湿式法を中心としたレアメタル等の リサイクル技術開発

.........

1. はじめに

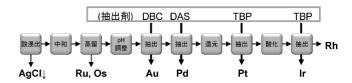
近年,発展途上国の急速な経済発展を背景にした金属資源,特にレアメタルの供給不安が広まっている。これに対して我が国としては、海外資源確保、リサイクル、代替材料開発、備蓄の4本柱から成るレアメタル確保戦略を策定しており、そこでは、リサイクル推進のために技術研究開発が重要であることを謳っている⁽¹⁾.

金属リサイクルのフローにおいては、対象物の収集、解体、粉砕の後、磁性や比重の差による分離によって有価物を 濃縮する物理選別工程を経て、製錬工程による分離精製がな され、金属または金属化合物に仕上げられる.

製錬には、高温での溶融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に目的金属を溶解させる湿式法がある。一般に、乾式法は反応速度が高く大規模操業に適し、湿式法は精密分離が可能であり小規模操業にも適するとされる。著者らの研究グループでは、主として湿式法を利用したレアメタル等のリサイクル技術の研究開発を行っている。本稿ではそのうちの主要課題、すなわち(1)白金族金属分離のための新規抽出剤開発、(2)廃希土類磁石からの希土類成分の分離、(3)溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離・回収、(4)無電解ニッケルめっき工程の排出抑制、(5)省エネルギー型銅電解採取プロセスについてその概要を紹介する。

2. 白金族金属分離のための新規抽出剤開発

白金族金属は、その需要の大部分を工業製品(特に自動車 排ガス浄化触媒)が占めていることから、産業界において重 要な金属の一種となっている. 白金族金属は産地が偏在して おり、その価格の変動が大きいことから、安定供給のために も製錬技術及び金属リサイクル技術の向上が必要である. 白 金族金属の分離精製は湿式法によって行われることが多く, 溶媒抽出法を中心としたプロセスが廃製品からの金属リサイ クルにも広く用いられている⁽²⁾. その中で代表的なものに INCO 社の Acton 製錬所における貴金属分離精製プロセス があり(図1),このプロセスがベースとなった方法が多くの 工場で採用されている. すなわち, まず貴金属原料を塩素含 有塩酸溶液によって浸出し、銀以外の貴金属を溶解する.次 いで浸出液中のルテニウム, オスミウムを蒸留で分離し溶媒 抽出工程に導入する. 溶媒抽出工程では、まずジブチルカル ビトール(DBC)によって金,次いでジアルキルスルフィド (DAS)によってパラジウム, さらにリン酸トリブチル



DBC: ジブチルカルビトール、DAS: ジアルキルスルフィド、TBP: リン酸トリブチル図 <math>1 INCO 社における貴金属分離精製プロセス.

Studies on the Recycling Technologies for Rare Metals Mainly by Hydrometallurgical Methods; Mikiya Tanaka, Kazuya Koyama, Hirokazu Narita, Tetsuo Oishi (Metals Recycling Group, Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords: solvent extraction, electrowinning, rare earth metals, platinum group metals, molten salt 2010年11月19日受理

^{*} 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門金属リサイクル研究グループ:1)研究グループ長 2)主任研究員 3)研究員 (〒305-8569 つくば市小野川16-1)

(TBP)によって白金、イリジウムを抽出する. 最後に液中に残るのがロジウムとなる.

白金族金属の多くは、HSAB 則によりソフトなイオンに属することから、硫黄/窒素ドナー系抽出剤が用いられることが多く⁽³⁾、中でもキレート効果を利用した多座配位化合物やサイズ認識効果を狙った大環状化合物による基礎的な抽出分離研究が活発に行われている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾. しかし、それら抽出剤の工業的利用には、合成の複雑さ、有機溶剤への溶解性の低さなどの理由から、さらなる改良が必要となる.

現在、工業用パラジウム抽出剤として広く使用されているジーnーヘキシルスルフィド (DHS)は、Pd(II)に対する選択性には優れているが、Pd(II)の抽出が遅く、また長時間使用すると劣化により Pd(II)に対する抽出能力が低下するといった問題がある。著者らは、Pd(II)を選択的に迅速抽出可能でかつ高耐酸化性を有する抽出剤の開発を行い、Pd(II)と親和性の高いスルフィド及び酸に対して安定なN,N-二置換アミドを2個導入したチオジグリコールアミド (TDGA)がパラジウムの抽出分離に非常に優れていることを見出した(7)(8). DHS、TDGAともに、以下に表される配位型抽出によってパラジウムを抽出する.

