

環境適応型溶媒を利用した水性2相による希薄資源からの金属回収

松本 道明

同志社大学理工学部化学システム創成工学科

概要 本研究の目的は、プロトン性イオン液体や融点降下溶媒(Deep Eutectic Solvent, DES)のような安価で回収可能な環境適応型溶媒を用いた水性 2 相系による金属回収システムを開発することにあつた。しかしプロトン性イオン液体や DES を用いた 2 相系形成は、これらが極めて高い親水的な性質をもつために多くの系で試みたが困難であつた。そこで当初の目的を少し修正し、環境適応型溶媒であるイオン液体を用いた水性2相系の確立をまず目指した。最初に 1-hexylquinolinium bromide をイオン液体として用いて新規の水性 2 相系を確立した。コバルトの抽出率は塩化ナトリウム濃度の増加とともに増加し、高塩濃度ではほぼ定量的な抽出率を示した。一方、他金属イオンとの選択性、および金属回収のための逆抽出法の確立などいくつかの課題があるが、揮発性有機溶媒を用いない環境適応型の水性 2 相系として期待が持てる。これと並行してイオン液体／塩系ではないがイオン液体 1-hexyl-3-methylimidazolium dodecylsulfonate／PEG 系の水性 2 相による鉄、マンガンの抽出を試みた。両金属ともに抽出でき、塩酸やイオン液体濃度の増加とともに抽出率は増加したが、両金属間の選択性は乏しかった。最後に DES では水性 2 相系を形成できなかったが、DES を有機溶媒に溶解して抽出剤として用いる方法を考えた。この方法はうまくいけば高価な抽出剤を使用することなく、安価な物質の組み合わせで高効率の抽出系を構築できる可能性がある。本研究ではデカン酸とリドカインからなる DES による鉄およびマンガンの定量的な抽出に成功した。また定量的な逆抽出も可能であることを確認している。なお同条件下でデカン酸およびリドカインをそれぞれ単独で使用した場合その抽出率はともに極めて低かつた。このように DES が鉄、マンガンの抽出剤として働き、DES 濃度を制御することで両者の完全な分離も達成できた。

以上本研究は、最初の目論見とは異なるものの、新規なイオン液体を有する水性 2 相系の確立および DES の抽出剤としての機能発現などを見出すことができた。これらの研究は緒に就いたばかりであり、抽出機構の解明や選択性の改善などに今後取り組む予定である。

1. 研究目的

本研究の目的は、海水や地下水など希薄な資源からの有用金属イオンの回収法の一つとして、環境適応型の溶媒を用いた新規な水性 2 相系による金属イオンの分離回収を提案することであつた。これまで溶媒抽出法は金属イオンの有力な回収法の一つとして数多くの研究がなされてきた⁽¹⁾。しかしながら、揮発性有機溶媒を希釈剤として用いる従来の(有機溶媒／水)2相系の溶媒抽出法は環境的側面から問題が多い。また海水などでは高い塩化ナトリウム濃度が希薄金属資源の回収に妨害となることしばしば報告されている⁽²⁾。そこで本研究では、これらの問

題を解決するために環境適応型溶媒としてプロトン性イオン液体および融点降下溶媒と塩を用いた水性 2 相系(Aqueous two-phase system, ATPS)による金属イオンの抽出分離を行うことを当初の方針とした。水性2相抽出はこれまで多くの場合バイオ生産物などの分離に利用されてきたが、金属イオンの分離に応用された例は多くない⁽³⁾。プロトン性イオン液体は、酸性化合物と塩基性化合物の等量混合物であり、混合により酸から塩基にプロトンが移動(プロトン解離)することで得られるイオン液体で、揮発性はなく環境への負荷は極めて小さく、しかも安価な原料で回収可能という利点をもっている⁽⁴⁾。一方融点降下溶媒

(Deep Eutectic Solvent, DES)は2種類以上の物質を混合した際の共融による凝固点降下を利用した一種のイオン液体で、安価で安全性が高く生分解性の原料で構成できる⁶⁾。Fig 1 に DES の概念図を示している。

