

# 溶液中からの金属回収技術に関する研究開発

早川亮・佐藤貴裕・宮川和幸

## Research and Development for Recovery Technology of Metals from Solution

Ryo HAYAKAWA, Takahiro SATO and Wako MIYAGAWA

### 要 約

白金やパラジウムを含む白金族金属は、優れた耐熱性・耐食性および触媒特性を有することから、自動車用排ガス触媒や電子部品などの様々な分野で用いられている。しかし、価格の上昇や資源の偏在等によって安定な供給が危ぶまれている。そのため、環境負荷が大きい沈殿法や溶媒抽出法等により、リサイクルが行われている。これらの点から、本研究では水溶液中で適用できる低環境負荷型の技術として、無機イオン交換体を主に用いた白金族金属の選択的分離回収技術の開発を行った。分離回収の対象として、白金族金属の中でも使用量の多い白金とパラジウムを選択し、無機イオン交換体としては、水溶液中に形成した錯イオン  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  および  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  のイオン直径が、それぞれ細孔径とほぼ同程度である A 型およびフェリエライト型ゼオライトを用いた。それぞれの元素について吸着実験を行ったが、吸着現象は確認されなかった。

### 1. 緒 言

近年、先端産業に不可欠な各種レアメタルの価格は急激な上昇傾向にある。その原因として先端産業の発展によるレアメタルの用途や使用量の拡大および中国やインドなどの新興国の急速な経済発展に伴う工業製品への需要の急増が挙げられる<sup>1) 4) 7)</sup>。

また、レアメタルの多くは資源が偏在しており、特定の国にその供給の大部分を依存しているため、安定な供給が危ぶまれている。このような問題に対してわが国では、「海外鉱山の確保」「備蓄」「代替・省使用技術」および「リサイクル」の4本柱からなる「レアメタル確保戦略」を策定し、レアメタルの安定供給を目指した取り組みを推進している<sup>1) 4)</sup>。

レアメタルの中でも特に価格の上昇が激しく安定供給を求められているのが白金族金属である<sup>1) 3) 4) 7)</sup>。白金族金属は、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru) およびオスミウム (Os) の6元素から構成されており、融点が高く耐熱性・耐食性に優れている点や、特異な化学反応活性に伴う触媒特性を有する点などから、自動車用排ガス触媒、電子材料、石油化学およびガラスなどの様々な分野で用いられている<sup>1) 3) 7)</sup>。その中でも自動車用排ガス触媒に最も多く利用されており、白金族金属の中でも特に白金とパラジウムの需要が大きい<sup>3) 7) 8)</sup>。しかし、その世界生産量は2007年において白金およびパラジウムともに約200t程度であり、他の非鉄金属の世界

生産量が数千～数万tであるのに比べ非常に少ない<sup>3) 4)</sup>。さらに国別埋蔵量を比較すると特定の国に偏在しており、2007年における白金の生産量は南アフリカ共和国が約80%、ロシアが約12%、パラジウムの生産量はロシアが約41%、南アフリカ共和国が約40%である<sup>3) 4) 7)</sup>。これらの点から、白金族金属のリサイクル技術に対して関心が高まっており技術開発が重要視されている。

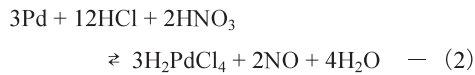
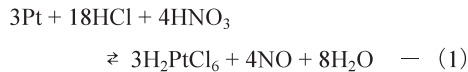
現在、利用されているリサイクル方法は、廃棄物を焙焼や溶融といった銅の精錬プロセスに投入して銅電解精製の残渣から回収する乾式法と、廃棄物を酸またはアルカリで溶解処理する湿式法の2つに大別されるが、両者とも最終プロセスとして水溶液からの分離回収が必要となる。分離回収方法には、沈殿法や溶媒抽出法が挙げられるが、有機溶媒などの毒性の強い廃液が多量に発生してしまうため環境負荷が大きい<sup>1) 2) 3) 5) 6)</sup>。そのため水溶液中で適用できる技術が望まれる。

そこで本研究では、低環境負荷型の技術として無機イオン交換体を主に用いた白金族金属の選択的分離回収技術の開発を目的とし、白金およびパラジウムに対する吸着特性の評価を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 白金またはパラジウムを含む水溶液の調整

