

高効率・低環境負荷な 金属リサイクルに寄与する 液液抽出溶媒の要件

Requirements for extraction solvents
for metal recycling with high efficiency and low environmental impact

大島 達也
Tatsuya Oshima

宮崎大学 工学教育研究部 応用物質化学プログラム担当(教授)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Miyazaki (Professor)

KEYWORD ▶ 溶媒和抽出 貴金属 金属リサイクル

はじめに

01

金属精錬に関連して筆者がこの5,6年、大学の講義やオープンキャンパス・出前講義、学会での講演など様々な場面で聞いてきた質問がある。「都市鉱山からつくる!みんなのメダルプロジェクト」についての次の3択の質問(図1)をご覧ください。

Questionnaire:

「都市鉱山からつくる!
みんなのメダルプロジェクト」について

- ①オリンピックメダルのために
廃棄する携帯電話等を提供した
- ②オリンピックメダルを廃棄物から
作ることは知っていたが、
廃棄物を提供してはいない
- ③オリンピックメダルの
プロジェクトを知らなかった



図1 あなたはどれ?メダルプロジェクトについての質問

本稿をお読みいただいている読者の回答はどれだっただろうか?中高生から社会人、文系理系問わずこれまでの延べ数で恐らく千人近い方に質問してきたが、③の知らなかったという人が多くの会場で5~7割、①と回答したのは記憶する限りただ1人であった。興味深いことに、オリンピック開催後に聞いても、この認知度にはそれほど変化がない。東京から離れた宮崎を中心の調査とはいえ、多くの国民がメダル獲得に一喜一憂し、その中継でも紹介されたであろうメダルの原料についての認知率は驚くほど低かった。

小型家電リサイクル法と金

02

筆者の認識では、メダルプロジェクトは「小型家電リサイクル法」の普及推進を目的の1つとして実施された。携帯電話等の小型電気電子機器を構成するためには多種の貴金属・レアメタルが必要であり、こうした希少性の高い金属の再資源化を目的として同法は制定された。以降、小型家電の回収量は年々増加し、2018年には回収量が10万トンを超えた。こうした回収物に含まれる金属のうち、構成部材に多く含まれる鉄、銅、アルミニウムは回収量が多く、再資源化された金属のうち重量換算で98%がこの3金属である¹⁾。一方、希少金属は電子部品に含まれる含有量が非常に少ないうえ、天然鉱物と異なる複雑な元素組成からなる廃棄物からの相互分離のコストが非常に大きく、すべての金属の再資源化には至っていない。

その中で異彩を放つリサイクルの優良児が金である。同法に基づいて報告される金の再資源化量は年々増加しているとはいえ、2020年度で340 kg、重量換算では再資源化された金属の0.001%にも満たない。それにもかかわらず、2020年度に再資源化された金340 kgの資源価格は22.4億円で、全金属トップの31.8%であり、小型家電の金属リサイクルにおける採算性を成り立たせる最重要金属である(図2)。

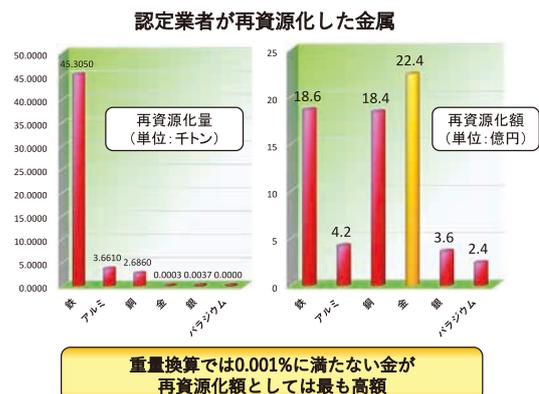


図2 小型家電リサイクル法に基づく金属再資源化実績(令和2年度)¹⁾

その金相場であるが、ロシアのウクライナ侵攻以降急激に価格が高騰している。2018年台は4,500円/g前後で推移していたのが、2024年1月には10,000円/gを超えた。金の生産国といえば古くは南アフリカ共和国だったが、近年の金の主要生産国は中国が1位、ついでロシア、オーストラリアで、これらの国では年間300トン以上生産されている。小型家電リサイクル法に基づく金のリサイクル量である340 kgは主要国の年間量に対して0.1%程度であるが、都市鉱山と呼ばれて日本に蓄積する金の量は主要国年間生産量の数十倍と試算されており²⁾、リサイクル率が向上すれば国内需要を満たして余りある資源となる可能性もある。

