

# カルコゲン添加による強酸性水溶液 からの貴金属直接回収法

東京工業大学

科学技術創成研究院 先導原子力研究所

准教授 鷹尾康一郎

2019年11月19日

# 研究背景

## ● 都市鉱山からの有価金属回収

- 溶解: 硝酸, 塩酸, 王水, シアン...
- 分離: 溶媒抽出, 沈殿, クロマトグラフィー...
- 製品としての最終形態: メタル

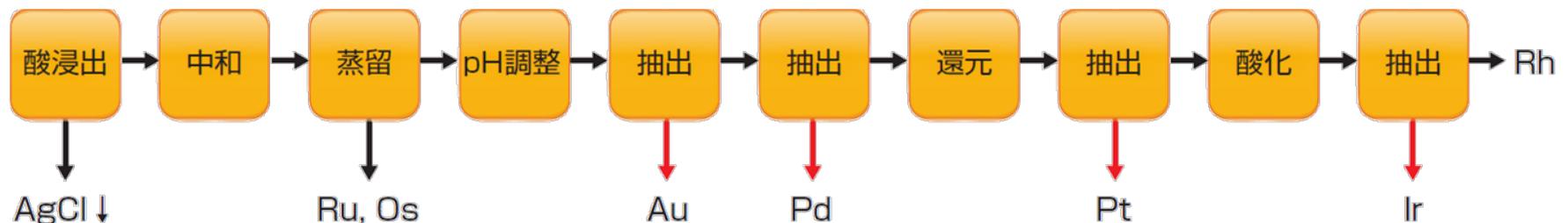


## ● 「貴」金族元素

- 希少性・有用性・環境負荷: リサイクルが強く望まれる
- 複雑な化学プロセス: 酸↔アルカリ, 溶液↔固体...
- **【溶解 → 直接回収】「貴」であることを最大限活用**  
(すべてではないが...)
- 電解還元: 電流効率低い ・化学還元: 適切な還元剤???
- **貴金族分離・回収・リサイクル技術の革新**



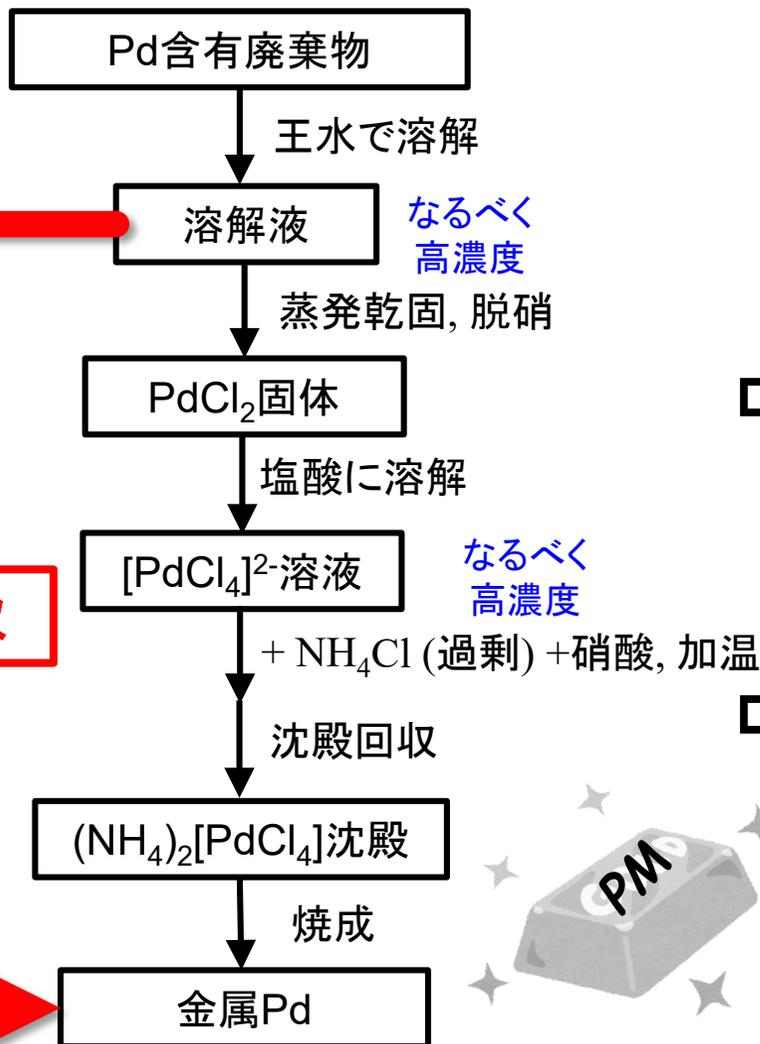
|    |    |           |           |
|----|----|-----------|-----------|
| Ru | Rh | <b>Pd</b> | Ag        |
| Os | Ir | <b>Pt</b> | <b>Au</b> |



# 研究背景と本提案に至る着想

## ● 都市鉱山からの貴金属リサイクル

### □ 従来技術の課題と解決策



多段かつ煩雑な  
化学処理

溶解液からの高効率  
直接貴金属回収

□ 王水ベース溶解液(HCl + HNO<sub>3</sub> 3:1)

- ✓ **強酸性**
- ✓ **塩化ニトロシル: 強い酸化力 → 溶解**
- ✓ **塩酸: 強い配位力 → 溶存種安定化**

□ 貴金属還元回収【溶解の逆反応】

- **電解還元: H<sub>2</sub>発生, 電流効率低い**
- **化学還元: 還元剤・反応系の設計???**



## 放射性廃棄物ガラス固化体湿式処理技術の開発



### ガラス固化体からの核廃棄物溶出\*\*



Na Si B Ca Al Zn Li  
Se Rb Sr Y Zr Mo Mn  
Ru Rh Pd Ag Sn Te Cs  
Ba La Ce Pr Nd Sm Eu  
Gd P Cr Fe Ni

Si Ru Rh

\*\*現在想定の地層処分環境とはまったく異なる条件

Na B Ca Al Zn Li  
Se Rb Sr Y Mo Mn  
Ru Rh **Pd** Ag Sn Te Cs  
Ba La Ce Pr Nd Sm Eu  
Gd P Cr Fe Ni

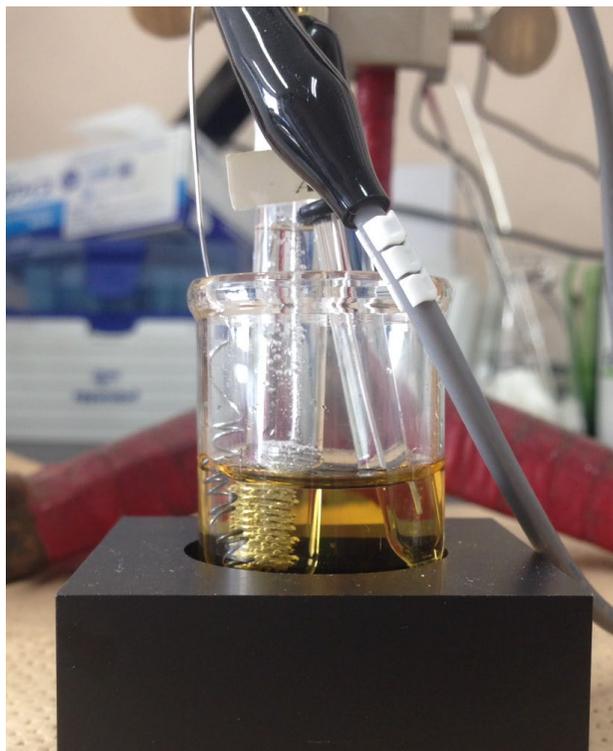
- 特願2017-034766.
- 2017年東工大新技術説明会にて紹介
- *J. Hazard. Mater.* **2019**, 362, 368-374.

???

