

硝酸性窒素等の有害物を排出しない 白金族リサイクルプロセスの開発

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

環境管理研究部門

成 田 弘 一

(研究分担者) 無機機能材料研究部門

野 村 勝 裕、粕 谷 亮

基本計画及びSDGsとの関連

本研究の目的及び 実施内容

白金族金属リサイクル
における高効率な分離
精製技術の開発

硝酸性窒素等の有害物
を排出しないプロセス

燃料電池用電極触媒等
今後普及が進む製品
からの白金族金属の
回収

第五次環境基本計画

重点戦略5. 持続可能性を支える技術の開発・普及

(1) 持続可能な社会の実現を支える最先端技術の開発
(資源の安定的な確保と循環的な利用)

省資源化技術やより安全な代替素材技術、環境負荷の低い原料
精製技術、廃棄物資源等からの資源の回収・分離・再生技術の
研究開発を推進する。

第四次循環型社会形成推進基本計画

2.3. ライフサイクル全体での徹底的な資源循環

2.3.3. ベースメタルやレアメタル等の金属

家電四品目や小型家電をはじめ、金属を含有するあらゆる製品
等からの金属回収が徹底され、都市鉱山を最大限活用する一方、
天然資源の採取が最小化されている。

(技術開発例) 急速に普及が進む新製品・新素材についての 3R
に関する技術開発

SDGsに貢献する主な目標

目標12. 持続可能な生産消費形態を確保する

12.2 天然資源の持続可能な管理及び効率的な
利用を達成する

12.4 化学物質や廃棄物の適正管理により大気、
水、土壌への放出を減らす

12.5 廃棄物の発生を減らす



硝酸性窒素等の排水規制強化

○環境規制

アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物(**硝酸性窒素等**)

排水基準 (mg/L) 一般:100 貴金属製造・再生業:2,900

中央環境審議会水環境部会資料 (第31回, H25.4)

【事業者の遵守事項】

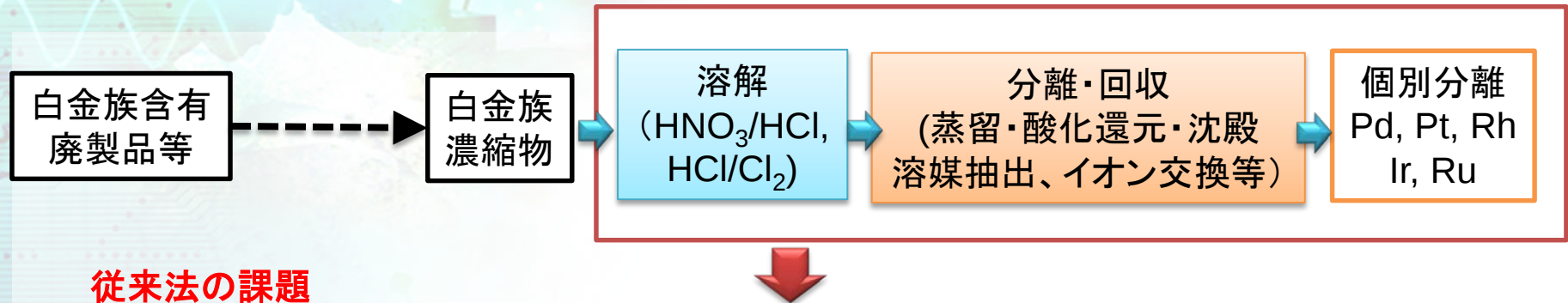
1. 排水処理技術は、生物処理という選択肢も含めて検討すること。
2. RO膜による排水処理についても検討すること。
3. リサイクルを含め、できるだけ**硝酸を使わない方法**を検討すること。
4. 業界団体及び個別事業者が予定している取組を確実に実施すること。

将来、基準値が下がることが予想される



硝酸を使わない白金族の溶解、アンモニアを使用しない分離精製に着目

白金族分離精製 従来法及び今後の課題



従来法の課題

- ・白金族金属: 化学的に極めて安定、溶解し難い
溶解の際に、大きな酸化力が必要なため、王水や塩素ガスなど、毒性の高い試薬を用いる
⇒ 特殊な回収・処理設備が必要 ⇒ 特に回収精錬業者では、**硝酸性窒素等**を使用することが多い
- ・白金族イオン: 化学的性質が類似、一部の白金族イオンは一般的な抽出・吸着分離が極めて困難
⇒ 多様な分離操作を必要とするため長時間の処理が必要、**硝酸性窒素等**を使用

