

(様式第5号)

## 廃脱硫 Mo/Co 触媒のアミノ酸浸出液の XANES/EXAFS 解析 XANES/EXAFS analysis of amino acid leachates of spent Mo/Co desulfurization catalyst

小山 恵史、田中ゆう  
Keishi Oyama, Yu Tanaka

九州大学大学院 工学研究院 地球資源システム工学部門  
Department of Earth Resources Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

廃基板や廃触媒などの都市鉱山廃棄物は、二次金属資源としての有用性のみならず、環境面からもその有効なリサイクル技術が求められている。例えば、石油脱硫廃触媒には種々の金属価値が見出されるが、本研究では、特にモリブデン(Mo)およびコバルト(Co)を高品位で含む Mo/Co 触媒に焦点をあてた。これまでのいくつかの論文（例；Eksteen et al., 2017）において、数種の重金属がアミノ酸と錯体形成することにより、天然鉱石や都市鉱山資源からその浸出を促進されることが報告されている。また、アミノ酸は従来の強酸等の浸出剤と比較して低環境負荷であることから、将来的に有効な浸出剤となり得ると期待される。

そこで本研究では、廃 Mo/Co 触媒のからの金属浸出に有効なアミノ酸浸出剤（グリシン、アラニン等）の評価を行い、浸出液中における金属浸出形態（金属-アミノ酸錯体形態）を分析することを目的とした。SAGA-LS の BL07 にて Mo-Kedge の XANES/EXAFS 測定結果から、Mo とアミノ酸は錯形成反応を起こす可能性が低いことが示された。しかし有機酸であるクエン酸に関しては、モリブデンと錯形成を起こし、その過程で Mo が還元されている可能性が示唆された。

### (English)

The importance of recycling valuable metals from urban mine wastes is increasingly recognized. This not only secures the stable metal resource but also reduces environmental impact. This study first aimed to characterize the spent catalyst bearing molybdenum (Mo) and cobalt (Co), followed by the evaluation of several different organic lixiviant (Alanine, Glycine, Glutamic acid, Citric acid) to leach the metals. Some heavy metals were reported to readily chelate with amine or carboxylic acid functional groups (Eksteen et al., 2017). Since these organic substances could be eventually produced from organic wastes, this approach could enable more economical and environmentally friendly approach for recovery of precious metals from spent catalysts.

Mo-K edge XANES/EXAFS analyses were conducted at BL07 SAGA-LS to identify the chelation of Mo with amino acid (Alanine, Glycine). The measurement result showed that Mo might not make complex with neither alanine or glycine, suggesting that Mo is hard to chelate with amino acid. On the other hand, citric acid probably made complex with Mo, whose chemical state was reduced during chelating process.

## 2. 背景と目的

アミノ酸リーチング試験より、アミノ酸存在下において廃 Mo/Co 触媒からのモリブデン(Mo)浸出率が向上した。その理由として、浸出した  $\text{MoO}_4^{2-}$  とアミノ酸中のカルボキシル基が錯形成反応を起こし、リーチング後溶液中でより安定して存在しているのではないかという仮説を考えた。この仮説を証明するために、リーチング後溶液の EXAFS 解析を行い、Mo と第一配位原子、(可能であれば、第二配位原子) との配位関係が示されることを期待する。それらの結果を踏まえて、浸出した Mo とアミノ酸の反応機構を考察する。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

○Mo標準試料及び、アミノ酸リーチング後の浸出溶液の価数と第一配位原子 (可能であれば第二配位原子) との配位関係

試料は透過法でのXANES及びEXAFS測定

XANES 解析用 (pre-edge, post-edge ( $\pm 50$  keV) scan speed: slow)

Mo K-edge吸収端 (19.7-20.3 keV)

EXAFS 解析用 (post-edge (+ 1000 keV) scan speed: slow)

Mo K-edge吸収端 (19.7-20.3 keV)

固体試料は密封した状態で持ち込み、開封せずに測定した。液体試料 (最大Mo 50 mM前後) はディスポセル (標準タイプ/PS製/2透過面/光路長10 mm/光路幅10 mm/4.5mL/サイズ 12.5×12.5×45mm) に密封し、BLに持ち込み、測定した。

試料について以下の表に示す。

固体	Mo(VI)standard ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )
液体	Mo(VI)standard ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )
固体	Mo(IV)standard ( $\text{MoS}_2$ )
固体	Mo(0)standard
液体	Moリーチング溶液 (グリシン)
液体	Moリーチング溶液 (アラニン)
液体	Moリーチング溶液 (クエン酸)
液体	Moリーチング溶液 (グルタミン酸)

## 4. 実験結果と考察

この測定における目的・仮説として、リーチング溶液中においてアミノ酸やクエン酸が Mo と錯体をつくり Mo 浸出率を向上させている可能性が挙げられた。そこで、XANES、EXAFS 測定にあたって、アミノ酸リーチング溶液の結果が  $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{VDO})_4 \text{ Sta.}(\text{Liquid})$  とは異なる挙動を示すことを期待し、それらの結果を基に EXAFS 解析を進め、どのような錯反応を起こしているか確認することが目的であった。

