

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

有機溶媒を用いない環境調和型のレアメタル高効率

リサイクルシステムの開発

(3-1710)

平成29年度～令和元年度

Development of Organic Solvent Free Separation Techniques to Create High Efficiency

Recycle Systems for Critical Metals

〈研究代表機関〉

九州大学

令和2年5月

1 目次

I. 成果の概要 1
1. はじめに（研究背景等）	1
2. 研究開発目的	2
3. 研究開発の方法	2
4. 結果及び考察	5
5. 本研究により得られた主な成果	14
6. 研究成果の主な発表状況	14
7. 研究者略歴	16
II. 成果の詳細 17
要旨	17
1. はじめに	17
2. 研究開発目的	18
3. 研究開発方法	19
4. 結果及び考察	24
5. 本研究により得られた成果	39
6. 国際共同研究等の状況	40
7. 研究成果の発表状況	40
8. 引用文献	46
III. 英文Abstract 47

I. 成果の概要

課題名 3-1710 有機溶媒を用いない環境調和型のレアメタル高効率リサイクルシステムの開発
課題代表者名 後藤 雅宏 (九州大学 教授)

研究実施期間 平成29～令和元年度

研究経費（累計額） 78,234千円
（平成29年度：26,520千円、30年度25,194千円、令和元年度：26,520千円）

本研究のキーワード イオン液体、抽出、分離膜、自動車排ガス触媒、電子機器、白金族金属、資源、レアメタル、リサイクル

研究体制

有機溶媒を用いない環境調和型のレアメタル高効率リサイクルシステムの開発（九州大学）

研究協力機関

日本化学工業株式会社
西日本オートリサイクル株式会社
株式会社セイシン企業

1. はじめに（研究背景等）

国連の持続可能な循環型社会を目指す開発目標（SDGs）の一つとして、天然資源の消費を抑制し、再生資源を有効に使う資源循環を実現することが掲げられている。廃電子機器等使用済み製品のリサイクルの推進は、廃棄物の減量化とともに不適切な廃棄による環境汚染を防ぎ、関連産業の創成にも繋がると考えられている。我が国では2001年に家電品、2013年には小型家電リサイクル法が施行され廃棄品回収の実証実験も各地で行われてきた。廃棄物に金属の二次資源としての付加価値を与えることがリサイクル成功の鍵であり、このためには市場原理に基づいた有価なレアメタルの効率的な分離技術の開発が不可欠である。さらにこの開発目標には、クリーン技術の開発が盛り込まれ、再資源化技術にも環境への影響の低減が強く求められている。

レアメタルのリサイクルは、製品を解体し、レアメタルを物理濃縮したあと、天然資源と同様に製錬処理が施される。分離には、金属精錬で広く用いられる溶媒抽出のような湿式法が有用である。しかし微量のレアメタルを高精度で分離できる一方で、溶媒抽出は多量の有機溶媒を用いることが課題である。国連の開発目標を達成するためには、抽出の原理を保ちながら、環境へのインパクトを抑えた技術の開発が不可欠である。そこで本研究では、レアメタルのリサイクルのために、有機溶媒を使わない抽出分離法の開発を目的に掲げた。

具体的には近年注目を浴びているイオン液体に着目した。イオン液体の特徴を生かせば、溶媒抽出に適した物性のイオン液体が創成可能であり、さらに自身に目的レアメタルへの抽出能力を持たせることにより溶媒に抽出剤を溶解することなく、イオン液体をそのまま抽出溶媒として利用することが可能となる。レアメタル選択的な優れたイオン液体を開発することによって、安全で高度な分離プロセスが実現すると考えられる。

有機溶媒を用いないもう一つの方法として膜分離法がある。本法は高分子の薄膜に金属親和性の高い抽出剤（キャリア）を導入し、これを原料水相と回収相の間に挟むことによって膜の両側で抽出と逆抽出を行う、溶媒抽出を簡略化した高度な分離法である。抽出相を薄膜化することによりその使用量を大幅に低減することができる。本研究では、高分子包含膜（Polymer Inclusion Membrane, PIM）に注目

し、新規に開発したイオン液体をキャリアに用いることにより、優れたレアメタルの膜分離システムを提案するに至った。

近年、レアメタルの中でも金、白金族金属は世界的に獲得競争が激化し価格が高騰している。白金族金属 (PGMs) の中でもPt、PdおよびRhは大半が自動車排ガス触媒の材料として利用されている。従来、金、PGMsの分離プロセスは、非常に煩雑で時間を要する場合が多い。本研究では主に自動車排ガス触媒からの白金族金属のリサイクルをモデルに新しい分離技術を提案し、その実用性について検証した。

2. 研究開発目的

本研究は、二次資源（使用済み製品）からのレアメタルリサイクルのために、有機溶媒を用いない高効率で環境への負荷を低減した抽出分離法を開発することを目的とする。

その方法として、具体的にイオン液体抽出システムおよび膜分離システムを提案する。

1) **イオン液体抽出システム**：溶媒抽出における抽出剤の条件は、高い疎水性（水への溶解性が0.3%以下）、強酸下繰り返し使用可能な安定性、および引火点70℃以下の溶媒への溶解性である。イオン液体の分子設計と合成により、目的レアメタルと高選択的に反応する新たなイオン液体を開発する。このイオン液体を抽出溶媒として用いることにより多量の一般金属から微量のレアメタル(主にPGMs)を分離可能とする、レアメタルリサイクルに実用可能な抽出システムを構築する。

具体的には、新たに開発する抽出試薬は、実際の廃棄触媒からPt/Pdの分離係数 β が10以上およびRhの抽出率が90%以上のイオン液体を開発することを目標とする。

2) **膜分離システム**：分離膜の条件は、金属の膜透過性、選択性および膜の安定性である。成功の鍵は、膜材料、特にキャリアとなる試薬（抽出剤）の性能が握っている。本研究ではレアメタル高選択的なキャリアを高分子材料に導入したポリマー包含膜(PIM)を調製し、長期安定で高性能なレアメタル選択的分離膜を開発する。具体的には、目的の貴金属イオンのみを90%以上の回収率（純度99%以上）で分離可能な膜分離システムの構築を目標とする。

本研究では、特に資源価値の高い自動車排ガス触媒をモデルケースに、実際の酸による金属浸出液からの白金族金属のリサイクルプロセスに対し、開発したイオン液体ならびに膜分離プロセスを適用し、これらの新規手法が従来法と比較し、どの程度高効率であるかを検証する。

3. 研究開発の方法

本研究では、1. 使用済み自動車廃触媒を調達、粉碎して浸出を行い、この組成分析結果および実浸出液を用いて、2. イオン液体の開発と抽出システムの開発、3. 膜分離システムの開発を行った。遂行にあたっては、触媒の調達、解体および粉碎に関連企業2社（北九州市）の協力を得、研究室で開発したイオン液体の大量合成は試薬メーカーに依頼した。膜分離のためのポリマー包含膜(PIM)の開発ではその分野で先端技術を有するメルボルン大学 S. P. Kolev教授との共同研究を行った。（図3.1）



図3.1 研究協力体制

3. 1 レアメタルの市場動向ならびに使用済み製品（自動車排ガス触媒）の金属組成の解析

本研究で対象とするレアメタルの市場動向ならびにリサイクルの現状と課題を検討した。本研究課題では、特に白金族金属のリサイクルに焦点を当て、原料となる自動車排ガス触媒について、自動車メーカーより使用前の触媒を、また自動車リサイクルを行う北九州市エコタウンの西日本オートリサイクル（株）より廃自動車から回収した4種類の触媒を入手し（図3.2）、蛍光X線分析装置により組成分析を行った。抽出ならびに膜分離によるPGMsの分離回収を検討するために触媒から塩酸による浸出を行った³⁾。原料として用いた触媒はセラミックハニカム触媒であり、ハニカム構造の酸化アルミニウム担体の表面に触媒および助触媒が塗布されている。従って、触媒を粉砕し微粉末にして浸出を行った。（図3.3）具体的には、触媒をハンマーで粉砕し、3.3mmの網を全通させた粗粉砕物を、ポットミル（メディア：アルミナ製のボール）に入れて回転数90rpmで回転、粒度が75 μm 以下になるまで運転した。粉砕作業は（株）セイシン企業響灘工場にて行った。この粉体に5 mol m^{-3} 塩酸を加え 70°Cで12~48時間攪拌を行った。ろ液（浸出液）の金属濃度をICP発光分光分析装置(ICP-OES)により定量した。



図3.2 自動車排ガス触媒の調達（解体、選別）



図3.3 自動車触媒の粉砕と浸出

3. 2 イオン液体抽出システムの開発

3. 2. 1 新規イオン液体の開発

イオン液体は陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)のみからなる液体である。構成するイオンの組み合わせは数多くある。本研究では、塩酸中でクロロアニオンとして存在する金、白金族元素に強い親和性を示すホスホニウムカチオンに着目し、疎水性が高く溶媒抽出に適したイオン液体として、トリオクリルドデシルホスホニウムクロリド($P_{8,8,8,12}Cl$)を分子設計し、トリ-n-オクチルホスフィンおよびドデシルクロリドを原料として合成した。合成は、トリ-n-オクチルホスフィンに窒素雰囲気下、ドデシルクロリドを滴下し、145℃で12時間以上攪拌することにより、目的物を得た。生成物の分析をNMRおよび元素分析により行った。イオン液体を構成するアニオンとして塩素イオンを採用すれば、安価で塩酸と接触することにより容易にイオン液体が再生されるという利点がある。

大量生産(キログラム単位)は、日本化成工業株式会社ならびに関東化学(株)を通してIonic Liquids Technologies GmbH (Iolitec, Germany)に依頼した。

新規イオン液体の物性として、密度は密度計DMA 35N (Anton Paar GmbH, Graz Austria)、粘性を粘度計Lovis M/ME 2000(同)により測定した。イオン液体の疎水性の指標となる含水率は水と接触したイオン液体中の平衡水分濃度をカールフィッシャー水分測定装置CA-200 (三菱化学アナリティック(株))により、イオン液体の水への溶解度をイオン液体相と接触した水相の平衡リン(P)濃度をICP発光分光分析装置(ICP-OES) OPTIMA8300 (パーキンエルマー社)により定量して求めた。特性を市販のイオン液体、triethyl (tetradecyl)phosphonium chloride ($P_{66614}Cl$, Iolitec)と比較した。

3. 2. 2 白金族金属の抽出分離特性

イオン液体を浸出液からの白金族金属の分離回収に用いるための基礎的知見を得るために、液液抽出を次の様に行った。金属の塩酸溶液を原料水相とし、イオン液体をそのまま抽出相として、両相を一定時間恒温振盪水槽(NTS-4000BH, EYELA, 160rpm)中で接触浸透した。相分離後の水相の金属濃度をICP-OESにより測定した。諸条件のもと抽出分離効率を評価した。イオン液体相からの金属の逆抽出を、種々試薬を用いて同様に行った。

3. 2. 3 自動車排ガス触媒から白金族金属の分離回収

上記で得られた基礎的知見を基に、自動車排ガス触媒の実浸出液からの白金族金属の分離回収を同様の方法で検討した。回収プロセスを設計し、そのプロセスにしたがって実浸出液から抽出および逆抽出操作を行い、その評価を行った。また抽出溶媒としての安定性や工業用抽出剤としての使用の可能性についても検討した。

3. 3 膜分離プロセスの開発

3. 3. 1 高分子包含膜の調製

PIMの基材となるベースポリマー、金属の輸送キャリアとなる抽出剤および両者の相互溶解性および膜内の流動性を確保するための可塑剤を溶媒に溶解し、ガラスリング内に流し入れて、室温でゆっくり乾燥することによりポリマー包含膜(PIM)を作成した。膜厚はデジタルノギスにより測定した。浸出液への利用に耐える安定で高性能な膜の開発を目指した。

3. 3. 2 金属の膜分離

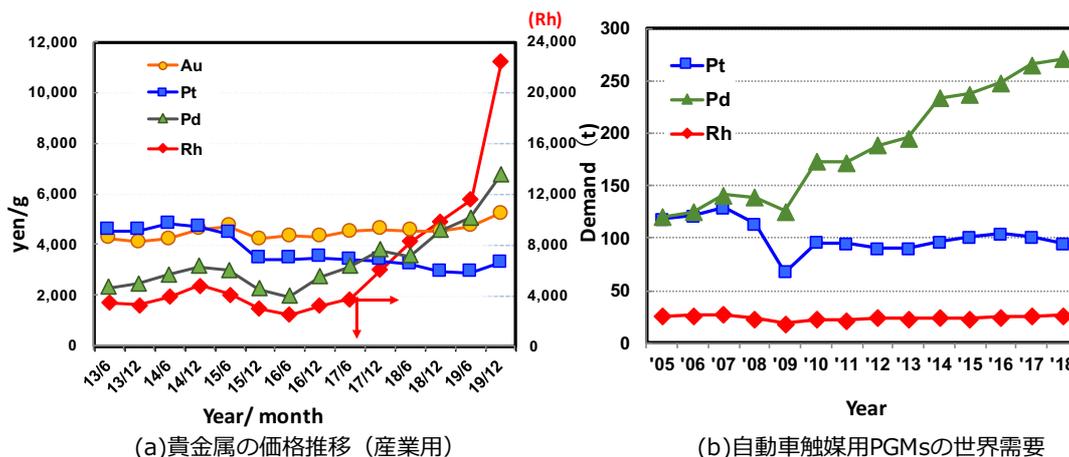
膜透過装置を用いて原料水相(供給相)から回収相への金属の膜透過挙動を調べた。具体的には、調製したPIM(有効膜面積: 4.9 cm²)を、ガラスセルの間に挟み入れ、原料液と回収液(容積: 50 cm³)を注入した。各相をマグネチックスターラーにより300 rpmで攪拌し、所定時間毎にサンプリングした両相の金属濃度をICP-OESにより測定した。各金属濃度の経時変化を分析し、金属の膜透過挙動を評価した。

4. 結果及び考察

4. 1 白金族金属の市場動向ならびに使用済み製品（自動車排ガス触媒）の金属組成の解析

4. 1. 1 白金族金属の市場動向

PdおよびRhは大半が自動車排ガス触媒に用いられている。PtとPdの既存埋蔵量可採年数（=現有埋蔵量/年間消費量）はいずれも300年を越えているが、白金族金属はその9割以上が南アフリカで産出されることから常に安定供給の不安にさらされている。事実2005年からの価格は図4.1(a)に見られるように、PdおよびRhの上昇が続いている。図4.1(b)には自動車触媒用の世界の需要動向を示している。排ガス規制強化による白金族金属の需要増とディーゼル車の減産によるPt消費量の減少を反映しているが、特にRhはPt精製の副産物として生産されており、PGMsの中でも特に分離が難しいために近年価格の高騰が著しくなっている。国内需要に対し、現在のPtおよびPdの回収率は30数パーセントであり、Rhは10数%程度である。生産が不安定なこれら金属の需要を満たすにはリサイクル率の向上が不可欠である。



2020年2月の平均価格(円)

Au	Pt	Pd	Rh
5,656	3,461	9,002	42,722

国内需要(含輸出)と回収率, 2017

	Pt	Pd	Rh
需要t	60	85	7-8
回収率%	38	34	13

図4.1 貴金属の価格推移と自動車触媒用PGMsの世界需要推移

4. 1. 2 自動車排ガス触媒の分析

自動車廃ガス触媒の元素組成を明らかにするため、廃触媒を縦に切断し、縦断面を蛍光X線分析装置μ-XRF(Bruker社)により分析した。その結果、PGMsのうちPtとRhは表面全面に塗布されているが、Pdはエンジン側入り口に分布されていることが分かった。助触媒である希土類金属CeおよびLaも全面に、その他Zn、Niは部分的にわずかに分布が見られた。セラミックの主成分であるAlとZrは全面に強い強度が観測された。この分析により得られた触媒の組成を表4.1に示す。

表4.1 自動車廃ガス触媒組成の一例（μ-XRFにて解析）

元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	P	Zr	Zn	Ce	La	Ni	Pt	Pd	Rh	Nb	Hf	Cu
wt%	39	6.8	23	0.25	0.4	2.6	0	1.4	15	0.1	6	3.4	0	0.77	1.52	0.34	0	0.1	0.04

4. 1. 3 自動車排ガス触媒の浸出液

今回入手した5種類の触媒は、2000年以前、2000年式(A社)、2005年式、2005年式自動車の廃触媒および2018年式の未使用品(B社)である。2000年以前の触媒のPt、PdおよびRhの含有量は3.7、2 および0.42 kg/tでPt含有量が多いが、2000年以降の触媒はPdの比率が高く、2018年B社搭載の触媒はPdとRhのみで構成されていた。(表4.2)

表4.2 浸出液の金属濃度および入手した触媒のPGMsの品位

A社(2000年)廃	Pt	Pd	Rh	Ce	La	Al	Mg	Fe	Zn	Cu	Zr
濃度 mg/L	79	156	27	399	523	3800	1020	50	22	8	0
g/触媒1本	0.9	1.82	0.2								
kg/ton	1.6	3.1	0.54	8	10.5						

B社(2018年)未使用	Pt	Pd	Rh	Ce	La	Al	Mg	Fe	Pr	Ba	Zr
濃度 mg/L	0	368	33	108	39.3	3898	555.4	32.3	78	3900	53
g/触媒1本		3.8	0.34								
kg/ton	0	7.4	0.66								

浸出 50 g 触媒粉/L HCl

直近（2020年2月，図4.1参照）のPGMsの平均価格から産出した触媒の資源価値は、A，Bそれぞれ1 ton当たり以下の様になり、自動車触媒が価値ある二次資源であることが分かる。

Pt:540万円，Pd:2800万円，Rh:2300万円 計5640万円，(A)（1本約3万円）
Pd:6660万円，Rh:2800万円 計9460万円，(B)（1本約5万円）

4.2 イオン液体抽出システムの開発

4.2.1 新規イオン液体の合成と物性

新規イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ （図4.2）の生成はNMRおよび元素分析により確認した。キログラム単位のメーカーによる生産も可能であり、販売されている試薬と同等の純度95～98%以上の純度が確認された。既存の類似のイオン液体 $P_{6,6,6,14}Cl$ との物性の比較を行った。

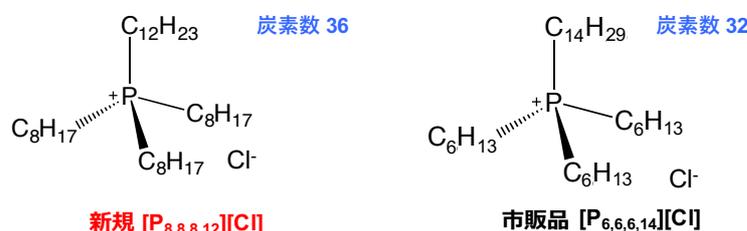


図4.2 イオン液体の分子構造

表4.3 新規イオン液体の物性および市販品との比較 $^aV_{aq}/V_{IL} = 2$, 25°C

イオン液体	密度 (g ml ⁻¹)	粘性 (mPa·s)	含水率 (v/v %)	Pの水相濃度 ^a (mgL ⁻¹)
$P_{8,8,8,12}Cl$	0.877	801	4.30	0.3
$P_{6,6,6,14}Cl$	0.880	1931	6.26	6.9

表4.3に示すように、新規イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ は、粘性が市販品 $P_{6,6,6,14}Cl$ の2分の1以下となり、平衡含水率、およびイオン液体の水への溶解性を表す水相中のリン(P)の濃度から、新規 $P_{8,8,8,12}Cl$ が市販品に比べて極めて高い疎水性を示すことが明らかとなった。この特性は、 $P_{8,8,8,12}Cl$ の炭素数が $P_{6,6,6,14}Cl$ より多く、また各4個のアルキル基の長さおよびバランスの違いに由来するものである。このように、イオン液体はその分子設計により、物性を調整することが可能であり、本研究で溶媒抽出に適したイオン液体を創出することができた。

4. 2. 2 新規イオン液体の抽出溶媒としての性能

抽出挙動

図4.3に、 $P_{8,8,8,12}Cl$ によるPt(IV)、Pd(II)およびRh(III)のこれらが共存する塩酸溶液からの抽出挙動を示している。希釈していないイオン液体の抽出剤としての濃度は高濃度であるため、PtおよびPdは、ともに全塩酸濃度領域で定量的に抽出された。非常に抽出が難しいRh(III)も抽出可能であり、抽出率は塩酸 0.5 mol L^{-1} において最も高く、塩酸濃度増加とともに低下した。本イオン液体で、Rhに対して掲げた90%以上の抽出目標を達成した。陽イオンと陰イオンからなるイオン液体は、塩酸中でクロロ陰イオン錯体を形成したPGMsをイオン液体の陰イオン(Cl)との交換によって抽出する。抽出メカニズムを検討した結果、PtとPdは、リサイクルに適用の塩酸濃度範囲では次式の反応で抽出されると推察される。