今後の課題

○硝酸性窒素等の排水規制強化

○省金化 製品中の白金族金属含有量の減少に伴う回収メリットの低下

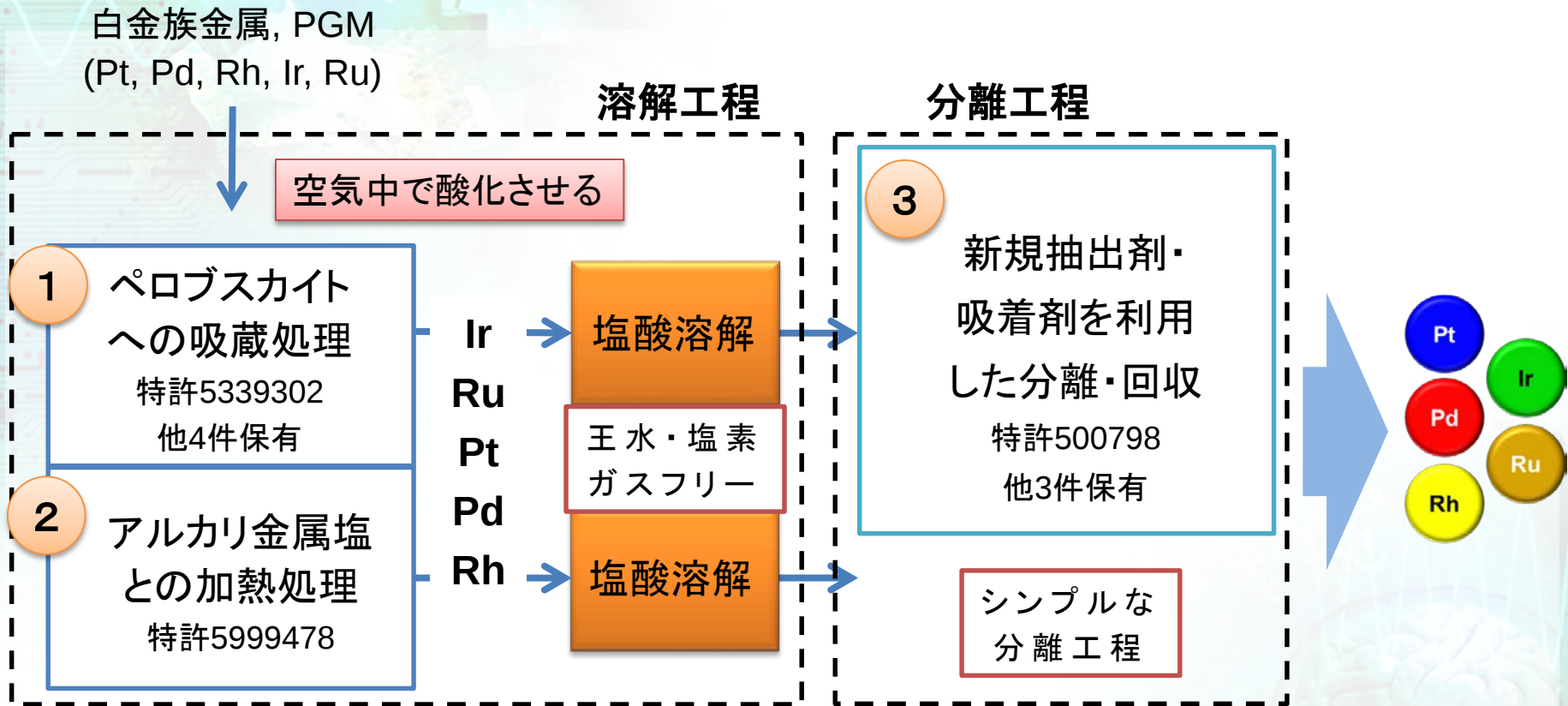
○複雑化 製品中に含まれる白金族・ベースメタルの種類が多様になり、分離が複雑に

白金族分離回収技術の低コスト化、高度化が必要

Ref. 萱沼ら、日本金属学会誌, 81, 152-156 (2017)

