

第一級アミンを用いた Pt, Al, V, Co, Ni を含む
塩酸溶液からの Re 沈殿回収

松本 和也・藤井 里緒・畠 勇氣・寺境 光俊

第一級アミンを用いた Pt, Al, V, Co, Ni を含む
塩酸溶液からの Re 沈殿回収

松本 和也*・藤井 里緒・畠 勇気・寺境 光俊

Recovery of Re from Hydrochloric Acid Containing Pt, Al, V, Co and Ni
by Precipitation Using Primary Amines

Kazuya MATSUMOTO*, Rio FUJII, Yuki HATA and Mitsutoshi JIKEI

Graduate School of Engineering Science, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita-shi, Akita 010-8502, Japan

Abstract

Rhenium (Re) is an industrially important metal because of its use in catalysts and additives in alloys. Due to the rarity and maldistribution of Re, stabilization of its price and supply by recycling is quite important. Therefore, it is necessary to develop Re recovery methods from acid leach solutions of spent catalysts and alloys. In this study, we present a new Re recovery method using primary amines from Re-containing hydrochloric acid (HCl). Re was successfully recovered from HCl solutions as precipitates using 4-hexylaniline (HexAni). Separation of platinum (Pt) and Re was achieved using 2-ethylhexylamine and HexAni as precipitants, respectively. We also succeeded in the selective and quantitative precipitation of Re using HexAni from the HCl solution containing Re, aluminum, vanadium, cobalt, and nickel. Precipitation recovery method of Re using HexAni from HCl solutions is a promising candidate for Re separation and recycling.

Key words: Rhenium, Rare metals, Recycling, Precipitation recovery, Primary amine

1. 緒 言

レアメタルとは、地球上の存在量が稀であるか、技術的・経済的な理由で流通量・使用量の少ない非鉄金属である。レアメタルは希少性や偏在性が高く、日本における産出量は極めて少ないため、ほぼ全てを輸入に頼っているのが現状である。そのため、産出国の輸出政策や生産施設の状況に大きく影響を受け、価格や供給が不安定化しやすいことが大きな課題である。こうした課題の解決のため、二次資源からのレアメタルの分離・回収が非常に重要となっている。

レニウム (Re) はレアメタルの一種であり、高融点かつ高弾性率を有するという特徴をもつ¹。金属に Re を添加すると耐熱性と耐クリープ性が向上するため、主にニッケル基超合金などへの添加元素として使用される^{2,3}。また、石油改質に用いられる白金 (Pt) -Re 系接触改質触媒などにも利用されている^{4,5}。Re は使用済みのニッ

ケル基超合金や Pt-Re 系接触改質触媒を酸浸出した後、溶媒抽出法で回収されることが多い^{6,7}。しかし、従来の分離・回収技術では Re を優先的に選択回収することは困難であり、回収プロセスの最後に残渣から回収される^{8,9}。また、合金に含まれるバナジウム (V) などのレアメタルは、Re と化学的性質が似ているため、Re 選択的な分離は困難である¹⁰。こうしたことから、優先的かつ選択的な Re 分離回収技術の開発が求められている。

著者らはこれまでに、レアメタルである白金族金属の選択回収剤として第一級アミン化合物が機能することを明らかにしてきた¹¹⁻¹⁴。著者らが開発した金属回収法は、白金族金属を含む塩酸溶液に第一級アミン化合物を添加することで、目的の金属を沈殿として選択的に回収できる方法であり、用いる第一級アミン化合物の分子構造によって選択回収可能な金属種が変化する。直鎖脂肪族鎖を有する第一級アミン化合物は、パラジウム (Pd)、Pt、ロジウム (Rh) を沈殿させるため金属選択性に乏しいが、分岐脂肪族鎖を有する 2-エチルヘキシルアミン (2EHA) は Pt を選択的に沈殿させる^{13,14}。また、芳香族第一級アミン化合物である 4-アルキルアニリンや *p*-フェニレンジアミンを用いた場合には、従来法では選択回収が極めて困難とされた Rh を優先的かつ選択的に沈殿回収する