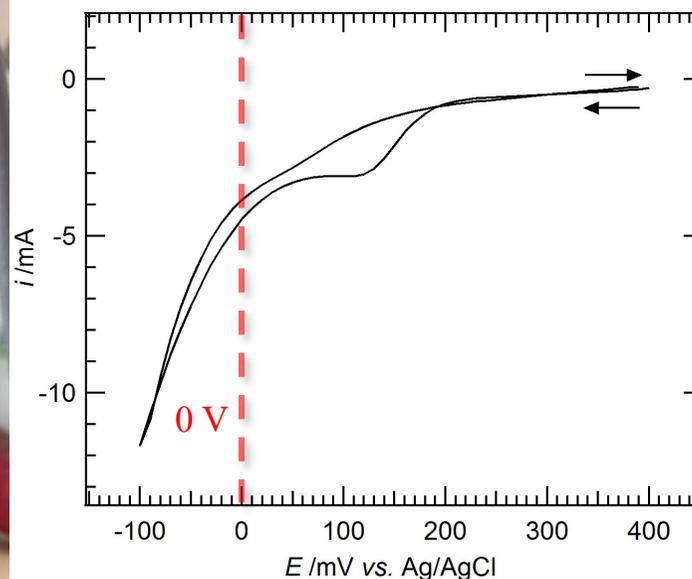
???

## ● 第1溶出工程溶出液に対する電析試験

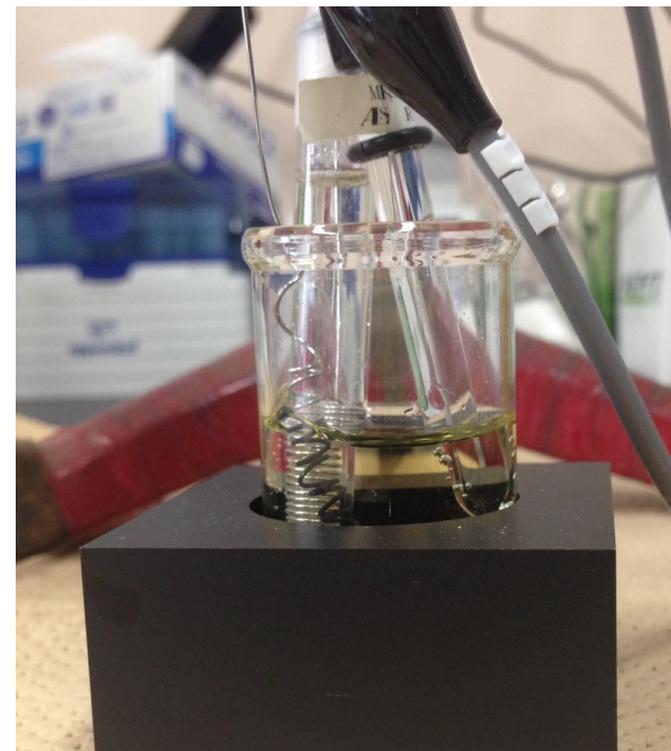
- 第1溶出工程からの溶出液
- $\sim 2 \text{ M H}^+$ ,  $3 \text{ M NO}_3^-$ ,  $0.04 \text{ M Cl}^-$ , ガラス主成分 + 放射性廃棄物模擬成分



電解前



第1溶出工程溶出液のCV  
 $\sim 2 \text{ M HNO}_3 + 0.04 \text{ M Cl}^-$   
WE: SUS304, CE: Pt, RE: Ag/AgCl,  
scan rate: 100 mV/s,  
range: 400~-100 mV vs. Ag/AgCl



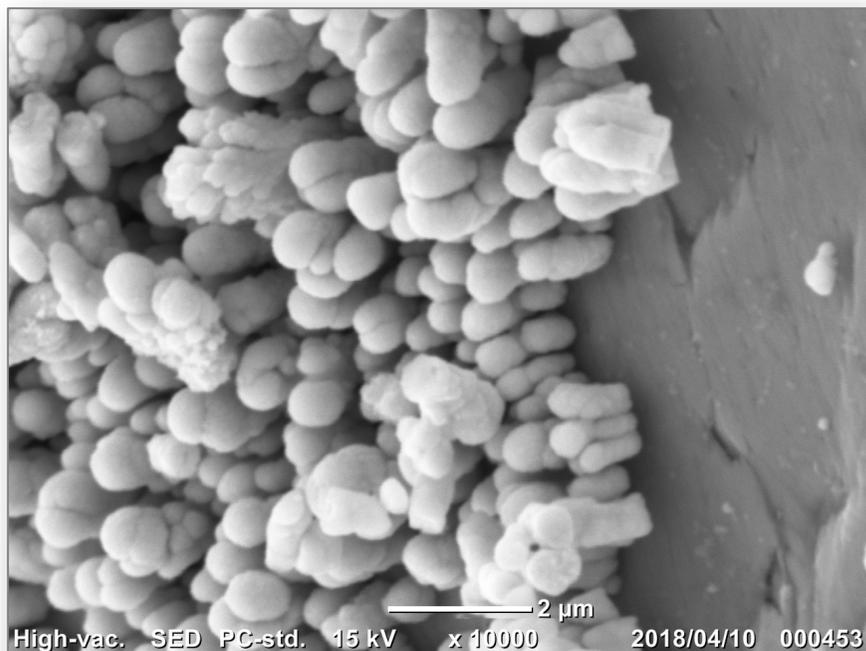
0 V vs. Ag/AgClにて  
5時間電解後

# ガラス固化体処理溶液からのPd回収

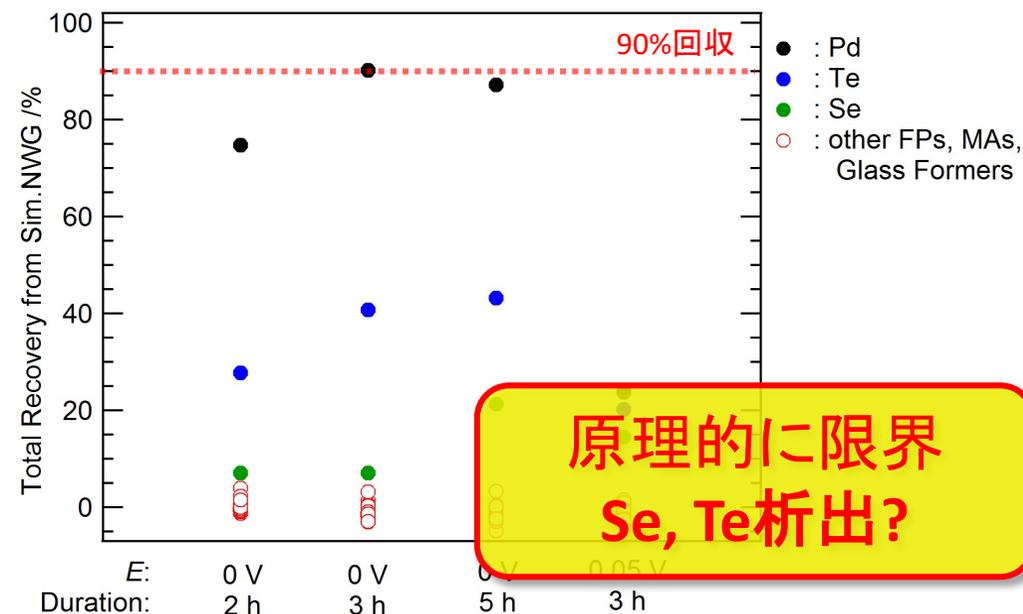


## ● 第1溶出工程溶出液に対する電析試験

- 第1溶出工程からの溶出液
- ~2 M H<sup>+</sup>, 3 M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 0.04 M Cl<sup>-</sup>, ガラス主成分+放射性廃棄物模擬成分



SUS304電極上析出物  
(SEM反射電子像)



原理的に限界  
Se, Te析出?

