

【研究課題番号 3K163010】

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

研究実施期間：平成28年6月1日～平成31年3月31日

累積予算額：52,045,000円(間接経費含)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

(研究代表者) 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
& スパークプラグ(Ir)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

12 つくる責任
つかう責任



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】

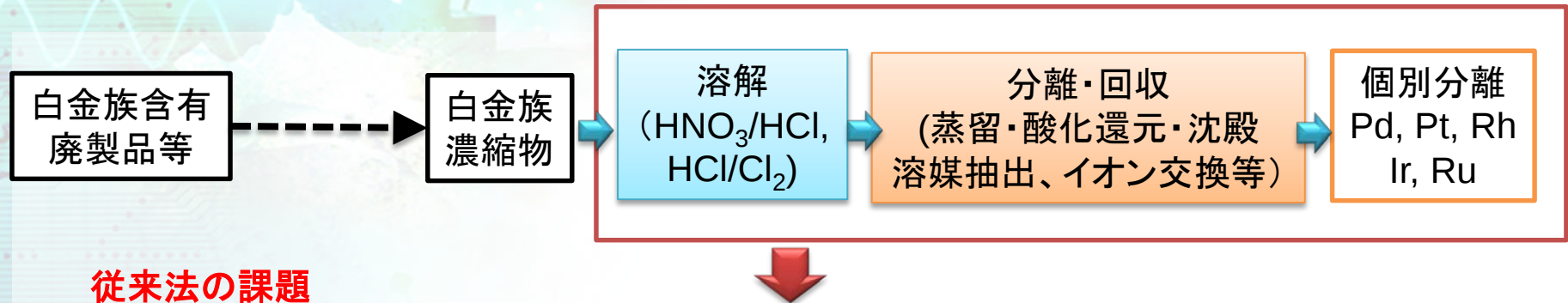
1. 排水処理技術は、生物処理という選択肢も含めて検討すること。
2. RO膜による排水処理についても検討すること。
3. リサイクルを含め、できるだけ硝酸を使わない方法を検討すること。
4. 業界団体及び個別事業者が予定している取組を確実に実施すること。