乾式の最終プロセスや湿式法において白金およびパラジウムの溶解には王水が一般的に用いられる<sup>3) 6)</sup>。その際の溶解反応を式(1)および(2)に示す<sup>6)</sup>。



この溶解反応によって、白金およびパラジウムは溶液中でそれぞれヘキサクロロ白金(IV)錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ およびテトラクロロパラジウム(II)錯イオン $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ として存在している。

そこで、吸着実験用溶液の原料として原子吸光分析用の白金標準原液(関東化学(株))およびパラジウム標準液(和光純薬工業(株))を用いた。これを1 mol/Lの塩酸水溶液にて希釈し、白金またはパラジウム濃度を50 ppmとする溶液を作製した。これらの溶液を吸着実験用溶液とした。

## 2-2 ゼオライトの選定および形状観察

溶液中に溶解している白金とパラジウムは錯イオンを形成しているが、その形状は異なっている。その形状の違いを利用して白金とパラジウムを分離回収するために様々な細孔形状を有するゼオライトを用いることとした。ゼオライトによるふるい効果を得るためには、ゼオライトのイオン交換サイトである細孔の大きさが白金およびパラジウムが形成している錯イオンの大きさに近い値を有する必要がある。

白金の場合、溶液中ではヘキサクロロ白金(IV)錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を形成しており、その構造は正八面体型でPt-Cl距離は2.33 Åである<sup>10)</sup>。そこでヘキサクロロ白金(IV)錯イオンを直径4.66 Åの球体として考え、ゼオライトには直径が約5 Åの細孔径を持つA型ゼオライト(LTA)を用いることとした<sup>11)</sup>。

パラジウムの場合、溶液中ではテトラクロロパラジウム(II)錯イオン $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ を形成しており、その構造は平面型でPd-Cl距離は2.30 Åである<sup>10)</sup>。また、パラジウムのイオン半径が0.80 Åであることから、テトラクロロパラジウム(II)錯イオンを厚み1.60 Å、直径4.60 Åの円盤として考え、ゼオライトには5.4×4.2 Åおよび4.8×3.5 Åの楕円形の細孔を持つフェリエライト型ゼオライト(FER)を用いることとした<sup>11)</sup>。

これらのゼオライトに対して、電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)(日本電子(株)製JSM7100F)を用いて形状の観察を行った。

## 2-3 白金およびパラジウムに対する吸着実験

吸着質である白金またはパラジウムを50 ppm含む1 mol/Lの塩酸水溶液を用いて、吸着剤であるゼオライトにおける白金およびパラジウムの吸着実験を行い、その吸着特性を評価した。

白金を吸着質とする場合は、吸着剤としてNa-A型ゼオライト(東ソー(株)製A-4)を用い、パラジウムを吸着質とする場合は、吸着剤としてNH<sub>4</sub>-フェリエライト型ゼオライト(東ソー(株)製HSZ-720NHA)を用いた。吸着剤の投入量は両者とも吸着実験用溶液1 Lに対して1 gとした。吸着実験時の温度は30℃とし、その際、試料溶液の攪拌を十分に行った。

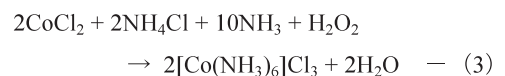
吸着実験開始から30 min, 1 h, 5 h, 24 hおよび48 h後に溶液を分取し、ろ過を行った。ろ過後、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析(HORIBA Jobin Yvon(有)製ULTIMA)を用いて溶液中における白金またはパラジウムの濃度を測定し、各濃度の経時変化から吸着特性の評価を行った。

## 2-4 ヘキサアンミンコバルト(III)錯体の合成

白金およびパラジウムの吸着実験においては陰イオンでの吸着特性を評価しているが、ゼオライトのイオン交換・吸着特性は本来、陽イオンに対して現れる特性である。そのため陽イオンについても吸着特性およびふるい効果を確認する必要がある。

そこで、ヘキサクロロ白金(IV)錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ に近いイオン直径を有するヘキサアンミンコバルト(III)錯イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を用いてA型ゼオライトへの吸着特性評価を行うこととした。なお、ヘキサアンミンコバルト(III)錯イオンにおけるCo-N距離は2.00 Åであることから、ヘキサアンミンコバルト(III)錯イオンを直径4.00 Åの球体として考えた<sup>9)</sup>。

