

## 海底資源からのレアメタルの高効率分離回収プロセスの開発

後藤 雅宏, 久保田 富生子

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

**概要 【目的】** レアメタル資源は偏在しているため、近年新たな資源として海底資源が注目されている。なかでも海底に存在するマンガン団塊は、従来からレアメタルの宝庫として注目されてきた。特に最近のレアメタル高騰に伴って、これまで発掘の対象にされていなかった海底資源からの効率の良い有価金属の分離精製技術の開発が望まれている。海底資源のような量の多い資源を対象にする場合は、溶媒抽出法が有利とされている。よって本研究では、溶媒抽出法を用いたマンガン団塊からのレアメタルの高効率分離回収法を検討した。

**【実験】** 細かく砕いたマンガン団塊 20 g を 2 M の硫酸水溶液 700 mL に入れ、金属イオンを浸出させた。その後、マンガン団塊を濾過し、浸出液に含まれる Co, Cu, Ni, Mn, および Fe の濃度を ICP 発光分析装置で解析した。抽出実験は、定法に従い溶媒としてドデカンを用いた液液抽出操作で行った。抽出平衡到達時間を測定した結果、数分で抽出反応は終点に達していたので、抽出時間を 1 h に設定し、抽出温度は、30°Cで行った。レアメタル抽出剤として新たに di(2-ethylhexyl)amino carbonylmethyl glycine (D2EHAG) を設計合成した。

**【結果および考察】** pH を調整したマンガン団塊の浸出溶液を用いて各種の金属イオンを対象とした溶媒抽出実験を試みた。ここで、各種の金属イオンを選択的に抽出するためには、大量に存在する鉄イオンが障害になると考えられたが、pH を 4 以上に設定することによって、鉄は水酸化物として除去できた。よって、最大の課題は、大量のマンガンから高価なコバルトとニッケルイオンを選択的に分離回収することである。今回開発したアミノ酸型の新規抽出剤 D2EHAG を用いることでこれが達成できることがわかった。抽出剤として D2EHAG を使い、溶媒抽出にてニッケル、コバルトとマンガンの分離実験を行った結果、D2EHAG は、ニッケルとコバルトイオンを高選択的に大過剰のマンガンイオンから分離回収できた。海底資源からの有価金属イオンの回収プロセスを考えた場合、最も高価なコバルトイオンを選択的に分離回収する技術の構築が重要と考えられている。よって、本抽出剤は、大量に存在する安価なマンガンイオンから、レアメタルのコバルト、ニッケルを抽出分離するために適した抽出剤であることが明らかとなった。

### 1. 研究目的

レアメタルとは、鉄、銅、鉛、亜鉛のようなコモンメタルを除いた金属の総称である。レアメタルは最先端の機器の中核となる部品の材料の一部を構成する日本の産業にとって欠かせない金属材料である。例えば、電気自動車やハイブリッド車に使用されている高性能磁石の原料には、Dy が欠かせない。さらに、液晶テレビのパネルには、In が用いられている。このように、レアメタルの用途は多岐に渡り、その重要性はますます増加する一方である<sup>1)</sup>。しかし、これらレアメタルの供給構造は、非常に脆弱である。その

理由の一つに少数の国に開発可能な鉱山が偏在していることが挙げられる。例えば、レアアース(希土類金属)の場合、資源の絶対量としてそれほど少ないわけではないが、市場の多くを中国が占めているため、安定供給が難しく、新たな資源開発が強く求められている。

一方、最近、深海底の鉱物資源が注目されている。深海底鉱物資源は、マンガンノジュール、マンガクラスト鉱床、熱水性硫化物鉱床等を指しており、ほぼ全世界の海底に存在し、近年日本領海においても発見されている<sup>1)</sup>。マンガンノジュールの主成分は鉄、マンガン酸化物であり、

その中に Co, Ni 等のレアメタルが含まれていることが明らかとなっている。また、従来の深海底鉱物資源に加えて、最近、東京大学の加藤氏らによって、レアアースを多く含むレアアース資源泥が発見された<sup>(2)</sup>。現在、陸上で最も高品位なレアアース鉱床は中国南部の鉱床であり、その総レアアース含有量( $\Sigma REY$ )は 500~2,000 ppm 程度である。レアアース資源泥の  $\Sigma REY$  は 400~2,300 ppm であり、陸上での高品位な鉱床に匹敵する。このように、海底資源はレアメタルの有望な鉱床であると考えられる。本研究では、海底資源の中でも、特にマンガンノジュールに焦点をあて、マンガンノジュールからのレアメタルの分離回収および資源として利用の可能性について検討した。

代表的な金属イオンの分離精製法としては、吸着剤を用いるイオン交換法と抽出剤を用いる溶媒抽出法があるが、海底資源のような量の多い資源を対象にする場合は、プロセス的に溶媒抽出法が有利とされている。よって本研究では、溶媒抽出法を用いたマンガン団塊からの有価金属の分離回収法を検討したので、その成果を報告する。

レアメタルを都市鉱山や海底金属資源から、分離回収する点に大きく着目が集まっているが、多くの場合、古くより使われてきた工業用抽出剤を用いて行われてきた。そこで、本研究では、新たなレアメタル用の金属抽出剤の開発を目指し、新規抽出剤を分子設計・合成を行い、従来、分離の難しかったニッケル( $Ni^{2+}$ )とコバルト( $Co^{2+}$ )の、マンガン( $Mn^{2+}$ )からの分離を検討した。

## 2. 研究方法

### 2.1 抽出剤の合成

今回、新規のグリシンとアミド基を有する抽出剤 (Fig. 1) である *N*-[*N,N*-di(2-ethyl-hexyl) aminocarbonylmethyl] glycine (D2EHAG) および *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl) aminocarbonyl-methyl] sarcosine (D2EHAS) を合成し、 $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  の抽出能を検討した。今回合成した抽出剤は工業用抽出剤 Versatic 10 の構造にも存在するカルボン酸を配位子として有し、かつ従来の抽出剤 LIX 63 の構造にも類似した NH 部を有するため、それらの協同効果により、優れた Co-Mn の分離を実現できるのではないかと考えられる。

