

有機溶媒を用いない環境調和型の レアメタル高効率リサイクル システムの開発

(3-1710)



九州大学大学院 工学研究院

研究代表者 後藤 雅宏

Sustainable Development Goals（持続可能な開発目標）

2015年9月の国連サミットで採択された国際目標

17目標169ターゲットのうち



9.4 2030年までに、**資源利用効率の向上とクリーン技術および環境に配慮した技術・産業プロセスの導入拡大を通じたインフラ改良や産業改善により、持続可能性を向上させる。**すべての国々は各国の能力に応じた取り組みを行う。

G7富山環境大臣会合2016



資源効率性・3R

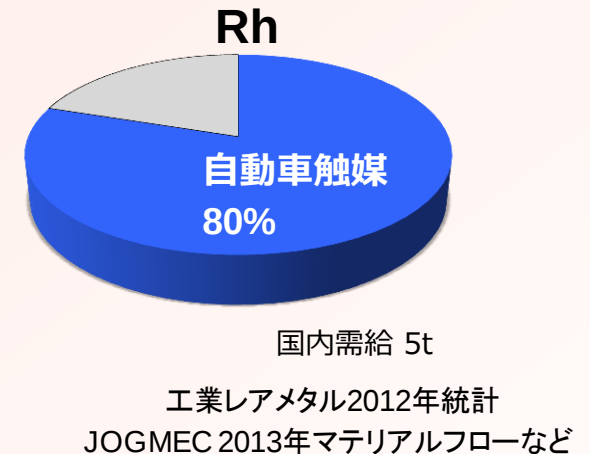
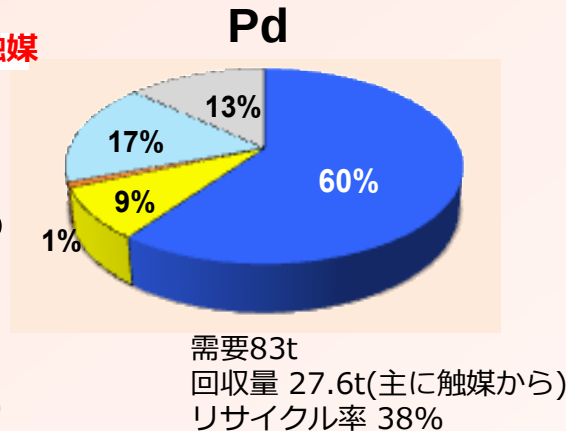
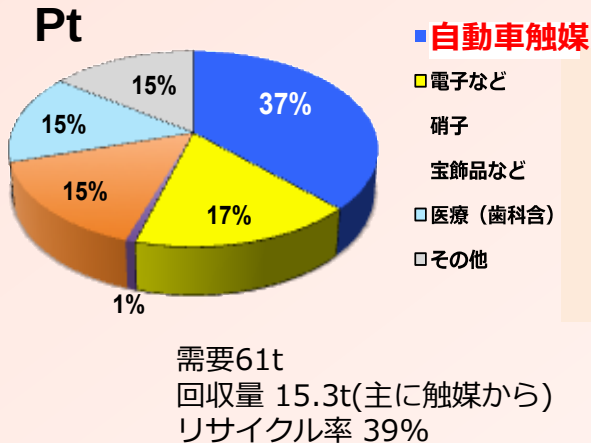
経済成長と天然資源利用との分断（デカップリング）の促進が必要
非持続的な天然資源消費とそれに伴う環境劣化が将来世代に及ぶことを回避するため、あらゆる努力を行う。

資源リサイクルの促進

クリーンで環境に配慮したリサイクル方法

レアメタルリサイクルPGMsの重要性

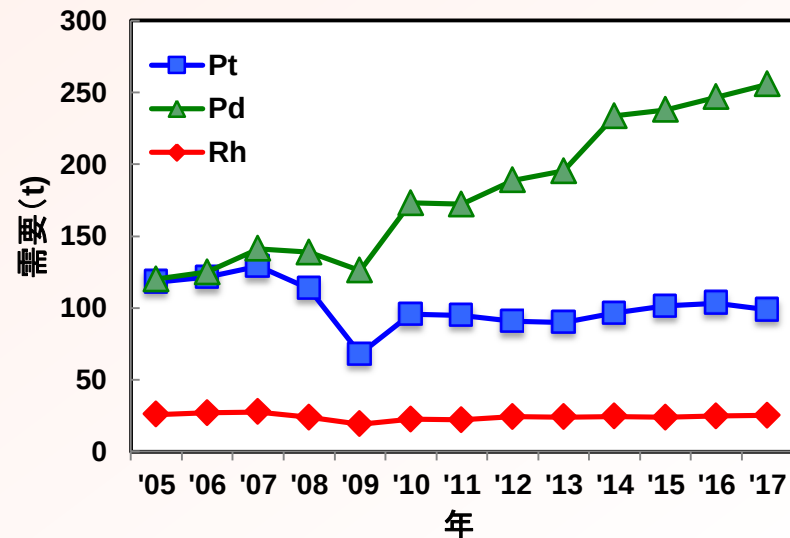
PGMsの用途



最近の貴金属の価格（産業用）

年月	'13/12	'18/4	'18/10
Au	4,094	4,626	4418
Pt	4,538	3,268	3060
Pd	2,448	3,412	3969
Rh	3,274	7,470	9755

