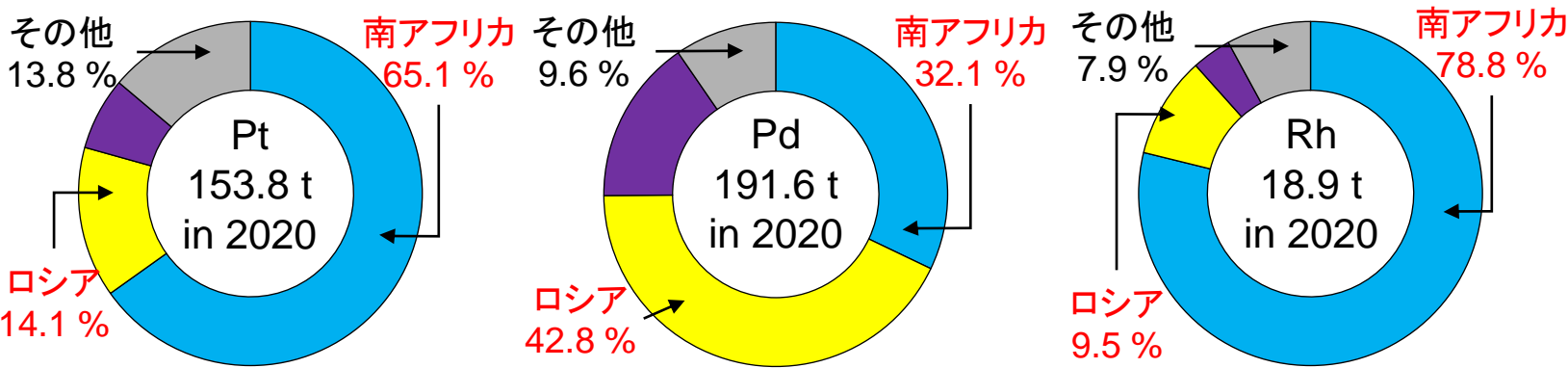


「固体王水」を利用した 革新的な白金族金属の処理法

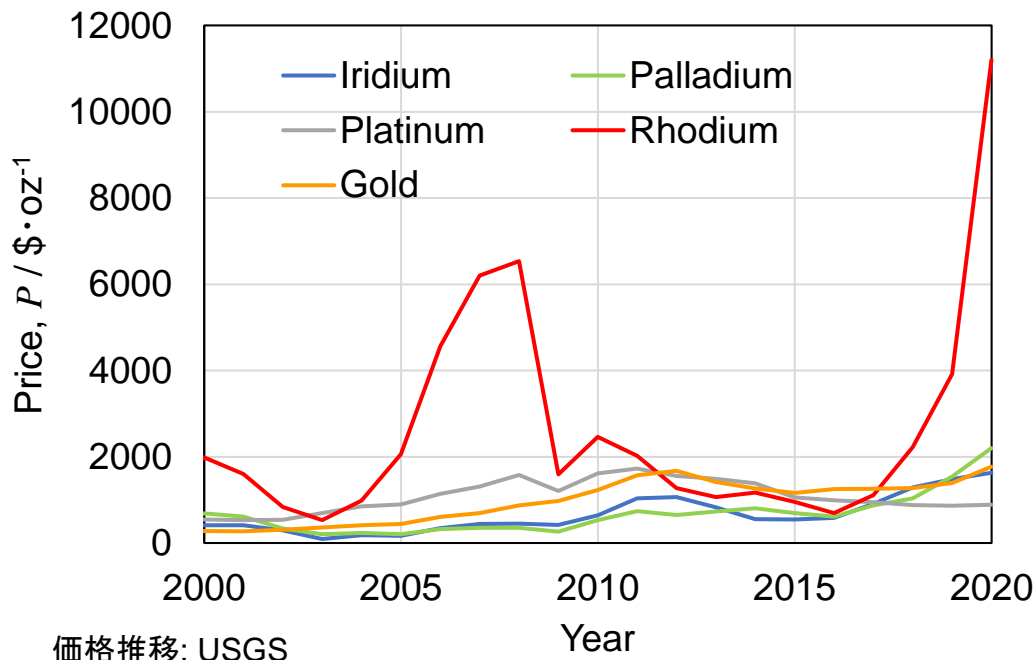
千葉大学 工学研究院 先進理工学専攻
助教 吉村 彰大
2022年2月15日

白金族金属 (PGMs)の生産



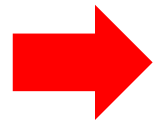
資源が極端に偏在
(特に南ア、ロシア)

生産: Johnson Matthey
Pgm Market Report



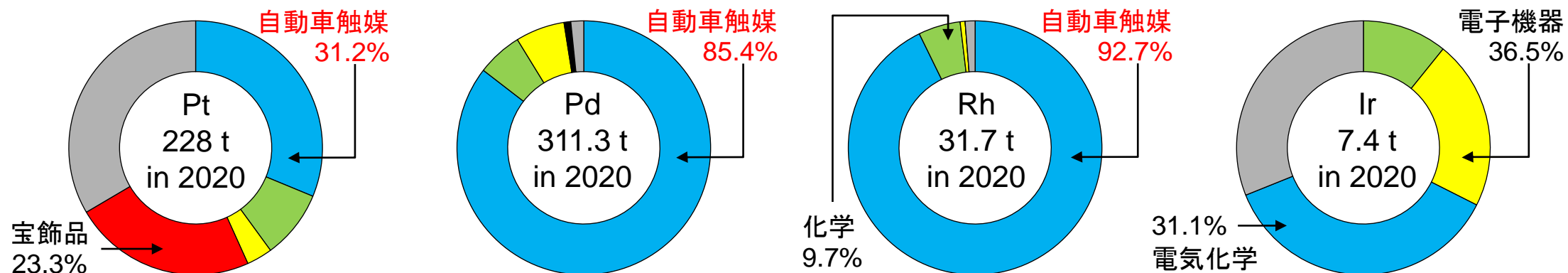
✓ 僅かな需給変動で大きく価格が変動
特にRhの変動が顕著

4,500 (2006) → 6,500 (2008)
↓
6,500 (2008) → 1,600 (2009)
↓
700 (2016) → 11,200 (2020)

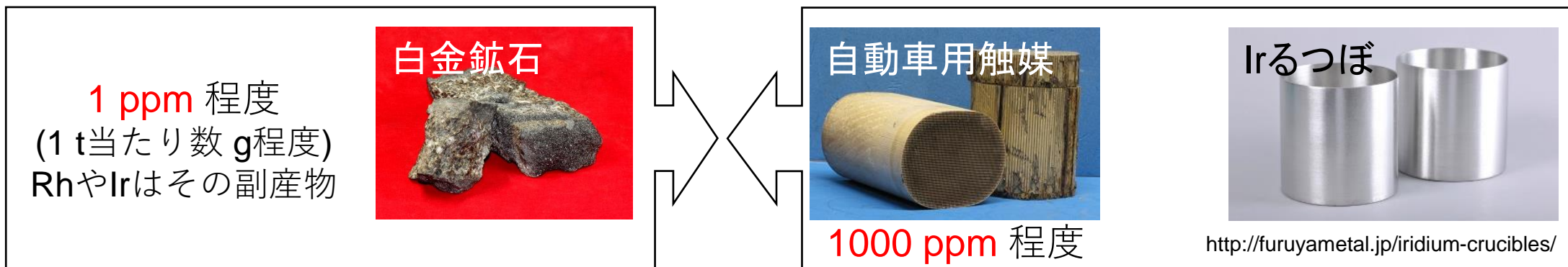


一次資源からの安定供給に難あり

PGMsの用途と二次資源 (都市鉱山)



