪拌混合したところ、軽希土類金属であるランタンやセリウムの沈殿率が 99%以上になることを確認した。一方、原子力分野での研究では、セリウムの存在下で添加する硫酸カリウムの量を増加すると、150,000~30,000 cpm/ml の微量のイットリウム-90、ルテチウム-177 およびスカンジウム-46 の共沈量が増加することを報告している [31]。このように、沈殿条件を最適化することで、重希土類金属を軽希土類金属とともに共沈回収することができる。しかし、使用済みの Ni-MH 電池の浸出液のように、重希土類金属を高濃度に含む水溶液系でも同様の挙動を示すか不明であった。本研究では、高価な重希土類金属であるイットリウムを、軽希土類金属であるランタンやセリウムと共沈させることで回収できることを実験的に確認した。また、イットリウムの共沈を促進する条件をラボ実験で選定し、パイロット試験で実証した。

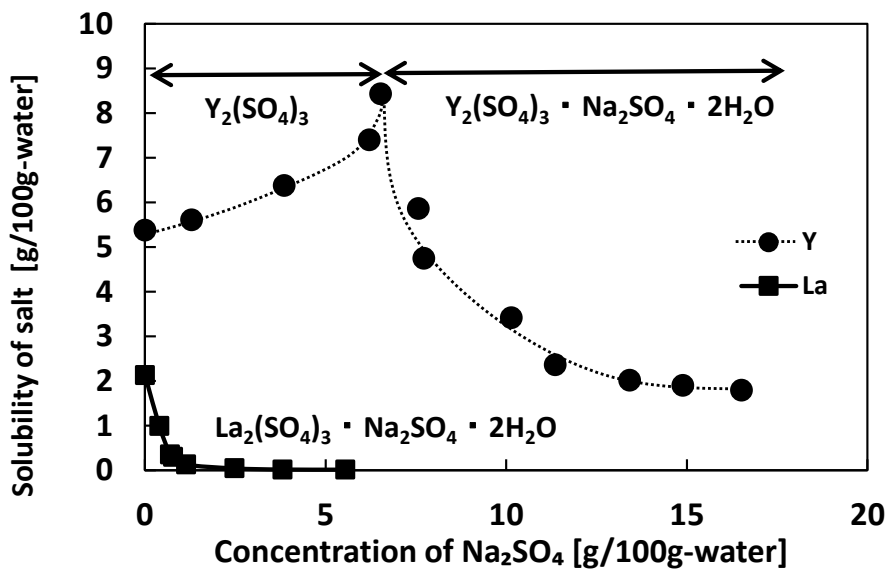


Figure 3-6. イットリウムとランタンの硫酸複塩の溶解度 [29]

第3章

(1) ラボ実験

ラボ実験またはパイロット試験で使用した浸出液の組成を Table 3-3 に示す。攪拌時の温度、硫酸ナトリウムの添加濃度または時間の影響を確認した。攪拌時間 60 分、硫酸ナトリウム濃度 90g/L におけるイットリウムの共沈率に対する温度の影響を Figure 3-7 (a) に示す。温度が高いほど共沈率は上昇した。80°Cでは共沈率は 99%に達し、残留イットリウム濃度は 0.009 g/L と低い値を示した。この濃度の硫酸ナトリウムでは、イットリウムは $Y_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$ として存在し、その溶解度は 11 g/L 程度である。すなわちイットリウムが共沈していることを示している。ナトリウム濃度を 90 g/L とした場合の攪拌時間とイットリウム共沈率の関係を Figure 3-7 (b) に示す。温度は 60°C および 80°Cとした。いずれの場合も、攪拌時間の増加により沈殿が促進されたが、温度が高いほど沈殿速度が速くなった。80°Cでは、40 分以上の攪拌時間で 99%の沈殿率が得られ、残留イットリウム濃度は 0.011 g/L であった。イットリウムの共沈に比べてランタンの沈殿は速く、硫酸ナトリウム粉末添加直後に白色の沈殿物が生成し、2 分間の攪拌混合で浸出液中のランタン濃度は 0.03 g/L となり、文献値 [29] と同様の低さであった。その後、攪拌時間を長くしても、浸出液中のランタン濃度はほぼ一定であった。80°C、攪拌時間 1 時間でのイットリウム共沈率に及ぼす硫酸ナトリウムの濃度の影響を Figure 3-7 (c) に示す。硫酸ナトリウムの濃度の増加に伴い、沈殿率は上昇した。90 g/L では沈殿率は 98%に達し、残留イットリウム濃度は 0.013 g/L であった。それ以上の濃度では、沈殿率はほとんど変わらなかった。これらの結果をもとに、温度 80°C、硫酸ナトリウム濃度 90 g/L、攪拌時間 60 分をラボ実験の最適条件として、沈殿挙動を確認した結果、イットリウム、ランタン、セリウムの残存濃度は、それぞれ 0.010 g/L、0.020 g/L、0.006 g/L となり、それぞれ 98.7%、99.9%、99.9%の沈殿率になった。回収した沈殿物中の濃度は、それぞれ 1%、19%、10%であった。ニッケルやコバルトなどの不純物はほぼ 100%溶液中に残り、回収した沈殿物中の濃度は、それぞれ 0.04%、0.01%だった。

Table 3-3. 浸出液の組成

Element	Concentration (g/L)					
		Ni	Co	Y	La	Ce
Leaching solution	Lab	50	4.9	0.75	14	7.3
	Pilot	50	5.5	0.68	10	5

第3章

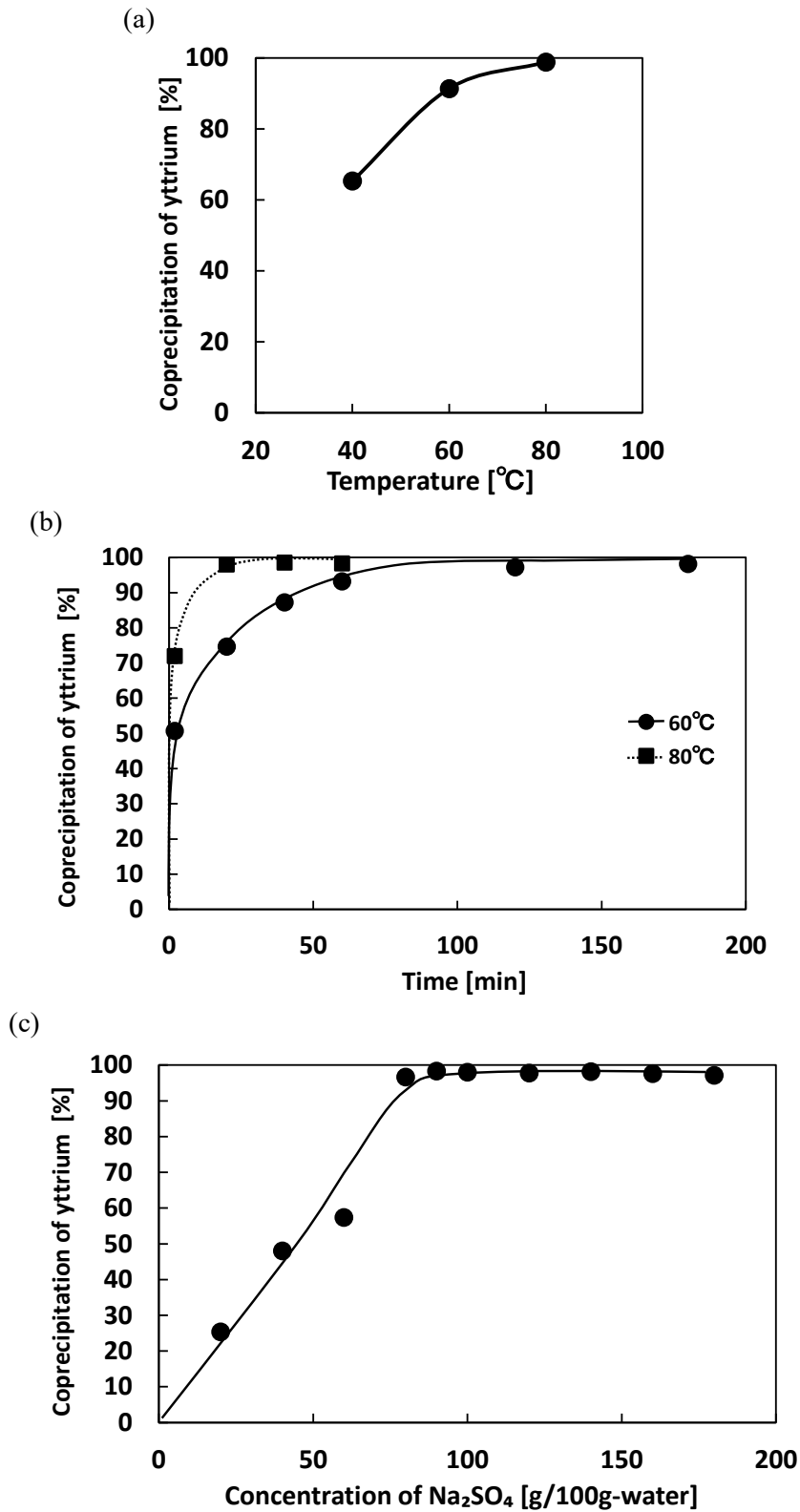


Figure 3-7. イットリウムの共沈率

(a) 温度の影響、(b) 攪拌時間の影響、(c) 硫酸ナトリウム濃度の影響

第3章

(2) パイロット試験

パイロット試験では、ラボ実験で選定した最適条件で沈殿挙動を確認した。数回の試験を行った結果、濾液中の希土類金属濃度はイットリウムが 0.10~0.20 g/L、ランタンが 0.013~0.022 g/L、セリウムが 0.005~0.009 g/L となり、沈殿率はそれぞれ 41.2~71.8%、99.6%~99.8%、99.6%~99.7% であった。ランタンとセリウムは安定しており、ラボ実験と同様の結果を示したが、イットリウムはラボ実験の結果と比べて共沈率が低く、不安定な状態であった。パイロット試験では、ラボ実験に比べて攪拌力が弱く、混合条件が不安定であったため、共沈率が不安定になったと推察される。攪拌力を向上させるには、スラリー濃度を下げるか、攪拌機を大型化することが考えられるが、処理能力の低下や運転コストの増加が懸念される。イットリウムの共沈反応は酸化還元反応を伴わないため、硫酸複塩中の軽希土類金属との置換反応によると考えられるが、温度が低いと反応が遅くなるため、イットリウムは緩やかに結晶中に取り込まれていると考えられる。そのため、攪拌力が弱いパイロット試験では共沈が不安定になったと推察される。

回収した沈殿物中のニッケルとコバルトの濃度は、それぞれ 0.04%、0.005% であった。ラボ実験と同様に低く、中間原料として十分使用可能であることがわかった。ニッケルとコバルトの沈殿率はいずれも 0.04% と低かった。

