

アミン系抽出剤による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

新苗 正和

「環境資源工学」第70巻 第1号（通巻第243号）別刷

2023年6月

アミン系抽出剤による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

新苗 正和*

山口大学大学院創成科学研究科循環環境工学分野

Solvent Extraction of Rhodium and Ruthenium from Chloride Solutions
with Amine Extractants

Masakazu NIINAE*

Department of Sustainable Environmental Engineering, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation,
Yamaguchi University

1. 緒 言

使用済自動車排ガス用三元触媒を含め PGMs 含有廃棄物等を湿式で処理する場合は、酸化剤を含む塩化物水溶液で浸出する場合が多い。PGMs の湿式処理において、Pt(IV) や Pd(II) に対しては溶媒抽出法が適用され、比較的容易な操作により短時間で処理することが可能である。しかし、Rh(III) および Ru(III) は、塩化物水溶液中では $\text{RhCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n^{(3-n)-}$ および $\text{RuCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n^{(3-n)-}$ ($n=0-6$) 型の多くのクロロ錯体を生成する^{1,2}。これらの錯体の中で各々 RhCl_6^{3-} および RuCl_6^{3-} のみがアコ化しておらず、それ以外の錯体はすべてアコ化している。したがって、 RhCl_6^{3-} および RuCl_6^{3-} のみが比較的抽出活性な化学種と考えられる。しかし、イオン対としての抽出し易さの順序は、 $\text{MCl}_4^- > \text{MCl}_4^{2-} \approx \text{MCl}_6^{2-} > \text{MCl}_6^{3-}$ (M は PGMs を示す。) であることから²、Rh および Ru の抽出性は低い^{3,4}。廃棄物等からの PGMs 含有浸出液は塩化物水溶液であることが多いことから、Rh および Ru の塩化物水溶液からの溶媒抽出法による分離回収は、リサイクルプロセスの効率化の面から重要な課題である。筆者らは、Sn(II) を添加した塩化物水溶液からの Rh (以後においては Rh(III) と Sn(II) の酸化還元反応等によって価数変化が考えられる場合は、価数を明記しないで単に Rh および Sn と表記する。) および Ru (以後においては Rh の場合と同様に、価数変化が考えられる場合は、価数を明記せずに、単に Ru と表記する。) の 1 級アミンから 4

級アンモニウム塩までのアミン系抽出剤による溶媒抽出について検討し、Sn(II) の添加が Rh および Ru の溶媒抽出に有効であることを示してきた⁵⁻⁹。本講演では、これまでの検討で得られた知見について報告する。

2. 塩酸水溶液からの Rh(III) および Ru(III) の抽出

Fig. 1 および Fig. 2 に、ベンゼンで希釈した 5 vol% の 1 級アミンの EHA (2-Ethylhexylamine), 2 級アミンの

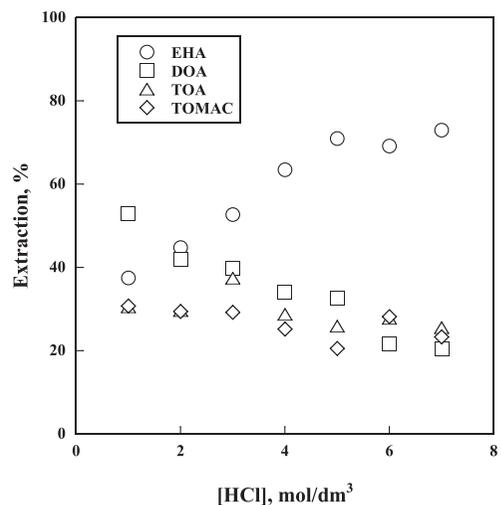


Fig. 1 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Rh(III) with 5 vol% EHA, DOA, TOA and TOMAC in benzene. [Rh(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³