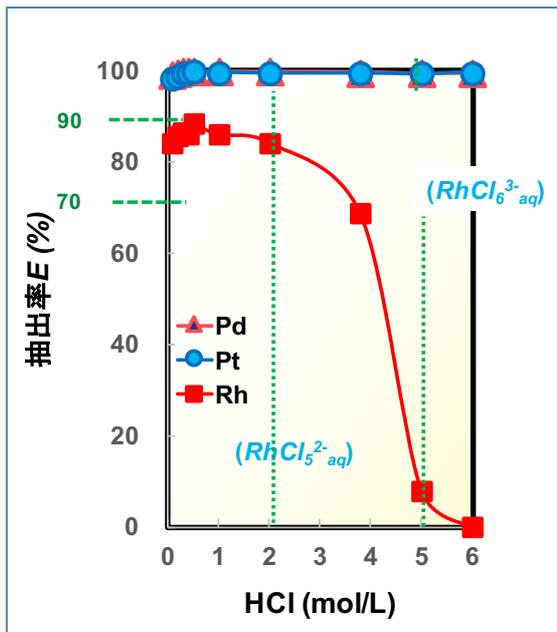
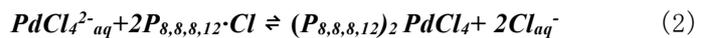
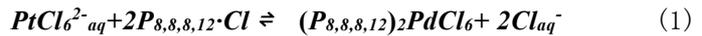


図4.3 $P_{8,8,8,12}Cl$ によるPGMsの抽出挙動



一方、Rhの場合、種々クロロ錯体を形成する中で、高塩酸濃度では $RhCl_6^{3-}$ が主成分となるが、これを抽出するためにイオン液体3分子が1個の金属イオンに配位するのは立体障害のため難しく抽出率は急激に低下する。 $RhCl_5^{2-}$ のようなより価数の小さいクロロ錯体が増加する低塩酸濃度では次の様な反応で抽出が可能となる。



この抽出特性を利用すれば、Pt、PdとRhは 5 mol L^{-1} 程度の塩酸溶液から容易に分離でき、RhはPtとPdを抽出したあと塩酸濃度を下げることによって抽出可能であることが分かった。

4. 2. 3 触媒の実浸出液からのPGMsの分離回収

触媒の金属組成は自動車メーカーや年式などで大きく異なる。本研究では表4.2に示す2種類の浸出液からPGMsの回収を行った。ここではPt、PdおよびRhの3金属を含む浸出液(A)からの分離回収について報告する。

実浸出液からの抽出

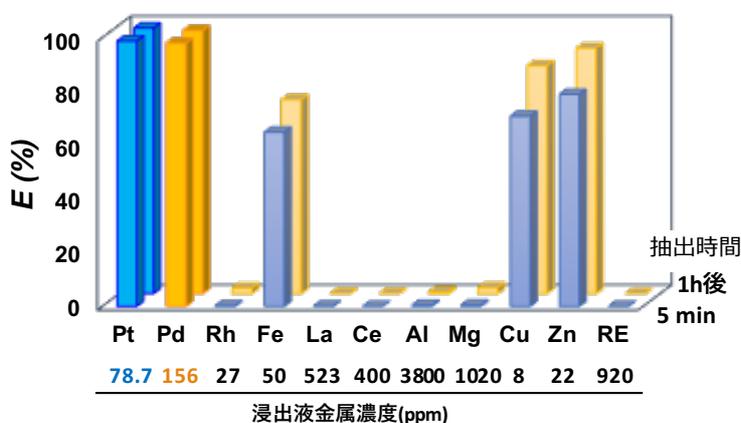


図4.4 実浸出液 (5 mol L^{-1}) からの金属抽出率の経時変化

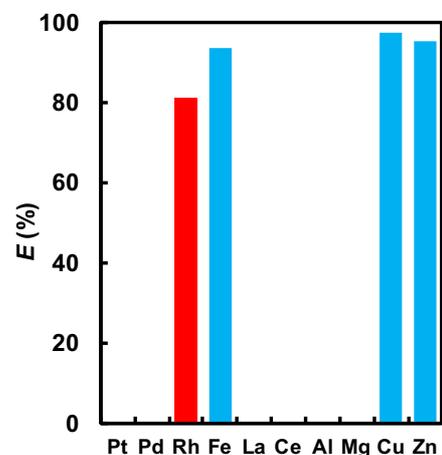


図4.5 抽残液からのRh抽出

$P_{8,8,8,12}Cl$ による実浸出液 (5 mol L^{-1} 塩酸)からの金属抽出を行いその経時変化を検討した。図4.4には攪拌開始後5分、1時間におけるイオン液体相への金属の抽出率を示している。PtおよびPdは5分以内に定量的抽出を達成した。先にも述べたように本塩酸濃度条件下では、Rhは抽出されない。助触媒として使われる希土類金属 (RE: La, Ce) およびセラミックの主成分である高濃度のAlやMgなどは全く抽出されなかったが、Fe、Cu、Znのようないくつかの一般金属は共抽出された。次に、Rhを含む抽残相の塩酸濃度が 2 mol L^{-1} になるよう調整し、 $P_{8,8,8,12}Cl$ による抽出工程に供した。図4.5にこの抽残相からの抽出 (3時間)の結果を示している。Rhが82%抽出され、濃度は低いFe、Cu、Znも共抽出されることが明らかとなった。Rhの抽出率は抽出段を2段にすれば98%まで上がることを明らかにした。

抽出相からの選択回収：逆抽出剤の選択

PGMsの回収には、抽出相からの逆抽出が必要であり、ここでPGMsの選択回収を可能にする逆抽出剤の選択のため、1回目および2回目の実抽出相からの逆抽出試験を行った。その結果を表4.4に示す。まず、Pdの回収にはチオ尿素が有効であり、その濃度を調整することによりPtとの分離が可能になる。Ptは 5 mol L^{-1} 硝酸による。Feの抽出相からの除去は難しく、亜硫酸ナトリウムでFe(III)をFe(II)に還元することにより回収することに成功した。アンモニアを使用した場合は界面に沈殿を生じることがあるため、CuやZnの除去には 5 mol L^{-1} 硫酸の使用が望ましい。さらにRhの回収には 5 mol L^{-1} の塩酸が最も効果的であることが明らかとなった。分離が難しいPdとPtの分離係数 $\beta_{Pd/Pt}$ は、280と高い値が得られ、当初の分離目標を達成できた。これより $P_{8,8,8,12}Cl$ を抽出溶媒として、全てのPGMsの分離回収が可能であることを示した。

表4.4 逆抽出剤選択のための抽出相からのPGMsの逆抽出試験

(抽出1)	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
抽出相の金属濃度, ppm	154	299	0	50	35	13
逆抽出液	逆抽出率 (%)					
H ₂ O	0	0	0	0	0	0
1 mol L ⁻¹ CS(NH ₂) ₂ /1 mol L ⁻¹ HCl	18.8	87	0	0	0	0
0.1 mol L ⁻¹ CS(NH ₂) ₂ /1 mol L ⁻¹ HCl	10.1	91	0	0	0	0
0.1 mol L ⁻¹ CS(NH ₂) ₂ /0.5 mol L ⁻¹ HCl	2.7	89**	0	0	0	0
5 mol L ⁻¹ HNO ₃	82*	14.1	0	1.2	0	0
0.5 mol L ⁻¹ NaClO ₄	15.4	1.0	0	0	0	0
1.2 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₃	1.4	3.9	0	90.2	0	0
5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	25.8	13.7	0	23.6	88.4	83.3
0.5 mol L ⁻¹ NH ₄ OH	0.2	15.7	0	0	98.2	95.2
(抽出2)	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
抽出相の金属濃度(ppm)	0	0	21.5	15	1.3	3
5 mol L ⁻¹ HCl*	-	-	82	7.8	0.1	0

PtとPdの分離係数 * $\beta_{Pt/Pd}=34$, ** $\beta_{Pd/Pt}=280$

廃触媒からのPGMsのリサイクルプロセス

実浸出液を用いた抽出分離試験の結果に基づいて、廃触媒からのPGMsのリサイクルプロセスを検討した。プロセスの提案例を図4.6に示す。抽出、逆抽出および酸洗浄を経て金属を除去したイオン液体相は、 10 mol L^{-1} の塩酸と接触させることにより、容易に再生することが可能であった。表4.5にこのフローに従って各工程1段で分離回収を行った場合の各溶液の金属濃度を実測した結果を示している。1段では定量的分離が難しい場合は、多段抽出を行うことにより回収率が上がる。Rhの場合、抽出工程を2段で行えば、抽出率は98%まで上がり、回収率も90%まで向上し、目標を達成できることがわかった。

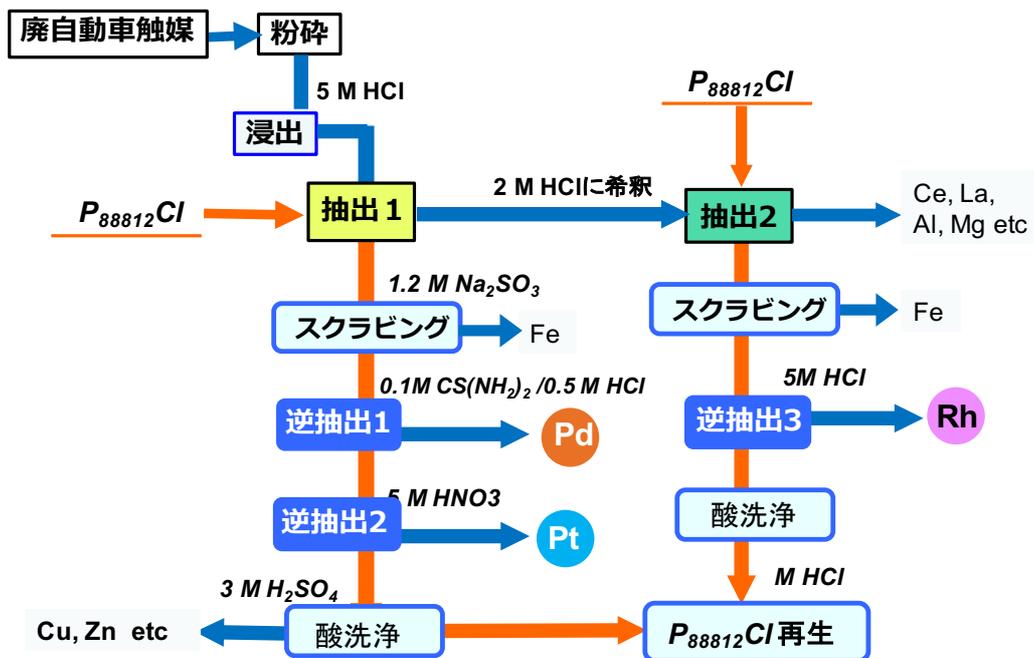


図4.6 自動車廃触媒からのPGMsのリサイクルプロセス

表4.5 提案フロー各工程一段で分離回収を行った場合の溶液中の金属濃度実測値

	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe	Zn	Cu
浸出液 濃度(mg/L)	78.7	156	26.8	50.2	21.6	8.2
抽出相 1, (抽出率)	154(98)	299(98)	0	50.2(50)	35.2(81)	13.1(80)
スクラビング後 抽出液	153	298	0	2.4	35.2	13.1
逆抽出相 1, (回収率) 純度 (%)	2.14	140(90) 99	0	0	0	0
逆抽出相 2, (回収率) 純度 (%)	67.1(85) 99.7	0	0	0	0	0
抽出相 2*, (抽出率)	0	0	15.1(70)	14	0	0
スクラビング後 抽出液	0	0	15.1	1.4	0	0
逆抽出相 3, (回収率) 純度 (%)	0	0	6.8 (64) 99.9	0	0	0

* 抽残液 5 M HCl → 2 M HClに調整 (回収率は原料基準)

以上の結果より、新規イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ は、Pt, PdおよびRhに対しても高い抽出能力を有し、原料溶液の塩酸濃度の調整および逆抽出剤の適切な選択によって単離でき、廃触媒の浸出液からのPGMsのリサイクルに応用可能であることを示した。

4. 2. 4 イオン液体抽出の評価

Pdの抽出には、ジアルキルスルフィド (DAS) がよく用いられるが、この抽出剤は抽出速度が遅いこと、酸化されやすいため一定期間使用後交換が必用であることが知られている。 $P_{8,8,8,12}Cl$ と従来法のDHSによるPdの抽出速度を測定した結果、新規イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ は抽出速度が速く、従来法に比べ抽出溶媒を2分の1以下に節減できることがわかった。新規イオン液体はRhも抽出可能であり、触媒中のPGMsをこの抽出溶媒で全て抽出できる。後に述べるように、新規イオン液体は安定で繰り返し使用しても劣化しないため、工業的にも利用可能であることが明らかとなった。

4. 3 膜分離システムの開発

4. 3. 1 分離膜の調製

ベースポリマー（ポリフッ化ビニリデン共重合体）と可塑剤、キャリアーからなる分離膜の安定性ならびに金属膜透過性を決定づける要素の一つが、膜組成である。そこで膜に占めるキャリアおよび可塑剤の割合を変化させて膜を調整し、金属の膜透過を測定することにより最適な膜組成を決定した。膜厚は、調製時に投入する膜原料溶液量によって調製することが可能であった。

各組成に対する膜透過初速度 J_0 ならびに受容相への回収率 RF を次式に基づいて求めた。

$$\text{初期膜透過速度 } J_0 = \left(\frac{V}{A}\right) k C_{Pd,i}^F \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{C_{Pd,t}^F}{C_{Pd,i}^F}\right) = -kt \quad (5)$$

$$\text{回収率 } RF = \frac{C_{Pd,t}^R}{C_{Pd,i}^F} \times 100 \quad (6)$$

V :体積(m³), A :界面積(m²), k :速度定数(h⁻¹), $C_{Pd,i}^F$:Pd初濃度(mmol L⁻¹), $C_{Pd,t}^R$:受容相濃度(同)
 t : 時間, k は初速度データから計算

4. 3. 2 膜分離システム

開発した分離膜を用いて、Pdの選択的分離回収を検討した。供給相側はPd選択的な溶液条件にし、受容相側は、Pd選択的な逆抽出液を導入することにより、Pdが効率適に回収される。表4.6に、供給相の塩酸濃度一定のもと溶液条件を変えて膜透過速度を測定した場合の J_0 , RF および回収相中のPd純度(%)を示す。本塩酸濃度条件下ではRhはほとんど膜透過しないが、Pdの膜透過には、逆抽出剤として有効なチオ尿素(Tu)の濃度が重要である。表4.6に示すように、Pd初濃度とTuのモル濃度比が1:4の場合にほぼ定量的な膜透過が達成された。一例として、図4.7に定量的膜透過の成功例を示す。これはPdのイオン液体からの剥離が、次式で示す様にPdに対しチオ尿素1:4で進むためである。



表4.6 種々溶液条件におけるPdの膜透過速度、回収率および純度

Pd ppm	Rh ppm	Tu (mM)	モル比Tu/Pd	J_0 (mmol m ⁻² h ⁻¹)	RF (%)	Purity (%)
50	50	0.5	1	1.309	28.6	98.6
		1	2	1.93	64.2	99.6
		2	4	1.551	98.2	99.2
		10	20	1.579	90.6	98.7
25	25	1	4	0.849	98.3	99.5
100	100	4	4	1.804	97.5	99.3

供給相: 3 mol L⁻¹, 受容相:チオ尿素/1 mol L⁻¹ HCl

原料の金属濃度が変わっても、このPdとTuの比を保てば、ほぼ定量的膜透過が達成されることが明らかとなった。図4.8は、膜透過前後の膜透過装置の写真と、膜断面のSEM画像である。膜分離操作前の供給相はPdとRhが混合した赤色であるが操作後はRhのピンク色に、回収相側は無色からPdの濃い黄色に変化し、視覚的にもPdの膜透過が観察された。膜断面のSEM観察とPの元素分布解析により、イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ が膜全体に分布し、膜操作後も膜内に留まっていることを確認した。

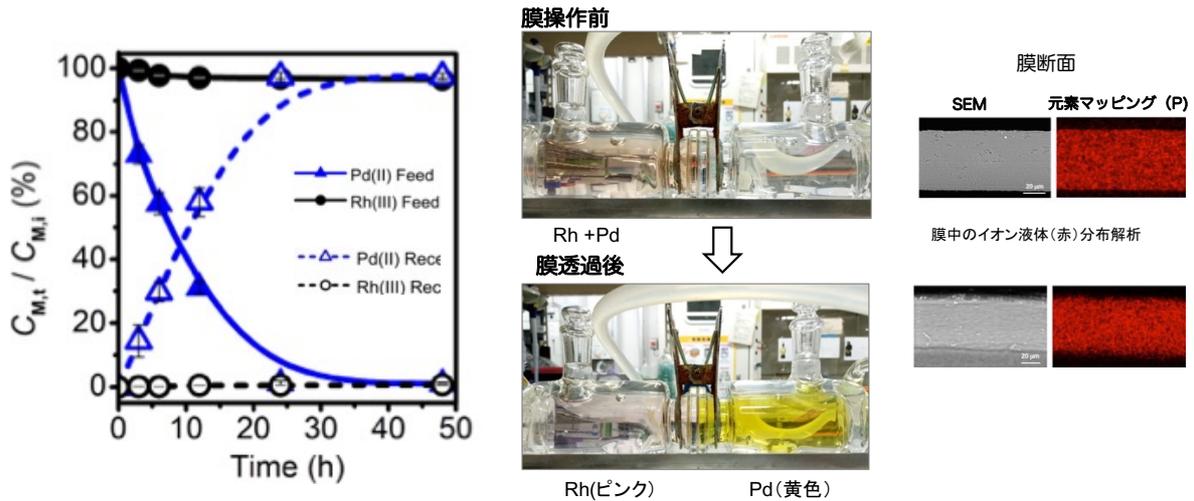


図4.7 膜透過挙動の成功例

図4.8 膜透過前後の視覚的変化と膜断面のSEM画像

(供給相 : Pd, Rh各100 mmol L⁻¹ 3 mol L⁻¹ HCl, 回収相 : 4 mmol L⁻¹/1 mol L⁻¹ HCl)

4. 3. 3 実用化を目指した分離膜の設計と膜分離システムの評価

膜透過装置による条件の最適化により、Pdの選択的かつ定量的膜透過に成功した。開発したPIMを実用化するには、A/V 比、即ち比界(表)面積を大きくすることによって、操作時間を短縮する必要がある。分離膜の比界面積を上げるには膜のモジュール化が有効である。これを実現する形態として、積層型、スパイラル型、ホローファイバー(中空糸)型のモジュールがある。ここでは、ホローファイバーモジュール (HFM) の例 (図4.9) に基づいて、膜分離システムの評価を行った。

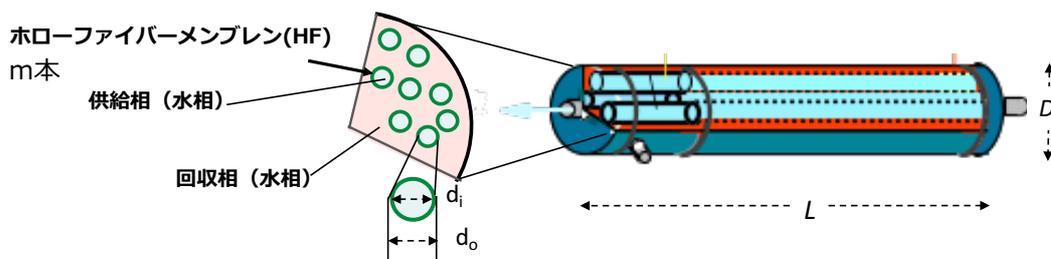


図4.9 ホローファイバーモジュールの例

HFMの規格例

D_i : 0.25 m, L : 1 m
 d_i : 1×10^{-4} , d_o : 2.2×10^{-4} m
 HF : 1×10^6 本 比界面積 a : 4×10^4 m⁻¹

1 モジュール中の膜の体積

5.1×10^{-2} m³

内 P₈₈₁₂C1内包量 (40wt%)

3.5×10^{-2} m³ P₈₈₁₂C1

このホローファイバーモジュール(HFM)による分離システムを、

Pd 360g/m³を含む浸出液 (Pd, Rh/3 mol L⁻¹) から99%以上のPdを回収し、10 kg/日を生産する場合の必要モジュール数と溶媒量で評価し、ミキサーセトラ(MX)の場合と比較した (図4.10)。