キーワード: レニウム, レアメタル, リサイクル, 沈殿回収, 第一級アミン

秋田大学大学院理工学研究科

2023年3月28日受理

*e-mail: kmatsu@gipc.akita-u.ac.jp

ことができる^{11,12}。これら白金族金属の沈殿回収においては、白金族金属の塩化物錯アニオンとプロトン化したアミン化合物が安定なイオン結晶を形成することが沈殿形成の鍵となっている。

Re は水溶液中で過レニウム酸イオン (ReO_4^-) というアニオン種を形成することが知られている^{6,7}。したがって、白金族金属の錯アニオン種を沈殿回収できる第一級アミン化合物は、Re の回収剤としても機能する可能性を秘めている。第一級アミン化合物は、レアメタルの抽出剤として検討されている例がいくつかあるものの^{7,15}、レアメタル回収剤としての能力は十分に調査されていない。そのため、Re のようなレアメタルに対する第一級アミン化合物の回収挙動の詳細な検討により、重要な知見が得られるものと期待される。そこで本研究では、脂肪族および芳香族第一級アミン化合物を用いた Re 含有塩酸溶液からの Re 沈殿回収について検討を行った。また、触媒からの回収を想定した Pt と Re の分離および合金からの回収を想定したアルミニウム (Al) や V、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) を含む塩酸溶液からの Re 選択回収についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

Re 標準液 (1,000 mg/L) は Acros Organics から購入したものを使用した。塩酸、Pt 標準液 (1,000 mg/L)、塩化コバルト (II) 六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化ニッケル (II) 六水和物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、メタバナジン (V) 酸ナトリウム (NaVO_3) は富士フィルム和光純薬株式会社から購入したものを使用した。アルミニウム (Al) 標準液 (1,000 mg/L) はナカライテスク株式会社から購入したものを使用した。デシルアミン (DeA)、2EHA、4-ヘキシルアニリン (HexAni) は東京化成工業株式会社から購入したものを使用した。金属含有塩酸溶液は標準液を乾固させ、必要に応じて金属塩を添加し、塩酸で希釈することで作製して使用した。

2.2 Re 塩酸溶液からの沈殿回収試験

Re 濃度 300 mg/L の 4 M 塩酸溶液 1 mL に、第一級アミン化合物 (DeA, 2EHA または HexAni) を Re に対して 50 倍モル添加し、室温で 1 時間振とうした (Fig. 1)。振とう後の溶液を遠心分離 (7,200 g, 10 min) し、上澄みを塩酸で希釈して誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES, SPS5510, 日立ハイテクサイエンス株式会社) によって金属濃度を測定することにより Re 沈殿率を求めた。また、第一級アミン化合物として HexAni を用い、塩酸濃度やアミン添加量、振とう時間を変化させて同様の操作で Re 沈殿回収試験を行った。

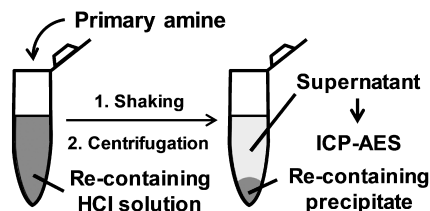


Fig. 1 Scheme of the experiments on Re precipitation.

2.3 Pt-Re 混合塩酸溶液からの沈殿回収試験

Pt, Re を各 300 mg/L 含む 4 M 塩酸溶液 1 mL に HexAni を Re に対して 50 倍モル添加し、室温で 1 時間振とうした。振とう後の溶液を遠心分離 (7,200 g, 10 min) し、上澄みを塩酸で希釈して ICP-AES によって金属濃度を測定することにより金属沈殿率を求めた。

