

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、無機イオン交換体であるゼオライト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。分離回収の対象には、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た。白金とパラジウムは王水により溶解した場合、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ および $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の陰イオン錯体を形成する。そのため、+4 価のケイ素を+5 価のバナジウムで置換することで、陰イオンに対する吸着特性を有するゼオライトの合成を試みた。その結果、+3 価のバナジウムを含む物質は合成されたが、+5 価のバナジウムによる置換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¹⁾³⁾。

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¹⁾²⁾。

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¹⁾⁴⁾。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¹⁾³⁾⁴⁾。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³⁾⁵⁾。

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²⁾⁴⁾。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²⁾⁴⁾。

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¹⁾⁴⁾⁶⁾⁸⁾。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た。通常、ゼオライトは陽イオンに対してのみイオン交換や吸着といった特性を有している。そのため、白金およびパラジウムが形成する陰イオン錯体に対して、イオン交換や吸着特性を有するゼオライトの合成を行った。

2. 実験方法

2-1 陰イオン錯体に対応するゼオライトの合成

ゼオライトは基本的に四面体構造を持つ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ および $(\text{AlO}_4)^{5-}$ を基本単位としており、この基本単位の4つの頂点に位置する酸素をそれぞれ隣に位置する4つの基本単位が共有することで、3次元的に連結し結晶を形成している。その際、 Si^{4+} が Al^{3+} で置き換えられることにより正電荷が不足した状態となる。その不足した正電荷を補うために他の陽イオンと結合する。この現象が、ゼオライトの陽イオンに対するイオン交換および吸着特性として現れている^{9),10)}。

これらの点から、ゼオライトが陰イオンに対するイオン交換および吸着特性を有するためには、正電荷が過剰に存在している必要があることが分かる。すなわち、 Si^{4+} をケイ素よりも価数の小さな Al^{3+} で置換するのではなく、ケイ素よりも価数の大きな元素で置換する必要があるということである。そこで、本研究ではケイ素よりも大きな価数を持つ元素としてバナジウムを選択し、 Si^{4+} を V^{5+} で置換することを目的とした。

ゼオライトを水熱合成法により合成するにあたり、基本となる原材料の組成を決定する必要がある。そこで、ゼオライトの中でも大きな細孔径を持つ X 型ゼオライトの合成条件を基にして¹¹⁾、新規ゼオライト合成のための原材料組成 HTS-1、2 および 3 を決定した。表 1 に水熱合成法によりゼオライトの合成を行った際に用いた原材料および組成のモル比を示す。HTS-1 は、X 型ゼオライトを合成するための基本となる組成である¹¹⁾。HTS-2 および 3 は、HTS-1 と比較して V の濃度が段階的に増加するように調整した組成である。HTS-2 では、Al と V の原子比を 1:1 とし、HTS-3 では、Al を完全に V と入れ換えた組成とした。

表 1 水熱合成における原材料の組成比

	SiO_2	NaAlO_2	V_2O_5	NaOH	H_2O
HTS-1	4	1	0	16	325
HTS-2	4	0.5	0.25	16	325
HTS-3	4	0	0.5	16	325

水熱合成の原材料には、シリカ源としてケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3) を、アルミナ源としてアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) を、バナジニア源として五酸化バナジウム (V_2O_5) を用いた。表 1 に示す組成となるように水酸化ナトリウム水溶液にケイ酸ナトリウムおよびアルミン酸ナトリウムまたは五酸化バナジウムを混合し、完全に溶解するまでそれぞれ約 5 分間攪拌した。溶解後、それぞれの溶液を混合し、更に約 30 分間攪拌した。

十分に混合したのち材料溶液を水熱合成用テフロン容器に導入し、90℃で 8 時間静置し水熱合成処理を行った。得られたサンプルをろ過し、蒸留水で $\text{pH}<10$ になるまで洗浄したのち、100℃で 24 時間以上乾燥させた。これを水熱合成サンプルとした。

