アミン抽出剤によるスズ (II) 添加塩化物水溶液からの ロジウムの溶媒抽出 *

石川 明 良¹ 谷 繁 岳 志¹ 田 井 朝 香²
鈴 木 祐 麻³ 新 苗 正 和⁴

Solvent Extraction of Rhodium from Chloride Solutions added Tin(II) with Amine Extractants

by Akira ISHIKAWA^a, Takeshi TANISHIGE^a, Asaka TAI^b, Tasuma SUZUKI^a and Masakazu NIINAE^{a*}

a. Department of Sustainable Environmental Engineering, Graduate School of Sciences and Technology
for Innovation, Yamaguchi University (*Corresponding author, E-mail: niinae@yamaguchi-u.ac.jp)

b. Department of Sustainable Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University

Chloride is one of the effective medium in which platinum group metals (PGMs) can be brought into a solution, thus chlorocomplexes are particularly important in the process chemistry of PGMs separations. Rh (III) chlorocomplexes are poorly extracted into organic solvents, which is due to the charge of the complex as well as those inert character in a solution, that is, formation of $\text{RhCl}_6\text{-(H}_2\text{O)}_n^{(3-n)-}$ ($n=1-6$). The problem of solvent extraction of Rh from chloride solutions has not yet been solved and there is no effective industrial extractant for Rh.

PGMs are traditionally separated from one another and the other metals by a complex series of selective precipitation techniques. These are generally inefficient in terms of the degree of separation achieved. Solvent extraction applied to refining process for PGMs offers several advantages over the traditional precipitation methods. Adding Sn (II) to a Rh (III) feed is a good procedure which can be used to make Rh react more easily to extraction, however, stripping of Rh from the loaded organic phase is very difficult.

In the present study, the extraction of Rh from hydrochloric acid solutions with tri-*n*-octylamine (TOA) and tri-*n*-octyl methyl ammonium chloride (TOMAC) were tested to clarify the effect of addition of Sn (II) on the extraction of Rh and stripping of Rh.

KEY WORDS: Solvent Extraction, Stripping, Amine Extractant, Rhodium, Tin (II), Chloride Solution

1. 諸 言

白金族金属 (PGMs) はその優れた特性から、様々な産業分野に用いられる重要な元素であるが、他の金属に比べて生産量が少ないため、需要バランスや価格が大きく変動するリスクがある。また、その生産量の大半が南アフリカに偏るなど地域偏在性が高い。特に Rh は、Pt, Pd の副産物として生産されるため、その生産量は特に少ないのが現状である。また、Pt, Pd および Rh の世界の全需要量に占める自動車排ガス三元触媒の需要割合は、Pt が 40%, Pd が 69%, Rh に至っては 83% である¹⁾。新興国での自動車の需要の拡大および環境規制の強化に伴い、自動車排ガス用触媒を装着した自動車の生産は増加することが予想されている。その中でも、有害ガスである窒素酸化物 (NOx) を選択的に無害ガスである窒素ガス (N₂) に還元することが可能な Rh 系触媒は、今後需要の増加が見込まれている。それゆえ、使用済みの自動車排ガス用三元触媒に含まれる Rh を回収するためのリサイクルプロセスを構築することは極めて重要な課題である。

使用済み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され、その結果として、PGMs は塩化物水溶液からの分離回収になる。PGMs を湿式で処理する場合、PGMs の中でも Pt や Pd は溶媒抽出法を適用することで、比較的に容易な操作により短時間で処理でき、純度 99.95% 以上に精製することが可能である。しかしながら、Rh は、塩化物水溶液中で抽出不活性な多種のアコクロロ錯体を生成するために溶媒抽出が困難で、また、未だに工業的に有効な抽出剤が存在しない。したがって、沈殿・再溶解の繰り返しによって分離精製しているのが現状であり、これには処理時間がかかるなどの問題を抱えている。しかし、Rh (III) を含む塩化物水溶液に Sn (II) を添加すると Rh (III) および Sn (II) により還元された Rh (I) と SnCl_3^- が多種のアコ化しない錯体を生成することが知られている²⁻⁶⁾。著者らはこれまでに、工業的に利用できる LIX 26 (substituted 8-hydroxyquinoline) およびトリ-*n*-オクチルアミン (tri-*n*-octylamine, TOA) による Sn (II) 添加塩化物水溶液からの溶媒抽出を検討し、Rh (以後においては Rh (III) と Rh (I) および Sn (II) と Rh (III) を還元して生じた Sn (IV) の両方を含む Rh と Sn の混合塩化物水溶液を用いた実験結果に対しては価数を明記せずに、それぞれ Rh および Sn と表記する。) の抽出可能性を示した。しかし、逆抽出性が低いことなどの多くの課題を残している^{7,8)}。