環境負荷が小さく、高効率の分離回収プロセスが確立できれば、将来的にもメリットは大きい

本提案のベースとなった産総研の既存研究成果 及び本研究の目標



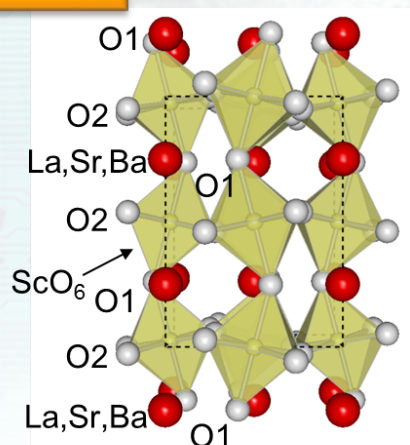
- ① ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解
- ② 複合酸化物を利用する白金族溶解
- ③ 塩酸溶液からの白金族の選択的分離

・基本特許をベースに、各要素技術を高度化&結合
 ・実製品に対する分離精製フローを構築

技術の概要: LSBS粉末による白金族吸蔵

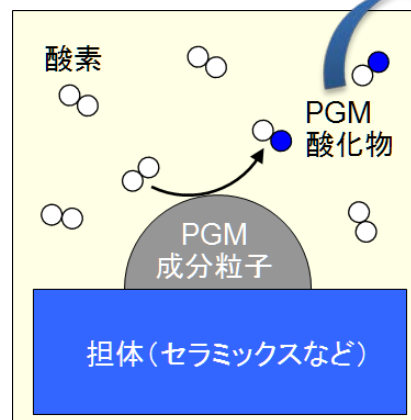
ペロブスカイト型酸化物による気相を介した白金族の吸蔵、及び塩酸への溶解

LSBS

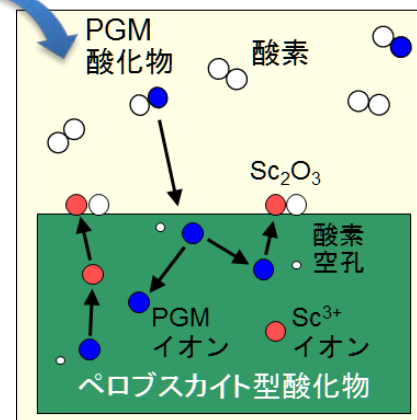


LaScO_3 系
 ペロブスカイト型酸化物
 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.1})\text{ScO}_{3-\delta}$
 (略称LSBS)
 の結晶構造

白金族(PGM)
担体側



ペロブスカイト型
酸化物側



本研究のきっかけ: 固体酸化物形燃料電池用の電解質材料開発時、Pt箔上にLSBS粉末を載せ、空气中、1625 °Cで10 h焼成したところ、粉末全体が青色になることを発見



