

貴金属抽出剤開発と分離メカニズム解析

成田 弘一

「環境資源工学」第70巻 第1号（通巻第243号）別刷

2023年6月

貴金属抽出剤開発と分離メカニズム解析

成田 弘一*

産業技術総合研究所

Development of Extractants for Precious Metals and Analysis
of their Separation Mechanism

Hirokazu NARITA*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

貴金属の湿式製錬プロセスにおいて、溶媒抽出法は現在でも主要な分離精製法として広範囲に用いられている¹⁾。溶媒抽出(本稿では「液-液抽出」に限る)法とは、水溶液(水相)と疎水性有機溶液(有機相)等の互いに混ざり合わない二相間における物質の分配を利用した分離技術であり、通常、有機相は特定の金属に対して高い親和性を有する有機化合物(抽出剤)をそのまま若しくは有機溶媒(希釈剤)にて薄めたものが使用される。よって、いかに優れた抽出剤を用いるかが、溶媒抽出法による金属の分離精製の成功の鍵となる。

新規抽出剤/抽出プロセスの開発・改良の近道として、詳細な抽出分離機構の把握が挙げられる。そのためには、対象となる金属イオンや候補となる抽出剤の固有の性質(ハード性/ソフト性等)を理解することに加え、金属イオンの二相間分配特性(抽出分配比等)、水相中での金属イオンの状態、有機相中での抽出剤-金属錯体の状態、界面での反応等に関する情報が有用である。抽出機構解明に関して、以前は、金属抽出分配比のpH、対イオン/抽出剤濃度依存性等を調べることで抽出反応を推定する方法(いわゆるスロープアナリシス)が中心であったが、2000年前後から、大型放射光による分光学的手法や計算科学的手法を用いた研究がこの分野でも増加し、抽出機構もより詳細に示されるようになった。

上記の様に溶媒抽出系は多種多様な反応を含む複雑な系で、その分離機構の把握が難しいこともあり、工業的利用が可能な新規抽出剤の開発例は少なく、現在、実プ

ロセス等で使用されている抽出剤の多くは半世紀以上前に登場したものである。貴金属は水溶液への溶解性が低く、その溶解には王水等の強酸が使用されるが、工業用プロセスでは塩素ガス/塩酸溶液にて溶解されることが多い。比較的高濃度の塩化物イオンを含む水溶液中で、銀以外のすべての貴金属が塩化物錯体の陰イオンとして存在することから、これら陰イオンの抽出分離挙動の把握がより優れた抽出系開発には求められる。また、貴金属の工業的分離精製プロセスとして、国内ではVale (Acton) プロセス (Fig. 1)²⁾をベースにアレンジしたものが広く取り入れられている。このプロセスは、溶媒抽出法を中心としたフローになっており、シンプルであるが、抽出速度、抽出剤の安定性、金属選択性等、改善が望まれるポイントは多い。

本稿では、基礎研究から実用化に至ったパラジウム抽出剤チオジグリコールアミド (Thiodiglycolamide, TDGA: Fig. 2A) 及び、代表的な抽出不活性金属イオンであるロジウム(III)に対する新規抽出剤アミド含有アミン化合物 (Amide-containing Tertiary Amine, ACTA: Fig. 2B) による分離機構研究について紹介する。

2. 新規抽出剤開発及び抽出分離機構解明

2.1 パラジウム抽出系

パラジウムに対する抽出剤として、国内では di-*n*-hexyl sulfide (DHS) が広く使用されている。HSAB 則により Pd(II) はソフトなイオンに分類されることから、ソフトドナーであるスルフィド基と親和性が高く、ゆえに DHS 系では Pd(II) に対し高い抽出率を示す。しかしながら、Pd(II) の抽出速度が小さいことから、その抽出操作に時間を要し、また、長時間使用すると Pd(II) に対