本研究では、Sn (II) 添加塩化物水溶液からの Rh の抽出に対して、工業的に使用される代表的な陰イオン交換型の抽出剤である 3 級アミンのトリ-*n*-オクチルアミンに加えて、同じアミン抽出

*2018 年 4 月 24 日受付 2018 年 6 月 30 日受理

1. 山口大学 大学院生 創成科学研究科建設環境系専攻

2. 山口大学 学生 工学部循環環境工学科

3. 正会員 山口大学大学院 准教授 創成科学研究科 循環環境工学分野

4. 正会員 山口大学大学院 教授 創成科学研究科 循環環境工学分野

[著者連絡先] FAX: 0836-85-9601

E-mail: niinae@yamaguchi-u.ac.jp

キーワード: 溶媒抽出, 逆抽出, アミン抽出剤, ロジウム, スズ (II), 塩化物水溶液

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

Fig.2 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Sn (II) with 5 vol% TOA and 5 vol% TOMAC. [Sn (II)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³

剤である4級アンモニウム塩のトリオクチルメチルアンモニウムクロリド (tri-octyl methyl ammonium chloride, TOMAC) を選択し、アミン抽出剤による Sn (II) 添加塩化物水溶液からの Rh の溶媒抽出性および逆抽出性についてさらに検討を行った。

2. 実験方法

実験に使用した抽出剤は3級アミンであるトリ-n-オクチルアミン (TOA, ナカライテスク製1級試薬) および4級アンモニウム塩であるトリオクチルメチルアンモニウムクロリド (TOMAC, 東京化成製特殊用) で5 vol% 一定になるようにクロシンで希釈して作製した。また、第3相の形成防止のために改質剤として2-オクタノール (2-octanol, ナカライテスク製特級試薬) を10 vol% 一定になるように加えた。改質剤の添加濃度は、予備実験により決定した。水相は、初期 Rh (III) 濃度が 3.0×10^{-3} mol/dm³ 一定になるように塩化ロジウム3水和物 (RhCl₃·3H₂O, 富士フィルム和光純薬, 純度99.5%) を用い、また、初期 Sn (II) 濃度が所定濃度になるように塩化第1スズ (SnCl₂, 富士フィルム和光純薬, 純度99.9%) を用いて調整した。ただし、Sn (II) と Rh (III) の混合塩酸水溶液は、24時間静置した後に抽出実験に供した。また、抽出に与える硝酸イオンの影響を検討した実験においては硝酸ナトリウム (NaNO₃, ナカライテスク製特級試薬) を使用した。抽出操作は、容量50 cm³ の共栓三角フラスコに水相および有機相を15 cm³ ずつ入れ、298 K 一定に保持した恒温水槽中で振とう幅25 mm, 振とう速度160 rpm の条件で2時間振とうした。ただし、予備実験より Rh および Sn 共に2時間の振とうで十分に抽出平衡に達していることが分かった。振とう後、恒温水槽中で15分間静置した後に水相を分取し、初期水相および平衡水相中の各金属濃度を原子吸光分光光度計 (島津製作所製 AA-7000) で定量し、抽出率を求めた。逆抽出実験では、初期水相として Rh (III) 濃度 3.0×10^{-3} mol/dm³ および Sn (II) 濃度 1.5×10^{-2} mol/dm³ (Sn (II) / Rh (III) =5) または 6.0×10^{-2} mol/dm³ (Sn (II) / Rh (III) =20) を含む塩酸濃度4.0 mol/dm³ の水相と抽出実験と同じ組成の有機相の各々100 cm³ ずつを500 cm³ の分液ロートに入れ、縦型振とう機を使用して室温において振とう幅40 mm, 振とう速度220 rpm の条件で30分間振とうすることで逆抽出用金属含有有機相を作成した。この条件では、初期水相中の Rh および Sn のほぼ100% が有機相に抽出される。金属含有有機相と逆抽出液の各々15 cm³ ずつを容量50 cm³ の共栓三角フラスコに入れ、先の抽出操作と同条件で逆抽出操作を行った。使用した逆抽出液は、所定濃度の硫酸、硝酸水溶液および塩酸または水酸化ナトリウムを加えた所定濃度の亜硝酸ナトリウム (NaNO₂) 水溶液を使用した。また、