### 2.2 抽出剤の分子設計指針

本研究では、特に三座配位子型抽出剤の分子設計を

参考にし、D2EHAG および D2EHAS を合成し、その抽出能評価を行った。HSAB 則等を参考にし、実用化可能な抽出剤として重要な 4 要素 (①目的金属への親和性, ②逆抽出特性, ③抽出相(有機溶媒)への溶解性, ④シンプルな合成スキーム)を取り入れて分子設計 (Fig. 2) および合成を行い、各金属イオンの抽出能評価を行った。以下に今回の分子設計において特に注意した 4 点について記す。

#### 1) 特異的な金属選択性の発現

例えば、従来、検討を行ってきた抽出剤 DODGAA は中心に HSAB 則で”硬い塩基”に該当する O 原子を有している。中心のエーテルの O ドナー、カルボキシル基の OH 部、およびアミドの O ドナーの 3 つのキレート効果で各金属への異なる親和性を示す。そこで、今回 DODGAA とは異なる金属選択性を発現させるため、化合物の中心を、O ドナーより軟らかい塩基である二級アミン(-NH-)、および三級アミン(-NCH<sub>3</sub>-)構造に変えた新規抽出剤の合成を検討した。また、DODGAA と同様に三座配位子とすることで中心のアミン構造の N ドナー、カルボキシル基の OH 部、およびアミドの O ドナーの 3 配位部のキレート効果により特異的な金属選択性の発現を目指した。

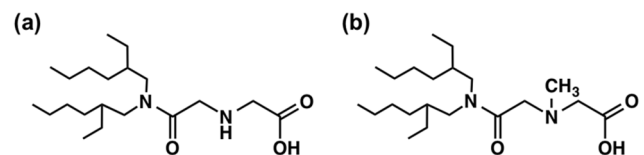


Fig. 1. Structure of new extractants

(a) D2EHAG, (b) D2EHAS

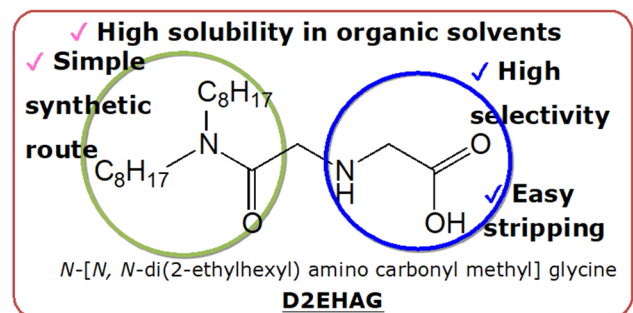


Fig. 2. Novel extractant design in this study

## 2) 正抽出・逆抽出特性および高効率な駆動力の発現

最終的な工業的な応用も視野にいれ、酸による容易な金属イオンの逆抽出が可能であり、プロトン(H<sup>+</sup>)濃度で容易に抽出および逆抽出を制御できるようカルボキシル基(-COOH)を導入した。

## 3) 抽出相(主に有機溶媒)への溶解性の発現

水への不溶性、および有機溶媒への溶解性に寄与する長鎖アルキル基を導入した。特に工業用抽出剤の多くが、分岐鎖型の長鎖アルキル基を有している。分岐鎖のアルキル鎖を導入した場合、有機溶媒との接触面積が向上し有機溶媒への溶解性が向上することが予想されるため、工業用抽出剤 D2EHPA, PC-88A 等と同様に 2 本の 2-エチルヘキシル基を構造中に導入した。

## 4) シンプルな合成スキーム

原料および塩基触媒として用いた全ての化合物が容易かつ低コストで入手可能、および合成反応に関しても、シンプルなスキームで合成できることが重要であると考えた。以上示した新規抽出剤の設計ポイントを基に、新規抽出剤の合成を行った。

### 2. 3 新規抽出剤 D2EHAG の合成

本研究で合成する新規抽出剤は、1 step 目で 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide を合成し、2 step 目で glycine を導入する 2 step の反応で合成した。2 step 反応は、ともに酸クロライドを用いた SN<sub>2</sub> 反応であり、シンプルに合成が可能であると考えられる。最終生成物は、新規化合物である。合成の際、類似化合物の合成に関する論文<sup>(3-6)</sup>を参考にした。D2EHAS も同様な方法で合成した。

#### 2. 3. 1 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA)の合成

1 step 目の反応を Fig. 3 に示す。di(2-ethylhexyl) amine 0.1 mol (24.1 g), triethylamine 0.1 mol (10.1 g) を dichloromethane に溶解させ、氷浴下で攪拌しながら、chloroacetyl chloride 0.12 mol (13.5 g) をゆっくりと(2, 3 秒

に 1 滴のペースで)、滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌した。攪拌終了後、分液漏斗により 0.1 M HCl で 2 回、その後 Milli-Q 水で数回洗浄し、dichloromethane 相を分取した。Sodium sulfate, anhydrous を適量加え、脱水した後、減圧ろ過し、溶媒をエバポレーターで除去し黄色液体の 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (以後 CDEHAA と表記)を得た。(収量 29.1 g, 収率 92%) 生成物は <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR および CHN 元素分析により同定を行った。

#### 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA, M.

W. 317.94): <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.08 (s, 2H, COCH<sub>2</sub>Cl), 3.47–3.11 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>), 1.65 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CHR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>), 1.27 (m, 16H, RCH<sub>2</sub>R), 0.89 (q, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.1, 51.7, 48.7, 41.6, 38.5, 36.8, 30.6, 30.4, 28.8, 28.7, 23.8, 23.1, 14.1, 10.9, 10.6. Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>1</sub>O<sub>1</sub>: C, 68.00; H, 11.41; N, 4.41. Found: C, 67.91; H, 11.36; N, 4.61.