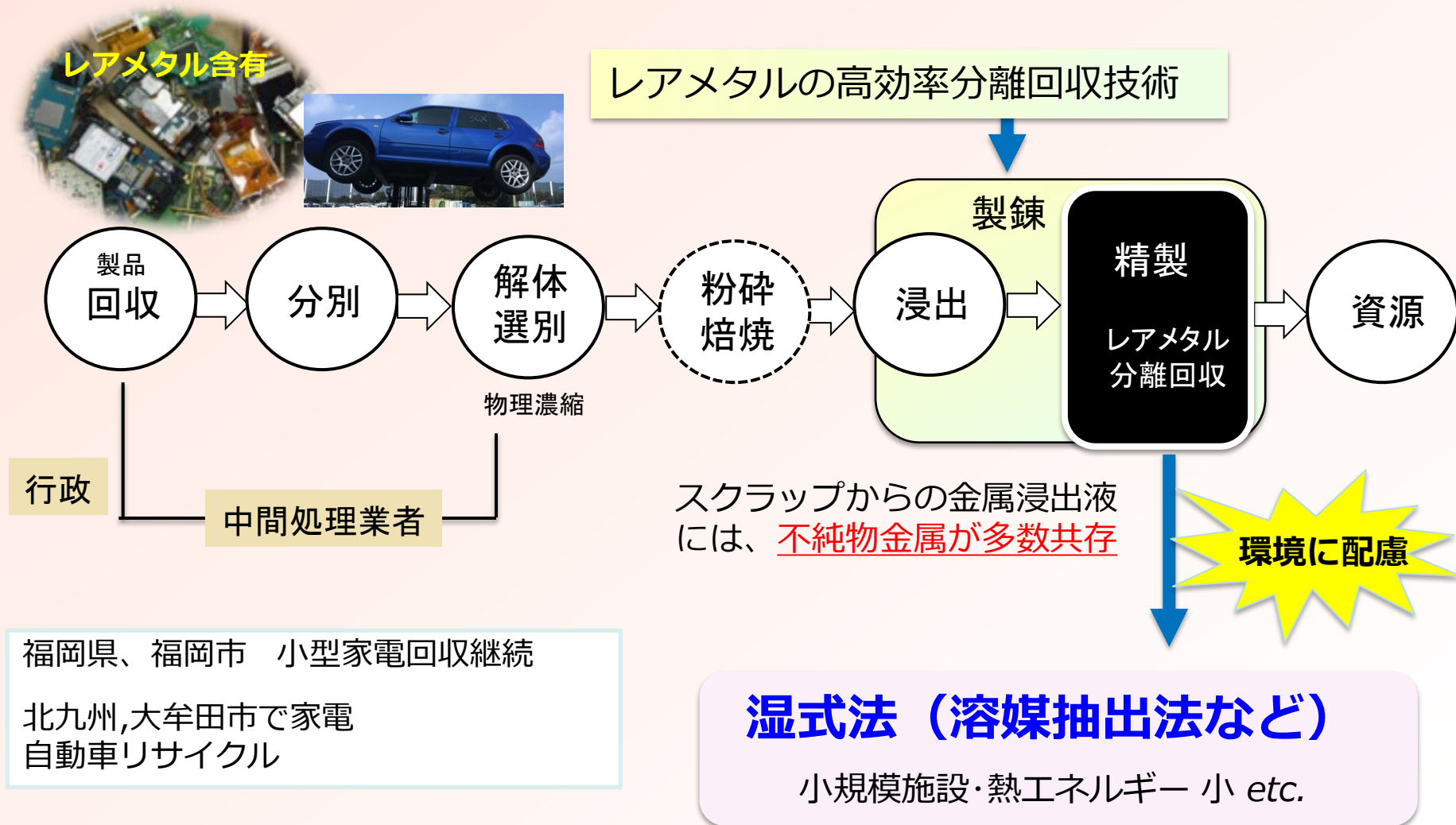
(田中貴金属データより)



自動車触媒用PGMsの世界需要

工業レアメタル annual report, アルム出版社(2008～2017年版)

レアメタルリサイクルの流れ



自動車排ガス触媒



排ガス触媒



マフラー

消音機
(サブマフラー)

触媒コンバーター



北九州エコタウン 西日本オートリサイクル(株)

自動車排ガス触媒(セラミック)

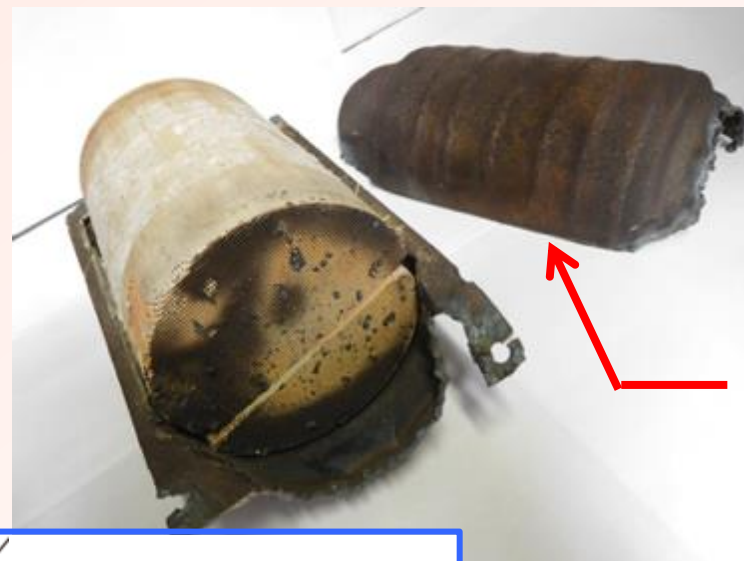


(520g)

PGMs

助触媒 CeO_2 他

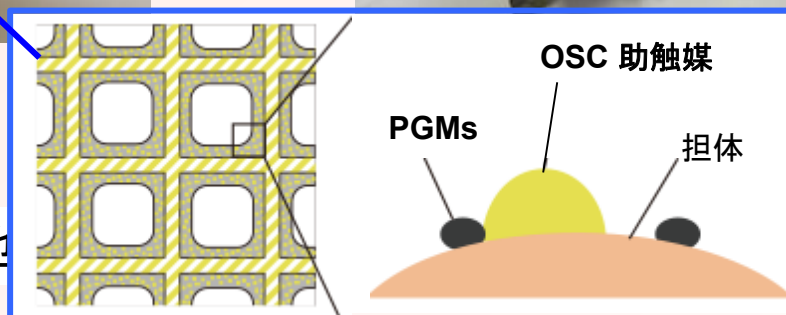
触媒(A) A社提供
(使用前)



(820g)

(解体、提供)

廃触媒(B) : 西日本オートリサイクル
(使用済み)



セラミック ハニカム触媒

粉 碎



触媒(A) 520 g
触媒(B) 820 g



錐，ハンマーによる打撃粉碎



網を通し
5 mm以下に粉碎



粗粉碎物 512g

北九州市若松区 (株) セイシン企業

ロータリーポットミル

8L アルミナ製
メディア：アルミナボール
Φ20 mm. 5.4 kg

90 rpm

粒
度
分
析



ミル内部



終了:粒度75μm以下

d_{90} :75μm 触媒(A) 30分
 d_{100} :75μm 触媒(B) 5.5 時間

研究目的

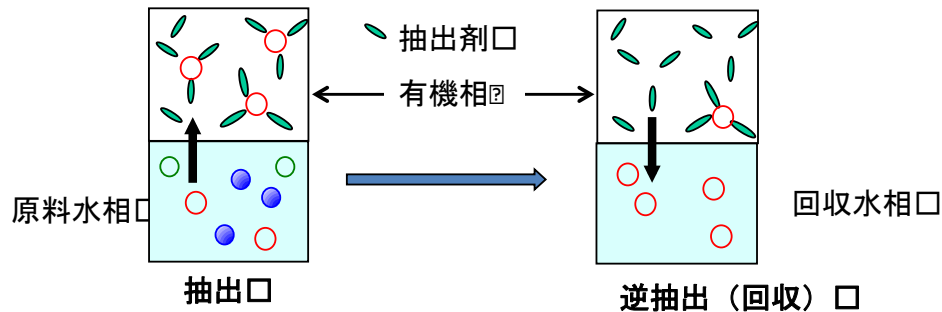
使用済み自動車排ガス触媒からPGMsを分離回収する

効率的かつ環境に配慮した

有機溶媒を使わない抽出プロセスの開発

○ 環境：イオン液体抽出システム

抽出剤/有機溶媒 ➡ イオン液体



原料：自動車排ガス触媒 → 浸出液からの

イオン液体抽出分離システムの開発

イオン液体(ILs)