酸化剤として過酸化水素 (H₂O₂, ナカライテスク製1級試薬) および還元剤としてアスコルビン酸 (L (+)-C₆H₈O₆, ナカライテスク製特級試薬) を使用し、酸化、還元の効果についても検討した。また、亜硝酸ナトリウム水溶液での逆抽出においては、逆抽出液中の晶析物をろ過した後に晶析物を4.0 mol/dm³ の塩酸で溶解し、ろ過後液および塩酸溶解液中の Rh および Sn 濃度を原子吸光法で定量し、初期有機相中金属濃度、ろ過後液中金属濃度および塩酸溶解液中金属濃度より逆抽出率を求めた。それ以外の逆抽出においては晶析物を生成しないことから、逆抽出液中の金属濃度を定量し、初期有機相中金属濃度および逆抽出液中金属濃度から逆抽出率を求めた。

3. 実験結果および考察

3・1 TOA および TOMAC による Rh (III) および Sn (II) の抽出に与える塩酸濃度の影響

Rh (III) は塩化物水溶液中では RhCl_{6-n}(H₂O)_n (n=0-6) 型の多くのクロロ錯体を生成する⁹⁾。これらの錯体の中で RhCl₆³⁻ 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。Rh (III) のアコクロ錯体は溶媒抽出することが困難である^{9,10)}。したがって、RhCl₆³⁻ のみが比較的に抽出活性な化学種と考えられる。RhCl₆³⁻ の生成割合は塩化物濃度の増加と共に増加するが、RhCl₆³⁻ の生成割合が80% 以上になるには8.0 mol/dm³ 以上の塩化物濃度を必要とする¹¹⁾。Fig. 1 に、5 vol% TOA および5 vol% TOMAC による Rh (III) の抽出率と塩酸濃度の関係を示す。両抽出剤共に塩酸濃度の増加と共に Rh (III) の抽出率は増加せず、逆に抽出率が減少する傾向を示している。これは、TOA を用いた場合は、塩化物濃度の増加と共に RhCl₆³⁻ と Cl⁻ の競合抽出反応で Cl⁻ の抽出反応が優勢となり、Rh (III) の抽出率が減少したものと考えられる。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 の Cl⁻ の解離反応が起こり難くなるため、RhCl₆³⁻ とのイオン交換反応が進行しないことが Rh (III) の抽出率を減少させた原因と考えられる⁸⁾。また、両抽出剤の間で Rh の抽出挙動に顕著な差異は見られなかった。また、Fig. 2 に、5 vol% TOA および5 vol% TOMAC による Sn (II) の抽出率と塩酸濃度の関係を示す。両抽出剤共に塩酸濃度に関係なく、Sn (II) の抽出率は高かった。

3・2 TOA および TOMAC による Rh の抽出に与える Sn (II) 添加濃度の影響

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 SnCl₃⁻ 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²⁻⁶⁾。Sn (II) を添加し

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

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

Fig. 5 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Rh and Sn in coexistence of Rh and Sn with 5 vol% TOA.
[Rh (III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Sn (II)]: 1.5×10^{-2} mol/dm³

Fig. 6 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of Rh and Sn in coexistence of Rh and Sn with 5 vol% TOMAC.
[Rh (III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Sn (II)]: 1.5×10^{-2} mol/dm³

た場合、Rh (III) と Sn (II) が反応して生成する錯体は Rh (SnCl₃)_nCl_{6-n}³⁻ (n=1-5) や Rh (SnCl₃)₅⁴⁻ など多くの種類が存在する³⁾。Rh と Sn の錯体化学種は Sn (II) と Rh (III) のモル比 ([Sn (II)]/[Rh (III)]) で決まる。Sn (II) と Rh (III) のモル比が 6 未満では Rh (III) の Rh (SnCl₃)_nCl_{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 Rh (SnCl₃)₅⁴⁻ が主として生成する^{3, 9)}。したがって、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 6 未満では、TOA および TOMAC による (1) 式および (2) 式のような抽出反応が考えられる。

また、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 6 以上では、TOA および TOMAC による (3) 式および (4) 式のような抽出反応が考えられる。