### 2. 3. 2 glycine と CDEHAA との反応による D2EHAG の合成

2 step 目の反応を Fig. 4 に示す。sodium hydroxide 0.2 mol (8.0 g) をナスフラスコ中で methanol に溶解させた後、glycine 0.2 mol (15.0 g) を加え溶解させた。この溶液を氷浴下で攪拌しながら 2. 3. 1 で調製した 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA) 12.7 g (0.04 mol) をゆっくりと滴下した。滴下終了後、60°C (333 K) で 15 時間攪拌した。攪拌を停止した後、反応溶液中の溶媒を、エバポレーターを用いて減圧除去し、残留物を dichloromethane に溶解させた。

この溶液をまず、1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で洗浄し酸性にした後、Milli-Q 水で数回洗浄し、dichloromethane 相を分取した。dichloromethane 相に Sodium sulfate, anhydrous を加え脱水し、ろ過した後、溶媒を減圧除去し、黄色粘性体

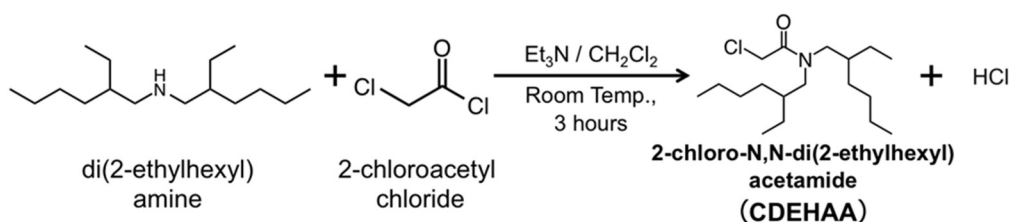


Fig. 3. Synthetic scheme of 2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide (CDEHAA)

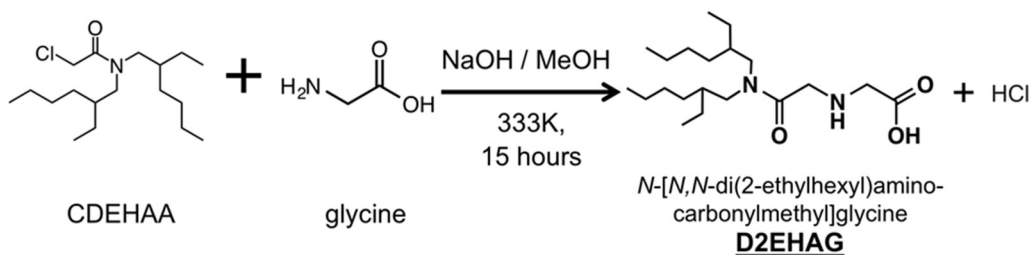


Fig.4. Synthetic scheme of [Di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG)

*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)amino- carbonylmethyl] glycine (D2EHAG) (以下 D2EHAG)を得た(収量 12.5 g, yield 87%)。生成物は  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR および CHN 元素分析により同定を行った。

#### *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine

(D2EHAG; M.W. 356.55):  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.83 (br, 1H, COOH), 4.04 (s, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ), 3.74–2.80 (m, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$  and  $\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NH}$ ), 1.60 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$ ), 1.25 (m, 16H,  $\text{RCH}_2\text{R}$ ), 0.88 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.4, 165.9, 50.1, 48.2, 47.6, 37.7, 36.6, 30.5, 28.8, 23.8, 23.4, 14.1, 11.0, 10.9. Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$  C, 66.70; H, 11.31; N, 7.78. Found: C, 66.71; H, 11.30; N, 7.49.

#### 2. 4 試薬および実験操作

以下に、本研究において用いた試薬および実験操作を示す。

##### 2. 4. 1 実験試薬

###### ・抽出剤(抽出試薬)

抽出剤としては、前節で合成した新規抽出剤 D2EHAG, 新規抽出剤 D2EHAS を用いた。比較として、合成した DODGAA, カルボン酸系の工業用抽出剤 Versatic 10 (2-methyl-2-ethylheptanoic acid; 100%; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan)), リン酸系の工業用抽出剤 D2EHPA (di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; >95%; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan)), およびオキシム系の工業用抽出剤 LIX 63 (5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime; >70%; Cognis Corp. (Arizona, USA))を用いた。なお, Versatic 10, D2EHPA, および LIX 63 は工業用抽出剤として実際に広く用いられているものである。

###### ・抽出溶媒

有機相として用いる抽出溶媒として、工業用抽出プロセスでも広く用いられる kerosene に科学的性質の似ている *n*-dodecane (>99%; Kishida Chemical Co., Ltd. (Osaka, Japan))を用いた。*n*-dodecane に溶解しにくい DODGAA の溶解には、1-octanol (>98%; Kishida Chemical Co., Ltd.)を改質剤として添加した。

###### ・金属塩

金属塩としては、工業的な応用の観点から、Ni, Co, および Mn の各硫酸塩を用いた。Co 源として cobalt(II) sulfate heptahydrate ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; >99.0%; Kishida Chemical Co., Ltd.), Ni 源として nickel(II) sulfate hexahydrate ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; >99.0%; Kishida Chemical Co., Ltd.), および Mn 源として, manganese(II)sulfate pentahydrate ( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; >99.0%; Kishida Chemical Co., Ltd.)を用いた。

#### 2. 4. 2 正抽出実験

有機相は各種抽出剤を所定濃度で *n*-dodecane に溶解させて用いた。*n*-dodecane への溶解性の悪い DODGAA のみ, 有機相に対して改質剤 1-octanol を添加した(95 vol% *n*-dodecane + 5 vol% 1-octanol)。

水相は各金属(Co, Ni, Mn)の硫酸塩を 0.1 M 硫酸および 0.1 M 硫酸アンモニウム溶液に溶解させることにより調製した。これら 2 つの金属溶液を混合することにより, pH 調整を行った。塩基性領域の水相に関しては, 微量の 28%のアンモニア水を添加することにより, 調製した。共栓付き試験管に両相を等体積ずつ加え, 25°Cで 1 分間 Vortex mixer によって激しく攪拌した。その後, 恒温槽(25°C)にて 1 時間(60 rpm), 振とうした。その後, 恒温槽中で数分静置し, 完全に相分離した後, 水相を採取した。採取した水相の pH を測定した。その後, 水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置(ICP-AES)で測定した。抽出機構の解析を行うため, 正抽出における pH 依存性, お