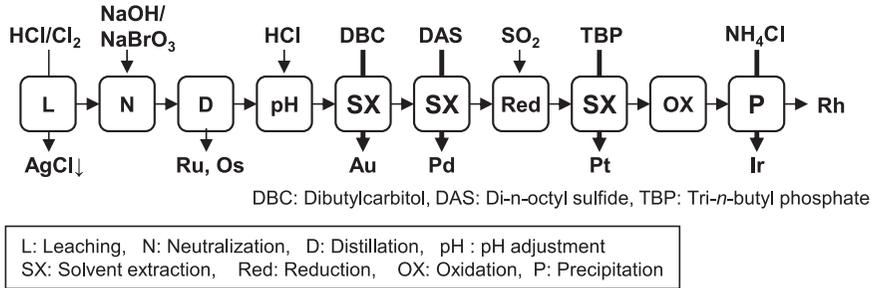


Fig. 1 Separation scheme for precious metals at Vale Acton refinery.

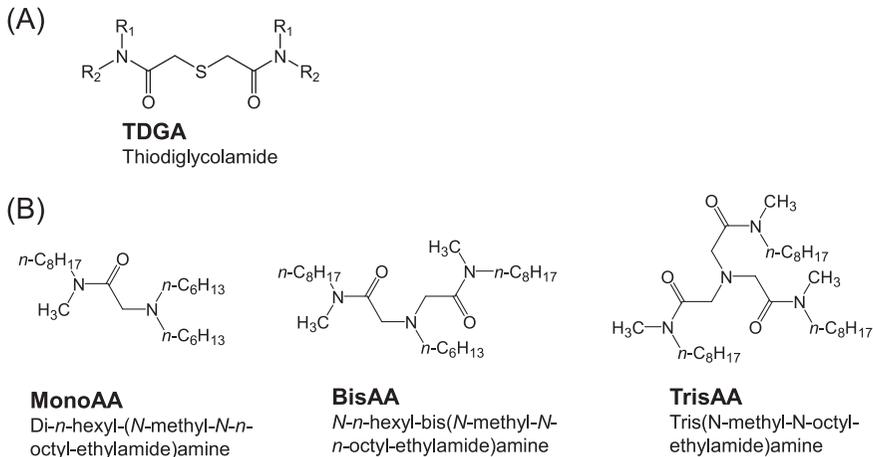
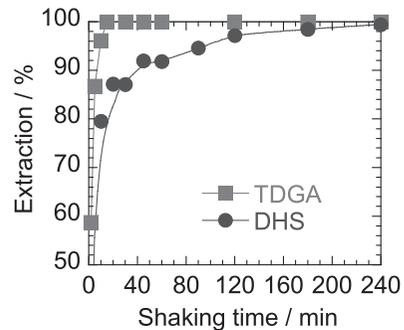


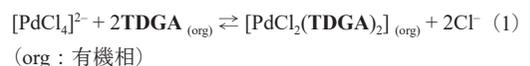
Fig. 2 Structures of TDGA and ACTA.

する抽出能力が低下するといった問題がある。したがって、新規パラジウム抽出剤には、迅速な Pd(II) 抽出能力と優れた耐久性が求められる。著者らは抽出剤開発にあたり下記の点を考慮した：Pd(II) 選択分離のため配位型の抽出タイプ（抽出剤が直接金属イオンに結合）とする；酸に対する安定性が高い；抽出速度向上のために親水基と疎水基をバランス良く持つ；合成が容易。その結果、Pd(II) と親和性の高いスルフィド基に *N,N*-二置換アミド基を 2 個導入した 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^{3,4}。TDGA は合成も容易であり、*N*-置換基に長鎖のアルキル等を導入することで多種類の有機溶剤にも可溶である。Fig. 3 に Pd(II) 抽出速度を TDGA と DHS とで比較したものを示す。TDGA は DHS よりも迅速に Pd(II) を抽出し、且つ白金との相互分離も可能である。TDGA は DHS に比べ界面活性が高く、このことが Pd(II) の高抽出速度に関係していると推測される。また構造解析により、抽出反応は DHS と同様の配位型抽出 (Eq. 1) であり、アミド基の酸素原子は Pd(II) に直接配位せず、硫黄原子のみ結合していることが分かった⁵。



Org. ph.: 0.1 M *N,N,N',N'*-tetra-*n*-octyl-TDGA, DHS in *n*-dodecane-2-ethylhexanol.
Aq. ph.: 0.1 g/L Pd(II) in 3 M HCl. O/A = 1.