需要: Johnson Matthey Pgm Market Report

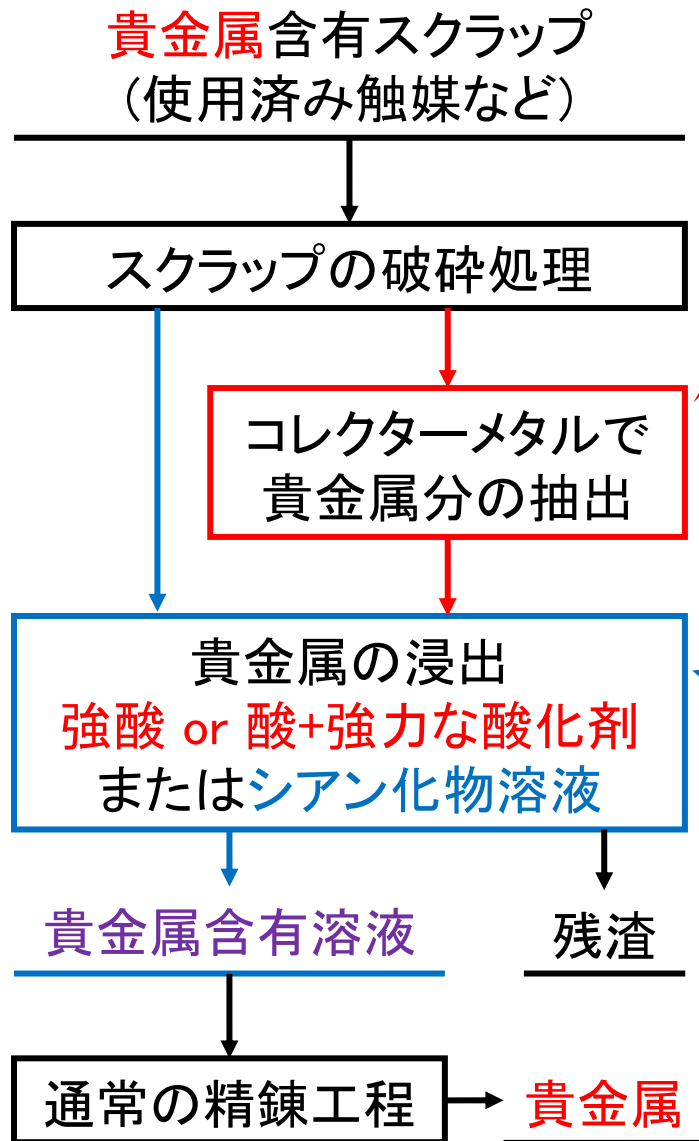


- ✓ Pt, Pd, Rh は主に自動車触媒に利用
- 品位は鉱石の**1000倍以上**
- ✓ Ir は不溶性電極や半導体製造用のるつぼ
- 高純度かつバルク形状



使用済み触媒・
機器などからの
リサイクルが重要

従来のリサイクル技術と問題点



○ 浸出の効率化
× エネルギーの消費が大きい

× 溶解速度低
→ 長時間の処理
× 環境負荷の大きい廃液

乾式法、湿式法の
いずれも環境負荷大



環境調和型リサイクル
プロセスの必要性

問題点:

- ✓ 危険な薬品を多用
- ✓ 廃液の大量発生による高環境負荷
- ✓ 高コスト、エネルギー消費大

新しいPGMs処理手法の必要性

1. 需要量の大きいPGMs (Pt, Pd) の処理
 - スクラップの発生量が多いため効率的な処理が必要
2. 難溶性PGMs (Rh, Ir) の処理
 - 一般的なりサイクル手法の環境負荷が大きく、取り扱いも難しい (高温で活性ガスを利用)



一般的な手法(湿式・乾式法)より効率的な手法が必要

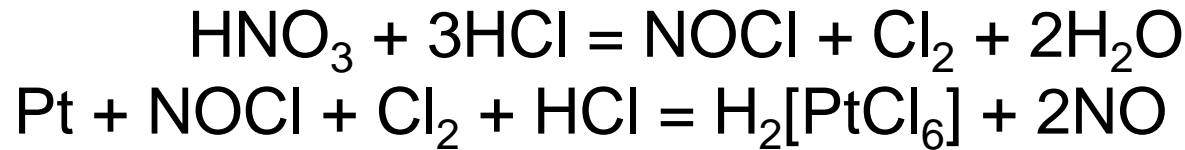
3. PGMs同士の相互分離・回収
 - 一般的には溶媒抽出など多段の複雑な手法を利用



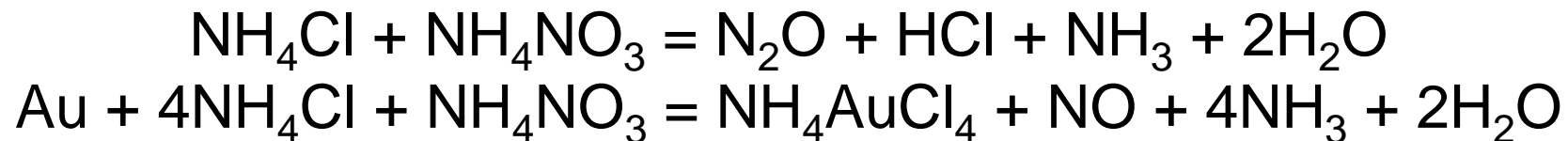
固液分離により単段で or 単純に分離可能な手法

「固体王水」を利用したPGMs処理

- ✓ 通常の王水 (Aqua regia) は塩酸 (HCl) と硝酸 (HNO₃) の混酸



- ✓ **固体王水**※ (Dry aqua regia) は
塩化アンモニウム (NH₄Cl) + 硝酸アンモニウム (NH₄NO₃) の混合塩



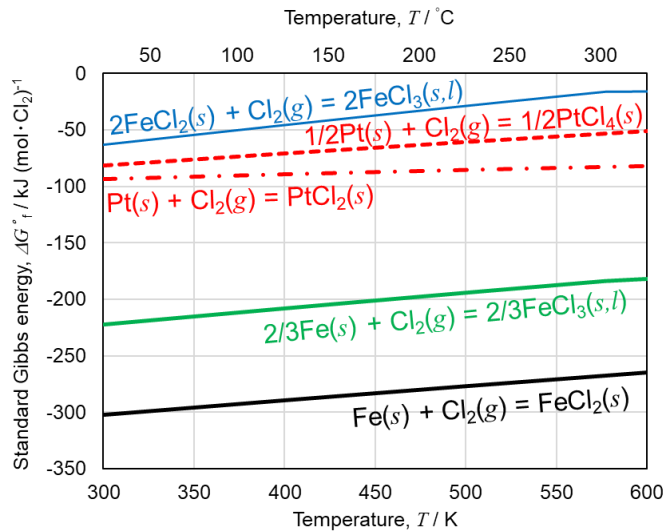
- ✓ Au, Pt鉱石からの製錬に検討事例あり (特許、実験室レベル)

※ W. M. Barr, US. Patent 3,988,415, 1976-10-26
V. V. Gostishchev, V. F. Boiko and V. G. Komkov,
Russ. J. Non-ferrous Met., 52 (2011) 157-160