(3) 他の重希土類金属の共沈挙動

イットリウム以外の重希土類金属の挙動が同様であるか確認するため、エルビウム、ホルミウム、ツリウムの共沈挙動をラボ実験で確認した。温度、硫酸ナトリウム濃度、混合時間は浸出液を用いたラボ実験の結果に基づいて選定した。共存する軽希土類金属はランタンを 17 g/L とし、エルビウム、ホルミウム、ツリウムの濃度はそれぞれ 0.97 g/L、0.91 g/L、0.81 g/L とした。共沈後の濃度はそれぞれ 0.37 g/L、0.25 g/L、0.27 g/L になり、共沈率は 61.2%、72.7%、66.4% とイットリウムに比べて低い値となったが、硫酸複塩沈殿法を用いて他の重希土類金属を回収することが可能であることがわかった。

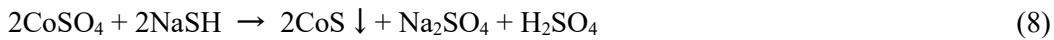
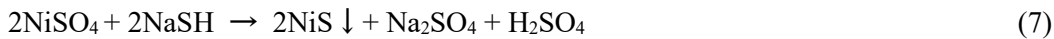
3-3-3. 硫化物沈殿法によるニッケルとコバルトの回収

硫化物沈殿法では、以下の式で示される反応で、ニッケルとコバルトを沈殿させて回収する。硫化剤は、ラボ実験では硫化ナトリウム、パイロット試験では硫化水素ナトリウムを使用した。

(Laboratory test)



(Pilot test)



(1) ラボ実験

ラボ実験では、pH と溶液中のニッケル・コバルト濃度との関係を確認し、最適な pH を選定した。温度は室温とした。pH と残留ニッケル・コバルト濃度の関係を Figure 3-8 に示す。pH 3.0 のときのニッケル・コバルト濃度はそれぞれ 0.026 g/L、0.002 g/L であった。このときの、硫化ナトリウム水溶液の添加量は、硫酸複塩沈殿後の水溶液 300 mL に対して 80 mL であり、ORP は-317 mV vs Ag/AgCl であった。沈殿率はニッケルとコバルトとも 99.9%であった。

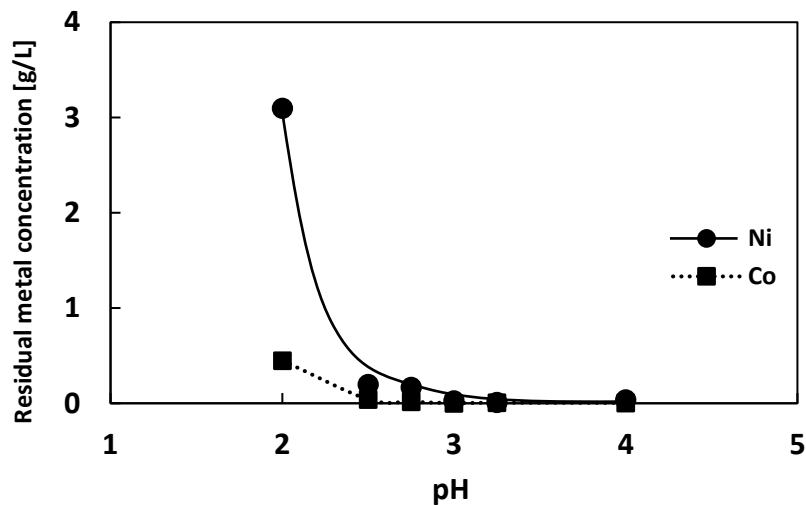


Figure 3-8. pH と残留ニッケル・コバルト濃度の関係

第3章

(2) パイロット試験

パイロット試験では沈殿条件を pH 3.0 とした。硫化反応では硫酸が生成するため、反応中は水酸化ナトリウム水溶液を添加することで pH を 3.0 に保持した。硫酸複塩沈殿後の水溶液は、タンク内の攪拌翼で液面が攪拌できるよう、水を補加して容量を 290 L から 410 L に増加させた。液面調整後の硫酸複塩沈殿後の水溶液の組成を Table 3-4 に示す。

Table 3-4. 硫酸複塩沈殿後の水溶液の組成

Concentration (g/L)				
Ni	Co	Y	La	Ce
14	1.5	0.09	0.010	0.004

容量を増加させた後、硫酸複塩沈殿後の液に、硫化水素ナトリウム水溶液 19 L、水酸化ナトリウム水溶液 13 L、硫酸水溶液 2 L を加えた。硫酸水溶液は、水酸化ナトリウム水溶液を添加した際に発生する pH のオーバーシュートを調整するために用いた。沈殿後のニッケル、コバルト、イットリウム、ランタンおよびセリウムの濃度はそれぞれ 0.24 g/L、0.054 g/L、0.067 g/L、0.007 g/L、0.003 g/L であり、ニッケルとコバルトの沈殿率はそれぞれ 98.1%、96.1%であった。パイロット試験では、硫化水素ナトリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を同時に添加して pH を調整したが、試薬の投入箇所が 1 点であり、投入箇所と pH 測定箇所とが離れていたため、pH の測定値から乖離した pH になっている部分が局所的に存在していたと考えられる。この現象はスケールアップすると顕著になるため、均一性を確保するためには攪拌力の強化や薬液の多点添加を検討する必要があると考えられる。硫化時に希土類金属の沈殿が確認されており、MS への沈殿率はイットリウムが 24.3%、ランタンが 29.4%、セリウムが 24.3%であった。しかし、回収した MS 中のイットリウム、ランタンおよびセリウムの濃度はそれぞれ 0.049%、0.007%、0.003%と低く、既存のニッケル製錬所の中間原料として使用可能であることがわかった。

3-3-4. マテリアルバランス

Figure 3-9 に硫酸浸出、希土類金属の硫酸複塩沈殿法および硫化物沈殿法を用いて 100 トンの電極粉末を処理する場合のマテリアルフローを示す。パイロット試験で得

第 3 章

られた浸出率と沈殿率から算出した値である。Table 3-5 に回収したニッケル、コバルトおよび希土類金属の収率を示す。イットリウムの共沈率は、パイロット試験の平均値である 56.5%とした。ニッケルは不溶性酸化物の存在により若干収率が低かった。イットリウムはスケールアップに伴う、共沈率低下によりインプット量の半分程度の収率になった。

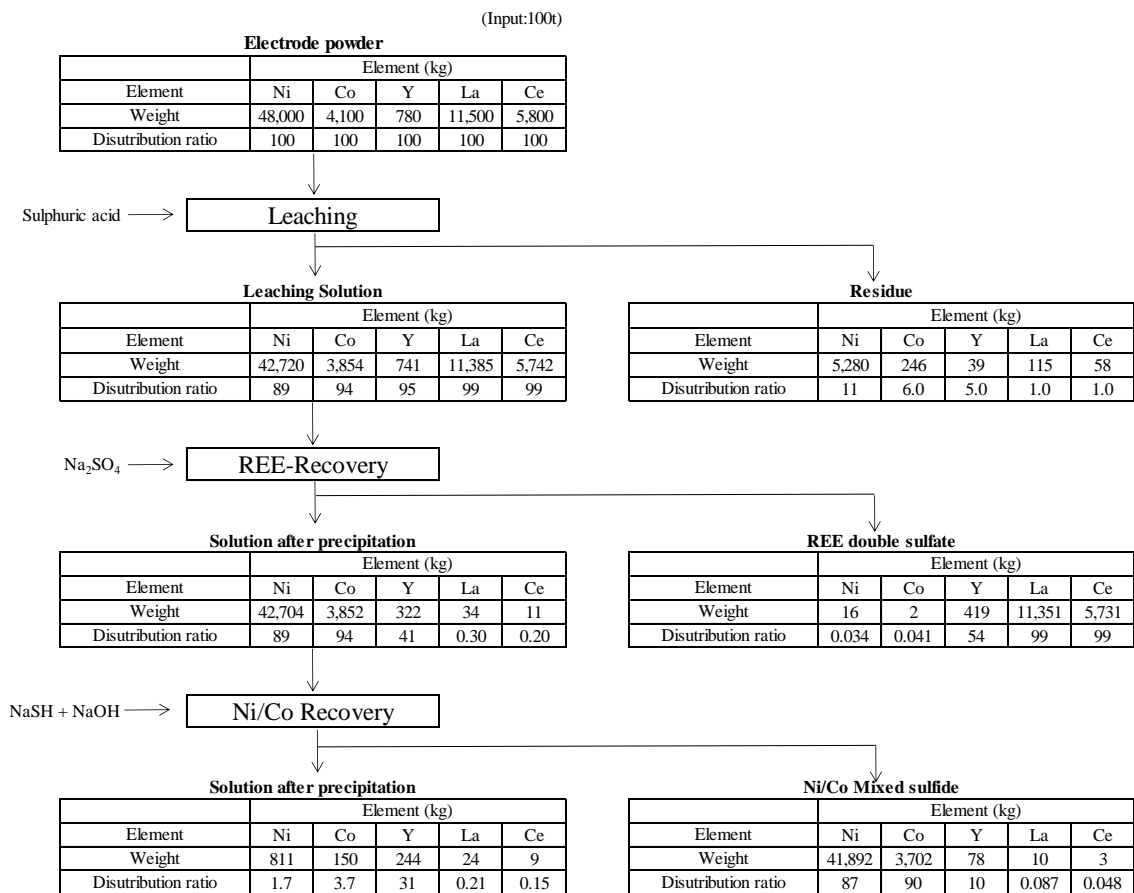


Figure 3-9. 100 t の混合粉末を処理した場合のマテリアルバランス

Table 3-5. ニッケル、コバルトおよび希土類金属の収率

Recovery yields (%)				
Ni	Co	Y	La	Ce
87	90	54	99	99

3-3-5. 収率向上にむけて

ニッケルの収率を向上させるためには、混合粉末の還元度を上げて不溶性のニッケル酸化物を還元することが対策として考えられる。イットリウムの収率を向上させるためには、攪拌力を上げることや塩濃度を上げることが対策として考えられるが、確実に回収するには硫酸複塩沈殿の後段に溶媒抽出工程を設置することも有効な手段として考えられる。溶媒抽出は前述したとおり、排水中の COD を増加させるなど、環境負荷を増加させる一因になるが、共沈法によるイットリウム回収後に適用することで、溶媒抽出単独で希土類金属を回収するより工程のキャパシティを小さくできる。本研究では共沈法の後段に溶媒抽出工程を設置することにより収率向上が可能かラボ実験とミキサセトラ試験で確認した。