Fig. 3 Dependence of Pd(II) extraction on the shaking time. Reproduced with permission from Ref. 4.



また、強酸と長時間接触後の抽出剤を用いた際の Pd(II)

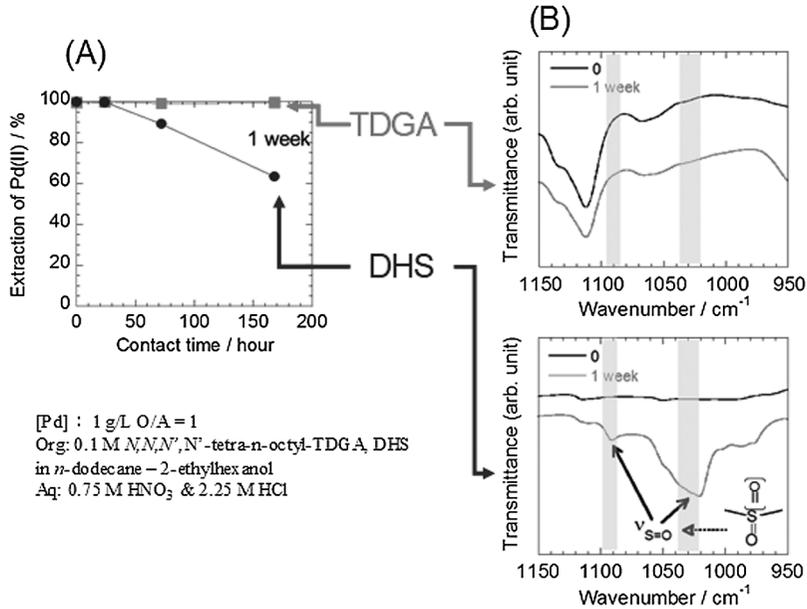


Fig. 4 Deterioration of the extractants by contact with strong acid. (A) Pd(II) extraction (%), (B) FT-IR spectra. Reproduced with permission from Ref. 4.

抽出率の減少を調べると、DHSでは接触時間の増加に伴い著しく減少するのに対し、TDGAでは比較的变化が少なかった (Fig. 4A)。強酸接触後抽出剤のFT-IR測定より、DHSではスルフィドのスルホキソド/スルホンへの酸化が確認されたが、TDGAにおいてはそれらに関するピークは見られず、TDGAが高耐酸化性であることが明らかとなった (Fig. 4B)。その後の応用研究を経て、現在TDGAは試薬会社から入手可能であり⁶、実プラントにおける使用実績もある。

2.2 ロジウム抽出系

Valeプロセス (Fig. 1) のみならず多くの貴金属分離精製プロセスにおいて、ロジウムは他の全ての貴金属を分離した後に回収されている²。その理由として以下2つの貴金属イオンの性質が考えられる¹: (1) 配位子交換速度の大きさの序列は Ag(I) >> Pd(II) > Au(III) > Pt(II) > Ru(III) >> Rh(III) > Ir(III) > Os(III) >> Ir(IV), Pt(IV) であり、Rh(III)以降は配位子交換不活性である; (2) 貴金属塩化物錯体の陰イオン交換反応におけるイオン対錯体の生成し易さは、 $[MCl_4]^- >> [MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-} >> [MCl_6]^{3-} > [MCl_{n-x}(H_2O)_x]^m$ の順であり、高い電荷密度の化学種ほどその周辺により大きな水和殻を持ち、イオン対錯体の形成が困難である。ゆえに、配位子交換反応、イオン対生成 (陰イオン交換) 反応とも起こりにくいRh(III)は抽出され難いことが理解できる。

