

早稲田大学大学院 創造理工学研究科

博士論文概要

論文題目

白金族金属の乾式リサイクルとスラグロスに関する熱力学的
研究

Thermodynamical Study on Pyrometallurgical Recycling and Slag
Loss of Platinum Group Metals

申請者

村田 敬
Takashi MURATA

地球・環境資源理工学専攻 素材プロセス工学研究

2022年12月

本研究は白金族金属のリサイクルにおける乾式プロセスを対象とし、白金族金属を高効率で回収するリサイクルプロセスの確立を目的とした。

1章では、まず現状の白金族金属に関する供給、需要、価格変動といった社会的背景に関して述べた。白金族金属の一次原料からの供給は南アフリカとロシアの二国が大半を占め、どれか1つの元素の需要が変化したときも生産調整が難しく、価格が需要の変化に敏感に反応し乱高下するといった課題がある。白金族金属の需要の大半は自動車用排気ガス浄化触媒であり、これを中心とした白金族金属のリサイクルは資源の安定供給および有効利用の観点から社会的ニーズが非常に高い。現在、商業規模で行われる自動車触媒からの白金族金属のリサイクル方法は乾式プロセスを経るものが一般的であり、経済的かつ環境負荷の少ないこと、および白金族金属を高い回収率で迅速に濃縮することが求められている。しかしながら、研究の報告例が少なく、コレクターの違いによる各プロセスの性質や白金族金属の回収メカニズムが明らかになっていないといった課題がある。本研究はこれらの課題を解決することを試みた。

2章では、自動車触媒のみならず様々な二次原料から白金族金属を回収する際に生成される Cr_2O_3 および TiO_2 を主成分とする湿式残渣を対象とし、乾式プロセスを用いて、含有する白金族金属を選択的に回収するプロセスを検討した。 Cr_2O_3 および TiO_2 はスラグに固体を析出させ、メタルとスラグの分離を阻害することが想定されるため、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系および $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系の状態図を実験的に作成し、均一融体を形成する組成範囲を調べた。 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系に関しては、1773–1873 K、 $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}\text{-}10^{-12}$ の実条件において、酸素分圧が低い、塩基度が小さい、温度が高い条件ほど液相中の CrO_x 濃度は大きくなることが分かった。また、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系に関しては、1773 K、黒鉛および一酸化炭素飽和の条件下において、塩基度が小さい組成ほど、 TiC (s) と平衡する液相中の TiO_x 濃度は増加することが分かった。これより、湿式残渣からの白金族金属の回収に適したプロセスの操業条件が明らかとなった。

3–5章では、白金族金属のリサイクルの乾式プロセスにおける化学平衡および化学溶解によるスラグロスに着目し、3章では炭素飽和下における金属の二液分離を用いた回収能の比較する実験、4章では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグにおける Pd および Pt の溶解形態を調べる実験、および5章では $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 系および Pb-PbO 系に対する SiO_2 または CaO 添加による白金族金属の分配への影響を調べる実験の3つを実施した。

3章の炭素飽和下における金属の二液分離を用いた回収能の比較する実験においては、金属の二液相分離を用いて、分離した液相中の貴金属の分配を調べて、コレクターメタルの貴金属回収能を定量的に比較した。1500 Kにおける Fe-C と比較した際の貴金属回収能は、質量を基準とすると、Rh は Fe-C、Ni-C、Cu、Pb、Ag の順に、Pd は Pb、Cu、Ni-C、Fe-C、Ag の順に、Pt は Fe-C と Cu が等しく、次いで Ni-C、Pb、

Ag の順に、Au は Cu、Ag、Pb、Ni-C、Fe-C の順に回収能が高いことが分かった。

4 章の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグにおける Pd および Pt の溶解形態を調べる実験においては、白金族金属リサイクルの高温乾式処理工程における、スラグ中の Pd および Pt の溶解形態を調べた。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグと Pd-Ag または Pt-Ag 合金を 1723 K で平衡させた。平衡後のスラグ中の Pd および Pt 濃度は $\log p_{\text{O}_2} = -10 \sim -6$ の範囲においては酸素分圧の依存性が確認できずおよそ一定値を示した。これは、Pd および Pt が金属として安定な元素であるため、酸化物の形態での溶解量が小さく、金属の形態で溶解している量が相対的に大きいためであると考えられる。プロセスにおける白金族金属のスラグロスを経熱学的に評価するためには、酸化物の形態のみならず金属の形態での溶解を考慮する必要があることが分かった。