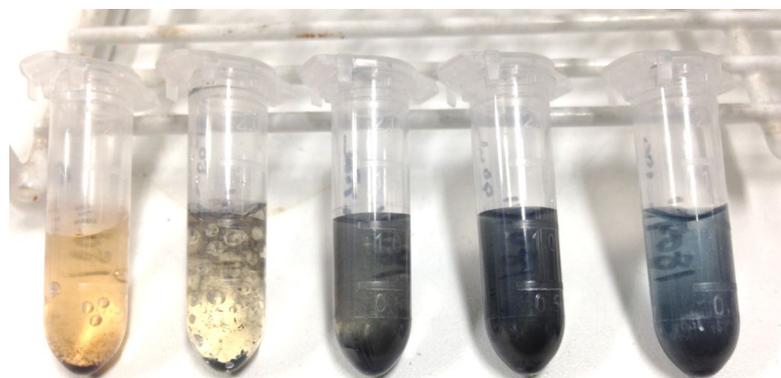
- ✓ 著しい水素発生 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )  
⇒ 電流効率極めて低い
- ✓ 時間がかかる
- ✓ Se, Teが一緒に電析???

## ● 湿式化学還元によるPd回収

- $\sim 2 \text{ M H}^+$ ,  $3 \text{ M NO}_3^-$ ,  $0.04 \text{ M Cl}^-$ , ガラス主成分 + 放射性廃棄物模擬成分
- 化学還元により  $\text{Pd}^{2+}$  を  $\text{Pd}(0)$  として簡易分離・回収
- 還元剤: ヒドラジン1水和物 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

初期濃度:  
2.33 mM Pd  
0.12 mM Se  
0.57 mM Te

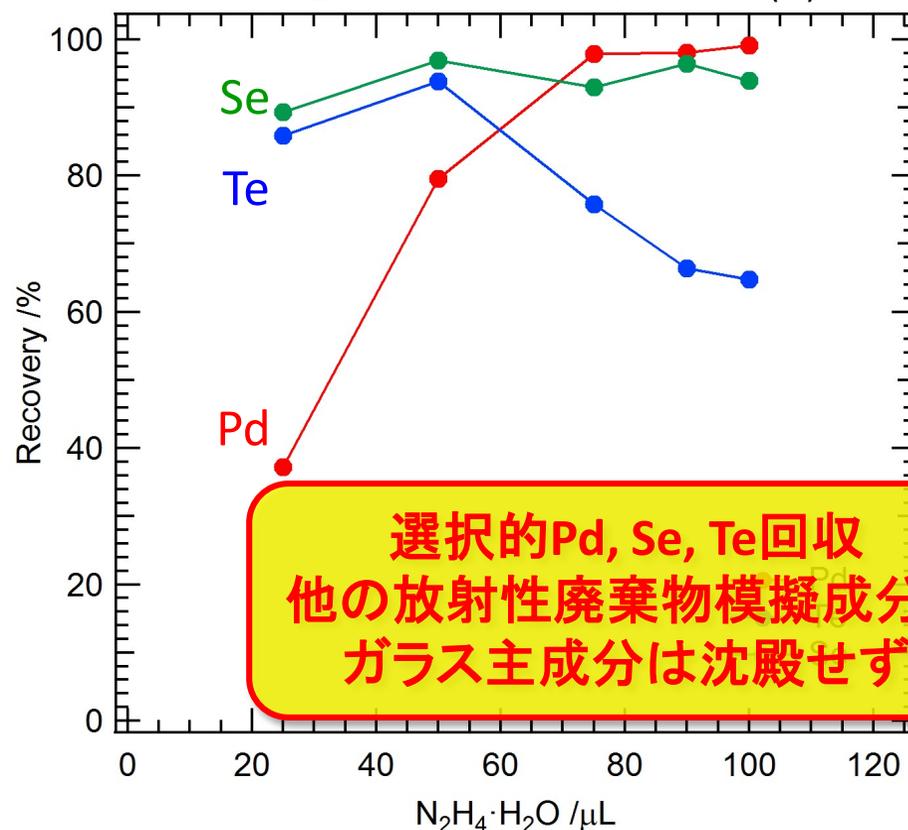
第1溶出工程溶出液1 mL + 所定量  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



|                  |                  |                  |                  |                   |
|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 25 $\mu\text{L}$ | 50 $\mu\text{L}$ | 75 $\mu\text{L}$ | 90 $\mu\text{L}$ | 100 $\mu\text{L}$ |
| (0.50 M)         | (0.98 M)         | (1.4 M)          | (1.7 M)          | (1.9 M)           |

**黒色沈殿が生成  
還元剤添加量増加に伴って  
液相の色も変化**

ヒドラジン1水和物添加による  
第1溶出工程溶出液からの模擬FP回収率(%)



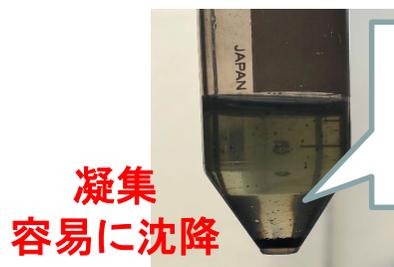
**選択的Pd, Se, Te回収  
他の放射性廃棄物模擬成分と  
ガラス主成分は沈殿せず**

# 酸性水溶液からのPd直接還元回収

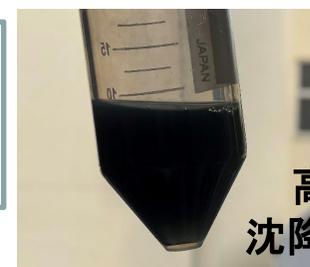
## ● 湿式化学還元によるPd回収

- $\sim 2 \text{ M H}^+$ ,  $3 \text{ M NO}_3^-$ ,  $0.04 \text{ M Cl}^-$ , ガラス主成分 + 放射性廃棄物模擬成分
- 化学還元により $\text{Pd}^{2+}$ を $\text{Pd}(0)$ として簡易分離・回収
- 還元剤: ヒドラジン1水和物( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

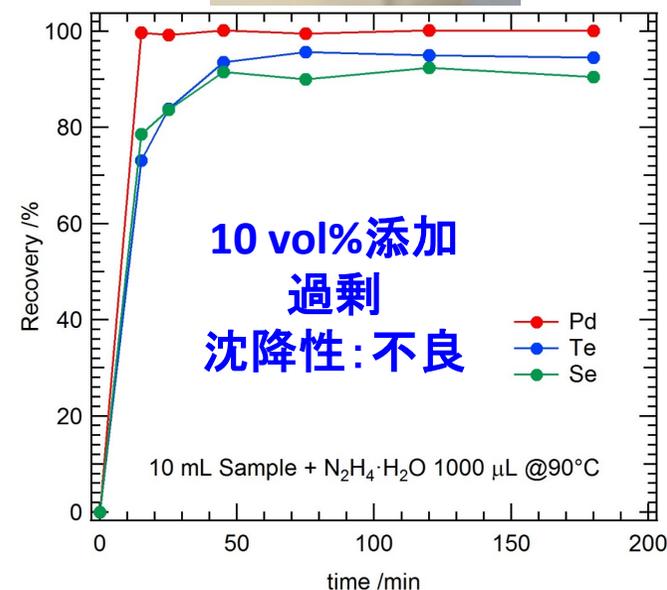
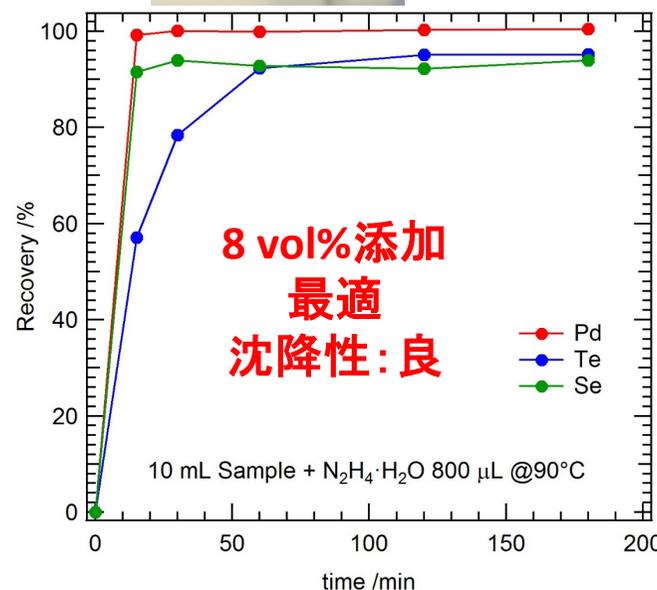
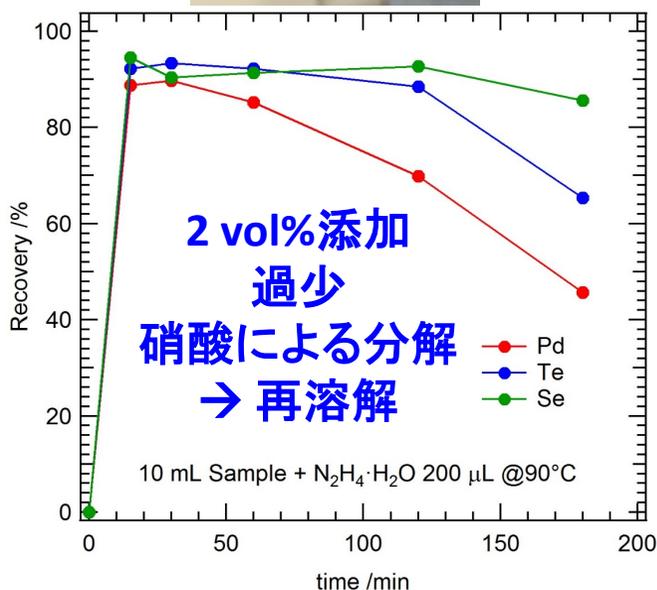
初期濃度:  
2.33 mM Pd  
0.12 mM Se  
0.57 mM Te