ヘキサアンミンコバルト(III)錯イオンの合成は塩化コバルト(II)、塩化アンモニウム、アンモニア水および過酸化水素を原料とし、式(3)の化学反応により合成した。その際、触媒として活性炭を用いた。



反応式(3)により得られた塩化ヘキサアンミンコバルト(III)および活性炭を含む沈殿物をろ過により分取し、0.2 mol/Lの塩酸水溶液に約40℃で熱溶解させた。これを熱時ろ過することで活性炭を取り除いた後、濃塩酸を加えて氷冷し析出した結晶をろ過により分取した。これを冷水で洗浄した後、乾燥させ塩化ヘキサアンミンコバルト(III)とした。

## 2-5 コバルトを含む水溶液の調整

吸着実験用溶液の原料には、2-4において合成した塩化ヘキサアンミンコバルト(III)を用いた。合成した塩化ヘキサアンミンコバルト(III)に1 mol/Lの塩酸水溶液を加えて希釈し、コバルト濃度を50 ppmとする溶液を作製し、吸着実験用溶液とした。

なお、溶液中においてコバルトはヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)錯イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を形成しており、その構造は正八面体型である<sup>9)</sup>。

### 2-6 コバルトに対する吸着実験

吸着質であるコバルトを 50 ppm 含む 1 mol/L の塩酸水溶液を用いて、吸着剤であるゼオライトにおけるコバルトの吸着実験を行い、その吸着特性を評価した。

ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)錯イオンをイオン直径が 4.00 Å の球体として考えるため、ヘキサクロロ白金(Ⅳ)錯イオンの場合と同様に、Na-A 型ゼオライト(東ソー(株)製 A-4)を吸着剤に用いた。吸着剤の投入量は吸着実験用溶液 1 L に対して 1 g とした。吸着実験時の温度は 30 °C とし、その際、試料溶液の攪拌を十分に行った。

吸着実験開始から 30 min, 1 h, 5 h, 24 h および 48 h 後に溶液を分取し、ろ過を行った。ろ過後、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析(HORIBA Jobin Yvon(有)製 ULTIMA)を用いて、溶液中におけるコバルトの濃度を測定し、各濃度の経時変化から吸着特性の評価を行った。

## 3. 結果および考察

### 3-1 ゼオライトの形状観察

白金の吸着実験に用いた Na-A 型ゼオライトおよび、パラジウムの吸着実験に用いた  $\text{NH}_4$ -フェリエライト型ゼオライトの形状観察写真を図 1 に示す。

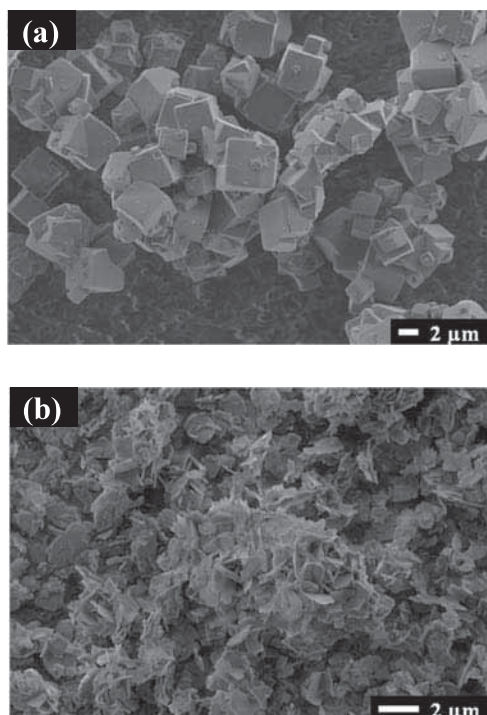


図 1 ゼオライトの観察写真  
(a) : Na-LTA, (b) :  $\text{NH}_4$ -FER

FE-SEM により Na-A 型ゼオライト(LTA)の形状を観察した結果、その形状は立方体であり粒径は 1~5 μm であった。このことから吸着実験において溶液を分取およびろ過して吸着剤を溶液から分離する場合、ろ紙にはグレード GF/F (粒子保持能: 0.7 μm) のガラス繊維ろ紙(株)Whatman 製)を用いて吸引ろ過を行った。なお、ろ過後の溶液を 12,000 rpm で 3 分間の遠心分離を行った結果、沈殿物は確認できなかったため、吸着剤の分離はろ過のみの処理で十分であると考えられる。