ただし、R₃N は TOA を、R₃R'N は TOMAC をそれぞれ示す。また、添え字の aq および org はそれぞれ水相および有機相を示す。

Fig. 3 および Fig. 4 に、5 vol% TOA および 5 vol% TOMAC による 4.0 mol/dm³ の塩酸水溶液からの Rh および Sn の抽出率と Sn (II) と Rh (III) のモル比の関係を示す。多くの PGMs の精製液は、塩化物イオン濃度が 4.0 mol/dm³ であることも考慮して、塩酸濃度を 4.0 mol/dm³ とした⁹⁾。Fig. 3 および Fig. 4 から分かるように、TOA および TOMAC いずれの場合も Sn (II) と Rh (III) のモル比の増加と共に Rh の抽出率は急激に増加し、モル比が 3 以上で Rh の抽出率は 100 % 近い値を示し、Sn (II) の添加が Rh の抽出に有効であることが分かる。

3・3 TOA および TOMAC による Sn (II) 添加塩酸水溶液からの Rh の抽出に与える塩酸濃度の影響

Sn (II) と Rh (III) のモル比を 5 とした一定の条件で、5 vol% TOA および 5 vol% TOMAC による Rh および Sn の抽出率に与える塩酸濃度の影響について検討した。その結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Fig. 5 および Fig. 6 から分かるように、TOA および TOMAC いずれの場合も Rh および Sn の抽出率は高く、特に、Rh の抽出性に対して塩酸濃度の顕著な影響は見られなかった。ただし、塩酸濃度 2.0 mol/dm³ 以下で TOMAC の方が TOA より高い Sn の抽出性を示すのは、4 級アンモニウム塩である TOMAC の方が 3 級アミンである TOA より塩基性が強いと考えられる。

3・4 TOA による Sn (II) 添加塩酸水溶液からの Rh の抽出に与える硝酸イオンの影響

王水は、白金族金属の浸出に利用されるが、硝酸イオンや亜硝酸イオンを含む王水中では白金族金属イオンがニトロシル錯体やニトロ錯体を形成する。これらの錯体は溶媒抽出反応に支障が生

Fig.7 Effect of sodium nitrate concentration on extraction of Rh and Sn with 5 vol% TOA.
[Rh (III)]: 3.0×10^{-3} mol/dm³, [Sn (II)]: 1.5×10^{-2} mol/dm³, [HCl]: 4.0 mol/dm³

じる場合があることから、王水に比べて浸出能力は劣るが塩酸と塩素を用いた浸出操作が用いられることが多い¹²⁾。そこで、Sn (II) 添加塩酸水溶液からの Rh および Sn の抽出に硝酸イオンの存在が与える影響について TOA を用いて検討した。Fig. 7 は、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 の場合に対して、5 vol% TOA を用いて 4.0 mol/dm³ の塩酸水溶液からの Rh および Sn の抽出に対する硝酸ナトリウム濃度の影響を示している。Fig. 7 から分かるように、硝酸イオンを添加することでその濃度と共に Rh および Sn の抽出率が減少している。特に、Sn よりも Rh の抽出率が顕著に減少している。また、硝酸ナトリウムではなく硝酸を直接添加して作成した塩酸濃度 4.0 mol/dm³、硝酸濃度 1.0 mol/dm³ の Sn (II) 添加水溶液からの Rh および Sn の抽出を検討した結果、Rh および Sn の抽出率はそれぞれ 7.4 % および 19.5 % と非常に低い値を示した。このことから、塩酸と硝酸イオンの共存は、Rh がニトロシル錯体やニトロ錯体を形成し抽出性を低下させると考えられる。これらのことから、アミン抽出剤を用いて Sn (II) を添加して Rh を抽出する場合でも、浸出工程での硝酸を含む水溶液の使用を極力避けるか、使用した場合は、前段階で硝酸イオンや亜硝酸イオ