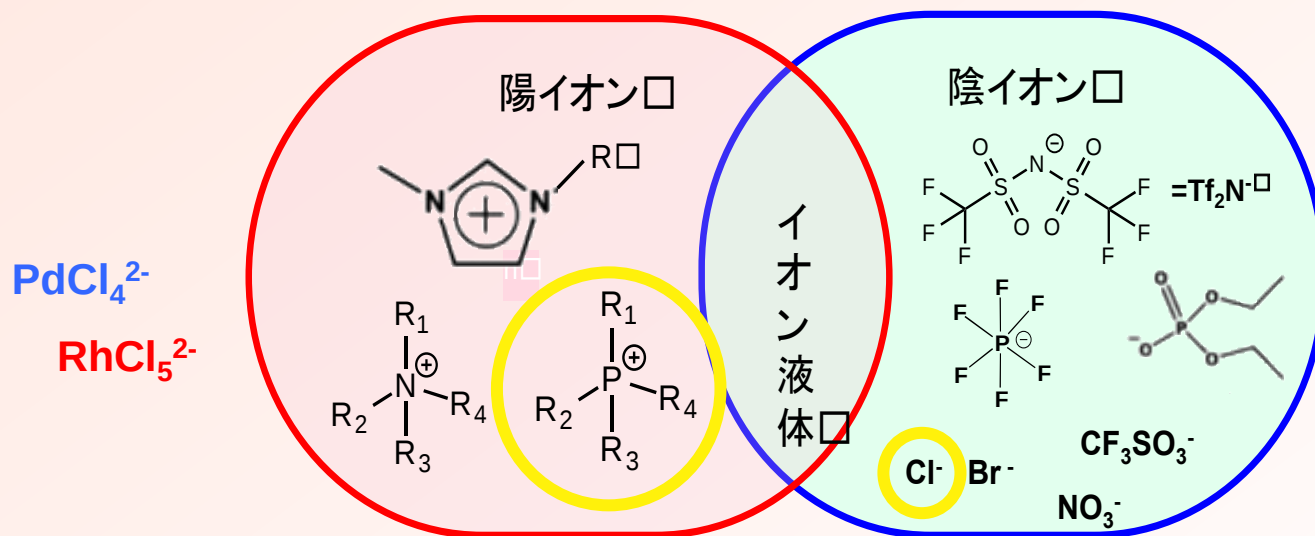
蒸気圧~0
引火性小, 難燃性

分子デザイン
合成が可能

自身が抽出能力を有する
イオン液体

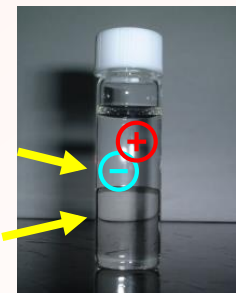
(通常の溶媒抽出:
第3石油類引火点>70°C)

Designer Solvent



疎水性
イオン
液体

水



比重IL<水の場合

陽イオン、陰イオンの分子設計と組み合わせ

PGMs (Pt, Pd, Rh) のための抽出に適したイオン液体の開発

合成協力: 日本化学工業(株)

疎水性、抽出分離性能、価格

実応用を目指した抽出剤開発の3要素

1. 抽出剤の水への溶解度

方法：抽出後の残留水相のCODなどで評価

結果：PC-88Aとほぼ同等 0.1%以下

2. 高（強）酸濃度における抽出剤の安定性

繰り返し利用に耐えるか？

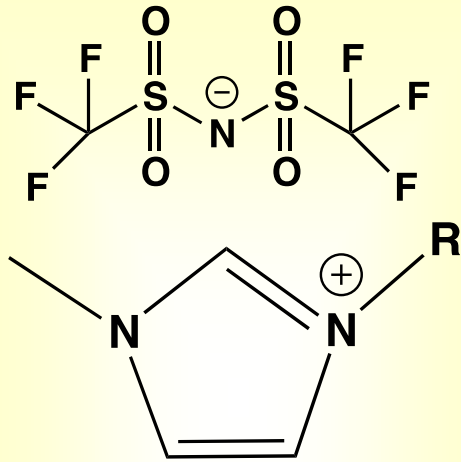
3. ケロシンなどの第3類石油類への高い溶解度



イオン液体の場合は？

さらに、抽出分離プロセスのために良好な相分離
低粘性が要求される

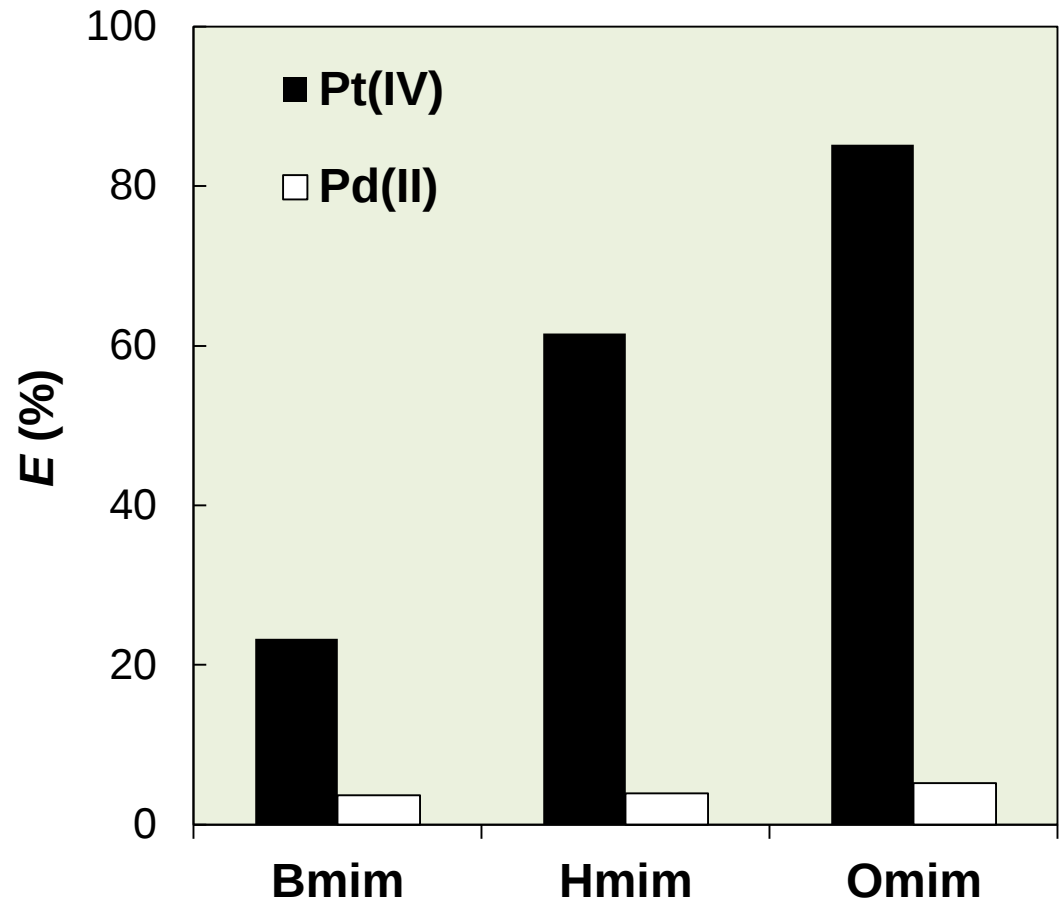
イミダゾール系イオン液体の抽出特性



R = butyl [Bmim][Tf₂N]