Pt, Re を各 300 mg/L 含む 4 M 塩酸溶液 3 mL に 2EHA を Pt に対して 50 倍モル添加し、室温で 1 時間振とうした。振とう後の溶液を遠心分離 (7,200 g, 10 min) し、上澄みの一部を塩酸で希釈して ICP-AES によって金属濃度を測定することにより金属沈殿率を求めた。次に、遠心分離後の上澄み 2 mL を回収し、そこに HexAni を Re に対して 100 倍モル添加し、室温で 1 時間振とうした。振とう後の溶液を遠心分離 (7,200 g, 10 min) し、上澄みを塩酸で希釈して ICP-AES によって金属濃度を測定することにより金属沈殿率を求めた。

2.4 金属混合塩酸溶液からの沈殿回収試験

Re, Al, V, Co, Ni を各 300 mg/L 含む 4 M 塩酸溶液 1 mL に HexAni を Re に対して 100 倍モル添加し、室温で 1 時間振とうした。振とう後の溶液を遠心分離 (7,200 g, 10 min) し、上澄みを塩酸で希釈して ICP-AES によって金属濃度を測定することにより金属沈殿率を求めた。

2.5 Re 含有沈殿物のフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析

Re 濃度 100 mg/L の 4 M 塩酸溶液 1 mL に、HexAni を Re に対して 50 倍モル添加し、室温で 1 時間振とうした。生成した沈殿物をろ過にて回収し、FT-IR (ATR 法) 測定 (Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific) を行った。比較として HexAni 塩酸塩についても測定を行った。

2.6 Re 含有沈殿物の X 線光電子分光 (XPS) 分析

Re 濃度 1000 mg/L の 4 M 塩酸溶液 5 mL に、HexAni を Re に対して 2 倍モル添加し、室温で 1 時間振とうした。振とう後の溶液を遠心分離 (7,200 g, 10 min) し、上澄みを除去した後、4 M 塩酸 5 mL を加えて 10 分間振とうした。沈殿物をろ過にて回収し、室温で 24 時間真空乾燥させた後、XPS 測定 (AXIS-Ultra, Kratos Analytical) を行った。元素の定量評価はピーク面積と相対感度係数 (N 1s: 0.477, Re 4f: 3.961) を用いて行った。

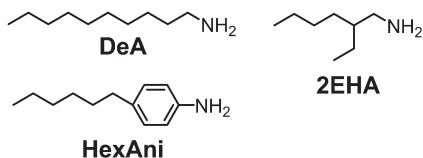


Fig. 2 Chemical structures of primary amines.

Table 1 Re precipitation using various primary amines (4 M HCl, 300 mg/L of Re, amine/Re = 50 mol/mol, 1 h of shaking)

Amine	Re precipitation [%]
DeA	3
2EHA	0
HexAni	94

3. 実験結果および考察

3.1 構造の異なるアミン化合物を用いた Re 沈殿回収

Re 含有塩酸溶液に対し、脂肪族または芳香族第一級アミン化合物 (DeA, 2EHA または HexAni) を添加することで沈殿回収試験を行った (Fig. 2)。Re 沈殿率は沈殿生成後の上澄み液の Re 濃度を分析し、最初に用いた溶液の Re 濃度と比較することで算出した。アミン化合物の構造を変化させたときの Re 沈殿率を Table 1 にまとめる。HexAni を用いた場合には明確に Re が沈殿回収されるが、DeA および 2EHA を用いた場合には Re はほとんど沈殿回収されないことが判明した。この結果より、Re 沈殿剤としては芳香族第一級アミン構造が適していることが明らかとなった。第一級アミン化合物による白金族金属の回収においては、アミノ基の塩基性度によって回収できる金属種が変化することが判明している^{11,13}。Re 回収においてもアミノ基の塩基性度が重要な因子となっており、塩基性度の高い脂肪族アミンよりも塩基性度の低い芳香族アミンが適していたと考えられる。