 $PdCl_2^{2-} + 2E_{org} \longleftrightarrow (PdCl_2E_2)_{org} + 2Cl^-$ (1) ここで E は抽出剤分子,下添字 org は有機相中の化学種であることを表す.しかし TDGA は,DHS に比べて極めて迅速にパラジウムを抽出し,かつ白金との相互分離も可能である(図 2).これは TDGA では,アミド基の導入によって界面活性が生じ,有機相一水相の界面での抽出剤濃度が高くなったためと考えている.

また、DHS はスルフィド (-S-) がスルフォキシド (-S-) のスルフィドはほとんど酸化せず耐酸化性にも優れている.

白金族金属の中でもロジウムは特に抽出され難く,その有 用な工業用抽出剤は存在していない.よって,図1に見ら

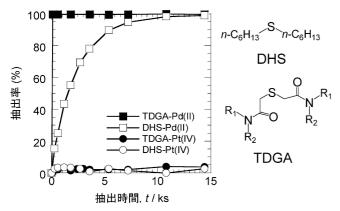


図 2 TDGA 及び DHS による Pd (II), Pt (IV) 抽出率 の抽出時間依存性. (TDGA:N,N'-ジメチルーN,N'-ジーn-オクチルーチオジグリコールアミド, 抽出剤濃度: 0.05 kmol/m^3 , 希釈剤:80 vol % n-ドデカン-20 vol % 2-エチルヘキサノール, 塩酸濃度: 3 kmol/m^3)

れるように抽出残液から最後に回収されている。ロジウムは 比較的高濃度の塩酸溶液においてアニオン錯体として存在す るが、この錯体が極めて抽出不活性である。金属アニオン錯 体の分離に対してはイオン対抽出の適用が検討されるが、典 型的なイオン対型抽出剤のアミン系化合物でもロジウムに対 する抽出率は低い。

ロジウムの定量的な抽出方法として塩化すず(II)の添加が提案され、Demopoulos らにより幅広く研究が行われた $^{(9)}$. これは、すずの 2 価から 4 価への酸化によりロジウムが 1 価に還元され、抽出されやすい錯体 $[Rh^I(SnCl_3)_5]^{4-}$ を形成することによるが、大量のすずの使用や逆抽出が困難であるといった問題がある.

最近, 白金ヘキサクロロ錯体の抽出に関し, [PtCl₆]²⁻の 外圏にある高電子密度のポイントと抽出剤の配位サイトの位 置が適合する場合, つまり外圏におけるサイズ認識の効果が 機能する場合に抽出率が向上するという報告がなされてい る(10). それゆえ, ロジウムクロロ錯体に対しても, イオン 対抽出に外圏におけるサイズ効果等のプラスアルファがあれ ば、抽出率が向上する可能性があると考えられる. そこで著 者らは、イオン対型抽出剤である3級アミンへ2個のN,N-二置換アミドを導入した N-n-ヘキシル-ビス(N-メチル-Nn-オクチル-エチルアミド)アミン(HBMOEAA)を合成し、 塩酸溶液からの白金族金属(ロジウム、パラジウム、白金)の 抽出挙動を調べたところ、塩酸濃度 $0.5\sim2~\mathrm{kmol/m^3}$ におい て80%のロジウム抽出率(パラジウム, 白金は100%)が得ら れた(11). このロジウム抽出率は、比較的高濃度の塩酸溶液 から得られたものとしては今までになく高い値である. ま た,塩酸濃度 $0.5\sim2\,\mathrm{kmol/m^3}$ でパラジウム,白金及びロジ ウムを一度に抽出し、その後有機溶媒相を 10 kmol/m3 塩酸 と接触させることで、ロジウムのみを選択的に水溶液に逆抽 出することが可能である. この結果は、パラジウム及び白金 よりも先にロジウムを回収できるという点で工業的な有用性 が高いと考えられる.