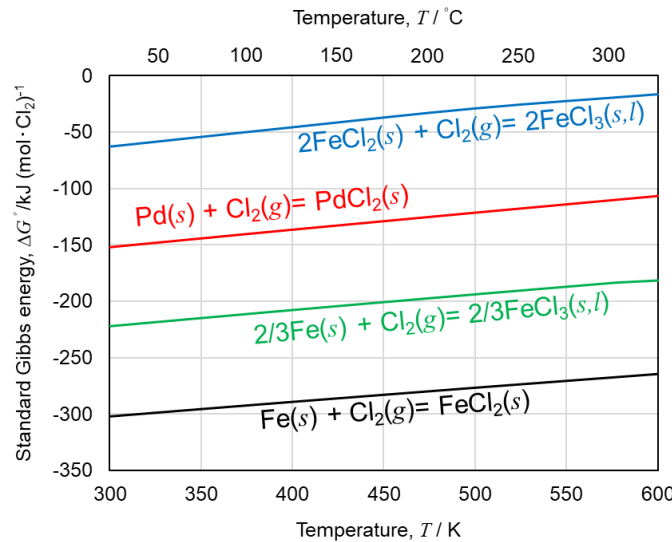
問題点

ともに火薬の原料で取り扱いが難しい (特にNH₄NO₃)
→ 本研究ではFeCl₃とKClの混合熔融塩を利用

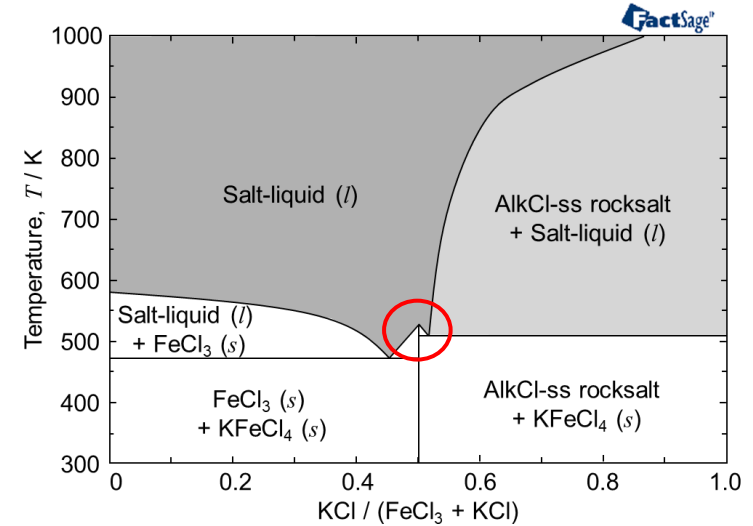
本研究における「固体王水」



Fe, Pt, $\text{Cl}_2(\text{g})$ のエリンガム図



Fe, Pd, $\text{Cl}_2(\text{g})$ のエリンガム図



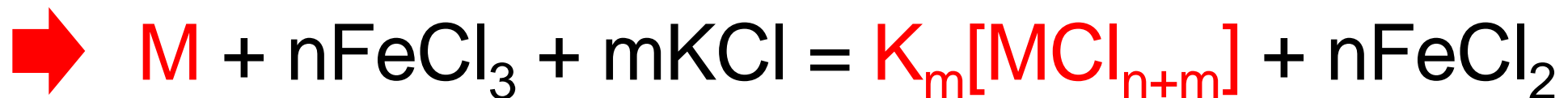
FeCl_3 -KClの状態図

エリンガム図、状態図とも
FactSageで作成

✓ $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$ の反応によりPGMsを塩化可能

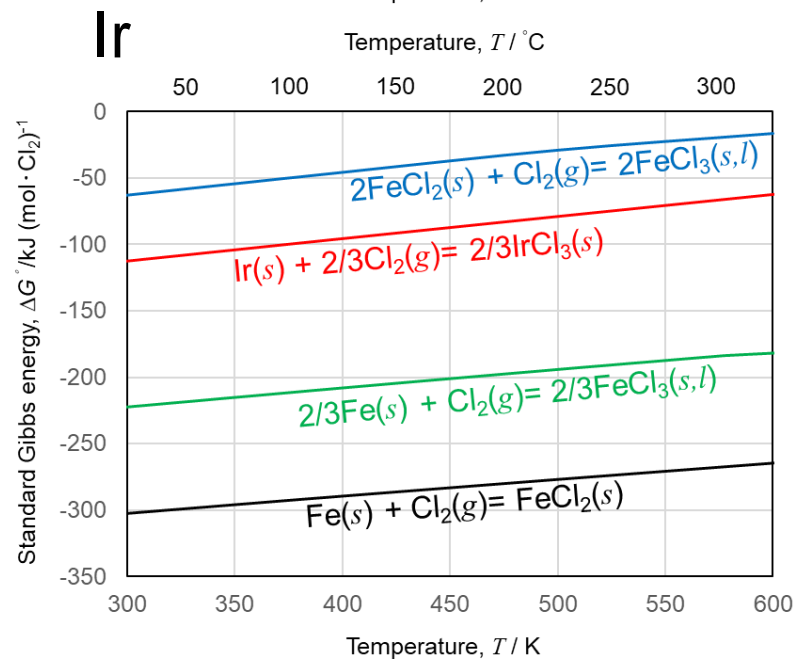
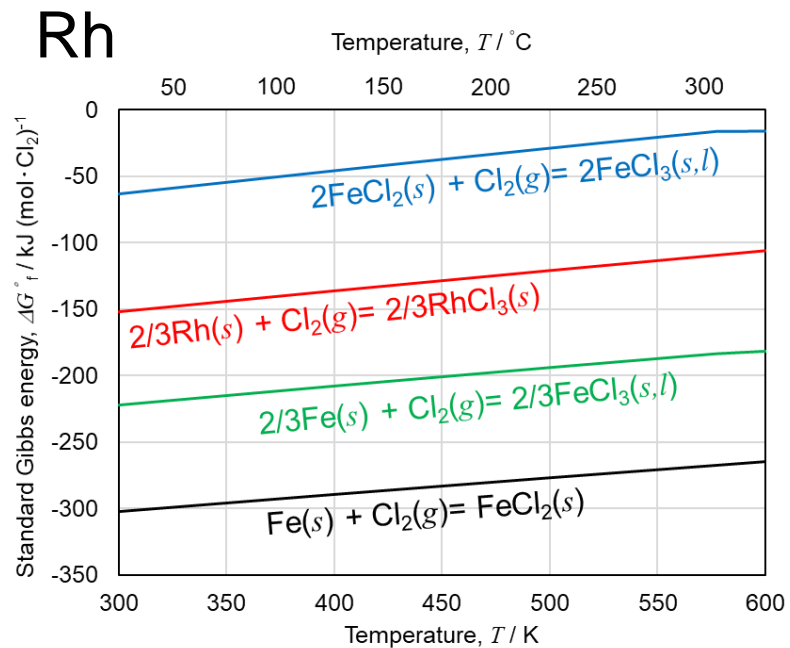
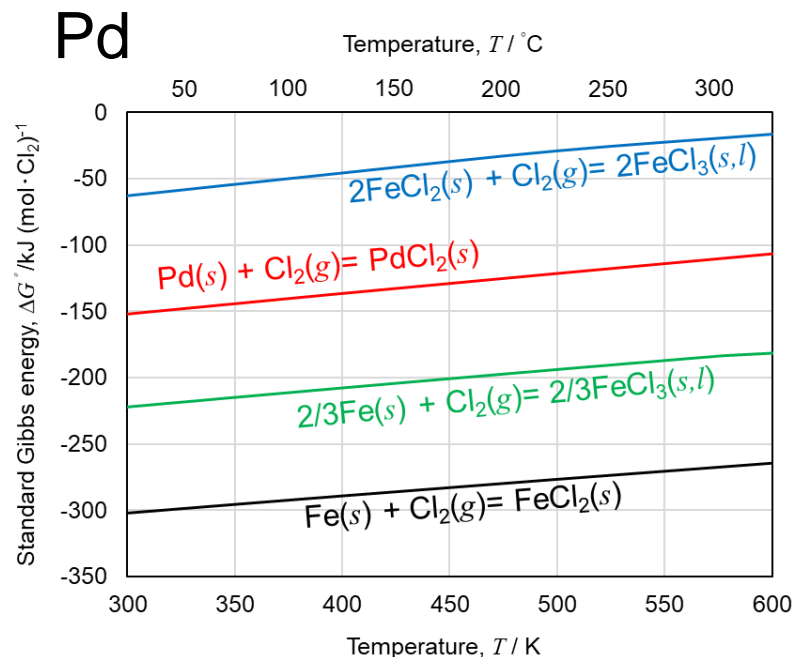
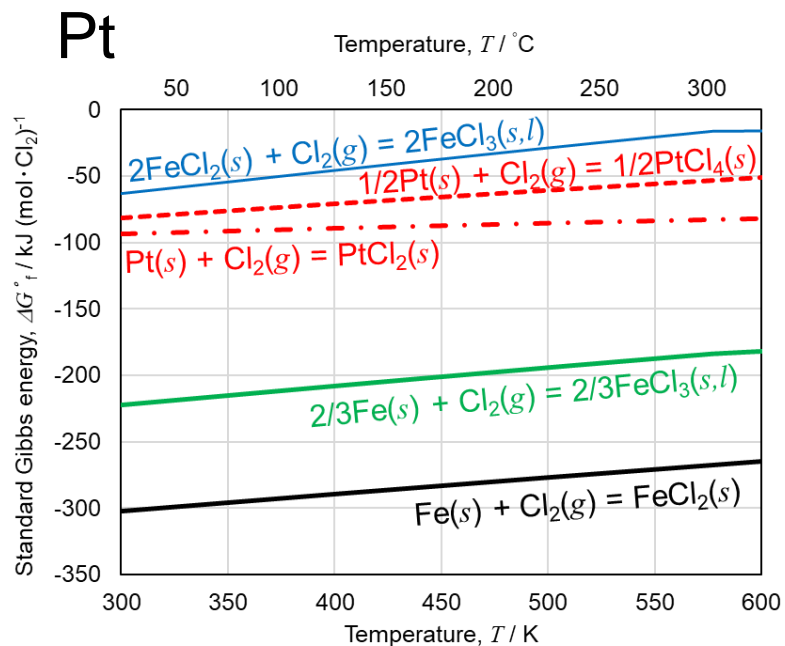
✓ KClとの等モル混合により大幅に融点降下