3.2 HexAni を用いた Re 沈殿回収

Re 沈殿剤として HexAni が適していることが判明したため、Re 沈殿挙動を詳細に調査した。HexAni を沈殿剤として用い、塩酸濃度を変化させた際の Re 沈殿挙動を Fig. 3 に示す。塩酸濃度が 3~4 M のときに Re 沈殿率は最大となり、塩酸濃度 7 M 以上の条件では Re 沈殿率が大きく低下した。比較的広い塩酸濃度範囲 (3~6 M) で良好な Re 沈殿率 (>80%) を示したことは、実際の Re 回収の際に厳密な塩酸濃度調整が必要ないことにつながるため重要な結果である。Fig. 4 に HexAni 添加量と Re 沈殿率の関係を示す。HexAni 添加量が多くなるにつれて Re 沈殿率も増大し、Re に対して 50 倍モル以上の HexAni の添加によって 90% 以上の Re が沈殿と

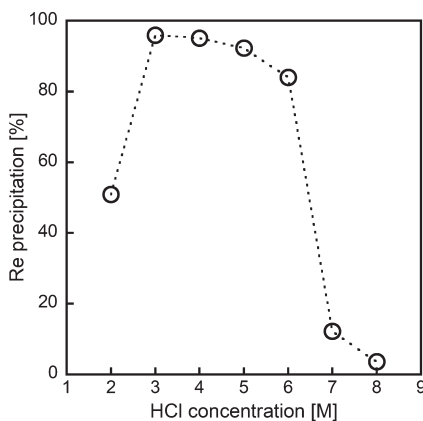


Fig. 3 Effect of HCl concentration on Re precipitation using HexAni (300 mg/L of Re, HexAni/Re = 100 mol/mol, 1 h of shaking).

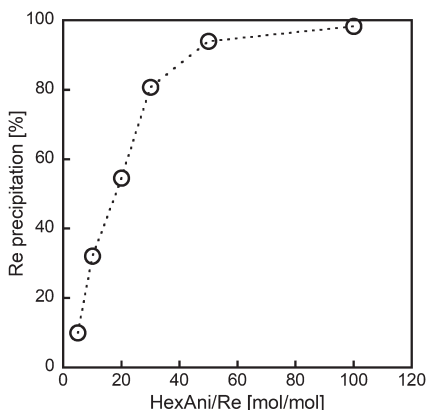


Fig. 4 Effect of HexAni loading on Re precipitation (4 M HCl, 300 mg/L of Re, 1 h of shaking).

して回収された。Re に対して十分に過剰な HexAni を用いることで、定量的な Re 沈殿回収が可能であることが判明した。HexAni 添加後の振とう時間と Re 沈殿率の関係を Fig. 5 に示す。5 分間の振とうでも 97% の Re が沈殿したことから、迅速かつ効率的に Re 沈殿回収が可能であることが判明した。これらの検討結果より、HexAni は簡便な操作で定量的な Re 回収を実現できる沈殿剤として機能することが明らかとなった。

3.3 Pt-Re 混合溶液からの Re 分離回収

Re は Pt-Re 触媒に用いられることから^{4,5}、Pt と Re の分離は重要な課題である。そこで、HexAni を用い、Pt および Re を各 300 mg/L 含む塩酸溶液からの Re 沈殿回収試験を行った。その結果、Pt 沈殿率は 80%、Re 沈殿率は 66% となり、Re とともに Pt も沈殿として回収され、Re 選択的な回収ができなかったことが判明した。著者らは、HexAni 等の 4-アルキルアニリン化合物を用いた白金族

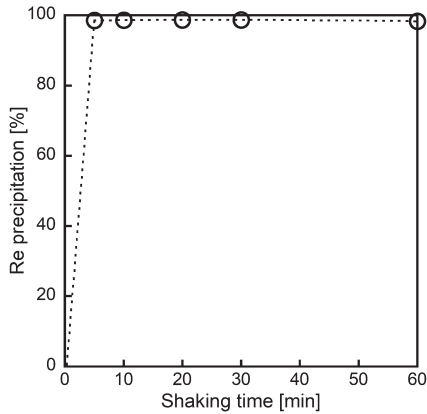


Fig. 5 Effect of shaking time on Re precipitation using HexAni (4 M HCl, 300 mg/L of Re, HexAni/Re = 100 mol/mol).