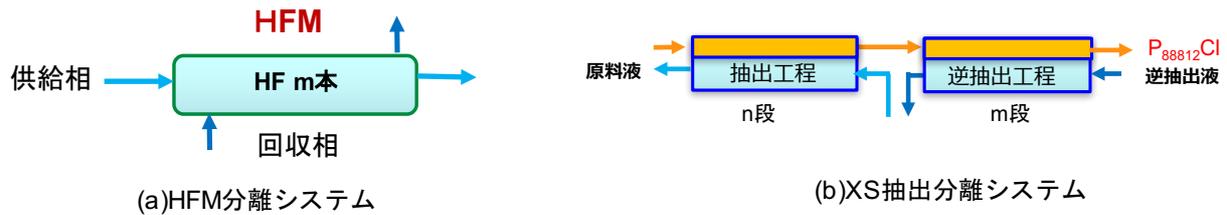


図4.10 分離システムの比較

生産量を満たすための全流量： $Q_{aq} \text{ (m}^3\text{h}^{-1}\text{)}$

ファイバー1本について99%抽出を満たす流量 $q_{aq} \text{ (m}^3\text{h}^{-1}\text{)}$, $q_{aq} = u \times \pi d_f^2 / 4$, u :線速度(mh⁻¹)

ファイバー1本の物質収支 $-u \cdot \delta C_M / \delta z = kaC$ z :HF長さ(0~Lm)

実験結果に基づきこれらの式を用いて計算すると 本条件下必要なファイバー数 $Q_{aq} / q_{aq} = 1.7 \times 10^6$ 本
 これは上記規格のHFM 1.6 本に相当する。これは本システムでは、1本のモジュール(1段)で99%抽出し、これを1.6本(2本)並列に並べることにより条件の生産量を確保できることを示す。これをミキサーセトラー(MS)で行った場合抽出段は1.9段(約2段)($V_{aq} / V_{IL} 2$)と逆抽出工程が必要となる。表4.7に両システムの必要イオン液体量を示している。

表4.7 必要イオン液体P₈₈₈₁₂Cl量の比較

	膜分離(HFM)	溶媒抽出(MX)
必要 P ₈₈₈₁₂ Cl	$7.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$	7.5 m^3
段数	1	抽2, 逆1
必要本数	2	

ミキサーセトラーの場合、A/O比を上げ濃縮率を上げたとしてもミキサーに対し4倍程度のセトラーが必要であることから、多量の溶媒(P₈₈₈₁₂Cl)を要することになる。このように、抽出剤(溶媒)を薄膜化した膜分離法は、溶媒量を100分の1に低減するだけでなく、溶媒抽出に必要な攪拌も相分離も不要である効率的なシステムと言える。

4.4 イオン液体の実用性評価

溶媒抽出において抽出剤(溶媒)の実用化にはその高い疎水性が求められる。すでに従来のイオン液体P₆₆₆₁₄Clに比べ新規に開発したP₈₈₈₁₂Clの水への溶解性(漏出)が小さいことを先に示している。

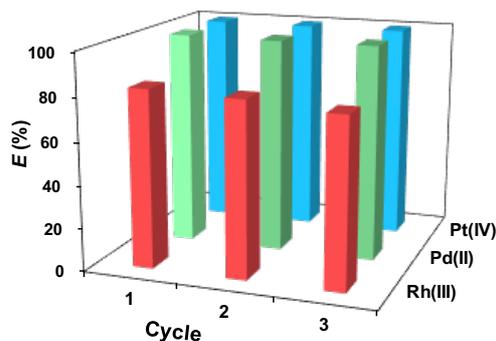


図4.11 新規溶媒P₈₈₈₁₂Clの繰り返し使用

表4.8 PGMs抽出におけるイオン液体の水相への溶解

HCl(M)	市販[P _{6,6,6,14}][Cl]		開発[P _{8,8,8,12}][Cl]	
	P濃度(ppm)	P溶出率(%)	P濃度(ppm)	P溶出率(%)
1	25.4	0.10	4.6	0.02
3	20.5	0.08	4.1	0.02

Pの排水基準 16 ppm, 日平均 8 ppm

そこで、PGMsを逐次抽出、逆抽出し、塩酸によりイオン液体を再生する工程を1回としてこれを3回繰り返した場合の各回の抽出率を検討した(図4.11)。これにより溶媒を繰り返し使用しても抽出能力は保持されていることがわかる。特に疎水性の影響があるRhの抽出についてP₆₆₆₁₄Clの抽出率が1回目から2回目で80%→73%に減少するのに対し、P₈₈₈₁₂Clは82%→81%と低下はほとんど無かった。さらにPGMs抽出におけるイオン液体の水相への溶出を測定した結果、新規P₈₈₈₁₂Clの溶出は小さくPの排水基準を満たすことが明らかとなった。(表4.8)

膜分離においては膜の安定性が求められ、これにはキャリアの安定性が大きく影響する。そこで、膜の繰り返し使用における各回の回収率の変化を調べ、従来のイオン液体と比較した(図4.12)。従来のイオン液体P₆₆₆₁₄Clでは回を重ねる度に回収率の大幅な減少が見られたが新たに開発したP₈₈₈₁₂Clではほとんど変化しなかった。各回の供給相および回収相のP(イオン液体)濃度を測定した結果、従来イオン液体は両相にかなりの溶出が見られたのに対し、新規P₈₈₈₁₂Clは全く溶出が見られなかった(表4.9)。

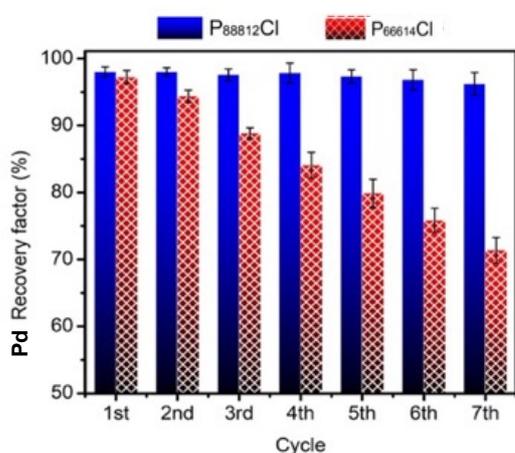


図4.12 膜の繰り返し使用と回収率変化
供給相: Pd(II), Rh(III) 各50 ppm/3 M HCl
回収相: チオ尿素/1 M HCl, 24h

表4.9 イオン液体の水相への溶出試験

Cycle	P ₆₆₆₁₄ ⁺ の漏出 (ppm)	
	供給相	回収相
1	0.422	0.432
3	0.281	0.295
⋮	⋮	⋮
7	0.259	0.297

P₆₆₆₁₄Clは毎回成分が水相に溶出
P₈₈₈₁₂Clは水相に全く溶出せず(検出限界以下)

使用前の膜および7回使用後の膜をFT-IRスペクトルで解析した結果、フレッシュな調製PIMにはイオン液体の存在を示すピークが波数1450~1500cm⁻¹に現れ、ベースポリマーにイオン液体が確実に固定化されていることが確認された。さらに、7回連続使用後もこのピークが保持されていることから、膜の長期の安定性が示された。

以上の結果より、当初掲げた本研究の目標達成率を検証すると、1)新たに開発したイオン液体P₈₈₈₁₂Clは、従来のイオン液体抽出剤に比べ疎水性が高く、長期の繰り返し使用が安定であることが確認された。このイオン液体を用いることによって、目標であった、Pt/Pdの分離性能を200倍以上に引き上げることに成功し(目標は10倍)、Rhの抽出においても91%と当初の目標の抽出率(90%)を達成することができた。これによって、全く有機溶媒を使用しない工業的な溶媒抽出プロセスならびに膜分離プロセスが実施可能となることを、実際の自動車廃触媒からのPt, PdおよびRhの回収をモデルとして実証することができた。

具体的には、イオン液体を膜に組み込むことによって、貴金属(Pt, Pd, Rh)のみを選択的に膜透過させることに世界で初めて成功し、化学工学的なシュミレーションではあるが、従来の溶媒抽出法に比べ、溶媒の使用量を100分の1に低減できることを示した。一方で、実用に向けての今後の課題は、平膜のモジュール化が挙げられ、フォローファバー状の高分子包含膜(PIM)の開発が望まれる。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

溶媒抽出の効率化においては、使用する溶媒と抽出剤の性能が重要である。安全性の観点から溶媒には引火点の高い第3石油類の使用が求められるが、これに溶解できる抽出剤は限られている。本研究では蒸気圧がほとんどなく、難燃性のイオン液体の特性を生かし、自身がレアメタルの抽出能力を有する新たな環境調和型のイオン液体を開発した。抽出溶媒として、また膜イオンキャリアとして新たに開発したイオン液体を利用し、分離が難しい白金族金属(PGMs)の分離に適用した。

本研究で得られた成果の科学的意義は次の通りである。

1. 溶媒抽出に適した物性のイオン液体の開発設計指針を示した。従来のイオン液体に比べ疎水性が高く水への溶出がほとんど見られないこと、低粘性であることが必要であり、さらに安価な原料から容易に合成が可能であることも重要である。今回開発したイオン液体は、これらの条件をすべて満たし、これまで難しかったイオン液体の実利用に道が開け、安全で高度な抽出分離システムの構築が可能となった。なお、今回開発したイオン液体は、kgオーダーの大量合成も可能であることも確認されている。
2. イオン液体を抽出溶媒として用いることにより、これまで難しかったRhの抽出を可能にした。その抽出率は、最適条件下90%以上に達した。また、従来の課題であったPtとPdの抽出性能を改良し、複雑であったPt, PdおよびRhの分離工程を大幅に簡略化することができた。
3. 廃自動車触媒の実際の浸出液から、イオン液体によるPGMsの選択的分離実験を試み、従来の溶媒抽出プロセスに比べ、特に、Pdの抽出速度を7倍に向上されることにより、抽出プロセスの高効率化に成功した。
4. イオン液体をキャリアとすることによりこれまで難しかった白金族分離膜の開発に成功した。分離膜の薄膜化により、溶媒量の大幅な節減(100分の1)を可能にし、イオン液体の利用をより現実的なものにした。
5. 膜分離のリサイクルプロセスへの導入は、攪拌や相分離が不要なため、エネルギー的にも高効率のレアメタル分離プロセスの構築を可能とする。
6. イオン液体の分子構造は自由に改変できる。今回、白金族リサイクルのためのイオン液体の分子設計指針が得られたことにより、その他の各種レアメタルにも応用範囲を広げることができると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1. イオン液体抽出法が、廃棄物からのレアメタル回収技術として実利用可能である。

従来の工業用溶媒に要求される引火点70℃以上の条件を容易に満足する。

2. 膜分離法をレアメタルの回収に応用可能である。

抽出法における攪拌、相分離が不要で溶媒(イオン液体)の使用量を大幅に節減可能となる。

これらにより、分離に伴うエネルギーコストを大幅に削減できる。

コンパクトなリサイクルプロセスの構築が可能となる。

3. 廃棄物に付加価値(特に廃自動車触媒に対しては顕著であることを示した)

リサイクルの促進ならびにリサイクルプロセスの環境負荷低減に貢献する。

これらは、持続可能な開発目標(SDGs)の17項目169ターゲットの中でも、9.4の「資源利用効率の向上とクリーン技術および環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良や産業改善により、持続可能性を向上させる」という項目に大きく貢献できるものと考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **93**, 1714-1721(2018)
Solvent Extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid triooctyl(dodecyl)phosphonium chloride
- 2) M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, *RSC Advances*, **8**, 8631-8637(2018)
A polymer inclusion membrane composed of the binary carrier PC-88A and Versatic 10 for the selective separation and recovery of Sc
- 3) M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **36**, 647-657 (2018)
Selective Extraction of Scandium by a Long Alkyl Chain Carboxylic Acid/Organophosphonic Ester Binary Extractant
- 4) M.L. Firmansyah, F. Kubota, W. Yoshida, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 3845-3852 (2019)
Application of a novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst leach liquor
- 5) W. Yoshida, F. Kubota, R. Kono, M. Goto, *Anal. Sci.*, **35**, 343-346 (2019)
Selective separation and recovery of Pt(IV) from Pd(II) through an imidazolium-ionic-liquid-based supported liquid membrane
- 6) F. Kubota, R. Kono, W. Yoshida, M. Sharaf, S.D. Kolev, M. Goto, *Sep. Purif. Technol.*, **214**, 156-161 (2019)
Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant
- 7) M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 49-55 (2019)
A novel binary-extractant-impregnated resin for selective recovery of scandium
- 8) M.L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**(11), 835-842(2019)
Selective recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by leaching and solvent extraction
- 9) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, *J. Membr. Sci.*, **572**, 291-299 (2019)
Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier
- 10) A.T.N. Fajar, F. Kubota, M.L. Firmansyah, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**(49), 22334-22342 (2019) (表紙採用)
Separation of palladium(II) and rhodium(III) using polymer inclusion membrane containing a phosphonium-based ionic liquid carrier
- 11) W. Yoshida, F. Kubota, Y. Baba, S.D. Kolev, M. Goto, *ACS Omega*, **4**(25), 21122-21130(2019)
Separation and recovery of scandium from sulfate media by solvent extraction and polymer inclusion membranes with amic acid extractants (表紙採用)
- 12) T. Hanada, M. Iwakuma, M. Goto, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **26**, 91-98 (2019)
Multifunctional Effect of the Polymer Extractant Thiomethylbenzoxazolyl- α -methylstyrene on the Extraction of Au(III)
- 13) T. Hanada, M. L. Firmansyah, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, *ACS Omega*, **5** (2020) doi.org/10.1021/acsomega.0c00867, Transport of rhodium(III) from chloride media across polymer inclusion membrane containing ionic liquid metal ion carrier (表紙採用)

<査読付論文に準ずる成果発表>

- 1) 後藤雅宏、吉田航, *化学工業*, 第68巻、第5号, 346-351 (2017). レアメタルの高度分離技術
- 2) 久保田富生子、マハ シャラフ、後藤雅宏, *ケミカルエンジニアリング*, 63(7), 484-490 (2018)
レアメタルの高度分離のための新規抽出システムの開発
- 3) 後藤雅宏、吉田航, *化学工学*, 82(8), 424-427 (2018)
レアメタルリサイクルのための最新溶媒抽出技術の開発
- 4) 吉田航、花田隆文、後藤雅宏, *分離技術*, 49(3), 154-162 (2019)
高分子包含膜(PIM)を用いた貴金属の高効率分離技術の開発
- 5) M. L. Firmansyah, W. Yoshida, T. Hanada, M. Goto,
Solv. Extr. Res. & Dev., Japan, **27**(1), 1-24, (2020)
Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction of Platinum Group Metals.

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 後藤雅宏, 日本発のレアメタル分離用の抽出剤開発, 分離技術会年会2017 (2017)
- 2) 後藤雅宏、溶媒抽出に実利用可能な新規抽出剤の開発とその課題, 資源・素材&EARTH (2017)
- 3) 吉田航、久保田富生子、Kolev S. D、後藤雅宏、高分子包接膜によるレアメタルイオンの膜透過および輸送メカニズムの解析, 日本膜学会年会 (2018) **学生賞**
- 4) 久保田富生子、L. M. Firmansyah, 後藤雅宏, 新規ホスホニウム型イオン液体による白金族金属の抽出, 化学工学会第83回年会 (2018)
- 5) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 廃自動車触媒からの高分子包含膜を用いたロジウム分離, 膜シンポジウム 2018(2018) **学生賞**
- 6) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, Polymer inclusion membrane containing trioctyl(dodecyl)phosphonium chloride for the separation of platinum group metals from spent automotive catalyst, The 31th Int. Symp. Chem. Engineer. (2018)
Best Oral Presentation Award
- 7) 久保田富生子, M. L. Firmansyah, 吉田航, 白金族金属リサイクルのためのイオン液体抽出プロセスの開発, 分離技術会年会2019(2019)
- 8) Adroit T.N. Fajar, F. Kubota, M. Goto, Polymer inclusion membranes containing novel phosphonium-based ionic liquid for selective separation of palladium(II) and rhodium (III), 2019 Japan/Taiwan/Korea Chem. Eng. Conf. (2019) **Excellent Presentation Award**
- 9) T. Hanada, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective Transport of Rh(III) over Fe(III) across Polymer Inclusion Membrane Based on a Phosphonium Ionic Liquid. 同上 (2019)
Excellent Presentation Award
- 10) 久保田富生子, M. L. Firmansyah, 吉田航, 花田隆文, 後藤雅宏, イオン液体を用いた自動車排ガス触媒からの白金族金属のリサイクル, 第38回溶媒抽出討論会 (2019)

他 50 件の学会発表

7. 研究者略歴

研究代表者

後藤 雅宏

九州大学大学院工学研究科修了、工学博士、現在、九州大学大学院工学研究院教授

研究分担者

久保田 富生子

九州大学工学部卒業、博士(工学)、現在、九州大学大学院工学研究院助教

II. 成果の詳細

【要旨】

使用済み製品を高品位のレアメタル資源として活用することにより、これら製品のリサイクルを促進することができる。そのためには高度なレアメタル再資源化技術が必要である。湿式精錬は、有用な金属分離技術のひとつである。この場合、スクラップから金属を酸などに浸出し、この浸出液から溶媒抽出等によって金属を分離回収する。多量の不純物金属を含む原料溶液から微量のレアメタルを回収するには、大量の有機溶媒と多大なエネルギーを要するため、リサイクルを成功させるためには、分離プロセスの効率化とともに、これまで課題であったプロセスの環境への負荷を最小限にとどめることが重要である。

本研究では、使用済み資源のリサイクルに用いる分離技術として、溶媒抽出法の原理に基づきながら有機溶媒は用いないレアメタルの高効率抽出分離法の開発を行った。ひとつは、イオン液体を抽出溶媒として用いる抽出分離システムである。イオン液体は、イオンのみからなる液体で、難燃性で蒸気圧がほとんどないことから環境調和型の溶媒として注目されている。本研究では、自身がレアメタルに対する抽出能力を有しそのまま優れた溶媒となるイオン液体を開発した。もう一つは、膜分離法である。高分子材料に金属キャリア（抽出剤）を封入した薄膜を原料溶液と回収液の間に挟んで、膜の両面で抽出と回収（逆抽出）を同時に行う分離システムである。有機溶媒の介在がなく溶媒抽出のような攪拌や相分離が不要である。ここでは新規開発のイオン液体をキャリアとしたイオン液体包含膜（PIM, Polymer Inclusion Membrane）を開発した。

本研究では主に自動車排ガス触媒からの白金族金属（PGMs）の分離回収をモデルに、上記二つの方法による分離回収を検討した。まず実際に廃ガス触媒の解体、組成分析ならびに触媒粉からの浸出を行った。溶媒抽出に利用可能な物性を有するPGMs高選択的な新規イオン液体を抽出溶媒として、実浸出液からのPGMsの分離回収を行い、提案するリサイクルプロセスの有用性を実証した。次に新規開発の分離膜PIMによるPGMsの分離を行い、これまで難しかったPtとPdの分離を含めこれら金属の分離が容易にできることを明らかにした。新規イオン液体抽出は、従来の溶媒抽出に比べて溶媒量の節減が可能であり、さらにイオン液体を導入した膜分離システムにより、大幅に溶媒量を節減したコンパクトな分離プロセスの構築が可能であることを示した。イオン液体を用いた分離システムの実用化は、持続可能な開発目標（SDGs）の17項目169ターゲットの中でも、9.4の資源利用効率の向上とクリーン技術および環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良や産業改善により、持続可能性を向上させるという項目にも貢献するものである。

1. はじめに

国連の持続可能な循環型社会を目指す開発目標（SDGs）の一つとして、天然資源の消費を抑制し、再生資源を有効に使う資源循環を実現することが掲げられている。廃電子機器等使用済み製品のリサイクルの推進は、廃棄物の減量化とともに不適切な廃棄による環境汚染を防ぎ、関連産業の創成にも繋がると考えられている。我が国では2001年に家電品、2013年には小型家電リサイクル法が施行され廃棄品回収の実証実験も各地で行われてきた。廃棄物に金属の二次資源としての付加価値を与えることがリサイクル成功の鍵であり、このためには市場原理に基づいた有価なレアメタルの効率的な分離技術の開発が不可欠である。さらにこの開発目標には、クリーン技術の開発が盛り込まれ、再資源化技術にも環境への影響の低減が求められている。

レアメタルのリサイクルは、製品を解体し、レアメタルを物理濃縮したあと、天然資源と同様に製錬処理が施される。（図1.1）分離には、金属精錬で広く用いられる溶媒抽出のような湿式法が有用である。しかし微量のレアメタルを高精度で分離できる一方で、溶媒抽出は多量の有機溶媒を用いることが課題である。国連の開発目標を達成するためには、抽出の原理を保ちながら、環境へのインパクトを抑えた技術の開発が不可欠である。そこで本研究では、レアメタルのリサイクルのために、有機溶媒を使わない抽出分離法の開発を目的に掲げた。