→ 以下の反応により、PGMsの塩化が進行すると予想



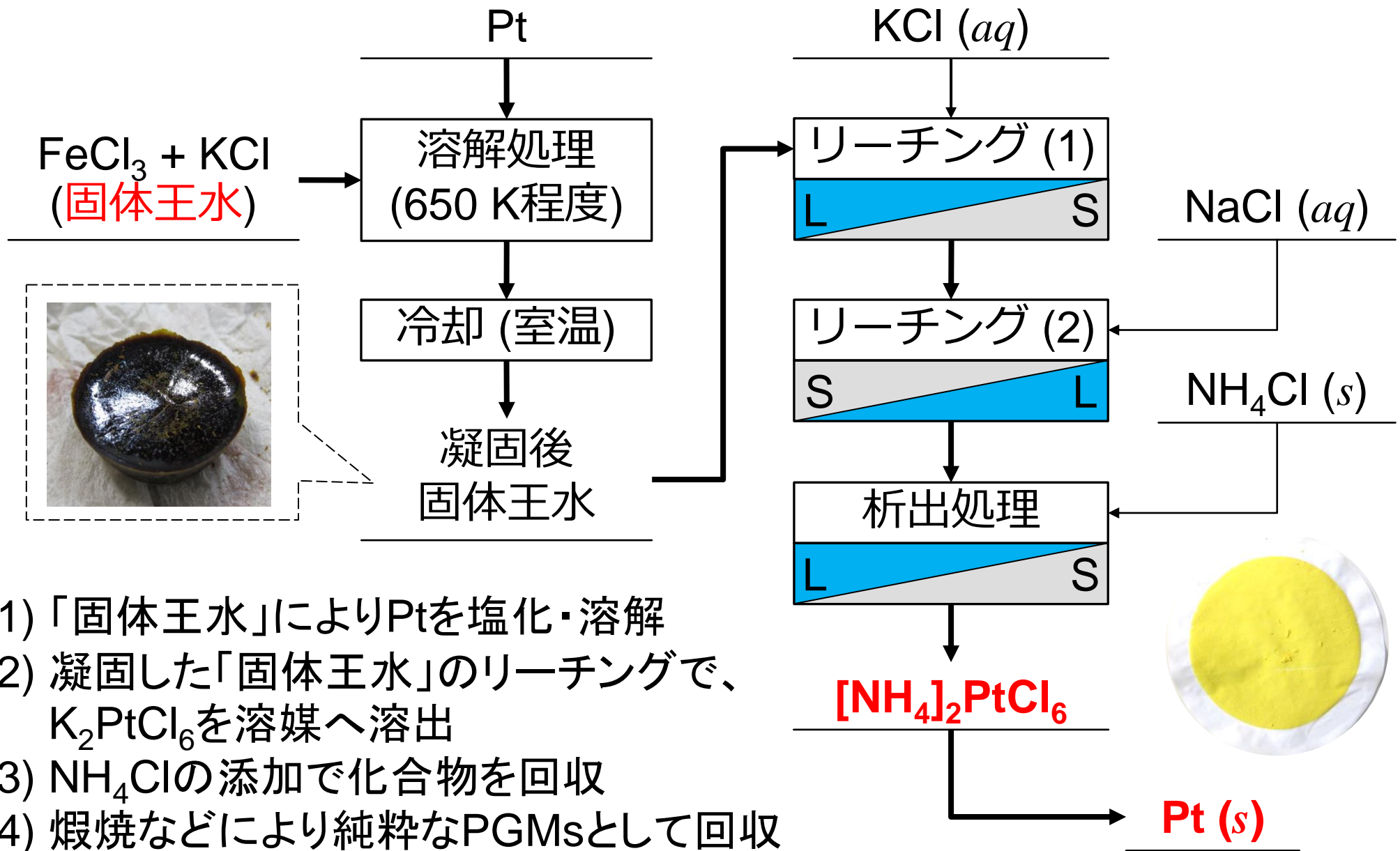
M = PGMs (Pt, Pd, Rh, Ir)

PGMsに関する熱力学的検討



FactSage
から作成

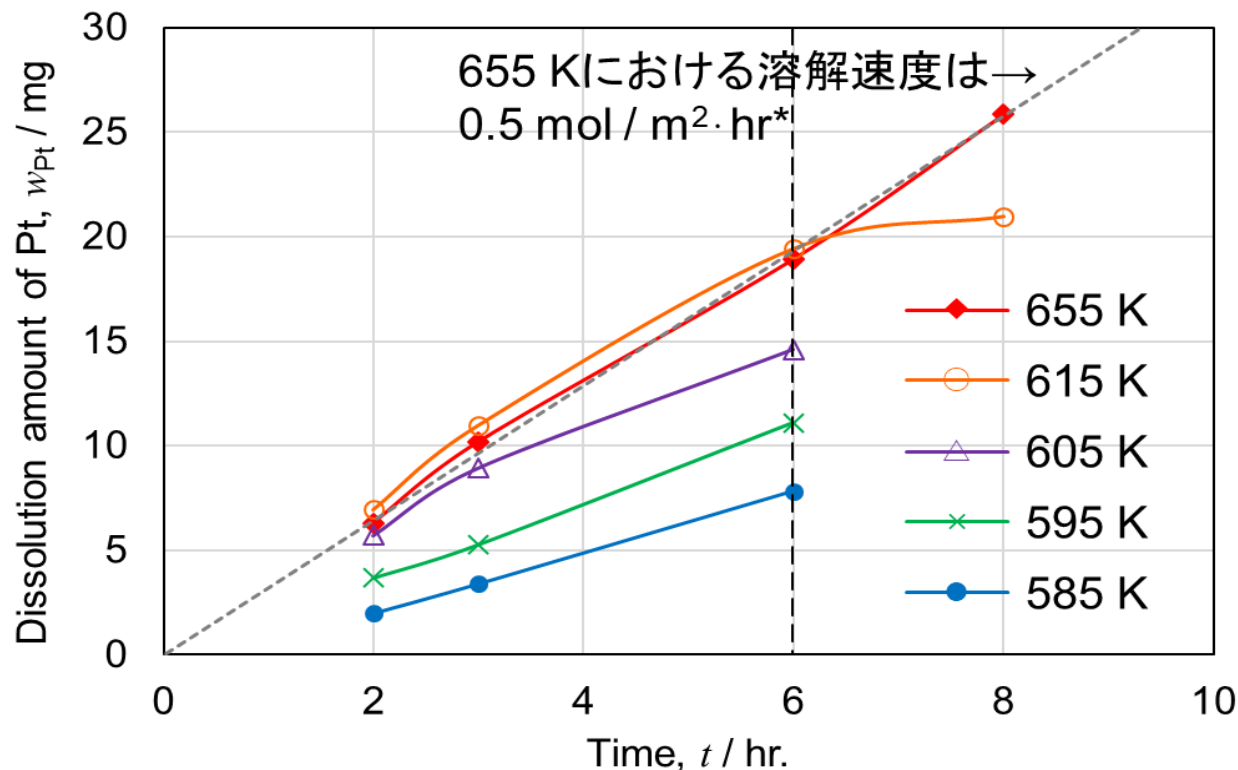
「固体王水」によるPt単体処理



- (1) 「固体王水」によりPtを塩化・溶解
- (2) 凝固した「固体王水」のリーチングで、 K_2PtCl_6 を溶媒へ溶出
- (3) NH_4Cl の添加で化合物を回収
- (4) 煅焼などにより純粋なPGMsとして回収