3. 廃希土類磁石からの希土類成分の分離

代表的な希土類磁石であるネオジム一鉄一ホウ素系磁石 (ネオジム磁石)は、ハードディスクや各種モーターとして自動車に搭載されるなど、今日の我々の生活には欠くことのできないものとなっている。ネオジム磁石は、希土類金属の中でも特に希少価値の高い重希土元素であるジスプロシウムを数%含んでおり、各種スクラップ中のネオジム磁石からの希土類金属リサイクルの確立が喫緊の課題である。

ネオジム磁石の製造工程では切削屑や研磨屑として多量のスクラップが発生する⁽¹²⁾.これら工程内スクラップは、各磁石メーカーが乾式ないし湿式法により再利用を行っている。しかし、製品中に組み込まれた磁石は、いったん市中に出て廃棄された後、特に回収はされていない。

いったん市中に出たスクラップから回収されるネオジム磁石は、様々な希土類金属組成のものが混在し、磁石以外の成

162 最近の研究

分の混入も予想される. さらに磁石表面にはニッケルめっきが施されていることも多いため,不純物を除きつつ,各希土類金属を分離回収するプロセスを確立しておくことが必要と考えられる.

磁石類からの希土類金属の分離に関しては、乾式および湿式法による研究が報告されている。白山・岡部は、最近の研究動向を、乾式法を中心にしてまとめている(13). たとえば、Udaは切削屑を塩化鉄と反応させて希土類塩化物として揮発させ、鉄との分離を可能にする方法を報告している(14). また、廃磁石の処理として、白山らは溶融塩化マグネシウムを利用した希土類と鉄との分離について報告している(15). 竹田らは溶融フッ化物をフラックスとして廃磁石中の希土類酸化物を抽出し、残りの金属成分を磁石用の合金として利用する一方で抽出された希土類酸化物を電解により金属に戻す方法を検討している(16).

湿式法としては、硝酸+過酸化水素による溶解—シュウ酸 沈殿プロセス $^{(17)}$ や酸溶解—溶媒抽出プロセス $^{(18)}$ の研究例が みられる.湿式法で磁石を溶解するときにはこのように鉱酸 の使用が考えられるが、磁石組成の70%を占める鉄もかな りの量が溶解するので、酸やアルカリの消費量が大きくなってしまう. 鉄を溶解させずに希土類金属のみを溶解させる工夫が必要である.この観点から著者らは、磁石を脱磁後、酸 化焙焼し、鉄を酸に難溶の $\mathbf{Fe}_2\mathbf{O}_3$ とすることにより、希土 類金属の選択溶解を可能とする方法を考えた.

そのプロセスの概略を図3に示す。工程は大きく焙焼工程,浸出工程,そして溶媒抽出工程に分けられる。表 1に市販のネオジム磁石を用いたときの浸出に及ぼす焙焼の影響を示す。焙焼の有無によらず希土類元素はほぼ浸出されたが,焙焼することによって希土類元素の浸出の選択性が高まることがわかる。また,浸出残渣はX線粉末回折から Fe_2O_3 と同定された $^{(19)}$.

希土類金属の分離精製には、溶媒抽出法の適用が一般的であり、抽出剤としては、2-エチルヘキシルホスホン酸モノー2-エチルヘキシルエステル(EHPNA)が多用される。図 4 は EHPNA によるネオジム(III) およびジスプロシウム(III)の平衡 pH と分配係数 D の関係を示している。低 pH ではジスプロシウム(III)が選択的に抽出されることがわかる。したがって、選択浸出後の水溶液に対し、低 pH 領域でジスプロシウム(III)を抽出し、抽残液の pH をやや高く調整してネオジム(III)を抽出することにより、ネオジムとジスプロシウムの分離が可能と考えられる(20)。抽出後の有機溶媒相は、高酸濃度の水溶液と接触させることによりネオジムおよびジスプロシウムの逆抽出が可能である。

現在、EHPNAによる各希土類金属の抽出平衡を解析し抽出平衡定数を求め⁽²¹⁾、さらに得られた抽出平衡定数を用いた Nd-Dy2 成分系分離のための数値シミュレーションを援用しつつ、浸出から溶媒抽出に至る一連のプロセスに関して実際の磁石を用いての実験を進めている.

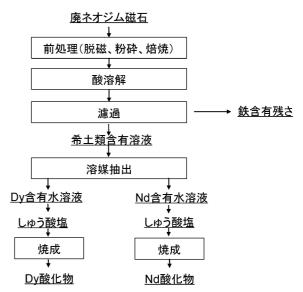


図3 廃ネオジム磁石からの希土類分離フローシート.