3-3-6. 溶媒抽出法による残留イットリウムの回収

(1) バッチ試験

ニッケルとコバルトは、抽出の際に pH 調整を行わなかったため、抽出されなかった。D2EHPA の選択性は、イットリウム > セリウム > ランタンであるため、セリウムとランタンはわずかに抽出されるが、共沈後の溶液中のセリウムとランタンの濃度はイットリウムに比べて十分に低いため、イットリウムの挙動のみを検討した。Figure 3-10 にバッチ試験での抽出等温線を示す。硫酸複塩沈殿後液のイットリウム濃度は一定であるため、この実験では有機相と水相の相比を変えてデータを取得した。イットリウムはラボ実験では共沈により約 0.01 g/L まで減少するため、目標値は 0.01 g/L とした。O/A が 0.013 の場合、イットリウム濃度を 0.2 g/L から 0.01 g/L 以下に 1 段で低下させることが可能であることが抽出等温線からわかる。このように、イットリウムは D2EHPA と高い親和性を持つことが確認された。Figure 3-11 (a) に O/A=1、攪拌時間が 15 分の場合の逆抽出率に及ぼす硫酸濃度の影響を示す。Figure 3-11 (b) に O/A=1、水相中の硫酸濃度が 3 mol/L の場合の逆抽出に及ぼす攪拌時間の影響を示す。有機相中のイットリウム濃度は 2.7 g/L であった。設定した回転数では、エマルジョンを保持できていたが、イットリウムの逆抽出には高い酸濃度と長い攪拌時間が必要であることがわかった。

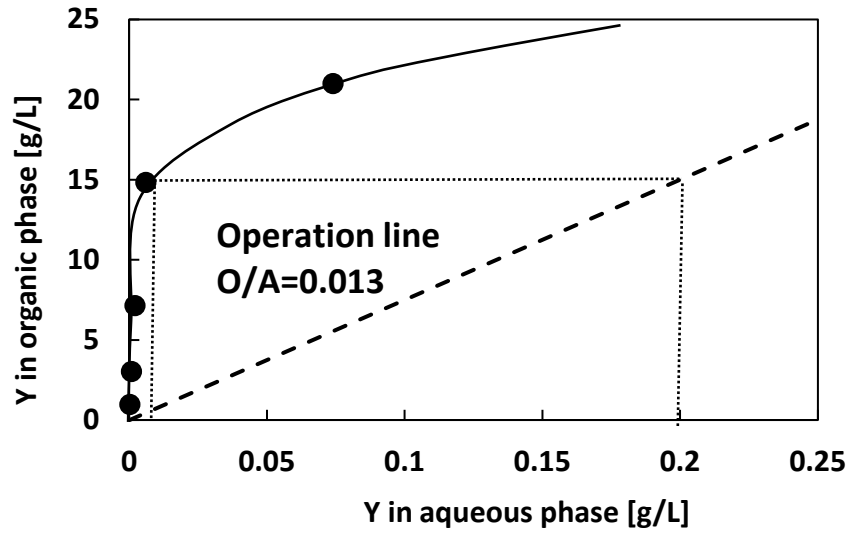


Figure 3-10. イットリウムの抽出等温線 (D2EHPA)

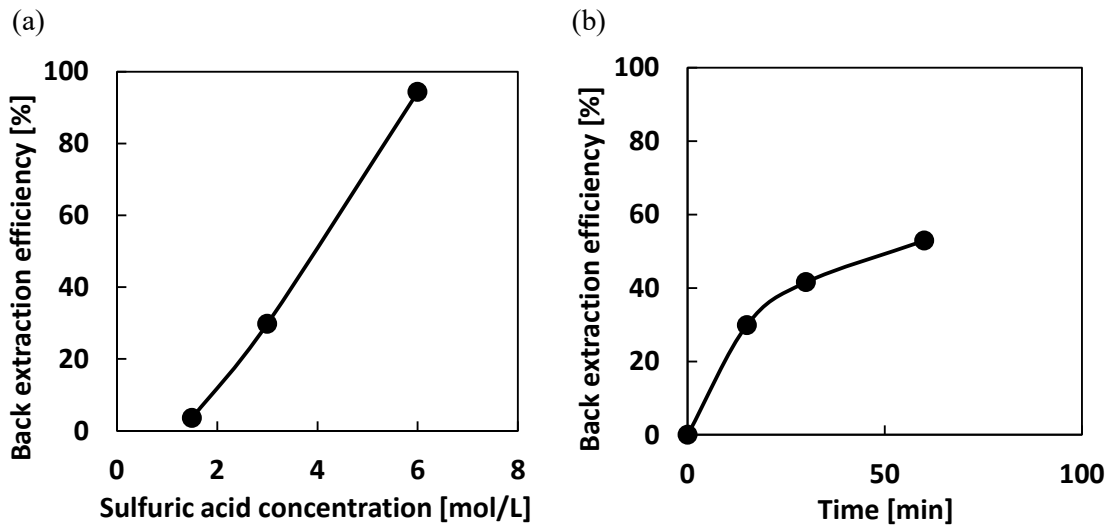


Figure 3-11. イットリウムの逆抽出率

(2) ミキサセトラ試験

ミキサセトラ試験では、O/A を 0.03~0.2 の範囲になるように水相と有機相の流量を調整した。残留イットリウム濃度は、O/A=0.03~0.05 で<0.001 g/L、O/A=0.07 で 0.001 g/L、O/A=0.1~0.2 で 0.002 g/L であった。共沈法と溶媒抽出法を組み合わせることで、浸出液からの回収率は 99%以上となった。D2EHPA と希土類金属との親和性は原子番号

第3章

が大きくなるほど高くなり、イットリウムは重希土類金属のエルビウムと同じ親和性を持つことが知られている [30]。このように、イットリウムは親和性が高いため、松田らは廃光学ガラスからの希土類金属回収において、イットリウムの逆抽出に 6 mol/L 塩酸を用いている [32]。本研究でも、6 mol/L の硫酸で高い逆抽出効率を得られたが、接触時に有機相が白濁したため、抽出剤の加水分解が示唆された。そのため、60 分接触しても白濁現象が見られなかった 3 mol/L の硫酸濃度を逆抽出条件に選定することにした。ミキサセトラ試験では、バッチ試験と同様に O/A=1 で逆抽出を行った。逆抽出効率は混合時間が約 23 分、約 45 分の場合それぞれ 11~14%、14~16%であった。バッチ試験よりも低い値になったのは、ミキサ部でのショートパスにより、有機相の一部が計算時間よりも短い時間でミキサ部からセトラ部に流出したためと推察される。また、バッチ試験に比べて攪拌力が弱く、エマルションの分散が不均一になった可能性がある。1 段目の逆抽出効率が 16%の場合、27 段の多段逆抽出で 99%の回収が可能である。この場合、抽出までの回収効率と逆抽出を合わせた総合回収効率は 98%以上となり、1.0 トンの原料から 7.6 kg のイットリウムが回収可能と試算できる。

3-4. 小括

本章の内容は以下の論文に掲載されている。

M. Takano, S. Asano, M. Goto, Yttrium Recovery Process from Leaching Solution of Spent Ni-MH Batteries using Coprecipitation and Solvent Extraction, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **29**, 印刷中 (2022).

使用済み Ni-MH 電池の正極・負極混合粉末からニッケル、コバルトおよび希土類金属を回収するプロセスを検討した。環境保全に配慮した沈殿法と溶媒抽出法を組み合わせた回収プロセスを構築し、既存のニッケル製錬所で使用可能なニッケル・コバルト混合硫化物と、希土類金属製品の製造工程で使用可能な希土類金属の硫酸複塩を回収した。ラボ実験で最適な浸出条件を選定し、パイロット試験ではニッケル 89%、コバルト 94%、イットリウム 95%、ランタン 99%、セリウム 99%と高い浸出率が得られた、硫酸複沈殿ではラボ実験で最適な沈殿条件を見出し、パイロット試験ではランタンとセリウムを 99%以上の高い沈殿率で回収した。一方で、イットリウムはラボ実験で 99%の沈殿率であった。しかし、パイロット試験ではスケールアップの影響で沈殿率は 41~72%と不安定な結果になったが、D2EHPA を用いた溶媒抽出工程を付加することで 98%まで回収率が向上する可能性を確認した。ラボ実験ではイットリウム以外の重希土類金属であるエルビウム、ホルミウム及びツリウムも硫酸複塩沈殿による共沈回収が可能であることを確認した。硫化物沈殿では他の工程と同様にラボ実験で最適条件を選定し、パイロット試験では 96~98%の沈殿率でニッケル・コバルト混合硫化物を回収した。希土類金属の硫酸複塩に含まれるニッケルとコバルトの含有量はそれぞれ 0.04%、0.005%、ニッケル・コバルト混合硫化物中のイットリウム、ランタン、セリウムの含有量はそれぞれ 0.049%、0.007%、0.003%と低い値となり、既存のニッケル製錬所や希土類金属製品の製造工程で使用可能な中間原料を回収することができた。本研究により、使用済み Ni-MH 電池から重希土類金属であるイットリウムを軽希土類金属とともに共沈回収するための新しい知見を得ることができた。また、構築した新プロセスは使用済み Ni-MH 電池のリサイクルに十分有効であることが実証できた。

3-5. 参考文献

- [1] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries, *Hydrometallurgy*, **50**, 61–75 (1998).
- [2] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, K. Inoue, Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries, *J. Power Sources*, **77**, 116–122 (1999).
- [3] M. Assefi¹, S. Maroufi¹, Y. Yamauchi, V. Sahajwalla¹, Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **24**, 26–31 (2020).
- [4] N.M. Ippolito a, G. Belardi, F. Medic, L. Piga, Utilization of automotive shredder residues in a thermal process for recovery of manganese and zinc from zinc–carbon and alkaline spent batteries, *Waste Manage.*, **51**, 182–189 (2016).
- [5] J. Avraamides, G. Senanayake, R. Cleeg, Sulfur dioxide leaching of spent zinc–carbon-battery scrap, *J. Power Sources*, **159**, 1488–1493 (2006).
- [6] K. Huang, J. Li, Z. X, Enhancement of the recycling of waste Ni–Cd and Ni–MH batteries by mechanical treatment, *Waste Manage.*, **31**, 1292–1299 (2011).
- [7] S. Maroufi, R. K. Nekouei, R. Hossain, M. Assefi, V. Sahajwalla, Recovery of Rare Earth (i.e., La, Ce, Nd, and Pr) Oxides from End-of-Life Ni-MH Battery via Thermal Isolation, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 11811–11818 (2018).
- [8] P. R. Behera, R. Farzana, V. Sahajwalla, Reduction of oxides obtained from waste Ni-MH battery’s positive electrode using waste plastics to produce nickel based alloy, *J. Clean. Prod.*, **249**, 119407 (2020).
- [9] T. Kuzuya, S. Hirai, V. V. Sokolov, Recovery of valuable metals from a spent nickel–metal hydride battery: Selective chlorination roasting of an anodic active material with CCl₄ gas, *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 823–827 (2013).
- [10] L. E. O. C. Rodrigues, M. B. Mansur, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries, *J. Power Sources*, **195**, 3735–3741 (2010).