「固体王水」によるPt単体処理

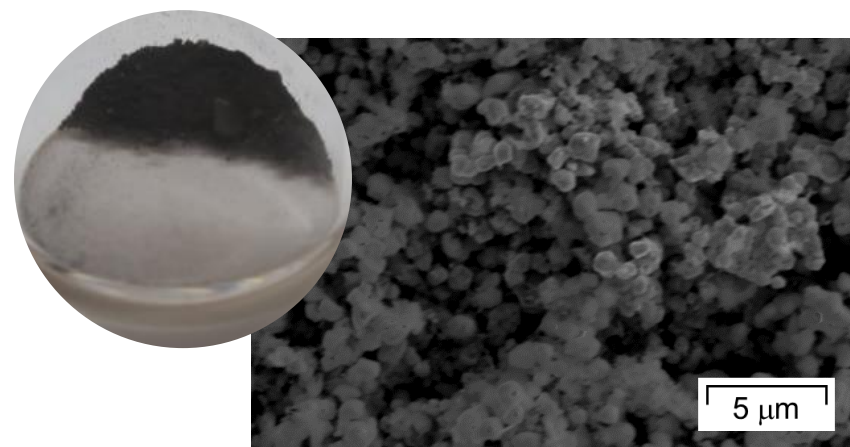
溶解速度



回収物 (化合物)

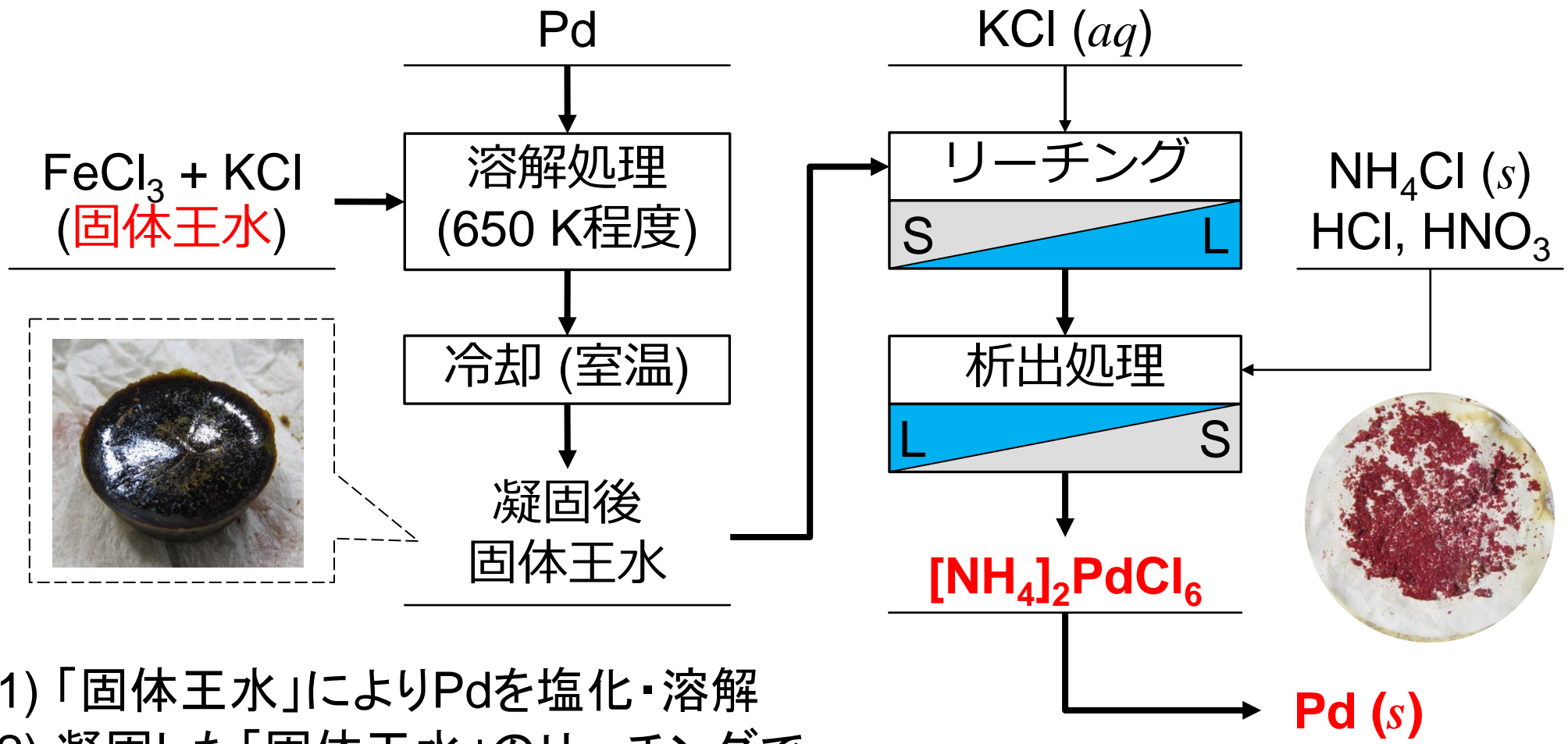


回収物 (純金属)



- ✓ 溶解速度は王水と同等
- ✓ NH_4Cl 添加で $[\text{NH}_4]_2\text{PtCl}_6$ 回収
- ✓ 煅焼で純粋なPtを回収
- ✓ 回収率は80%程度を達成

