

**【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  
(2016～2018 52,045千円)**

研究代表者 成田 弘一 (国立研究開発法人産業技術総合研究所)

## 1. 研究開発目的

本研究の開発目的は、硝酸性窒素等を排出せず且つより簡便なフローで白金族金属の溶解から相互分離までを可能にする、新しい環境調和型の白金族湿式プロセスの構築である。そのために、溶解工程においては、王水や塩素ガスなど有害な酸化剤を一切用いることなく、空气中で白金族金属を酸化させ、塩酸のみで溶解させる技術である、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(ペロブスカイト法)及び複合酸化物を利用する白金族回収(複合酸化物法)を確立する。これらの溶解技術においては、白金族金属の全量溶解に加え、使用する試薬の低コスト化や再利用のための回収に関する検討を行う。また、分離工程では、白金族イオンの塩酸溶液中での挙動を調べ、それらの知見を基に、工業用抽出分離剤が存在しない塩酸溶液中の3価のRu及びIrに対する新規分離剤を見出すとともに、白金族イオンの選択的分離が可能な条件を明確にする。得られた試験結果に基づき、実製品などを用いた試験を行うことで、溶解工程と分離工程を組み合わせた一貫フローを提示する。

## 2. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

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に関する研究では、ペロブスカイト型酸化物  $\text{CaMnO}_3$  粉末と Ir (又は Ru) 粉末の混合物を空气中、1000 °C以下で焼成することにより、Ir (又は Ru) 吸蔵  $\text{CaMnO}_3$  を含む混合物が得られた。焼成時に酸素濃度を変化させることで、白金族吸蔵の反応時間を大幅に(10時間から30分以下に)短縮できることが明らかになった。得られた反応生成物は塩酸に容易に溶解し、溶出率99%以上を達成できた。また、燃料電池用電極触媒(Pt, Ru)に本プロセスを適用したところ、Pt, Ruの両方を塩酸のみで99%以上溶出できることが分かった。

複合酸化物法による白金族回収を使用済み自動車排ガス浄化触媒(Pt, Pd, Rh)、及び燃料電池用電極触媒(Pt, Ru)に適用した結果、一回の処理ではPd以外の白金族を塩酸のみで溶出できることが分かった。溶解後に残存していた極微量のPdについては、再度複合酸化物法を適用することで完全に塩酸へと溶出でき、目標値である白金族溶出率99%以上を達成できた。また、模擬残液からのLi回収に成功したほか、Li塩の50%をNa塩に代替しても、自動車触媒中の白金族の大半を塩酸に溶出できることが分かった。

抽出・吸着分離法による白金族相互分離では、これまで詳細なデータが存在しなかった塩酸溶液中のRuイオンの平衡状態をUV-VIS及びXAFS測定により明らかにした。また、塩酸溶液からの分離が困難であるため工業用抽出剤が存在しなかったRu(III)及び

Ir(III)に対して、アミド含有第3級アミン化合物である EHBAA 抽出剤が有効であることが分かった。また、アミド化合物とアミン化合物の混合溶媒を用いると、Ru(III) 抽出に関して顕著な協同効果現象が見られた。特に EHBAA 抽出剤は白金族イオンと夾雑元素との分離性能にも優れており、極めて実用的な抽出剤であることが示された。

白金族の溶解及び分離精製の結果を実用材料へと応用するため、燃料電池用電極触媒を対象に白金族の分離回収試験を行った。上記のペロブスカイト法、及び複合酸化物法を用いて得た塩酸溶解液(Pt、Ru 含有)に対し、新規抽出剤 EHBAA を用いると、硝酸及びアンモニアを用いず、Ru と Pt を個別に回収可能であることが判った。Ru は従来、蒸留工程を経て分離されているが、その過程で極めて毒性の高いガス(RuO<sub>4</sub>)が発生する。本プロセスでは蒸留工程を必要としないため、白金族の分離回収をより安全に行うことができる。

今後、実用化のためには、プロセス毎に以下の様な課題に取り組む必要があると考えている。ペロブスカイト法では、実廃材（白金族金属以外の元素を含むもの、微粉末以外の形状のものなど）を対象とする際の問題点の抽出、及びスケールアップのため、大型の加熱装置により大量の実廃材を処理する際の最適吸蔵条件を明らかにすることが必要である。これらの課題について令和元年度より、貴金属製造業者との連携の下、実用化に向けた共同研究（実証研究）を開始予定である。複合酸化物法ではスケールアップが最も重要な課題と認識しており、例えばロータリーキルン等の大型の加熱装置を用いての試験を行う必要がある。また、プロセスの安全性向上も重要な課題の一つであることから、取扱が容易な低濃度の塩酸における白金族の浸出挙動を明らかにする予定である。白金族相互分離プロセスにおいて有用性が示された抽出分離剤 EHBAA は、産総研の基本特許が既に化学薬品メーカーにライセンスされており、金属製錬企業へ提供する体制は整っている。本研究において、その適用可能範囲が広がったことから（特許出願済み）、企業における具体的な事例に関して分離試験を計画している。また、産業技術総合研究所では「戦略的都市鉱山」の実現に向けた企業連携組織である「SURE コンソーシアム（会員数91）」を主宰しており、定期的開催される技術セミナーやプログラムを通じて、新規技術に関して民間企業の助言を受けることができるシステムが構築されている。白金族製錬を行っている企業も多数参加していることから、コンソーシアム内で実用性・汎用性の議論を進め、技術の社会実装を加速することが可能である。

## （2）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本プロセスでは、原理的には硝酸性窒素の排出なしに白金族を溶解、回収できるため、

貴金属製造・再生業における暫定排水基準値の見直しに際して、本研究の成果を活用できることが見込まれる。硝酸性窒素等の排水基準は、現在、一般が 100 mg/L であるのに対し貴金属製造・再生業は 2,900 mg/L であるが、中央環境審議会水環境部会資料(第 31 回、H25.4)における事業者の遵守事項には「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」と明記されており、貴金属製造・再生業においても基準値が厳しくなることは必須である。

### 3. 委員の指摘及び提言概要

基礎研究を着実に進めており、次の実証段階にむけての段階へすすめることができたことは評価できる。実際に学术论文の発表は十分といえる。ただし、多くの研究同様、具体的なプロセスへの取り組みの道筋が明確でなく、研究で終わる危惧を持つ。次のステップへ段階で行くのは難しいと思われるが、どのようなマイルストーンで進めていくか明確にしてほしい。特に一番のポイントである白金酸化物のプロブスカイとの反応容器の設計が重要であるが、実機への設計指針を明確にすることが望まれる。

### 4. 評点

総合評点：A