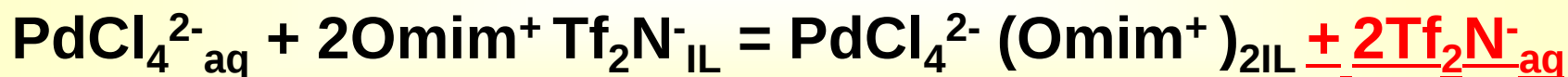
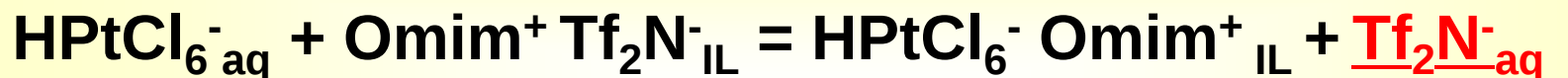
hexyl [Hmim][Tf₂N]

octyl [Omim][Tf₂N]



$[M]_{\text{aq}}=1\text{mM}$, $[\text{HCl}]=1\text{M}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{IL}}=2$

イオン液体抽出系の問題点（その1）



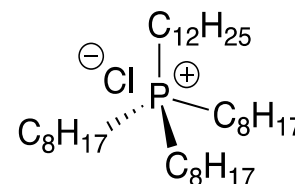
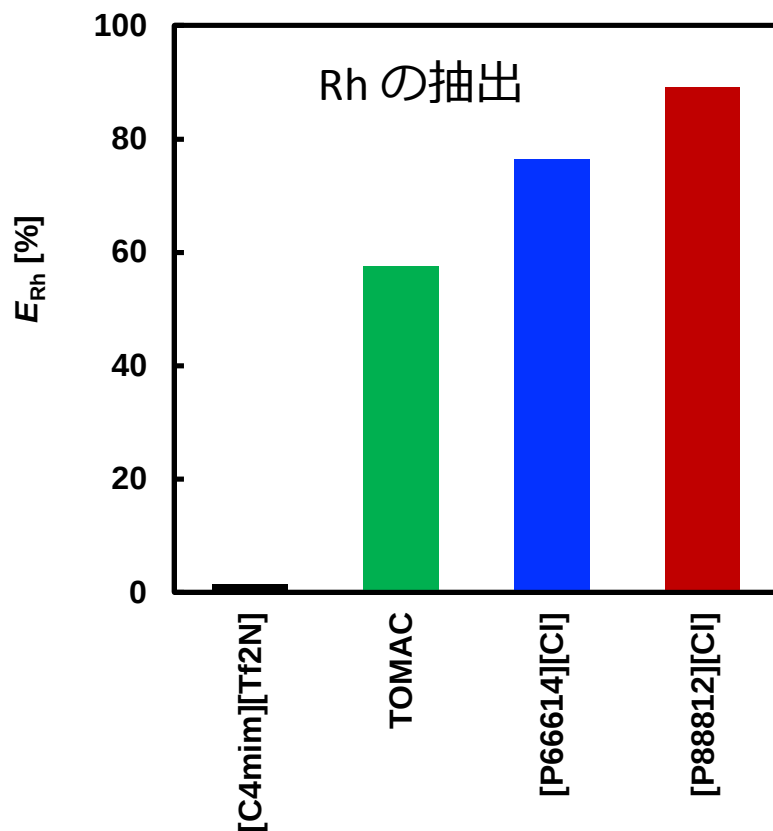
The loss of Tf_2N anions to the aqueous phase via an ion exchange mechanism

CAS No. 178631-04-4

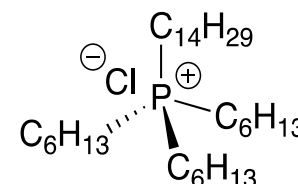
1-Methyl-3-Octylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Omim[Tf₂N] 関東化学

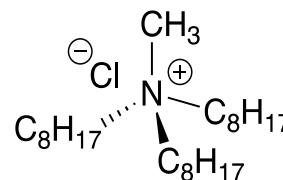
イオン液体の選択



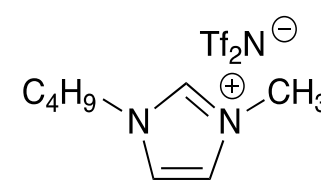
[P₈₈₈₁₂][Cl]



[P₆₆₆₁₄][Cl]



TOMAC

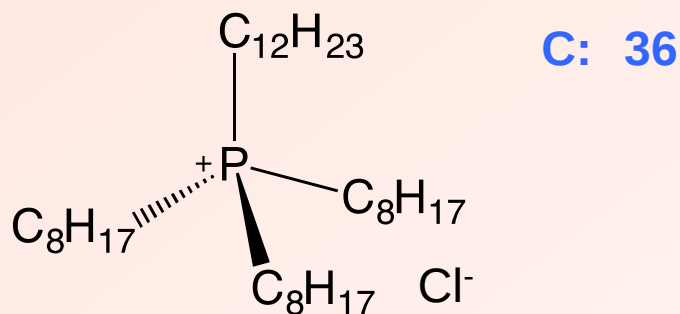


[C₄mim][Tf₂N]

[Rh]_{init} = 100 ppm [HCl]_{aq} = 1 M
V_{aq}/V_{IL} = 2

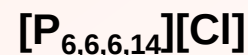
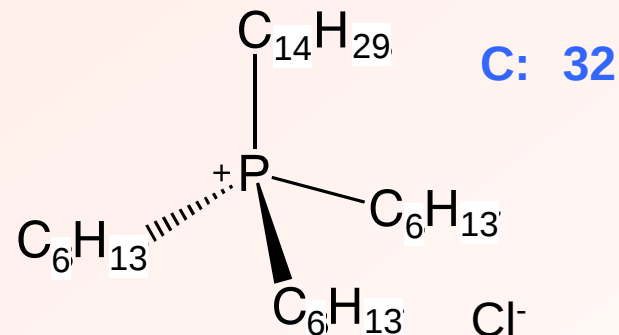
ホスホニウム型イオン液体