よび抽出剤濃度依存性を検討した。

実験スキームを Fig. 5 に示し、詳細な実験条件を Table 1 に示す。

### 2. 4. 3 逆抽出実験

抽出剤 D2EHAG によって、今回の分離回収ターゲット金属イオンである Ni<sup>2+</sup>および Co<sup>2+</sup>が十分に抽出される条件で通常の正抽出操作を行った。その後、金属が抽出された有機相(3 mL)を 1 M 硫酸(3 mL)を共栓付き試験管に入れ、30 分間激しく振とうした。その後、静置し相分離させた後、水相を採取した。水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置(ICP-AES)で測定した。詳細な実験条件を Table 2 に示す。

### 2. 4. 4 ローディング試験

D2EHAG により抽出される二価金属イオン(Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)の錯体構造を推定するために、3 種の中で最も抽出されやすい Ni<sup>2+</sup>を用いたローディング試験を行った。

有機相中の抽出剤 D2EHAG 全量が、水相中の Ni<sup>2+</sup>と配位し、有機相中に錯体として抽出する水相条件(pH<sub>eq</sub>=8.3)にて正抽出実験を行った。正抽出後の水相を採取し、水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置(ICP-AES)で測定した。結果より、1つのNi<sup>2+</sup>イオンに対して、いくつかの抽出剤分子により抽出されているかを推定することで、抽出錯体の推定を行った。

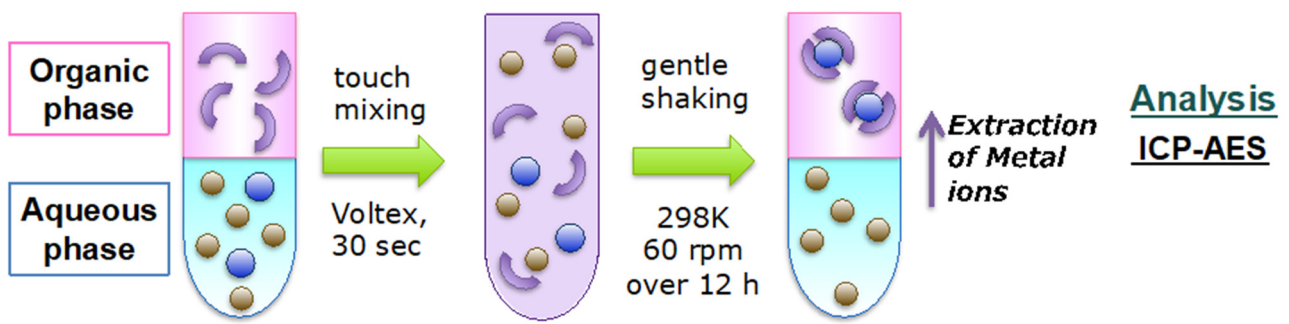


Fig. 5. Experimental method for liquid-liquid extraction

Table 1. Experimental conditions for solvent extraction (D2EHAG or D2EHAS)

Organic sol. (5 mL)	Extractant: D2EHAG 10~70mM, or D2EHAS 10mM Organic solvent: <i>n</i> -dodecane
Aqueous sol. (5 mL)	Metal ions: Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> Metal sources: CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O      Conc.0.1mM Buffer: 0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (28% NH <sub>3</sub> aq.)
Mixing time: 1 minute with vortex mixer and leave 1 hour in water bath at 25°C	

Table 2. Experimental conditions for back extraction (D2EHAG)

Organic sol. (3 mL)	<i>n</i> -dodecane including D2EHAG-Ni <sup>2+</sup> or D2EHAG-Co <sup>2+</sup> complex preparing 10 mM extractant and each metal ion
Aqueous sol. (3 mL)	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Mixing time: 30 minutes at 25°C	

## 2. 4. 5 抽出率 $E$ , 分配比 $D$ , 逆抽出率 $S$ , および分離係数 $\beta$ の算出

抽出の解析に用いる抽出率  $E$ , 分配比  $D$ , 逆抽出率  $S$ , 分離係数  $\beta$  および各平衡 pH における分離係数  $\beta_{\text{pH}}$  に関しては, 以下の Eqs. 2-1~2-5 により算出した。

$$E = \frac{C_{M,org,eq}}{C_{M,aq,init}} = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,init}} \quad \text{Eq. 2-1}$$

$$D = \frac{C_{M,org,eq}}{C_{M,aq,eq}} = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,eq}} \quad \text{Eq. 2-2}$$

$$S = \frac{C_{M,aq,strip}}{C_{M,org,init}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

$$\beta = \frac{K_{ex,M1}}{K_{ex,M2}} \quad \text{Eq. 2-4}$$

$$\beta_{\text{pH}} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad \text{Eq. 2-5}$$

## 3. 研究結果

### 3. 1 D2EHAG および D2EHAS を用いた Ni, Co, Mn の抽出

Fig. 6 に新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS を用いた,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  の正抽出実験結果を示し, さらには各平衡 pH における分離係数  $\beta_{\text{pH}}$  を算出した。Fig. 6(a) に示すように, 新規抽出剤 D2EHAG は,  $\text{Mn}^{2+}$  と比較して  $\text{Ni}^{2+}$  および  $\text{Co}^{2+}$  に対して高い抽出能を有することが分かった。また,  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$  間の分離も良好であることが示唆された。抽出選択性は  $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$  の順であった。

同様に, 新規抽出剤である D2EHAS を用いた際の抽出挙動は D2EHAG の金属選択性に類似していた (Fig. 6 (b))。しかし, D2EHAS を用いた場合,  $\text{Ni}^{2+}$  が  $\text{Co}^{2+}$  に対して, わずかに低い pH において抽出されるが, ほぼ同時に