第 3 章

- [11] C. Liu, Y. Deng, J. Chen, D. Zou, W. Su, Integrated Process To Recover NiMH Battery Anode Alloy with Selective Leaching and Multistage Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 7551–7558 (2017).
- [12] L. Li, S. Xu, Z. Ju, F. Wu, Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂, *Hydrometallurgy*, **100**, 41–46 (2009).
- [13] V. Innocenzi, N. M. Ippolito, I. D. Michelis, M. Prisciandaro, F. Medici, F. Veglió, A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries, *J. Power Sources*, **362**, 202–218 (2017).
- [14] K. Provazi, B. A. Campos, D. C. R. Espinosa, J. A. S. Tenório, Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques, *Waste Manage.*, **31**, 59–64 (2011).
- [15] N. Ahn, H. Shim, D. Kim, B. Swain, Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy, *Waste Manage.*, **104**, 254–261 (2020).
- [16] M. Petranikova, I. Herdzik-Koniecko, B. Steenari, C. Ekberg, Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale, *Hydrometallurgy*, **171**, 128–141 (2017).
- [17] K. Larsson, C. Ekberg, A. Ødegaard-Jensen, Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride medium on nickel metal hydride battery waste, *Hydrometallurgy*, **129–130**, 35–42 (2012).
- [18] K. Larsson, C. Ekberg, A. Ødegaard-Jensen, Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride medium on nickel metal hydride battery waste Part II: mixer–settler experiments, *Hydrometallurgy*, **133**, 168–175 (2013).
- [19] M. Petranikova, B. Ebin, C. Tunsu, Selective recovery of cobalt from the secondary streams after NiMH batteries processing using Cyanex 301, *Waste Manage.*, **83**, 194–201 (2019).
- [20] V. Innocenzi, F. Vegliò, Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations, *J. Power Sources*, **211**, 184–191 (2012).
- [21] K. Korkmaz, M. Alemrajabi, Å. C. Rasmuson, Kerstin M. Forsberg, Sustainable

第 3 章

- Hydrometallurgical Recovery of Valuable Elements from Spent Nickel–Metal Hydride HEV Batteries, *Metals*, **8**, 1062 (2018).
- [22] A. Porvali, B. P. Wilson, M. Lundström, Lanthanide-alkali double sulfate precipitation from strong sulfuric acid NiMH battery waste leachate, *Waste Manage.*, **71**, 381–389 (2018).
- [23] V. E. O. Santos, V. G. Celante, M. F. F. Lelis, M. B. J. G. Freitas, Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni-MH batteries from mobile phones, *J. Power Sources*, **218**, 435-444 (2012).
- [24] M. Jain, A. Majumder, P. S. Ghosal, A. K. Gupta, A review on treatment of petroleum refinery and petrochemical plant wastewater A special emphasis on constructed wetlands, *J. Environ. Manage.*, **272**, 111057 (2020).
- [25] R. S. Dobson, J. E. Burgess, Biological treatment of precious metal refinery wastewater A review, *Miner. Eng.*, **20**, 519–532 (2007).
- [26] V. Innocenzi, F. Tortora, M. Prisciandaro, I. D. Michelis, Francesco Vegliò, G. M. di Celso, Purification of residual leach liquors from hydrometallurgical process of NiMH spent batteries through micellar enhanced ultra filtration, *J. Environ. Manage.*, **215**, 377-384 (2018).
- [27] S. R. Carpenter, N. F. Caraco, D. L. Correll, R. W. Howarth, A. N. Sharpley, V. H. Smith, NONPOINT POLLUTION OF SURFACE WATERS WITH PHOSPHORUS AND NITROGEN, *Ecol Appl*, **8**, 559-568, (1998).
- [28] I. Saefuloh, N. Kanani, F. G. Ramadhan, Y. Rukmayadi, Y. Yusuf, S. Abdullah, S. Susilo, The Study of Corrosion Behavior and Hardness of AISI Stainless Steel 304 in Concentration of Chloride Acid Solution and Temperature Variations, *J Phys Conf Ser*, **1477**, 052058 (2020).
- [29] W. F. Linke, SOLUBILITIES OF INORGANIC AND METAL ORGANIC COMPOUNDS Vol.2 Fourth Edition., American Chemical Society Washington, D.C., (1965).
- [30] N. E. Topp, CHEMISTRY OF THE RARE EARTH ELEMENTS, Elsevier Publishing Company, (1965).
- [31] Y. Nishikawa, K. Hiraki, S. Goda, S. Minami, K. Morishige, Separation of Rare earth elements by Potassium sulfate fractional precipitation method, *Annual reports of Kinki*

第 3 章

University, Atomic Energy Research Institute, 6, 9-14 (1967).

- [32] M. Matsuda, A. Shibayama, K. Matsushima, Y. Jiang, T. Fujita, T. Kikukawa, Recovery of Rare Earth from Waste Optical Glass by Precipitation and solvent Extraction, *Shigen-to-Sozai*, **119**, 668-674 (2003).

第4章

銅-ガリウムターゲット

スクラップからのガリウムの回収

4-1. 緒言

化合物半導体系太陽電池である CIGS 太陽電池（CIGS : Copper-Indium-Gallium-Selenium）には、レアメタルであるガリウムが含まれている。CIGS 太陽電池の製造工程で発生するターゲットスクラップからガリウムを回収するために、電解法と沈殿法を組み合わせた回収プロセスを検討した。本章では開発したガリウム回収プロセスについて述べる。

4-1-1. 銅-ガリウムターゲットスクラップのリサイクル状況

ガリウムは価格が高く、世界の生産量に占める我が国の消費量が多いため [1]、有効に利用する必要があるが、CIGS 太陽電池を製造するための銅-ガリウムターゲットは、その製造工程で3割程度しか使用されず、7割が未利用のまま使用済みターゲットになる。ターゲットの製法は原料を溶解して合金を作製する溶解法と原料粉末を加压成型して作製するホットプレス法がある。溶解法の場合、使用済みターゲットと工程内ロスの一部を再利用することにより、新原料の投入量を削減できるが、品質上の制約から再利用する使用済みターゲットの調合比率には上限がある。一方でホットプレス法の場合、使用済みターゲットの再利用は難しい。このため、使用済みターゲットからはリサイクルによって稀少価値のあるガリウムを回収する必要がある。

ガリウムはアルミニウム製錬や亜鉛製錬の副産物として得られることが広く知られている。アルミニウム製錬で知られているバイヤー法ではボーキサイトを水酸化ナトリウムの熱水溶液で処理した後、冷却して水酸化アルミニウムを沈殿させて回収するが、ボーキサイトに随伴するガリウムは液中に残る [2,3]。液中に残ったガリウムは酸などで中和することにより、水酸化物として濃縮回収でき、さらに得られた水酸化物を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた液から電解採取することにより、金属ガリウムが得られる [3]。亜鉛製錬については、我が国では黒鉱からの回収が知られており、ここでは焼鉱の浸出残渣処理工程で得られる石膏の硫酸浸出液から溶媒抽出を用いてガリウムを回収している [4,5]。溶媒抽出は選択性が高いことから、古くから研究例が報告されている [6-9]。最近では使用済みの半導体材料からの回収についても報告例があり、CIGSからの回収では酸化焙焼することにより、セレンを除去し、その後、銅、ガリウムおよびインジウムを塩化して蒸留分離する方法 [10] や上記の方法でセ

第4章

レンを除去した後、塩酸等で溶解して電解で各々の金属を回収する方法が報告されている [11]。半導体スクラップ等のガリウム原料については水酸化アルカリを添加して熱処理を施し、水を用いてガリウムを浸出した後、浸出液を精製してガリウムを回収する方法が報告されている [12]。銅-ガリウムターゲットの廃材についても同様の方法 [13] が提案されている。これらの提案は乾式処理を行った後、ガリウムを水溶液に溶解させ、湿式法で精製を行う方法であるが、乾式処理は排ガス処理が必要であり、環境負荷が高いといった懸念点があった。このことから、環境負荷の低い湿式処理のみで構成されるプロセスが期待されていた。

4-1-2. 本研究の目的

本研究では、環境負荷の低い湿式処理のみで構成されるガリウム回収プロセスを確立することを目的として、電解法と沈殿法の組み合わせを検討した。

4-2. 実験方法

4-2-1. 原料

銅-ガリウムターゲットはガリウムが約34%、銅が66%の合金である。原料となる使用済みの銅-ガリウムターゲット（以下、原料と記載）はスパッタリング装置の取り付け治具に起因する鉄やニッケル、接着剤として使用するインジウムが不純物として含まれる。原料中の不純物の組成を Table 4-1 に示す。

Table 4-1. 使用済み銅-ガリウムターゲットスクラップ中の不純物

Impurity	Concentration (ppm)								
	Ag	Ca	Fe	In	Mn	Ni	Sb	Co	Zn
Spent Cu-Ga target scrap	10	<5	460	980	<5	10	<20	<5	<5

4-2-2. 回収プロセスの概略

回収プロセスの概略フローを Figure 4-1 に示す。本回収プロセスは次の工程から成る。

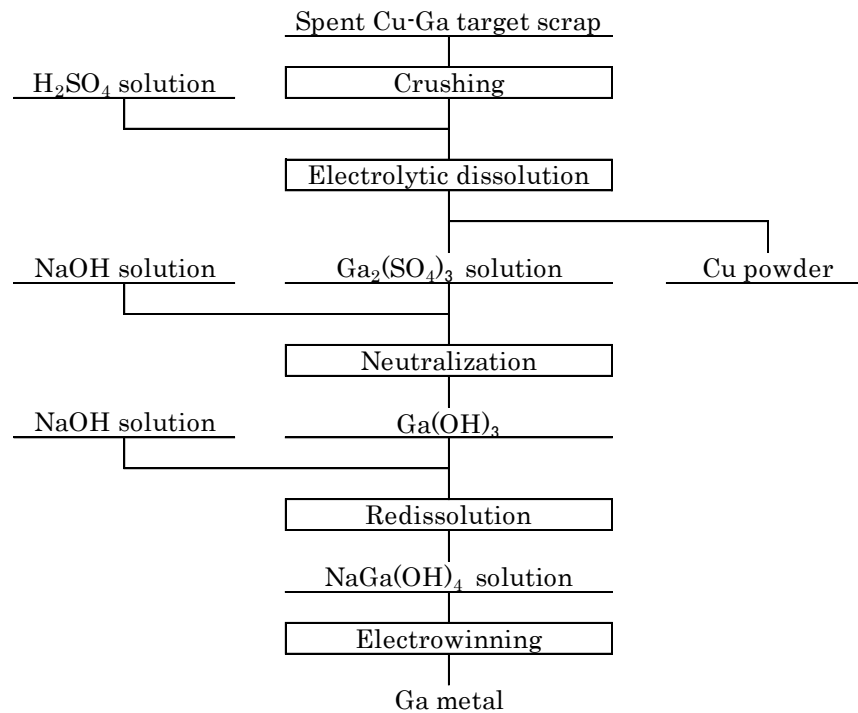


Figure 4-1. 使用済み銅-ガリウムターゲットスクラップからのガリウム回収フロー

第 4 章

(1) 電解溶解

ガリウムは両性金属であることから、酸やアルカリに可溶であるが、原料は銅とガリウムの合金であり、粉末状であっても、容易に酸やアルカリには溶けない。このため、本研究では硫酸浴を用いて電気化学的に溶解する方法を選択した。本工程では原料に正の電圧を印加してアノード溶解させることにより、水溶液にするが、ガリウムは銅より卑な金属であり、標準電極電位は銅が+0.337 V、ガリウムは-0.53 V [14]であることから、電解溶解時はカソードに銅が析出し、ガリウムが水溶液中に硫酸ガリウムとして残留する。これによって、ほとんどの銅を除去することができる。