90°C, 1時間, Pd > 99%,  
Se 93%, Te 92%回収  
他元素は液相に保持



高分散  
沈降しにくい



# 強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収

## ● 湿式化学還元によるPd回収

- ~2 M H<sup>+</sup>, 3 M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 0.04 M Cl<sup>-</sup>, ガラス主成分 + 放射性廃棄物模擬成分
- ヒドラジンによる化学還元: Pd<sup>2+</sup> → Pd(0)

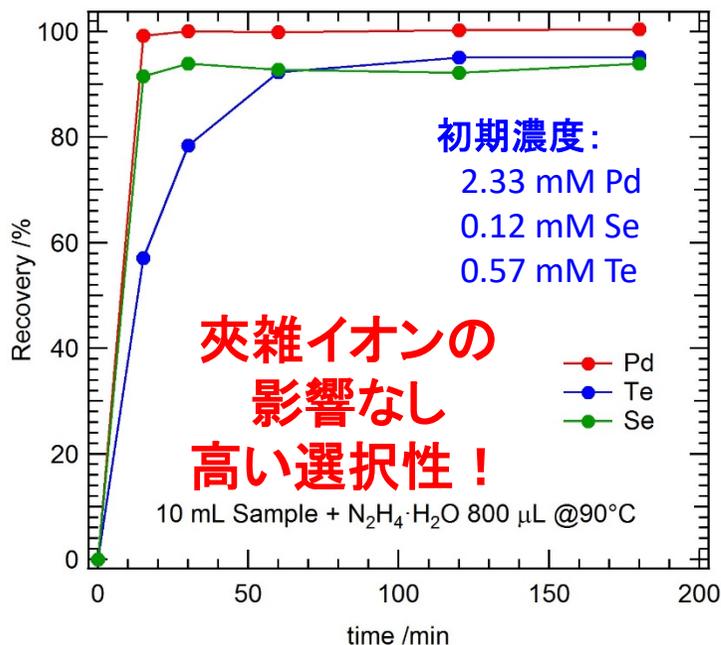
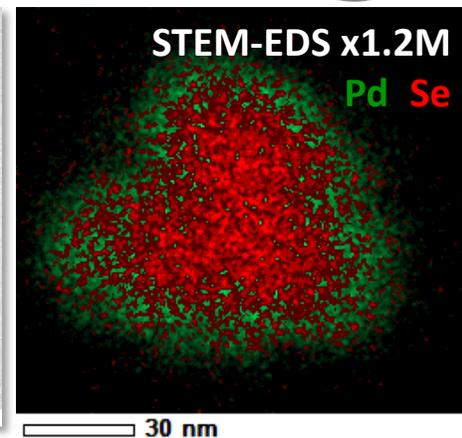
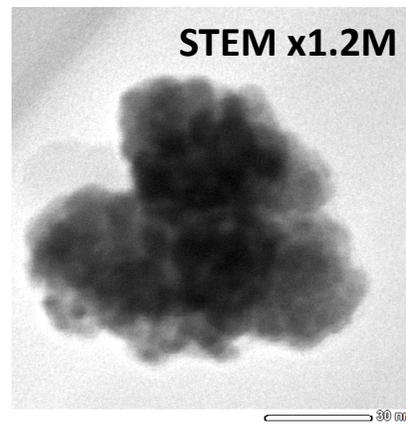
コア-シェル型  
ナノ粒子(?)



**Pd > 99%, Se 93%, Te 92%回収**  
**他の夾雑物は液相に保持**

**容易に凝集・沈降**  
**ろ過性良好**

主要夾雑物  
2 M HNO<sub>3</sub>  
0.04 M HCl  
0.20 M Na<sup>+</sup>  
0.26 M B(OH)<sub>3</sub>  
0.07 M Al<sup>3+</sup>  
0.04 M Ca<sup>2+</sup>  
0.03 M Zn<sup>2+</sup> etc...



## ● Pd単独の場合は析出しない!

- ⇒ Se, Te (16族, カルコゲン元素)の存在が重要
- ⇒ Pd還元・析出メカニズム?
- ⇒ コア-シェル構造?
- ⇒ 熱分解によるPd回収
- Se, Te → 揮発回収・リサイクル
- ⇒ 強酸性水溶液からの貴金属直接回収へ!

16族

|    |
|----|
| O  |
| S  |
| Se |
| Te |

# 強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収

## ● 湿式化学還元による迅速・高効率・選択的なPd回収

□ カルコゲン(Se, Te)添加 + ヒドラジンによるPd直接還元

$N_2H_4 \cdot H_2O$  8 vol% 添加  
各元素初期濃度: 0.5 mM

但し、Pd + Se + Te系は

[Pd] = 2.33 mM

[Se] = 0.12 mM

[Te] = 0.57 mM

## 異なる酸性水溶液中からのPd直接回収実施例:

| 3 M $HNO_3$ 系 |              | Pd回収率 | Se回収率 | Te回収率 |
|---------------|--------------|-------|-------|-------|
| 比較例N1         | Pd単独         | n.d.  | -     | -     |
| 実施例N1         | Pd + Se      | 99.6% | 99.7% | -     |
| 実施例N2         | Pd + Te      | 99.8% | -     | 50.0% |
| 実施例N3         | Pd + Se + Te | > 99% | 93.0% | 92.0% |

| 3 M HCl系 |              | Pd回収率 | Se回収率 | Te回収率 |
|----------|--------------|-------|-------|-------|
| 比較例C1    | Pd単独         | n.d.  | -     | -     |
| 実施例C1    | Pd + Se      | 66.1% | 99.6% | -     |
| 実施例C2    | Pd + Te      | 98.9% | -     | 99.2% |
| 実施例C3    | Pd + Se + Te | 95.8% | 99.6% | > 99% |

16族

|           |
|-----------|
| O         |
| S         |
| <u>Se</u> |
| <u>Te</u> |
| Po        |