表1 ネオジム磁石中の各金属の浸出率(%)に与える 焙焼の影響. (HCl: 0.02 kmol/m³, 浸出温度: 453 K, 浸出時間: 7.2 ks)

	Fe	Nd	Dy	Pr
焙焼あり (1173 K, 21.6 ks)	0.48	>99	>99	>99
 焙焼なし	56	>99	>99	>99

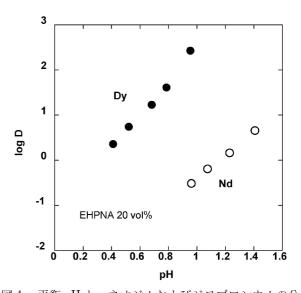


図 4 平衡 pH と、ネオジムおよびジスプロシウムの分配係数 D の関係、(供試水相: $Nd(NO_3)_3$ または $Dy(NO_3)_3$ 1 mol/m^3 (単独溶液) + 1 $kmol/m^3$ (Na, H) NO_3 希釈剤: Shellsol D70, 温度: 298 K, 体積比: 1)

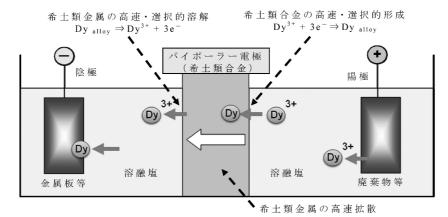


図 5 溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離・回収プロセスの概念図.

4. 溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離・回収

希土類金属の分離に関し、3節で記したような溶融塩を利用する方法が研究されつつある。著者らの研究グループでも京都大学および大阪大学と共同して溶融塩およびバイポーラー電極型希土類金属合金隔膜(以下合金隔膜)を用いた新規な希土類金属の分離・回収方法を研究している。

著者らが考案したプロセスの概念図を図5に示す(22). まず、希土類金属を含有する廃棄物(例えば希土類磁石)を陽極に使用し、希土類金属をアノード溶解させる. あるいは、他の手法で得た低品位の希土類化合物を添加する方法も考えられる. これらにより生成した希土類金属イオンを合金隔膜の陽極室側(陰極として作用する)で次式により還元し、希土類合金を形成させるとともに隔膜中を拡散させる.

$$M + xRE(III) + 3xe^{-} \longrightarrow M - RE_x$$
 (2)

ここで M は合金母材となる Ni 等の金属, RE は Dy 等の希 土類金属であり、浴中で 3 価のイオンとして存在すること を想定している。合金隔膜の陰極室側(陽極として作用する) においては式(2)の逆反応により希土類イオンが選択的に溶 解し、これらの過程で希土類金属を他の不純物と分離するこ とができる。最終的に、陰極室中に溶解した希土類イオンを 陰極上で希土類金属単体又は鉄等との合金として還元析出・ 回収する。

このプロセスの特長は、希土類合金をバイポーラー型電解隔膜に用い、希土類金属イオンを選択的に透過させることである。機能としてはイオン交換膜に類似しているが、合金化とそれからの選択溶解を利用していることから、原理的に全く異なる概念のプロセスである。通常、固体内金属の拡散速度は非常に低く、分離プロセスとして十分な処理速度は見込めないが、特定の条件下で溶融塩電解すると、この拡散速度が2桁程度増加することが見出されており、本プロセスはこの現象を応用したものである。さらに、上記の特異的な拡散速度の発現は特定の合金相に限られるうえ、その合金相の安定電位領域および合金形成速度やアノード溶解速度の電位

依存性も希土類金属および合金母材の組み合わせや電解浴組成によって大きく異なることから,高い自由度で各元素の透過速度を制御することが可能である.このように,合金隔膜を用いた溶融塩電解という比較的単純な工程でありながら,希土類金属と不純物との高精度な分離,および希土類金属の相互分離にも期待が持てる.

本プロセスについて、これまでに(1)図 5 に示した原理により希土類イオンが実際に透過すること、(2)合金を形成する過程で、鉄等の不純物と希土類金属を分離できること、(3)希土類金属の相互分離もある程度可能であることなどを確認している. 現在は、分離性能の更なる向上へ向けた基礎試験、実用上利点が多いと期待されるフッ化物系溶融塩中での試験、実廃棄物等を用いた分離試験を同時並行的に進めており、廃棄物からの希土類金属リサイクルに適した技術としての確立を目指している.