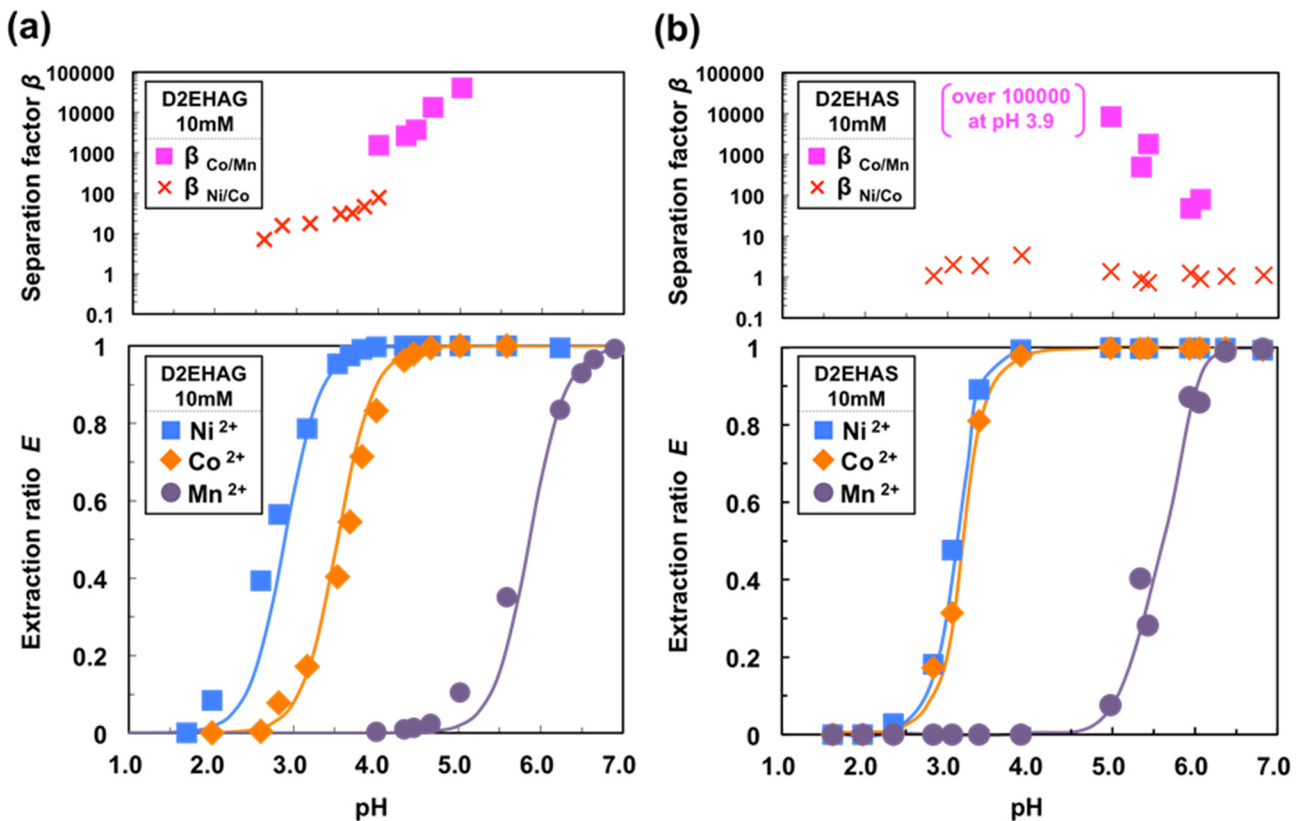


Fig.6. Extraction behavior of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  with new extractants

(a) D2EHAG, (b) D2EHAS



抽出されたため、 $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$ 間の分離に関しては、D2EHASよりD2EHAGの方が有利であることが示された。D2EHASの抽出選択性は $\text{Ni}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ であった。D2EHAGとD2EHASを用いた場合、金属抽出能の目安となる半抽出pHの差( $\Delta\text{pH}_{1/2}$ )は $\Delta\text{pH}_{1/2, \text{Co-Mn}} = 2.0$ 以上となり、 $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ の優れた分離が可能であることが分かった。また、D2EHAGを用いた場合、 $\text{Ni}^{2+}$ と $\text{Co}^{2+}$ 間の $\Delta\text{pH}_{1/2}$ に関しては、 $\Delta\text{pH}_{1/2, \text{Ni-Co}} = \text{約} 0.6$ となり、本抽出剤を用いることで、 $\text{Co}^{2+}$ から $\text{Ni}^{2+}$ を分離することも可能であることが明らかとなった。

各pHにおける $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$ 間、および $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ 間の分離係数 $\beta_{\text{pH, Ni-Co}}$ および $\beta_{\text{pH, Co-Mn}}$ を算出した。D2EHAGおよびD2EHASを用いた場合の双方において、 $\text{pH}_{\text{eq}} = 4\text{--}5$ の領域において、高いCo-Mn間の分離係数 $\beta_{\text{pH, Co-Mn}}$ が得られた。また、D2EHAGにおいては $\text{pH}_{\text{eq}} = 2.5\text{--}3.5$ の領域において、 $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$ 間の分離係数 $\beta_{\text{pH, Ni-Co}}$ は、 $100 \geq \beta_{\text{pH, Ni-Co}} \geq 10$ の値が得られた。一方、従来から使用されていたリン酸系やカルボン酸系の工業抽出剤を用いても、このような $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$ 間の高い選択性は、得られなかった<sup>(7,8)</sup>。しかし、カルボン酸抽出剤であるVersatic 10はLIX 63(5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-one oxime)と混合して用いることにより、抽出剤の協同効果により、 $\text{Co}^{2+}$ と $\text{Mn}^{2+}$ を高効率に分離することが可能であることが報告されている<sup>(9,10)</sup>。

開発した今回の抽出剤の高い選択性は、D2EHAGおよびD2EHASが有する中央のアミン構造が大きく影響していることが示唆された。Co選択性には中央のアミン構造の配位が大きく寄与していると推察される。抽出剤と金属

イオンとの親和性の目安の一つであるHSAB則<sup>(11-13)</sup>から検討すると、DODGAAの場合、 $\text{Co}^{2+}$ より硬い酸である $\text{Mn}^{2+}$ の方が分子の中心に存在する硬い塩基の配位子である中央のエーテル酸素のO原子とより安定な錯体を形成する。しかしD2EHAGではO原子と比較して、より柔らかい配位子である、中央のアミン構造(Nドナー原子を有する)が配位に関わることで、よりN原子に親和性を示す $\text{Co}^{2+}$ に対して高い選択性を示したと推測された。