# 強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収

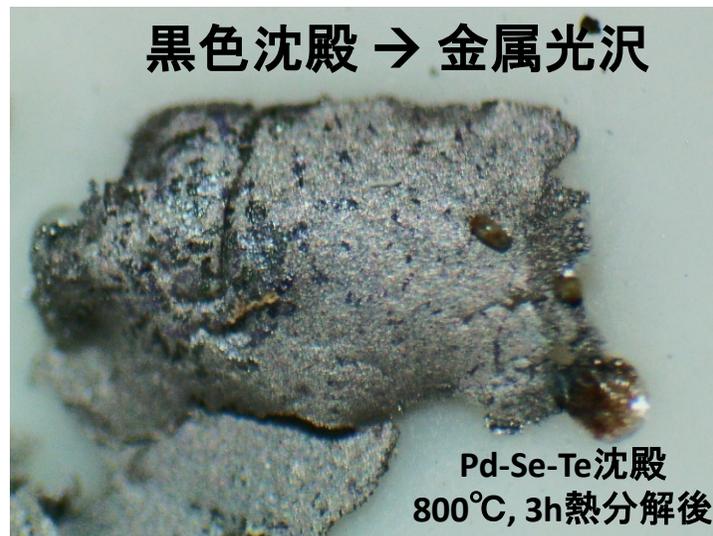
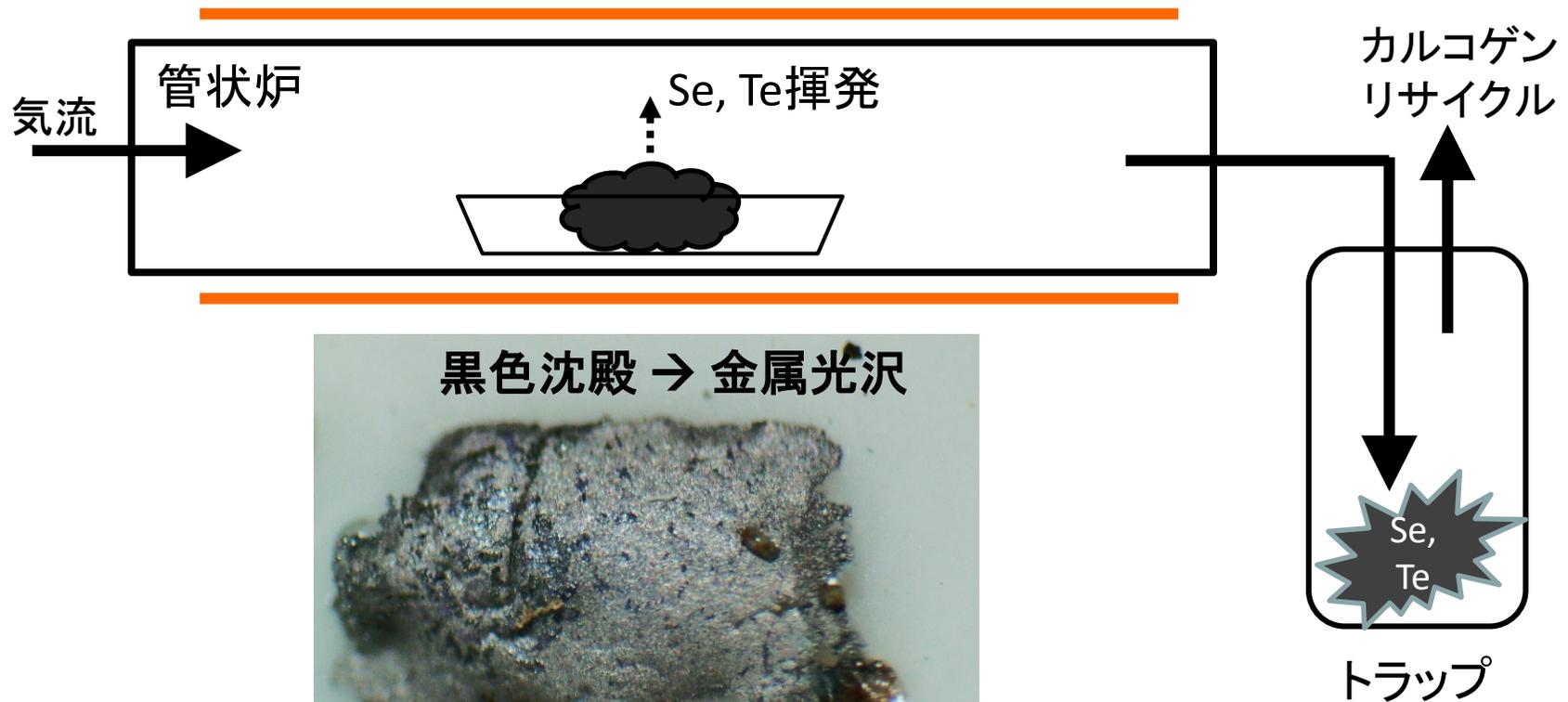
## ● 熱分解によるカルコゲン分離, Pd精製

- Se: mp 221°C, bp 685°C
- Te: mp 450°C, bp 988°C

熱分解によるカルコゲン揮発留去 → Pd回収

Se ppmオーダーで構わないなら分離の必要性???

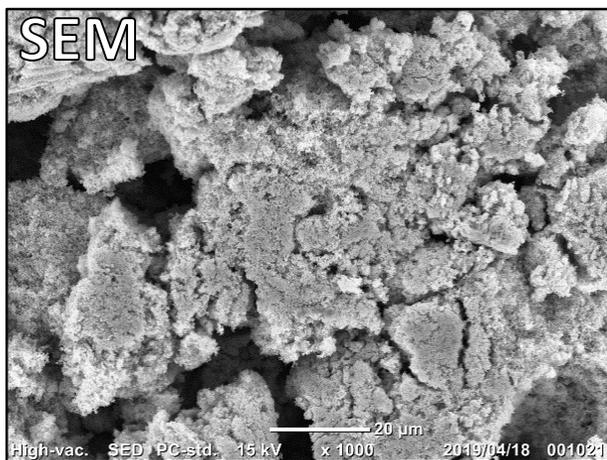
700~1000°C



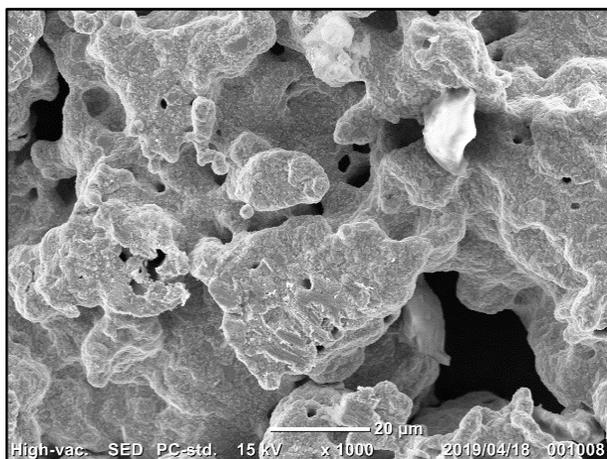
# 強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収