塩化金酸の溶媒抽出

03

ここから、筆者らが近年研究してきた金の湿式精錬に焦点を当てて紹介したい。湿式精錬ではイオン化傾向の小さい金を酸化してイオン化・浸出して精製する。その代表的方法は青化法と塩化法である。青化法は金をシアン化物イオンと酸素の存在下で一価イオン(Au(I))へと酸化して溶かし、その後の工程で精製し還元して回収される。本稿で焦点を当てるのは、塩化法で浸出された三価の金(Au(III))の精錬である。塩化金は王水によっても生成しうるが、工業的には塩素ガスを吹き込んだ塩酸によって生成されている(式1)。



塩素による酸化で生成した塩化金酸(HAuCl₄)は、その水溶液から水と混じりあわない含酸素有機溶媒によって液液抽出され、これが金の湿式精錬法に広く用いられる。この工程で最も広く用いられるのがジブチルカルビトール(ビス(2-ブトキシエチル)エーテル:DBC(図3))である。この溶媒の有用性が見出されて以降、1970年代にはカナダのInco社(現Vale)にて金の精錬法として採用された^{3, 4)}。Vale法では溶解度積の極めて小さい塩化銀が沈殿として初めに分離され、沸点の低いオスmium(Os)、ルテニウム(Ru)が蒸留にて除かれた後、塩化金酸は最初にDBCによって抽出される。DBC等の含酸素化合物による抽出はイオン溶媒和抽出と分類されてきた。その利点は多く、Au(III)が高選択的、迅速、高容量に抽出される。抽出プロセスの最初の段階でAu(III)が抽出されるのはその高選択性に基づく。多種の金属がまだ含まれる浸出液から、Au(III)は高選択的に抽出され、ほとんどの金属は水相に残る。例外的にAu(III)と同じく四塩化物錯体として存在する鉄(Fe(III))なども抽出されるが、Au(III)以外に抽出されるFe(III)などは塩酸濃度が低い水相と接触すると逆抽出され、この洗浄操作によりDBCの抽出相にはAu(III)のみが高濃度に残る。その抽出は迅速で、平衡到達には1時間を要しない。さらにDBCへの抽出容量は非常に高く50 g/Lを優に超えるAu(III)が抽出される。あまりに有機相への金属抽出量が大きいと比重が大きくなり水相との相の反転が起きうるため、実際には抽出量

を40 g/L程度まで抑えた条件で抽出が行われる⁵⁾。溶媒に抽出されたAu(III)はその後回収されなければならない。イオン交換反応で抽出された金属イオンは酸などによって逆抽出して水相に回収されることが多いが、Au(III)は還元されやすいため、シュウ酸による還元反応によって固体の金として回収されるのが一般的である(式2)⁶⁾。



式(2)で示されるようにこの還元は塩化水素を生成する反応であり、塩酸濃度が低いほど、また高温であるほど金が回収されやすい。

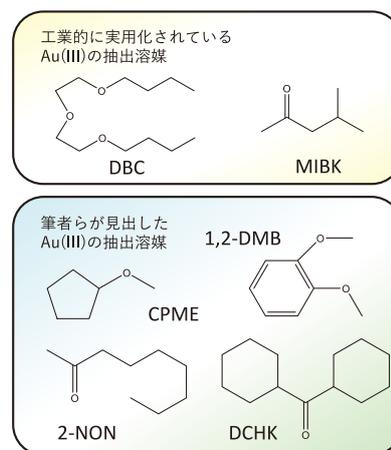


図3 工業用および新たに見出されたAu(III)抽出溶媒

DBCはエーテル酸素を3つ有したエーテル化合物であるが、ケトン類もまたAu(III)を抽出する。メチルイソブチルケトン(4-メチル-2-ペンタノン:MIBK(図3))は古くからAu(III)を抽出する溶媒として知られ、Matthey Rustenburg Refiners(MRR)社における金の精錬プロセスに採用されてきた⁷⁾。MIBKのAu(III)への抽出能力はDBCよりも高く、より低い塩酸濃度からAu(III)を抽出できる。一方で還元回収はより厳しい条件が求められる。溶媒和抽出でのAu(III)の精錬に工業的に用いられる溶媒として筆者が把握しているのはこの2つの溶媒のみである。