2-2 水熱合成サンプルの元素分析

2-1 に示した方法により合成した水熱合成サンプルに対して、含有する元素の分析を行った。元素分析には、X 線分析顕微鏡 (株) 堀場製作所 KGT-5200WR) を用い、蛍光 X 線分析により行った。測定時における試料の固定は、試料が粉末状であることから、分析窓用薄膜を用いて試料の上下から挿み込んだのち、開口したアクリル板の開口部に浮いた状態になるように行った。測定条件は、X 線管電圧を 50 kV、電流を 1.0 mA、測定時間を 100 sec とした。

2-3 含有バナジウムにおける価数の測定

蛍光 X 線分析によってバナジウムの含有が確認された水熱合成サンプルに対して、価数を測定するために X 線光電子分光法 (日本電子 (株) JPS-9010TR XPS) を用いて、表面分析を行った。光電子スペクトルの解析には Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy¹²⁾ に記載されている値を用いた。

X 線源には Mg K α 線 (1253.66 eV) を用い、分析範囲は $\phi 8.0$ mm とした。また、試料のチャージアップ防止のために中和銃を用いた。その際、加速電圧を 3 V、加速電流を 4 mA とした。

光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲 0 ~ 1100 eV のワイドレンジを測定した後、ナローレンジとして Si 2p 電子、V 2p 電子、O 1s 電子および C 1s 電子を測定した。

2-4 水熱合成サンプルの定性分析

2-1 に示した方法により合成した水熱合成サンプルに対して、X 線回折装置 (株) リガク SmartLab, CuK α) を用いて定性分析を行った。測定条件は、X 線管球電圧を 40 kV、電流を 30 mA、ステップ幅を 0.01 deg とした。スキャンスピードは水熱合成サンプル HTS-1 および HTS-2 の場合を 4 deg/min とし、HTS-3 の場合は合成されたサンプルの量が少なかったことから 1 deg/min とした。

3. 結果および考察

3-1 水熱合成サンプルの元素分析

表 1 に示す組成となるように原材料を調整し、水熱合成法により合成した物質はいずれも白色の粉末であった。これらの水熱合成サンプルについて、含有する元素の分析を蛍光 X 線分析により行った。これにより得られた

蛍光 X 線スペクトルを図 1 に示す。

水熱合成サンプル HTS-1 の場合、表 1 に示すように原材料にシリカ源とアルミナ源のみを用いているため、検出された元素も主に Si と Al であった。また、微量元素として Fe および Ca が検出されたが、これらの元素から構成される化合物を原材料として用いていないことから、これらは原材料に含まれる不純物に由来するものと考えられる。