ンを除去する必要がある。

3・5 Sn (II) 添加塩酸水溶液から抽出した Rh および Sn の鉍酸による逆抽出

有機相に抽出した Rh および Sn の逆抽出に対して、Rh と Sn の塩化物錯体を分解するために、塩化物イオンと異なる配位子を有する硫酸水溶液および硝酸水溶液による逆抽出について検討した。Table 1 および Table 2 に、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 と 20 の条件で、4.0 mol/dm³ の塩酸水溶液から 5 vol% TOA および 5 vol% TOMAC で Rh と Sn を抽出した有機相からの Rh および Sn の逆抽出結果を示す。Table 1 および Table 2 から分かるように、TOA および TOMAC、また、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 および 20 のいずれの場合においても硫酸および硝酸など鉍酸による Rh の逆抽出率は低い値を示した。硝酸に比べて、特に硫酸で Rh の逆抽出率が低い結果となった。また、硝酸による逆抽出で見ると、TOMAC の方が TOA より Rh の逆抽出性が良くないことが分かる。そこで、抽出される Rh が Sn (II) と Rh (III) のモル比が 6 を境に Rh (III) と Rh (I) に変化することから、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 と 20 の条件で、4.0 mol/dm³ の塩酸水溶液から 5vol% TOA および 5 vol% TOMAC で Rh と Sn を抽出した有機相に対して、抽出時に Rh (III) と Sn (II) の酸化・還元反応が関与することから、逆抽出時に Rh および Sn に対する酸化および還元反応が逆抽出性に影響すると考え、硫酸および硝酸に酸化剤として過酸化水素を、また、硫酸および塩酸に還元剤としてアスコルビン酸を加えた水溶液で逆抽出を検討した。その結果、TOA および TOMAC、また、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 および 20 のいずれの場合においても Rh の逆抽出性に顕著な変化はなく、鉍酸に酸化剤あるいは還元剤を加えても逆抽出性に改善効果は見られなかった。

3・6 Sn (II) 添加塩酸水溶液から抽出した Rh および Sn の亜硝酸ナトリウム水溶液による逆抽出

Rh (III) は、亜硝酸イオンと安定な錯体 Rh(NO₂)₆³⁻ を形成することが知られている¹²⁾。一方、Sn (II) や Sn (IV) は弱酸性領域から水酸化物を生成して沈殿する。そこで、亜硝酸ナトリウム水溶液で逆抽出すれば、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 を水酸化物として晶析することで両者を

Table 1 Stripping of Rh and Sn from TOA with sulfuric acid and nitric acid solutions.

	Acidity (mol/dm ³)	Sn(II) / Rh(III) = 5 Stripping (%)		Sn(II) / Rh(III) = 20 Stripping (%)	
		Rh	Sn	Rh	Sn
H ₂ SO ₄	2.0	1.2	40.8	1.1	16.9
	4.5	0.5	2.3	0.5	13.7
	9.0	0.3	0.3	0.4	0.3
HNO ₃	3.5	13.4	56.8	6.0	33.2
	5.0	15.5	56.7	6.7	31.5
	7.0	30.8	61.3	8.7	30.8

Table 2 Stripping of Rh and Sn from TOMAC with sulfuric acid and nitric acid solutions.

	Acidity (mol/dm ³)	Sn(II) / Rh(III) = 5 Stripping (%)		Sn(II) / Rh(III) = 20 Stripping (%)	
		Rh	Sn	Rh	Sn
H ₂ SO ₄	2.0	2.4	12.1	3.8	22.1
	4.5	1.5	0.8	2.4	11.1
	9.0	1.1	0.4	1.0	0.4
HNO ₃	3.5	6.1	66.4	3.6	48.2
	5.0	7.9	62.4	13.3	67.0
	7.0	15.4	68.5	10.3	55.1

Table 3 Stripping of Rh and Sn from TOA with sodium nitrite solution.

	NaNO ₂ (mol/dm ³)	Sn(II) / Rh(III) = 5		Sn(II) / Rh(III) = 20	
		Stripping (%)		Stripping (%)	
		(Aqueous) (Solid)	(Aqueous) (Solid)	(Aqueous) (Solid)	(Aqueous) (Solid)
HCl (1.0 × 10 ⁻² mol/dm ³)	0.1	10.2 (8.2) (2.0)	44.8 (0.2) (44.6)	11.7 (8.2) (3.5)	16.6 (0) (16.6)
	1.0	47.1 (43.7) (3.4)	63.2 (0) (63.2)	27.4 (25.4) (2.0)	23.1 (0) (23.1)
	2.0	66.1 (61.9) (4.2)	71.8 (0) (71.8)	32.1 (29.7) (2.4)	27.8 (0) (27.8)
	3.0	81.2 (77.0) (4.2)	56.1 (0) (56.1)	31.6 (28.7) (2.9)	24.2 (0) (24.2)
	4.0	92.7 (88.1) (4.6)	87.2 (0) (87.2)	42.5 (40.2) (2.3)	29.0 (0) (29.0)
	0.1	9.2 (4.9) (4.3)	60.0 (0) (60.0)	7.0 (4.0) (3.0)	21.7 (0.1) (21.6)
	1.0	48.7 (39.1) (9.6)	69.7 (0) (69.7)	46.3 (37.7) (8.6)	23.9 (0.1) (23.8)
	2.0	77.5 (66.4) (11.1)	60.9 (0) (60.9)	44.1 (39.3) (4.8)	24.2 (0) (24.2)
	3.0	86.0 (78.2) (7.8)	55.1 (0) (55.1)	48.3 (45.5) (2.8)	20.6 (0) (20.6)
	4.0	91.2 (84.5) (6.7)	80.3 (0) (80.3)	54.0 (46.3) (7.7)	22.4 (0) (22.4)