## ● 熱分解によるカルコゲン分離, Pd精製

### □ 熱分解前後における回収物の性状および組成

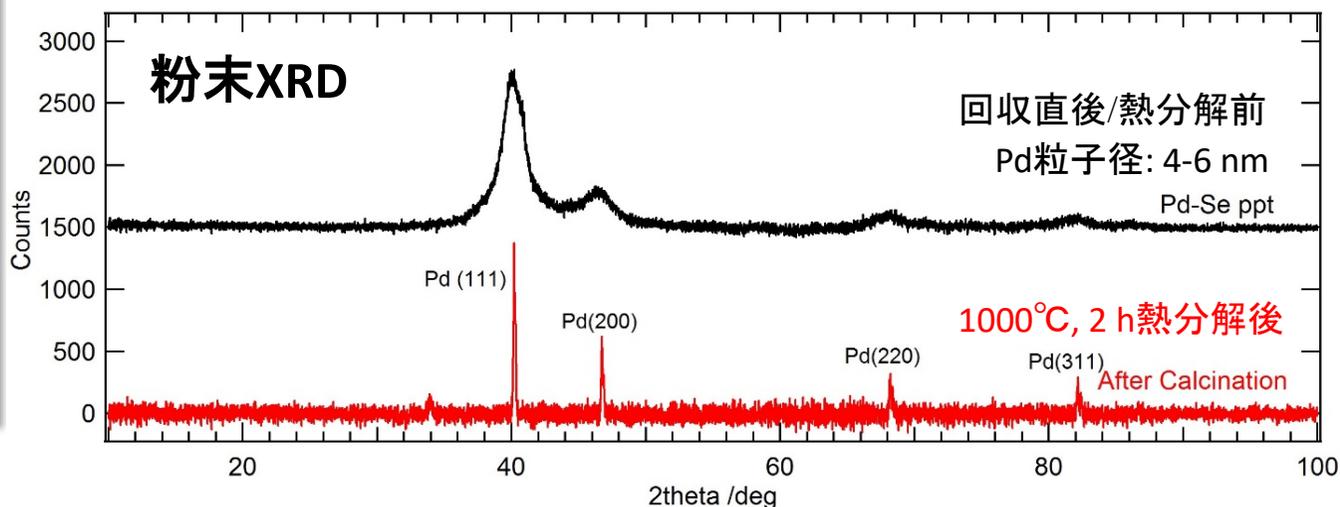
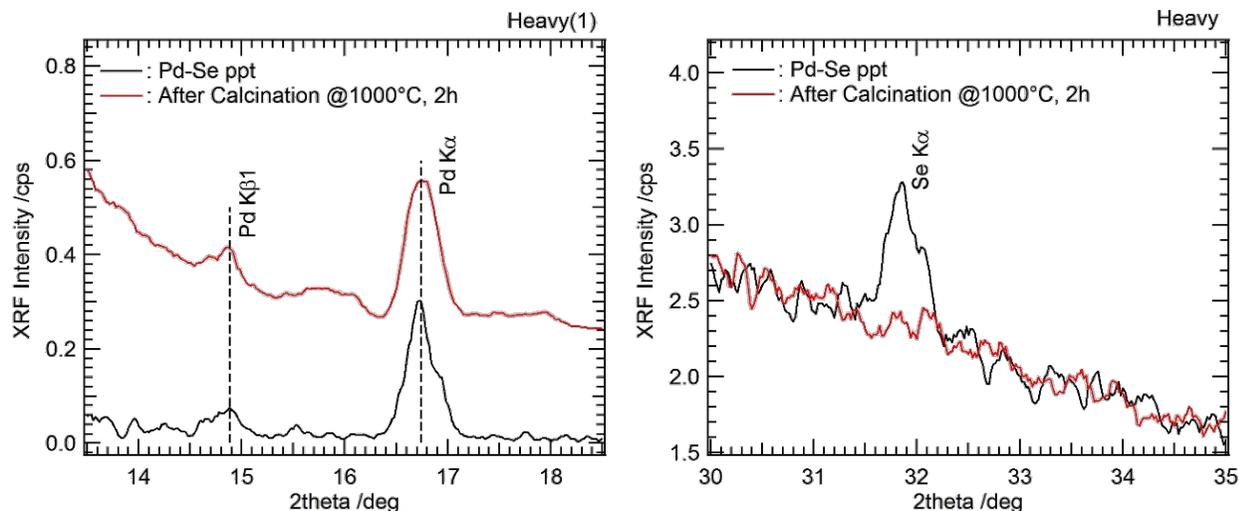


Pd-Se沈殿 (Pd:Se = 10:1)



Pd-Se沈殿, 1000°C, 2h熱分解後  
(Pd:Se = 10:1)

### 波長分散型XRF



# 強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収

- 湿式化学還元による迅速・高効率・選択的なPd, Au, Pt回収
  - カルコゲン(Se, Te)添加 + ヒドラジンによる貴金属(PM)直接還元

|    |    |           |           |
|----|----|-----------|-----------|
| Ru | Rh | <b>Pd</b> | Ag        |
| Os | Ir | <b>Pt</b> | <b>Au</b> |

様々な条件下でのPM直接回収実施例: PM初期濃度: 500 ppm

|                  |             | 3.4 M HNO <sub>3</sub> 系 | カルコゲン添加量      | ヒドラジン/uL | Pd回収率      |
|------------------|-------------|--------------------------|---------------|----------|------------|
| <b>Pd</b><br>硝酸系 | 実施例PdNS-1~3 |                          | Se 0.5-50 ppm | 300 uL   | 99.6%      |
|                  | 実施例PdNT-1~3 |                          | Te 0.5-50 ppm | 300 uL   | 99.7%      |
|                  |             | 3 M HCl系                 | カルコゲン添加量      | ヒドラジン/uL | Pd回収率      |
| <b>Pd</b><br>塩酸系 | 実施例PdCS-1~3 |                          | Se 0.5-50 ppm | 200 uL   | 99.6-99.7% |
|                  | 実施例PdCT-1~3 |                          | Te 0.5-50 ppm | 200 uL   | 99.7-99.8% |
|                  |             | 3 M HCl系                 | カルコゲン添加量      | ヒドラジン/uL | Au回収率      |
| <b>Au</b><br>塩酸系 | 実施例ACS-1~3  |                          | Se 0.4-40 ppm | 120 uL   | 99.9-100%  |
|                  | 実施例ACT-1~3  |                          | Te 0.5-50 ppm | 120 uL   | 100%       |

# 強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収

- 湿式化学還元による迅速・高効率・選択的なPd, Au, Pt回収
  - カルコゲン(Se, Te)添加 + ヒドラジンによる貴金属(PM)直接還元

|    |    |           |           |
|----|----|-----------|-----------|
| Ru | Rh | <b>Pd</b> | Ag        |
| Os | Ir | <b>Pt</b> | <b>Au</b> |

様々な条件下でのPM直接回収実施例: PM初期濃度: 各250 ppm

**Pd**  
+  
**Au**  
+  
**Pt**  
塩酸系

| 3 M HCl系 | カルコゲン添加量   | ヒドラジン/uL | PM回収率                                     |
|----------|------------|----------|---|
| 実施例3CS-1 | Se 0.4 ppm | 120 uL   | Pd: 99.5%<br>Au: 100%<br><b>Pt: 33.3%</b> |
| 実施例3CS-2 | Se 4 ppm   | 120 uL   | Pd: 100%<br>Au: 100%<br><b>Pt: 40.8%</b>  |
| 実施例3CS-3 | Se 40 ppm  | 120 uL   | Pd: 100%<br>Au: 99.9%<br><b>Pt: 70.7%</b> |