以上の結果より、本研究で開発したD2EHAGは従来の工業用抽出剤を単独で用いた場合では得られない、 $\text{Ni}^{2+}$ と $\text{Co}^{2+}$ の $\text{Mn}^{2+}$ からの抽出能および分離能を有することが分かった。Versatic 10とLIX 63を協同で用いた際も、優れた $\text{Co}^{2+}$ と $\text{Mn}^{2+}$ の分離能が確認されているが、D2EHAGにおいては、1種類のみ単独化合物で $\text{Ni}^{2+}$ と $\text{Co}^{2+}$ の、 $\text{Mn}^{2+}$ からの優れた分離が可能であった。次節では、 $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ の相互分離能に優れた新規抽出剤D2EHAGを用いて、抽出機構の解析、および抽出錯体の解明を行った。

### 3.2 抽出機構の解析

D2EHAGを用いた際の金属イオンの抽出機構の解析を行うため、各種スローブ解析(pH依存性および抽出剤濃度依存性)、およびローディング試験を行ない、D2EHAGにより抽出される金属イオンの錯体構造の解明を行った。

#### 3.2.1 スローブ解析

抽出機構を解明するために、スローブ解析を行った。x軸にpH、y軸に分配比の対数 $\log D$ をとったpH依存性のグラフ(Fig.7(a))、x軸に、二量体に換算した抽出剤濃

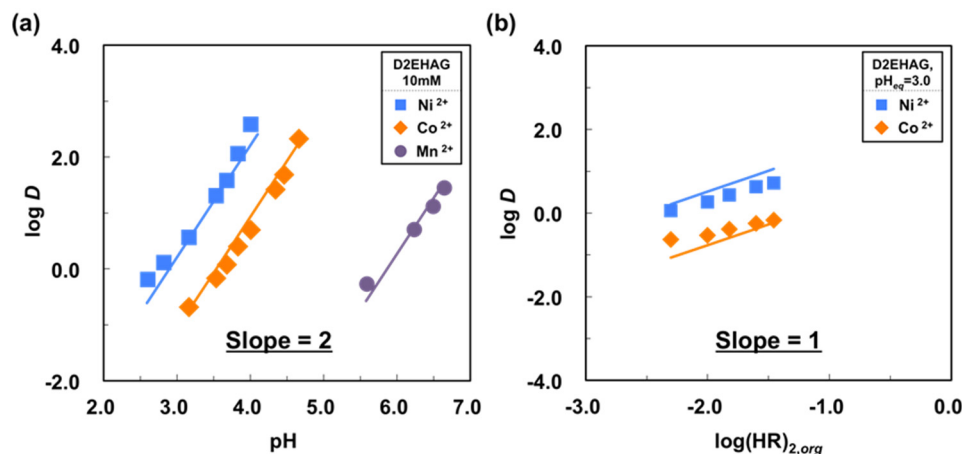
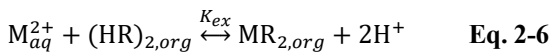


Fig. 7. Slope analysis for D2EHAG extraction

度  $[(HR)_2] \rightleftharpoons [HR]_2$  の対数  $(\log [(HR)_2])$ , y 軸に  $\log D$  をとった抽出剤濃度依存性のグラフ (Fig.7 (b)) を示す。

Fig.7 (a)より, pH 依存性においては傾き 2 の直線が得られた。本結果より,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  が D2EHAG により, 有機相中に抽出される際, 2 つのプロトン ( $H^+$ ) が放出されることが分かった。同様に, 抽出剤濃度依存性においては傾き 2 の直線が得られた。Versatic 10 といったカルボン酸系抽出剤では *n*-dodecane のような無極性溶媒中で二量体を形成することから, D2EHAG に関しても, 有機相中で 2 量体を形成した D2EHAG 1 つに対し,  $Ni^{2+}$  および  $Co^{2+}$  が配位して有機相中に抽出されることが示唆された。以上より, D2EHAG を用いた  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  および  $Mn^{2+}$  の抽出における, 抽出平衡式は, 以下の Eq. 2-6 になると推定された。



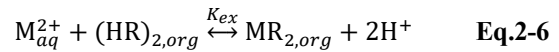
### 3. 2. 2 ローディング試験

Eq. 2-6 の抽出平衡式の確認のため, 抽出剤濃度および平衡 pH を固定 ( $[D2EHAG]_{init,org} = 4.5 \text{ mM}$ ,  $pH_{eq} = 8.3$ ) し, 金属濃度を変化させ ( $[Ni^{2+}]_{init,aq} = 0.5 \sim 7 \text{ mM}$ ), 金属抽出が飽和に達する金属濃度を検討することで, 抽出剤と金属イオンがどのような組成比で錯体を形成しているかの検討を行った。

Fig. 8 に示すように, 水相中の初期  $Ni^{2+}$  濃度を増加させると,  $[D2EHAG]_{init,org} / [Ni^{2+}]_{eq,org} = 2$  に近似した。本結果より, 有機相中で 2 つの D2EHAG 分子と配位, 抽出されていることが示唆された。したがって, 本抽出が Eq. 2-5 の平衡式に基づいて, 起こっていることを確認した。

### 3. 2. 3 抽出平衡定数の算出

推定した抽出平衡式の妥当性を検証するために, 抽出平衡定数  $K_{ex}$  の算出による抽出曲線の最小二乗法による近似を行った。下記の Eqs. 2-6~2-10 にまとめる。Eq. 2-9 に基づき,  $\log ([ (HR)_{2,org} ] / [H^+]^2)$  に対して,  $\log D$  をプロットした (Fig. 9)。以上より抽出平衡定数を算出した結果を Table 3 に示す。また, 各抽出平衡定数より算出した分離係数  $\beta$  を Table 4 に示す。工業用抽出剤 D2EHPA や Versatic 10-LIX 63 を用いた共同効果抽出系と比較して, 極めて優れた分離性能を有することを確認した。



$$K_{ex} = \frac{[MR_{2,org}][H^+]^2}{[M^{2+}]_{aq}[(HR)_{2,org}]} \quad \text{Eq.2-7}$$