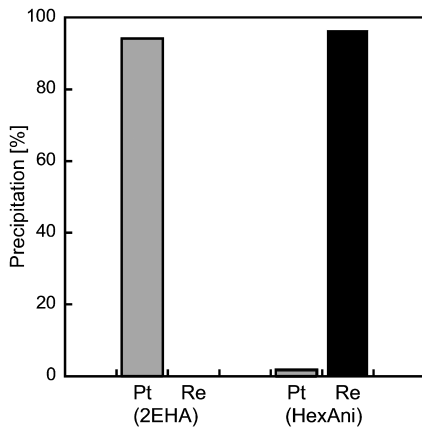


Fig. 6 Mutual separation of Pt and Re using 2EHA and HexAni (4 M HCl, 300 mg/L each of Pt and Re, 2EHA/Pt = 50 mol/mol, HexAni/Re = 100 mol/mol, 1 h of shaking).

金属の分離回収において、6 M 以下の塩酸濃度範囲では Pt が沈殿回収されることを報告している¹¹。8 M 程度の高濃度塩酸条件下では Pt がほとんど沈殿しないことも報告しているが、Fig. 3 に示すように、その条件下では Re 沈殿率が著しく低くなってしまう。そのため、HexAni のみを用いた場合には Pt と Re の分離は困難であることが明らかとなった。そこで、HexAni に加え、Pt の選択沈殿剤として著者が報告している 2EHA を用いることで¹⁴、Pt と Re の分離回収を行った。最初に 2EHA を用いて Pt を沈殿させ、沈殿回収後の上澄み液に HexAni を添加することで Re を沈殿させた。Fig. 6 に示すように、第一段階の 2EHA によって Pt が選択的に沈殿として回収され、第二段階の HexAni によって Re が定量的に沈殿として回収された。Table 1 に示すよう

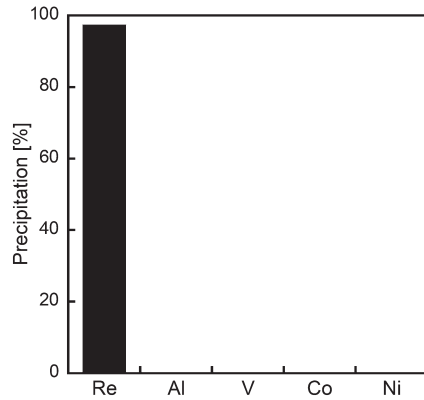


Fig. 7 Precipitation of metal ions using HexAni from the HCl solution (4 M HCl, 300 mg/L each of Re, Al, V, Co, Ni, HexAni/Re = 100 mol/mol, 1 h of shaking).

に、2EHA を用いた場合には Re は沈殿しなかったが、Pt が共存する場合においても 2EHA によって Re は沈殿しないことが明らかとなった。Pt 沈殿剤である 2EHA と Re 沈殿剤である HexAni を用いることで、Pt と Re の相互分離回収に成功した。

3.4 合金を想定した金属混合溶液からの Re 沈殿回収

Re は合金の添加剤として用いられることから^{2,3}、Ni や V、タングステン (W) といった種々の金属との分離が不可欠である。ここで、W は pH < 2 の条件においてタングステン酸として沈殿するため¹⁰、本研究の Re 回収条件においては溶液中にほとんど存在しない。そのため、W 以外の合金に含まれる金属として Al, V, Co, Ni を想定し、これら金属を含む Re 塩酸溶液 (各金属濃度 300 mg/L) と HexAni を用いた Re 沈殿回収試験を行った。結果を Fig. 7 に示す。Re の沈殿回収率は 97% であり、それ以外の金属はいずれも 1% 未満であった。Al に加え、レアメタルである V や Co, Ni が含まれている場合にも Re のみを選択的かつ定量的に沈殿として回収可能であることが明らかとなった。特に、Re と V の分離は困難であることが知られており、高選択的に Re と V を分離できる本手法の有用性は高いといえる。