$\text{NH}_4$ -フェリエライト型ゼオライト(FER)の形状を観察した結果、その形状は板状であり粒径は 1~3 μm であった。このことから吸着実験において溶液を分取およびろ過して吸着剤を溶液から分離する場合、ろ紙にはグレード GF/F (粒子保持能: 0.7 μm) のガラス繊維ろ紙(株)Whatman 製)を用いて吸引ろ過を行った。なお、ろ過後の溶液を 12,000 rpm で 3 分間の遠心分離を行った結果、沈殿物は確認できなかったため、吸着剤の分離はろ過のみの処理で十分であると考えられる。

### 3-2 白金およびパラジウムに対する吸着実験

吸着質である白金を 50 ppm 含む 1 mol/L の塩酸水溶液を用いて、Na-A 型ゼオライト(投入量: 1 g/L)への吸着実験を行い、実験開始から所定の時間における白金濃度を ICP 発光分光分析により測定した。その結果を図 2 に示す。なお、白金の初期濃度  $C_0$  に対する経過時間  $t$  における濃度  $C_t$  の濃度比  $C_t/C_0$  も共に示す。

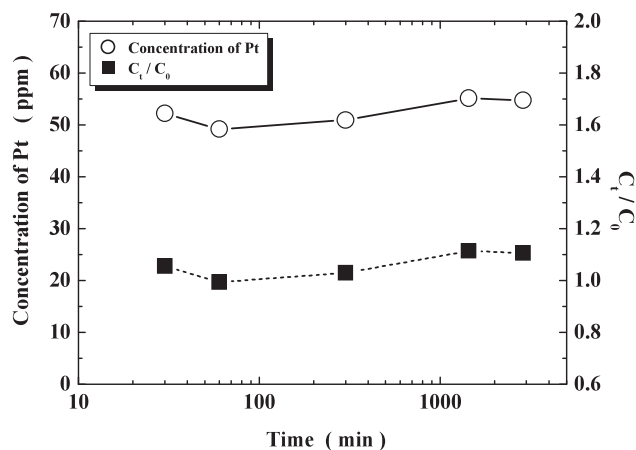


図 2 吸着実験における Pt 濃度および濃度比の経時変化 (Na-LTA)

吸着実験開始から各経過時間における白金の濃度は初期濃度 (50 ppm) の値と比べて大きな変化は見られなかったため、吸着現象は確認できなかった。

ゼオライトのイオン交換・吸着特性は本来、陽イオンに対して現れる特性である。

また、白金元素自体は非常に活性が高く化学反応を生じやすいものの、錯体を形成した場合、白金錯体は置

換不活性錯体であり配位子の置換および分離が困難であるという性質を持つ<sup>9)</sup>。

これらの点から、白金濃度に大きな変化が見られず吸着現象が確認できなかった原因は、溶液中における白金錯イオンが陰イオンの状態を維持し続けていたためであると考えられる。

次に、吸着質であるパラジウムを 50 ppm 含む 1 mol/L の塩酸水溶液を用いて、NH<sub>4</sub>-フェリエライト型ゼオライト（投入量：1 g/L）への吸着実験を行い、実験開始から所定の時間におけるパラジウム濃度を ICP 発光分光分析により測定した。その結果を図 3 に示す。なお、パラジウムの初期濃度  $C_0$  に対する経過時間  $t$  における濃度  $C_t$  の濃度比  $C_t/C_0$  も共に示す。