$$D = \frac{[MR_{2,org}]}{[M^{2+}]_{aq}} \text{ であるので,}$$

$$D = K_{ex} \left( \frac{[(HR)_{2,org}]}{[H^+]^2} \right) \quad \text{Eq.2-8}$$

したがって,

$$\log D = \log \left( \frac{[(HR)_{2,org}]}{[H^+]^2} \right) + \log K_{ex} \quad \text{Eq.2-9}$$

$$\log D = \log [(HR)_{2,org}] + 2pH + \log K_{ex} \quad \text{Eq.2-10}$$

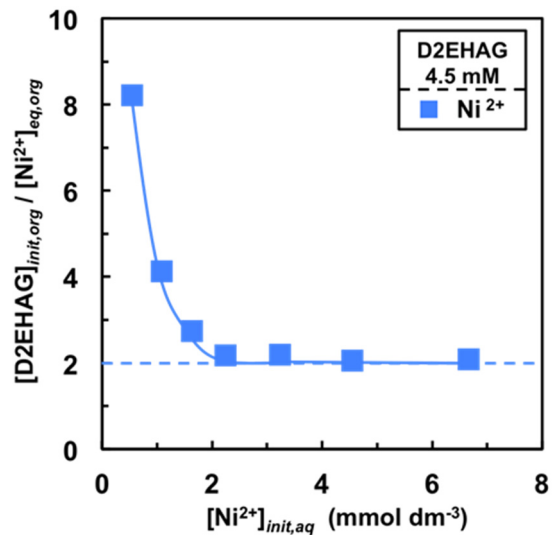


Fig. 8. Loading test for  $Ni^{2+}$  extraction with D2EHAG

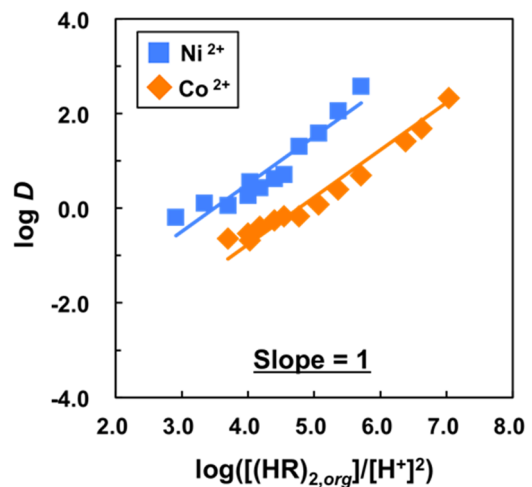


Fig.9. Plots for determining extraction equilibrium for  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$



**Table 3.** Extraction equilibrium constant  $K_{ex}$  for metal ions

Extraction equilibrium constant $K_{ex}$ (mol dm <sup>-3</sup> )		
Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
$3.24 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-5}$	$3.70 \times 10^{-10}$

**Table 4.** Separation factors  $\beta$ 

Separation factor $\beta$ (-)		
Ni <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> /Co <sup>2+</sup>
$8.8 \times 10^5$	$4.6 \times 10^4$	19

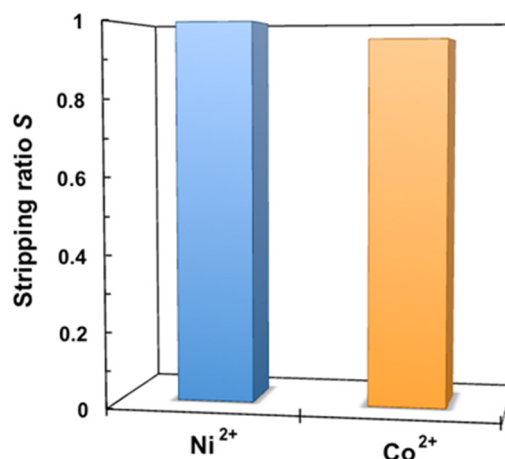
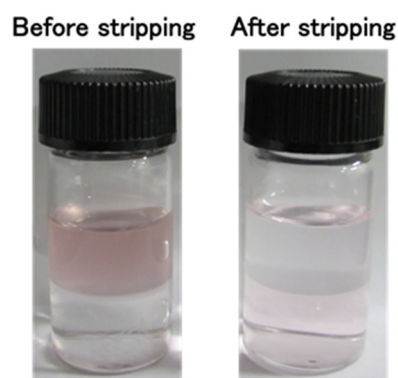
### 3. 2. 4 逆抽出特性

**Fig. 10** に  $pH_{eq}=4.35$  で D2EHAG を用いて正抽出を行った後、1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で逆抽出を行った結果を示す。Ni<sup>2+</sup>において 100%、Co<sup>2+</sup>においても 95%以上の逆抽出率を達成し、本新規抽出剤 D2EHAG が、プロトン濃度の制御で容易に正抽出と逆抽出がコントロールできることを確認した。また、Co<sup>2+</sup>のみを高濃度 10 mM、D2EHAG 50 mM で抽出した抽出液からも、容易に 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で逆抽出できることを確認した。D2EHAG で高濃度の Co<sup>2+</sup>を正抽出した際、有機相はピンク色になった(**Fig. 11**)。ピンク色を示す錯体は Co<sup>2+</sup>の八面体錯体(octahedral complex)であるので、D2EHAG と Co<sup>2+</sup>は配位数 6 で抽出がおこっていると考えられる。

### 4. 結論および今後の課題

本研究では、海底資源からのレアメタル回収の分離回収プロセスを構築することを目的に、グリシンとアミド基を配位構造として有する三座配位型の新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS を開発し、従来の工業用抽出剤では分離が困難である金属群 Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、および Mn<sup>2+</sup> に対する抽出能および分離性能の検討を行った。新規抽出剤はカルボン酸を有することで、水相のプロトン(H<sup>+</sup>)濃度変化、つまり pH 変化により正抽出↔逆抽出を容易にコントロールすることが可能であった。また、カルボン酸、アミン基、アミド基の 3 つの配位に関わる構造を有することで三座配位子型の抽出剤として、特異的な金属選択性、および抽出能があることを確認した。

