

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	錯形成-相分配分離型難抽出性白金族元素迅速溶媒抽出技術の開発
Title(English)	Development of Rapid and Efficient Extraction for Inert Platinum Group Metals by Designing Inner Sphere Coordination and Outer Sphere Interactions
著者(和文)	ZhengZhiwei
Author(English)	Zhiwei Zheng
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12233号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鷹尾 康一郎,加藤 之貴,塚原 剛彦,原田 琢也,吉田 克己
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12233号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Zheng Zhiwei		
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	鷹尾康一郎	准教授	審査員	吉田克己	准教授
	審査員	加藤之貴	教授			
		塚原剛彦	教授			
		原田琢也	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“Development of Rapid and Efficient Extraction for Inert Platinum Group Metals by Designing Inner Sphere Coordination and Outer Sphere Interactions”と題し、全 6 章より構成されている。

第 1 章“Introduction”では、核燃料サイクルの高レベル放射性廃棄物処理・処分および都市鉱山リサイクルにおける白金族元素 (Platinum Group Metals, PGMs) 分離に対する要求と既存課題ならびに錯体化学的観点に基づくその原因について詳細に述べたうえで、イオン液体という特殊な媒体を用いた抽出系でのみ実証例のある thermal-assisted 抽出法を用いた Ru(III) および Rh(III) といった置換不活性な PGMs の反応性向上による課題解決ならびに通常の有機溶媒からなるより現実的な溶媒抽出系への同手法の適用を提案することにより、本研究の意義と目的を示している。

第 2 章“Thermal-Assisted Solvent Extraction in Ordinary Organic Solvent System”では、高レベル放射性廃棄物処理を背景として、硝酸水溶液と 1-オクタノールからなる 2 相抽出系の加熱により不活性 PGMs である Ru(III) および Rh(III) 双方において *N,N,N',N'*-tetra-*n*-butyl-2,6-pyridinediamide (TBPDA) 抽出剤との錯形成反応の促進ならびに抽出速度の向上を確認することにより、通常の有機溶媒を用いたより現実的な溶媒抽出系へも thermal-assisted 抽出法が適用可能であることを実証している。ただし、抽出率自体は Ru(III) で 29%、Rh(III) で 8% と低い水準であったことから、高効率で Ru(III) および Rh(III) を抽出しうるイオン液体 [choline][Tf₂N] を用いた対照実験に基づいて考察を行い、抽出系で生成する各 PGMs 錯体が正電荷を持つことから十分な疎水性を有する対アニオンを相間移動触媒 (Phase Transfer Catalyst, PTC) として添加する必要があることを提案している。これに基づいて lithium bis(trifluoromethylsulfonfyl)amide (LiTf₂N) を添加したところ、Ru(III) および Rh(III) の抽出率がそれぞれ 95% および 90% まで向上させることに成功したと述べている。

第 3 章“Complexation-Distribution Separated Solvent Extraction Process in HNO₃(aq) System”では、thermal-assisted 抽出法の実用化において有機溶媒の加熱という安全上のリスクと抽出器内の温度制御の困難さが大きな課題となりうる点について言及し、PGMs の反応性向上を真に必要なとする過程は錯形成反応であり、これと相分配過程を個別に実施することにより上記課題の解決が可能であることを提案し、この手法を「錯形成－相分配分離型溶媒抽出法」と称してその実証を目的とすると述べている。第 2 章と同様に高レベル放射性廃棄物処理を背景とした硝酸水溶液中において、Ru(III) もしくは Rh(III) と水溶性錯化剤である *N,N,N',N'*-tetraalkyl-2,6-pyridinediamide (TRPDA) の錯形成反応が 83°C でそれぞれ 3 時間以内に完了することを確認し、これに続いて PTC となる LiTf₂N を溶解した 1-オクタノールによる室温下での溶媒抽出を行うことにより、相分配過程が 5 分以内に完了すること、また TRPDA の疎水性が高くなるにつれて抽出率が向上することを明らかにするとともに、抽出挙動および錯体化学的観点に基づいて各過程における反応機構について考察している。また、硝酸系での抽出に実質的影響はないものの酸性条件下では TRPDA の加水分解が徐々に進行することを見出すに至り、より長時間の加熱を要する抽出系では水溶性錯化剤の安定性が課題となりうると述べている。

第 4 章“Complexation-Distribution Separated Solvent Extraction Process in HCl(aq) System”では、都市鉱山リサイクルを背景とした塩酸水溶液系における錯形成－相分配分離型溶媒抽出法の Ru(III) および Rh(III) に対する適用性について、第 3 章と同様の検討を行っている。ただし、塩酸系においてこれらの PGMs は Cl⁻ と非常に強く錯形成することが既知であり、水溶性錯化剤との錯形成反応により長時間を要するものと予想されるが、その一方第 3 章で採用した TRPDA は酸性条件下での長時間加熱により加水分解する傾向が確認されていることから TRPDA を水溶性錯化剤として塩酸系に適用することは困難であり、塩酸系に耐えうるより化学的安定性の高い 2-ピコリンアミド系およびビビリジン系配位子を本章では水溶性錯化剤として採用すると述べている。各水溶性錯化剤を用いて錯形成－相分配分離型溶媒抽出を行ったところ、塩酸水溶液中での Ru(III) および Rh(III) の錯形成反応の完了にはそれぞれ 14 時間および 38 時間を要し、その後 PTC として LiTf₂N を溶解した 1-オクタノールへの抽出率は Ru(III) で 67%、Rh(III) で 79% に達することを明らかにしており、単離した錯体の結晶構造解析結果も交えて各過程における反応機構について考察している。

第 5 章“Process Flows and Demonstration for Separation and Recovery of PGMs”では、前章までに得られた Ru(III) および Rh(III) の抽出挙動に関する知見に基づいて硝酸系および塩酸系それぞれにおける錯形成－相分配分離型溶媒抽出のプロセスフローを提案し、多段交流分配や逆抽出などの実証実験で得られた結果に基づいて各過程の成立性を確認するとともに、既往研究ならびに既存の分離プロセスとの比較により本提案が PGMs の効率的かつ迅速な抽出分離に優位である点に加えて今後更なる検討が必要となる課題について言及している。

第 6 章“Conclusion”では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

これを要するに、本論文では置換不活性であるために従来分離が著しく困難であった Ru(III) および Rh(III) の抽出反応の著しい促進、また錯形成－相分配分離型溶媒抽出法を用いた迅速抽出に成功し、高レベル放射性廃棄物処理および都市鉱山リサイクルにおける現実的な PGMs 分離プロセスを構築するに至っている。これは、核燃料サイクルの合理化と整合性の担保ならびに貴金属含有廃棄物の資源化といった持続可能な社会の構築および発展に大きく貢献するものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。