そこでプロトン性イオン液体や DES において種々の組み合わせを検討したが、プロトン性イオン液体や DES と高濃度の塩化ナトリウムなどの塩から水性2相系を形成させることが、それらの高い親水性のために困難であった。したがって本研究では比較的疎水性の新しいイオン液体を用いてイオン液体/塩系水性2相を構築し、コバルトイオンの抽出を行った。さらにイオン液体/ポリエチレングリコール(PEG)系からなる水性2相系を用いた鉄、マンガンの抽出も検討した。従来水性2相系はポリマー/ポリマー系、ポリマー/塩系などで構成されてきたが、これらに代わって環境適応型イオン液体を用いることで、環境負荷の小さい水性2相抽出系を構築できる。金属イオンは、基本的には塩析効果により抽出されるが、金属親和性のある水溶性有機物質を構成物質として用いることでさらに抽出が促進される。さらにDESを用いた水性2相系は形成できなかったが、研究の過程で、DES が金属抽出剤として有効であることを見出したので、DES を抽出剤として用いて鉄、マンガンの抽出を検討し水性2相系と比較した。

2. イオン液体/塩系水性2相によるコバルトの抽出

2.1 研究方法

2.1.1 イオン液体[C₆quin]Br の合成⁶⁾

キノリンと1-ブロモヘキサンをモル比1対1で三角フラスコに入れ、光を遮断して70°Cの恒温槽で、激しく攪拌し

ながら48時間反応させた。未反応物質を取り除くために酢酸エチルで抽出後、溶媒を減圧除去した。UV,IRにてFig. 2 に示すイオン液体1-hexylquinolinium bromide ([C₆quin]Br)の生成を確認した。

2.1.2 塩の選択

様々な塩を蒸留水に適当量溶かして2 mol/Lにし、ここに5 mmol/L となるように塩化コバルトを溶解させた。これをそれぞれ3 mL とり、ここにイオン液体を一定量(2.0 g) 加え、ボルテックスミキサーで良くかき混ぜ、30°Cの恒温槽で12時間以上静置した。その後、塩水相を希釈後、コバルト濃度をICPにより決定し、抽出率 E および分配比 D_A を求めた。

抽出率および分配比は次のように定義した。

$$E = \frac{C_T V_T}{C_{B0} V_{B0}} \quad (1)$$

$$D_A = \frac{C_T}{C_B} \quad (2)$$

ここで C , V はコバルト濃度、体積を示し、添え字の T, B はイオン液体相、塩相を、0 は初期状態を示している。

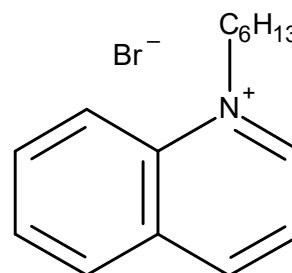


Fig. 2. [C₆quin]Br

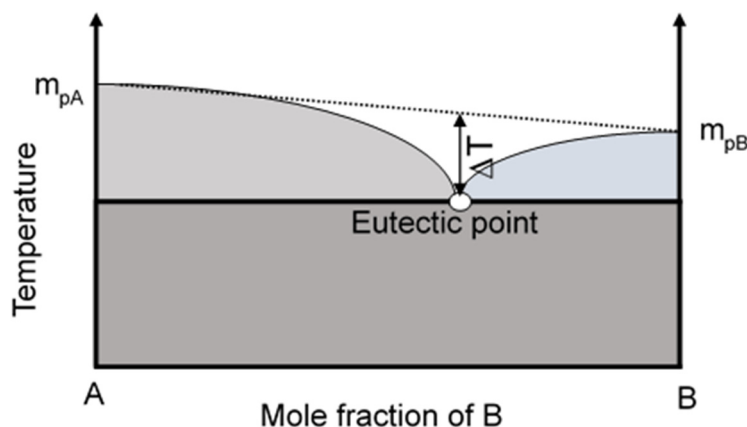


Fig. 1. Deep eutectic solvent

2. 1. 3 相図

塩化ナトリウムを蒸留水 2 mL に溶解し、これにイオン液体を加え、白濁点を終点とし、溶解度曲線を作成した。また、二相領域で二相を形成した後、水相のナトリウム濃度を ICP、含水率を水分計によりそれぞれ測定しタイラインを作成した。

2. 1. 4 抽出率に及ぼす塩濃度の効果

0.01 mol/L の塩化コバルト水溶液に塩化ナトリウムを 1, 2, 3 mol/L となるようにそれぞれ加えた。これを 3 mL とり、そこへ一定量のイオン液体 (2.0 g) を加えボルテックスミキサーで良くかき混ぜ、30°C の恒温槽で 12 時間以上静置した。その後、2. 1. 2 と同様にして水相コバルト濃度を求めた。

