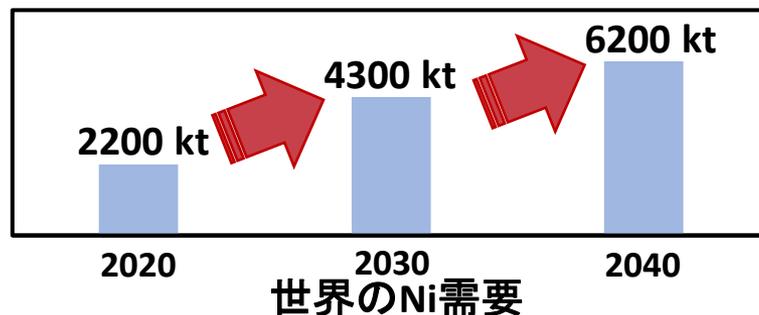


ニッケル (Ni) → 触媒として有機化学反応プロセスに用いられる
+ 二次電池の重要な原料でもあり、将来的に需要は増加



⇒ 有機溶媒中の使用済み触媒Niについても回収し、再資源化することが望まれる

→ 溶解度積の極めて小さいNi硫化物に着目

↔ 硫化処理では硫化水素 (H_2S) ガス生成の抑制が必要

本研究の目的

触媒反応後の有機溶媒中Ni回収:水系では見られない溶解度変化等が予想されるが知見は不十分

→ 水系及び有機溶媒系 (今回はメタノール) において、Ni沈殿と H_2S ガス生成の速度論的考察

⇒ 酸性の有機溶媒系で適用可能な安全なNi硫化回収プロセスを構築



結果・考察

□ 実験方法

40 mmol/LのNi溶液に一度にNa₂S溶液を添加し、Ni・S濃度の経時変化を観察 (Ni : S = 1 : 1 (モル濃度))

実験結果へのフィッティング (速度定数の決定) で使用した速度式

硫化物イオンのガス化速度

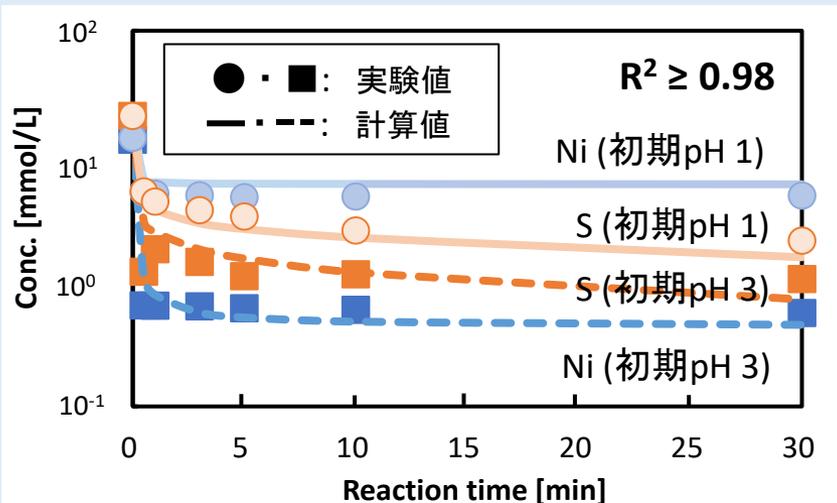
$$\frac{d[H_2S(g) \uparrow]}{dt} = k_1[S^{2-}]a_{H^+}$$