(2) 中和

本工程では、硫酸ガリウム水溶液を水酸化ナトリウムで中和することにより、水酸化ガリウムの沈殿を得る。電解工程で水溶液中に残留する銅は中和時の pH を調整することにより、水溶液中に残して分離することができるが、一部の銅はガリウムとともに沈殿し、水酸化ガリウム中に移行する。

(3) 再溶解

酸性領域でガリウムを電解採取しようとする、水素が優先的に還元され、ガリウムは析出しない。しかし、ガリウムの水素過電圧は pH 9 程度までは pH の増加とともに高くなることが知られている [15] ため、ガリウムの電解採取は通常アルカリ性の水溶液を用いて行う。本工程では中和工程で得られた水酸化ガリウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させて、ガリウム酸ナトリウム水溶液を得る。ガリウム酸ナトリウム水溶液は次工程の電解工程で電解液として用いるため、銅が混入すると、ガリウムより貴な銅は優先的に析出し、回収する金属ガリウムの品質に悪影響を及ぼす。このため、中和工程と同様に再溶解時の pH を調整することにより、銅は残渣に残し、水酸化ガリウムのみを選択的に水酸化ナトリウム水溶液に溶解させる。

(4) 電解採取

本工程では再溶解工程で得られたガリウム酸ナトリウム水溶液からガリウムを電解採取する。

4-2-3. 装置と試薬

(1) 電解溶解

電解装置は電解槽、アノード、カソード、電源および電解液を循環するためのポンプから構成される。電解槽は容量が 30 L、材質が PVC (Polyvinyl chloride) 製の箱型の容器を用いた。アノードは接液部をメッシュ状にしたチタン製のアノードボックス (縦 22 cm、横 19 cm、幅 3 cm) を用いた。カソードは 23 cm 角の SUS316L (SUS: Steel Use Stainless : ステンレス鋼) の板を用いた。カソードの電極面積は所定のカソード電流密度になるように、マスキングテープを用いて調整した。カソードでは銅が粉末状で析出するため、電解液を循環した状態では電極面から剥がれ落ちる。このため、電解液が銅粉末の懸濁液にならないよう、PVC 製のカソードボックスにカソードを挿入した。カソードボックスのアノード側の面は PP (Polypropylene) 製の濾布を張り付け、電解液のみが通過できるようにした。アノードボックスとカソードの極間距離は 50 mm とした。アノードボックスとカソードは電源と接続し、電解時の電流、電圧および積算電流は電力計 (日置電機株式会社 : AC/DC ハイパワーテスタ 3334) で測定した。電解液の循環にはダイヤフラムポンプを用いた。電解液に浸漬する配管はテフロンチューブを用いた。Figure 4-2 に電解溶解装置の概略図を示す。

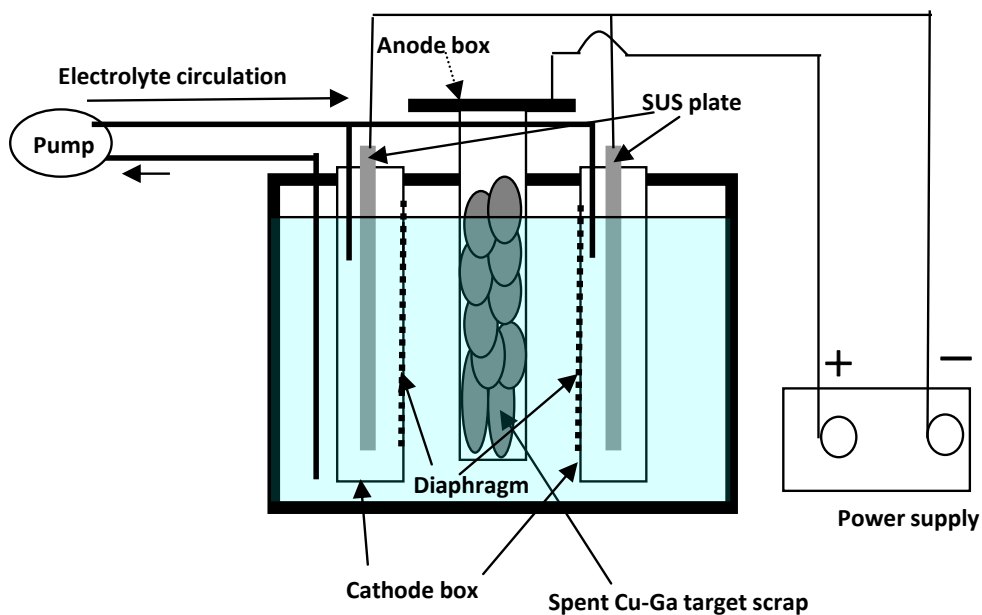


Figure 4-2. 電解溶解装置の概略図

第4章

電解液はフリー硫酸濃度が 155 g/L になるように調製した硫酸水溶液を用いた。硫酸水溶液を調製するための硫酸は試薬（キシダ化学株式会社：64% (1+1) 硫酸）、希釈用の水は純水を用いた。原料は縦 15 cm、横 50 cm および厚み 2~3 cm 程度の板状であるため、これを粉砕し、数 cm 程度の大きさにしてアノードボックス内に装入した。原料の写真を Figure 4-3 に示す。電解溶解は定電流電解で行った。アノードボックス内の原料は正電圧に印加されることにより、溶解して量が減るため、アノード面積が減少して極間電圧が変動する。このため、電解中は適宜、原料を補充してアノードボックス内の原料の量が変動しないようにした。電解溶解中は電解液をダイヤフラムポンプで循環した。電解液は電解槽からカソードボックス内に流れる方向に循環し、カソードボックス内に蓄積する銅の析出物が電解槽内で懸濁しないようにした。



Figure 4-3. 使用済み銅-ガリウムターゲットスクラップ

(2) 中和および再溶解

中和および再溶解では容量 3 L のパイレックス製のビーカーを攪拌混合容器として用いた。攪拌混合にはテフロン製の攪拌ペラを用いた。pH 調整剤は試薬の水酸化ナトリウム（和光純薬工業製：和光一級）を純水に溶解して調製した濃度 320 g/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。温度は常温（約 25°C）とした。攪拌混合時はガラス電極（東亜 DKK 株式会社製 pH 複合電極：GST-5211C）を用いた pH 測定器でスラリーの pH を測定した。攪拌混合時間は pH 安定後、20 分間程度とした。中和後の水酸化ガリウム沈殿および再溶解後の残渣は磁製のブフナロートを用いて分離した。

第 4 章

(3) 電解採取

再溶解後の固液分離で得たガリウム酸ナトリウム水溶液は電解溶解と同様の電解装置で電解採取した。カソードは電解溶解と同様に 23 cm 角の SUS316L の板を用いた。アノードは酸素発生 DSE (現デノラ・ペルメレック電極株式会社製：縦 25 cm、横 23 cm、厚さ 0.5 cm) を用いた。カソードでは金属状のガリウムが析出するが、ガリウムの融点は約 30°C であることから、加熱することなしに、常温で電解採取する場合、室温の変動によって、固体または液体になり、安定して採取できない。このため、電解採取中は加熱を行い、安定して液体で採取できる 40~50°C の範囲に電解液の温度を保持した。カソードに析出したガリウムは電解槽内に滴り落ちる。このため、カソードを PVC 製のカソードボックスに入れ、ボックス内に液体状のガリウムを滴下させた。ボックス内に溜まったガリウムは電解採取後にカソードボックスを引き上げて回収した。電解中は連続的に新たな電解液は補充せず、バッチ方式でガリウムを回収した。電解液の循環は電解溶解と同様に行った。電解採取装置の概略図を Figure 4-4 に示す。

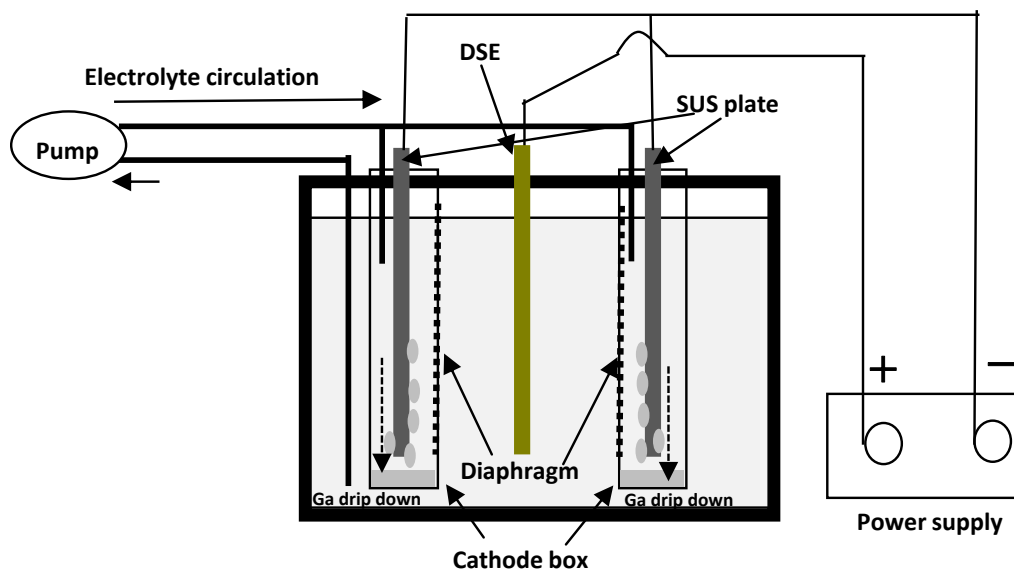


Figure 4-4. 電解採取装置の概略図

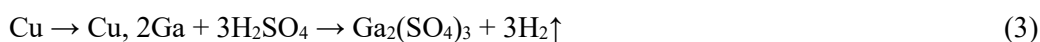
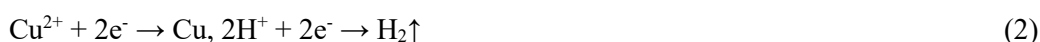
(4) 分析

電解採取で得たガリウムは GD-MS (VG ELEMENTAL ANALYSIS VG-9000) で分析して不純物の金属濃度を求めた。それ以外の実験サンプルについては ICP 発光分析器 (Perkin Elmer Optima 5300 DV) で金属濃度を求めた。通電後の原料は EPMA (日本電子 JXA 8900R) を用いて元素マッピングを行った。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 電解溶解

電解液の pH は通電前で-0.8 であったが、通電後、電解液の pH が徐々に上昇し、0.3 を超えた時点で極間電圧の急激な上昇が確認された。電解溶解におけるアノードでの反応式を (1) 式に、カソードでの反応式を (2) 式に、全体の反応式を (3) 式に示す。



アノードでは銅とガリウムが溶解する。ガリウムは水素より卑であることから、カソードでは析出せず、溶解したガリウム見合いの水素が発生する。一方で、銅はカソードで析出するが、通電開始時など、銅濃度が低いときはカソード電位が下がり、水素の発生を伴う。ここでは水素の発生に相当する硫酸が消費される。このため、銅-ガリウムターゲットの電解溶解とともに電解液の pH が増加する。