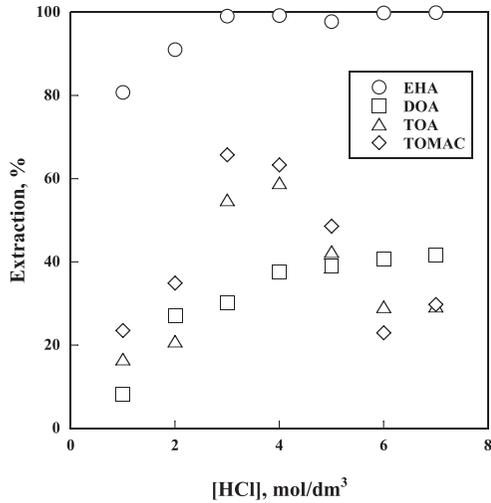


Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Ru(III) with 5 vol% EHA, DOA, TOA and TOMAC in benzene.
[Ru(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³

DOA (Di(2-ethylhexyl)amine [Dioctylamine]), 3級アミンの TOA (Tri-n-octylamine) および 4級アンモニウム塩の TOMAC (Tri-octyl methyl ammonium chloride) による Rh(III) および Ru(III) の抽出率と塩酸濃度の関係を示す。Rh(III) の場合, EHA では塩酸濃度の増加と共に Rh(III) の抽出率が増加する傾向が見られるが, それ以外の抽出剤では塩酸濃度の増加と共に逆に Rh(III) の抽出率が減少する傾向が見られる。DOA および TOA を用いた場合は, 塩化物濃度の増加と共に RhCl_6^{3-} と Cl^- の競合抽出反応で Cl^- の抽出反応が優勢となり, Rh(III) の抽出率が減少し, 一方, TOMAC の場合は, 塩化物濃度の増加と共に塩化物塩である TOMAC 中の Cl^- の解離反応が起こり難くなるため, RhCl_6^{3-} とのイオン交換反応が進行しないことが, Rh(III) の抽出率が減少した原因と考えられる^{7,10}。一方, Ru(III) の場合, EHA で Ru(III) の高い抽出率が得られた。抽出性に与えるこれらの影響は複雑であり一概には言えないが, 1級アミンである EHA の塩基性の強さおよび立体障害の小ささが, EHA が他の抽出剤より高い Rh(III) および Ru(III) の抽出性を示した一因とも考えられる。

3. Rh および Ru の抽出に与える Sn(II) 添加の影響

Rh(III) を含む塩化物水溶液に Sn(II) を添加することにより, Rh と SnCl_3^- のアコ化していない錯体が生成することが報告されており, 分析化学分野で研究されてきた¹¹⁻¹⁵。Sn(II) を添加した場合, Rh(III) と Sn(II) (SnCl_3^-)

が反応して生成する錯体は $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}^{3-}$ ($n=1-5$) や $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5^{4-}$ など多くの化学種が存在する¹²。Rh と Sn(II) の錯体化学種は Sn(II) と Rh(III) のモル比 ($[\text{Sn(II)}] / [\text{Rh(III)}]$) で決まる。Sn(II) と Rh(III) のモル比が 6 未満では Rh(III) の $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}^{3-}$ ($n=1-5$) が生成し, Sn(II) と Rh(III) のモル比が 6 以上では Sn(II) により還元された Rh(I) の $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5^{4-}$ が主として生成する^{3,12}。したがって, Sn(II) と Rh(III) のモル比が 6 未満では, アミン系抽出剤は, Rh(III) の $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}^{3-}$ ($n=1-5$) を, また, Sn(II) と Rh(III) のモル比が 6 以上では $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5^{4-}$ を抽出すると考えられる。一方, Ru と Sn(II) の錯形成反応に関する報告は少ない¹⁶。Ru(III) が Sn(II) により還元されず, Rh(III) と同様の錯形成反応が起こると仮定すれば, $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}^{3-}$ ($n=1-5$) のような化学種を抽出すると考えられる。また, Sn(II) により還元された Ru(II) と Sn(II) (SnCl_3^-) との $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ の生成が報告されている¹⁶。その場合, $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2^{2-}$ のような化学種を抽出することが考えられる。Fig. 3 および Fig. 4 に, ベンゼンで希釈した 5 vol% のアミン系抽出剤による所定の Sn(II) と Ru(III) のモル比になるように調整し, 24 時間静置後に 4.0 mol/dm^3 の塩酸水溶液からの Rh および Ru を抽出した時の抽出率と Sn(II) と Rh(III) および Sn(II) と Ru(III) のモル比の関係を示す。Rh の場合, EHA は Sn(II) と Rh(III) のモル比が 1 以上で 100% 近い Rh の抽出率を示した。一方, EHA 以外は, Sn(II) と Rh(III) のモル比が 3 以上で Rh の高い抽出率が得られた。Rh の抽出に Sn(II) の添加が非常に有効であることが分かる。一方, Ru の場合, EHA は Sn(II) の添加に関係なく高い