具体的にはまず近年注目を浴びているイオン液体に着目した。イオン液体はイオンのみからなる室温

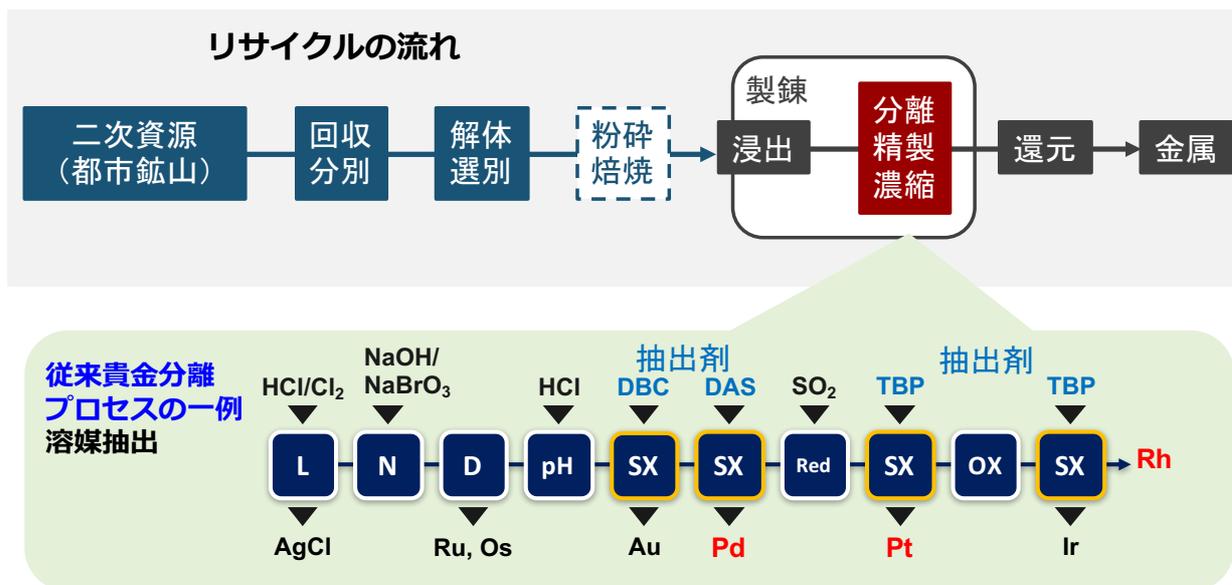


図1.1 リサイクルの流れと貴金属の分離プロセスの例

で液体の塩である。蒸気圧がほとんどなく難燃性であるなどの特徴が環境調和型溶媒と言われる所以である。20世紀末より市販品を用いてイオン液体の溶媒抽出への応用が数多く検討されてきたが、これらは溶媒抽出のために設計されたものではなく、これまで実用化に至ったものはない。イオン液体は分子設計に基づいて合成が可能である。この最大の特徴を生かせば、溶媒抽出に適した物性のイオン液体が創成可能であり、さらに自身に目的レアメタルへの抽出能力を持たせることにより溶媒に抽出剤を溶解することなく、イオン液体をそのまま抽出溶媒として利用することが可能となる。レアメタル選択的な優れたイオン液体を開発することによって、安全で高度な分離プロセスが実現すると考えられる。

有機溶媒を用いないもう一つの方法として膜分離法がある。本法は高分子の薄膜に金属親和性の高い抽出剤（キャリア）を導入し、これを原料水相と回収相の間に挟むことによって膜の両側で抽出と逆抽出を行う、溶媒抽出を簡略化した高度な分離法である。抽出相を薄膜化することによりその使用量を低減することができる。従来、多孔質の高分子にキャリアを溶解した有機溶媒を含浸させた支持液膜（Supported liquid membrane, SLM）が主流であったが、膜からの膜液の漏出により安定な膜の構築が難しかった。

この問題を解決する手法として、高分子包含膜（Polymer Inclusion Membrane, PIM）が登場した。PIMは高分子材料に抽出剤（キャリア）と可塑剤を加えて調製した均一な自立膜である。膜内に流動性はあるが、抽出剤は高分子の網目に固定化されるため膜の安定性の向上に期待が持てる。ここで膜の分離能力や安定性の鍵を握るのが、キャリアの性能である。そこで新規開発のイオン液体をキャリアに応用することにより、優れた膜分離システムを提案するに至った。

近年、レアメタルの中でも金、白金族金属は世界的に獲得競争が激化し、価格が高騰している。白金族金属（PGMs）の中でもPt、PdおよびRhは大半が自動車排ガス触媒の材料として利用されている。図1.1に示すように、従来、金、白金族金属の分離プロセス^{1,2)}は、非常に煩雑で時間を要する場合が多い。本研究では主に自動車排ガス触媒からの白金族金属のリサイクルをモデルに新しい分離技術を提案し、その実用性について検証する。

2. 研究開発目的

本研究は、二次資源（使用済み製品）からのレアメタルリサイクルのために、有機溶媒を用いない高効率で環境への負荷を低減した抽出分離法を開発することを目的とする。

その方法として、以下の様にイオン液体抽出システムおよび膜分離システムを提案する。

1) **イオン液体抽出システム**：溶媒抽出における抽出剤の条件は、高い疎水性（水への溶解性が0.3%以下）、強酸下繰り返し使用可能な安定性、および引火点70℃以下の溶媒への溶解性である。陽イオンと陰イオンからなるイオン液体の分子設計と合成により、これらの条件を満足する物性を有し、目的レア金属と高選択的に反応する新たなイオン液体を開発する。このイオン液体を抽出溶媒として用いることにより多量の一般金属から微量のレア金属(主にPGMs)を分離可能とする、レア金属リサイクルに実用可能な抽出システムを構築する。

具体的には、新たに開発する抽出試薬は、実際の廃棄触媒からPt/ Pdの分離係数 β が10以上およびRhの抽出率が90%以上のイオン液体を開発することを目標とする。

2) **膜分離システム**：分離膜の条件は、金属の膜透過性、選択性および膜の安定性である。成功の鍵は、膜材料、特にキャリアとなる試薬（抽出剤）の性能が握っている。本研究ではレア金属高選択的なキャリアを高分子材料に導入したポリマー包含膜(PIM)を調製し、長期安定で高性能なレア金属選択的分離膜を開発する。具体的には、目的の貴金属イオンのみを90%以上の回収率（純度99%以上）で分離可能な膜分離システムの構築を目標とする。さらには、実用利用に耐え得るような繰り返しの耐久性と長期使用の安定性を検証する。

ここでは、特に資源価値の高い自動車排ガス触媒をモデルケースに、触媒の酸による金属浸出液からの白金族金属の抽出分離に適したイオン液体の開発ならびにレア金属のみを選択的に透過する分離を開発する。新規分離プロセスを提案し、これらの手法が従来法に比べ高効率であることを実証する。

3. 研究開発方法

本研究では、1. 使用済み自動車廃触媒を調達、粉碎して浸出を行い、この組成分析結果および実浸出液を用いて、2. イオン液体の開発と抽出システムの開発、3. 膜分離システムの開発を行った。遂行にあたっては、触媒の調達、解体および粉碎に関連企業2社（北九州市）の協力を得、研究室で開発したイオン液体の大量合成は試薬メーカーに依頼した。膜分離のためのポリマー包含膜(PIM)の開発ではその分野で先端技術を有するメルボルン大学 S.P. Kolev教授との共同研究を行っている。（図3.1）
具体的方法について以下に述べる。

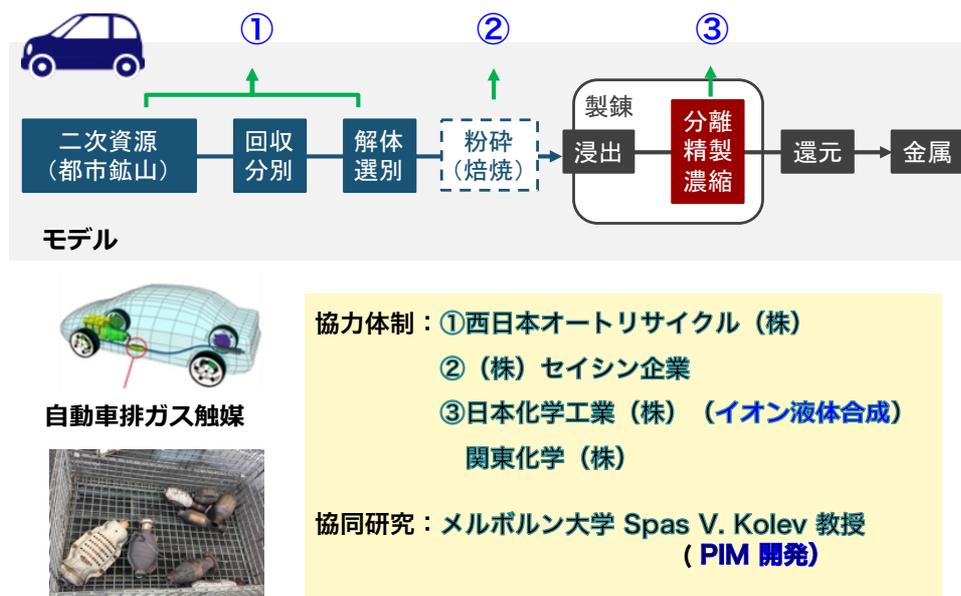


図3.1 研究協力体制

3. 1 レアメタルの市場動向ならびに使用済み製品（自動車排ガス触媒）の金属組成の解析

本研究で対象とするレアメタルの市場動向ならびにリサイクルの現状と課題を検討した。本研究課題では、特に白金族金属のリサイクルに焦点を当て、原料となる自動車排ガス触媒について、自動車メーカーより使用前の触媒を、また自動車リサイクルを行う北九州市エコタウンの西日本オートリサイクル（株）より廃自動車から回収した4種類の触媒を入手し（図3.2）、蛍光X線分析装置により組成分析を行った。抽出ならびに膜分離によるPGMsの分離回収を検討するために触媒から塩酸による浸出を行った³⁾。原料として用いた触媒はセラミックハニカム触媒であり、ハニカム構造の酸化アルミニウム担体の表面に触媒および助触媒が塗布されている。従って、触媒を粉砕し微粉末にして浸出を行った。（図3.3）

具体的には、触媒をハンマーで粉砕し、3.3mmの網を全通させた相粉碎物を、ポットミル（メディア：アルミナ製のボール）に入れて回転数90rpmで回転、粒度が75 μm 以下になるまで運転した。粉碎作業は（株）セイシン企業響灘工場にて行った。この粉体に5 mol m^{-3} 塩酸を加え70°Cで12~48時間攪拌を行った¹⁾。ろ液（浸出液）の金属濃度をICP発光分光分析装置（ICP-OES）により定量した。



図3.2 自動車排ガス触媒の調達（解体、選別）



図3.3 触媒の粉碎と浸出

3. 2 イオン液体抽出システムの開発

3. 2. 1 新規イオン液体の開発

前述の通り、イオン液体は陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)のみからなる液体である。構成するイオンの組み合わせは数多くある。(図3.4)

ここでは、塩酸中でクロロアニオンとして存在する金、白金族元素に強い親和性を示すホスホニウム

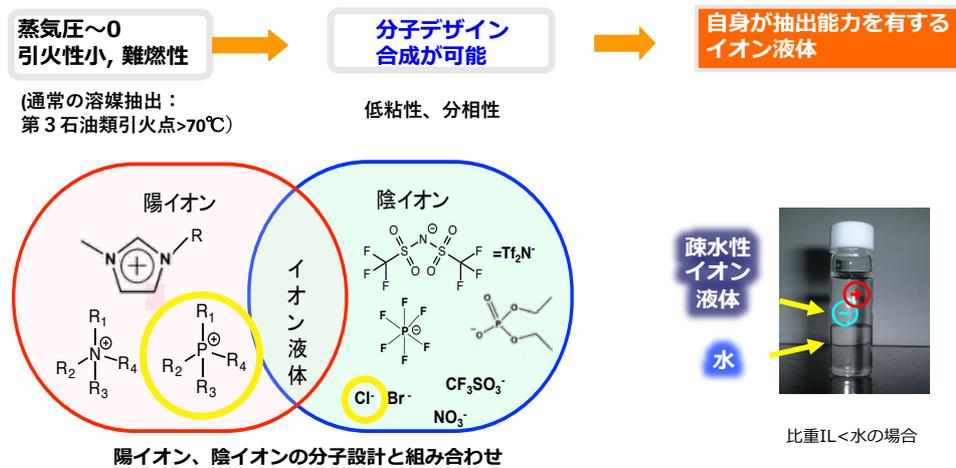


図3.4 イオン液体

カチオンに着目し、疎水性が高く溶媒抽出に適したイオン液体として、トリオクリルドデシルホスホニウムクロリド($P_{8,8,8,12}Cl$)を分子設計し、トリ-n-オクチルホスフィンおよびドデシルクロリドを原料として合成した(図3.5)。合成は、トリ-n-オクチルホスフィンに窒素雰囲気下、ドデシルクロリドを滴下し、145°Cで12時間以上攪拌することにより、目的物を得た。生成物の分析をNMRおよび元素分析により行った。イオン液体を構成するアニオンとして塩素イオンを採用すれば、安価で塩酸と接触することにより容易にイオン液体が再生されるという利点がある。

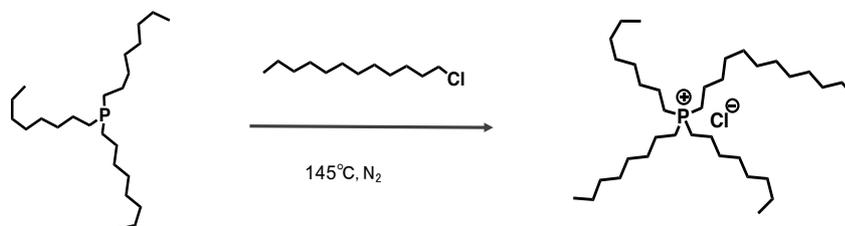


図3.5 $P_{8,8,8,12}Cl$ の合成スキーム

大量生産(キログラム単位)は、日本化成工業株式会社ならびに関東化学(株)を通してIonic Liquids Technologies GmbH (Iolitec, Germany)に依頼した。

新規イオン液体の物性として、密度は密度計DMA 35N (Anton Paar GmbH, Graz Austria)、粘性を粘度計Lovis M/ME 2000(同)により測定した。イオン液体の疎水性の指標となる含水率は水と接触したイオン液体中の平衡水分濃度をカールフィッシャー水分測定装置CA-200 (三菱化学アナリテック(株))により、イオン液体の水への溶解度をイオン液体相と接触した水相の平衡リン(P)濃度をICP発光分光分析装置(ICP-OES) OPTIMA8300 (パーキンエルマー社)により定量して求めた。特性を市販のイオン液体、trihexyl (tetradecyl)phosphonium chloride ($P_{66614}Cl$, Iolitec社製品)と比較した。

3. 2. 2 白金族金属の抽出分離特性

イオン液体を浸出液からの白金族金属の分離回収に用いるための基礎的知見を得るために、液液抽出を次の様に行った。金属の塩酸溶液を原料水相とし、イオン液体をそのまま抽出相として、両相を一定時間恒温振盪水槽(NTS-4000BH, EYELA, 160rpm)中で接触浸透した。相分離後の水相の金属濃度をICP-OESにより測定した(図3.6)。諸条件のもと抽出分離効率を評価した。イオン液体相からの金属の逆抽出を、種々試薬を用いて同様に行った。

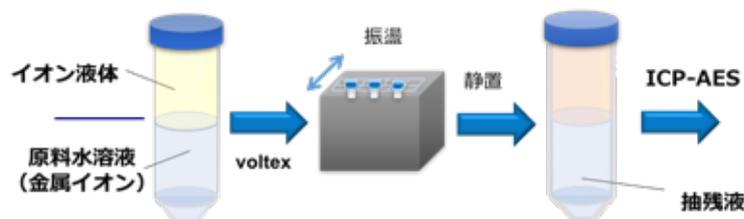


図3.6 抽出操作

3. 2. 3 自動車排ガス触媒から白金族金属の分離回収

上記で得られた基礎的知見を基に、自動車排ガス触媒の実浸出液からの白金族金属の分離回収を同様の方法で検討した。回収プロセスを設計し、そのプロセスにしたがって実浸出液から抽出および逆抽出操作を行い、その評価を行った。また抽出溶媒としての安定性や工業用抽出剤としての使用の可能性についても検討した。

3. 3 膜分離プロセスの開発

3. 3. 1 高分子包含膜の調製

PIMの基材となるベースポリマー、金属の輸送キャリアとなる抽出剤および両者の相互溶解性および膜内の流動性を確保するための可塑剤を溶媒に溶解し、ガラスリング内に流し入れて、室温でゆっくり乾燥することによりポリマー包含膜 (PIM) を作成した。膜厚はデジタルノギスにより測定した。(図 3. 7) 浸出液への利用に耐える安定で高性能な膜の開発を目指した。

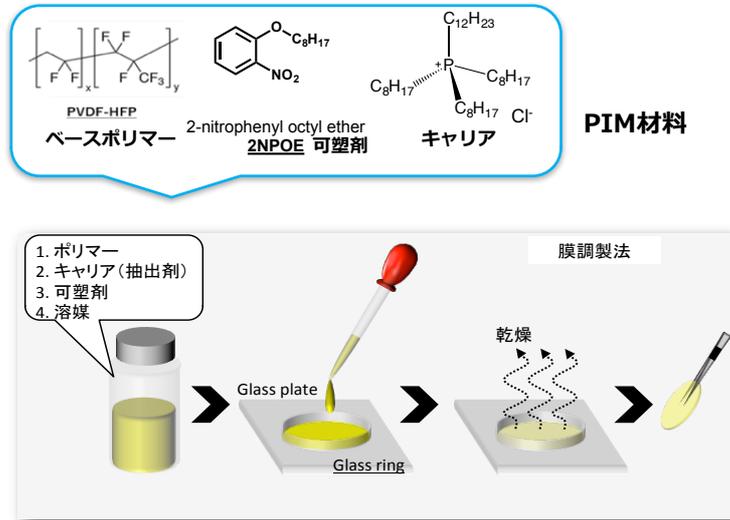


図3.7 高分子包含膜 (PIM) の調製方法

3. 3. 2 金属の膜分離

図3.8に示す膜透過装置を用いて原料水相 (供給相) から回収相への金属の膜透過挙動を調べた。具体的には、調製したPIM (有効膜面積: 4.9 cm²) を、ガラスセルの間に挟み入れ、原料液と回収液 (容積: 50 cm³) を注入した。各相をマグネチックスターラーにより300 rpmで攪拌し、所定時間毎にサンプルリングした両相の金属濃度をICP-OSEにより測定した。各金属濃度の経時変化を分析し、金属の膜透過挙動を評価した。

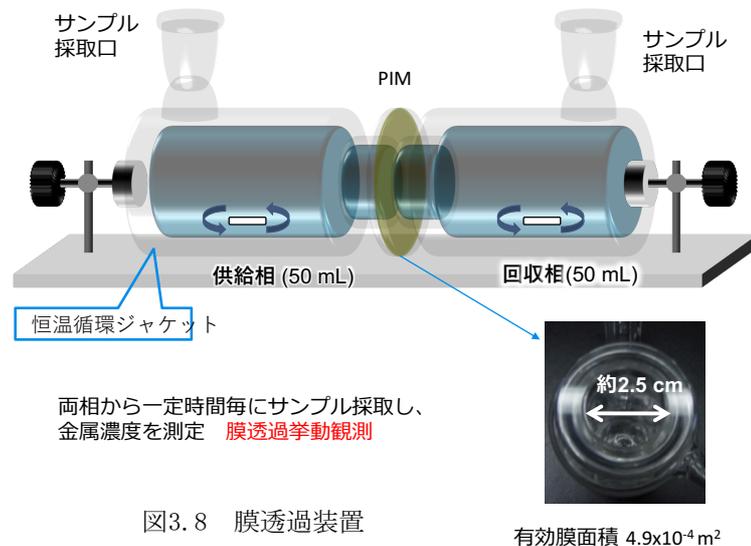


図3.8 膜透過装置

有効膜面積 4.9x10⁻⁴ m²

4. 結果及び考察

4. 1 白金族金属の市場動向ならびに使用済み製品（自動車排ガス触媒）の金属組成の解析

4. 1. 1 白金族金属の市場動向

図4.1にPt、PdおよびRhの用途別国内需要を示している。PdおよびRhは大半が自動車排ガス触媒に用いられている。PtとPdの既存埋蔵量可採年数（=現有埋蔵量/年間消費量）はいずれも300年を越えているが、白金族金属はその90%以上が南アフリカで産出されることから常に安定供給に対する不安にさらされている。事実2005年からの価格は図4.2(a)に見られるように、PdおよびRhの上昇が続いている。図4.2(b)には自動車触媒用の世界の需要動向を示している。排ガス規制強化による白金族金属の需要増とディーゼル車の減産によるPt消費量の減少を反映しているが、特にRhはPt精製の副産物として生産されており、PGMsの中でも特に分離が難しいために近年価格の高騰が著しくなっている。国内需要に対し、現在のPtおよびPdの回収率は30数パーセントであり、Rhは10数%程度である。生産が不安定なこれら金属の需要を満たすにはリサイクル率の向上が不可欠である。