※Pt単独系ではカルコゲン存在下でもヒドラジンによる還元確認されず。

# 強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収

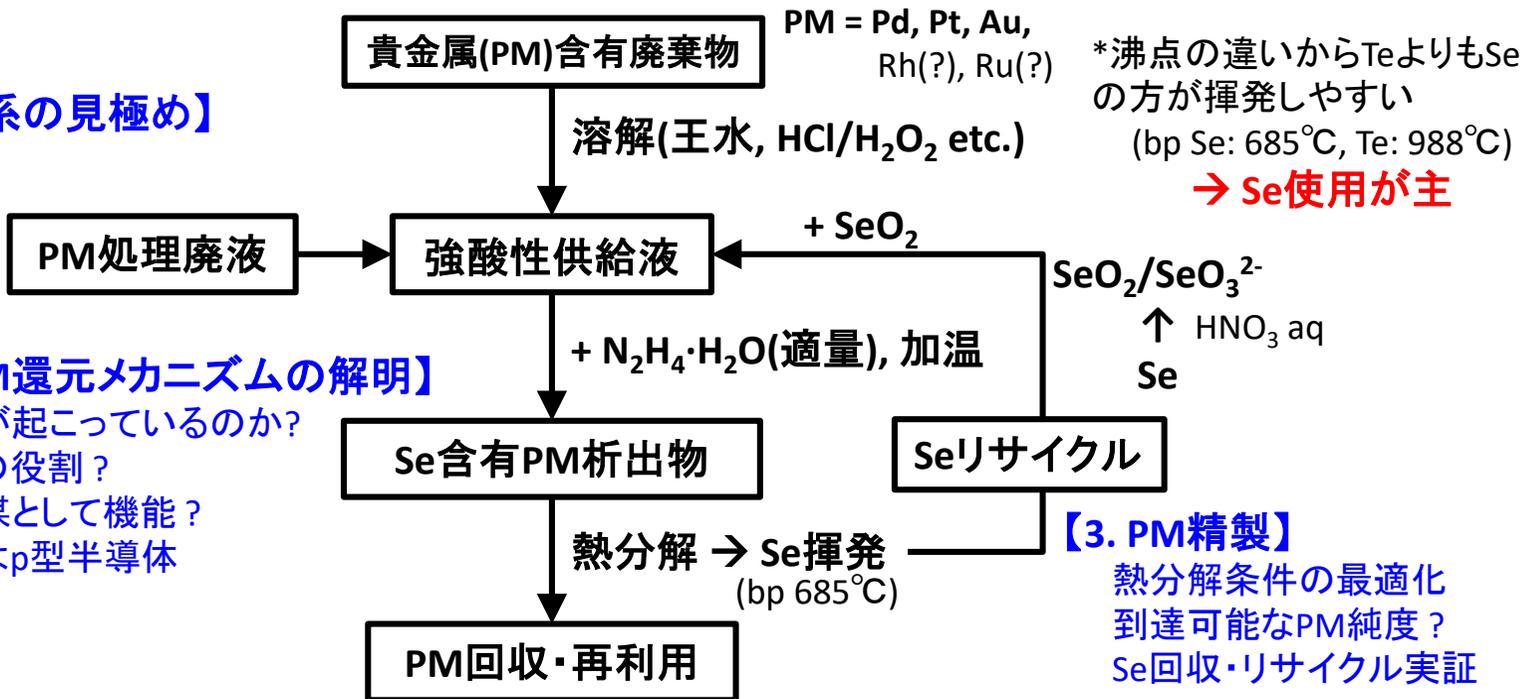
## ● カルコゲン添加による強酸性都市鉱山溶解液からの貴金属直接回収法の開発

□ 基本技術: 既に実証済み

□ 研究要素: 各種処理条件最適化・適用範囲の把握・貴金属還元メカニズムの解明

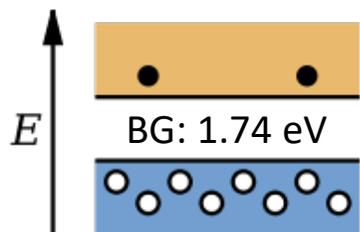
### 【1. 適用可能な溶解液系の見極め】

適用対象の見極め  
処理条件最適化  
析出物の性状・組成?