5. 無電解ニッケルめっき工程の排出抑制

無電解ニッケルめっき液のうち最も代表的であるニッケルーリン合金めっき液には、ニッケル供給源である硫酸ニッケル、還元剤である次亜リン酸ナトリウム、錯形成剤・緩衝剤である有機酸などが含まれている(23). 硫酸ニッケルおよび次亜リン酸ナトリウムを補充しながら繰り返し使用するうちに、種々の成分が液中に蓄積し、析出速度や皮膜特性が低下する. このため、ある程度繰り返し使用しためっき液は使用済みとして、数 kg/m³ 含まれているニッケルも回収されることなく、ほとんどが廃棄処分される. また、アルミニウム表面への無電解ニッケルめっき工程において、ジンケート処理を行った後に行う予備の無電解ニッケルめっき(ストライクめっき)液では、めっき対象物の表面から亜鉛が溶出しめっき液に蓄積するため、めっき液の寿命が通常の1/7程度と非常に短く、長寿命化が望まれている.

使用済み液からのニッケル回収については、硫化物沈澱法⁽²⁴⁾、還元晶析法⁽²⁵⁾の適用例が報告されている。また溶媒抽出法の基礎研究例も報告されている⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾。我々は、溶媒抽出法による回収プロセスの開発をめっき会社と共同で基

164 最近の研究

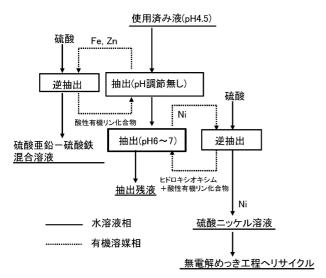


図 6 使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケル回収フローシート.

礎研究から開始し、めっき工場における実用運転にまでつなけることができた。また同様に溶媒抽出法によってストライクめっき液中の亜鉛を選択除去することによるめっき液長寿命化技術を開発した。本稿ではこれらの概要を紹介する⁽³⁰⁾.

(1) ニッケルリサイクル技術

図 6 は使用済みめっき液からのニッケル回収フローシートである。使用済み液の典型組成は、ニッケルイオン 5 kg/m³、亜リン酸イオン 100 kg/m³、乳酸 30 kg/m³、硫酸イオン 50 kg/m³、亜鉛・鉄各 $10\sim100$ g/m³ であり、pH は4.5 程度である。

まず,使用済み液に不純物として少量含まれる亜鉛や鉄を溶媒抽出法によって除去する。EHPNA等の酸性有機リン化合物を抽出試薬に用いることで,特にpH調節することなく,ニッケルを抽出せず,鉄や亜鉛のみを選択的に分離除去することができる $^{(31)}$.

抽出残液は、 $pH6\sim7$ に調節後、キレート化合物であるヒドロキシオキシムに酸性有機リン化合物を少量添加した有機溶媒相によってニッケルを抽出する。いったん抽出したニッケルは $1\sim2$ $kmol/m^3$ の硫酸で逆抽出し、高濃度の硫酸ニッケル溶液として回収し、めっき工程で再利用する。

ここで、酸性有機リン化合物は、ヒドロキシオキシムによるニッケルの抽出および逆抽出速度を向上させるために添加されている。たとえば、20 vol%2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム(HNAPO)と 2 vol% EHPNA を含む有機溶媒相(溶媒にはアルカンとシクロアルカンの混合物である工業溶剤を使用)に加え、激しい上下振とうによって両相を振り混ぜた時の見かけの速度定数は、EHPNA 無添加の場合と比較して、抽出、逆抽出ともに 5~6 倍に改善された(32)。その際、ニッケルの平衡抽出率は EHPNA を加えてもほとんど変化しないこと、ならびに抽出によって生成する錯体は、HNAPO単独使用の場合と変わらないとする

XAFS 測定結果⁽³³⁾より、EHPNA は有機相-水溶液相界面と バルク有機相の相間移動触媒として機能していると考えてい る.

上記 HNAPO-EHPNA 系有機溶媒相を用い、小型ミキサーセトラー抽出装置による連続処理実験を行ったところ、向流 2 段で99%、向流 3 段で99.9%のニッケル抽出率を得た。また $1 \, \mathrm{kmol/m^3}$ 硫酸による逆抽出では、向流 2 段で98%のニッケル逆抽出率を得た(34). ミキサーセトラーによるニッケル抽出挙動は、抽出平衡および速度、ミキサー内の流動特性、各段間の物質収支等を考慮した化学工学的なモデルによっておおよその傾向が再現できた(35).

