

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05401

研究課題名(和文)アコPGMの溶媒抽出とPGM資源循環基本プロセスの構築

研究課題名(英文) Solvent extraction of aqua PGM and construction of basic process for PGM recycling

研究代表者

新苗 正和 (Niinae, Masakazu)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：50228128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：1級から4級アンモニウム塩までの4種類の抽出剤を使用して、塩酸水溶液及びスズ(II)添加塩酸水溶液からのロジウム及びルテニウムの抽出性及び分離性を検討した。検討の結果、ベンゼンで希釈したTOAまたはTOMACを用いることで、スズ添加塩酸水溶液からロジウムを優先的に抽出することで、ルテニウムと分離できることが分かった。また、塩基性亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出することでスズを水酸化物として、ルテニウムを亜硝酸錯イオンとして固液分離できた。さらに、EHAを抽出剤とすることでスズ(II)を添加しなくてもルテニウムを容易に抽出でき、また、硫酸ナトリウム水溶液で容易に逆抽出できることも分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ロジウム及びルテニウムの需要の増大、また、地域偏在性、資源ナショナリズムの高揚、地域紛争などによる安定供給に不安がある中、本研究では溶媒抽出法によるロジウムとルテニウムの分離回収に成功しており、持続可能な白金族金属の資源循環を実現するための基盤となる研究であり、学術的にも社会的にも意義の高い研究である。

研究成果の概要(英文)：The extraction and separation of rhodium and ruthenium from hydrochloric acid solutions and hydrochloric acid solutions added tin(II) with four types of extractants ranging from primary to quaternary ammonium salt was investigated. As the result of this study, it was found that rhodium can be separated from ruthenium by preferential extraction of rhodium from hydrochloric acid solutions added tin(II) with benzene-diluted tri-n-octylamine (TOA) or trioctylmethylammonium chloride (TOMAC). It was also found that solid-liquid separation of tin as hydroxides and ruthenium as nitrite complex ions can be achieved by stripping with basic sodium nitrite solutions. And also, it was found that ruthenium can be easily extracted without adding tin (II) with 2-ethylhexylamine (EHA), and ruthenium can be easily stripped from organic phase with aqueous sodium sulfate solutions.

研究分野：循環環境工学

キーワード：資源循環 溶媒抽出 白金族金属 ロジウム ルテニウム 第一スズ 塩化物水溶液

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

- (1) NO_x 規制強化等によるアコ PGM である Rh 等の需要増大
- (2) PGM の地域偏在性、資源ナショナリズムの高揚、副産物として回収等による供給不安
- (3) PGM 含有廃棄物の一括処理プロセスの構築に対する強い要求

研究開発当初には、上記(1)(2)及び(3)に示した課題に対する社会的及び学術的解決が強く望まれていた。

2. 研究の目的

- (1) 第一スズ(Sn(II))添加による塩化物水溶液からのロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)の抽出性の改善及び分離回収基本プロセスの構築
- (2) 持続可能な PGM の資源循環システムの推進
上記(1)および(2)を課題解決のための目的とした。

3. 研究の方法

- (1) Sn(II)系塩化物水溶液中の Rh 及び Ru の錯形成反応の基礎検討
- (2) Sn(II)系塩化物水溶液からの Rh 及び Ru の溶媒抽出に関する検討
- (3) アコ PGM の斬新的な高純度分離回収基本プロセスの構築及び PGM 資源循環システムの新規提案
上記(1)(2)および(3)の流れに従って研究を実施した。

4. 研究成果

(1) 抽出剤として、希釈した陰イオン交換型抽出剤の 2-エチルヘキシルシリアミン(EHA、一級アミン)、ジオクチルアミン(DOA、二級アミン)、トリ-n-オクチルアミン(TOA、三級アミン)及びトリオクチルメチルアンモニウムクロリド(TOMAC、四級アンモニウム塩)を使用し、PGM(白金族金属)であるロジウム及びルテニウムの抽出と塩酸濃度の関係について検討を実施した。その結果、ロジウム及びルテニウムの抽出性は、EHA が最も高いことが分かった。特に、ルテニウムに対しては、塩酸濃度 3M 以上で 100%近い抽出率が得られた(図 1 参照、希釈剤:ベンゼン)。しかし、鉍酸等を使用してもほとんど逆抽出できないことが分かった。また、塩酸水溶液にスズ(II)を添加することですべての抽出剤でロジウム及びルテニウムの抽出性が改善できること、特に、ロジウムに対してはモル比で 1 ないし 3 以上のスズ(II)を添加することで高い抽出性が得られた(図 2 参照、希釈剤:ベンゼン)。一方、ルテニウムはスズ(II)をモル比で 20 程度添加しないと高い抽出性が得られないことが分かった。さらに、ロジウムはスズ(II)を含むクロロ錯体を比較的短時間で形成するが、ルテニウムはスズ(II)を含むクロロ錯体を形成するのに非常に長時間を要することが分かった。また、不飽和炭化水素であるケロシンと芳香族炭化水素であるベンゼンの 2 種類の希釈剤を使用して、スズ(II)添加系と非添加系でロジウム及びルテニウムの抽出性を比較検討した結果、ロジウムの抽出に対しては顕著な差異は見られなかったが、ルテニウムの抽出に対しては、ケロシンの方が高い抽出性を示すことが分かった。また、ベンゼンで希釈した TOA または TOMAC を使用すれば、スズ(II)をロジウムまたはルテニウムに対してモル比 5 程度を添加することで、ロジウムをルテニウムと分離して抽出できる可能性が示唆された。