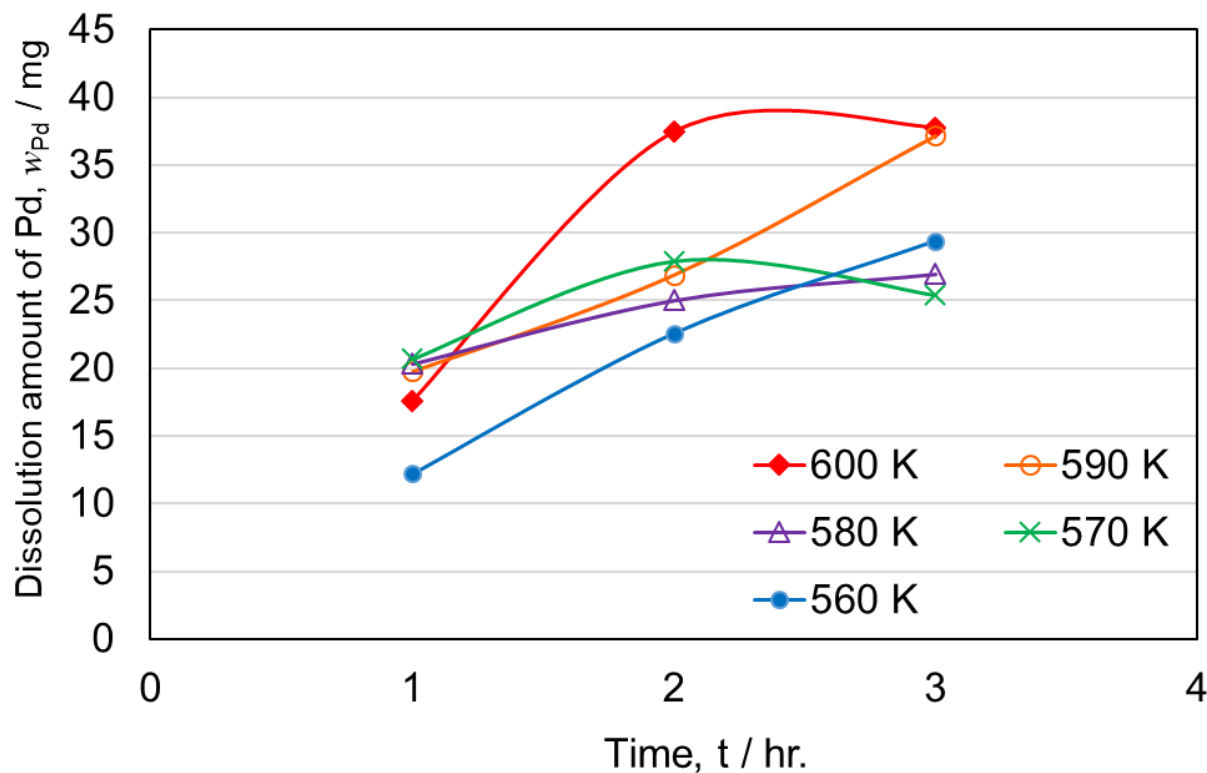
「固体王水」によるPd単体処理



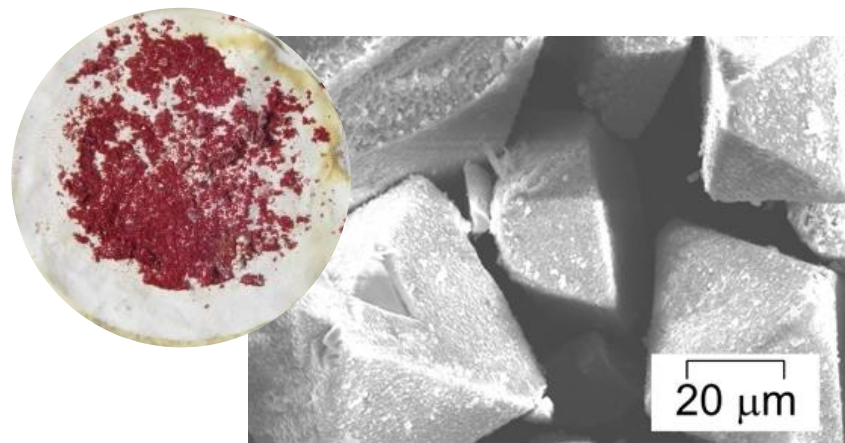
- (1) 「固体王水」によりPdを塩化・溶解
- (2) 凝固した「固体王水」のリーチングで、 K_2PdCl_4 を溶媒へ溶出
- (3) NH_4Cl などの添加で化合物を回収
- (4) 煅焼などにより純粋なPGMsとして回収

「固体王水」によるPd単体処理

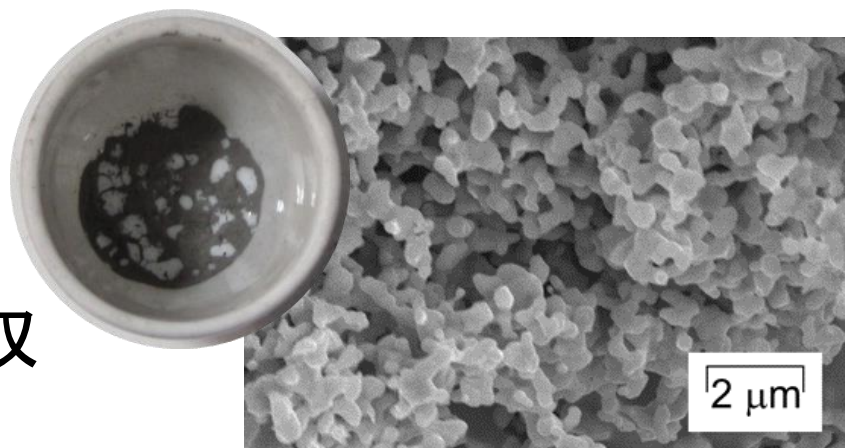
溶解速度



回収物 (化合物)

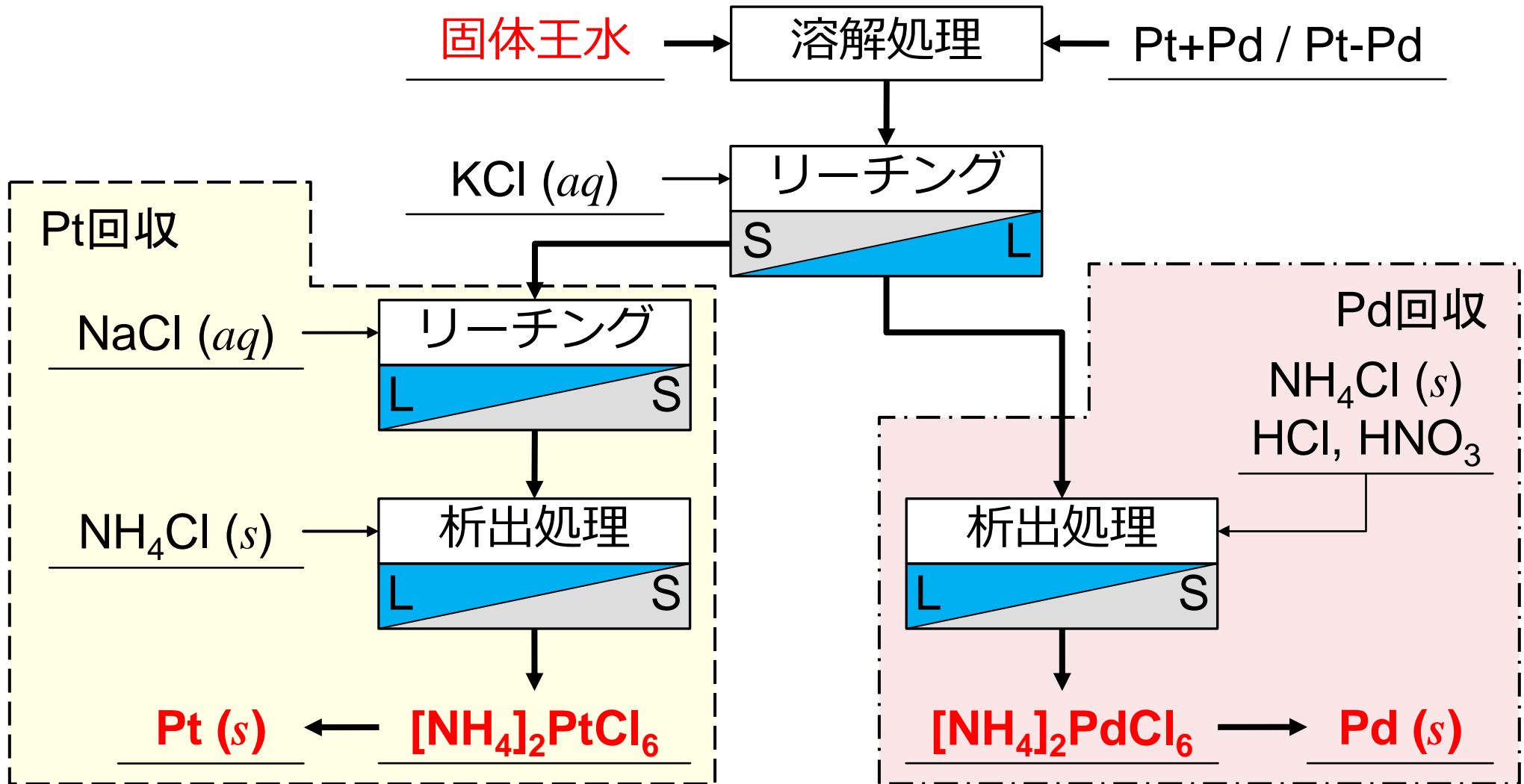


回収物 (純金属)



- ✓ 溶解速度はPtよりも高速
- ✓ NH_4Cl など添加で $[\text{NH}_4]_2\text{PdCl}_6$ 回収
- ✓ 煅焼で純粋なPd(多孔質)を回収
- ✓ 回収率は80%程度を達成