5 章の Cu-Cu₂O 系および Pb-PbO 系に対する SiO₂ または CaO 添加による白金族金属の分配への影響を調べる実験においては、白金族金属リサイクルの乾式プロセスのコレクターメタルの酸化工程を想定し、1523 K において Cu-Cu₂O および Pb-PbO が平衡するときの Rh、Pd、Pt の各相への分配を調べた。さらに、スラグにフラックスとして SiO₂ または CaO をスラグの全量に対して最大 20 mass% 加えたときの Rh、Pd、Pt の各相への分配も調べた。酸化炉でスラグに溶解した白金族金属は上工程の還元炉に戻されるため、プロセス内を滞留する。スラグにフラックスとして SiO₂ または CaO を添加することでスラグへの白金族金属の溶解量は 1/10 ~ 1/100 程度に減少し、酸化工程でのフラックスの添加はスラグロスを低減し、プロセスを滞留する白金族金属の量を軽減することが示唆された。

6 章では、先行研究と 3-5 章で得られた結果を利用し、白金族金属のリサイクルにおける乾式プロセスの還元炉と酸化炉における様々な計算を行い、回収率に及ぼすコレクターやフラックスの影響を比較および評価した。有望なコレクターを Cu および Pb に絞り込み、乾式プロセスの還元炉および酸化炉における白金族金属のメタル相への回収率を試算した。還元炉に関しては、自動車触媒を対象とした場合 Pt の回収に大きな違いがあるため、Cu の方が Pb より白金族金属の総合的な回収率が高いことが分かった。酸化炉に関しては、使用するフラックスは、コレクターが Cu の場合は CaO、Pb の場合は SiO₂ がスラグロスを低減することに適していることが分かった。これらのフラックスを用いて CuO_{0.5} または PbO 濃度がスラグ中で 80 mass% 程度となるまで添加すると、酸化濃縮後のメタル中の白金族金属濃度が 30 mass% 程度と大きい場合においても、滞留率は 1% 以下に抑えることができることが試算された。還元炉および酸化炉における各計算から、自動車触媒中の白金族金属の回収においては Cu が最も適していることが示唆された。

7 章では、白金族金属リサイクルの乾式プロセスを代表して、Cu をコレクターに用いるローズ法に焦点を当て、コレクターの形態の違いが白金族金属の回収率・回収速度に及ぼす影響を調べ、さらに酸化物のコレクターを用いるプロセスにおける白金族金属の回収メカニズムを明らかにした。3-5 章では平衡時の白金族金属の各相

への溶解に着目したのに対して、7章ではスラグへの白金族金属の物理的な懸垂に着目した。1723 Kにおいて $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグに Pd および Pt 粒子を懸垂させて、Cu または Cu_2O をコレクターに用いてこれらを回収する実験を行った。実験結果から、コレクターは Cu よりも Cu_2O の方が、スラグ中の白金族金属濃度の減少量が大きく、回収に優位であることが分かった。また、スラグ中に懸垂した粒子は Cu と合金化し、Cu-Pd-Pt 合金を形成し、時間経過に伴い合金中の Cu 濃度が大きくなること、この Cu 濃度の増加速度はコレクターとして Cu_2O を添加したときの方が Cu を添加したときより大きいことが分かった。これらのことから、コレクターは酸化物である Cu_2O を添加した方が、一度スラグに Cu 成分がより多く溶解するためである、還元された際に生成される Cu 量が多く、より速く合金中化し、懸垂粒子が粒成長すると考えられる。懸垂粒子の粒子径が大きいほど沈降速度は大きくなるため、コレクターは Cu_2O が Cu より回収速度および回収率が優位である結果が得られたと考えられる。

最後に 8章で本研究により得られた白金族金属を高効率で回収するリサイクルプロセスに関してまとめた。白金族金属を含有する湿式残渣は、自動車触媒中の酸化物が熔融されるスラグへの溶解量が小さい場合には、事前に追加の乾式前処理工程を必要とする。本研究で対象とした Cr_2O_3 および TiO_2 は適切な温度、酸素分圧、スラグ組成の条件下であれば、白金族金属との分離が可能である。次に主に自動車触媒を対象として、自動車触媒に含有する白金族金属をコレクターメタルに濃縮するプロセスを考える。このとき白金族金属はスラグへの化学的な溶解によるものと、物理的な懸垂によるものの、2つの損失要因があり、この損失をできる限り少なくする必要がある。化学的な溶解に関しては、コレクターに Cu を用いることが望ましく、Cu を用いる場合は酸化濃縮により、メタル中の白金族金属濃度を高めることが可能である。また、酸化炉への CaO の添加は白金族金属のスラグへの分配を大きく低減させ、プロセスを滞留する白金族金属の量を低減する効果がある。物理的な懸垂に関しては、酸化物をコレクターとして投入し、これを還元しメタル相を得ることで、高効率で白金族金属を回収することを可能にする。これは酸化物のコレクターが懸垂粒子の粒成長を促進するためである。以上のことで、二次原料中の白金族金属をコレクターメタルに濃縮し、効率的なリサイクルを可能にすると考えられる。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名： 村田 敬