ここまでAu(III)の抽出能力についてのみ触れてきたが、工業的な精錬プロセスにおいて抽出溶媒には溶媒の物理物性にも要件がある。溶媒は抽出条件における飽和溶解度に基づいて水相へ溶出して減少するため、水溶解度が高いと連続操作が困難になるだけでなく水相の有機汚染を招く。また、安全性の観点から引火点が高いほど望ましい。比重が水相と離れているほど相分離には望ましく、粘性は低いほど操作性がよい。こうした観点から最もバランスに優れていると考えられるのがDBCであり、現在に至るまで最も有力な抽出溶媒である。

Au(III)の抽出溶媒を探索する

04

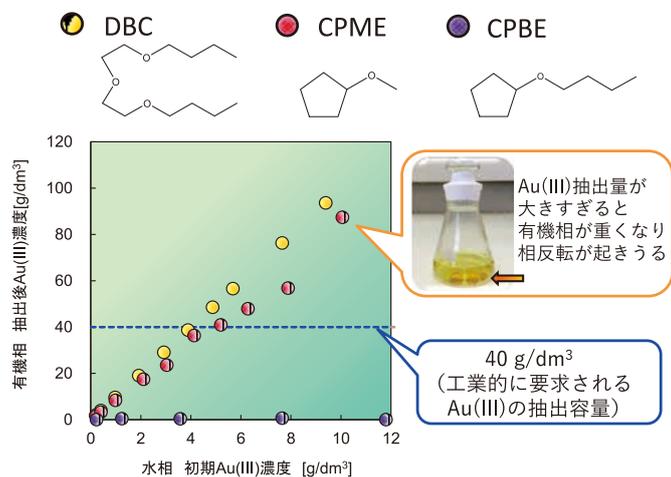
DBCは1970年代にAu(III)の抽出溶媒として採用されて以降、現在に至るまで50年近く金の精錬プロセスに用いられてきた。非常に優れた溶媒ではあるが、完全な溶媒とまでは言い難い。文献によるとDBCの水への溶解度は3 g/Lとされる。したがって、繰り返しのAu(III)精錬プロセスでは水相に溶出した分だけ目減りしていく。ところが、これに置き換わる溶媒開発の研究はそれほど進んでこなかった。錯生成能力に優れた配位子交換型の抽出剤は多様な物質が開発されているが、ここで想定する溶媒和抽出、すなわち無希釈で抽出操作に用いる抽出溶媒の開発研究は世界的に見ても非常に少ない。

筆者らはDBCに置き換わりうるAu(III)への抽出溶媒を2015年頃から開発してきた。基本的な指針として研究対象にしてきたのは中性で化学的に安定な含酸素有機溶媒である。実はアル

コールはAu(III)への極めて高い抽出能力を示す⁸⁾。しかしながら、アルコール類は塩酸濃度が高い条件では水相と著しく混ざり合い、溶媒の損失が大きい。エステルは酸加水分解が起こり、アルデヒドは化学的に不安定である。結果的に筆者らの主たる検討対象はエーテルおよびケトンである。