「固体王水」によるPt-Pd処理

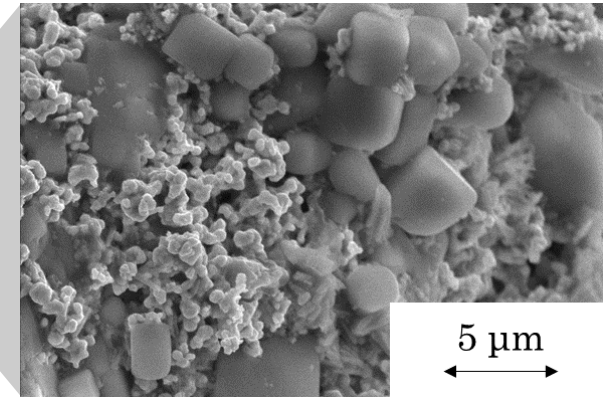
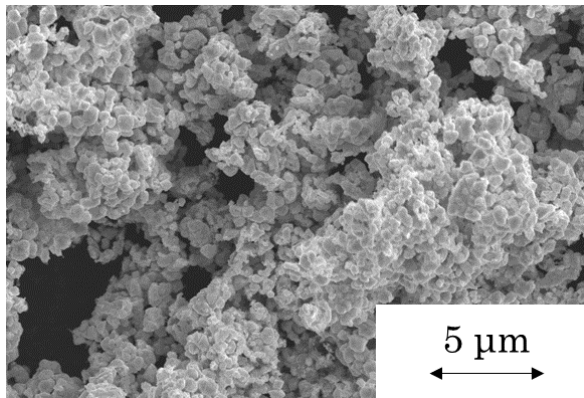
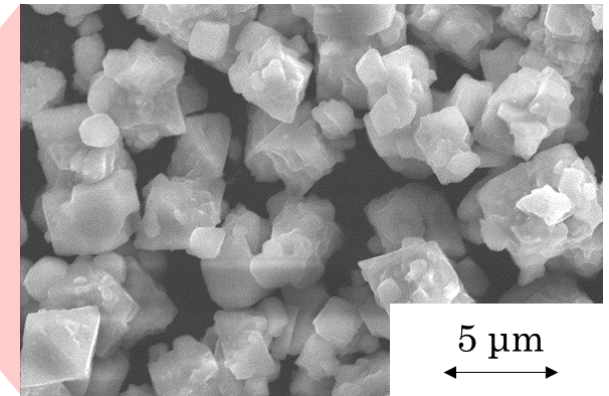
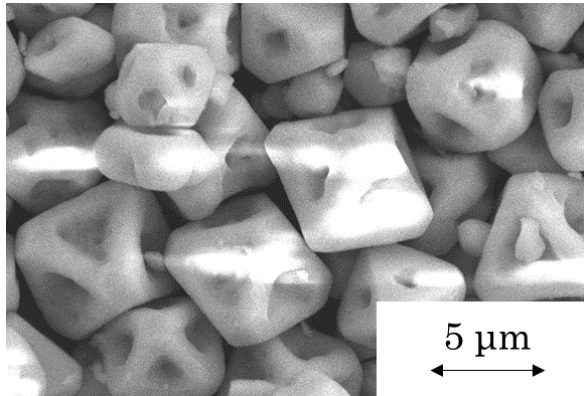


- (1) Pt+Pdを塩化・溶解
- (2) リーチングでPtは残渣に、Pdは溶媒へそれぞれ分離



それぞれに析出操作を加えてPtとPdを分離・回収

「固体王水」によるPt-Pd処理



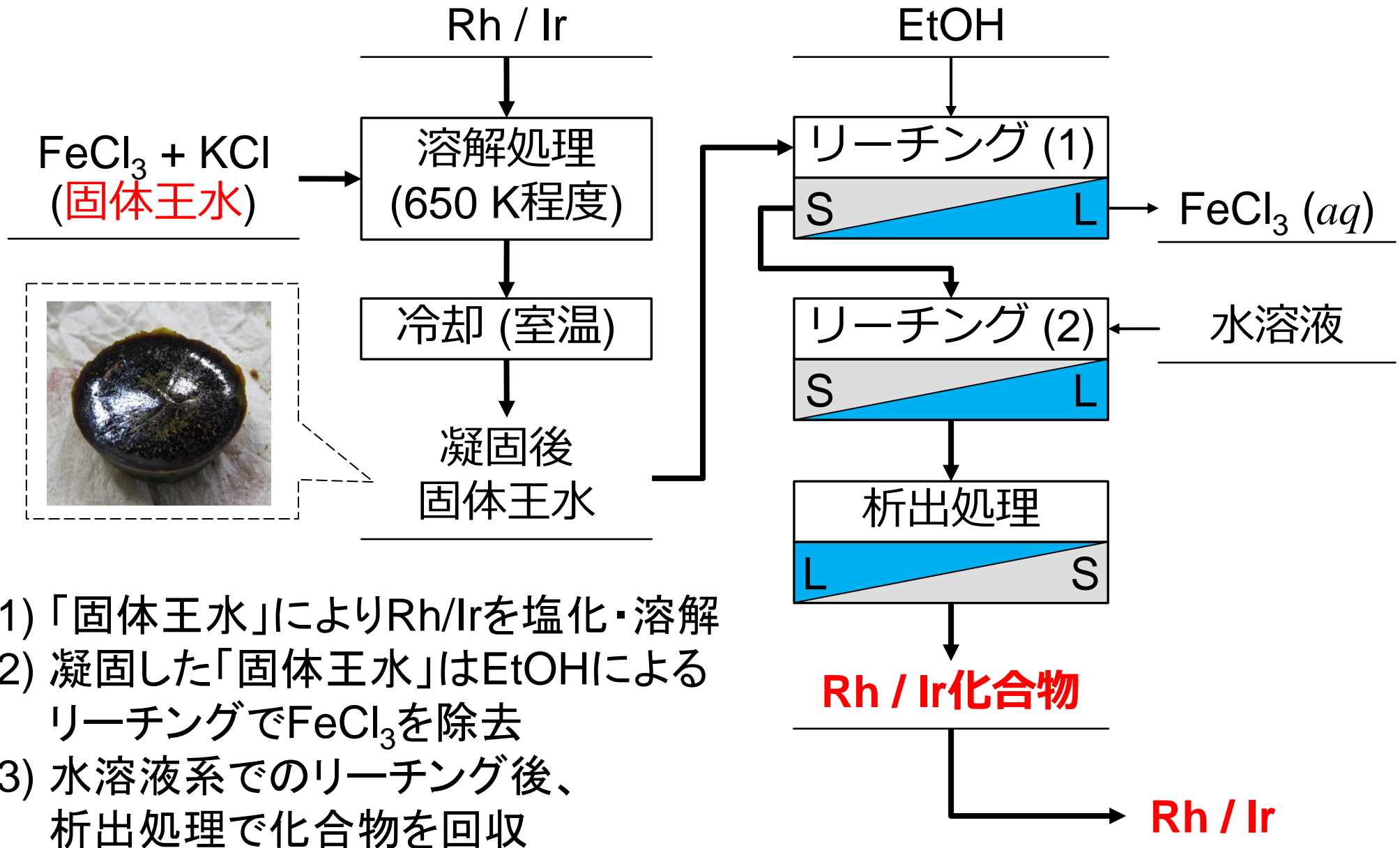
	Mass (%)	Atom (%)
Pd	0.35	0.61
Pt	98.0	91.7