2. 2 結果および考察

2. 2. 1 塩の選択

種々の塩を用いた水性 2 相系によるコバルトイオンの抽出率および分配比を **Table 1** に示した。この結果から塩化物を用いた場合にコバルトイオンの抽出率および分配比がともに高い傾向にあることがわかった。このことから塩化物イオンが抽出機構に関わっていると考えられる。以後は塩化ナトリウムを用いて実験を行うこととした。

2. 2. 2 相図

[C₆quin]Br / 塩化ナトリウム系水性 2 相系のバイノーダル曲線およびタイラインを **Fig. 3** に示した。本イオン液体が水性 2 相系を形成することを初めて確認でき、抽出実験に用いることにした。

2. 2. 3 抽出率に及ぼす塩濃度の効果

塩化ナトリウム濃度とコバルトの抽出率および分配比の

関係を **Fig. 4** に示した。**Fig. 4** より塩化ナトリウム濃度の増加に伴い、抽出率および分配比ともに増加し、塩化ナトリ

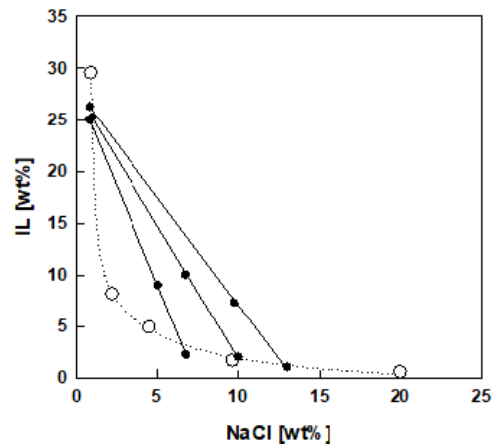


Fig. 3. Phase diagram of ionic liquid/NaCl

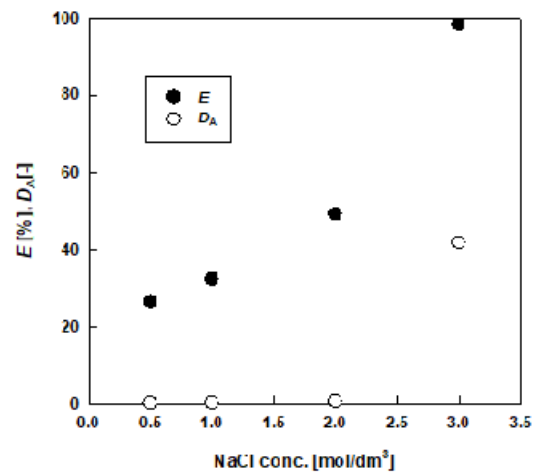


Fig. 4. Effect of sodium chloride concentration on extraction of Co with ATPS

Table 1 Effect of salts on extractability of Co with ATPS

Salt (2 mol/L)	E (%)	D _A (-)
NaCl	46.8	3.51
NH ₄ NO ₃	31.7	2.26
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	35.8	3.39
(NH ₄) ₂ SO ₄	8.87	1.66
KCl	41.2	2.46
MgCl ₂	沈殿	—
CH ₃ COOK	13.7	1.77
LiCl	52.2	2.12

ウム濃度を 3 mol/L まで増加させることでほぼ定量的な高い抽出率を得ることができた。したがって本系における抽出は塩析効果に加えて

$2[\text{C}_6\text{quin}]\text{Br} + [\text{CoCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons [\text{C}_6\text{quin}]_2[\text{CoCl}_4] + 2\text{Br}^-$
のアニオン交換反応によるものと考えられる。

ここで提案する水性2相抽出系はコバルトに対して極めて高い抽出率および分配比を示すことがわかった。抽出機構を確認するためにも、塩化物イオン錯体の形成能の異なる他金属イオンの抽出について検討する必要がある。逆抽出については塩濃度を変化させることで可能であるように思われるが、今後この点もさらに検討する必要がある。

3. イオン液体/PEG 系水性2相による鉄、マンガンの抽出

3.1 研究方法

3.1.1 [Hmim][C₁₂H₂₅SO₃]の合成⁽⁷⁾

ジクロロエタンに、ドデシル硫酸ナトリウム(C₁₂H₂₅SO₃Na)とイオン液体 1-Hexyl-3-methylimidazolium chloride (HmimCl)を等量加え攪拌し、生成したNaClを濾過した。蒸留水で濾液を洗浄し、水相に硝酸銀を加えて、塩化銀の沈殿の生成が見られなくなるまで、洗浄を繰り返した。溶媒を留去後、白色粘性液体を得た。この反応を **Scheme 1** に示した。