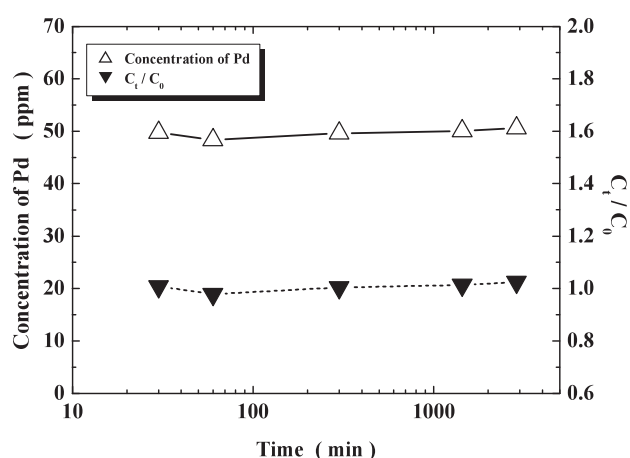


図 3 吸着実験における Pd 濃度および濃度比の経時変化 (NH<sub>4</sub>-FER)

吸着実験開始から各経過時間におけるパラジウムの濃度は初期濃度 (50 ppm) の値と比べて大きな変化は見られなかったため、吸着現象は確認できなかった。

ゼオライトのイオン交換・吸着特性は本来、陽イオンに対して現れる特性である。

また、パラジウム元素自体は白金元素と同様非常に活性が高く化学反応を生じ易いものの、錯体を形成した場合、パラジウム錯体は置換不活性錯体であり配位子の置換および分離が困難であるという性質を持つ<sup>9)</sup>。

これらの点から、パラジウム濃度に大きな変化が見られず吸着現象が確認できなかった原因は、溶液中におけるパラジウム錯イオンが陰イオンの状態を維持し続けていたためであると考えられる。

### 3-3 ヘキサアンミンコバルト (III) 錯体の合成

式 (3) の反応に基づき塩化コバルト (II)、塩化アンモニウム、アンモニア水および過酸化水素を原料として塩化ヘキサアンミンコバルト (III) の合成を行った。氷冷により析出した結晶を分取し乾燥させた結果、黄褐色の結晶が得られた。

得られた結晶が、塩化ヘキサアンミンコバルト (III) であることを確認するために、X 線回折装置 (株) リガク製 SmartLab, CuK $\alpha$ ) を用いて定性分析を行った。

X 線回折測定により得られたスペクトルの結果を図 4 に示す。

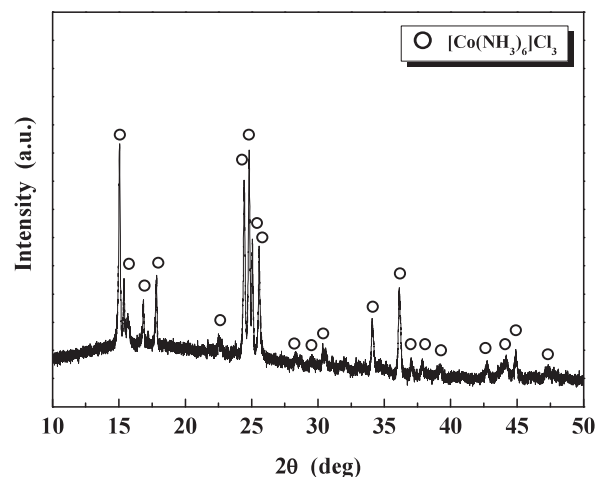


図 4 合成した塩化ヘキサアンミンコバルト (III) の X 線回折スペクトル

X 線回折により測定したスペクトルから、合成によって得られた黄褐色の結晶は塩化ヘキサアンミンコバルト (III) であった。このことから目的とする物質が合成出来ていることが分かった。

### 3-4 コバルトに対する吸着実験

吸着質であるコバルトを 50 ppm 含む 1 mol/L の塩酸水溶液を用いて、Na-A 型ゼオライト（投入量：1 g/L）への吸着実験を行い、実験開始から所定の時間におけるコバルト濃度を ICP 発光分光分析により測定した。その結果を図 5 に示す。なお、コバルトの初期濃度  $C_0$  に対する経過時間  $t$  における濃度  $C_t$  の濃度比  $C_t/C_0$  も共に示す。