	Mass (%)	Atom (%)
Pd	44.7	23.5
Pt	3.93	1.18

✓ Pt/Pdの相互分離を達成

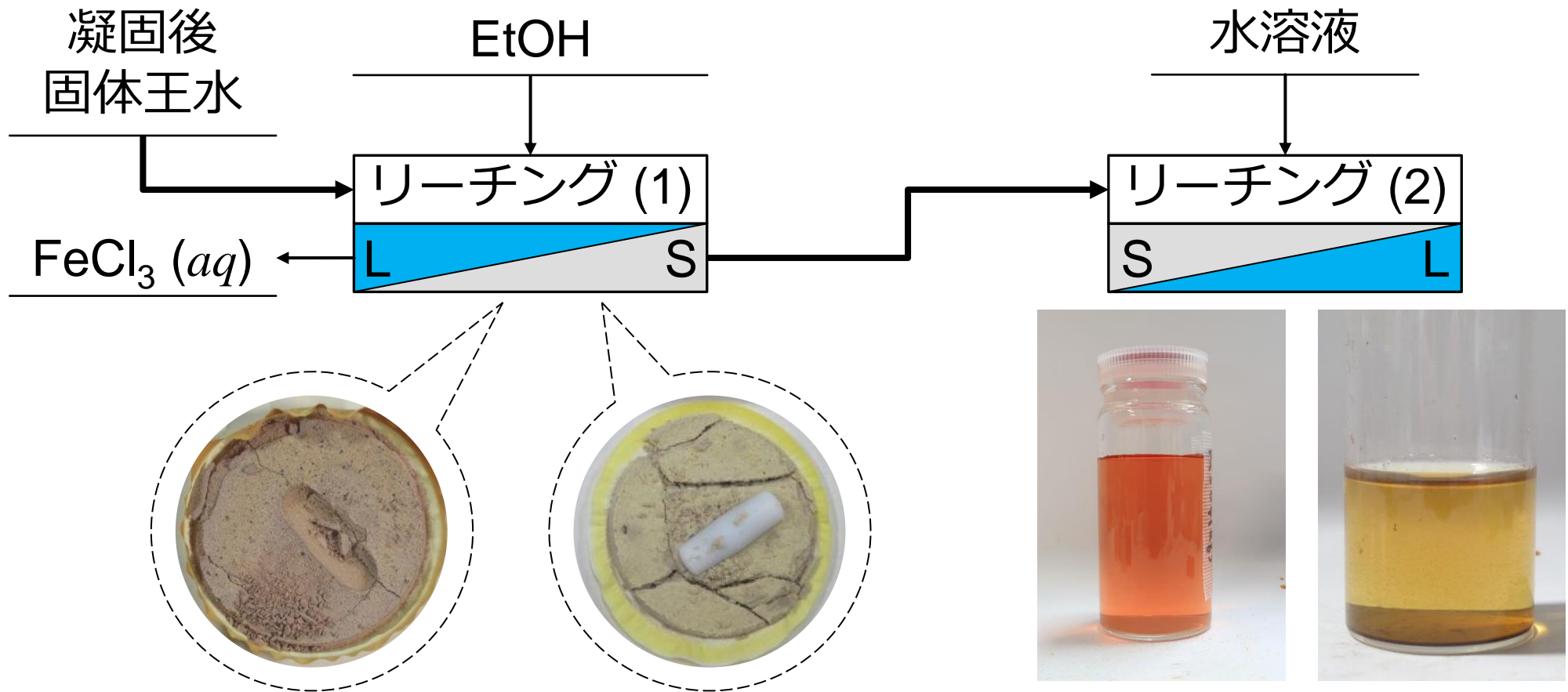
✓ 回収率などは要改善

「固体王水」によるRh/Ir処理



- (1) 「固体王水」によりRh/Irを塩化・溶解
- (2) 凝固した「固体王水」はEtOHによるリーチングで FeCl_3 を除去
- (3) 水溶液系でのリーチング後、析出処理で化合物を回収

「固体王水」によるRh/Ir処理



✓ Rh / Ir塩 + KClを回収

✓ Rh / Ir溶媒を回収

難溶解性PGMsの溶出・分離手法を確立
→ 今後回収手法を検討

「固体王水」の特長

1. 穏和な処理条件

- 対乾式法 (1000 K以上の高い処理温度)
↔ 低い処理温度 (600-650 K)
- 対湿式法 (大量の廃液、取り扱いの難しい薬品)
↔ 少量の廃液、取り扱いの容易な薬品 (FeCl_3 など)

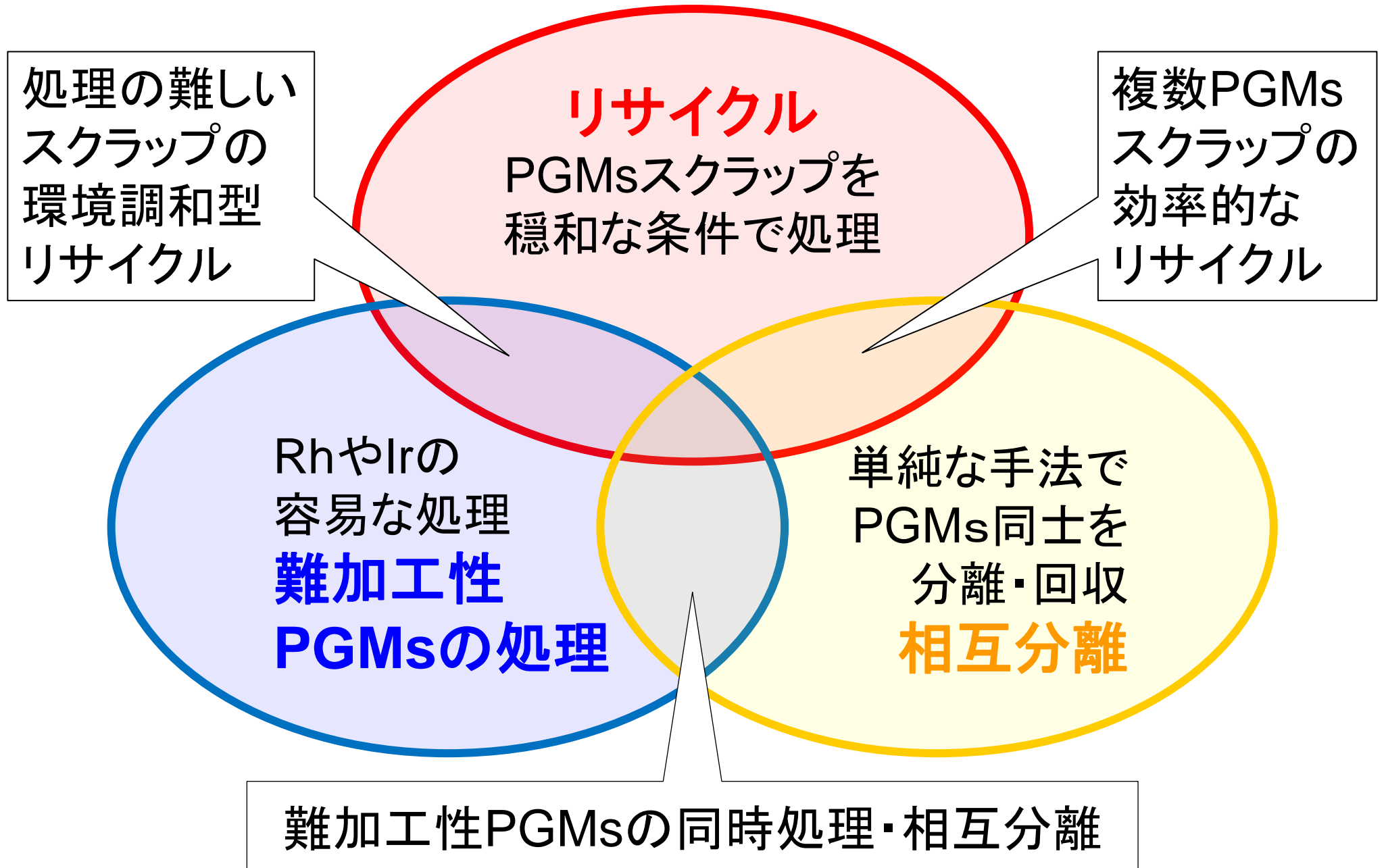
2. 難溶性PGMsの容易な処理

- 一般的な手法: 極めて過酷な処理条件
(塩と混合しつつ高温の Cl_2/O_2 ガスで処理)
↔ 低い処理温度、取り扱いの容易な条件

3. PGMs同士の相互分離・回収

- 一般的な手法: 溶媒抽出など多段のプロセスを利用
↔ 溶解度差を利用したシンプルなプロセス

想定される用途



実用化に向けた課題

1. 処理速度

PtとPdは比較的高速で溶解可能

↔ 難溶性PGMs, 特にIrについては極めて低速

2. 相互分離時の混入

PtとPdについては、極めて容易に相互分離が可能

↔ わずかな混入の発生 + 回収率が低下

3. 実際のスクラップからの回収

主な用途: Pt, Pd, Rh → 自動車用触媒、Ir → るつぼ

↔ 実際のスクラップからの溶出速度は未確認

- 想定される阻害要因: 比表面積、セラミックなどの共存物

企業への期待

1. 企業からの視点

オペレーターとして必要な条件の提示・提供

- 溶出速度: リードタイムはどこまで許容できるか
- 回収率: 単段/複数段の処理に必要な回収率
- 相互分離: 単段/複数段の処理で許容しうる混入率

2. 実際のスクラップからの回収

主な用途 Pt, Pd, Rh: 自動車用触媒
 Ir: るつぼ、スパークプラグ

↔ 比表面積の差など、実際のスクラップ処理に必要な前処理 (破碎・裁断や炭化・酸化など) の検討

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称:
「固体王水」を利用した革新的な
白金族金属の処理法
- 出願番号: 特願2021-021190
- 出願人: 千葉大学
- 発明者: 吉村 彰大、
松野 泰也、
栃木 駿太

お問い合わせ先

**千葉大学 学術研究・イノベーション推進機構
プロジェクト推進部門**

TEL: 042-290-3048

FAX: 043-290-3519

e-mail: ccrcu@faculty.chiba-u.jp