上記を踏まえ、著者らはRh(III)に対する新規抽出剤の開発のために、イオン対型抽出の高度化を目指した。

白金族金属の陰イオン錯体 (配位子交換が比較的早い $[PdCl_4]^{2-}$ 等は除く) の抽出には、プロトン化し易いアミン系化合物等の塩基性抽出剤が用いられることが多い。しかし代表的な疎水性第3級アミンである tri-*n*-octyl amine (TOA) では、比較的高濃度の塩酸溶液中のRh(III)を十分に抽出できない。そこで、*N,N*-二置換アミドを第3級アミンに1~3個導入したACTA (Fig. 2B)を合成し、Rh(III)の抽出を行ったところ、TOAに比べ極めて高い抽出率を示すことが分かった (Fig. 5)^{7,8}。ACTAで抽出したRh(III)は、高濃度の塩酸や水酸化ナトリウム溶液によって容易に逆抽出できる。また、BisAA誘導体を用いて、数種の金属イオン (Rh(III), Pt(IV), Pd(II), Fe(III),

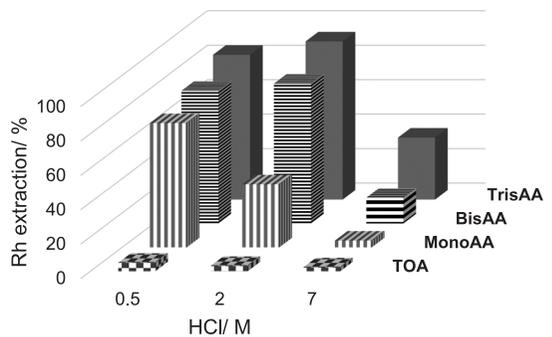
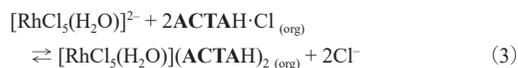


Fig. 5 Rh(III) extraction as a function of HCl concentration. Org. ph.: 0.5 M extractants in CHCl₃, Aq. ph.: 0.1 g/L Rh(III). O/A = 1.

Cu(II), Ni(II)) を含む塩酸溶液からの白金族金属相互分離を行ったところ、抽出・洗浄・逆抽出操作により、Rh(III), Pt(IV) 及び Pd(II) を個別に回収することが可能であった⁹。

Rh(III) 抽出率の大きさは $\text{TrisAA} \geq \text{BisAA} > \text{MonoAA} >> \text{TOA}$ であり、アミド基の導入が抽出率の向上に関与していることが示唆された。この分離機構を詳細に把握すれば、イオン対型抽出を促進する抽出剤の設計が期待できることから、様々な分析手法を用いて分離機構解明を試みた。はじめに Rh(III) 抽出率が大きい塩酸濃度 2 M での抽出平衡を調べた。ACTA による塩酸抽出挙動及び Rh(III) 抽出分配比の ACTA 濃度依存性から、2 個のプロトン化した ACTA により、1 個の Rh(III) を抽出していることが示唆された。さらに、FT-IR, NMR 及び EXAFS 測定により、Rh(III) の内圏構造は、水相及び抽出有機相中のいずれにおいても $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が優勢であることが分かった。よって、抽出平衡は以下の式で表すことができる。



しかしながらこれらの反応式は TOA 系と同様であり、またアミド基の個数と抽出率の関係を明らかにするには、別の因子を調べる必要がある。そこで、まず ACTA と TOA による塩酸抽出の pH 依存性から見かけの塩基性を調べたところ、 $\text{TrisAA} \approx \text{BisAA} < \text{MonoAA} < \text{TOA}$ となり、Rh(III) 抽出率とはほぼ反対の序列になった⁸。一方、DFT 計算及び中性子小角散乱 (SANS) 測定の結果からは、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 抽出に対する BisAA 及び TrisAA の優位性が示唆された¹⁰。DFT 計算により得られた $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 抽出錯体の安定構造において、BisAA 及び TrisAA 系では、 H^+ はアミド酸素原子とアミン窒素原子でキレートされており、抽出剤の C-H^{δ+} 部位と $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が相互作用している。一方、MonoAA 系は N-H⁺ 部位と $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ とが相互作用している。 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ は Cl^- よりもソフトであることから、よりソフトである C-H^{δ+} 部位と相互作用することで、高い抽出率が得られているものと推測される。さらに SANS 測定からも、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 抽出における外圏会合が BisAA と TOA で大幅に異なっており、BisAA が抽出に有利であることが示唆された。