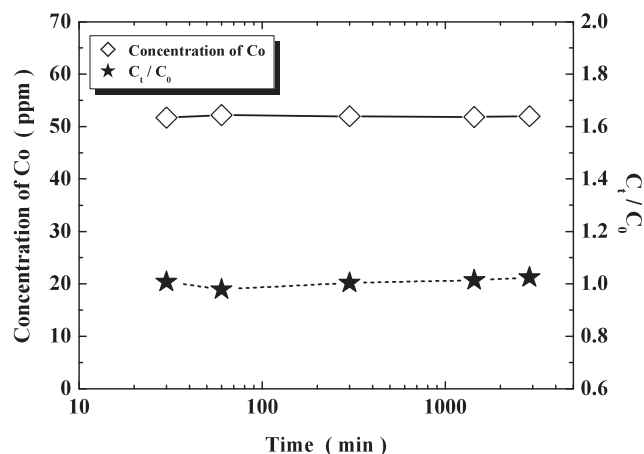


図 5 吸着実験における Co 濃度および濃度比の経時変化 (Na-LTA)



吸着実験開始から各経過時間におけるコバルトの濃度は初期濃度 (50 ppm) の値と比べて大きな変化は見られなかったため、吸着現象は確認できなかった。

ヘキサアンミンコバルト (III) 錯イオンは陽イオンであることから、通常であればゼオライトへの吸着特性が現れるはずである。しかし吸着現象は確認できなかった。その原因として錯イオンの価数による影響が考えられる。ゼオライトは  $\text{SiO}_4$  四面体が頂点の酸素を共有しながら 3 次的に連なってできている。ゼオライトを構成する  $\text{Si}^{3+}$  の一部が  $\text{Al}^{2+}$  に置換されることによって -1 価の電荷が生じ、これを中和するためにナトリウムなどの陽イオンがゼオライト内に入り込んでいる。その結果、ゼオライトのイオン交換・吸着特性が現れている<sup>11) 12)</sup>。そのため、より大きな価数を有する陽イオンが吸着するためには、吸着サイト内により高密度に -1 価の電荷が存在する必要がある。

これらの点から、コバルトの吸着現象が確認できなかった原因はヘキサアンミンコバルト (III) 錯イオンが +3 価であったためであると考えられる。

## 5. 結 言

現在、白金族金属のリサイクルにおいて用いられている沈殿法や溶媒抽出法といった分離回収技術では、有機溶媒など毒性の強い廃液が多量に発生するため環境負荷が大きい。そのため本研究では、水溶液中で適用でき、環境負荷の低い分離回収技術の開発を目的とし、無機イオン交換体であるゼオライトへの白金およびパラジウムの吸着特性評価を行った。

陰イオンであるヘキサクロロ白金 (IV) 錯イオンの Na-A 型ゼオライトへの吸着特性および、テトラクロロパラジウム (II) 錯イオンの  $\text{NH}_4$ -フェリエライト型ゼオライトへの吸着特性を調べた結果、白金およびパラジウムの吸着現象は確認できなかった。このことから、ゼオライト内に +1 以上の価数を持ったサイトを生じさせる必要があることが分かった。

また陽イオンであるヘキサアンミンコバルト (III) 錯イオンにおいても Na-A 型ゼオライトへの吸着現象が確認できなかったことから、吸着質に対応した価数を有するサイトが高密度で存在する必要があることが分かった。

## 参考文献

- 1) 田中幹也：化学と教育，59 巻，10 号，P.520 (2011)
- 2) 高橋國彦，他：環境資源工学，Vol.55，No.4，P.169 (2008)

- 3) 岡部徹，他：表面科学，Vol.29，No.10，P.592 (2008)
- 4) 馬場洋三：表面科学，Vol.29，No.10，P.578 (2008)
- 5) 芝田隼次，他：資源と素材，Vol.118，P.1 (2002)
- 6) 平山勝義：資源と素材，Vol.113，P.978 (1997)
- 7) 西山孝：レアメタル・資源-38 元素の統計と展望，丸善株式会社，P.4，P.40，P.36 (2000)
- 8) 清水進，他：絵とき「貴金属利用技術」基礎のきそ，日刊工業新聞社，P.6 (2011)
- 9) 基礎錯体工学研究会 編：新版 錯体化学-基礎と最新の展開，株式会社 講談社，P.56，P.73 (2010)
- 10) 大木道則，他：化学大辞典，株式会社 東京化学同人，P.489，P.2118 (2001)
- 11) 小野嘉夫，他：ゼオライトの科学と工学，株式会社 講談社，P.1，P.6，P.111 (2007)
- 12) 日本イオン交換学会 編：図解 最先端イオン交換技術のすべて，株式会社 工業調査会，P.46 (2009)