蓋付

 空气中
 1625 °C
 10 h焼成

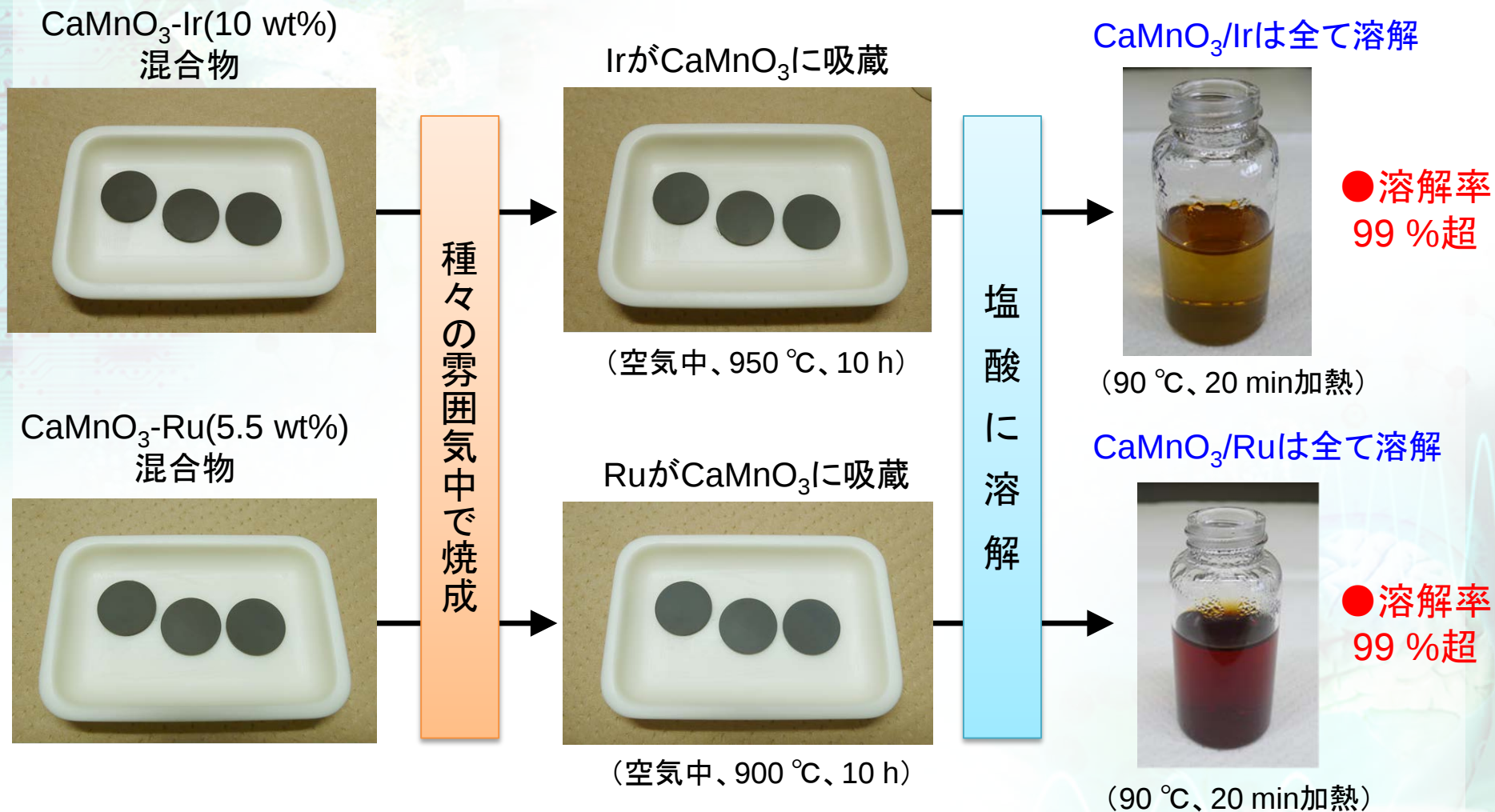


Pt含有率0.5 wt%



吸蔵後、塩酸で
 白金の溶解可能

安価な反応剤 CaMnO_3 によるIr、Ruの塩酸溶解



●LSBSと較べて350～400°C低い温度でIr、Ruと反応

(2) 複合酸化物を利用する白金族回収技術

技術の概要：白金族複合酸化物の生成及び塩酸溶解

アルカリ金属塩との複合化を経由することで白金黒を塩酸に溶解



酸化

アルカリ金属塩と
混合、加熱

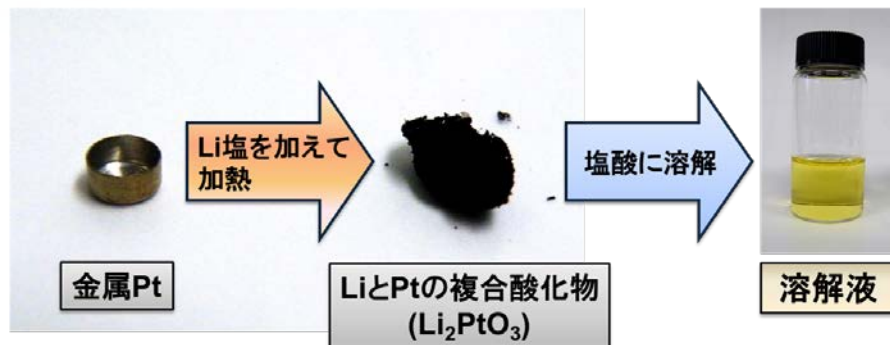


溶解

塩酸のみ使用



本研究のきっかけ：リチウムイオン二次電池用正極材の開発時、白金るつぽがリチウム塩と反応し、黒色に変化。黒色の化合物を除去するため塩酸に浸漬したところ、るつぽ全体が溶解。