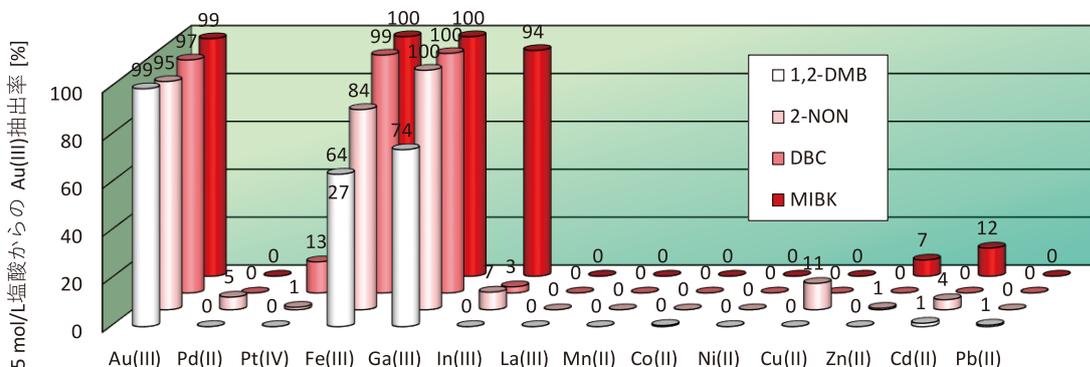
さまざまなエーテルによるAu(III)の抽出を検討している。契機となったのは、別の用途で希釈剤として検討していたシクロペンチルメチルエーテル(CPME)である。CPMEは日本ゼオン株式会社が1000トン規模の生産体制を備えており、ジエチルエーテルなどの汎用的なエーテルよりは水への溶解度が低くて(1.1 wt%) 沸点は高く(106 °C)、化学的に安定である。このCPMEでのAu(III)の抽出を検討したところ、抽出能力はDBCに劣るものの5 mol/L塩酸からのAu(III)の抽出率が97%と高い抽出能力を示した⁸⁾。抽出は速く、抽出容量も大きくて工業的な要件とされる40 g/dm³を大きく上回る抽出量を示す(図4、1:10の体積比で実施)。際限がないかのようにAu(III)を抽出するため、抽出相の比重が大きくなり水相と比重の反転が起こるほどである。Au(III)への抽出については申し分のない能力が確認された⁹⁾。しかしながら、CPMEの水への溶解度はDBCよりも高く、さらに引火点は-1 °Cと非常に低い。安全性と連続使用の観点からは既存の溶媒の方が優れている。であれば、炭素鎖を伸ばせば水溶性の低下と引火点の上昇が期待される。そこでシクロペンチルブチルエーテル(CPBE)を合成して抽出試験を行ったところ、Au(III)はほとんど抽出されなかった(図4)。これまでの経験から脂肪族モノエーテルでAu(III)を抽出できる溶媒は数少ない。

芳香族エーテルはフェノール類とハロゲン化アルキルとの反応で様々な誘導体を容易に合成できることから研究対象としやすい。当初、さまざまな芳香族モノエーテルがAu(III)を抽出しうることが示唆されたが、実際にはこれらの物質では抽出されなかった。その後の検討で芳香環のオルト位に2つのエーテル酸素を有した1,2-ジエーテルがAu(III)の抽出能力が高いことが確認された¹⁰⁾。中でも最も抽出能力が高かったのは1,2-ジメトキシベンゼン(1,2-DMB)で、その抽出能力はDBCに匹敵する。



- ・ DBC, CPMEは工業要件となるAu(III)抽出量を満たす
- ・ CPMEより側鎖の炭素鎖が長いCPBEはAu(III)を抽出しない

図4 脂肪族エーテルによるAu(III)抽出のAu(III)濃度依存性



- ・ エーテル・ケトンを用いた溶媒和抽出の金属選択性はおおむね類似する
- ・ これらの溶媒におけるAu(III)抽出率は95%を超える
- ・ Fe(III), Ga(III), In(III)も抽出されるが低濃度塩酸で剥離できる

図5 各種溶媒を用いた5 mol/L塩酸における金属抽出率

Au(III)の抽出に好適な
溶媒の構造推定

05

ケトン類は全般的に高いAu(III)抽出能力を示す。一連の脂肪族モノケトンによる抽出率の序列はケトンの炭素鎖数の序列と一致し、炭素鎖が短いほど抽出能力が高かった¹¹⁾。中でも好適と考えられる2-ノナン(2-NON、図1)に着目しており、その抽出特性はDBCに競合しうると考えられる。図5に工業的に用いられるDBCおよびMIBK、さらに新たに見いだされた1,2-DMBおよび2-NONを用いた5 mol/L塩酸における各金属の抽出率を示す。これらのエーテルおよびケトンはいずれもPd(II)およびPt(IV)から選択的にAu(III)を抽出する。また、大半のベースメタルは抽出されず、Au(III)との分離が容易である。例外的に抽出されるのはFe(III)およびGa(III)で、いずれの溶媒でも5 mol/L塩酸において高い抽出率を示す。前述のとおりこれらの金属は1価のモノアニオンである四塩化物錯体(FeCl₄⁻, GaCl₄⁻)として存在する高濃度塩酸においてのみ抽出されるため、低濃度の塩酸による洗浄操作で逆抽出され、抽出相に残るAu(III)と分離することができる。2-NONに抽出されたAu(III)はシュウ酸によって還元され、定量的に回収できることを確認している。したがって、2-NONはAu(III)の抽出分離に求められる要件を概ね満たした有力な候補化合物の1つである。