イオン液体の分子設計と合成



Trioctyl(dodecyl)phosphonium chloride

新規に分子デザインを行い
日本化学工業(株) に合成を依頼



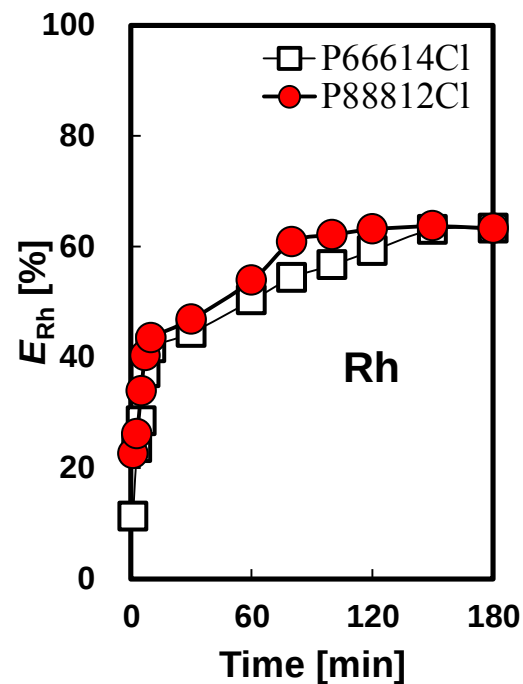
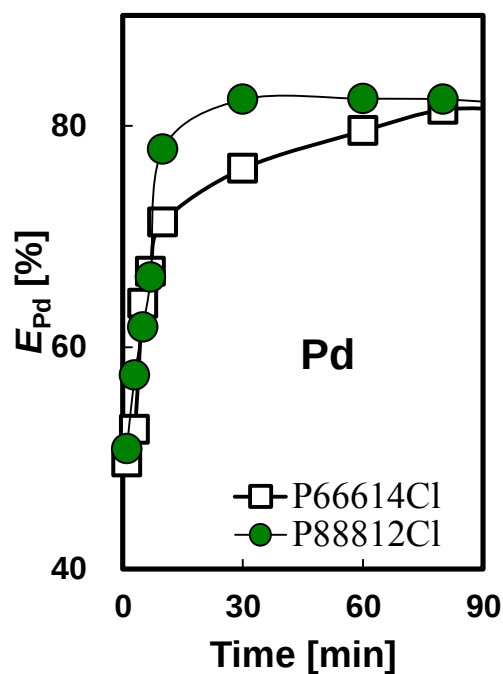
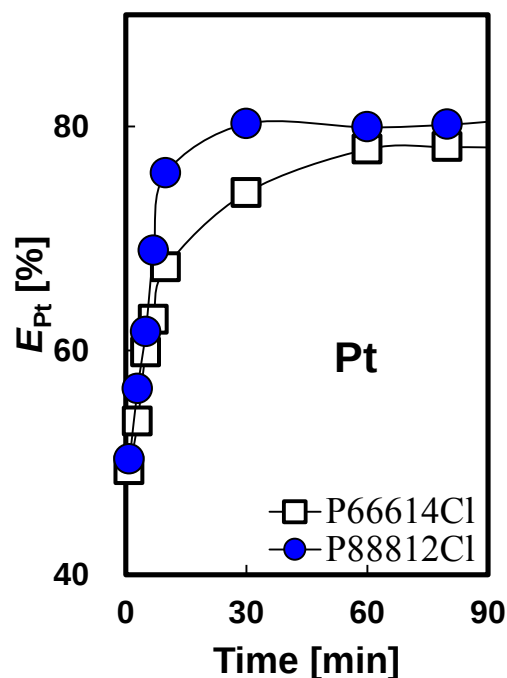
市販品: Ionic Liquids Technologies,
GmbH Inc.

新規イオン液体の物性および市販品との比較

イオン液体	密度 (g ml ⁻¹)	粘性 (mPa·s)	水分含有率 ^a (v/v %)	Pの水相濃度 ^a (mgL ⁻¹)
P_{8,8,8,12}Cl	0.877	800.8	4.30	0.3
P_{6,6,6,14}Cl	0.880	1930.5	6.26	6.9

25°C ^aV_{IL}/V_{aq} = 2, time = 3 h

PGMsの抽出による抽出溶媒評価

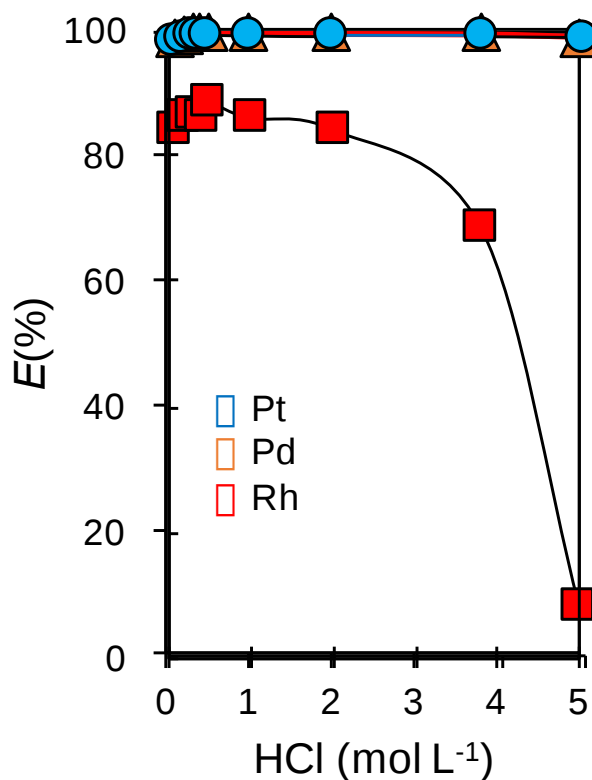


抽出速度

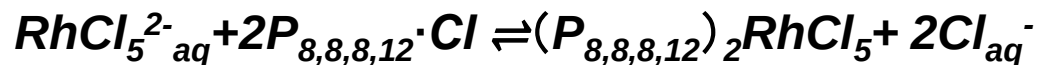
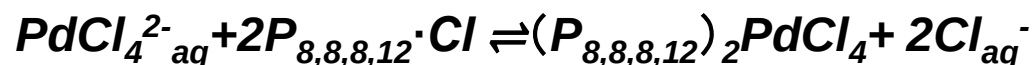
ILs	Initial Rate Constant k (s^{-1})($\times 10^{-4}$)		
	Pt	Pd	Rh
$P_{88812}Cl$	6.73	7.55	1.23
$P_{66614}Cl$	4.82	4.98	0.93

平衡

PGMsの抽出挙動



Pt(IV), Pd(II), Rh(III)