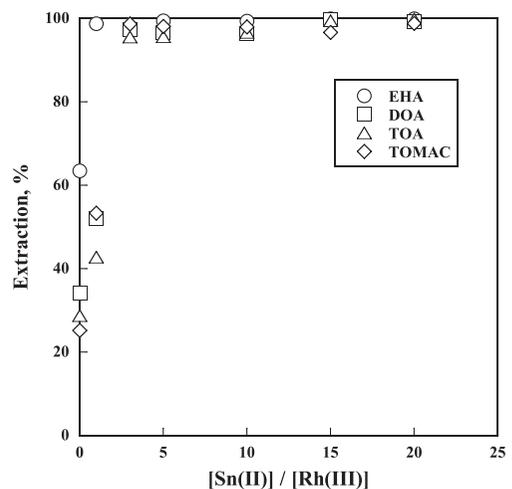


Fig. 3 Effect of molar ratio of [Sn(II)] to [Rh(III)] on extraction of Rh and Sn with 5 vol% EHA, DOA, TOA and TOMAC in benzene.
[Rh(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm^3

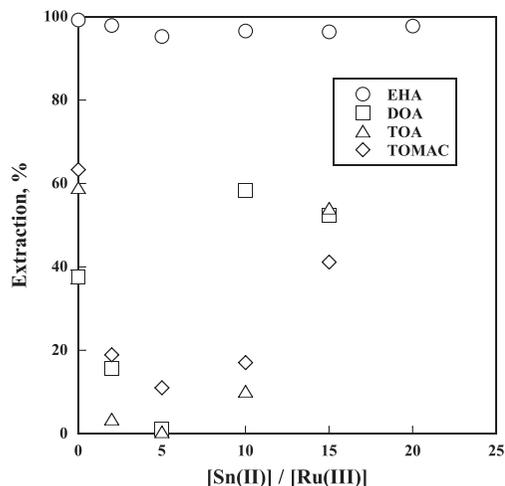


Fig. 4 Effect of molar ratio of [Sn(II)] to [Ru(III)] on extraction of Ru and Sn with 5 vol% EHA, DOA, TOA and TOMAC in benzene.
[Ru(III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm³

抽出率を示し、EHA 以外は Sn(II) と Ru(III) のモル比の増加と共に抽出率は高くなる傾向を示す。しかし、Sn(II) と Ru(III) のモル比が 20 でも抽出率は 80% 程度である。抽出活性な Ru と Sn(II) の錯体化学種の生成には長時間を要することが考えられる。そこで、静置時間を 720 時間とした場合、EHA は静置時間に関係なく高い抽出率を示すが、EHA 以外の抽出剤では、720 時間静置することで全体的に Ru の抽出率が増加する傾向を示した⁷⁻⁹。