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

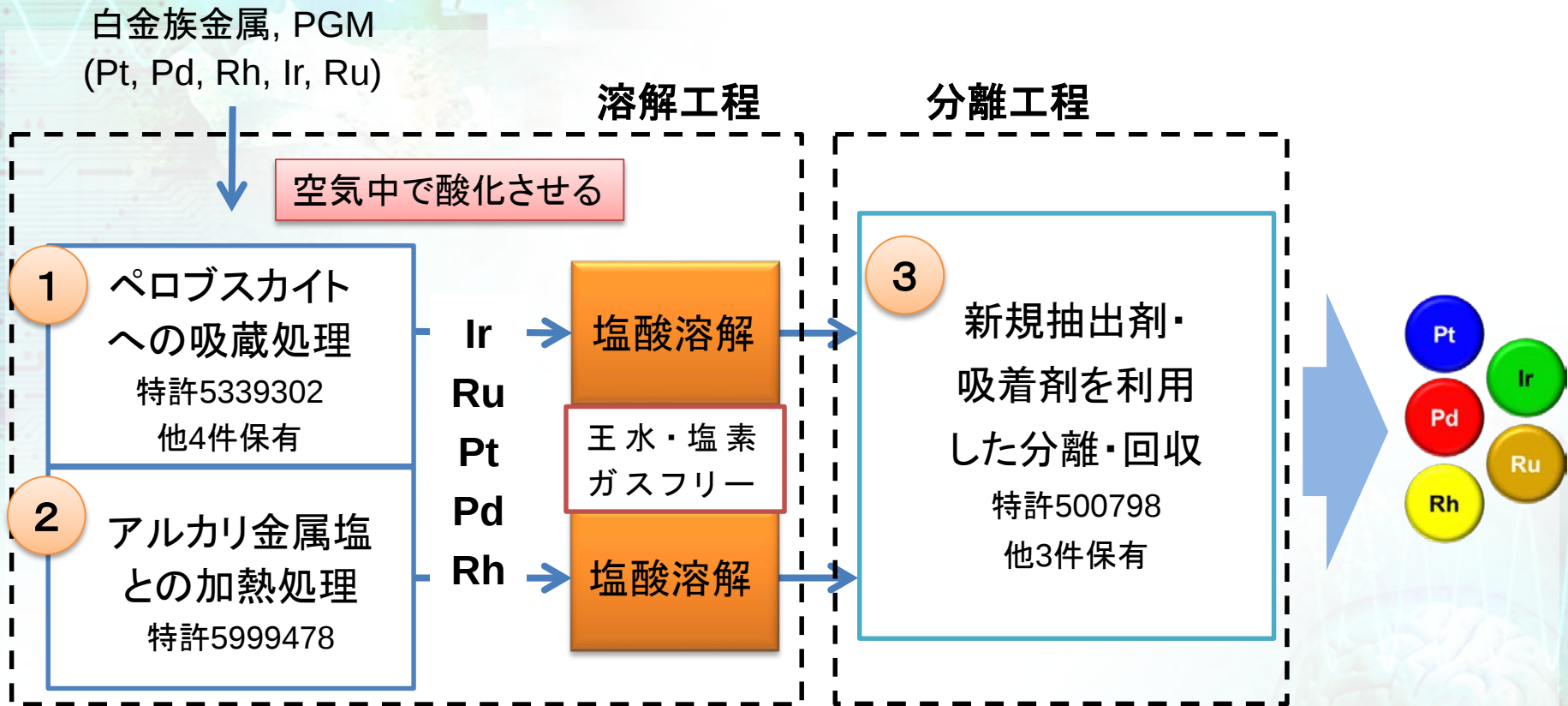
○複雑化 製品中に含まれる白金族・ベースメタルの種類が多様になり、分離が複雑に

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



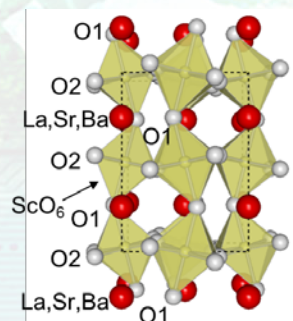
- ① ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解
- ② 複合酸化物を利用する白金族溶解
- ③ 塩酸溶液からの白金族の選択的分離

・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

【実施内容、目標及び達成状況】

①ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解プロセス

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

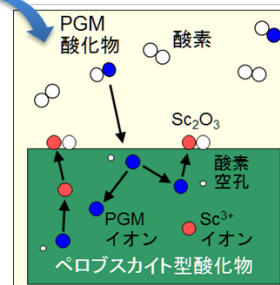
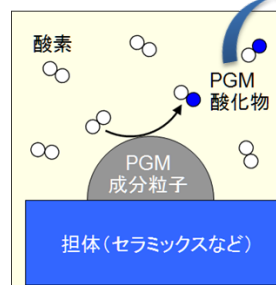


LSBS

LaScO₃系ペロブスカイト型酸化物
(La_{0.7}Sr_{0.2}Ba_{0.1})ScO_{3-δ}(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



実施年度	実施内容	目標	達成状況
H28	白金族(Ir, Ru)をLSBS又はCaMnO ₃ と接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	試薬ベースでIr, Ruの溶解率>99%	○安価なCaMnO ₃ で溶解率>99%を達成
H29	白金族(Ir, Ru)をLSBS又はCaMnO ₃ と非接触状態で吸蔵させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	試薬ベースでIr, Ruの溶解率>99%	△安価なCaMnO ₃ で溶解率約80%を達成
H30	実製品を使用した白金族金属の分離試験(燃料電池用電極触媒&スパークプラグ)	製品中の全白金族の溶解率>99%	○溶解率>99%を達成

プラスαの成果

- ・反応温度の低下に成功(1300℃から1000℃以下に)
- ・酸素分圧制御による反応時間の大幅短縮を達成(10時間から30分以下に)