3.5 Re 含有沈殿物の構造についての考察

HexAni を用いて作製した Re 含有沈殿物 (Re-HexAni) について FT-IR スペクトル測定を行った。比較として、HexAni の塩酸塩 (HexAni-HCl) についても同様に測定を行った。いずれのスペクトルも HexAni の芳香環 C-H 変角振動に起因する 815 cm^{-1} 付近の吸収が見られた (Fig. 8)。一方、Re-HexAni のみ、 905 cm^{-1} 付近に Re=O 由来の吸収が観測された¹⁶。この結果より、Re 含有沈殿物は Re と HexAni からなる複合体であることが確認された。

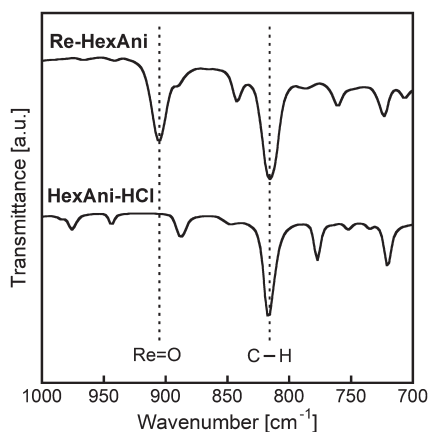


Fig. 8 FT-IR spectra of Re-HexAni and HexAni-HCl.

HexAni を用いた Re 沈殿回収における塩酸濃度依存性の検討において、塩酸濃度 3～6 M の条件が適していることが判明している (Fig. 3)。Re が沈殿回収可能な 2 M 以上の塩酸濃度領域では、Re は溶液中において HReO_4 もしくは ReO_3Cl として存在することが報告されている⁶。報告によると、塩酸濃度 3 M 付近で HReO_4 の存在比率が最大 (>90%) となるが、HexAni による Re 沈殿回収率も 3 M 塩酸溶液を用いた際に最大となっている。また、塩酸濃度が高くなるにつれて徐々に ReO_3Cl の比率が増大し、塩酸濃度 5 M では約 50% が ReO_3Cl として存在する。塩酸濃度が高くなるにつれて Re 沈殿回収率は低下することから、HexAni によって HReO_4 が沈殿として回収されていると想定される。HexAni は塩酸溶液中でプロトン化し、アンモニウムカチオンを形成することから、 HReO_4 のプロトンとアンモニウムカチオンが交換する形でイオン対を形成し、沈殿が生成すると考えられる。また、アニリンを用いて沈殿回収試験を行った場合、添加量に関わらず Re は沈殿として回収されないことを確認している。これは、Re を沈殿回収するためには十分な疎水性をもった芳香族第一級アミン化合物が必要であることを示しており、HexAni が疎水性の点でも適した構造であったことを示している。

Re-HexAni が ReO_4^- とプロトン化した HexAni からなるイオン対であることを確認するために、XPS 測定を行った。Fig. 9 に示すように、C 1s, N 1s, Re 4d, Re 4f に由来するピークが観測され、FT-IR の結果と同様に Re-HexAni が Re と HexAni からなる複合体であることが確認された。また、塩素に由来するピーク (Cl 2s: 271 eV, Cl 2p: 200 eV) が観測されなかったことから、HexAni-HCl が含まれていないこと、Re の錯イオンが塩素を含まない構造であることが判明した。N 1s および

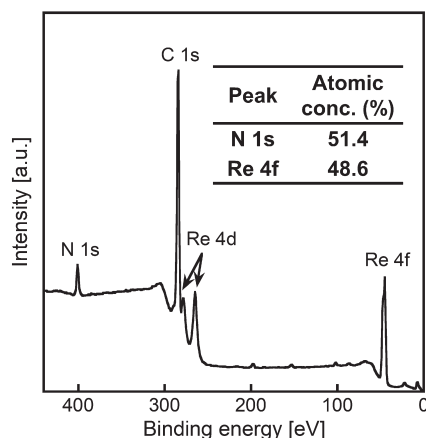


Fig. 9 XPS spectrum of Re-HexAni.