さらに、各種の芳香族ケトンについても抽出特性を比較している¹²⁾。アセトフェンをはじめとした様々な芳香族ケトンがAu(III)を抽出し、脂肪族ケトンと同様、側鎖炭素数が少ないものほど抽出能力が高い。金属選択性や抽出容量もDBCや2-NONに競合する。ただし、側鎖炭素数が短い芳香族ケトンは密度が1 g/cm³前後で水の密度と類似し、抽出操作性のうえでは不利である。

様々なエーテル・ケトンによるAu(III)の抽出試験において共通に見出された傾向は、類縁化合物の中では炭素数が短い、すなわち高極性の溶媒ほどAu(III)の抽出能力が高いということである。ところが、高極性溶媒は水相に溶解するため連続操作性に劣る。すなわち、工業的に有用なAu(III)抽出溶媒には相反する物性が要求され、その制約条件下で望ましい溶媒を見出すことが求められる(図6)。



図6 Au(III)抽出溶媒の抽出能力と工業要件は相反する

溶媒の極性、すなわち親水性/疎水性バランスが抽出溶媒の要件に関わることから、図7にDBCおよび各種のケトンによるAu(III)の抽出率(0.1 mol/L塩酸)と溶媒のlogP値(オクタノール/水 分配係数)との関係を示す。前項でも示されたように、logP値が小さい、すなわち高極性の溶媒ほどAu(III)の抽出率が大きいことがわかる。一方で水相への溶解を低減するためにはlogP値は高くあるべきであり、好適な抽出溶媒は図7において右上の座標となる特性を有するべきである。しかしながら、logP値は溶媒の抽出能力を決定づける唯一の因子ではないため、類似するlogP値のエーテルとケトンでも抽出率には大きな差が生ずることが多い。

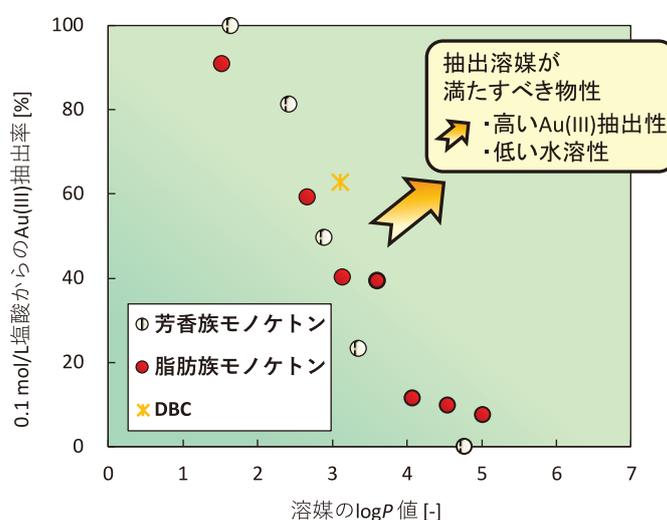


図7 望ましいAu(III)抽出溶媒の物性

そこで筆者らはAu(III)の抽出能力の指標値としてハンセン溶解度パラメータ(HSPs)を導入することを試みた。HSPsは極性項(δ_p)、水素結合項(δ_H)、分散力項(δ_D)の3項からなる溶解度パラメータで、目的物質への良溶媒予測に有効な指標となる。筆者らは溶媒のHSPsと抽出能力の相関を調べるため、各溶媒の5 mol/L塩酸からのAu(III)抽出率80%を閾値として抽出への適否を分類した¹³⁾。ここで、水に混和するような高極性の溶媒は液液抽出に利用できないため不適な溶媒として追加して分類を行った結果、大半の溶媒についてAu(III)抽出への適否を適切に分類できることが示され、抽出に適した溶媒のHSPsの範囲を絞り込めることを見出した(図8)。実際にHSPsから抽出に適すると分類されたジシクロヘキシルケトン(DCHK)がAu(III)の抽出に適する溶媒であることを確認している。同様に塩酸系でのGa(III)抽出に適した溶媒のHSPsの範囲も規定できるほか¹⁴⁾、塩酸系でのAs(III)およびSe(IV)の抽出についても同様の絞り込みが可能であり^{15, 16)}、HSPsを用いた抽出能力の予測の精度はどの金属に対しても90%を超えている。