特にカソード近傍では水素イオン濃度が減少することから、バルクの pH より高くなることが考えられる。このため、急激な極間電圧の増加はカソード近傍で発生した水酸化ガリウムがカソード表面を覆ったことによるものと推察される。電解溶解中は電位増加を抑制するために、適宜、硫酸水溶液を添加し電解液の pH が 0.0~0.3 の範囲になるように調整した。この状態でのカソード電流密度 (Dk) と極間電圧の関係を Figure 4-5 に示す。

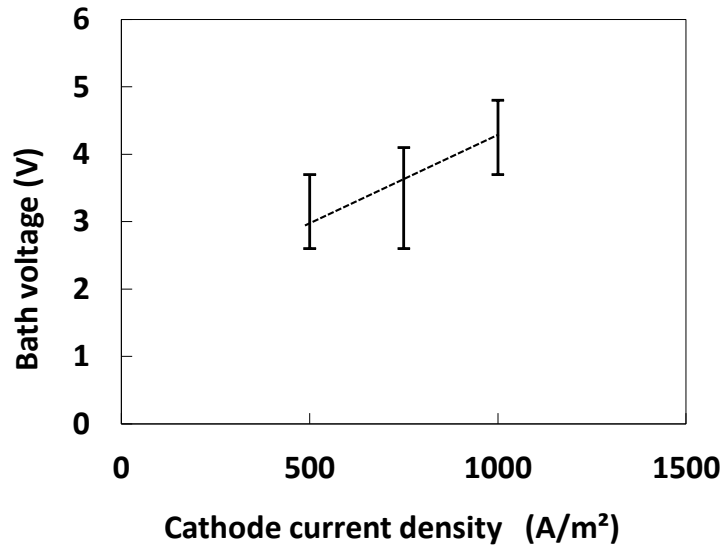


Figure 4-5. カソード電流密度と極間電圧の関係（電解溶解）

Dk の増加に伴い、極間電圧は上昇する傾向を示した。Dk が一定の場合、極間電圧は ± 0.1 V の範囲で変動した。この変動は pH 変動と原料溶解および補充に伴うアノード面積の変動に起因すると考えられる。実機操作において、より極間電圧を安定させるには、pH コントロールと原料補充の自動化を検討する必要がある。

原料は通電前に銀白色を呈していたが、通電とともに表面が銅色に変色した。また、電解槽下部には銅色を呈した微量の粉末が堆積していた。この粉末の金属成分を ICP 発光分析器で分析した結果、銅が 94%、ガリウムが 1% であり、その他の金属成分は鉄のみが 15 ppm 検出された。このことから、堆積した粉末は金属状の銅が主成分の粉末であることがわかった。通電後の原料の断面を EPMA で元素マッピングした結果を Figure 4-6 に示す。左側面が電解液と接触していた溶解部である。ガリウムのみが減少し、銅が残留している様子がわかる。すなわち、電解溶解では銅よりも卑なガリウムが優先的に溶解し、表面に残留した銅の一部は金属状のまま剥離して電解槽内に落ちたと推定できる。また、剥離する際、わずかに溶け残った金属状のガリウムが残存したと考えることができる。

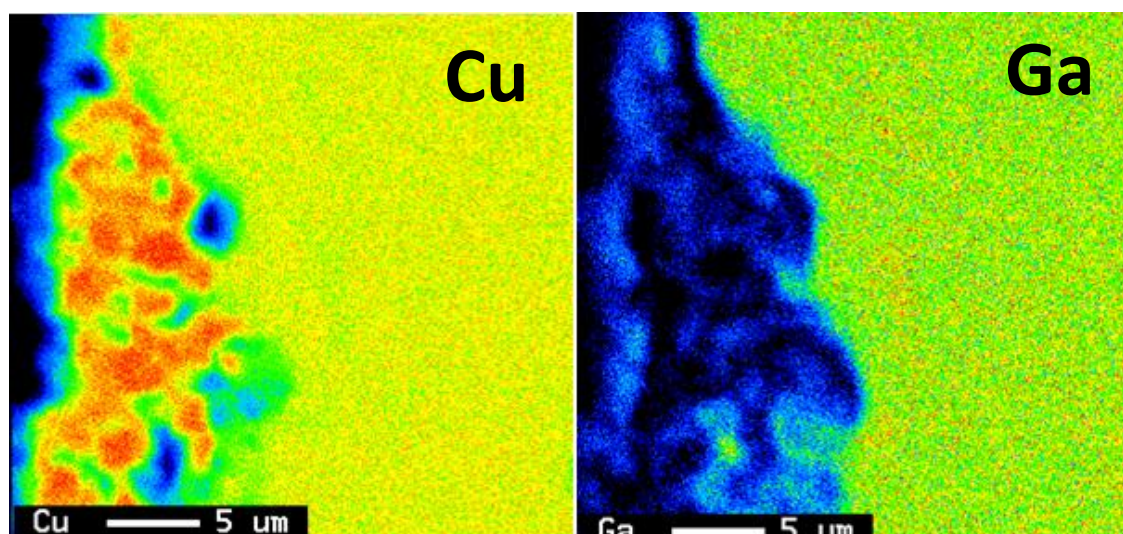


Figure 4-6. 原料断面（電解溶解後）のEPMA分析

カソードに析出した銅粉末の量、アノードの減量分から算出したガリウムの溶解量および通電した電気量から算出した銅の電流効率は Dk が 500 A/m^2 で 97%、 750 A/m^2 で 92%、 1000 A/m^2 で 89% となり、 Dk の増加に伴う極間電圧の上昇に従い、電流効率が低下する傾向が確認された。この結果から、電圧の上昇によって、副反応として硫酸の電気分解が並行して進行し、アノードで溶解するガリウム見合いの水素より多くの水素がカソードで発生したと推察される。処理量を増加させるには Dk を増加させる必要があるが、電圧を上昇させないよう、電解液の液性、極間距離などの最適化が必要である。

4-3-2. 中和および再溶解

電解溶解後に回収した硫酸ガリウム水溶液はガリウムが 50 g/L 、銅が 0.3 g/L 、 pH が -0.2 であり、薄い青色を呈していた。この水溶液に pH 調整剤を添加して、中和を行ったときの pH と水溶液中の銅およびガリウムの濃度の関係を Figure 4-7 に示す。

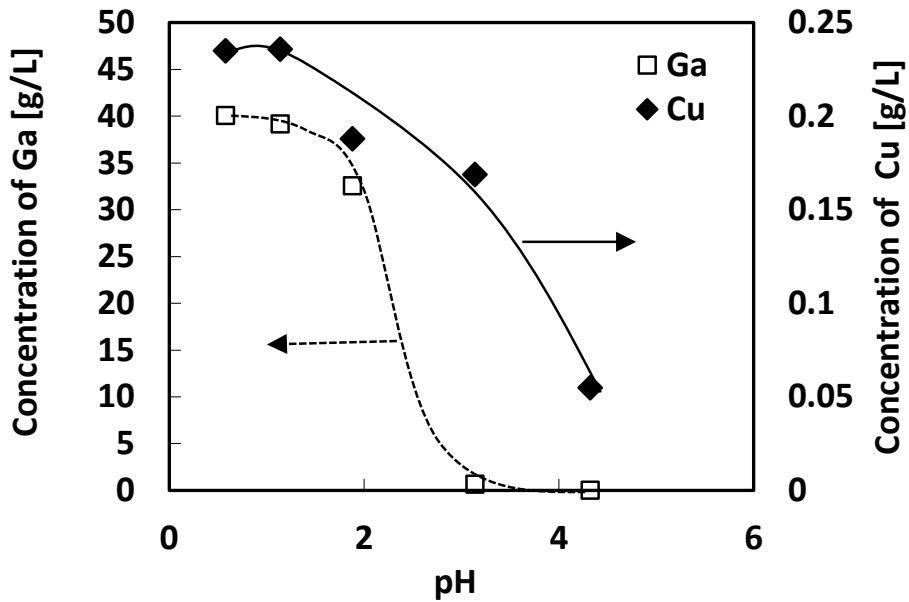


Figure 4-7. pH と水溶液中の銅およびガリウム濃度の関係（中和時）

中和反応の反応式を (4) および (5) 式に示す。(4) 式の反応は (5) 式の反応より低 pH 側で進むため、選択的にガリウムを沈殿させるには pH 3~4 の範囲が良いことがわかる。この範囲で沈殿した水酸化ガリウムの不純物分析値を Table 4-2 に示す。

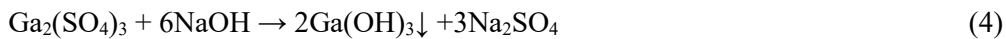


Table 4-2. 水酸化ガリウム中の不純物

pH	Concentration (ppm)				
	Cu	Ti	In	Fe	Ni
3.1	750	77	100	21	<10
4.3	1300	85	120	40	<10

原料に 66%含まれていた銅は約 0.1%まで低減することができた。スパッタ装置の取り付け治具や接着剤由来で混入していた鉄、インジウムおよびニッケルに関しては鉄とインジウムのみが検出された。3 元素とも電解溶解時に電解液中に溶解すると考えられ

第 4 章

るが、鉄は 3 価の場合、pH2 程度で沈殿する。インジウムはガリウムと同様の沈殿挙動を示すため、鉄とインジウムが水酸化ガリウム中に検出されたと推定される。一方で、ニッケルが沈殿する pH は 5 程度であることから、水酸化ガリウム中に検出されなかったと考えられる。

水酸化物の溶解度は熱力学的な計算により、銅では $10^{9.21-2\text{pH}}$ 、ガリウムで $10^{5.6-3\text{pH}}$ であることが報告されている [16]。pH は水溶液中の pH であり、溶解度の単位は mol/L である。この計算値を用いると銅は pH 5~6 の範囲で 10~0.1 g/L に低下し、ガリウムは pH 1.9~3.2 の範囲で 64~0.01 g/L に低下する。実験では、液中の銅濃度は pH 1.1~4.3 の範囲で 0.24~0.06 g/L まで緩やかに減少しており、ガリウム濃度は pH 1.9~3.2 の範囲で 33~0.7 g/L に減少する結果になった。ガリウムは計算値と実験値がほぼ同じオーダーになったが、銅は計算値より低 pH 側で沈殿した。液中の銅濃度が減少し始める pH は水酸化ガリウムが沈殿し始める pH と同じであることから、銅は水酸化ガリウムと共沈または水酸化ガリウムに吸着したと推察される。本実験により、中和工程ではガリウムは理論通りの沈殿挙動を示すが、銅は共沈によって、理論値より低 pH 側で沈殿することが明らかとなった。得られた水酸化ガリウムの沈殿物（水分率：約 80%）を 35 g-wet/L で水酸化ナトリウム水溶液に再溶解したときの pH と水溶液中の銅およびガリウムの濃度の関係を Figure 4-8 に示す。(6) 式および (7) 式に再溶解の反応式を示す。