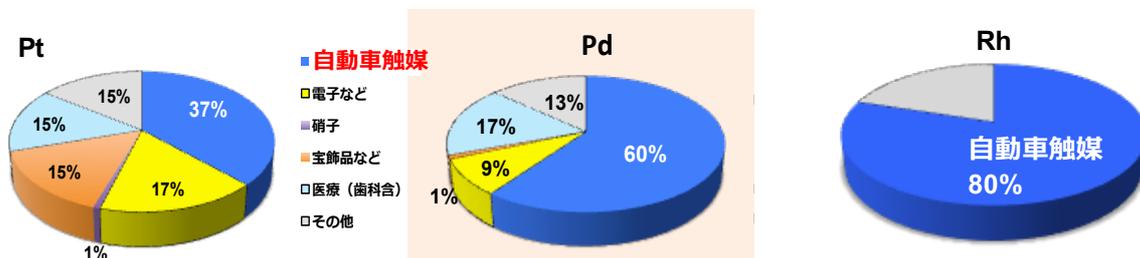
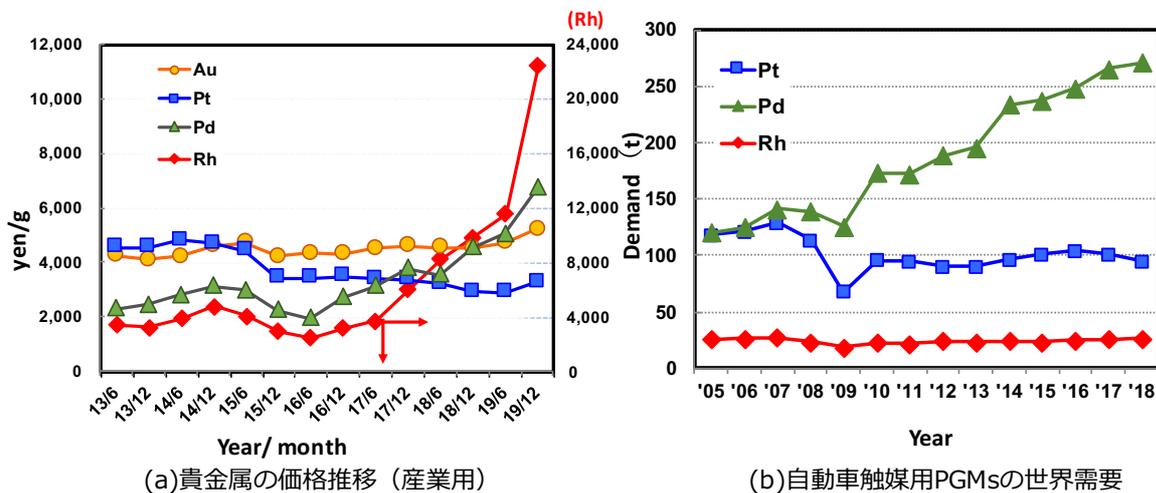


図4.1 PGMsの用途と国内需要^{4,5)}



(a)貴金属の価格推移（産業用）

(b)自動車触媒用PGMsの世界需要

2020年2月の平均価格(円)

Au	Pt	Pd	Rh
5,656	3,461	9,002	42,722

国内需要(含輸出)と回収率, 2017

	Pt	Pd	Rh
需要t	60	85	7-8
回収率%	38	34	13

図4.2 貴金属の価格推移⁶⁾と自動車触媒用PGMsの世界需要推移⁷⁾

4. 1. 2 自動車排ガス触媒の分析

自動車廃ガス触媒の元素組成を明らかにするため、A社2000年式廃触媒を縦に切断し、縦断面を蛍光X線分析装置 μ -XRF(Bruker社)により分析した。縦断面の元素分布を図4.3に示す。これより、PGMsのうちPtとRhは表面全面に塗布されているが、Pdはエンジン側入り口3cmに分布していることが分かった。助触媒である希土類金属CeおよびLaも全面に、その他Zn、Niは部分的にわずかに分布が見られた。セラミックの主成分であるAlとZrは全面に強い強度が観測された。この分析により得られた触媒の組成を表4.1に示す。

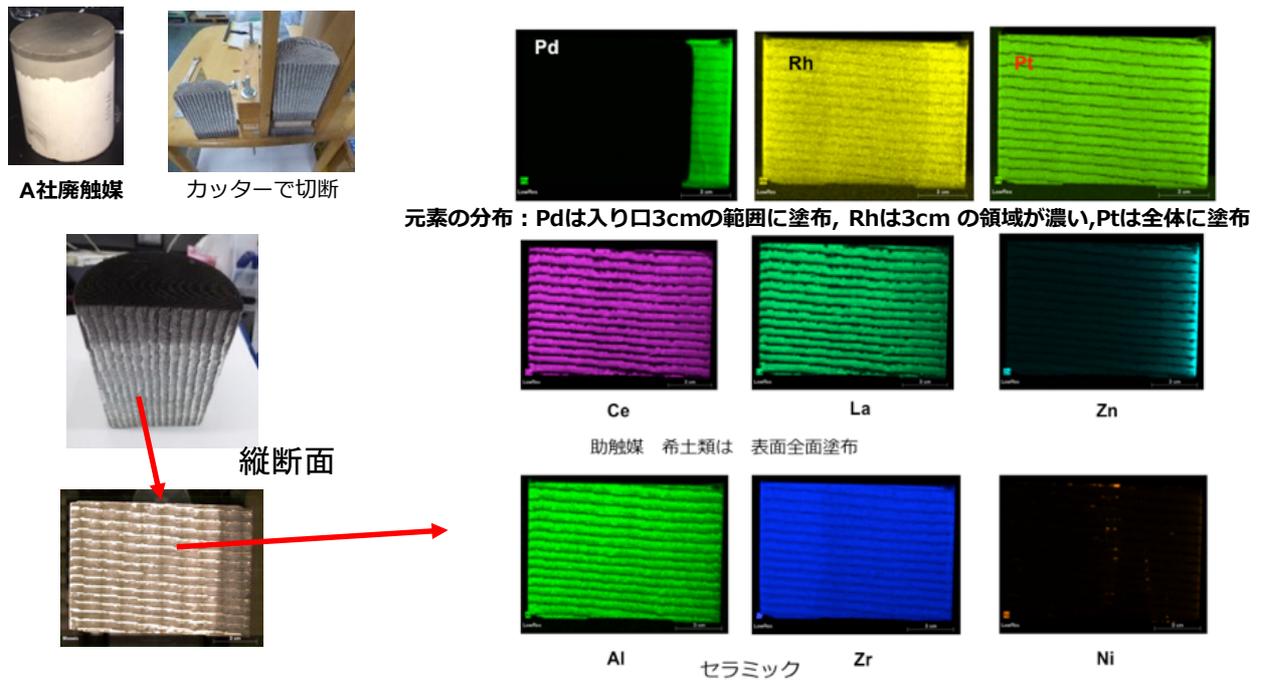


図4.3 XRFによる触媒の金属元素分布

表4.1 自動車廃ガス触媒組成の一例 (μ -XRFによる解析)

元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	P	Zr	Zn	Ce	La	Ni	Pt	Pd	Rh	Nb	Hf	Cu
wt%	39	6.8	23	0.25	0.4	2.6	0	1.4	15	0.1	6	3.4	0	0.77	1.52	0.34	0	0.1	0.04

4. 1. 3 自動車排ガス触媒の浸出液

今回入手した5種類の触媒は、2000年以前、2000年式(A社)、2005年式、2005年式自動車の廃触媒および2018年式の未使用品(B社)である。2000年以前の触媒のPt、PdおよびRhの含有量は3.7、2 および0.42 kg/tでPt含有量が多いが、2000年以降の触媒はPdの比率が高く、2018年B社搭載の触媒はPdとRhのみで構成されていた。(表4.2)

表4.2 浸出液の金属濃度および入手した触媒のPGMsの品位

A社(2000年)廃	Pt	Pd	Rh	Ce	La	Al	Mg	Fe	Zn	Cu	Zr
濃度 mg/L	79	156	27	399	523	3800	1020	50	22	8	0
g/触媒1本	0.9	1.82	0.2								
kg/ton	1.6	3.1	0.54	8	10.5						

B社(2018年)未使用	Pt	Pd	Rh	Ce	La	Al	Mg	Fe	Pr	Ba	Zr
濃度 mg/L	0	368	33	108	39.3	3898	555.4	32.3	78	3900	53
g/触媒1本		3.8	0.34								
kg/ton	0	7.4	0.66								

浸出 50 g 触媒粉/L HCl

直近（2020年2月，図4.2参照）のPGMsの平均価格から産出した触媒の資源価値は、A、Bそれぞれ1 ton当たり以下の様になり、触媒がリサイクルに価値ある二次資源であることがわかる。

Pt:540万円, Pd:2800万円, Rh:2300万円 計5640万円, (A) (1本約3万円)
Pd:6660万円, Rh:2800万円 計9460万円, (B) (1本約5万円)

4. 2 イオン液体抽出システムの開発

4. 2. 1 新規イオン液体の合成と物性

新規イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ （図4.4）の生成はNMRおよび元素分析により確認した。キログラム単位のメーカーによる生産も可能であり、販売されている試薬と同等の純度95~98%以上の純度が確保された。既存の類似のイオン液体 $P_{6,6,6,14}Cl$ との物性の比較を行った。

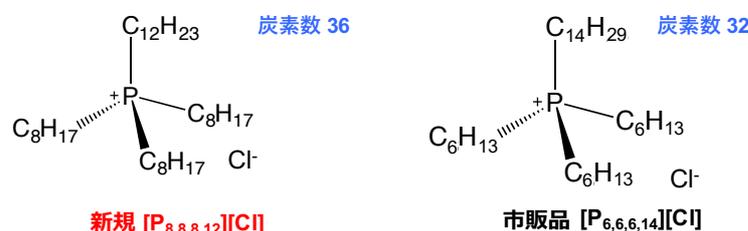


図4.4 新たに開発したイオン液体の分子構造

表4.3 新規イオン液体の物性および市販品との比較 $^aV_{aq}/V_{IL} = 2$, 25°C

イオン液体	密度 (g ml ⁻¹)	粘性 (mPa·s)	含水率 (v/v %)	Pの水相濃度 ^a (mgL ⁻¹)
$P_{8,8,8,12}Cl$	0.877	801	4.30	0.3
$P_{6,6,6,14}Cl$	0.880	1931	6.26	6.9

表4.3に示すように、新規イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ は、粘性が市販品 $P_{6,6,6,14}Cl$ の2分の1以下となり、平衡含水率、およびイオン液体の水への溶解性を表す水相中のリン(P)の濃度から、新規 $P_{8,8,8,12}Cl$ が市販品に比べて極めて高い疎水性を示すことが明らかとなった。この特性は、 $P_{8,8,8,12}Cl$ の炭素数が $P_{6,6,6,14}Cl$ より多く、また各4個のアルキル基の長さおよびバランスの違いに由来するものである。このように、イオン液体はその分子設計により、物性を調整することが可能であり、本研究で開発したイオン液体が、溶媒抽出用の抽出剤として、目標のすべての物性を満足することを確認した。

4. 2. 2 新規イオン液体の抽出溶媒としての性能

抽出挙動

図4.5に、 $P_{8,8,8,12}Cl$ によるPt(IV)、Pd(II)およびRh(III)のこれらが共存する塩酸溶液からの抽出挙動を示している。希釈していないイオン液体の抽出剤としての濃度は高濃度であるため、PtおよびPdは、ともに全塩酸濃度領域で定量的に抽出された。非常に抽出が難しいRh(III)も抽出可能であり、抽出率は塩酸 0.5 mol L^{-1} において最も高く、抽出塩酸濃度増加とともに低下した。本イオン液体でRhに対して掲げた90%抽出の目標を達成した。陽イオンと陰イオンからなるイオン液体は、塩酸中でクロロ陰イオン

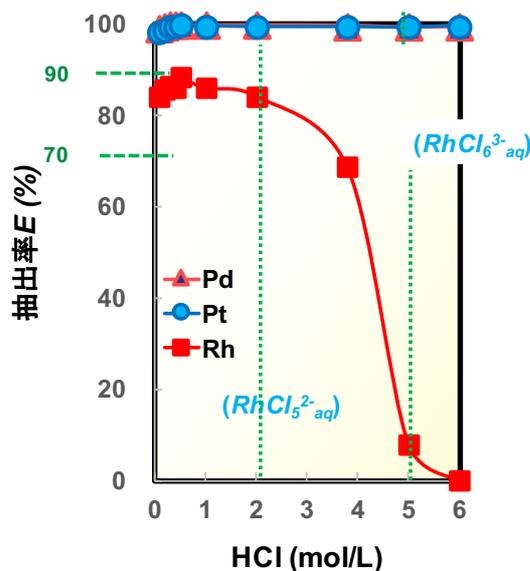


図4.5 $P_{8,8,8,12}Cl$ によるPGMsの抽出挙動
 $V_a/V_{IL}:2$

錯体を形成したPGMsをイオン液体の陰イオン(Cl)との交換によって抽出する。抽出メカニズムを検討した結果、PtとPdは、今回リサイクルに適用した塩酸濃度範囲では、次式の反応で抽出されると考えられる。



一方、Rhの場合、種々クロロ錯体を形成する中で、高塩酸濃度では $RhCl_6^{3-}$ が主成分となるが、これを抽出するためにイオン液体3分子が1個の金属イオンに配位するのは立体障害のため難しく抽出率は急激に低下する。 $RhCl_5^{2-}$ のようなより価数の小さいクロロ錯体が増加する低塩酸濃度では次の様な反応で抽出が可能となる。



この抽出特性を利用すれば、Pt、PdとRhは 5 mol L^{-1} 程度の塩酸溶液から容易に分離でき、RhはPtとPdを抽出したあと塩酸濃度を下げることによって抽出可能であることが分かった。

工業用抽出剤としての要件

工業用抽出溶媒として用いるためには、抽出速度や試薬の安定性および抽出容量が重要である。最初の2件については後述し、ここでは一例として、抽出が最も難しいRhの抽出容量について検討した結果を示す。図4.6はA/O比 (V_{aq}/V_{IL}) 2におけるRhの原料水相初濃度と有機(イオン液体)相に抽出された濃度の関係を示す。初濃度増加とともにイオン液体相

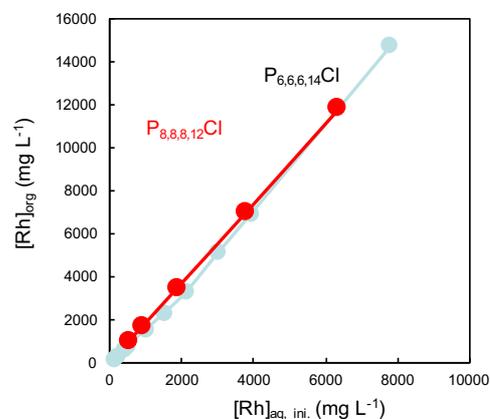


図4.6 抽出容量
($V_{aq}/V_{IL}=2, 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$)

濃度は直線的に増加、全量近く抽出されている。この結果に基づくと、 $P_{8,8,8,12}Cl$ のRh抽出容量は理論的には最大約70g/Lであり、貴金属の工業用試薬として十分に利用可能であることが明らかとなった。

4. 2. 3 触媒実浸出液からのPGMsの分離回収

触媒の金属組成は自動車メーカーや年式などで大きく異なる。本研究では表4.2に示す2種類の実浸出液からPGMsの回収実験を行った。ここではPt、PdおよびRhの3金属を含む浸出液(A)からの分離回収について報告する。

実浸出液からの抽出

$P_{8,8,8,12}Cl$ による実浸出液 (5 mol L^{-1} 塩酸) からの金属抽出を行いその経時変化を調べた。図4.7には両相接触攪拌開始後5分、1時間におけるイオン液体相への金属の抽出率を示している。PtおよびPdは5分以内に定量的抽出を達成した。先にも述べたように本塩酸濃度条件下では、Rhは抽出されない。助触媒として使われる希土類金属 (RE: La, Ce) およびセラミックの主成分である高濃度のAlやMgなどは全く抽出されなかったが、Fe、Cu、Znのようないくつかの一般金属は共抽出された。次に、Rhを含む抽残相の塩酸濃度が 2 mol L^{-1} になるよう希釈し、 $P_{8,8,8,12}Cl$ による抽出工程に供した。図4.8にこの抽残相か

抽出 1

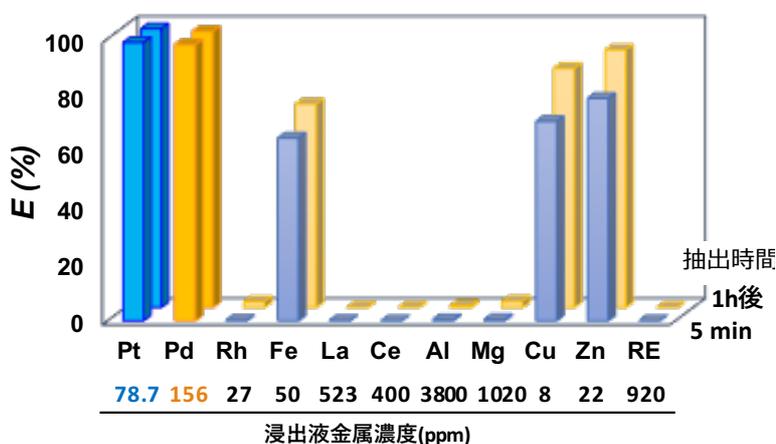


図4.7 実浸出液 (5 mol L^{-1}) からの金属抽出率の経時変化

$$V_{\text{aq}} / V_{\text{IL}} = 2$$

抽出 2

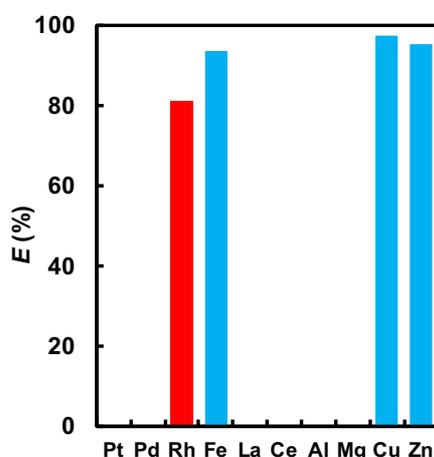


図4.8 抽残液からのRhの抽出

$$V_{\text{aq}} / V_{\text{IL}} = 2, \quad 3\text{h}, \quad 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$$

らの抽出（3時間）の結果を示している。Rhが82%抽出され、濃度は低いFe、Cu、Znも共抽出されることが明らかとなった。Rhの抽出率は抽出段を2段にすれば98%まで上がることを明らかにした。

抽出相からの選択回収：逆抽出剤の選択

PGMsの回収には、抽出相からの逆抽出が必要であり、ここでPGMsの選択回収を可能にする逆抽出剤の選択のため、1回目および2回目の実抽出相からの逆抽出試験を行った。その結果を表4.4に示す。まず、Pdの回収にはチオ尿素が有効であり、その濃度を調整することによりPtとの分離が可能になる。Ptは5 mol L⁻¹硝酸による。Feの抽出相からの除去は難しく、亜硫酸ナトリウムでFe(III)をFe(II)に還元することにより回収することに成功した。アンモニアを使用した場合は界面に沈殿を生じることがあるため、CuやZnの除去には5 mol L⁻¹硫酸の使用が望ましい。さらにRhの回収には5 mol L⁻¹の塩酸が最も効果的であることが明らかとなった。分離が難しいPdとPtの分離係数 $\beta_{Pd/Pt}$ は、280と高い値が得られ目標を達成した。これよりP_{8,8,8,12}Clを抽出溶媒として、全てのPGMsの分離回収が可能であることを示した。なおここで用いるチオ尿素はアルカリにより分解可能で、工業的に利用可能であることを確認している。