ただし、HSPsによる溶媒の抽出能力の分類に、一部の溶媒は

適合しない。Au(III)の場合、1,2-DMBIは優れた抽出溶媒であるはずにも関わらず、そのHSPsは抽出に適さないと分類される値を取っている。HSPsには抽出に関与すると予想される極性官能基の立体配置が加味されないため、1,2-DMBIの剛直な芳香環を介して近接する2つのエーテル酸素が抽出に及ぼす影響を反映できていないと考えられる。

工業的に用いられる溶媒および筆者らが見出した溶媒の物性を表1にまとめる。2-NONはDBCより水溶解度が低く、未測定であるがDCHKの水溶解度も低いと予想される。MIBKおよびCPMEは比較的安価で汎用的な溶媒であるが、水への溶解度がDBCより高く、さらに引火点が低いため安全に利用するために配慮が求められる。1,2-DMBIは比較的良好な物性であるが、水溶解度がDBCより高く、また密度が水に近い分相の操作性に劣る。総合的に2-NONは抽出操作に適した物性を備える。2-NONの水溶解度はDBCより小さく、低粘性で水に対する密度差も大きい。引火点も第3石油類に相当する70 °C以上で比較的安全に使用できる。2-NONは抽出能力と物性の両面から実用的に有力な候補化合物の1つであると考えられる。2-NONはGa(III)の抽出分離にも有用であり、CIGS太陽電池の廃棄パネルを想定した浸出液に相当するモデル液から選択的にGa(III)を抽出し、逆抽出により濃縮できることを報告している¹⁴⁾。

機械学習で Au(III)の抽出溶媒を探索する

06

前項に示したように各溶媒のAu(III)抽出能力はHSPsのみで説明することは難しい。そこで、機械学習を導入し、溶媒の構造から得られる因子と抽出能力との関係性を統計的に処理してその相関性を見出すこととした。溶媒の分子構造を規定するとオープンソースライブラリであるRDKitより200種以上の物性情報(分子記述子)を得ることができる。それらの記述子と各溶媒によるAu(III)の抽出率との関係性について、データをトレーニングデータ(モデル構築用)とテストデータ(精度評価用)とに分割して各種のモデルで機械学習を行う。記述子の中には抽出能力と無関係なものも多いためそれらを排除し、さらに過学習を避けるために記述子を選抜してモデルを再構築していく。既にテストデータの相関係数が $R^2 = 0.9$ を超える比較的精度の高いモデルを構築できている、その成果について近く論文投稿予定である。現在はさらに予測精度を高めるためのデータ収集と新たな機械学習モデルの構築を進めている(図9)。

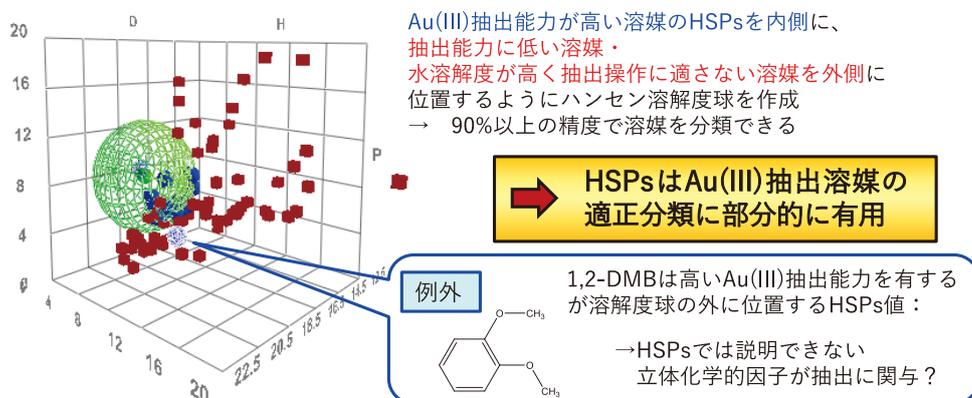


図8 ハンセン溶解度パラメータを用いた抽出能力の予測

表1 各種溶媒の物性値(青字 抽出操作に好適、赤字 抽出操作に不適)