Table 4 Stripping of Rh and Sn from TOMAC with sodium nitrite solution.

	NaNO ₂ (mol/dm ³)	Sn(II) / Rh(III) = 5		Sn(II) / Rh(III) = 20	
		Stripping (%)		Stripping (%)	
		(Aqueous) (Solid)	(Aqueous) (Solid)	(Aqueous) (Solid)	(Aqueous) (Solid)
HCl (1.0 × 10 ⁻² mol/dm ³)	0.1	5.2 (3.1) (2.1)	31.7 (0) (31.7)	9.5 (6.0) (3.5)	33.8 (0) (33.8)
	1.0	32.7 (21.7) (11.0)	58.1 (0) (58.1)	25.9 (17.9) (8.0)	39.9 (0) (39.9)
	2.0	57.4 (41.8) (15.6)	72.1 (0) (72.1)	33.9 (24.5) (9.4)	45.1 (0) (45.1)
	3.0	66.4 (50.7) (15.7)	76.3 (0) (76.3)	35.6 (27.4) (8.2)	33.8 (0) (33.8)
	4.0	76.3 (58.9) (17.4)	70.6 (0) (70.6)	49.5 (37.5) (12.0)	46.5 (0) (46.5)
	0.1	8.8 (2.4) (6.4)	73.6 (0) (73.6)	10.4 (5.2) (5.2)	37.5 (0) (37.5)
	1.0	30.9 (23.4) (7.5)	52.8 (0) (52.8)	28.7 (19.5) (9.2)	43.2 (0) (43.2)
	2.0	60.0 (56.0) (4.0)	67.4 (0) (67.4)	36.5 (28.4) (8.1)	47.3 (0) (47.3)
	3.0	79.2 (74.1) (5.1)	66.8 (0) (66.8)	39.6 (30.8) (8.8)	43.7 (0) (43.7)
	4.0	85.0 (79.2) (5.8)	75.8 (0) (75.8)	49.0 (39.4) (9.6)	45.7 (0) (45.7)

固液分離することで分離回収が可能と考えられる。ただし、強アルカリ条件で逆抽出すると、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、強アルカリ条件での逆抽出は避ける必要がある。そこで、Sn (II) と Rh (III) のモル比 5 および 20、4.0 mol/dm³ の塩酸水溶液から 5 vol% TOA および 5 vol% TOMAC で金属を抽出して調整した有機相に対して、各種濃度の亜硝酸ナトリウムを含む 1.0 × 10⁻² mol/dm³ の塩酸水溶液並びに 1.0 × 10⁻³ mol/dm³ の水酸化ナトリウム水溶液で逆抽出実験を実施した。その結果を、Table 3 および Table 4 に示す。ただし、Rh および Sn の全逆抽出率を上段に、また、下段には全逆抽出率の水相および固相への内訳を示す。Table 3 および Table 4 から分かるように、TOA および TOMAC のいずれの場合も、硫酸や硝酸といった鉱酸を使用した場合よりも Rh および Sn の逆抽出性が高くなっている。例えば、Sn (II) と Rh (III) のモル比 5 で抽出した TOA の場合で、逆抽出水として 4.0 mol/dm³ の亜硝酸ナトリウムを含む 1.0 × 10⁻² mol/dm³