3.1.2 抽出実験

試験管に、上記で合成したイオン液体と PEG, 10 mmol/L の塩化鉄もしくは塩化マンガン溶液、蒸留水を任意の量加えて、全量を 6 mL とした。塩化鉄溶液の塩酸濃度を 0~5 mol/L で、PEG の分子量を 4,000~8,000 の範

囲で抽出実験を行った。またイオン液体の質量分率を 10~45 wt%の範囲で変化させた実験も行った。これらの試料を恒温槽に 24 時間 55°Cで平衡に達せしめた。その後、上相と下相から試料を採取し、ICP でそれらの金属イオンの濃度を測定した。

3.2 結果及び考察

Fig. 5 に鉄イオンの抽出率に及ぼす HCl 濃度依存性を示した。HCl 濃度の増加とともに抽出率が大きくなった。塩化物濃度の増加とともに FeCl₄⁻濃度が増加することから、この化学種が抽出種と考えられる。さらに、PEG 相中の硫黄濃度を ICP で測定したところ、抽出された鉄イオンとほぼ同量の硫黄が検出された。そのため FeCl₄⁻と C₁₂H₂₅SO₃⁻のイオン交換により抽出反応が進行していると推察される。

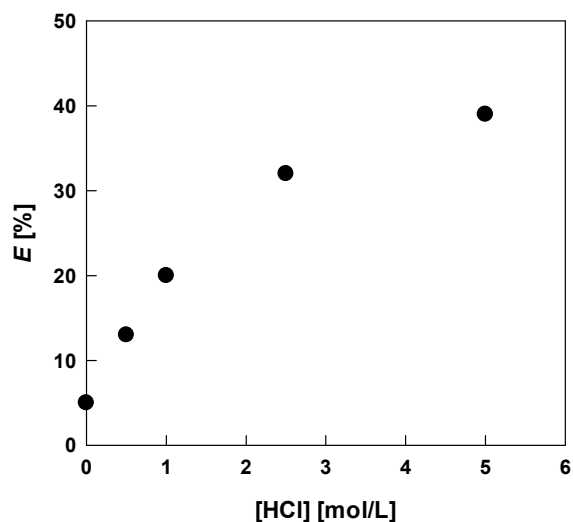
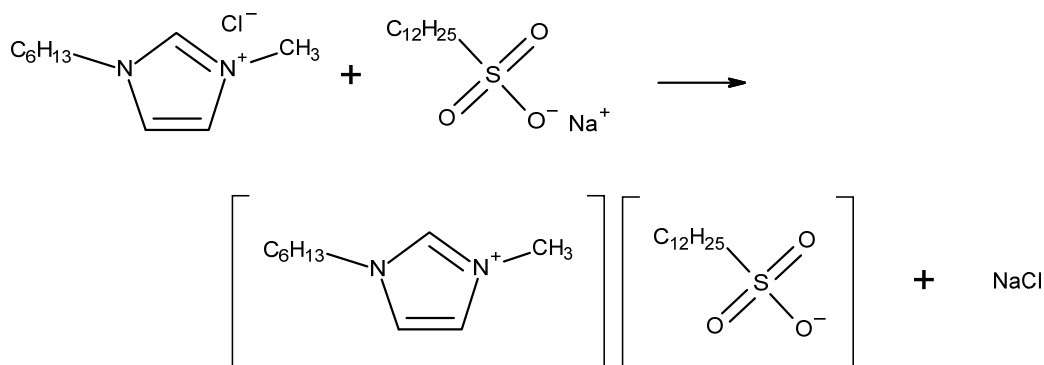