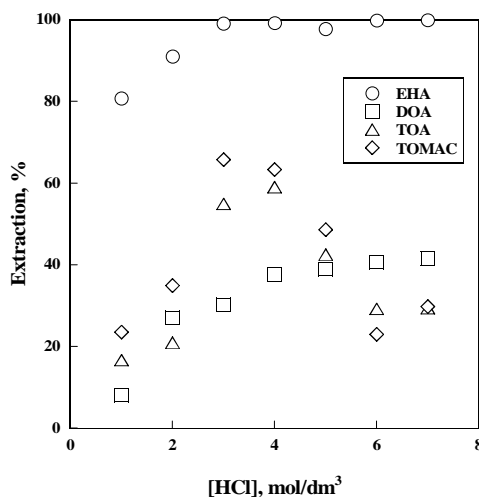


図 1 アミン抽出剤によるルテニウムの抽出率と塩酸濃度の関係
抽出剤濃度: 5.0 vol%

(2) 抽出剤として、希釈した EHA 及び OA、また、DOA 及びジブチルアミン(DBA)を使用し、PGM であるルテニウム及びロジウムの抽出と塩酸濃度及びスズ(II)添加の関係について検討を実施した。その結果、いずれの抽出剤に対してもスズ(II)を添加することでルテニウム及びロジウムの高い抽出性が得られることが分かった。二級アミンの場合、スズ(II)を添加しないとルテニウムの高い抽出性は得られなかったが、一級アミンである EHA 及び OA の場合、スズ(II)

を添加しなくても塩酸水溶液からルテニウムを効率的に抽出できることが分かった。しかし、鉱酸等を使用しても逆抽出性が良くないことが分かった。さらに、還元剤や各種塩を含む逆抽出水溶液で逆抽出を検討した結果、硫酸ナトリウム水溶液を用いて EHA で抽出したルテニウムを有機相から容易に逆抽出できることが分かった(図3参照、希釈剤：ベンゼン)。しかし、同じ分子量を持つ一級アミンである OA で抽出したルテニウムに対して硫酸ナトリウム水溶液で逆抽出した結果、EHA で抽出したルテニウムほどの高い逆抽出性は得られなかった。これは、アルキル基の分子構造の違いが原因と考えられる。さらに、金、白金及びパラジウムの塩酸水溶液からの溶媒抽出分離についても検討し、メチルイソブチルケトン (MIBK) やジブチルカービトール (DBC) で金を白金及びパラジウムと、さらに酸性抽出剤である有機リン化合物の APT 6500 (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid) と中性抽出剤である TBP (リン酸トリ-n-ブチル) の混合抽出剤を使用することで白金を選択的にパラジウムと分離して回収できることが分かった。

(3)抽出剤として EHA を使用し、PGM(白金族金属)であるルテニウム及びロジウムの抽出に与える硝酸濃度及び硝酸イオン濃度の影響について検討を実施した。その結果、いずれの抽出剤に対してもスズ(II)添加系及び無添加系のいずれの場合でも硝酸濃度の増加とともにルテニウム及びロジウムの抽出率が顕著に減少した。一方、硝酸イオン濃度はルテニウム及びロジウムの抽出にそれほど影響がなく、硝酸系水溶液からのルテニウム及びロジウムの抽出には、酸濃度が強く影響することが分かった。また、ルテニウムの場合、塩酸水溶液中では溶存酸素により三価のルテニウムが四価のルテニウムに酸化されるが、スズ(II)を添加した場合はスズ(II)により四価のルテニウムの一部が三価に還元されることで抽出不活性な化学種となり、ルテニウムの抽出性が低下することが分かった。さらに、金、白金及びパラジウムの抽出に与える硝酸濃度及び硝酸イオン濃度の影響についても検討を実施した結果、中性抽出剤である MIBK や DBC を使用した金の抽出では、硝酸濃度も硝酸イオン濃度もほとんど影響せず高い抽出性を示したが、白金とパラジウムの分離に有効な酸性抽出剤である有機リン化合物の APT 6500 と中性抽出剤である TBP の混合抽出剤による白金の抽出では、硝酸濃度だけでなく硝酸イオン濃度も白金の抽出性を大きく低下させることが分かった。