表4.4 逆抽出剤選択のための抽出相からのPGMsの逆抽出試験

(抽出1)	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
抽出相の金属濃度, ppm	154	299	0	50	35	13
逆抽出液	逆抽出率 (%)					
H ₂ O	0	0	0	0	0	0
1 mol L ⁻¹ CS(NH ₂) ₂ / 1 mol L ⁻¹ HCl	18.8	87	0	0	0	0
0.1 mol L ⁻¹ CS(NH ₂) ₂ / 1 mol L ⁻¹ HCl	10.1	91	0	0	0	0
<u>0.1 mol L⁻¹ CS(NH₂)₂ / 0.5 mol L⁻¹ HCl</u>	2.7	89**	0	0	0	0
<u>5 mol L⁻¹ HNO₃</u>	82*	14.1	0	1.2	0	0
0.5 mol L ⁻¹ NaClO ₄	15.4	1.0	0	0	0	0
<u>1.2 mol L⁻¹ Na₂SO₃</u>	1.4	3.9	0	90.2	0	0
<u>5 mol L⁻¹ H₂SO₄</u>	25.8	13.7	0	23.6	88.4	83.3
0.5 mol L ⁻¹ NH ₄ OH	0.2	15.7	0	0	98.2	95.2
(抽出2)	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
抽出相の金属濃度(ppm)	0	0	21.5	15	1.3	3
<u>5 mol L⁻¹ HCl*</u>	-	-	82	7.8	0.1	0

$$\text{Pt と Pd の分離係数 } \beta_{Pt/Pd}^* = 34, \beta_{Pd/Pt}^{**} = 280$$

廃触媒からのPGMsのリサイクルプロセス

実浸出液を用いた抽出分離試験の結果に基づいて、廃触媒からのPGMsのリサイクルプロセスを検討した。プロセスの提案例を図4.9に示す。抽出、逆抽出および酸洗浄を経て金属を除去したイオン液体相は、10 mol L⁻¹の塩酸と接触させることにより、容易に再生することが可能であった。表4.5にこのフローに従って各工程1段で分離回収を行った場合の各溶液の金属濃度を実測した結果を示している。1段では定量的分離が難しい場合は、多段抽出を行うことにより回収率が上がる。Rhの場合、抽出工程を2段で行えば、抽出率は1段で98%まで上がり、回収率は90%まで向上し、目標の回収率を達成できることがわかった。

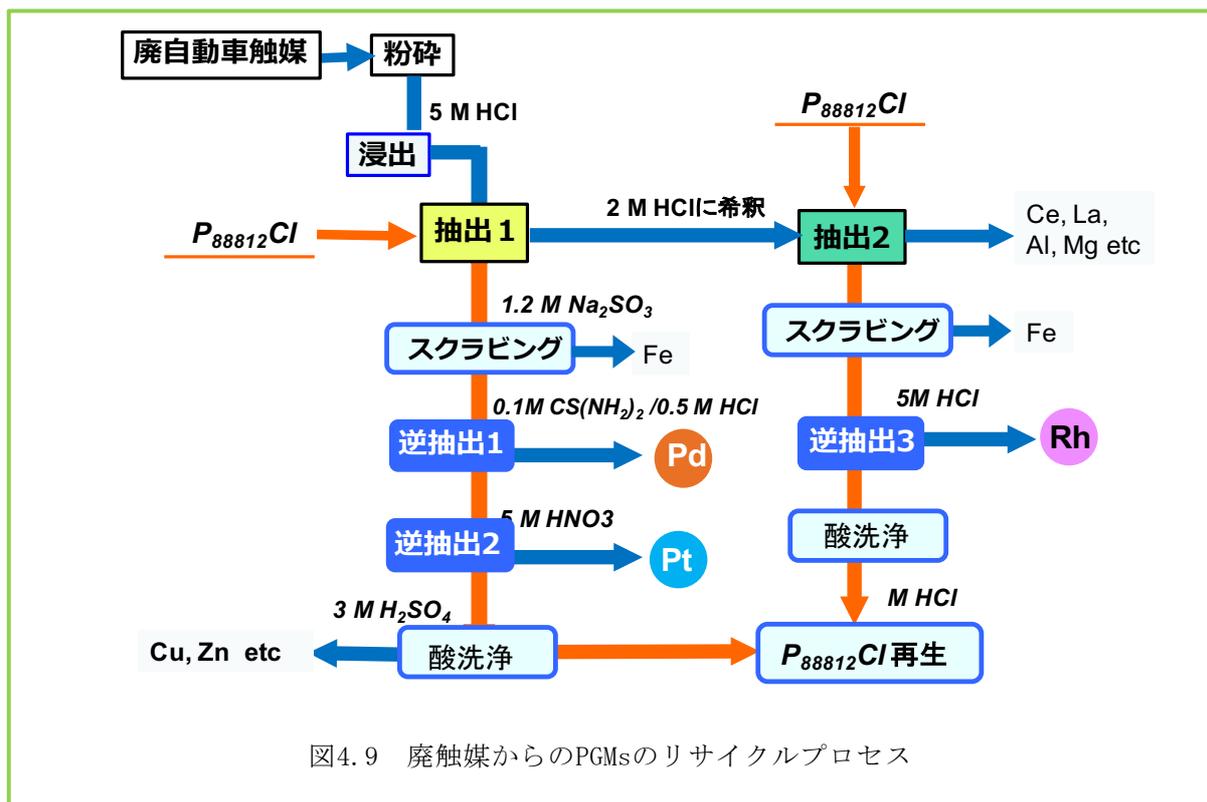


図4.9 廃触媒からのPGMsのリサイクルプロセス

表4.5 提案フロー各工程一段で分離回収を行った場合の溶液中の金属濃度実測値

	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe	Zn	Cu
浸出液 濃度(mg/L)	78.7	156	26.8	50.2	21.6	8.2
抽出相 1, (抽出率)	154(98)	299(98)	0	50.2(50)	35.2(81)	13.1(80)
スクラビング後 抽出液	153	298	0	2.4	35.2	13.1
逆抽出相 1, (回収率) 純度 (%)	2.14	140(90) 99	0	0	0	0
逆抽出相 2, (回収率) 純度 (%)	67.1(85) 99.7	0	0	0	0	0
抽出相 2*, (抽出率)	0	0	15.1(70)	14	0	0
スクラビング後 抽出液	0	0	15.1	1.4	0	0
逆抽出相 3, (回収率) 純度 (%)	0	0	6.8 (64) 99.9	0	0	0

* 抽残液 5 M HCl → 2 M HClに調整 (回収率は原料基準)

以上の結果より、新規イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ は、Pt, PdおよびRhに対しても高い抽出能力を有し、原料溶液の塩酸濃度の調整および逆抽出剤の適切な選択によってそれぞれを高純度に単離でき、廃触媒の浸出液からのPGMsのリサイクルに応用可能であることが示された。

4. 2. 4 イオン液体抽出の評価

$P_{8,8,8,12}Cl$ により、Pt、PdおよびRhの抽出分離が可能になった。そこで、その効率をPdの抽出をモデルとして従来法と比較検討した。Pdの抽出には、工業的にはジアルキルスルフィド (DAS) がよく用いられるが、この抽出剤は抽出速度が遅いこと、酸化されやすいため一定期間使用後交換が必用であることが知られている。 $P_{8,8,8,12}Cl$ と既存の抽出剤DHSによるPdの抽出速度を測定した結果、図4.10に示すように $P_{8,8,8,12}Cl$ の速度が極めて大きいことが明らかになった。この二つの抽出溶媒について、Pdを $360g/m^3$ を含む浸出液 (Pd、Rh/ 5 mol L^{-1}) から99%以上のPd(純度> 99.9%)を回収し、10 kg/日を生産する場合の抽出工程に必要な段数と溶媒量でその効率を比較した。(図4.11)

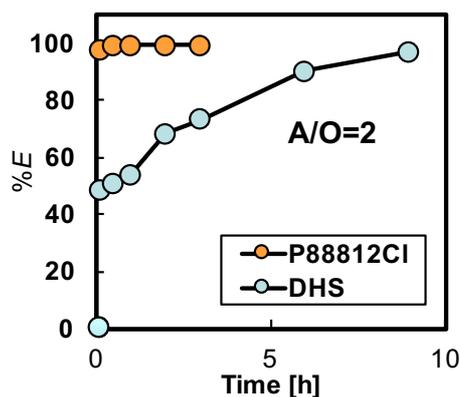
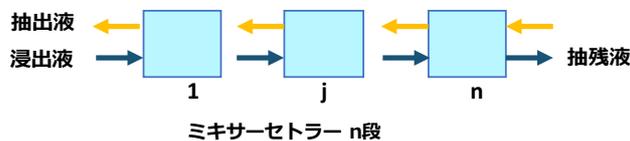


図4.10 抽出速度

不希釈 $P_{888,12}Cl$

DHS 500 molm^{-3} n-ドデカン



	$P_{888812}Cl$	DHS
見かけの速度定数 k' (1/h)	8.54	1.23
必要段数 n (1.5 m^3 Mixer 内 抽出相 0.5m^3)	1.9	5.0
	4.7 m^3 *	12.5 m^3 *

*体積 ミキサー1, セトラー 4

図4.11 抽出に必要な溶媒

イオン液体 $P_{8,8,8,12}Cl$ はPtとPdの抽出速度が速く、Pd抽出において抽出溶媒を従来法の2分の1以下に削減できることがわかった。 $P_{8,8,8,12}Cl$ はRhを抽出可能であり、触媒中のPGMsを対象金属によって抽出溶媒を変えることなく、この抽出溶媒 (イオン液体) のみで全て抽出分離が可能となる。後に述べるように、今回開発したイオン液体は化学的にも極めて安定であり、繰り返し使用しても劣化しないため、工業的にも利用可能であると考えられる。

4. 3 膜分離システムの開発

4. 3. 1 分離膜の調製

ベースポリマー（ポリフッ化ビニリデン共重合体）と可塑剤、キャリアー（抽出剤、イオン液体）からなる分離膜の安定性ならびに金属膜透過性を決定づける要素の一つが、膜組成である。そこで膜に占めるキャリアおよび可塑剤の割合を変化させて膜を調整し、金属の膜透過を測定することにより最適な膜組成を決定した。膜厚は、調製時に投入する膜原料溶液量によって調製することが可能である。

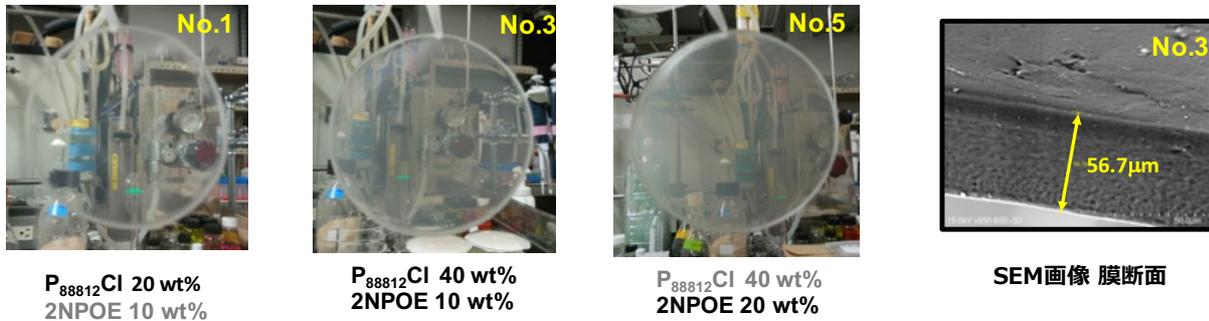


図4.12 調製膜の外観と膜断面のSEM画像

図4.12は、400mgの原料液を用いて調製した膜の外観を示している。膜は半透明で、キャリアと可塑剤濃度の増加とともに濁度が増し、ベースポリマーが40 wt%になると膜は弱く粘着性となったことから、キャリアと可塑剤の割合は50 wt%にとどめる必要があることがわかった。赤外線スペクトル(FT-IR)によりPIMにはイオン液体が導入されていることを確認した(4.4 図4.23を参照)。

次に、これらのPIMsを用いて、PdおよびRh混合液からの金属の膜透過速度を測定した。図4.13に膜透

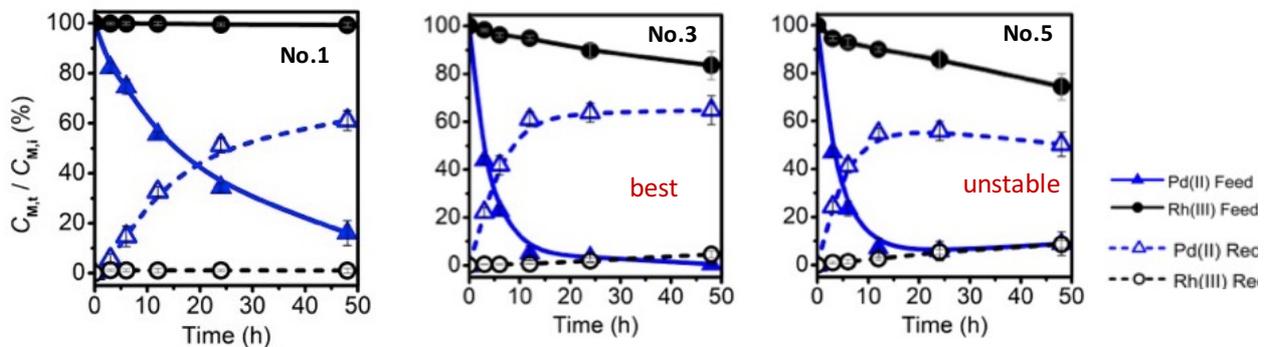


図4.13 膜透過挙動(両相の金属濃度変化)

供給相: Pd, Rh, 50 mmol L⁻¹, 1 mol L⁻¹ HCl,

回収相: チオ尿素1 mmol L⁻¹, 1 mol L⁻¹ HCl,

過挙動の数例を示す。(両相の金属濃度変化(C_{Mt}/C_{Mi} :初濃度に対する割合)。各組成に対する膜透過初速度 J_0 ならびに受容相への回収率 RF を次式に基づいて求めた結果を表4.6に示す。

$$\text{初期膜透過速度 } J_0 = \left(\frac{V}{A}\right) k C_{Pd,i}^F \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{C_{Pd,t}^F}{C_{Pd,i}^F}\right) = -kt \quad (5)$$

$$\text{回収率 } RF = \frac{C_{Pd,t}^R}{C_{Pd,i}^F} \times 100 \quad (6)$$

V :体積(m³), A :界面積(m²), k :速度定数(h⁻¹), $C_{Pd,i}^F$:Pd初濃度(mmol L⁻¹), $C_{Pd,t}^R$:受容相濃度(同)
 t : 時間, k は図4.13の初速度データから計算

表4.6の結果より、キャリアP_{8,8,8,12}Cl濃度が高いほど J_0 および回収率 RF は大きく、また膜内の流動性を保つために可塑剤は必用であること、さらにベースポリマーが40%のPIMは不安定であることが明らかである。キャリアと可塑剤の割合がそれぞれ40wt%および10 wt%の組成がPIMに最適であることがわかった。

表4.6 膜組成に対するPdの膜透過速度と回収率

No.	PIM composition (wt%)			J_0 (mmol m ⁻² h ⁻¹)	RF (%)
	PVDF-co-HFP	P ₈₈₁₂ Cl	2NPOE		
1	70	20	10	0.46	61.1
2	60	30	10	1.27	63.5
3	50	40	10	2.26	64.8
4	60	40	0	0.83	63.3
5	40	40	20	2.00	50

4. 3. 2 膜分離システム

開発した分離膜を用いて、Pdの選択的分離回収を検討した。供給相側はPd選択的な溶液条件にし、受容相側は、Pd選択的な逆抽出液を導入することにより、Pdが効率適に回収される。表4.7に、供給相の塩酸濃度一定のもと溶液条件を変えて膜透過速度を測定した場合の J_0 、 RF および回収相中のPd純度(%)を示す。本塩酸濃度条件下ではRhはほとんど膜透過しないが、Pdの膜透過には、逆抽出剤として有効なチオ尿素(Tu)の濃度が重要である。表4.7に示すように、Pd初濃度とTuのモル濃度比が1:4の場合にほぼ定量的な膜透過が達成された。一例として、図4.14に定量的膜透過の成功例を示す。これはPdのイオン液体からの剥離が、次式で示す様にPdに対しチオ尿素1:4で進むためである。

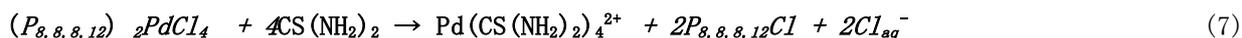


表4.7 種々溶液条件におけるPdの膜透過速度、回収率および純度

Pd ppm	Rh ppm	Tu (mM)	モル比Tu/Pd	J_0 (mmol m ⁻² h ⁻¹)	RF (%)	Purity (%)
50	50	0.5	1	1.309	28.6	98.6
		1	2	1.93	64.2	99.6
		2	4	1.551	98.2	99.2
		10	20	1.579	90.6	98.7
25	25	1	4	0.849	98.3	99.5
100	100	4	4	1.804	97.5	99.3

供給相: 3 mol L⁻¹, 受容相:チオ尿素/1 mol L⁻¹ HCl

原料の金属濃度が変わっても、このPdとTuの比を保てば、ほぼ定量的膜透過が達成されることが明らかとなった。図4.15は、膜透過前後の膜透過装置の写真と、膜断面のSEM画像である。膜分離操作前の供給相はPdとRhが混合した赤色であるが操作後はRhのピンク色に、回収相側は無色からPdの濃い黄色に変化し、視覚的にもPdの膜透過が観察された。膜断面のSEM観察とPの元素分布解析により、イオン液体P_{8,8,8,12}Clが膜全体に分布し、膜操作後も膜内に留まっていることを確認した。

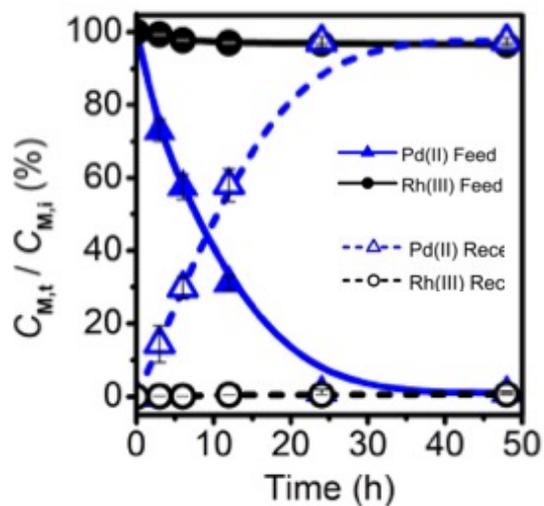


図4.14 膜透過挙動成功例

供給相：Pd, Rh各100 mmol L⁻¹ 3 mol L⁻¹ HCl

回収相：4 mmol L⁻¹/1 mol L⁻¹ HCl

膜操作前



Rh + Pd

膜透過後



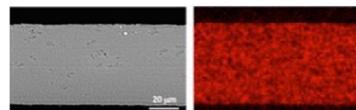
Rh(ピンク)

Pd(黄色)

膜断面

SEM

元素マッピング (P)



膜中のイオン液体(赤)分布解析

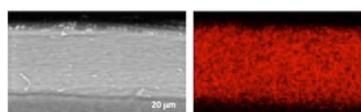


図4.15 膜透過前後の両相の視覚的変化と膜断面のSEM画像

4. 3. 3 実用化を目指した分離膜の設計と膜分離システムの評価

膜透過装置による条件の最適化により、Pdの選択的かつ定量的膜透過に成功した。開発したPIMを実用化するには、A/V 比、即ち比界(表)面積を大きくすることによって、操作時間を短縮する必要がある。図4.14の操作条件下で、式(5)に基づくPdの99%膜透過達成に必要な時間と比界面積の関係を図4.16に示している。本試験膜透過装置では50時間程度掛かっていた時間が比界面積を上げることによって、捜査時間が急激に短縮されることがわかる。

分離膜の比界面積を上げるには膜のモジュール化が有効である。これを実現する形態として、積層型、スパイラル型、ホローファイバー(中空糸)型のモジュールがある。ここでは、ホローファイバーモジュール(HFM)の例(図4.17)に基づいて、膜分離システムの評価を行った。

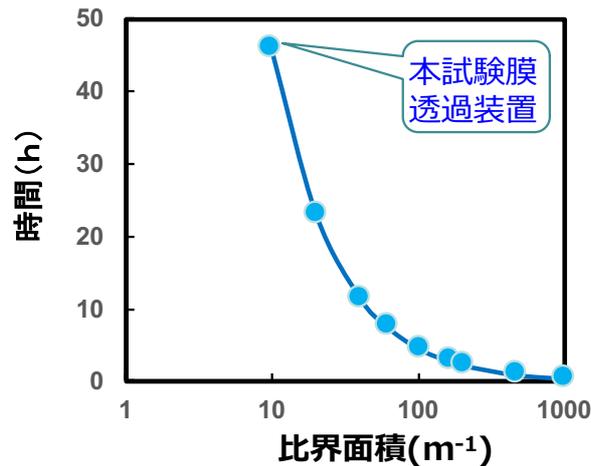


図4.16 99%膜透過達成時間と比表面積の関係

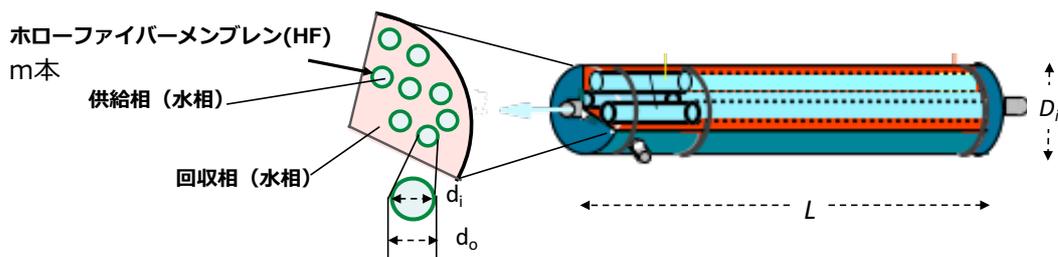


図4.17 ホローファイバーモジュールの例

HFMの規格例

D_i : 0.25 m, L : 1 m
 d_i : 1×10^{-4} m, d_o : 2.2×10^{-4} m
 HF : 1×10^6 本 比界面積 a : 4×10^4 m⁻¹