Fig. 5. Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Fe with ATPS



Scheme 1. Preparation of 1-hexyl-3-methylimidazolium dodecylsulfonate

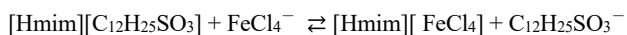


Fig. 6 に鉄イオンの抽出率に及ぼす PEG 分子量依存性を示した。PEG の分子量が 8,000 のとき最も抽出率が大きくなった。これは PEG の分子量が大きくなり、PEG 相の疎水度が高くなったため $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$ が溶解されやすくなったと考えられる。**Fig. 7** にそれらの結果をもとに HCl 濃度 5 mol/L および PEG 分子量 8,000 を用いて、鉄及びマンガンイオンの抽出率に及ぼすイオン液体の質量分率の影響を調べた。イオン液体の質量分率の増加とともに鉄及びマンガンイオンの抽出率は増加した。鉄イオンの最大の抽出率 85.7%とマンガンイオンの最大の抽出率 72.8%を得ることができた。これはイオン液体の質量分率が増加したために、金属イオン交換能が増したためである。

4. DES を抽出剤とした鉄, マンガンの抽出

4.1 研究方法

Fig 8 に示すデカン酸とリドカインを 2:1 のモル比で混合

することにより高粘性の DES⁽⁸⁾ を作成した。この DES をヘプタンに溶解させた有機溶液と、塩化鉄もしくは塩化マンガンの 10 mmol/L の水溶液をそれぞれ等量取り、室温で 3 分間激しく攪拌して、平衡に達せしめた。水相の金属イオン濃度を ICP で測定した。

4.2 結果及び考察

Fig 9 に DES による鉄及びマンガンの抽出に及ぼす DES 濃度および初期 pH の影響を示した。図から明らかのように鉄イオンの定量的な抽出は初期 pH が 2、DES 濃度が 20 g/L で、一方、マンガンイオンの定量的な抽出は pH 2 では、DES が 300 g/L で行えることがわかった。なお同条件下でデカン酸およびリドカインをそれぞれ単独で使用した場合その抽出率はともに極めて低かった。したがって DES が抽出剤として機能することがわかった。**Fig. 6** では鉄とマンガンの選択的分離は困難であったが、DES による抽出では鉄とマンガンイオンの選択的な分離が DES 濃度を制御することにより可能になった。

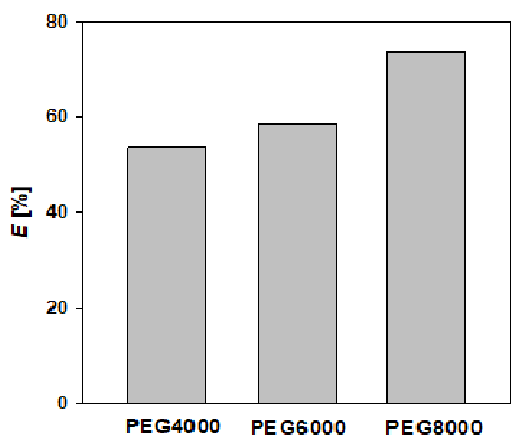


Fig. 6. Effect of PEG on extraction of Fe with ATPS

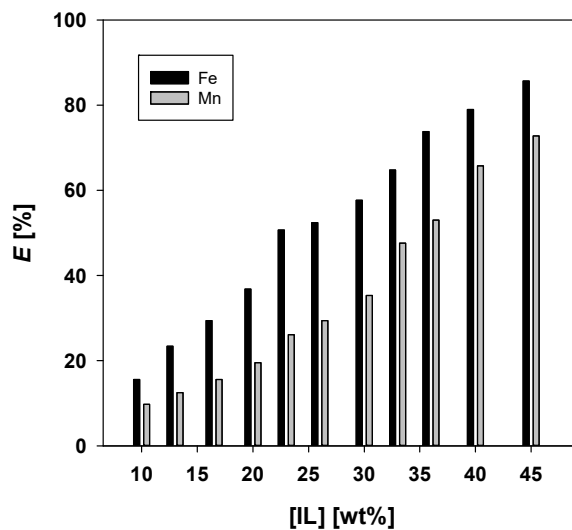


Fig. 7. Effect of IL concentration on extractions of Fe and Mn with ATPS

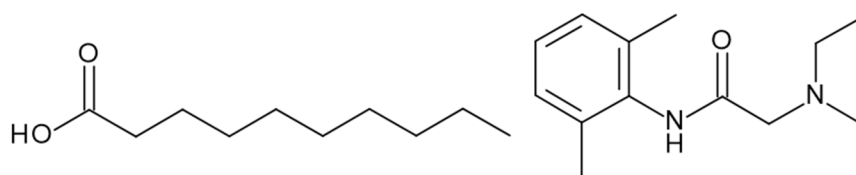


Fig. 8. Molecule structures of decanoic acid (a) and lidocaine (2-(diethylamino)-N-(2,6-dimethylphenyl) acetamide, (b)