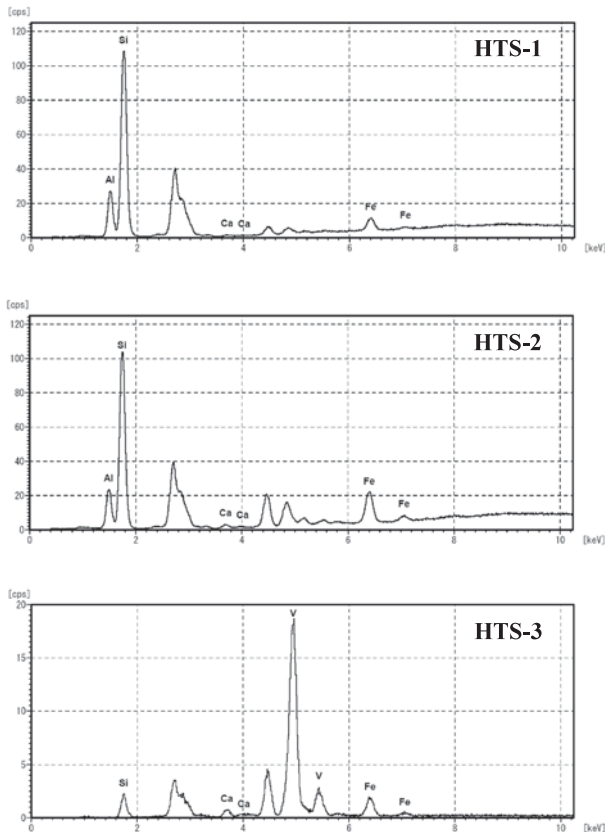


図 1 水熱合成サンプルにおける蛍光 X 線スペクトル

HTS-2 の場合、表 1 に示すように原材料としてシリカ源の他に、アルミナ源とバナジニア源を Al と V が 1 : 1 の原子比となるように調整している。しかし、蛍光 X 線スペクトルの形状は HTS-1 とほぼ同じであった。検出された主な元素も HTS-1 と同様に Si と Al であり、V は検出されなかった。また、微量元素として Fe および Ca が検出されたが、これらの元素から構成される化合物を原材料として用いていないことから、これらは原材料に含まれる不純物に由来するものと考えられる。

HTS-3 の場合、表 1 に示すようにシリカ源以外の原材料としてアルミナ源を用いず、その代わりにバナジニア源を用いて合成処理を行っている。その結果、生成物の主な元素として Si と V が検出された。このことから V と Si から構成される化合物が形成されている可能性が

示唆される。また、HTS-3 においても微量元素として Fe および Ca が検出された。このことから、これらの元素は HTS-1 および HTS-2 と共通して用いている原材料であるシリカ源の Na_2SiO_3 もしくは NaOH に由来するものと考えられる。

3-2 含有バナジウムにおける価数の測定

蛍光 X 線分析により水熱合成サンプルの元素分析を行った結果、図 1 に示したように HTS-3 のみ V が検出され、V と Si からなる化合物の合成が示唆された。

そこで、HTS-3 において含有している V の価数を調べることを目的として X 線光電子分光分析による表面分析を行った。V 2p 電子について、得られた光電子スペクトルの測定結果を図 2 に示す。また、蛍光 X 線分析において V が検出されなかった HTS-2 についても、V 2p 光電子スペクトルの比較として同結合エネルギー範囲の測定結果を図 3 に示す。