3. ま と め

溶媒抽出法による貴金属イオン分離に関して、著者は基礎的検討に加え実用化研究を進めてきた。基礎研究では、塩酸溶液からのロジウム抽出に関して、ACTA 抽出剤による $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ イオンの二相間分配挙動に加え、EXAFS, SANS 測定等による構造解析と DFT 計算を導入することで、不明であった $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ イオンとプロトン化した ACTA 抽出剤によるイオン対錯体の特性や、ロジウム高抽出率の要因について理解が進んだ。実用化研究では、従来型パラジウム抽出剤 DHS の短所である、低 Pd(II) 抽出速度及び低耐酸化性を克服した新規抽出剤 TDGA を開発した。尚、TDGA は試薬会社から購入可能であり、実プロセスへの導入実績もある。貴金属イオンに対する抽出剤開発研究は基礎と応用が密接にリンクしていることから、今後も新規抽出剤の分離機構解明とそれに基づく実用化を進めていきたい。

謝 辞

貴金属抽出研究は、NEDO 産業技術助成事業 (03A44001), 科研費 (20686060, 23360407, 26289283, 17H03438, 20H02497), 環境研究総合推進費 (3K163010) によって行われた研究の一部である。研究を進めるにあたり、産業技術総合研究所 田中幹也氏には終始懇切なご指導を頂いた。XAFS 実験に関しては日本原子力研究開発機構の矢板毅副センター長及び塩飽秀啓研究副主幹に、SANS 実験ではオークリッジ国立研究所の William T. Heller 博士及び日本原子力研究開発機構の元川竜平研究主幹にご協力及び有益なご助言を頂いた。分離試験の遂行に関しては、千葉工業大学の山下研究室、小山研究室、関西大学の村山研究室及び早稲田大学の所研究室のそれぞれ学生にご協力頂いた。また、ACTA によるロジウムの分離機構解明については、エジンバラ大学の Peter A. Tasker 名誉教授、Jason B. Love 教授及び Carole A. Morrison 教授とともに研究を進めた。ここに感謝の意を表す。

References

1. H. Narita, R. Kasuya, T. Suzuki, R. Motokawa, M. Tanaka: *Precious Metal Separations*, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Wiley Online Library (2020)
2. F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport: *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier (2011)

3. H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe: Chem. Lett., **33**, pp. 1144–1145 (2004)
4. H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku: Miner. Eng., **21**, pp. 483–488 (2008)
5. H. Narita, M. Maeda, C. Tokoro, T. Suzuki, M. Tanaka, R. Motokawa, H. Shiwaku, T. Yaita: Anal. Sci., **33**, pp. 1305–1309 (2017)
6. <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01K3130-9610.html>
7. H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka: Chem. Commun., pp. 5921–5923 (2008)
8. H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka: Solvent Extr. Ion Exch., **33**, pp. 407–417 (2015)
9. H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, K. Nagao, T. Fuchikami, T. Yoshida: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 2014, pp. 1058–1063 (2014)
10. H. Narita, R.M. Nicolson, R. Motokawa, F. Ito, K. Morisaku, M. Goto, M. Tanaka, W.T. Heller, H. Shiwaku, T. Yaita, R.J. Gordon, J.B. Love, P.A. Tasker, E.R. Schofield, M.R. Antonio, C.A. Morrison: Inorg. Chem., **58**, pp. 8720–8734 (2019)