硫化Niの生成速度

$$\frac{d[NiS]}{dt} = k_2[Ni^{2+}][S^{2-}]$$

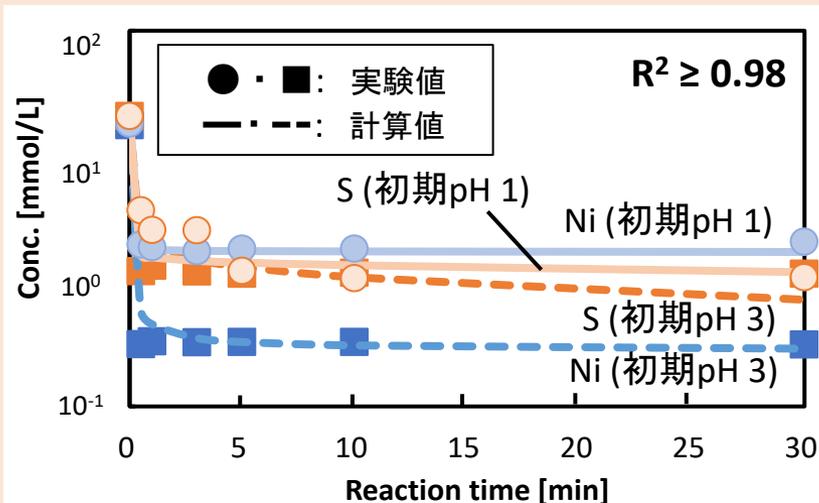
k_1, k_2 : 反応速度定数 [L/mol·min]
 $[Ni^{2+}], [S^{2-}]$: Ni²⁺, S²⁻ 濃度 [mol/L]
 a_{H^+} : 水素イオン活量 [mol/L]

水系



$k_1: 10^{15.8}$ [L/mol·min] $k_2: 10^{12.4}$ [L/mol·min]

MeOH系



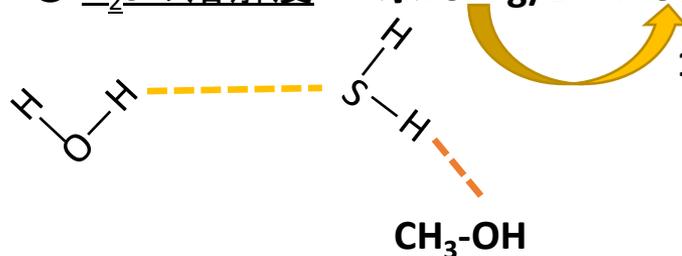
$k_1: 10^{15.5}$ [L/mol·min] $k_2: 10^{13.3}$ [L/mol·min]

➡ MeOH系では、Sがガス化しにくい一方で、Niの硫化が進みやすい機構が存在する

□ 水系、MeOH系で速度定数に差が生じた要因

➤ MeOH系でのSのガス化抑制機構

○ H₂Sの溶解度・・・水: 3.4 g/L MeOH: 34 g/L (298 K)



10倍

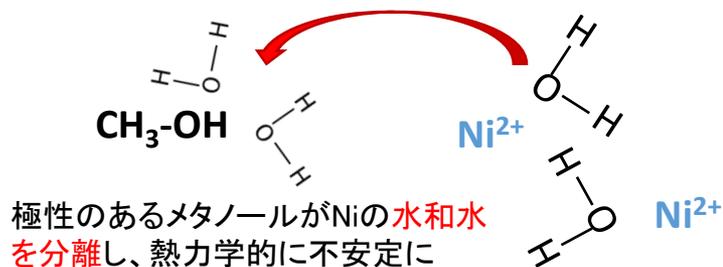
静電的相互作用

水分子とH₂S分子間 (OH···S) < MeOH分子とH₂S分子間 (SH···O)

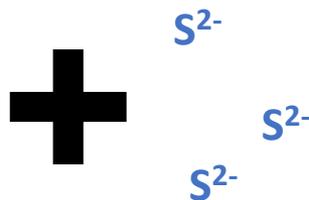
(Bhattacharjee et al., 2013)

⇒ MeOH存在下の方が安定でH₂Sガスの離脱を抑制した可能性

➤ MeOH系でのNiの硫化促進機構



極性のあるメタノールがNiの水和水を分離し、熱力学的に不安定に



Niの沈殿形成
が促進

NiS

MeOH存在下で金属イオンの沈殿化が加速
(Yoshino et al., 1979; Tomson et al., 2006)

◆ 結言

- ✓ Niの濃度低下・・・初期pH: 1 < 3 → 初期pHが大きい方がガスになるSが少なくNiの硫化が進む
- ✓ MeOH分子とH₂S及び水分子間作用により、水系に比べMeOH系の方がH₂Sのガス化は抑制される一方でNi硫化は進みやすい