しかし、結果は全てのアミノ酸 (アラニン、グリシン、グルタミン酸) リーチング溶液の系が  $\text{Na}_2\text{Mo}(\text{VI})\text{O}_4 \text{ Sta.}(\text{Liquid})$  と同じ挙動を示した (Fig. 1.2)。これは、アミノ酸が Mo(VI) に対して錯反応を起こしていない可能性が高いことを示す。本リーチング溶液下において、アミノ酸による Mo 浸出の向上率を考慮した上で、Mo-アミノ酸錯体の Mo 全体量比ではメジャーではなく少ない量で存在している可能性も示唆されているが、アミノ酸がこのリーチング系において有効な働きを示すのは、緩衝作用等の別の理由であると考えられた。

クエン酸のすべての系については、その他とは異なる挙動を示しており (Fig. 1.2)、これはクエン酸が Mo と何らかの反応を起こしている可能性が考えられた。一つの可能性として、クエン酸は還元された Mo と錯体反応を起こしている可能性が示唆された。(Zhao-Hui Zhou et al., 2008)

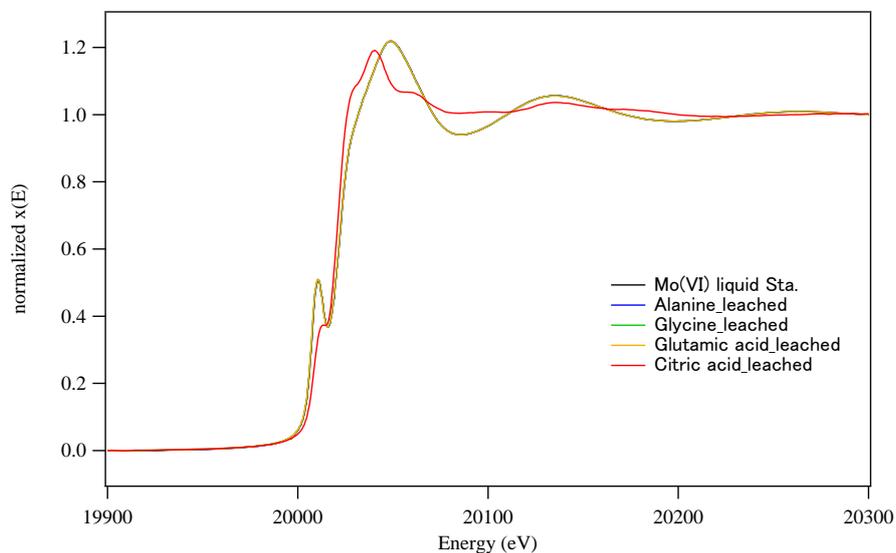


Fig. 1 Mo K XANES spectra of Mo(VI) standard, Mo leached liquid sample with Alanine, Glycine, Glutamic acid, Citric acid.

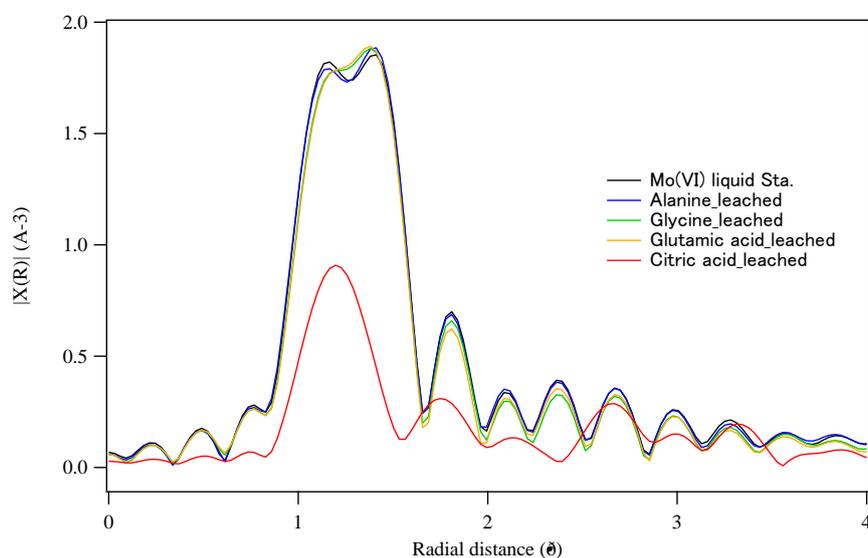


Fig. 2 Radial distances derived from Mo K EXAFS

## 5. 今後の課題

モリブデンに関してアミノ酸との錯反応を起こす可能性は低いことが示された。しかし、このリーチング対象試料 Mo/Co 触媒のコバルトに関しては、アミノ酸と錯反応を起こすことが知られており、更なる研究を進める必要がある。

## 6. 参考文献

J.J. Eksteen, E.A. Oraby, B.C. Tanda, *Minerals Engineering* 108, 2017, 53-66

Zhao-Hui Zhou, Can-Yu Chen, Ze-Xing Cao, Khi-Rui Tsai and Yuan L. Chow, *the Royal Society of Chemistry*, 2008, 2475-2479

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

該当なし

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

Molybdenum, Amino acid, Chelating

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2022年 3月）