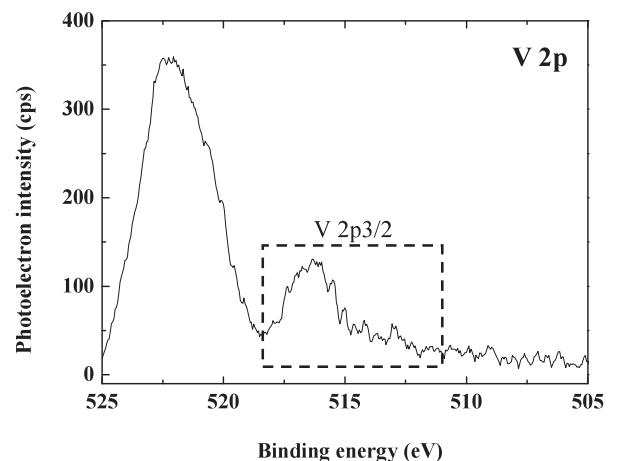


図 2 水熱合成試料 HTS-3 における V 2p 光電子スペクトル

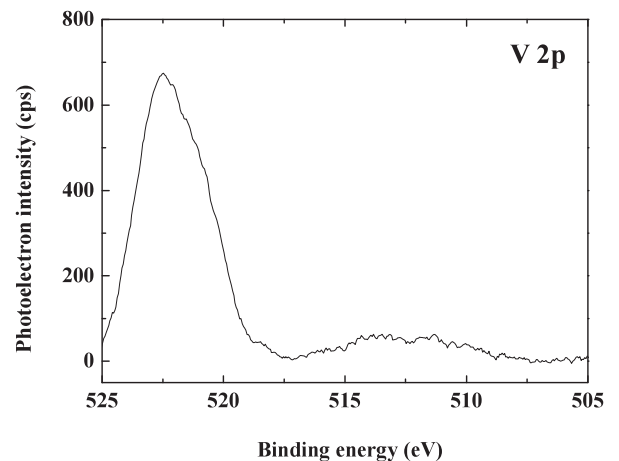


図 3 水熱合成試料 HTS-2 における V 2p 光電子スペクトル

図 2 および図 3 に示した HTS-3 と HTS-2 の光電子スペクトルを比較すると、明らかな形状の違いが確認出来る。HTS-3 の場合、結合エネルギー 517.5 eV から 515 eV の間にピークが存在している。しかし、HTS-2 では、同様のピークは確認されなかった。また、HTS-2 の V 2p 電子に相当する結合エネルギー範囲の光電子スペクトルは、バナジニア源を用いずに合成した HTS-1 とほぼ同じ形状を示しており、このことから HTS-2 に V が含まれていないことが確認された。以上の点から、HTS-3 において結合エネルギー 517.5 eV から 515 eV の間に確認されたピークは V 2p_{3/2} 電子ピークであることが分かる。このピークを解析した結果、V 2p_{3/2} 電子として 516.3 eV および 513.3 eV にピークが存在していることが分かった。Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy に記載されている値から、516.3 eV に確認されたピークは VO₂ (516.3 eV) または V₂O₅ (516.6 eV) であり、513.3 eV に確認されたピークは V₂O₃ (513.1 eV) であると思われる¹²⁾。これらの結果から、HTS-3 に含まれる V の価数は、+4 価または +5 価および+3 価が混在していることが分かった。

3-3 水熱合成サンプルの定性分析

水熱合成法により合成したサンプルについて X 線回折装置を用いて定性分析を行った。水熱合成サンプル HTS-1, HTS-2 および HTS-3 について、X 線回折測定により得られたスペクトルの結果をそれぞれ図 4, 図 5 および図 6 に示す。

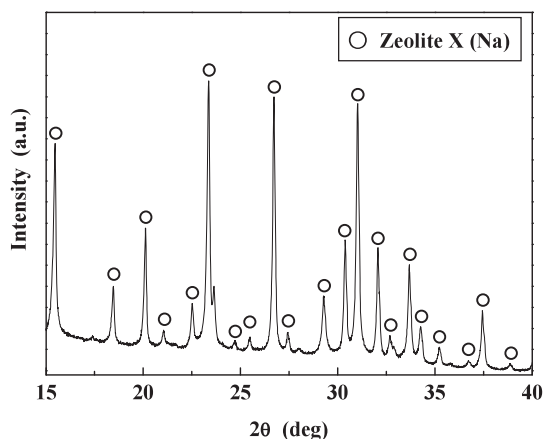


図 4 水熱合成サンプル HTS-1 における X 線回折スペクトル

水熱合成サンプル HTS-1 の場合、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白色粉末は X 型ゼオライトであることが分かった。このことから、表 1 で示した組成および合成条件により原材料の組成を決定する際に用いた基本となる X 型ゼオライトの

合成が可能であることが確認された。

水熱合成サンプル HTS-2 の場合、X 線回折測定により得られたスペクトルは HTS-1 の場合とほぼ同じであり、合成によって得られた白色粉末は X 型ゼオライトであることが分かった。HTS-2 を合成する際、原材料は表 1 に示したように Al と V が 1 : 1 のモル比となるように調整している。原材料中に V が存在しているにも関わらず生成物に V が含まれなかったことから、Al は V よりも優先的に Si と結合していると考えられる。そのため、原材料における Al と V の比率 V/Al は 1 より大きな値となるように調整する必要があると考えられる。