の塩酸および 1.0 × 10⁻³ mol/dm³ の水酸化ナトリウム水溶液で逆抽出した場合、90 % 以上の高い 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。さらに、Rh の逆抽出性は、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 の場合の方が 20 の場合よりも高かった。これは先に述べたように、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 の場合の Rh の抽出化学種は Rh (SnCl₃)_nCl_{6-n}³⁻ (n=1-5) で、3 価の Rh (III) が有機相に抽出されるため、逆抽出において亜硝酸イオンと安定な錯体 Rh (NO₂)₆³⁻ を形成するためと考えられる。一方、Sn (II) と Rh (III) のモル比が 20 の場合の Rh の抽出化学種は Rh (SnCl₃)₅⁴⁻ で 1 価の Rh (I) が有機相に抽出されるため、逆抽出において亜硝酸イオンと安定な錯体を形成しないためと考えられる。ただし、加水分解により Rh の一部は沈殿する。また、Rh の逆抽出性は TOA と TOMAC を比較した場合、顕著な差異は認められなかったが、若干 TOA の方が TOMAC より逆抽出性が良好な傾向が見られた。また、亜硝酸ナトリウム水溶液の方が鉱酸より Rh の逆抽出性が顕著に高かった。

4. 結 言

アミン抽出剤である TOA および TOMAC による Sn (II) 添加塩化物水溶液からの Rh の抽出性および逆抽出性について検討し、以下の結果を得た。

- 1) TOA および TOMAC による塩酸溶液からの Rh (III) の抽出性は、両抽出剤共に塩酸濃度の増加と共に減少した。また、両抽出剤の間で Rh (III) の抽出性に顕著な差異は見られなかった。
- 2) TOA および TOMAC のいずれの場合も、Sn (II) と Rh (III) のモル比の増加と共に Rh の抽出率は増加し、モル比が 3 以上で Rh の抽出率は 100 % 近い値を示した。
- 3) TOA および TOMAC のいずれの場合も、Sn (II) 添加塩化物水溶液からの Rh の抽出性に対して塩酸濃度の顕著な影響はなかった。
- 4) 硝酸イオンの存在は、Sn (II) 添加塩化物水溶液からの Rh の抽出性を低下させた。
- 5) 硫酸および硝酸による TOA および TOMAC からの Rh の逆抽出性は低かった。また、鉍酸に過酸化水素およびアスコルビン酸を酸化剤および還元剤として併用したが、Rh の逆抽出性に顕著な改善は見られなかった。
- 6) 亜硝酸ナトリウム水溶液による Rh の逆抽出性は、鉍酸および鉍酸と酸化剤、還元剤の併用による逆抽出と比較して TOA お

よび TOMAC 共に高く、特に Sn (II) と Rh (III) のモル比が 5 の場合、モル比が 20 の場合より逆抽出性は高かった。また、Rh の逆抽出性において、TOA と TOMAC の間に顕著な差異は見られなかったが、若干 TOA の方が TOMAC より逆抽出性が良好であった。

謝辞 本研究の一部は、(公財)高橋産業経済研究財団の補助を受けたことをここに明記する。

References

- 1) JOGMEC: 鉱物資源マテリアルフロー **2014** (2015) .
- 2) M. A. Khattak and R. J. Magee: *Anal. Chim. Acta*, **45** (1969) , 297-304.
- 3) H. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda and Y. Saito: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981** (1981) , 639-644.
- 4) S. Iwasaki, T. Nagai, K. Mizumach and T. Ishimori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57** (1984) , 386-390.
- 5) T. Yamakawa, S. Shinoda, Y. Saito, H. Moriyama and P. S. Pregosin: *Magnet. Res. Chem.*, **23** (1985) , 202-206.
- 6) I. Hall and K. R. Koch: *Polyhedron*, **10** (1991) , 1721-1722.
- 7) M. Niinae, M. Yamamoto, M. Sano, Y. Nakahiro and T. Wakamatsu: *Journal of MMIJ*, **111** (1995) , 875-879.
- 8) M. Niinae, M. Yamamoto, M. Sano, Y. Nakahiro and T. Wakamatsu: *Journal of MMIJ*, **111** (1995) , 880-884.
- 9) E. Benguerel and G. P. Demopoulos: *ISEC '93* (York, 1993) , pp. 376-383.
- 10) G. L. Yan, J. Alstad: *Hydrometallurgy '94* (Cambridge, 1994) , pp. 701-706.
- 11) E. Benguerel, G. P. Demopoulos and G. B. Harris: *Hydrometallurgy*, **40** (1996) , 135-152.
- 12) A. Okuda: *Journal of MMIJ*, **123** (2007) , 737-740.
- 13) R. A. Grant: *Proc. IPMI* (Allenton, PA, 1990) , pp. 7-39.