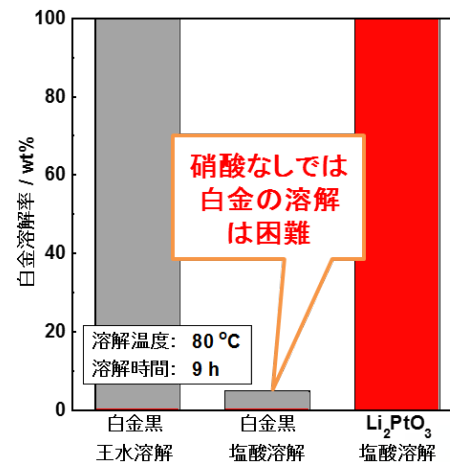
【実施内容、目標及び達成状況】

②複合酸化物を利用する白金族回収技術

複合酸化物を経由して白金族金属を塩酸に溶解



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

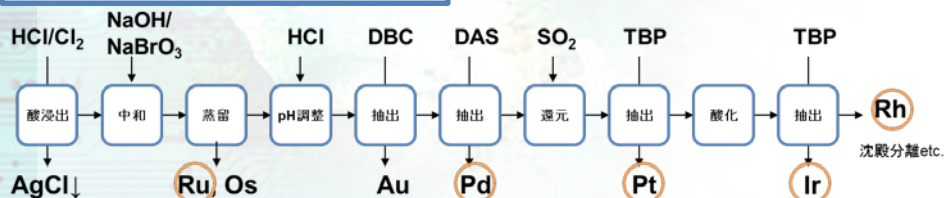


実施年度	実施内容	目標	達成状況
H28	廃自動車排ガス浄化触媒中の白金族を複合酸化物へと変化させ、塩酸に溶解するための最適条件の探索	標準廃自動車触媒中のPt, Pd, Rhの溶解率>99%	○溶解率>99%を達成
H29	リチウム塩の使用量削減および工程内循環の検討	・Li回収率>90%以上 ・Na塩の併用時の白金族溶解挙動の把握	○回収率>90%を達成 ○Li:Na = 1:1で白金族の90%以上を溶解
H30	実製品を使用した白金族金属の分離試験 (燃料電池用電極触媒 & スパークプラグ)	製品中の全白金族の溶解率>99%	○溶解率>99%を達成

【実施内容、目標及び達成状況】

③塩酸溶液からの白金族の選択的分離

従来型フロー（INCO法）



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

国内の多くの製錬、リサイクル企業でINCOプロセスが応用

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

実施年度	実施内容	目標	達成状況
H28	- UV-VIS及びX線吸収微細構造測定により、塩酸溶液中のRuを化学種同定 - 塩酸溶液中のRh(III)及びIr(III)に対し有用な分離剤の探索	- 多様な条件下でのRu主要化学種の同定 - Rh(III)及びIr(III)の抽出及び逆抽出(剥離)可能な分離系を見出す	○各種塩酸濃度及び平衡時間におけるRu主要化学種を明確化 ○EHBAA化合物が有用であることを発見
H29	白金族以外の金属イオン分離性評価	夾雑元素(白金族以外)の排除	○EHBAAで白金族／夾雑元素の分離達成
H30	実製品を使用した白金族金属の分離試験(燃料電池用電極触媒&スパークプラグ)	白金族の選択回収	○燃料電池用電極触媒から溶解したPt&RuをEHBAAにより個別に回収

経済性及びプロセス効率化について

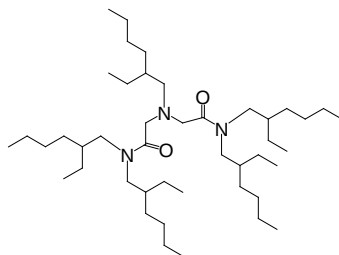
○ 溶解工程

*金属価格: 2019年3月1日現在

	試薬代(円/g)	電気代(円/g)	金属価格(円/g)*
ペロブスカイト法	3.6	4.1	Ir: 5,550 Ru: 1,120 Pt: 3,167 Pd: 5,605 Rh: 10,700
複合酸化物法	1.4	3.6	

(試薬ベースのラボ試験によるデータからの試算)

○ 分離工程



EHBAA

- ・低濃度で高効率
- ・抽出剤は繰り返し使用
ほぼ初期コストのみ



抽出操作でのコストは
現状から大きく変わらない

蒸留工程の省略



数十%のコスト削減が期待

【研究計画書に記載の目標に対する達成度】

- ① ペロブスカイト型酸化物を経由する白金族溶解
 - 接触状態でIr, Ru溶解率>99% → 達成
 - 非接触状態でIr, Ru溶解率>99% → 80% (接触状態で実用化を目指す)
 - 実製品による白金族溶解率99% → 達成
- ② 複合酸化物を利用する白金族溶解
 - 自動車排ガス廃触媒からPGM溶解率>99% → 達成
 - リチウム塩の使用量削減(Na塩併用)および工程内循環(Li回収率>90%) → 達成
 - 実製品による白金族溶解率99% → 達成
- ③ 塩酸溶液からの白金族の選択的分離
 - Ru化学種同定及びRh(III)、Ir(III)への有用分離剤開発 → 達成
 - 夾雑元素からの白金族分離 → 達成
 - 実製品由来の溶解液からの白金族分離 → Ru/Pt達成

主な研究成果

○大学・研究機関の一般公開での研究成果の講演

・・・ 3件

(産総研中部センターオープンラボ、テクノブリッジフェア2016 in つくば、テクノブリッジフェア2018 in つくば)

○一般市民を対象としたシンポジウム、博覧会、展示場での研究成果の講演・説明

・・・ 2件

(第2回高機能セラミックス展、nano tech 2019 第18回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議)

○本課題の成果に係る「査読付」論文の発表

・・・ 1件(他1件投稿中)

(Suzuki et al., Metals, 8, 558 (2018): IF = 1.704)

○国内外における口頭発表(学会等)

・・・ 一般講演6件、依頼・招待講演4件

(含、日本環境衛生センター、ERCAからの依頼講演各1件)

○知的財産権

・・・ 特許3件出願中