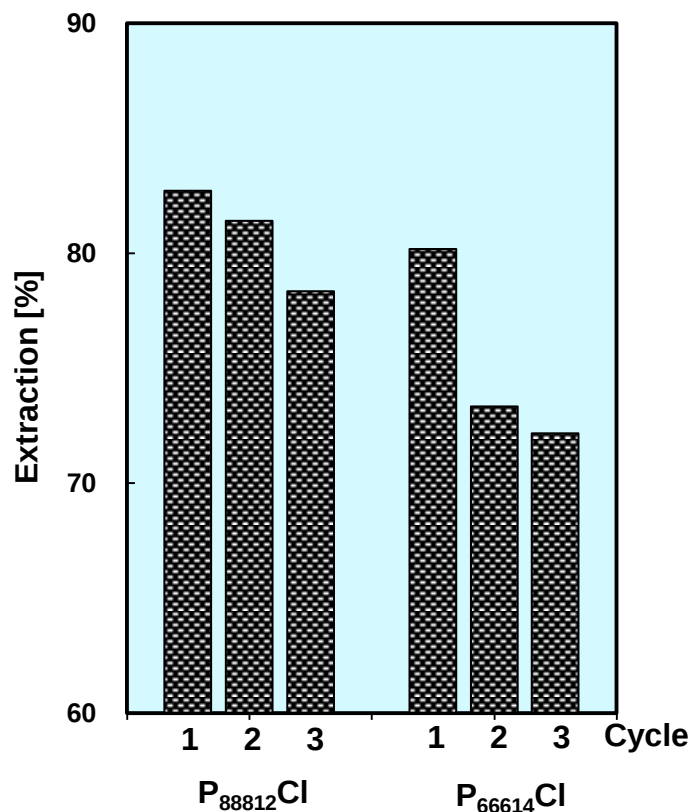


塩酸濃度の影響

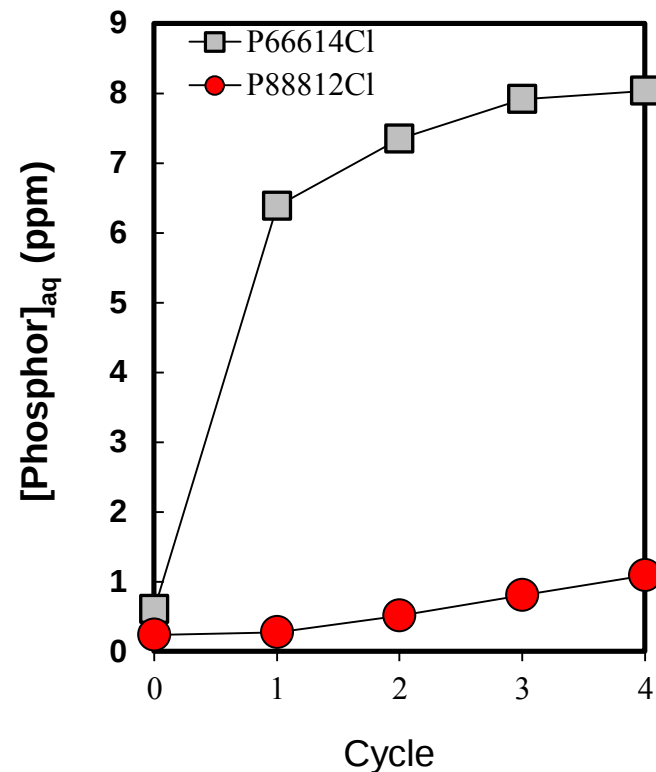
$[\text{M}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{aq}}/V_{\text{IL}} = 2$, time = 3 h 1 mol L⁻¹ HCl

一般的には、 $[\text{MCl}_6^{2-}] > [\text{MCl}_4^{2-}] \geq [\text{MCl}_6^{3-}] > \text{aqua species}$

Rhが抽出可能, Pt, PdとRhの分離は可能



Rhの繰り返し抽出

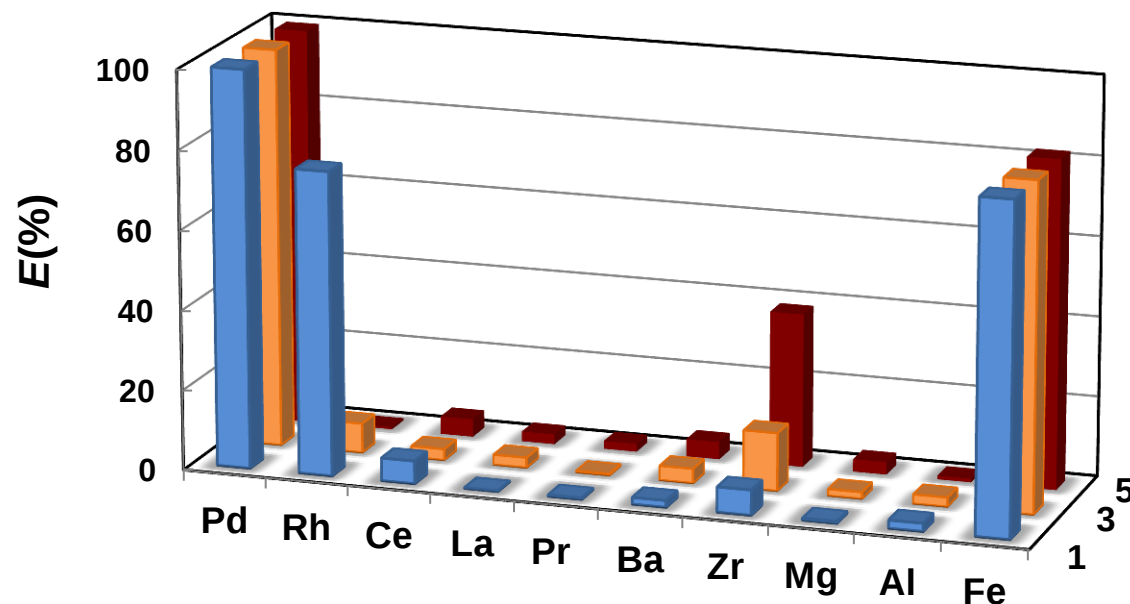


酸との繰り返し接触による 水相へのP₈₈₈₁₂の放出

水相 0.5 mol L⁻¹ HClと抽出相 P₈₈₈₁₂ClおよびP₆₆₆₁₄Clを $V_{aq}/V_{IL} = 2$ で接触 (3h)
相分離後、再び抽出相と水相接触の繰り返し、各水相のP濃度測定

P₆₆₆₁₄Clの親水性が増大水の取り込みも増大している。

自動車排ガス触媒浸出液からの抽出



原料液 (浸出液)