ガリウムは pH が 11 以上の領域で g/L のオーダーで溶解し、pH 13.2 以上では 5.6 g/L となり、ほぼ全量の沈殿物が溶解した。銅は pH 12.5 までは検出下限未満 (<1.0 mg/L) であったが、pH 13.2 で急激に増加し、11 mg/L になった。この結果から電解採取の電解液の作製時には pH 12.5 以上にならないように pH 調整を行った。

pH 12.5 に調整して得られた水溶液は無色透明であり、鉄およびインジウムの濃度はともに検出下限未満 (<1.0 mg/L) であった。また、残留した残渣中には鉄が 0.34%、インジウムが 1.3%含まれていた。鉄とインジウムも銅と同様に残渣側に除去できることがわかった。

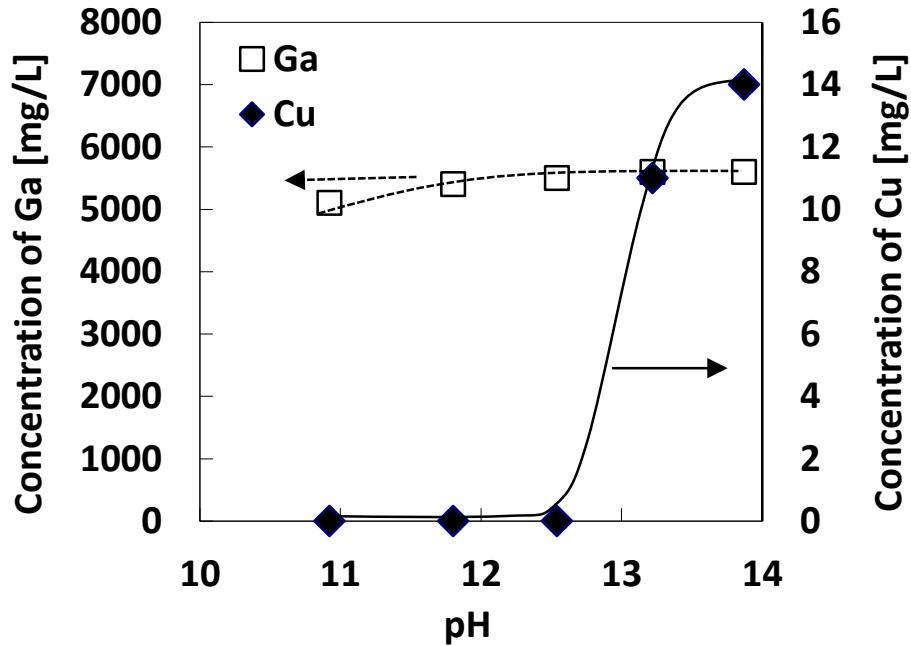


Figure 4-8. pH と水溶液中の銅およびガリウム濃度の関係（再溶解時）

中性より高 pH 側での水酸化物の溶解度は銅が $10^{-30.67+2\text{pH}}$ 、ガリウムが $10^{-37.44+3\text{pH}}$ であることが報告されている [16]。pH は水溶液中の pH であり、溶解度の単位は mol/L である。この計算値を用いると、銅は pH 12.5～13.2 の範囲で 0.4～9.4 mg/L に溶解度が上昇し、ガリウムは pH 11.8～12.5 の範囲で 0.6～105 g/L に溶解度が上昇する。実験では、液中の銅濃度は pH 12.5～13.2 の範囲で未検出 (<1 mg/L) から 11 mg/L に増加しており、ガリウムは pH 10.9 で 5.1 g/L であった。銅は計算値とほぼ同じオーダーであるが、ガリウムは計算値より低 pH 側で溶解する結果になった。

実験では濃度が 320 g/L の水酸化ナトリウム水溶液をスラリーに滴下しながら、再溶解しているため、滴下した水酸化ナトリウム水溶液の液滴周辺は局部的に高 pH 領域が形成されると推定できる。一方で pH 測定値は溶液全体の平均値であり、液滴周辺の pH を示していない。このため、測定される pH が低い場合でも一部の水酸化ガリウムや水酸化銅は滴下した水酸化ナトリウム水溶液の液滴周辺で溶解すると考えられる。しかし、攪拌混合の進展により、溶液の pH が均一になれば、再沈殿するはずである。ここで、水酸化物から溶解するときの pH と溶解液から水酸化物として沈殿するときの pH が異なる場合、pH が低下しても再沈殿せず、液中に溶解した状態に保持されることが考え

られる。本結果からは、ガリウムはこのようなヒステリシス特性を持っていると推察することができる。

4-3-3. 電解採取

ガリウム濃度 57g/L、pH 12.2 の電解液を用いて電解採取を行った。Dk と極間電圧の関係を Figure 4-9 に示す。電解溶解と同様に電流密度の増加に伴い、極間電圧が上昇した。本実験はバッチ方式で電解採取したため、電解液中のガリウム濃度は電解採取とともに減少する。

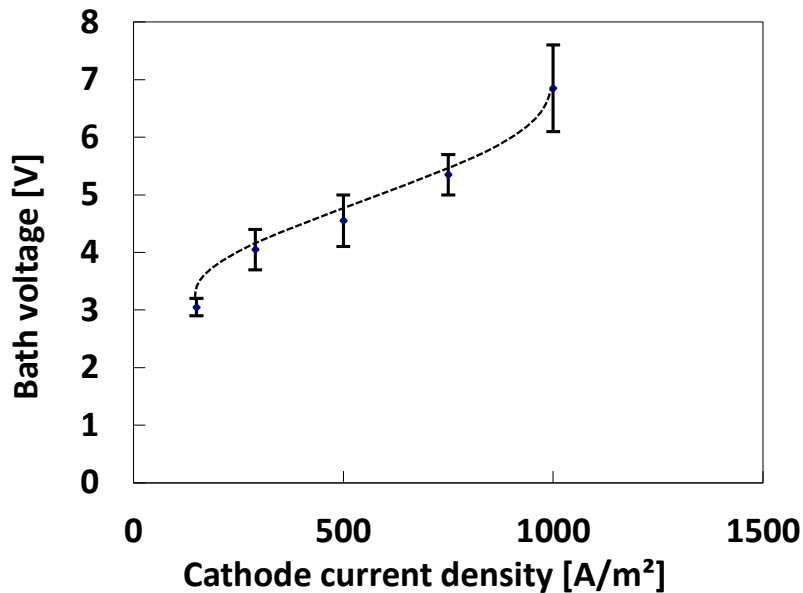


Figure 4-9. カソード電流密度と極間電圧の関係（電解採取）

Dk を 500 A/m² に固定して電解採取したときの電解液中のガリウム濃度とカソードに析出したガリウムの量から算出した電流効率の関係を Figure 4-10 に示す。ガリウムの濃度が増加するとともに電流効率は増加するが、80~90%程度で飽和することが推定される結果になった。水素発生による電流効率の低下を抑制するためには、極間距離や pH 等の液性の最適化が必要である。

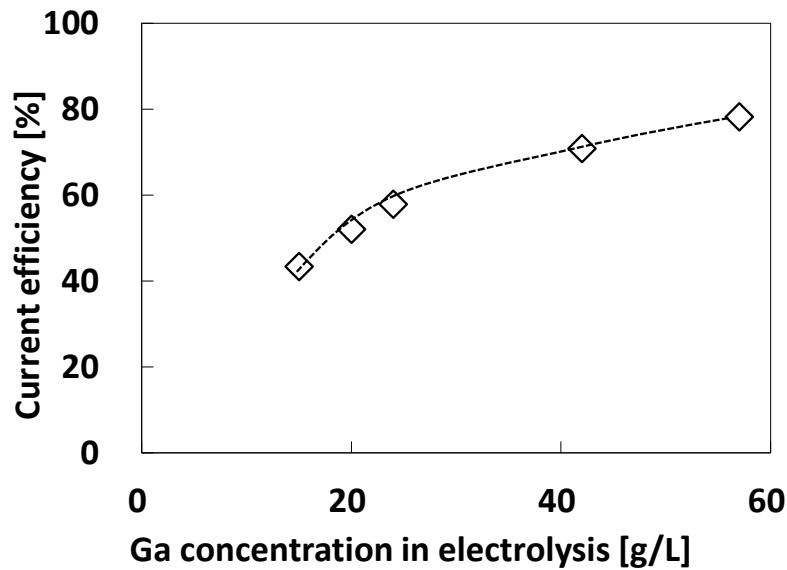
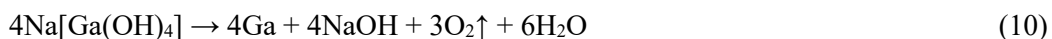


Figure 4-10. 電解液中のガリウム濃度と電流効率の関係 (Dk = 500 A/m²)

電解採取時はガリウムの析出とともに pH が上昇した。電解採取におけるアノードでの反応式を (8) 式に、カソードでの反応式を (9) 式に、全体の反応式を (10) 式に示す。全体の反応では水酸化ナトリウムが生成することから、電解液の pH は電解採取とともに上昇する。ガリウムの析出量と電解液の pH の関係を Figure 4-11 に示す。ガリウムの析出とともに、pH が上昇することがわかる。

このことから、実機では電解槽と再溶解槽を連結し、循環することにより、電解槽で発生する水酸化ナトリウムを再溶解槽で水酸化物溶解に利用し、電解液中のガリウム濃度を一定に保持することが可能と考えられる。再溶解と電解採取の連続操作については、今後検討していく必要がある。



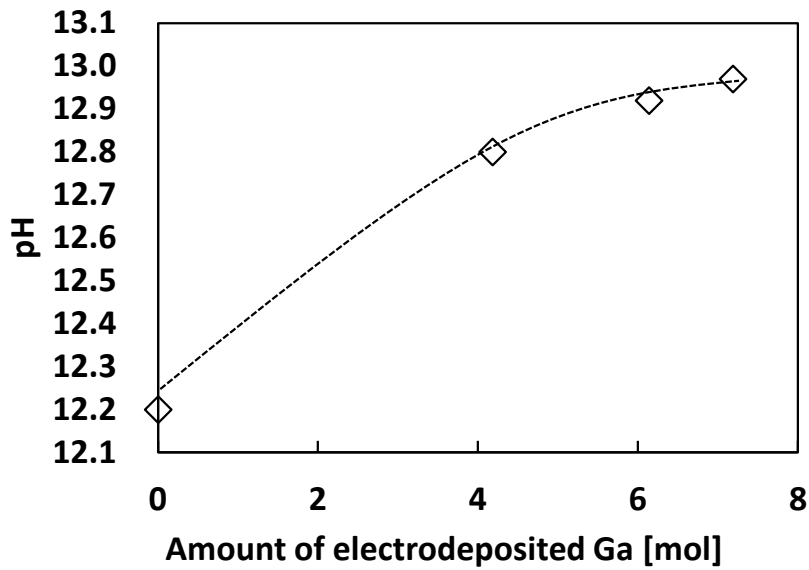


Figure 4-11. ガリウムの析出量と pH の関係

電解採取で得られたガリウムの不純物濃度を Table 4-3 に示す。不純物は最大で銅が 9 ppm、亜鉛が 8 ppm 程度含まれていた。亜鉛はスパッタリング装置の内部に存在していたものが原料に付着したものと推定されるが、Table 4-1 に示す原料分析では<5 ppm であったことから、本プロセスでは濃縮したと考えることができる。このため、亜鉛は微量でも原料に混入しないようにする必要がある。それ以外は検出下限未満 (<1 ppm) であり、純度が 4N グレード (99.99%以上) のメタルとして回収できた。また、回収したガリウムメタルは CIGS の原料としての品質基準を満足していることを確認した。