4. 亜硝酸ナトリウム水溶液による Rh および Ru の逆抽出

Rh(III) は、亜硝酸イオンと安定な錯体 $Rh(NO_2)_6^{3-}$ を形成することが知られており¹⁷、塩基性条件下で亜硝酸ナ

リウム水溶液を逆抽出に利用することで、Rh を錯体として逆抽出水に溶存した状態で逆抽出でき、一方、Sn(II) および Sn(IV) を水酸化物として晶析することで両者の分離回収が可能と考えられる。ただし、強アルカリ条件下で逆抽出すると、Sn は亜スズ酸やスズ酸イオンになるため、固液分離による Rh と Sn の分離に支障が生じる。そのため、強アルカリ条件下での逆抽出は避ける必要がある。そこで、ベンゼンで希釈した TOA および TOMAC を用いて、Sn(II) と Rh(III) のモル比を 5、塩酸濃度が 4.0 mol/dm³ の水溶液から Rh および Sn を抽出して調製した有機相に対して、水酸化ナトリウム濃度を調整した 4.0 mol/dm³ の亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出した結果を例として Table 1 に示す。例えば、TOA の場合で、逆抽出水として水酸化ナトリウム濃度が 1.0×10^{-2} mol/dm³ の亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出した場合、85% と高い Rh の逆抽出率が得られた。また、この条件で逆抽出された Sn は、水酸化物として沈殿した。一方、TOMAC の場合、Rh は、例えば、水酸化ナトリウム濃度が 5.0×10^{-2} mol/dm³ の亜硝酸ナトリウム水溶液で 90% 以上の高い逆抽出率が得られた。Rh の逆抽出率は、TOMAC の方が高い傾向が見られたが、若干 TOA の方が TOMAC より Ru の水相への分配性は良好な傾向を示した。また、この条件で逆抽出された Sn は、水酸化物として沈殿した。次に、Rh と同様に、ベンゼンで希釈した TOA および TOMAC を用いて、亜硝酸ナトリウム水溶液による Ru の逆抽出について検討した。Sn(II) と Ru(III) のモル比 20、塩酸濃度 4.0 mol/dm³ の水溶液から TOA および TOMAC により Ru および Sn を抽出して調製した有機相に対して、水酸化ナトリウム濃度を調整した 4.0 mol/dm³ の亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出した結果を例として Table 2 に示す。TOA の場合、水酸化ナトリウム濃度が 1.0×10^{-3} mol/dm³ および 5.0×10^{-2} mol/dm³ の亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出した場合、Ru の逆抽出率は 90%

Table 1 Stripping of Rh and Sn from TOA and TOMAC in benzene with sodium nitrite solution

NaOH (mol/dm ³)	TOA Stripping (%)		TOMAC Stripping (%)	
	(Aqueous) (Solid)		(Aqueous) (Solid)	
	Rh	Sn	Rh	Sn
1.0×10^{-3}	87.3	76.2	96.5	83.9
	(49.8) (37.5)	(0) (76.2)	(63.7) (32.8)	(0) (83.9)
1.0×10^{-2}	85.0	82.2	98.7	83.8
	(68.0) (17.0)	(0) (82.2)	(52.3) (46.4)	(0) (83.8)
NaNO ₂ (4.0 mol/dm ³)	76.0	82.6	95.0	85.2
	(63.1) (12.9)	(9.1) (73.5)	(61.8) (33.2)	(0) (85.2)
1.0×10^{-1}	78.0	75.8	78.3	80.8
	(64.7) (13.3)	(0.8) (75.0)	(61.9) (16.4)	(62.2) (18.6)
1.5×10^{-1}	79.7	75.4	56.0	81.6
	(63.8) (15.9)	(0) (75.4)	(49.3) (6.7)	(78.3) (3.3)

Table 2 Stripping of Ru and Sn from TOA and TOMAC in benzene with sodium nitrite solution

	NaOH (mol/dm ³)	TOA Stripping (%) (Aqueous) (Solid)		TOMAC Stripping (%) (Aqueous) (Solid)	
		Ru	Sn	Ru	Sn
NaNO ₂ (4.0 mol/dm ³)	1.0 × 10 ⁻³	98.5 (1.1) (97.4)	99.3 (0) (99.3)	93.3 (0.3) (93.0)	87.4 (0) (87.4)
	5.0 × 10 ⁻²	91.1 (0.6) (90.5)	95.7 (0) (95.7)	93.4 (0.7) (92.7)	89.1 (0) (89.1)
	1.0 × 10 ⁻¹	86.4 (1.0) (85.4)	94.5 (0) (94.5)	94.5 (0) (94.5)	90.1 (0) (90.1)
	1.5 × 10 ⁻¹	82.7 (0.9) (81.8)	92.7 (0) (92.7)	93.6 (0.9) (92.7)	87.6 (0) (87.6)