1モジュール中の膜の体積

5.1×10^{-2} m³
 内 P₈₈₈₁₂C1内包量 (40wt%)
 3.5×10^{-2} m³ P₈₈₈₁₂C1

このホローファイバーモジュールによる膜分離システムを、Pd 360g/m³を含む浸出液 (Pd, Rh/3 mol L⁻¹) から99%以上のPdを回収し、10 kg/日を生産する場合の必要モジュール数と溶媒量で評価し、現在主流のミキサーセトラーの場合と比較した。(図4.18)

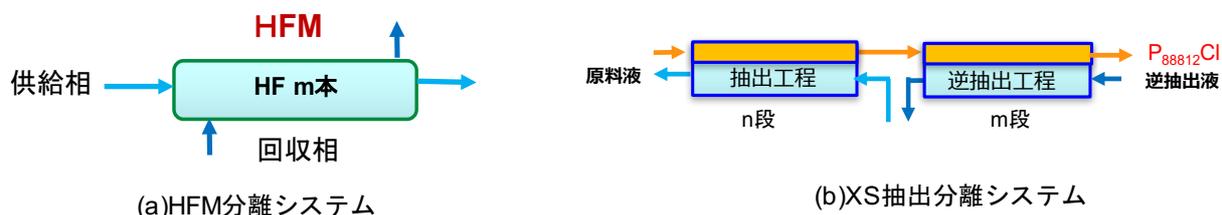


図4.18 分離システムの比較

生産量を満たすための全流量: Q_{aq} (m³h⁻¹)

ファイバー1本について99%抽出を満たす流量 q_{aq} (m³h⁻¹), $q_{aq} = u \times \pi d_i^2 / 4$, u :線速度 (mh⁻¹)

ファイバー1本の物質収支 $-u \cdot \delta C_M / \delta z = kaC$ z :HF長さ (0~Lm)

実験結果に基づきこれらの式を用いて計算すると本条件下必要なファイバー数 $Q_{aq} / q_{aq} = 1.7 \times 10^6$ 本これは上記規格のHFM 1.6本に相当する。これは本システムでは、1本のモジュール(1段)で99%抽出し、これを1.6本(2本)並列に並べることにより条件の生産量を確保できることを示す。これをミキサーセトラー (MS)で行った場合(4.2.4節参照)抽出段は1.9段(2段) (V_{aq}/V_{IL} 2)と逆抽出工程が必要となる。表4.8に量システムの必要イオン液体P₈₈₈₁₂Cl量を示している。

表4.8 必要イオン液体P₈₈₈₁₂Cl量

	膜分離HFM	溶媒抽出MX
必要 P ₈₈₈₁₂ Cl	7.0 x 10 ⁻² m ³	7.5 m ³
段数	1	抽2, 逆1
必要本数	2	

ミキサーセトラーの場合、A/O比を上げ濃縮率を上げたとしてもミキサーに対し4倍程度のセトラーが必要であることから、多量の溶媒 (P₈₈₈₁₂Cl) を要することになる。このように、抽出剤(溶媒)を薄膜化した膜分離法は、溶媒量を100分の1に低減するだけではなく、溶媒抽出に必要な攪拌も相分離も不要である効率的なシステムとなることを確認できた。

4.3.4 PGMsの膜分離プロセスの構築

先にも述べたようにPtとPdの分離は重要な課題である。Pt, PdおよびRhが含まれている場合の逐次膜分離を検討した。Pt, PdおよびRhを含む塩酸溶液 (3 mol L⁻¹ HCl) 供給相として、回収相に過塩素酸ナトリウム(塩酸溶液)を用いると、図4.19(a)に示すようにPtのみが選択的、定量的に回収された。次にこの抽残液からPdの分離回収を4.2.2節で示したのと同じ回収相条件、即ちPdに対してチオ尿素を1:4となるように導入したが、Pdは全く透過しなかった(図4.19(b))。これは、抽残液に回収相から逆透過した塩素酸ナトリウムがPdの膜への抽出を阻害するためと考えられる。回収相にチオシアン酸カリウムを加えることによって、Pdの潤滑な膜透過に成功した。この場合、Pdは式(2)のようにクロロ錯体として膜に抽出されるのではなく、PdとSCN⁻の強い錯形成能力によりPd-SCN錯体として膜中に留まり、チオ尿素により回収相へ放出されることを明らかにした。この結果から、ホローファイバーモジュールを用いて図4.20のように分離プロセスを組むことにより、このシステムを実際に運用することが可能であ

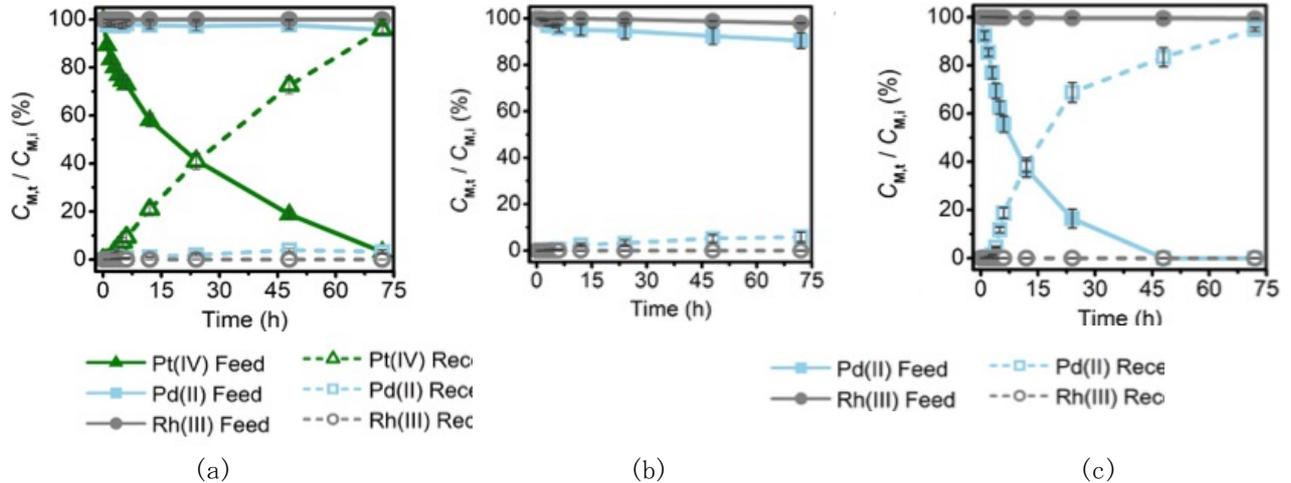


図4.19 Pt, PdおよびRhの逐次膜分離野検討

- (a) 供給相 : Pt, Pd, Rh, $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, 回収相 : $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4 / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$
 (b) 供給相 : (a)の抽残液 PdおよびRh, 回収相 : チオ尿素 / HCl
 (c) 供給相 : (a)の抽残液 PdおよびRh, 回収相 : KSCN + チオ尿素 / $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$

る。すなわちモジュールの膜を挟んで回収相側にPt選択的逆抽出剤 ($\text{NaClO}_4/\text{HCl}$) を流し、次のモジュールに供給した抽残相に対して、Pd を逆抽出するチオ尿素+KSCN/HClを流すことにより、それぞれPtおよびPdを回収することが可能となる。

イオン液体を薄膜化することにより、コンパクトなプロセスを組むことができ、難しかったPtとPdの分離が容易となることが期待される。

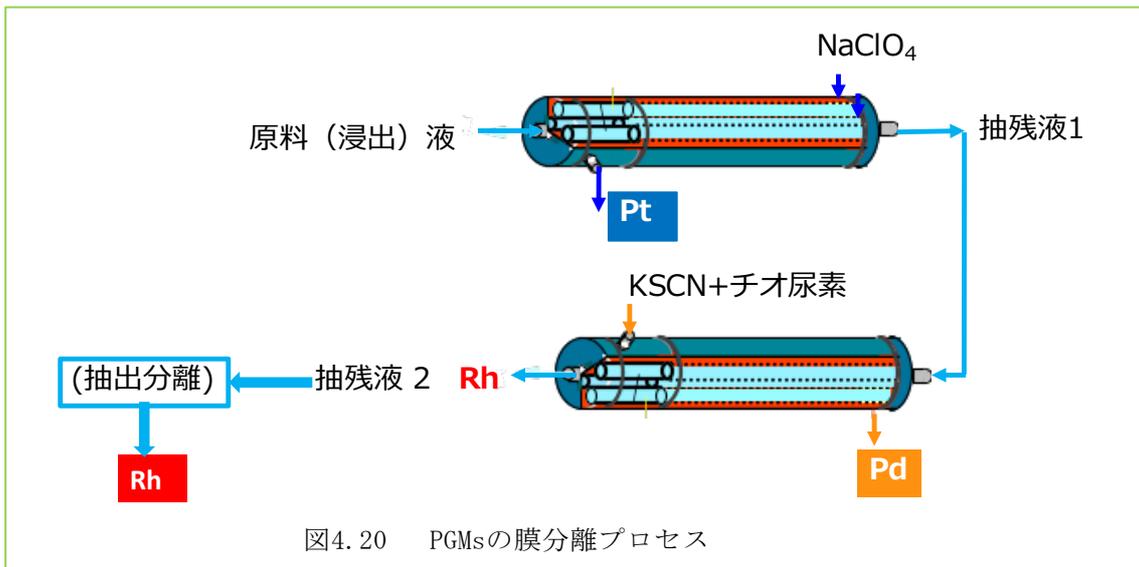


図4.20 PGMsの膜分離プロセス

4. 4 イオン液体の実用性評価

溶媒抽出において抽出剤 (溶媒) の実用化にはその高い疎水性が求められる。すでに従来のイオン液体 $\text{P}_{66614}\text{Cl}$ に比べ新規開発の $\text{P}_{88812}\text{Cl}$ の平衡含水率や水への溶解性が小さいことを先に示している。そこで、PGMsを逐次抽出、逆抽出し、塩酸によりイオン液体を再生する工程を1回としてこれを3回繰り返

した場合の各回の抽出率を調べた（図4.21）。これにより開発した溶媒（イオン液体）を繰り返し使用しても抽出能力は保持されていることがわかる。特に疎水性の影響があるRhの抽出についてP₆₆₆₁₄Clの抽出率が1回目から2回目で80%→73%に減少するのに対し、P₈₈₈₁₂Clは82%→81%と低下はほとんど無かった。さらにPGMs抽出におけるP（イオン液体）の水相への溶出を測定した結果、新規P₈₈₈₁₂Clの溶出は小さくPの排水基準を満たすことが明らかとなった。（表4.9）

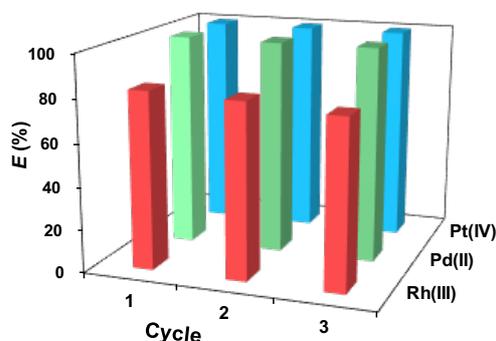


図4.21抽出溶媒P₈₈₈₁₂Clの繰り返し使用

膜分離においては膜の安定性が求められ、これにはキャリアの安定性が大きく影響する。そこで、膜の繰り返し使用における各回の回収率の変化を調べ、従来のイオン液体と比較した（図4.22）。従来のP₆₆₆₁₄Clでは回を重ねる度に回収率の大幅な減少が見られたがP₈₈₈₁₂Clではほとんど変化しなかった。各回の供給相および回収相のP（イオン液体）濃度を測定した結果、従来イオン液体は両相にかなりの溶出が見られたのに対し、新規P₈₈₈₁₂Clは全く溶出がなかった（表4.10）。図4.23にPIMの原料であるP₈₈₈₁₂Cl

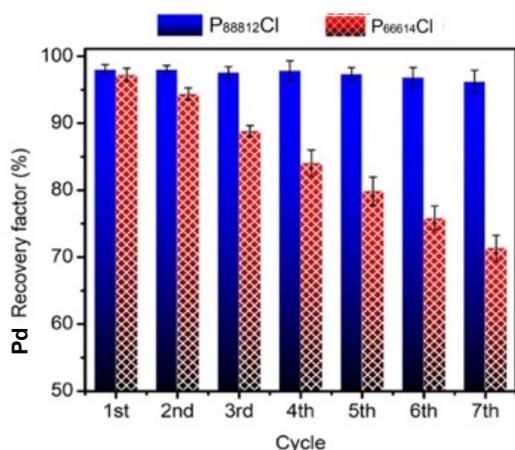


図4.22 膜の繰り返し使用と回収率変化
供給相：Pd(II), Rh(III) 各50 ppm/3 M HCl
回収相：チオ尿素/1 M HCl, 24h

表4.9 PGMs抽出におけるイオン液体の水相への溶解

HCl(M)	市販[P _{6,6,6,14}][Cl]		開発[P _{8,8,8,12}][Cl]	
	P濃度(ppm)	P溶出率(%)	P濃度(ppm)	P溶出率(%)
1	25.4	0.10	4.6	0.02
3	20.5	0.08	4.1	0.02

Pの排水基準 16 ppm, 日平均 8 ppm

表4.10 イオン液体の水相への溶出

Cycle	P ₆₆₆₁₄ ⁺ の漏出 (ppm)	
	供給相	回収相
1	0.422	0.432
3	0.281	0.295
⋮	⋮	⋮
7	0.259	0.297

P₆₆₆₁₄Clは毎回成分が両相に溶出
P₈₈₈₁₂Clは水相に全く溶出せず（検出限界以下）

とベースポリマー (PVDF-co-HFP)、調製したPIMおよび7回使用後とさらに酸による膜(P₈₈₈₁₂Cl)の洗浄(再生)後のPIMのFT-IRのスペクトルを示している。フレッシュな調製PIMにはイオン液体の存在を示すピークが波数1450~1500cm⁻¹に現れ、ベースポリマーにイオン液体が固定化されていることが確認された。7回使用後も酸洗浄後もこのピークが保たれていることから膜の安定性が実証された。

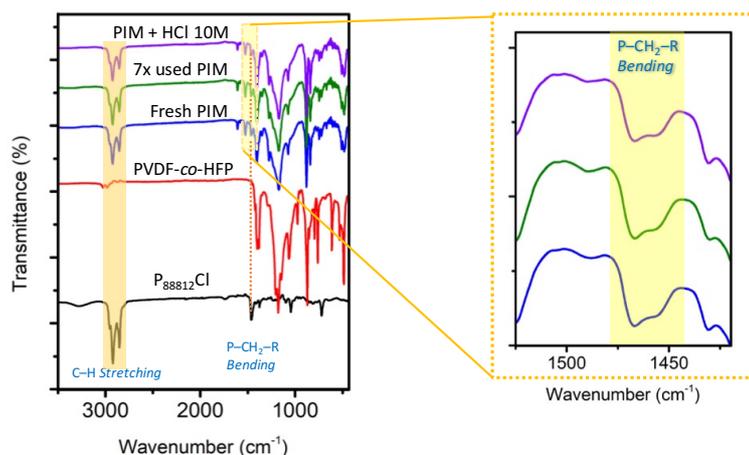


図4.23 原料およびPIMのFTIR

連続試験の結果より、新規イオン液体 $P_{88812}Cl$ は疎水性が高く、安定であることを立証し、抽出溶媒としても膜のキャリアとしても工業的に実用可能であることを明らかにした。

以上今回の結果より、当初掲げた本研究の目標達成率を検証すると、1)新たに開発したイオン液体 $P_{88812}Cl$ は、従来のイオン液体抽出剤に比べ工業的な利用を可能とする程度に疎水性が高く、長期の繰り返し使用においても安定であることが確認された。このイオン液体を用いることによって、目標であった、Pt/Pdの分離性能を200倍以上に引き上げることに成功し、一段の抽出操作がPtとPdの高効率分離が可能となることを示した。さらに、Rhの抽出においても91%と当初の目標抽出率（90%）を達成することができた。これによって、全く揮発性の有機溶剤を必要としない工業的な溶媒抽出プロセスならびに膜分離プロセスが実施可能となることを、実際の自動車廃触媒からのPt, PdおよびRhの回収をモデルとして実証することができた。

具体的には、イオン液体を膜に組み込むことによって、貴金属(Pt, Pd, Rh)のみを選択的に膜透過させる金属分離膜の構築に世界で初めて成功し、化学工学的なシミュレーションではあるが、従来の溶媒抽出法に比べ、溶媒の使用量を100分の1に低減できることを示した。一方で、実用に向けての今後の課題は、平膜のモジュール化が挙げられ、ホォローフアバー状の高分子包含膜(PIM)の開発が望まれる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

溶媒抽出の高効率化においては、使用する溶媒と抽出剤の性能が重要である。安全性の観点から溶媒には引火点の高い第3石油類の使用が求められるが、これに溶解できる抽出剤は限られている。本研究では蒸気圧がほとんどなく、難燃性のイオン液体の特性を生かし、自身がレアメタルの抽出能力を有する環境調和型の新たなイオン液体を開発した。抽出溶媒としてまた分離膜におけるキャリアとしてこのイオン液体を利用し、分離が困難な白金族金属(PGMs)の分離に応用した。

本研究で得られた成果の科学的意義は次の通りである。

1. 溶媒抽出に適した物性のイオン液体の開発設計指針を示した。従来のイオン液体に比べ疎水性が高く水への溶出がほとんど見られないこと、低粘性であることが必須であり、さらに安価な原料から容易に合成が可能であることも重要である。今回開発したイオン液体は、これらの条件をすべて満た

し、これまで難しかったイオン液体の実利用に道が開け、安全で高度な抽出分離システムの構築が可能となった。なお、今回開発したイオン液体は、kgオーダーの大量合成も可能であることも確認された。

2. イオン液体を抽出溶媒として用いることにより、これまで難しかったRhの抽出を可能にした。その抽出率は、最適条件下90%以上に達した。また、従来の課題であったPtとPdの分離性能を改善し、複雑であったPt, PdおよびRhの分離工程を簡素化することができた。

3. 実際の廃自動車触媒の浸出液から、開発したイオン液体によるPGMsの選択的分離実験を試み、従来の溶媒抽出プロセスに比べ、特に、Pdの抽出速度を7倍に向上されることに成功した。

4. イオン液体をキャリアとすることにより、これまで難しかった白金分離膜の開発に成功した。分離膜の薄膜化により、溶媒量の大幅な節減(100分の1)を可能にし、イオン液体の利用をより現実的なものにした。

5. 膜分離の導入は、攪拌や相分離が不要なため、エネルギー的にも高効率のレアメタル分離プロセスの構築が可能となる。

6. イオン液体の分子構造は自由に改変できる。今回、白金リサイクルのためのイオン液体の分子設計指針が得られたことにより、その他の各種レアメタルにも応用範囲を広げることができると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1. イオン液体抽出法が、廃棄物からのレアメタル回収技術として応用可能である。

従来の溶媒に要求される引火点70℃以上の条件を容易に満足する。

2. 膜分離法をレアメタルの回収に応用可能である。

抽出法における攪拌、相分離が不要。溶媒(イオン液体)の使用量を大幅に節減可能となる。

これらにより、分離に伴うエネルギーコストを大幅に削減できる。

コンパクトなリサイクルプロセスの構築が可能となる。

3. 廃棄物に付加価値(特に廃ガス触媒は顕著であることを示した)

リサイクルの促進ならびにリサイクルプロセスの環境負荷低減に貢献する。

これらは、持続可能な開発目標(SDGs)の17項目169ターゲットの中でも、9.4の「資源利用効率の向上とクリーン技術および環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良や産業改善により、持続可能性を向上させる」という項目に大きく貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

JSPS二国間交流事業オープンパートナーシップ、

レアメタルの環境調和型高効率分離プロセスの開発

Spas D. Kolev教授・メルボルン大学・オーストラリア、共同研究、二国間

(平成29年4月1日～平成31年3月31日)

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, J. Chem. Technol. Biotechnol. 93, 1714-1721(2018)
Solvent Extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid triooctyl(dodecyl)phosphonium chloride
- 2) M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, RSC Advances, 8, 8631-8637(2018)

A polymer inclusion membrane composed of the binary carrier PC-88A and Versatic 10 for the selective separation and recovery of Sc

- 3) M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 36, 647-657 (2018)
Selective Extraction of Scandium by a Long Alkyl Chain Carboxylic Acid/Organophosphonic Ester Binary Extractant
- 4) M.L. Firmansyah, F. Kubota, W. Yoshida, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 3845-3852 (2019)
Application of a novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst leach liquor
- 5) W. Yoshida, F. Kubota, R. Kono, M. Goto, *Anal. Sci.*, 35, 343-346 (2019)
Selective separation and recovery of Pt(IV) from Pd(II) through an imidazolium-ionic-liquid-based supported liquid membrane
- 6) F. Kubota, R. Kono, W. Yoshida, M. Sharaf, S.D. Kolev, M. Goto, *Sep. Purif. Technol.*, 214, 156-161 (2019)
Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant
- 7) M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, *J. Chem. Eng. Jpn*, 52, 49-55 (2019)
A novel binary-extractant-impregnated resin for selective recovery of scandium
- 8) M.L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, *J. Chem. Eng. Jpn*, 52(11), 835-842(2019)
Selective recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by leaching and solvent extraction
- 9) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, *J. Membr. Sci.*, 572, 291-299 (2019)
Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier
- 10) A.T.N. Fajar, F. Kubota, M.L. Firmansyah, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(49), 22334-22342 (2019)
Separation of palladium(II) and rhodium(III) using polymer inclusion membrane containing a phosphonium-based ionic liquid carrier
- 11) W. Yoshida, F. Kubota, Y. Baba, S.D. Kolev, M. Goto, *ACS Omega*, 4(25), 21122-21130(2019)
Separation and recovery of scandium from sulfate media by solvent extraction and polymer inclusion membranes with amic acid extractants
- 12) T. Hanada, M. Iwakuma, M. Goto, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, 26, 91-98 (2019)
Multifunctional Effect of the Polymer Extractant Thiomethylbenzoxazolyl- α -methylstyrene on the Extraction of Au(III)
- 13) T. Hanada, M. L. Firmansyah, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, *ACS Omega*, (2020) doi.org/10.1021/acsomega.0c00867, Transport of rhodium (III) from chloride media across a polymer inclusion membrane containing an ionic liquid metal ion carrier

<査読付論文に準ずる成果発表>

- 1) M.L. Firmansyah, W. Yoshida, T. Hanada, M. Goto, *Solv. Extr. Res. & Dev.*, Japan, 27(1), 1-24, (2020)
Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction of Platinum Group Metals.