工業用抽出剤としてリン酸系抽出剤(D2EHPA)等は Co<sup>2+</sup>ではなく、Mn<sup>2+</sup>に選択性を示し、モノカルボン酸系抽出剤(Versatic 10)等は抽出能が小さく、また、Co<sup>2+</sup>と Mn<sup>2+</sup>

**Fig. 10.** Stripping behavior of metal ions (D2EHAG)**Fig. 11.** Change of color accompanied with stripping operation for Co<sup>2+</sup>

の分離が困難であった。また、D2EHAS に関しては構造の中心が二級アミンから三級アミンに変わったことで、D2EHAG とは、異なる金属選択性に違いが見られた。具体的には Co<sup>2+</sup>の抽出能が向上したと考えられた。したがっ

て、D2EHAS を用いた場合、 $Mn^{2+}$ から  $Co^{2+}$ を分離する性能は高いが、D2EHAG と比較して抽出能が変化しない  $Ni^{2+}$ を  $Co^{2+}$ から分離する性能は低下した。以上の結果より、第二級アミンを有する D2EHAG は、 $Ni^{2+}$ - $Co^{2+}$ - $Mn^{2+}$ の相互分離性能に優れ、一方、D2EHAS に関しては、 $Ni^{2+}$ および  $Co^{2+}$ を  $Mn^{2+}$ から分離する性能に優れていた。さらに、本抽出剤は 2 step の容易な  $SN_2$ 置換反応により合成が可能であった。

以上の結果より、新規抽出剤 D2EHAG は新たな工業用抽出剤として、今後の実用化が期待される。また、D2EHAG を抽出剤として用いて、スローブ解析 (pH 依存性、抽出剤能依存性) および金属イオン ( $Ni^{2+}$ ) のローディング試験を行った結果より、抽出平衡式を推定し、水中の金属イオンは、有機相に溶解した抽出剤の2量体と 1:1 で反応して、抽出が進行することが確認された。

今後は、さらに高価なレアメタルとして注目されている、希土類金属やインジウムおよびガリウムの抽出において、今回開発した新規抽出剤を用いて、抽出能の評価を行っていく予定である。

## 5. 参考文献

- 1) 後藤雅宏, 吉田航, 久保田富生子, 海底資源からのレアメタル回収のための新規抽出剤の開発, 日本海水学会誌, 第 70 巻, 第 6 号, 358-363 (2016).
- 2) Y. Kato, K. Fujinaga, K. Nakamura, Y. Takaya, K. Kitamura, J. Ohta, R. Toda, T. Nakashima, H. Iwamori, "Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements", *Nat. Geosci.*, **4**, pp. 535-539 (2011)
- 3) R. Ruhela, J.N. Sharma, B.s. tomar, R.C. Hubli, A.K. Suri, Extractive spectrophotometric determination of palladium with *N,N,N',N'*-tetra(2-ethylhexyl)-thiodiglycolamide T(2EH)TDGA, *Talanta*, **85**, 1217-1220 (2011).
- 4) C. Aso, S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, Selective extraction of cadmium(II) and Zinc(II) from hydrochloric acid with an alkylated piperazine derivative, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **19**, 127-136 (2012).
- 5) S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, Extraction equilibria of indium (III) with new alkylated proline derivatives, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **16**, 57-67 (2009).
- 6) E.A. Varka, M.G. Heli, E. Coutouli-Argyropoulou, S.A. Pegiadiou, Synthesis and characterization of nonconventional surfactants of aromatic amino acid-glycerol ethers: Effect of the amino acid moiety on the orientation and surface properties of these soap-type amphiphiles, *Chem. Euro. J.*, **12**, 8305-8311 (2006).
- 7) 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).
- 8) J.S. Preston, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **14**, 171-188 (1985).
- 9) K.R. Barnard, N.L. Turner, D.W. Shiers, "LIX 63 stability in the presence of Versatic 10 under proposed commercial extract and strip conditions, part III: Effect of manganese and cobalt loading on oxime stability at 30 °c", *Hydrometallurgy*, **104**, 268-277, (2010).
- 10) K.R. Barnard, M.N. Tsuntsaeva, The Effect of Hydroxyoxime Isomer Conformation on Metal Extraction in the LIX 63/Versatic 10 Synergistic System, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **30**, 566-578, (2012).
- 11) R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581-587 (1968).
- 12) R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II: Underlying theories, *J. Chem. Educ.*, **45**, 643-648 (1968).
- 13) R.G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *J. Chem. Educ.*, **64**, 561-567 (1987).

## Development of Highly Efficient Separation Processes of Critical Metals from Sea Resources

Masahiro Goto, Fukiko Kubota

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University

### Summary

Deep-sea minerals such as manganese nodules and crusts, which contain valuable metals such as Co, Ni, Cu and Zn besides Mn and Fe, have been expected to be an alternative metal source from 1960's. In recent years, a stable supply of rare metals indispensable for cutting-edge industries has been concerned all over the world. Then, the value of marine resources including manganese nodules increases since valuable metals such as rare earth metals were recently identified in marine minerals. However, there are some issues to be considered for their commercial use, that is, the economic evaluation for the metals of which prices wildly fluctuate and the establishment of the mining technology. Several studies on metal leaching from mining nodules were reported, however there are almost no examples on the metal separation from the leaching solutions. In this study, we focused on manganese nodules as a resource of critical metals and investigated the recovery of rare metals from the manganese nodule.

We have synthesized novel amic acid type extractant, *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG). The extraction behavior of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  was examined. It was found that D2EHAG extracted  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  preferentially with high selectivity over  $\text{Mn}^{2+}$  from a  $\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution, while a typical organophosphorus extractant PC-88A was selective for  $\text{Mn}^{2+}$ . A significantly higher extraction ability was obtained compared with that of the synergistic system. Furthermore, quantitative stripping of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from the extracting phase was achieved using 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The targets  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  were separated satisfactorily and recovered from the feed solution containing  $\text{Mn}^{2+}$  through the extraction and stripping steps. Therefore, the novel D2EHAG extractant is useful for the recovery of rare metals such as  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from a leach solution of sea natural resources containing significant amounts of  $\text{Mn}^{2+}$ .