solvent	DBC	MIBK	CPME	1,2-DMBI	2-NON	DCHK
モル質量 [g/mol]	218.3	100.2	100.2	138.2	142.2	194.3
水溶解度 [g/dm ³]	3	19.1	11.0	6.7	0.5	-
密度 [g/cm ³]	0.88	0.80	0.86	1.08	0.82	0.95
粘度 [mPa·s]	2.4	0.61	0.55	3.3	1.26	7.9
沸点 [°C]	256	116	106	206	195	316
引火点 [°C]	118	17	-1	87	76	>110

- 未測定

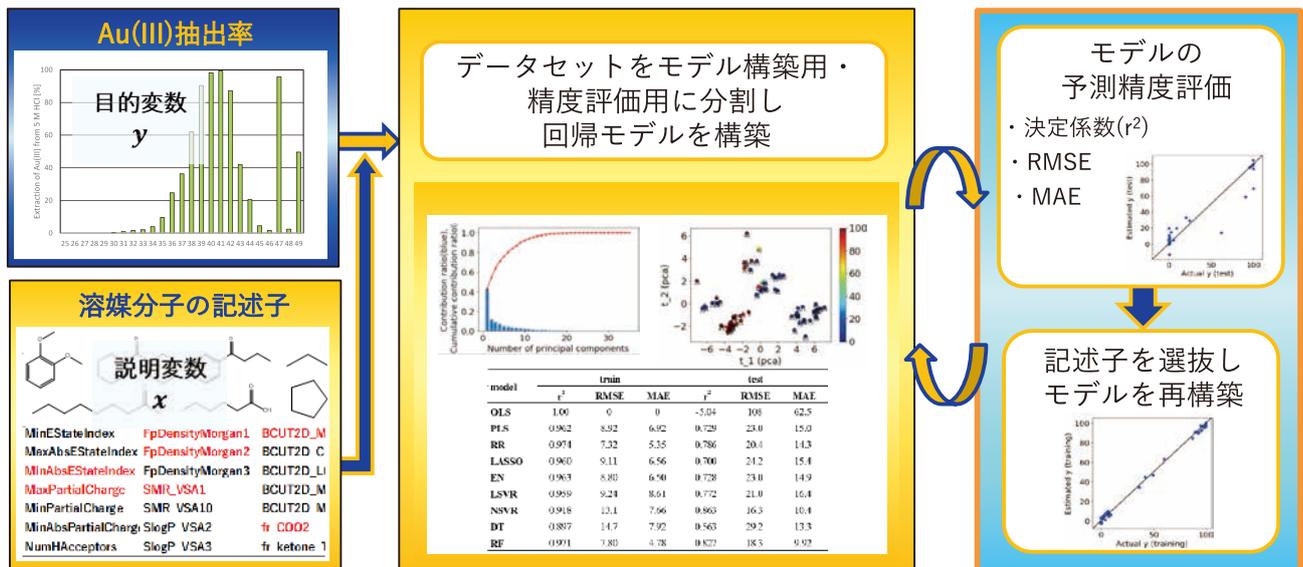


図9 任意の溶媒におけるAu(III)抽出能力を予測するための機械学習モデル構築

おわりに

07

都市鉱山の再資源化が注目され始めてから久しいが、その資源化を推進するには採算性が最重要であり、金はこの観点から戦略的に最も重要な金属である。金の精錬プロセスにおいて塩酸系での溶媒和抽出は高効率で有力な分離法の1つであるが、その抽出溶媒は50年来同じ溶媒が使われてきた。現在用いられるDBCは抽出溶媒として優れるが、本稿で示してきたように同等のAu(III)抽出能力を有した溶媒は複数存在し、物性も加味するとDBCに置き換えて実用化することも考えうる。筆者らは今後、見出した溶媒を用いた抽出プロセスの事業化を目指したい。