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 後藤雅宏、吉田航, *化学工業*, 第68巻、第5号, 346-351 (2017).
レアメタルの高度分離技術

- 2) 久保田富生子、マハ シャラフ、後藤雅宏、ケミカルエンジニアリング, 63(7), 484-490 (2018)
レアメタルの高度分離のための新規抽出システムの開発
- 3) 後藤雅宏、吉田航、化学工学, 82(8), 424-427 (2018)
レアメタルリサイクルのための最新溶媒抽出技術の開発
- 4) 吉田航、花田隆文、後藤雅宏、分離技術, 49(3), 154-162 (2019)
高分子包含膜(PIM)を用いた貴金属の高効率分離技術の開発

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 後藤雅宏、日本発のレアメタル分離用の抽出剤開発, 分離技術会年會2017 (2017)
- 2) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 高分子包接膜を用いたレアメタルイオンの膜透過と膜安定性の向上, 化学工学会東京大会2017 (2017).
- 3) 河野里穂, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 高分子包含膜を用いた携帯電話からの金の分離回収, 化学工学会東京大会2017 (2017).
- 4) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Selective membrane transport of rare earth ions by a polymer inclusion membrane, The 17th Congress of the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2017), (2017).
- 5) R. Kono, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective separation of gold ions with a polymer inclusion membrane containing an amic acid extractant from waste mobile phones, The 17th Congress of the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2017) (2017).
- 6) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, スカンジウム高選択的抽出系を包含した高分子膜の開発と膜安定性の評価, 化学工学会第49回秋季大会 (2017).
- 7) 河野里穂, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 高分子包含膜による二次廃棄物からの金の回収, 化学工学会第49回秋季大会 (2017).
- 8) 後藤雅宏、溶媒抽出に実利用可能な新規抽出剤の開発とその課題, 資源・素材&EARTH2017(札幌) (2017)
- 9) M. Sharif, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective extraction of scandium from other REEs using binary extractant of PC-88A and versatic10 from nitrate media, The 21st International Solvent Extraction Conference (ISEC2017) (2017)
- 10) M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Effective separation of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) in acidic solution by using phosphonium-based ionic liquids., ISEC2017(2017)
- 11) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Separation of scandium(III) from lanthanides using a polymer inclusion membrane containing an amic acid-extractant carrier, ISEC2017) (2017).
- 12) R. Kono, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective extraction and recovery of precious metals with a novel amic acid extractant from waste mobile phones, ISEC2017 (2017).
- 13) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 膜安定性の向上を指向した新規キャリアの合成とスカンジウムの選択的膜透過, 膜シンポジウム2017 (2017).
- 14) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Membrane transport of critical metal ions and stability studies of polymer inclusion membranes, The 30th International Symposium on Chemical Engineering (2017).
- 15) R. Kono, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Separation of Au(III) from mobile phones using a polymer inclusion membrane with D2EHAG as the carrier, The 30th International Symposium on Chemical Engineering (2017).
- 16) 久保田富生子、L. M. Firmansyah, 後藤雅宏, 新規ホスホニウム型イオン液体による白金族金属の抽出, 化学工学会第83回年會 (2018)

- 17) 吉田航、久保田富生子、Kolev S. D、後藤雅宏、アミド酸型キャリア包接高分子膜によるスカンジウムの膜分離と膜透過機構の解析. 化学工学会第83回年会 (2018)
- 18) 河野里穂, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏、高分子包含膜を用いた貴金属の分離回収. 化学工学会第83回年会 (2018)
- 19) 吉田航、久保田富生子、Kolev S. D、後藤雅宏、高分子包接膜によるレアメタルイオンの膜透過および輸送メカニズムの解析, 日本膜学会年会 (2018)
- 20) 吉田航、河野里穂、久保田富生子、後藤雅宏、イミダゾリウム型イオン液体を含浸させた支持液膜による白金の選択的膜透過, 分離技術会2018年会(2018)
- 21) 久保田富生子、M. L. Firmansyah、吉田航、後藤雅宏、イオン液体の開発とPGMsリサイクルへの応用、分離技術会2018年会 (2018)
- 27) 吉田航, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏、レアメタルの高度分離のための反応界面設計と新規膜分離プロセスへの展開、第29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会(2018)
- 28) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 高分子包含膜を用いた廃自動車触媒からの白金族金属分離プロセスの開発, 第29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会(2018)
- 29) M. L. Firmansyah, F. Kubota, W. Yoshida, M. Goto, Application of novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst waste solution, 7th Int. Conf. Ion Exchange(ICIE2018) (2018)
- 30) W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Extraction equilibria of scandium(III) with the amic acid-type extractants and application to a polymer inclusion membrane, ICIE2018 (2018)
- 31) 花田隆文, 岩熊美奈子, 後藤雅宏, Synthesis of polymer type extractant containing thiomethylfuran and its extraction behavior of precious metals, ICIE2018 (2018)
- 32) 吉田航, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 種々のアミド酸誘導体によるスカンジウムの溶媒抽出平衡と膜分離システムへの応用, 化学工学会第50回秋季大会(2018)
- 33) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, イオン液体を包含した環境調和型の高分子ロジウム分離膜の開発, 化学工学会第50回秋季大会 (2018)
- 34) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 新規イオン液体を内包した高分子膜による白金族金属の膜分離, 第9回イオン液体討論会(2018)
- 35) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 廃自動車触媒からの高分子包含膜を用いたロジウム分離, 膜シンポジウム 2018(2018)
- 36) 花田隆文, 岩熊美奈子, 後藤雅宏, 硫黄を配位原子とする高分子型抽出剤によるAu(III)の抽出と高分子効果, 第37回溶媒抽出討論会(2018)
- 37) 吉田航, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, アミド酸型抽出剤とキノン誘導体を包接した高分子膜によるスカンジウムと鉄の分離, 第37回溶媒抽出討論会(2018)
- 38) W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Separation of critical metal ions from iron(III) using a polymer inclusion membrane containing an amic acid carrier and quinone. The 31th Int. Symp. Chem. Engineer. (2018)
- 39) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, Polymer inclusion membrane containing trioctyl(dodecyl)phosphonium chloride for the separation of platinum group metals from spent automotive catalyst The 31th Int. Symp. Chem. Engineer. (2018)
- 40) 花田隆文, 吉田航, M. L. Firmansyah, 久保田富生子, 後藤雅宏, Kolev S. D, ロジウム分離のためのイオン液体包含高分子膜, 日本膜学会第41年会(2019)
- 41) 吉田航、久保田富生子、後藤雅宏、モノアミド含有四級ホスホニウム系イオン液体による塩酸溶液からのロジウム抽出特性, 分離技術会年会2019(2019)
- 42) 久保田富生子, M. L. Firmansyah, 吉田航, 白金族金属リサイクルのためのイオン液体抽出プロ

- セスの開発, 分離技術会年会2019(2019),
- 43) F. Kubota, Y. Yoshida, E. Shigyo, M.L. Firmansyah, M. Goto, Application of a Novel Ionic Liquid based-Polymer Inclusion Membrane to the Selective Recovery of Platinum from Waste Catalyst, The 12th Conf. Aseanian Membrane Society (AMS12) (2019)
 - 44) W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Development of membrane separation system for platinum group metals based on conventional and novel ionic liquids, AMS12(2019)
 - 45) T. Hanada, W. Yoshida, M.L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Transport of Rh(III) using polymer inclusion membrane containing ionic liquids, AMS12(2019)
 - 46) 妹尾 紘介, 吉田 航, M.L. Firmansyah, 久保田富生子, 後藤雅宏, ホスホニウム型イオン液体の側鎖構造が白金族金属の抽出に与える影響, 第30回九州若手ケミカルエンジニア討論会(2019)
 - 47) 花田隆文, 吉田航, M. L. Firmansyah, 久保田富生子, 後藤雅宏, Kolev S. D, Polymer inclusion membrane containing phosphonium ionic liquid for the selective transport of Rh(III), APCChE 2019(2019)
 - 48) W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solution with novel monoamide-containing phosphonium-based ionic liquid, APCChE 2019(2019)
 - 49) Adroit T.N. Fajar, F. Kubota, M. Goto, Separation of palladium(II) and rhodium(III) over polymer inclusion membrane with trioctyl(dodecyl) phosphonium chloride ionic liquid as the metal ion carrier, APCChE 2019(2019)
 - 50) 吉田航、久保田富生子、後藤雅宏, ロジウム(III)抽出のための新規ホスホニウム型イオン液体の開発, 第34回日本イオン交換研究発表会(2019)
 - 51) Adroit T.N. Fajar, F. Kubota, M. Goto, Polymer inclusion membranes containing novel phosphonium-based ionic liquid for selective separation of palladium(II) and rhodium(III), 2019 Japan/Taiwan/Korea Chemical Engineering Conference(2019)
 - 52) T. Hanada, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective Transport of Rh(III) over Fe(III) across Polymer Inclusion Membrane Based on a Phosphonium Ionic Liquid. 同上 (2019)
 - 53) 久保田富生子, M.L. Firmansyah, 吉田航, 花田隆文, 後藤雅宏, イオン液体を用いた自動車排ガス触媒からの白金族金属のリサイクル, 第38回溶媒抽出討論会(2019)
 - 54) 吉田航、久保田富生子、後藤雅宏, 四級ホスホニウムとアミド基を有する新規イオン液体の開発と白金族金属抽出への応用, 第38回溶媒抽出討論会(2019)
 - 55) Adroit T.N. Fajar, F. Kubota, M. Goto, Application of phosphonium-based ionic liquid as a novel carrier to polymer inclusion membranes for selective separation of palladium(II) and rhodium(III), 第38回溶媒抽出討論会(2019)
 - 56) 花田隆文, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, Kolev S. D., TOPOを基材とする深共晶溶媒によるリチウムの溶媒抽出第38回溶媒抽出討論会(2019)
 - 57) 妹尾紘介, 吉田航, 花田隆文, 久保田富生子, 後藤雅宏, アミド酸型抽出剤の液液及び固相抽出の抽出挙動と選択性の変化第38回溶媒抽出討論会(2019)
 - 58) T. Hanada, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Application of deep eutectic solvents to environmentally benign liquid-liquid extraction for critical metals, The 32nd Int. Symp. Chem. Engineer. (ISChE 2019) (2019)
 - 59) 花田隆文, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 協同効果に基づく深共晶溶媒の創製とリチウム抽出への応用, 化学工学会第85年会(2020)
 - 60) 妹尾紘介、吉田 航、花田 隆文、久保田富生子、後藤 雅宏, アミド酸型抽出剤を用いたレアメタルの抽出特性と高分子包接膜への応用, 化学工学会第85年会(2020)

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 九州大学オープンキャンパス、「みんなのメダルプロジェクト~携帯電話から金メダル~」
(主催：九州大学、2018年8月4日、九州大学、聴講者約20名)にて演示
- 2) 平成30年度環境省循環型社会形成推進研究発表会 2018.12.26 東京(連合会館)
(主催 一般財団法人 日本環境衛生センター、2018年12月25日、連合会館、観客約100名)にて講演
- 3) 平成30年度環境研究総合推進費研究発表会
(主催 環境省、2019年3月20日化学工学会第84年会、芝浦工業大学、観客約100人)にて講演

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他(本研究に関する受賞など)

- 1) 吉田航, 馬場雄三, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 高分子包接膜を用いたレアメタルイオンの膜透過と膜安定性の向上 化学工学会東京大会2017 (2017). **学生特別賞**
- 2) 河野里穂, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 高分子包含膜を用いた携帯電話からの金の分離回収, 化学工学会東京大会2017 (2017). **奨励賞**
- 3) M. Sharif, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective extraction of scandium from other REEs using binary extractant of PC-88A and versatic10 from nitrate media, The 21st International Solvent Extraction Conference (ISEC2017), (2017) **Best Poster Award**
- 4) M. L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Effective separation of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) in acidic solution by using phosphonium-based ionic liquids., ISEC2017, **Best Poster Award**
- 5) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Separation of scandium(III) from lanthanides using a polymer inclusion membrane containing an amic acid-extractant carrier, ISEC2017 (2017). **Best Poster Award**
- 6) 吉田航、久保田富生子、Kolev S. D、後藤雅宏、高分子包接膜によるレアメタルイオンの膜透過および輸送メカニズムの解析, 日本膜学会年会 (2018) **学生賞**
- 7) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 高分子包含膜を用いた廃自動車触媒からの白金族金属分離プロセスの開発, 第29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会 (2018) **優秀賞**
- 8) 吉田航, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏、レアメタルの高度分離のための反応界面設計と新規膜分離プロセスへの展開、第29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会(2018) **優秀賞**
- 9) W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Extraction equilibria of scandium(III) with the amic acid-type extractants and application to a polymer inclusion membrane, ICIE2018 (2018) **First Winner of Poster Competition**
- 10) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, イオン液体を包含した環境調和型の高分子ロジウム分離膜の開発, 化学工学会第50回秋季大会 (2018) **優秀ポスター賞**
- 11) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 新規イオン液体を内包した高分子膜による白金族金属の膜分離, 第9回イオン液体討論会(2018) **優秀ポスター賞**
- 12) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 廃自動車触媒からの高分子包含膜を用いたロジウム分離, 膜シンポジウム 2018(2018) **学生賞**
- 13) 花田隆文, M. L. Firmansyah, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, Polymer inclusion membrane containing trioctyl(dodecyl)phosphonium chloride for the separation of platinum group metals from spent automotive catalyst The 31th Int. Symp. Chem. Engineer. (2018)

Best Oral Presentation Award

- 14) 妹尾 紘介, 吉田 航, M.L.Firmansyah, 久保田富生子, 後藤雅宏, ホスホニウム型イオン液体の側鎖構造が白金族金属の抽出に与える影響, 第30回九州若手ケミカルエンジニア討論会(2019) **優秀賞**
- 15) Adroit T.N. Fajar, F. Kubota, M. Goto, Polymer inclusion membranes containing novel phosphonium-based ionic liquid for selective separation of palladium(II) and rhodium(III), 2019 Japan/Taiwan/Korea Chem. Eng. Conf. (2019) **Excellent Presentation Award**
- 16) T. Hanada, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective Transport of Rh(III) over Fe(III) across Polymer Inclusion Membrane Based on a Phosphonium Ionic Liquid. 同上 (2019) **Excellent Presentation Award**
- 17) 吉田航、久保田富生子、後藤雅宏, 四級ホスホニウムとアミド基を有する新規イオン液体の開発と白金族金属抽出への応用, 第38回溶媒抽出討論会(2019) **優秀ポスター賞**
- 18) 花田隆文, 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, Kolev S. D., TOPOを基材とする深共晶溶媒によるリチウムの溶媒抽出第38回溶媒抽出討論会(2019) **優秀ポスター賞**
- 19) 後藤雅宏, 日本溶媒抽出学会 「**学会賞**」(2019)

8. 引用文献

- 1) F.L. Bernardis et al., *React. Funct. Polym.*, **65**, 205–217 (2005).
- 2) 成田弘一ら、*日本金属学会誌*, **81**, 157–167 (2017).
- 3) S. Tanaka et al., *Sep. Sci. Technol.*, **47** (9), 1369–1373 (2012).
- 4) 工業レアメタル annual report 2015 年版,
- 5) JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー (2013)
- 6) 田中貴金属 HP,
- 7) JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー, 工業レアメタル annual report (2008–2019).

III. 英文Abstract

Development of Organic Solvent Free Separation Techniques to Create High Efficiency Recycle Systems for Critical Metals

Principal Investigator: Masahiro GOTO
 Institution: Graduate school of Engineering, Kyushu University
 744 Motooka, Nishi-Ku, Fukuoka-City, Fukuoka 809-0395
 JAPAN
 Tel: +81-92-802-2806 / Fax: +81-92-802-2810
 E-mail: m-goto@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Ionic liquid, Solvent extraction, Membrane separation, Automobile catalysis, Electric waste materials, Precious Metals, Metal resources, Critical metals, Recycle

In recent years, there has been a notable increase in the consumption of noble metals, especially platinum group metals (PGMs), such as platinum (Pt), palladium (Pd), and rhodium (Rh) owing to rapid expansion of their industrial applications. Therefore, recycling of PGMs from secondary resources, such as waste products, is encouraged to ensure their sustainability. A highly efficient and environmentally benign technique for separation of PGMs is currently required. In the present study, recovery of PGMs from a spent automotive catalyst was investigated using the newly developed trioctyl(dodecyl) phosphonium chloride ($P_{8,8,8,12}Cl$) ionic liquid (IL) as the PGM extraction solvent.

First, leaching from the catalyst was investigated. Pt and Pd were selectively extracted into undiluted $P_{8,8,8,12}Cl$ from the 5 M HCl leachate containing various metals together with Pt, Pd, and Rh. Subsequently, Rh was extracted into fresh $P_{8,8,8,12}Cl$ from the raffinate adjusted to an appropriate HCl concentration. Mutual separation of Pt and Pd was possible by stripping processes. Some common metals co-extracted with PGMs, such as Fe, Cu, and Zn, are removed by each stripping process. Recovery of high purity Pt, Pd, and Rh was achieved by the proposed recycling process. The results demonstrated the potential of well-designed ILs as extraction solvents for recycling valuable metals, such as PGMs, from waste products, which will contribute to solving environmental issues.

Further, polymer inclusion membranes (PIMs)—a type of carrier-mediated membrane—have showed promising results for various metal separation and recovery processes. In this project, we demonstrated the successful separation of PGMs using a sequential transport operation through the PIM containing $P_{88812}Cl$ ionic liquid carrier. Under the optimized conditions, selective Pt transport with a recovery of 96% was achieved, while Pd and Rh remained in the feed solution. In the next Pd transport, a mixture of thiourea and KSCN was found to be a suitable receiving solution. Pd was transported into the receiving solution with a recovery of 96% and purity of 99%, while the Rh(III) remained completely in the feed solution. A membrane stability test demonstrated that the PIM exhibited a stable performance over 4 cycles of Pt(IV) and Pd(II) sequential transport throughout a total operation time of 4 weeks. The results obtained in this study show that using a PIM containing an ionic liquid carrier could successfully address the issue of PGM mutual separation. Furthermore, PIMs are considered more eco-friendly than their liquid-liquid extraction counterparts owing to markedly less extractant being required.