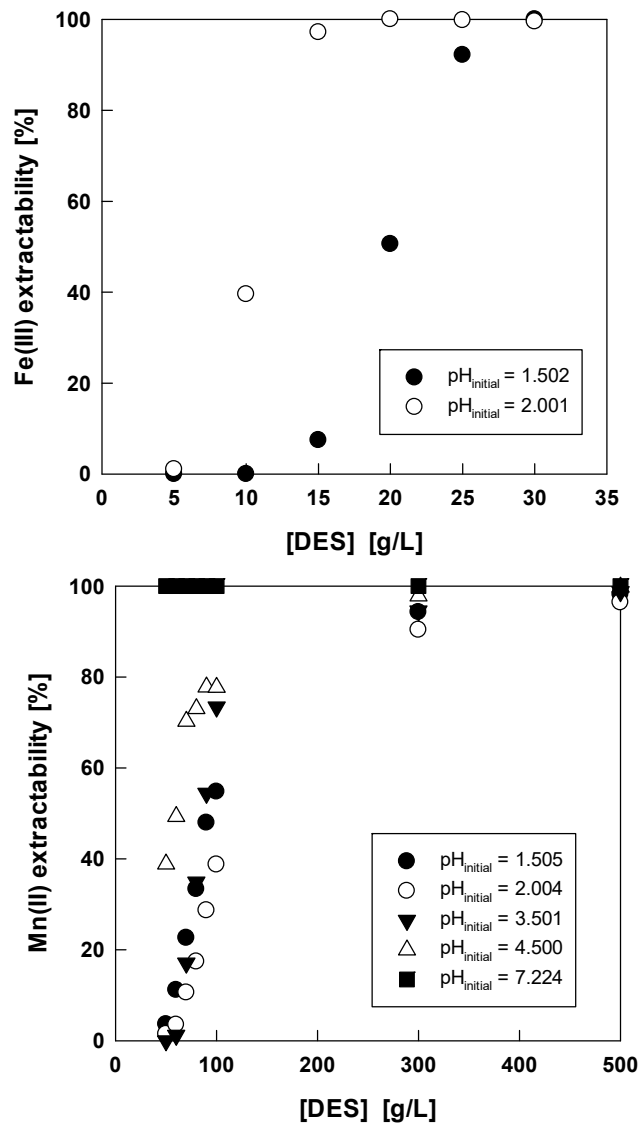


Fig. 9. Effect of DES concentration and initial pH on extractability of Fe (III) (a) and Mn (II) (b)

この詳細な機構は現在検討中であるが、本研究で使
 用したDESではデカン酸がアニオンの状態で25%程度含
 まれていることが報告されており⁹⁾、このことが金属抽出に影
 響を及ぼしていると考えられる。明確な機構は不明である
 が、DESを抽出剤として使用することで高価な抽出剤を使
 用することなく、高い抽出率及び分配比を得ることができ
 た。今後さらに多様な金属の分離特性について検討する
 予定である。

5. 今後の課題

本研究の目的は、プロトン性イオン液体やDESのような

安価で回収可能な環境適応型溶媒を用いた水性2相系
 による金属回収システムを開発することにあつた。しかし
 プロトン性イオン液体やDESを用いた2相系形成は、これら
 が極めて高い親水的な性質をもつために多くの系で試
 みたが困難であつた。そこで当初の目的を少し修正し、環
 境適応型溶媒であるイオン液体を用いた水性2相系の確
 立をまず目指した。最初に1-hexylquinolinium bromideをイ
 オン液体として用いて新規の水性2相系を確立した。コ
 バルトに対して高い抽出能を示したが、他金属イオンと
 の選択性、および金属回収のための逆抽出法の確立など
 いくつかの課題があるが、揮発性有機溶媒を用いない環
 境適応型の水性2相系として期待が持てる。これと並行して