Re 4f 由来ピークの面積比と相対感度係数から N と Re の元素比を求めたところ、 $\text{N}:\text{Re} = 1.06:1.00$ となった。つまり、Re 錯イオンとプロトン化した HexAni はモル比 1:1 の関係で複合体化していることになる。塩素が含まれていないことや、Re と HexAni のモル比の関係から、Re-HexAni は ReO_4^- とプロトン化した HexAni が 1:1 の比率で結合したイオン対であることを強く支持する結果となった。

4. 結 言

Re 含有塩酸溶液からの Re 回収を目的とし、第一級アミン化合物を沈殿剤とした回収試験を行った。Re を定量的に回収可能な沈殿剤として芳香族第一級アミン化合物である HexAni が有効であり、脂肪族第一級アミン化合物は適さないことが判明した。HexAni を用いることで、比較的広い塩酸濃度範囲において迅速かつ定量的に Re を沈殿回収できることが判明した。HexAni は Pt が共存する場合、Re と共に Pt も沈殿させてしまうが、選択的に Pt を沈殿可能な 2EHA と組み合わせることで、Pt と Re をそれぞれ選択的かつ定量的に回収することに成功した。さらに、合金からの回収を想定した種々の金属 (Re, Al, V, Co, Ni) を含む塩酸溶液から、HexAni を用いることで選択的かつ定量的に Re を沈殿回収可能であることも判明した。以上の結果より、HexAni は実用性の高い Re 回収剤として機能することが明らかとなった。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (20K05578) お

よび環境研究総合推進費（JPMEERF20193R02）の支援を受けて実施した。

References

1. C.T. Sims, C.M. Craighead, R.I. Jaffee: *JOM*, **7**, pp. 168–179 (1955)
2. R.R. Srivastava, M.S. Kim, J.C. Lee, M.K. Jha, B.S. Kim: *Journal of Materials Science*, **49**, pp. 4671–4686 (2014)
3. Z.H. Tan, X.G. Wang, L.H. Ye, G.C. Hou, R. Li, Y.H. Yang, J.L. Liu, J.D. Liu, L. Yang, B. Wang, P. Dong, J.G. Li, Y.Z. Zhou, X.F. Sun: *Materials Science and Engineering: A*, **761**, 138042 (2019)
4. M.A. Ryashentseva: *Russian Chemical Reviews*, **67**, pp. 157–177 (1988)
5. M.R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi: *Applied Energy*, **109**, pp. 79–93 (2013)
6. R.R. Srivastava, M.S. Kim, J.C. Lee, S. Ilyas: *Hydrometallurgy*, **157**, pp. 33–38 (2015)
7. R.R. Srivastava, J.C. Lee, M.S. Kim: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **90**, pp. 1752–1764 (2015)
8. R. Yagi and T.H. Okabe: *Journal of MMIJ*, **132**, pp. 114–122 (2016)
9. S.K. Mamo, M. Elie, M.G. Baron, A.M. Simons, J. Gonzalez-Rodriguez: *Separation and Purification Technology*, **212**, pp. 150–160 (2019)
10. H.T. Truong, T.H. Nguyen, M.S. Lee: *Hydrometallurgy*, **171**, pp. 298–305 (2017)
11. K. Matsumoto, S. Yamakawa, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei: *ACS Omega*, **4**, pp. 1868–1873 (2019)
12. K. Matsumoto, Y. Hata, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei: *ACS Omega*, **4**, pp. 14613–14620 (2019)
13. K. Matsumoto, Y. Sezaki, S. Yamakawa, Y. Hata, M. Jikei: *Metals*, **10**, 324 (2020)
14. K. Matsumoto, Y. Sezaki, Y. Hata, M. Jikei: *Separations*, **8**, 40 (2021)
15. A.P. Gaikwad, G.S. Kamble, S.S. Kolekar, M.A. Anuse: *Journal of Chemistry*, **2013**, 103192 (2013)
16. O.P. Kalyakina, O.N. Kononova, S.V. Kachin, A.G. Kholmogorov: *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **25**, pp. 79–84 (2004)