回収された硫酸ニッケル溶液を用いてめっき液を調製し, めっき速度を測定したところ,通常のめっき液と同等の値が 得られ,回収ニッケルを実際のめっき液として使用しても問 題がないこともわかった⁽³⁶⁾.

これらの検討に基づき、本プロセスを利用した処理装置を めっき工場に設置し、実機としての稼働を2007年に開始し た $^{(37)}$. ただし現在はニッケル価格の下落により操業を休止 しており、更なるコスト削減の検討を行っている.

(2) めっき液長寿命化技術

EHPNA等の酸性有機リン抽出試薬は、ストライクめっき液のpH(5.4)において、ニッケルはほとんど抽出せずに亜鉛を選択的に抽出することができる。ミキサセトラー実機(ミキサー部10 dm³)による検討の結果、EHPNAやビス(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸を用いてストライクめっき液中の亜鉛を除去し、その濃度を20g/m³程度に保つことにより、めっき速度の低下を防止し、めっき液寿命を延ばすことができることがわかった。この方式による長寿命化技術は、2004年2月にめっき工場に導入され、めっき液の寿命を従来の3~5倍に伸ばすことに成功し現在も稼働中である(38)。

6. 省エネ型銅電解採取プロセス

銅は比較的安価で高い導電性を持つことから、電線や家電、自動車等に大量に使用されている。一方で、銅の資源量はそれほど豊富でなく、鉱石の低品位化も進んでいることから、リサイクルの必要性が高い金属の一つである。銅の最大の用途である電線については、溶解して再利用あるいはカスケード利用するなどしてリサイクル率は高い状況にあるが、それ以外の家電や自動車等からのリサイクル率はあまり高くない。そこで、銅製錬各社において銅鉱石とともに銅含有廃棄物を処理する取り組みが行われており、一部では廃棄物専用の炉も稼働を始めている。しかし国内のそのような設備は限られており、スクラップの長距離輸送が必要であること、銅製錬炉においてはあくまで銅精鉱の処理が主となること、リサイクル専用炉もいくつかの課題を抱えていることを考慮すると、コンパクトで分散型の処理が可能な湿式法の開発にも一定の意義がある。

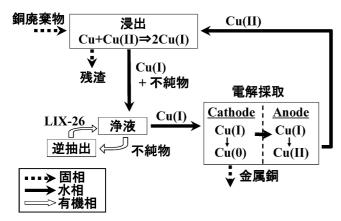


図7 省エネ型湿式銅リサイクルプロセスの概念図.

湿式法による銅リサイクルの研究は従来から行われていた が、電解時の消費エネルギーが大きくなる問題があった. そ こで著者らは、アンモニア溶液中の一価銅イオン(Cu(I))か らの電解採取を行うことにより, 大幅な省電力化が期待でき るプロセスを提案している.本プロセスでは図7に示すよう に、(1)二価銅イオン(Cu(II))を酸化剤として廃棄物中の金 属銅を酸化し、Cu(I)として浸出する浸出工程、(2)溶媒抽出 法等によって浸出液中の不純物を除去する浄液工程,(3)隔膜 付電解槽においてカソードで銅を還元析出させ、アノードで Cu(II)を再生する電解採取工程の3工程からなり、電解採 取工程で得られた Cu(II)は(1)の浸出工程で再利用する. 本 法の特長は電解採取工程での大幅な省電力化が見込める点に あり、従来の硫酸溶液中の二価銅イオン(Cu²⁺)からの電解 採取に比べて電力原単位を1/4以下にできる可能性があ る. これは、金属銅を Cu(I) からの還元析出で得るため、通 常の Cu²⁺ からの還元析出に比べて電気量が半分で済む上, 理論電解電圧が 0.2 V 程度と非常に低いためである. また, 弱アルカリ性の溶液を使うことで浸出工程において銅を選択 的に浸出できることから, 浄液工程におけるコストとエネル ギー消費の低減, さらには高純度の銅回収も期待できる.