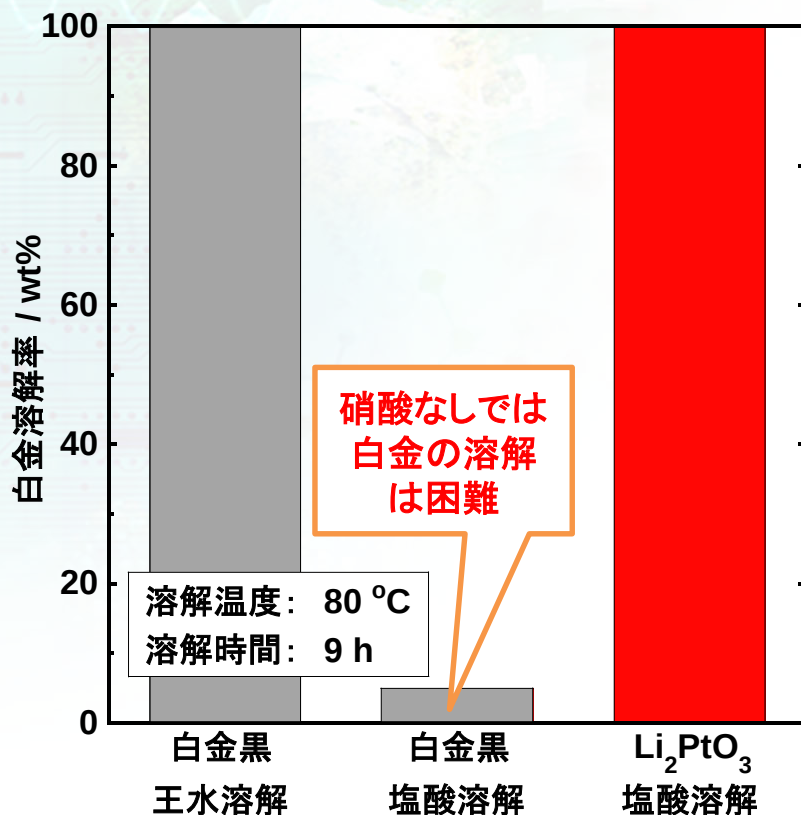


技術応用を着想

- 白金族回収
- 難溶性金属・合金等の組成分析 等

(2) 複合酸化物を利用する白金族回収技術

白金複合酸化物の塩酸溶解と他の白金族への適用結果



複合酸化物および白金黒の溶解結果

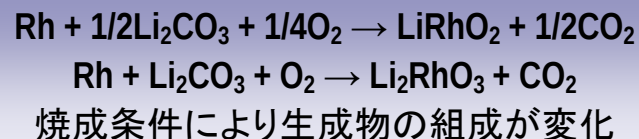
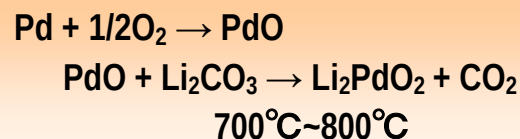
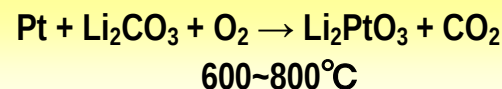
Li₂PtO₃の白金溶解率はほぼ100%に到達