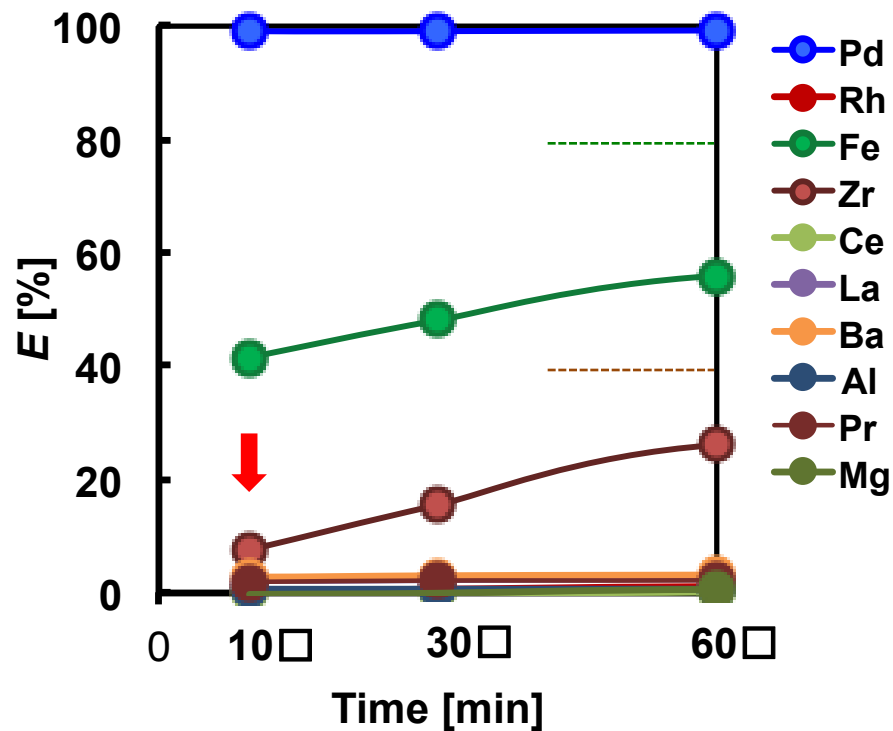
原料液 HCl(M)

自動車触媒浸出モデル溶液からの $[P_{8,8,8,12}][Cl]$ による金属抽出

金属組成 Pd 300, Rh27 Ce:88, La 32 Pr:63, Ba:310, Al:3200, Zr:40, Mg:450, Fe:30 $mg L^{-1}$ (1, 3, 5 M HCl)

多量の一般金属からPGMsの回収が可能であるが共抽出FeとZrの分離がさらに必要

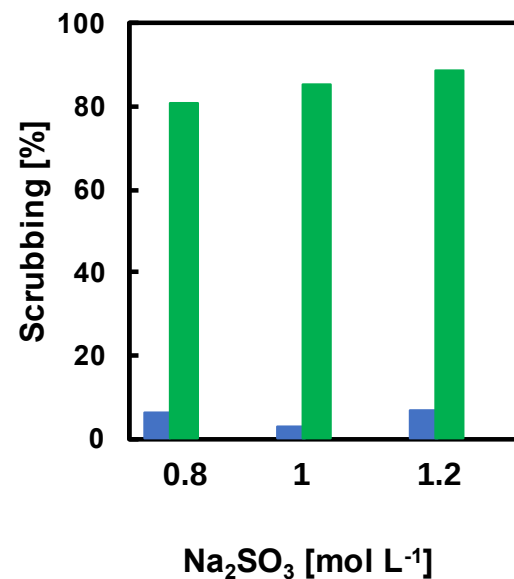
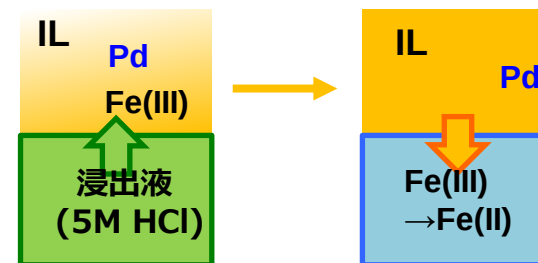
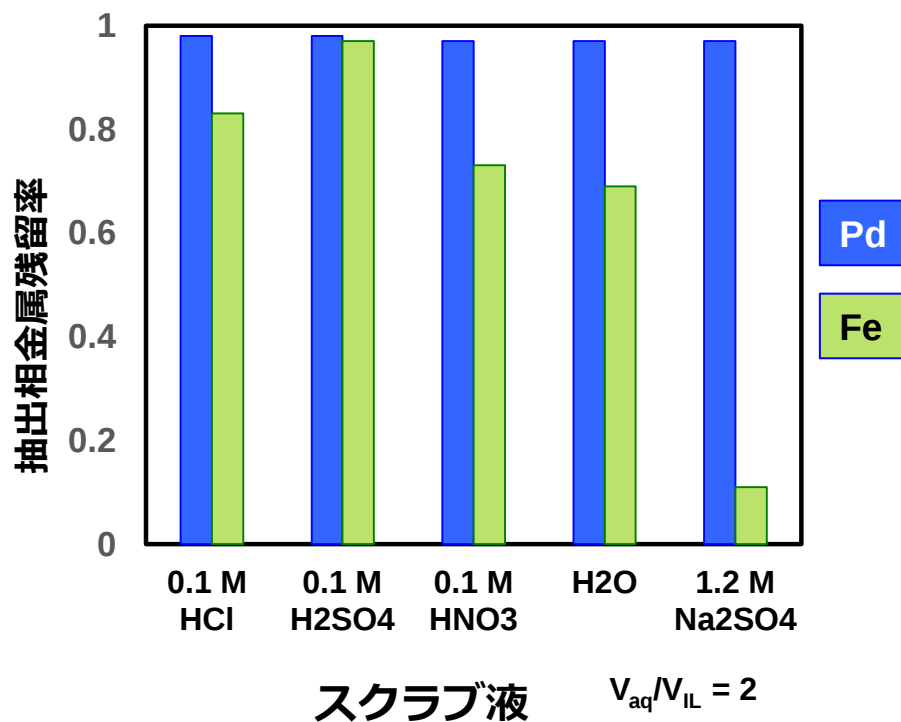
抽出速度を利用したZrからのPGMの選択抽出