印

(2022年 12月 現在)

種類別	題名、	発表・発行掲載誌名、	発表・発行年月、	連名者（申請者含む）
○論文	Investigating the phase diagram of SiO ₂ -CaO-CrO _x system to evaluate distribution of platinum between slag and molten copper, Materials Transactions, November 2022 (accept), DOI https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2022144 , Takashi Murata, Yuki Takahashi, Katsunori Yamaguchi			
○論文	Determination of the Carbon-Saturated SiO ₂ -CaO-TiO _x Phase Diagram at 1773 K, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, October 2022, DOI https://doi.org/10.1007/s11669-022-00997-y , Takashi Murata, Katsunori Yamaguchi			
○論文	炭素飽和下におけるFe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C系の二液相分離における貴金属の分配、環境資源工学、vol. 69、pp. 11–17、2022年6月、村田敬、山口勉功			
○論文	Recovery of Palladium and Platinum Particles Suspended in the Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ Slag Using Copper-Based Extractants at 1723 K, Materials Transactions, vol. 62, pp. 1495–1501, October 2021, Takashi Murata, Katsunori Yamaguchi			
論文	1573KにおけるFeO _x -SiO ₂ 系スラグの銀の溶解度と酸化銀の活量係数に及ぼす銅の影響、環境資源工学、vol. 68、pp. 70–76、2021年8月、関豪介、村田敬、山口勉功			
○論文	1723 KにおけるAl ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ 系スラグに懸垂した白金とパラジウムの回収能に及ぼす銅系抽出剤の形態の影響、日本金属学会誌、vol. 84、pp. 115–120、2020年4月、村田敬、山口勉功			
国際会議 (口頭)	Recovery of Palladium and Platinum Particles Suspended in the Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ Slag Using Copper-based Extractants at 1723 K, Copper2022, November 2022, Takashi Murata, Katsunori Yamaguchi			
国際会議 (ポスター)	Distribution of platinum group metals between liquid Cu and Cu ₂ O phases in the pyrometallurgical recycling process, The 16 th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, October 2022, Takashi Murata, Katsunori Yamaguchi			
学会発表 (ポスター)	1723 KにおけるAl ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -MgO系スラグとPd-AgおよびPt-Ag合金間の平衡とスラグ中のPdおよびPtの溶解形態、資源・素材学会、2022年9月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (口頭)	貴金属の乾式リサイクルにおけるコレクターメタルのはたらき、環境資源工学会、2022年6月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (口頭)	炭素飽和のFe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C系の二液相分離におけるRh, Pd, Pt, Auの分配挙動、資源・素材学会、2022年3月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (口頭)	1773 Kの炭素飽和下におけるTiC _x O _y を含むSiO ₂ -CaO-TiO _x 系状態図、資源・素材学会、2021年9月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (ポスター)	1773 Kにおける炭素飽和下のSiO ₂ -CaO-TiO _x 系状態図、日本鉄鋼協会、2021年3月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (ポスター)	1723 KにおけるAl ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -Cu ₂ O系スラグ中のPdとPt金属粒子の粒成長、日本金属学会、2021年3月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (口頭)	1773 Kおよび1873 KにおけるSiO ₂ -CaO-CrO _x 系状態図、資源・素材学会、2021年3月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (口頭)	白金の乾式リサイクルプロセスに関する平衡論と速度論の研究、資源・素材学会、2019年9月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (ポスター)	スラグに懸垂した白金微粒子の回収能に及ぼす抽出剤の形態の影響、日本金属学会、2019年9月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (ポスター)	1723 KにおけるAl ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ 系スラグに溶解した白金の回収に及ぼす添加銅の形態・形状の影響、資源・素材学会、2019年3月、村田敬、山口勉功			
学会発表 (ポスター)	1723 KにおけるAl ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ 系スラグへの白金の溶解度と白金回収に及ぼす添加銅の形態の影響、資源・素材学会、2018年9月、村田敬、山口勉功			