オン液体／塩系ではないがイオン液体 1-hexyl-3-methylimidazolium dodecylsulfonate／PEG 系の水性 2 相による鉄、マンガンの抽出を試みた。両金属ともに抽出できたが、その選択性は乏しかった。最後に DES では水性 2 相系を形成できなかったが、DES を有機溶媒に溶解して抽出剤として用いる方法を考えた。この方法はうまくいけば高価な抽出剤を使用することなく、安価な物質の組み合わせで高効率の抽出系を構築できる。本研究ではデカン酸とリドカインからなる DES による鉄およびマンガンの定量的な抽出に成功した。また定量的な逆抽出も可能であることを確認している。なお同条件下でデカン酸およびリドカインをそれぞれ単独で使用した場合、その抽出率はともに極めて低かった。このように DES が鉄、マンガンの抽出剤として働き、DES 濃度を制御することで両者の完全な分離も達成できた。今後は抽出機構をさらに検討することによってより高度な分離系を構築したい。

以上本研究は、最初の目論見とは異なるものの、新規なイオン液体を有する水性 2 相系の確立および DES の抽出剤としての機能発現などを見出すことができた。これらの研究は緒に就いたばかりであり、今後抽出機構、選択性の改善などに取り組む予定である。

6. 文 献

- (1) Y.A. El-Nadi, Solvent extraction and its applications on ore processing and recovery of metals: classical approach, *Separ. Purif. Rev.*, 2017, **46**, 195-215
- (2) G.R. Harvianto, S.H. Kim, C.S. Ju, Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater, in *Rare Metals*, Springer, doi:10.1007/s12598-015-0453-1
- (3) M. Iqbal, Y. Tao, S.Xie et al. Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*. 2016;18:18. doi:10.1186/s12575-016-0048-8.
- (4) T.L. Greaves, C.J. Drummond, Protic ionic liquids: properties and applications, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 206-237
- (5) E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11060-11082
- (6) A. Busetti, D.E. Crawford, M.J. Earle, et al., Antimicrobial and antibiofilm activities of 1-alkylquinolinium bromide ionic liquids, *Green Chem.*, 2010, **12**, 420-425
- (7) Y. Zheng, Y. Tong, S. Wang et al., Mechanism of gold (III) extraction using a novel ionic liquid-based aqueous two phase system without additional extractants, *Separ. Purif. Technol.*, 2015, **154**, 123-127
- (8) M. R. S. Foreman, Progress towards a process for the recycling of nickel metal hydride electric cells using a deep eutectic solvent. *Cog. Chem.* 2016, **2**:1139289.
- (9) P.J. Grffin, T. Cosby, A.P. Holt, R. S. Benson, J.R. Sangoro, Charge transport and structural dynamics in carboxylic-acid-based deep eutectic mixtures. *J. Phys. Chem. B* 2014, **118**, 9378-9385.

Recovery of Metallic Ions from Natural Resources with Aqueous Two-Phase System Containing Environmentally Friendly Solvent

Michiaki Matsumoto

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University

Summary

Use of an environmentally friendly solvent and extractant categorized as green solvent in the aqueous two-phase extraction and solvent extraction from natural resources is a manner to bring the green chemistry to reality.

First, we examined the extraction of Co (II) with aqueous two-phase system formed by ionic liquid 1-hexylquinolinium bromide and sodium chloride. Aqueous two-phase system was successfully formed and the quantitative extraction of Co (II) with this extraction system was achieved. Secondly, we examined the extraction of Fe (III) and Mn (II) with aqueous two-phase system formed by ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium dodecylsulfonate and polyethylene glycol (PEG). The extractability increased with increasing HCl and ionic liquid concentrations. It was confirmed that the amount of extracted Fe (III) corresponded to the amount of released sulfur, suggesting the anion exchanged extraction. This extraction system gave a poor extractive selectivity of Fe (III) and Mn (II).

Finally, we used deep eutectic solvent (DES) composed of decanoic acid and lidocaine which has characteristic as green extractant for separation of Fe (III), which is the most used metal in the world, and Mn (II), which currently being used in many industries. We found that the pH of the initial metal solution strongly influenced the extraction mechanism. Fe (III) can be extracted at pH 1.0 to 2.0 due to the ion pair reaction between Fe^{3+} and decanoic anion, while at the higher pH the extraction mechanism cannot be evaluated due to the formation of precipitation at the aqueous phase. In the case of Mn (II), the ion pair reaction was occurred at the pH of lower than 2.2 and higher than 3.5, while from pH 2.2 to 3.5, the cation exchange between Mn^{2+} and lidocaine cation probably dominated the extraction process. The DES concentration needed to reach the complete separation of Fe (III) was about 25 g/L while Mn (II) was completely extracted using about 300 g/L of DES. The selectivity with this method was very high when was applied in the separation of Fe (III) from Mn (II).