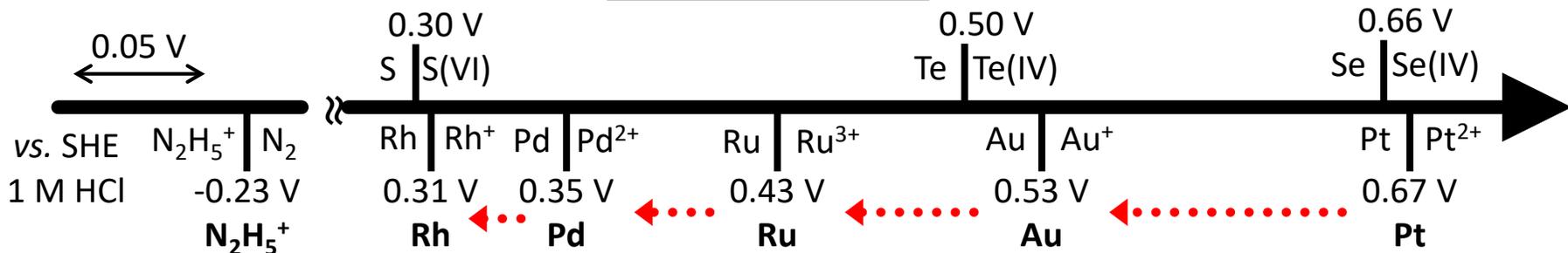
### 【2. PM還元メカニズムの解明】

何が起きているのか?  
Seの役割?  
触媒として機能?  
Seはp型半導体



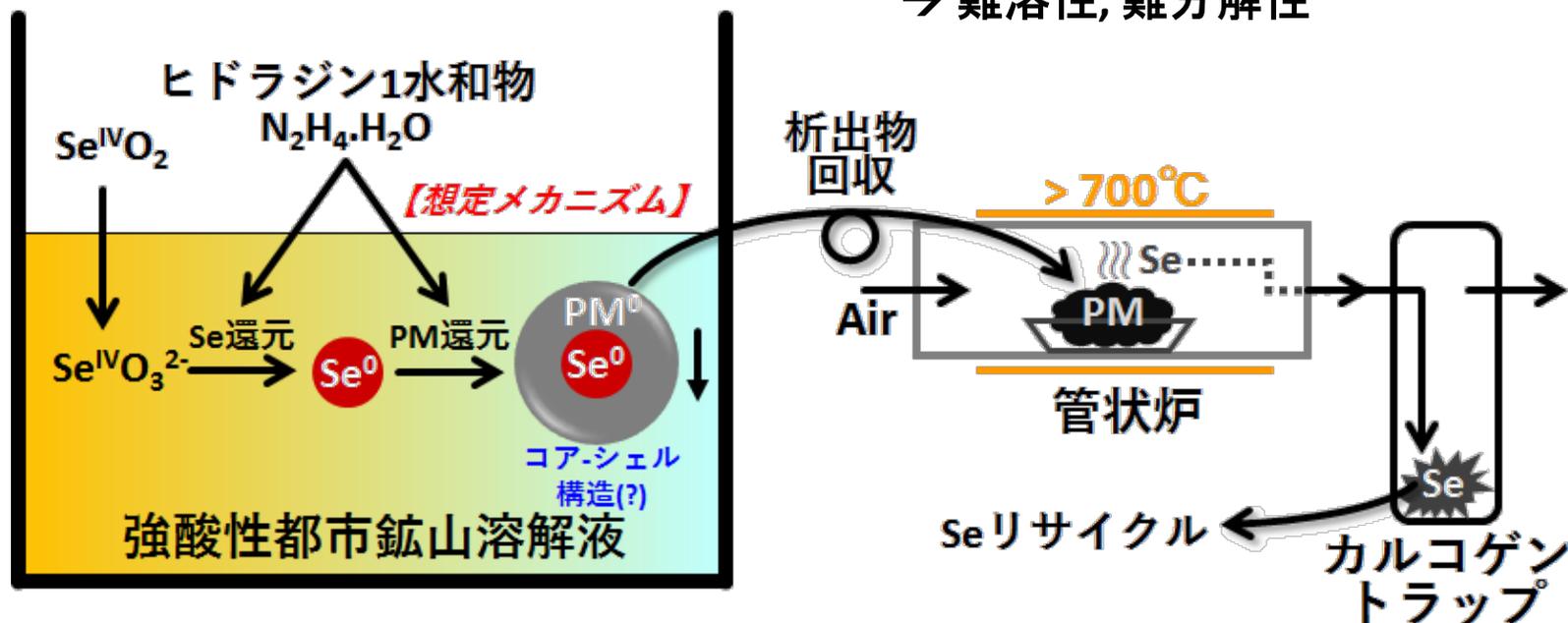
### 【3. PM精製】

熱分解条件の最適化  
到達可能なPM純度?  
Se回収・リサイクル実証



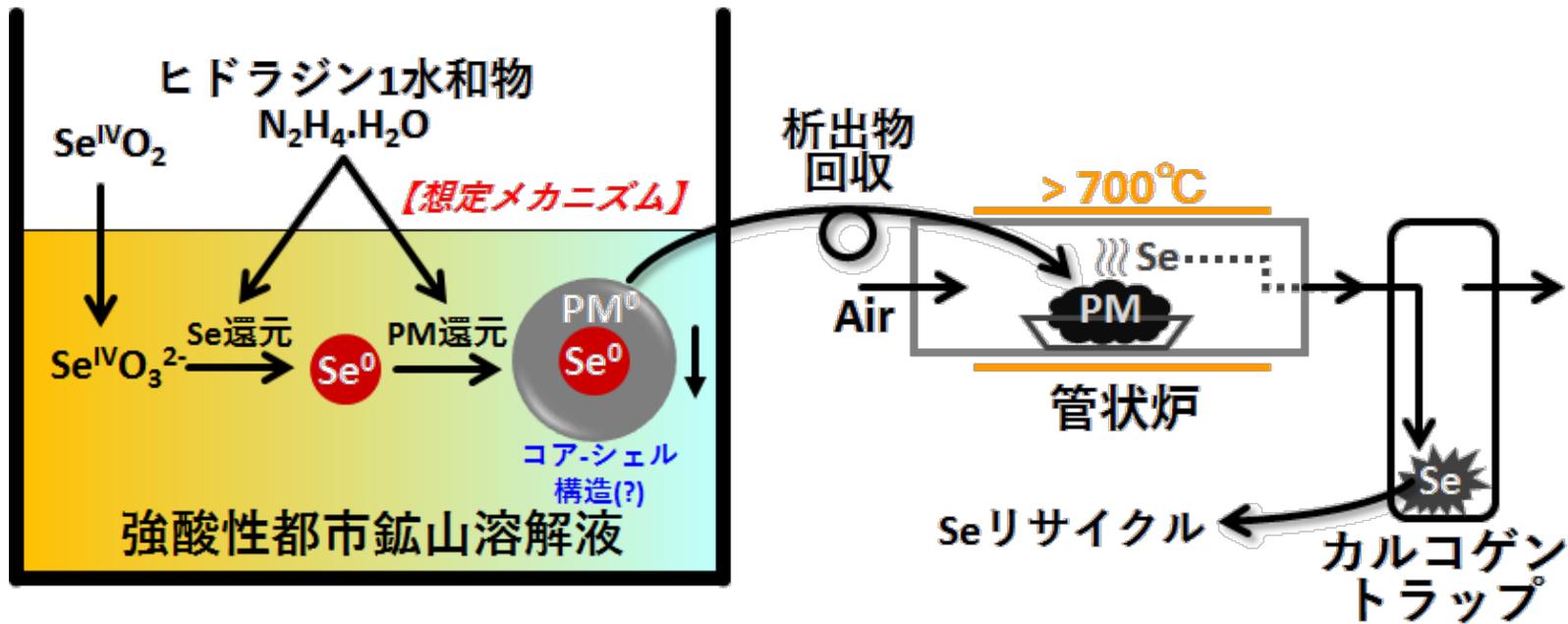
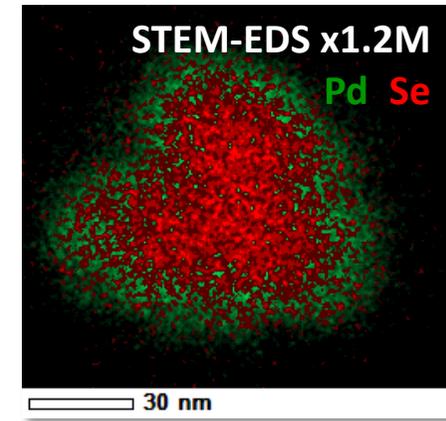
# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の不可能であった、強酸性水溶液からの貴金属元素直接還元回収に成功
- 初期PM濃度が数十ppmオーダーでも、微量(~ppm)のSe, Te添加により効率的に回収可能 → 酸性処理廃液からのPM徹底回収
- 熱分解により容易にPM精製可能: セレン化物を作るわけではない → 難溶性, 難分解性



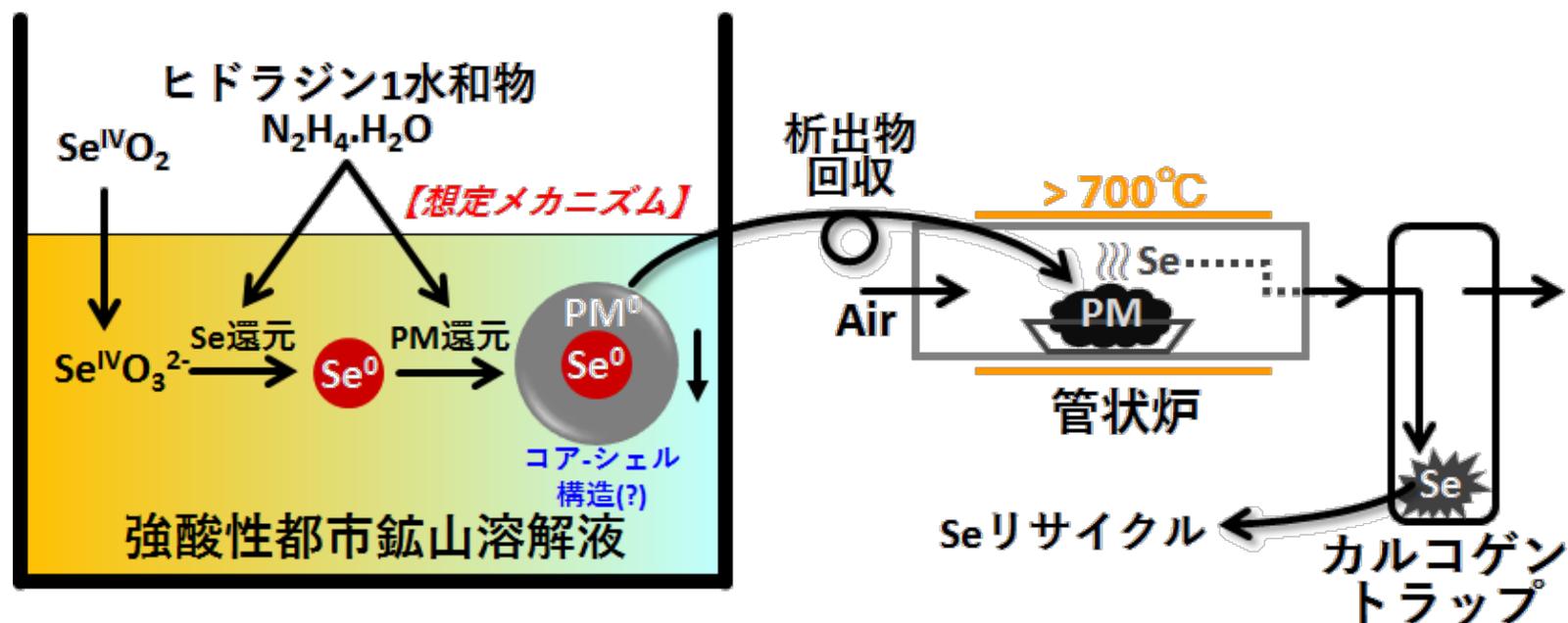
# 想定される用途

- 都市鉱山など貴金属回収効率化(工程数:減)
- 貴金属製造・加工等において発生する処理廃液からの貴金属徹底回収 → 製造過程でのロス低減
- 更なる検討が必要であるが、本手法で得られるPd-Seコア-シェルナノ粒子の各種用途に向けた触媒としての応用も大いに期待



# 実用化に向けた課題

- 現時点で基本技術については実証済み。今後適用可能範囲(対象となる貴金属, 供給液条件)の見極め、還元および精製における各種条件の最適化が必要
- 強酸性水溶液中におけるカルコゲンの役割および貴金属還元メカニズムの解明について研究を行う予定



# 企業への期待

- 本手法の適用可能性について企業様側からのニーズを教えてください。
- 貴金属製造加工・都市鉱山活用を対象とされる企業様との共同研究・情報交換を希望
- 白金族元素を中心とした迅速溶媒抽出技術開発も別途進行中

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 貴金属の回収方法
- 出願番号 : 特願2019-153072
- 出願人 : 東京工業大学
- 発明者 : 鷹尾康一郎、池田泰久

# 産学連携の経歴

- 2007年-2008年 文科省「原子力システム研究開発事業」使用済み核燃料再処理技術の開発 (東工大・三菱マテリアル・原子力機構の産学官連携)
- 2014年 イオン液体合成法の開発(日東電工と共同出願)
- 2015年-2017年 文科省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」核燃料物質選択的沈殿法に基づく使用済み核燃料再処理技術の開発
- 2015年-2019年 内閣府ImPACT「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化」(本技術の創出)
- 2019年-現在 文科省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」錯体化学に基づく海水ウラン吸着材の開発

# お問い合わせ先

**東京工業大学**  
**研究・産学連携本部**

**T E L 03-5734-2445**

**F A X 03-5734-2482**

**e-mail [sangaku@sangaku.titech.ac.jp](mailto:sangaku@sangaku.titech.ac.jp)**