溶媒和抽出と呼ばれるこれらの抽出系は学術的にも発展の余地があると考えている。20世紀前半から知られるこれらの抽出系の研究は過去50年ほぼ進歩していない。抽出分離の分野ではキレート配位子を用いた錯体設計や大環状化合物など、分子設計に魅力のある配位型の抽出剤が注目され、金属と溶媒との相互作用が不明確な溶媒和型の抽出系は見落とされてきた印象を受ける。Bornの式をはじめとする普遍的な理論に加えて¹⁷⁾、近年発展した計算化学、機器分析技術や本稿でも示したケモインフォマティクスを活用することで、Au(III)の溶媒和抽出の本質により迫ることができると期待している。

参考文献

1. 環境省 令和2年度における小型家電リサイクル法に基づくリサイクルの実施状況等について：認定事業者による再資源化実績 https://www.env.go.jp/press/press_00452.html
2. 原田幸明. 都市鉱山リサイクルの課題と展望 都市鉱山の概要. 化学工学. 2018, 82, 410-413.
3. D. F. C. Morris and M. A. Khan. Application of solvent extraction to the refining of precious metals-III: Purification of gold. *Talanta*. 1968, 15, 11, 1301-1305.
4. J. E. Barnes and J. D. Edwards. Solvent extraction at Inco's

Acton precious metals refinery. *Chem. Ind.* 1982, 5, 151-155.

5. J. O. Marsden and C. I. House. *The chemistry of gold extraction*, 2nd edition. Society for Mining Metallurgy & exploration. 2006.
6. 浅野聡, 黒川晴正, 今村正樹. ジブチルカルビトールによる金クロ錯体の選択的抽出および選択的還元. *J. MMIJ*. 2007, 123, 8, 399-405.
7. J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas and G. R. Choppin. *Solvent extraction principles and practice*, revised and expanded, 2nd edition. CRC Press, 2004.
8. T. Oshima, N. Ohkubo, I. Fujiwara, T. Horiuchi, T. Koyama, K. Ohe and Y. Baba. Extraction of gold(III) using cyclopentyl methyl ether in hydrochloric acid media. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2017, 24, 2, 89-96.
9. T. Oshima, T. Koyama and N. Otsuki. A comparative study on the extraction of Au(III) using cyclopentyl methyl ether, dibutyl carbitol, and methyl isobutyl ketone in acidic chloride media. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2021, 39, 5-6, 477-490.
10. T. Oshima, K. Matsuzaki, A. Inada and K. Ohe. Extraction of Au(III) using aromatic ethers via ion solvation from acidic chloride media: structural factors that influence extraction. *Sep. Purif. Technol.* 2021, 258, 118008.
11. T. Oshima and K. Miyake. Au(III) extraction using ketone compounds with physical properties superior to current commercial extractants. *AIChE J.* 2021, 67, 7, e17214
12. T. Oshima, K. Miyake, M. Hashizume and A. Inada. Extraction of Au(III) using aromatic ketones in acidic chloride media. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2023, 30, 2, 129-136.
13. T. Oshima, Y. Iwakiri and A. Inada. Development of solvents for Au(III) extraction in hydrochloric acid media based on ion solvation with reference to the Hansen solubility parameters: Success of dicyclohexylketone. *Hydrometallurgy*. 2023, 220, 106106.
14. M. Hashizume, T. Oshima and A. Inada. Separation of gallium(III) using 2-nonanone based on ion solvation in acidic chloride media. *Sep. Purif. Technol.* 2024, 335, 126156.
15. N. Matsuo, K. Ohe, T. Oshima and K. Yoshizuka. Relationship between extraction of arsenic via ion solvation and Hansen solubility parameters of extractants. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2023, 41, 7, 940-957.
16. T. Oshima, M. Hashizume, N. Matsuo, Y. Kawaguchi, K. Ohe and A. Inada. A comparative study of extraction of selenium(IV) using various organic solvents in hydrochloric acid media. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2024, 31, *in press*.
17. 木野敏泰. 液-液抽出分離(II). *分析化学*. 1970, 19, 11, 1572-1581.