以上の高い値を示した。また、TOMACの場合、水酸化ナトリウム濃度が1.0 × 10⁻³ mol/dm³から0.15 mol/dm³の亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出した場合、Ruの逆抽出率は90%以上の高い値が得られた。ただし、これらの条件で逆抽出されたRuおよびSnは、水酸化物として沈殿した。Ruは、亜硝酸イオンと錯体を形成し、有機相から水相に逆抽出された後に、水相中で加水分解により水酸化物を生成したものと考えられる。また、希釈剤をベンゼンではなくケロシンを使用した場合、TOAおよびTOMAC共にRhの水相への分配性はベンゼンの場合より高く、Snとの固液分離性が高い結果が得られている⁵。一方、Ruの逆抽出性は、ベンゼンで希釈する方がケロシンで希釈するよりも良好であった⁸。希釈剤の選択も重要な因子である。また、EHAおよびDOAの場合、両抽出剤共にTOAおよびTOMACと比較して、RhおよびRuの逆抽出性は低くなる傾向を示した^{8,9}。また、EHAはSn(II)を添加しなくてもRu(III)の高い抽出率が得られたことから、Sn(II)無添加でEHAにより抽出したRu(III)に対して硝酸および亜硝酸ナトリウム水溶液による逆抽出を検討した結果、Sn(II)を添加して抽出した場合と比較して、Ru(III)の逆抽出性が顕著に低下した。その原因として、Sn(II)を添加しない場合、塩酸水溶液中の溶存酸素によりRu(III)がRu(IV)に酸化されている可能性も考えられる⁹。

5. 結 言

塩化物水溶液中で抽出不活性な化学種を多く形成するため、溶媒抽出が困難なRh(III)およびRu(III)のアミン系抽出剤による抽出について検討した。その結果、Sn(II)を添加することでRhおよびRuの抽出性は大きく向上する。また、Sn(II)を添加した塩化物水溶液から抽出したRhおよびRuを亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出

できることが分かった。また、1級アミンであるEHAは、Sn(II)を添加しなくても高い抽出性を示した。また、希釈剤の選択も重要である。

References

1. E. Benguerel, G.P. Demopolous, G.B. Harris: *Hydrometallurgy*, **40**, pp. 135–152 (1996)
2. M.J. Clare, P. Charlesworth, D.J. Bryson: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29**, pp. 210–224 (1979)
3. E. Benguerel and G.P. Demopolous: *ISEC'93 (York)*, pp. 376–383 (1993)
4. G.L. Yan and J. Alstad: *Hydrometallurgy'94 (Cambridge)*, pp. 701–706 (1994)
5. A. Ishikawa, T. Tanishige, T. Suzuki, M. Niinae: *Journal of MMIJ*, **134**, pp. 131–136 (2018)
6. A. Ishikawa, T. Tanishige, T. Suzuki, M. Niinae: *Resources Processing*, **66**, pp. 9–14 (2019)
7. T. Tanishige, K. Nagano, T. Suzuki, M. Niinae: *Resources Processing*, **66**, pp. 133–138 (2019)
8. K. Fujii, K. Nagano, T. Suzuki, M. Niinae: *Resources Processing*, **68**, pp. 57–63 (2021)
9. K. Fujii, K. Nagano, T. Suzuki, M. Niinae: *Resources Processing*, **68**, pp. 105–110 (2022)
10. M. Niinae, M. Yamamoto, M. Sano, Y. Nakahiro, T. Wakamatsu: *Journal of MMIJ*, **111**, pp. 880–884 (1995)
11. M.A. Khattaket and R.J. Magee: *Anal. Chim. Acta*, **45**, pp. 297–304 (1969)
12. H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda, Y. Saito: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, pp. 639–644 (1981)
13. S. Iwasaki, T. Nagai, K. Mizumachi, T. Ishimori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, pp. 386–390 (1984)
14. T. Yamakawa, S. Shinoda, Y. Saito, H. Moriyama, P.S. Pregosin: *Magnet. Res. Chem.*, **23**, pp. 202–206 (1985)
15. I. Hall and K.R. Koch: *Polyhedron*, **10**, pp. 1721–1722 (1991)
16. M. Balcerzak and S. Kus: *Analytical Sciences*, **10**, pp. 65–69 (1994)
17. R.A. Grant: *Proc. IPMI (Allenton, PA)*, pp. 7–39 (1990)