5 M HCl浸出液, $V_{aq}/V_{IL} = 2$

Pdの抽出速度は速く, Zr, Feは遅い。抽出時間を10分以内により
平衡では40 %抽出するZrの抽出が抑えられる。

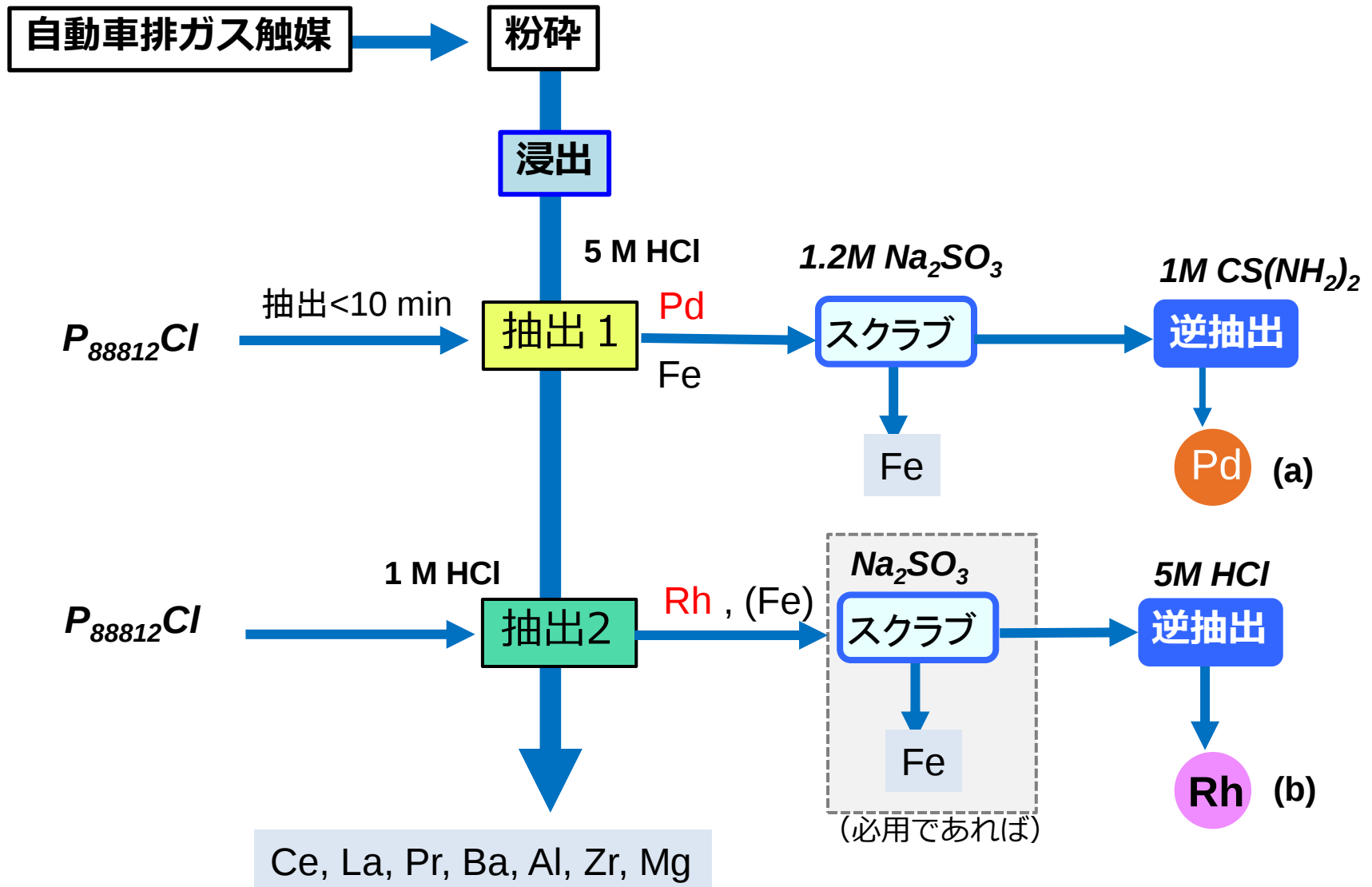
イオン液体抽出相からのFeの洗浄（スクラブ） 除去



亜硫酸ナトリウムNa₂SO₃による洗浄により、Pdを抽出相に保持したままFeを削除。

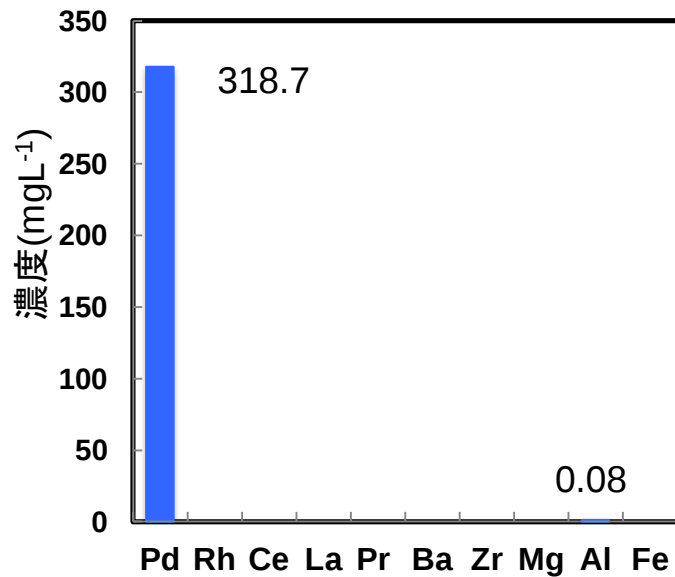
Na₂SO₃ 濃度の影響

触媒からのPGMsの分離回収プロセス



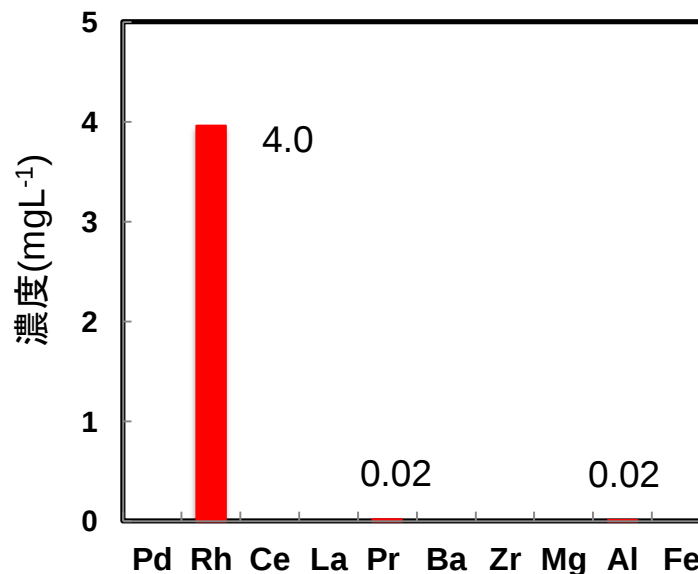
実浸出液からのPGMsの回収

フローシートに基づく実浸出液からのPd, Rhの回収結果



回収液 (a)

純度99.9%, 回収率88%



回収液 (b)

純度99.3%, 回収率60%

実浸出液 (5 M HCl)の金属組成 (%)

Pd	Rh	Ce	La	Pr	Ba	Al	Zr	Mg	Fe
362	33.6	108.4	38.2	78.7	372	3800	56	533	32

まとめ

1. 微粉末化した自動車廃触媒から、塩酸によるPGMsの浸出を行い、PGMs含有原料液を得た。
2. 触媒が、PGMsの高品位資源であることを確認した。
3. ホスホニウム型イオン液体 $[P_{8,8,8,12}][Cl]$ は、PGMsの抽出分離のための抽出剤溶媒として実利用に有望であることを示した。
4. 触媒浸出液中のPd(Pt) は選択的に抽出される。
不純物ZrやFeもは、速度差や洗浄によりこれを削除することが可能。
5. Pd抽出後の抽残液(1 M塩酸) から $[P_{8,8,8,12}][Cl]$ によりRhを選択的に抽出、5 M塩酸により回収することが可能であった。
6. 実浸出液から、イオン液体を用いて高純度のPdとRhを回収できた。