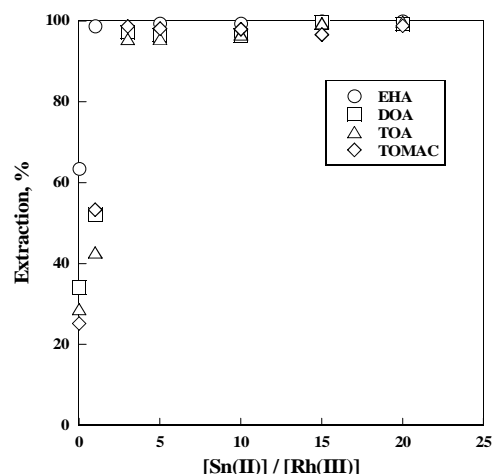


図2 アミン抽出剤によるロジウムの抽出率とスズ(II)とロジウム(III)のモル比の関係
抽出剤濃度: 5.0 vol%

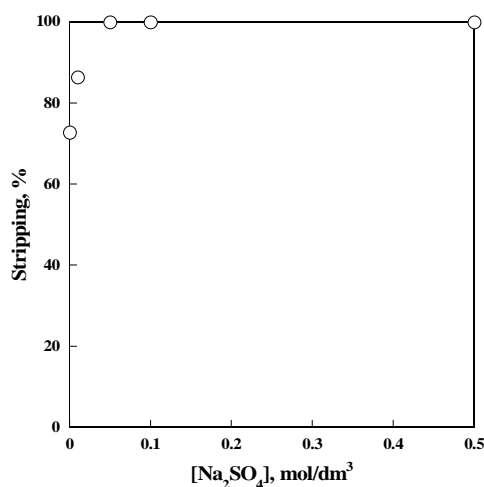


図3 EHA で抽出したルテニウムの逆抽出率と硫酸ナトリウム濃度の関係
抽出剤濃度: 5.0 vol%

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 藤井 健太, 長野 航大, 鈴木 祐麻, 新苗 正和	4. 巻 68
2. 論文標題 ベンゼンで希釈したTOAおよびTOMACによるスズ(II)添加塩化物水溶液からのロジウムおよびルテニウムの溶媒抽出	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 環境資源工学	6. 最初と最後の頁 57 ~ 63
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4144/rpsj.68.57	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 藤井 健太, 長野 航大, 鈴木 祐麻, 新苗 正和	4. 巻 68
2. 論文標題 1級および2級アミンによるスズ(II)添加塩化物水溶液からのロジウムおよびルテニウムの溶媒抽出特性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 環境資源工学	6. 最初と最後の頁 105 ~ 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新苗正和
2. 発表標題 溶媒抽出における晶析逆抽出について
3. 学会等名 2022年度資源・素材学会春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂元辰伎, 平井崇太, 横田晴海, 新苗正和
2. 発表標題 APT 6500 / TBP混合抽出剤による塩酸水溶液からのPt(IV)及びPd(II)の溶媒抽出分離
3. 学会等名 資源・素材2022 (福岡) (2022年度資源・素材学会秋季大会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武政尚太、下前裕也、諸井克哉、新苗正和
2. 発表標題 1級及び2級アミンによる塩酸水溶液からのルテニウムの溶媒抽出特性
3. 学会等名 資源・素材2022（福岡）（2022年度資源・素材学会秋季大会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新苗正和
2. 発表標題 レアメタルの溶媒抽出と晶析逆抽出について
3. 学会等名 連合年会2021（第35回日本イオン交換研究発表会・第40回溶媒抽出討論会）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤井健太、松岡良昌、鈴木祐麻、新苗正和
2. 発表標題 アミン系抽出剤によるスズ(II)添加塩化物水溶液からのロジウムの溶媒抽出特性
3. 学会等名 資源・素材学会関西支部第17回若手研究者・学生のための研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------