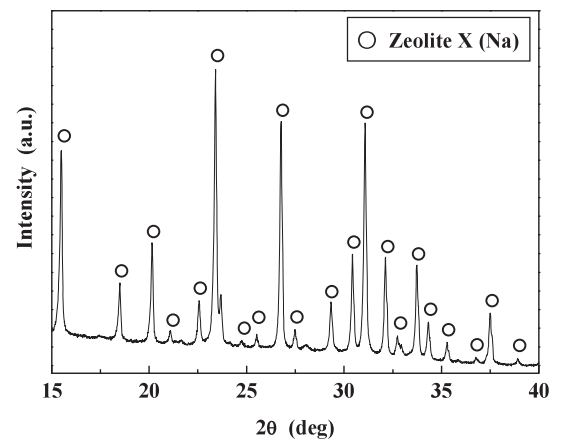


図 5 水熱合成サンプル HTS-2 における X 線回折スペクトル

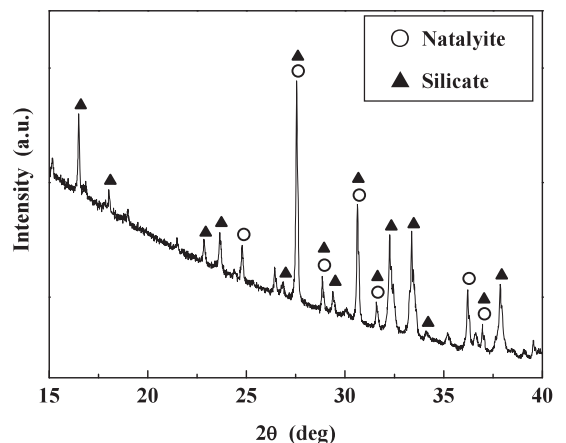


図 6 水熱合成サンプル HTS-3 における X 線回折スペクトル

水熱合成サンプル HTS-3 の場合、X 線回折により測定したスペクトルは HTS-1 および HTS-2 とは大きく異なっていた。X 線回折スペクトルから合成によって得られた白色粉末は、V と Si から構成されているナタリー輝石 (NaVSi₂O₆) および複数種のケイ酸塩の混合物で

あることが分かった。ナタリー輝石における V の価数は+3 であり、X 線光電子分光分析の結果と一致する。

しかし、+4 または+5 価の V を含む物質の特定は出来なかった。これらの結果から、本研究の目的としているゼオライトの合成には至らなかったものの、V を含む物質を生成出来ることが分かった。そのため、原材料の比率を調整することによって Si^{4+} の一部を V^{5+} に置換したゼオライトを合成できる可能性はあると考えられる。

4. 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、陰イオンに対して、イオン交換や吸着特性を有するゼオライトの合成を行った。

X 型ゼオライトを合成するための原材料および合成条件を基にして、Si を Al の代わりに V で置換したゼオライトの合成を行った結果、Al : V=1 : 1 では X 型ゼオライトが合成されるのみであったが、シリカ源とバナジニア源を用いて合成した場合には Si と+3 価の V を含む物質であるナタリー輝石が生成した。これらの結果から、本研究の目的としているゼオライトの合成には至らなかったものの、V を含む物質を生成出来ることが分かった。このことから、原材料の比率を調整することによって Si の一部を+5 価の V に置換したゼオライトを合成できる可能性はあると考えられる。

参考文献

- 1) 田中幹也:化学と教育, **59** (10), p.520 (2011)
- 2) 馬場洋三:表面科学, Vol.29, No.10, p.578 (2008)
- 3) 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.36, p.40 (2000)
- 4) 岡部徹, 他:表面科学, Vol.29, No.10, p.592 (2008)
- 5) 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)
- 6) 高橋國彦, 他:環境資源工学, Vol.55, No.4, p.169 (2008)
- 7) 芝田隼次, 他:資源と素材, Vol.118, p.1 (2002)
- 8) 平山勝義:資源と素材, Vol.113, p.978 (1997)
- 9) 小野嘉夫, 他:ゼオライトの科学と工学, 株式会社講談社, pp.1-2, p.6, p.111 (2007)
- 10) 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)
- 11) International Zeolite Association : Verified Syntheses of Zeolitic Materials 2nd Revised Edition <<http://iza-online.org/synthesis/default.htm>>
- 12) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Ed. G. E. Muilenberg) , Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. USA (1979)