これまでに、(1)アンモニア-アルカリ性溶液中の Cu(II) に よって金属銅を溶解しCu(I)が得られること⁽³⁹⁾, (2)カソー ドにおいて Cu(I)から金属銅への電解還元を高い電流効率で 行えること $^{(40)}$, $^{(3)}$ アノードにおいてCu(I)からCu(II)への 電解酸化も高い電流効率で可能なこと(41),(4)浸出液中の不 純物である亜鉛、鉛等を溶媒抽出法によって除去できるこ と(42),(5)実廃棄物からでも高純度の銅回収が可能であるこ と(43),(6)リン酸塩を使うことで回収される銅中の主要な不 純物であった鉛の浸出を抑制できること(44),等を明らかに してきた. 現在は、本プロセスのもうひとつの特長である溶 液の循環利用に関して連続運転を行った際の銅や不純物の挙 動解明を進める一方で,プロセス自体の環境影響や経済性の 評価も行いつつある. 最近 Wang ら(45)は既往の金属銅の溶 解方法をまとめているが、アンモニアアルカリ性の Cu(II) を利用する方法は本著者ら独自のものであることが示されて いる.

7. お わ り に

湿式法は、比較的コンパクトな設備により高精度な分離を省エネルギー的に行うことができ、これまでの一次資源を対象とした製錬分野のみならず、リサイクル分野においても、特にレアメタルの回収において重要な役割を担っていくものと考えられる。本稿では、いくつかのトピックについて、既往の研究を概観し、合わせて著者らの研究も紹介した。金属リサイクルの基盤技術としては、物理分離や乾式法も不可欠であり、最終的には、それぞれの特長を生かしたベストミックスプロセスの構築が必要である。その意味で著者らだけでできることは限られているが、産総研内部あるいは大学、企業とも連携しつつ、金属資源安定供給、循環型社会の構築に貢献していきたい。

なお、「白金族金属分離のための新規抽出剤開発」は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 産業技術研究助成、財団法人新井科学技術振興財団研究助成 および文部科学省科学研究費補助金若手 A(20686060)により行った。「廃希土類磁石からの希土類成分の分離」は、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構の支援を得て行った。「溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離・回収」は、環境省循環型社会形成推進科学研究費補助金により行った。「無電解ニッケルめっき工程の排出抑制」は、環境省、NEDO、財団法人内藤泰春科学技術振興財団からの支援を得て行った。「省エネルギー型銅電解採取プロセス」は、経済産業省、環境省、韓国地質資源研究院の支援を得て行った。また、これらの研究の一部は埼玉県産業技術研究センター、千葉工業大学、日本カニゼン株式会社、京都大学、大阪大学との共同研究等として行われた。ここに謝意を表する.

文 献

- 経済産業省:レアメタル確保戦略(2009), http://www.meti. go.jp/press/20090728004/20090728004.html.
- (2) 芝田隼次,奥田晃彦: Journal of MMIJ, **118**(2002), 1–8.
- (3) J. R. Kumar, J.-Y. Lee, J.-S. Kim and J.-S. Sohn: Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., **16**(2009), 13-22.
- (4) A. T. Yordanov and D. M. Roundhill: Coord. Chem. Rev., 170 (1998), 93–124.
- (5) M. Iwakuma, T. Ohshima and Y. Baba: Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 15 (2008), 21–35.
- (6) 山隈龍馬,大渡啓介,川喜田英孝:第29回溶媒抽出討論会要旨,B03(2010).
- (7) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku and T. Abe: Chem. Lett., **33**(2004), 1144–1145.
- (8) H. Narita, M. Tanaka and K. Morisaku: Miner. Eng., 21 (2008), 483–488.
- (9) E. Benguerel, G. Cote, A. Lautie, G. P. Demopoulos and D. Bauer: J. Chem. Tech. Biotechnol., 62(1995), 380–384.
- (10) K. J. Bell, A. N. Westra, R. J. Warr, J. Chartres, R. Ellis, C. C. Tong, A. J. Blake, P. A. Tasker and M. Schröder: Angew. Chem. Int. Ed., 47 (2008), 1745–1748.
- (11) H. Narita, K. Morisaku and M. Tanaka: Chem. Commun., (2008), 5921–5923.
- (12) 町田憲一:金属, 77(2007), 389-395.