➡ Liの回収フローも構築

白金族に対するアルカリ金属塩の反応性

	Pt	Pd	Rh
Li ₂ CO ₃	○	○	○
Na ₂ CO ₃	○	×	○
K ₂ CO ₃	×	×	○

リチウム-白金族複合酸化物の生成反応式

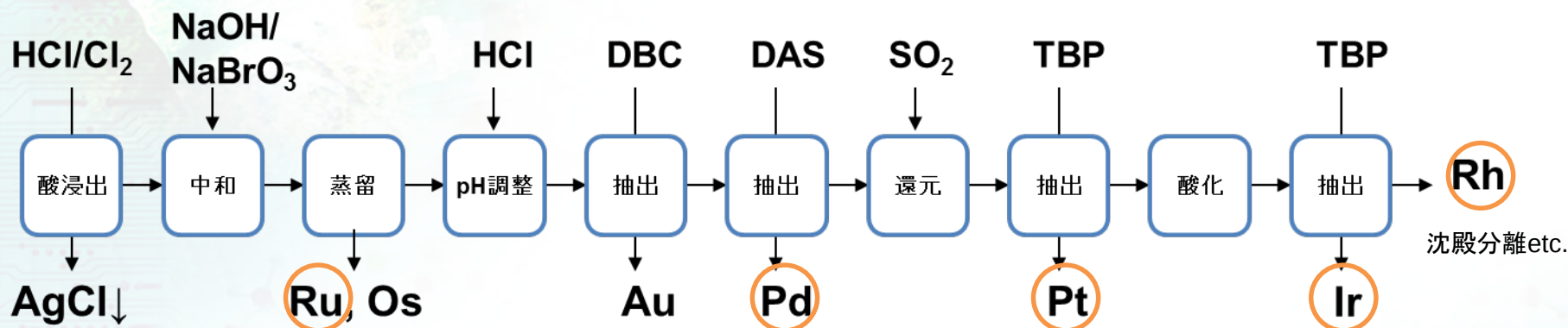


自動車廃触媒粉末(NIST SRM2557)中の
Pt, Pd & Rhを全溶解可能

(3) 塩酸溶液からの白金族の選択的相互分離

従来型フローの課題及び本研究の狙い

従来型フロー（INCO法）



国内の多くの製錬、リサイクル企業でINCO法をベースにした分離プロセスが適用

蒸留
 酸化・還元
 沈殿分離

これらの操作がプロセスを複雑かつ時間を要するものに



3価のクロロアニオン
 (Ru(III) , Ir(III) , Rh(III))
 の抽出・吸着が困難

目標：塩酸溶液中の3価白金族イオンに対する有用な分離法の開発

Rh(III) に対しては、高効率抽出剤、吸着材を見出している
 （特許5007983号、特願2015-070863）



● Ru(III) 、 Ir(III) の分離挙動に着目

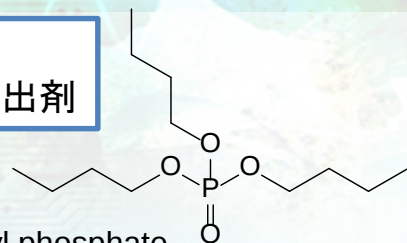
(3) 塩酸溶液からの白金族の選択的相互分離

Ru(III), Ir(III)分離特性

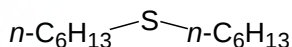
従来型
工業用抽出剤

TBP

Tri-*n*-butyl phosphate



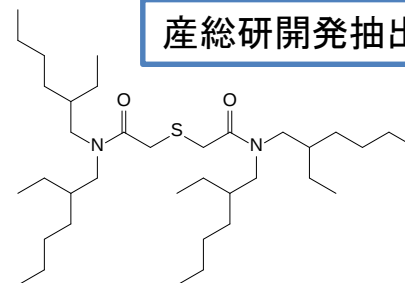
従来型工業用抽出剤



DHS

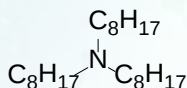
Di-*n*-hexyl-sulfide

産総研開発抽出剤



TOA

Tri-*n*-octyl amine

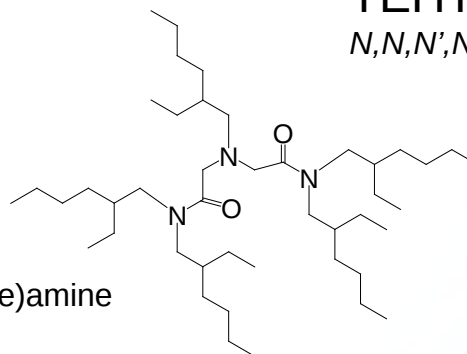


産総研開発抽出剤

EHBAA

N-2-ethylhexyl-bis

(*N,N*-di-2-ethylhexyl-ethylamide)amine



TEHTDGA

N,N,N',N'-tetra-2-ethylhexyl-thiodiglycolamide

- EHBAAによりRu(III)及びIr(III)抽出／逆抽出が可能、夾雑元素からの分離も可能
- TEHTDGAによりRu(III)抽出が可能／逆抽出が困難
- EHBAA + DHS, EHBAA + TEHTDGA等の混合溶媒の使用で
高濃度塩酸溶液からのRu(III)抽出が可能／逆抽出が困難



EHBAA: 極めて有用な抽出分離剤

まとめ

○本研究では、硝酸性窒素や有害な化学物質を使用せずに、難溶性の白金族金属を溶解させ、さらに溶解液からシンプルな分離フローで個別に白金族を回収可能なプロセスの構築を行った。

- ・ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解技術においては、安価な CaMnO_3 を用いることで、Ru 及び Ir を 1000°C 以下で固溶し、かつ塩酸への高溶解率 ($>99\%$) を得られた。
- ・複合酸化物を利用する白金族溶解技術を用いて、自動車排ガス廃触媒中の Pd, Pt, Rh を全溶解させられることを確認した。また、使用するリチウム塩の高効率回収も行なえた。
- ・塩酸溶液からの白金族の選択的相互分離に関しては、抽出剤 EHBA を使用することで、分離不活性な Ir(III)、Ru(III) の抽出・逆抽出及び夾雑元素からの白金族分離が可能になることが示された。
- ・上記の要素技術を用いて、燃料電池用電極触媒中の Ru 及び Pt の回収試験を行った。ペロブスカイト及び複合酸化物経由の両方において Ru 及び Pt を 99% 以上溶解させられ、さらに EHBA により溶解液から Ru 及び Pt の相互分離が可能であった。