Table 4-3. 回収ガリウム中の不純物濃度

Impurity	Concentration (ppm)									
	Ag	Ca	Fe	In	Mn	Ni	Sb	Co	Zn	Cu
Sample 1	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	6.0	2.9
Sample 2	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	7.9	8.8
Sample 3	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	8.1	1.0
Sample 4	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	6.0	2.2
Sample 5	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	5.0	<1.0
Sample 6	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	2.9	<1.0
Sample 7	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	3.6	<1.0

4-4. 小括

本章の内容は以下の論文に掲載されている。

M. Takano, S. Asano, Development of Recycling Process for Copper-Gallium Target, *J. MMIJ*, **134**, 105-109 (2018).

本研究では、使用済みの銅-ガリウムターゲットからガリウムを回収するために、電解法と沈殿法を組み合わせた乾式処理を必要としない湿式精製プロセスを検討した。回収したガリウムは、純度が4Nグレードであり、銅-ガリウムターゲットの原料としてリサイクルできる可能性を確認できた。実機操業では、実収率向上のために液や残渣の繰り返しを行う可能性があり、不純物が濃縮する懸念がある。また、電解溶解や電解採取での電流効率向上のために、電解液の液性、極間距離などの最適化を行う必要があることが明らかとなった。

4-5. 参考文献

- [1] T. Nishiyama, M. Bessho, Near-Term Strategies for Rare Metal in Japan, *J. MMIJ*, **128** 1-9 (2012).
- [2] 西川精一, 新版 金属工学入門, アグネ技術センター (2003).
- [3] 藤原鎮男 編, 無機化学全書 X-1-2 ガリウム, インジウム, タリウム, 丸善株式会社 (1966).
- [4] 阿部秀来, ガリウム, インジウムの製錬, *日本鉱業会誌*, **93**, 323-325(1977).
- [5] 阿部秀来, 亜鉛製錬副産物からのガリウム, インジウムの回収, *日本鉱業会誌*, **98**, 561-565 (1982).
- [6] K. Inoue, Solvent Extraction of Indium (III) and Gallium (III) with Various Acidic Extractants, *Shigen-to-Sozai*, **105**, 751-754 (1989).
- [7] H. Watanabe, Y. Kayawake, Extraction of Aluminium and Gallium from Basic Solutions Containing Organic Acid by High Molecular-Weight Quaternary Ammonium Compound, *Shigen-to-Sozai*, **106**, 474-478 (1990).
- [8] T. Sato, Liquid-Liquid Extraction of Trivalent Gallium, Indium and Thallium from Hydrochloric Acid Solutions by Trioctyl Phosphine Oxide, *Shigen-to-sozai*, **112**, 123-128 (1996).
- [9] T. Sato, K. Sato, Y. Noguchi, I. Ishikawa, Liquid-Liquid Extraction of Trivalent Gallium, Indium and Thallium from Hydrochloric Acid Solutions by Tributyl Phosphate and Trioctylamine, *Shigen-to-Sozai*, **113**, 185-192 (1997).
- [10] A. M. K. Gustafsson, B. Steenari, C. Ekberg, Recycling of CIGS Solar Cell Waste Materials: Separation of Copper, Indium, and Gallium by High-Temperature Chlorination Reaction with Ammonium Chloride, *Sep Sci Technol*, **50**, 2415-2425 (2015).
- [11] A. M. K. Gustafsson, F. Björefors, B. Steenari, C. Ekberg, Investigation of an Electrochemical Method for Separation of Copper, Indium, and Gallium from Pretreated CIGS Solar Cell Waste Materials, *Sci. World J.*, **2015**, Article ID494015 (2015).
- [12] 田山健一, 日本国特許, 特許第 5002790 号 (2012).
- [13] 安田紀彦, 岡田智, 宮川昌樹, 鴨下時男, 日本国特許, 特許第 6017876 号 (2016).
- [14] 電気化学協会, 電気化学便覧 第 4 版, 丸善 (1985).

第 4 章

- [15] I. A. Bagotskaya. E. N. Potapova, ON HYDROGEN OVERVOLTAGE AT LIQUID Ga AND AT THE EUTECTIC In-Ga ALLOY IN ACID AND ALKALINE SOLUTIONS, *JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY*, **21**,163-171 (1974).
- [16] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions Second English Edition, National Association of Corrosion Engineers (1974).

第 5 章

結論

第 5 章

産業社会を支えるレアメタルは様々な工業製品に用いられており、我々の生活を支えている。最近では地球温暖化抑制のために二酸化炭素排出量削減の動きが加速しており、車載用二次電池や太陽光発電の需要はさらに増加すると予測され、都市鉱山の重要性はますます高まると考えられる。本研究ではリチウムイオン電池、Ni-MH 電池および CIGS 太陽電池に使用されるニッケル、コバルト、希土類金属およびガリウムを使用済み製品または工程中間品から回収する新規リサイクルプロセスを検討した。本章ではこれまでの各章で得られた知見をまとめ、総括する。

第 1 章では、希少金属の概要、本研究で用いられる湿式製錬技術および金属リサイクルシステムの課題について述べた。

第 2 章では、高濃度にマンガンが存在する系から、コバルトを回収するために LIX63 とカルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤の混合抽出剤を用いた混合抽出系を検討し、抽出特性の変化から抽出に影響を与える要因を明らかにした。オキシム系抽出剤である LIX63 にカルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤を添加することで、抽出曲線がシフトすることを確認した。添加する抽出剤の pK_a が小さいほど、より低 pH 側へシフトし、 pK_a が大きいほど、より高 pH 側へシフトすることがわかった。スロー解析法から、コバルトを抽出しているのは LIX63 であることがわかった。また、カルボン酸系抽出剤は電子吸引性によりプロトン交換反応を促進し、アミン系抽出剤は電子供与性により、プロトン交換反応を阻害することが示唆された。抽出曲線のシフトはコバルトとマンガンの両方で同様に起こるため、多くの混合抽出系で選択性が向上しなかった。一方で、コバルトの場合は 1 級アミンである *n*-オクチルアミンとの混合抽出系だけが特異な挙動を示し、抽出特性がほとんど変化しないことが確認できた。その結果、コバルトとマンガンの分離性が向上した。コバルトの分離性が改善したのは、各アミンとの分子間相互作用等がマンガンの場合とコバルトの場合とで異なることによると推察された。添加剤による特定金属の分離性向上や抽出機構の解明は、工業的な利用価値が高く、本研究により、コバルトを効率的に回収する新プロセスのための有用な知見を得ることができた。

第 3 章では、使用済み Ni-MH 電池の正極・負極混合粉末からニッケル、コバルトおよび希土類金属を回収するプロセスを検討した。環境保全に配慮した沈殿法と溶媒抽出法を組み合わせた回収プロセスを構築し、既存のニッケル製錬所で使用可能なニッケル

第 5 章

ル・コバルト混合硫化物と、希土類金属製品の製造工程で使用可能な希土類金属の硫酸複塩を回収した。ラボ実験で最適な浸出条件を選定し、パイロット試験ではニッケル 89%、コバルト 94%、イットリウム 95%、ランタン 99%、セリウム 99%と高い浸出率が得られた、硫酸複沈殿ではラボ実験で最適な沈殿条件を見出し、パイロット試験ではランタンとセリウムを 99%以上の高い沈殿率で回収した。一方で、イットリウムはラボ実験で 99%の沈殿率であったが、パイロット試験ではスケールアップの影響で沈殿率は 41~72%にとどまった。しかしながら、D2EHPA を用いた溶媒抽出工程を付加することで 98%まで回収率が向上する可能性を明らかにした。ラボ実験ではイットリウム以外の重希土類金属であるエルビウム、ホルミウム及びツリウムも硫酸複塩沈殿による共沈回収が可能であることを確認した。硫化物沈殿では他の工程と同様にラボ実験で最適条件を選定し、パイロット試験では 96~98%の沈殿率でニッケル・コバルト混合硫化物を回収した。希土類金属の硫酸複塩に含まれるニッケルとコバルトの含有量はそれぞれ 0.04%、0.005%、ニッケル・コバルト混合硫化物中のイットリウム、ランタン、セリウムの含有量はそれぞれ 0.049%、0.007%、0.003%と低い値となり、既存のニッケル製錬所や希土類金属製品の製造工程で使用可能な中間原料を回収することができた。本研究により、使用済み Ni-MH 電池から重希土類金属であるイットリウムを軽希土類金属とともに共沈回収するための新しい知見を得ることができた。また、構築した新プロセスは使用済み Ni-MH 電池のリサイクルに十分有効であることが実証できた。

第 4 章では、使用済みの銅-ガリウムターゲットからガリウムを回収するために、電解法と沈殿法を組み合わせた乾式処理を必要としない湿式精製プロセスを検討した。回収したガリウムは、純度が 4N グレードであり、銅-ガリウムターゲットの原料としてリサイクルできる可能性を確認できた。実機操業では、実収率向上のために液や残渣の繰り返しを行う可能性があり、不純物が濃縮する懸念がある。また、電解溶解や電解採取での電流効率向上のために、電解液の液性、極間距離などの最適化を行う必要があることが明らかとなった。

レアメタルを用いる製品は今後も生産され、使用済み製品はさらに蓄積していくと考えられる。都市鉱山由来の原料は処理コストの課題があり、現状では全てを有効活用しているとは言い難い。一方で地下資源については高品位鉱石の減少に伴い、資源ナショナリズムが加速している状況にあり、資源輸入国は厳しい状況に直面してい

第 5 章

る。都市鉱山の有効活用は喫緊の課題であり、高効率・低コストのリサイクルプロセスが求められている。本研究で得られた知見が都市鉱山有効活用の一助になれば幸いである。

謝辞

本研究論文をまとめるにあたり、多大なるご指導、ご助言を賜りました後藤雅宏教授（九州大学大学院工学研究院応用化学部門）に厚く御礼申し上げます。また、本研究論文を査読して頂き、貴重なご意見を頂きました岸田昌浩教授（九州大学大学院工学研究院化学工学部門）、神谷典穂教授（九州大学大学院工学研究院応用化学部門）に深く感謝いたします。誠にありがとうございました。

本研究の遂行にあたり、数々のご指導、ご支援をいただいた浅野聡研究主幹をはじめ、住友金属鉱山株式会社技術本部新居浜研究所の皆様には心より感謝いたします。そして、博士号取得の機会を与えて頂いた住友金属鉱山株式会社に感謝の意を表します。