166 最近の研究

- (13) 白山 栄, 岡部 徹:溶融塩および高温化学, **52** (2009), 71-82.
- (14) T. Uda: Mater. Trans., 43(2002), 55–62.
- (15) 白山 栄, 岡部 徹:資源·素材学会春季大会要旨, 69-70 (2008).
- (16) 竹田 修,中野清貴,佐藤 譲:溶融塩および高温化学,52 (2009),63-70.
- (17) J. P. Rabatho, W. Tongamp, Y. Takasaski and A. Shibayama: Proceedings of the 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technologies (EARTH2009), (2009), 440–443.
- (18) 西浜章平, 伊藤弘史, 吉塚和治:第27回希土類討論会要旨集, (2010), 200-201.
- (19) 小山和也,田中幹也:資源·素材学会秋季大会要旨,B3-8 (2009).
- (20) 田中幹也,佐藤祐美子,成田弘一,小山和也,B. Swain:化学工学会第41回秋季大会講演要旨集,Z124(2009).
- (21) 田中幹也, 佐藤祐美子, 森井奈保子, 成田弘一: 化学工学会 第42回秋季大会講演要旨集, D121(2010).
- (22) 大石哲雄,小西宏和,野平俊之,田中幹也,碓井建夫:化学工学論文集,36(2010),299-303.
- (23) 神戸徳蔵:無電解めっき(改訂版), 槇書店, (2000), 13-15.
- (24) A. Onishi and T. Matsunami: Proceedings of the 8th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2005), (2005), 275–279.
- (25) 平沢 泉:ケミカル・エンジニアリング,2004(10)(2004),763-768.
- (26) C. S. Brooks: Metal Finishing, (1987, March), 55-60.
- (27) M. Niinae, A. Ito and K. Kenchu: Journal of MMIJ, **114**(1998),
- (28) T. Sana, K. Shiomori and Y. Kawano: Sep. Purif. Technol., 44 (2005), 160–165.
- (29) M. Okada, S. Kimura, N. Murayama, J. Shibata and K. Otani: Resources Processing, 57 (2010), 109–113.
- (30) 田中幹也,成田弘一,齋木幸則:化学工学論文集,**36** (2010),199-206.
- (31) 田中幹也,小林幹男,関 努: Journal of MMIJ, **118** (2002), 751-755.
- (32) 田中幹也,成田弘一,佐藤祐美子: Journal of MMIJ, **120** (2004), 440-445.
- (33) H. Narita, M. Tanaka, Y. Sato, T. Yaita and Y. Okamoto: Solv. Extr. Ion Exch., **24** (2006), 693–702.
- (34) M. Tanaka, Y. Huang, T. Yahagi, M. K. Hossain, Y. Sato and H. Narita: Sep. Purif. Technol., **62**(2008), 97–102.
- (35) Y. Huang and M. Tanaka: J. Hazardous Mater., 164(2009),

- 1228-1235.
- (36) 田中幹也,成田弘一,齋木幸則,小嶋隆司:日本パーカライジング技報,**19**(2007),14-20.
- (37) M. Tanaka, Y. Saiki, R. Kojima, K. Hagisawa, H. Narita and Y. Huang: Proceedings of the Processing Materials for Properties (Edited by B. Mishra, A. Fuwa, P. Bhandhubanyong), TMS, Warrendale, Pennsylvania, (2009), 321–326.
- (38) M. Tanaka, Y. Saiki, K. Hagisawa and H. Narita: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, (2005), 1374–1379.
- (39) K. Koyama, M. Tanaka and J.-C. Lee: Mater. Trans., 47 (2006), 1788-1792.
- (40) K. Koyama, M. Tanaka, Y. Miyasaka and J.-C. Lee: Mater. Trans., 47 (2006), 2076–2080.
- (41) T. Oishi, M, Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka and J.-C. Lee: Electrochimica Acta, 53 (2008), 2585–2592.
- (42) M. S. Alam, M. Tanaka, K. Koyama, T. Oishi and J.-C. Lee: Hydrometallurgy, 87 (2007), 36–44.
- (43) T. Oishi, K. Koyama, M. S. Alam, M. Tanaka and J.-C. Lee: Hydrometallurgy, 89 (2007), 82–88.
- (44) T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka and J.-C. Lee: Hydrometallurgy, **90**(2008), 161–167.
- (45) Z. Wang, J. Che and C. Ye: Hydrometallurgy, 105 (2010), 69–74.



1981年 早稲田大学理工学部資源工学科卒業 1982年 通商産業省工業技術院公害資源研究所(現独 立行政法人産業技術総合研究所)入所

1998年 博士(工学) 早稲田大学

2000年1月 現職

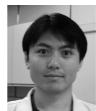
専門分野:溶媒抽出,湿式製錬

◎金属溶媒抽出の平衡論,製錬・リサイクル分野への応用に関する研究に従事.





小山和也



成田弘一



大石哲雄