

早稲田大学大学院 創造理工学研究科

博士論文審査報告書

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

Thermodynamic 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

2023年2月

白金族金属 (PGM: Platinum group metals) は、プラチナ (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、オスミニウム (Os) の総称であり、耐酸化性と触媒活性を活用して自動車や化学分野の工業用触媒として使用されている。PGM の鉱物資源は南アフリカとロシアに偏在し、PGM は資源リスクの高い金属である。PGM の安定供給および有効利用の観点から、PGM リサイクルの社会的ニーズは高い。アルミナなどのセラミックスの構造体に PGM を担持した触媒の商業的なりサイクルとして、PGM を含む二次原料を高温プロセスの乾式法で処理し、PGM を Cu、Fe、Pb などのコレクタ金属に濃縮し、構造体のセラミックスをスラグ (酸化物融体) として分離した後、PGM を含有するコレクタ金属を湿式法で処理する方法が用いられている。PGM は高価であるため、そのリサイクルプロセスは、より高い回収率と、価格変動のリスクを考慮したうえで、より短時間で二次原料から製品にすることが求められる。

PGM は酸化し難いため、スラグへの損失は小さいと信じられていた。また、ICP 質量分析計が開発されるまではスラグ中の微量の PGM の分析が困難であったため、PGM の乾式リサイクルに関する研究例は少なく、スラグやコレクタ金属の状態図とその熱力学的諸量の測定と集積、および PGM の回収メカニズムの解明が望まれている。

本論文では、PGM 含有原料の酸化物系不純物のスラグ除去の基礎データとして、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系と $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系の状態図を決定した。次いで、炭素飽和下における Fe-Cu-C 系、Fe-Pb-C 系、Fe-Ag-C 系、Ni-Ag-C 系の二液相分離を用い、PGM の二液相間の分配比に基づき、コレクタ金属の PGM 回収能を明らかにした。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグと熔融 Pt-Ag 系または熔融 Pd-Ag 系合金を、酸素分圧を変化しながら平衡させ、スラグ中の Pt と Pd の溶解形態を調べた。また、Cu-Cu₂O 系および Pb-PbO 系に SiO₂ または CaO を添加したスラグと溶 Cu または溶 Pb 間の Pt、Pd、Rh の分配を測定し、Cu₂O 系と PbO 系スラグへの PGM のスラグロス低減方法を明らかにした。これらの結果に基づき自動車触媒の乾式リサイクル法における PGM のスラグロスを評価した。最後に Pt と Pd が懸垂している $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグにコレクタとして Cu または Cu₂O を添加し、PGM の回収率と回収速度に及ぼすコレクタの形態の影響と、PGM 回収のメカニズムを明らかにした。

本論文は 8 章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、本研究の背景と目的を詳細に説明している。

第 2 章では、PGM を含有する湿式残渣から酸化クロムと酸化チタンをスラグとして分離・除去し、PGM を溶 Cu に濃縮するために、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系と $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系の状態図を 1773~1873 K、酸素分圧 $p_{\text{O}_2} = 10^{-10} \sim 10^{-12}$ の条件で実験的に決定した。得られた $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系状態図より、酸素分圧が低く、 $\text{mass\%CaO/mass\%SiO}_2$ で定義される塩基度が小さいスラグほど、CrO_x の溶解度

が大きいことが分かった。また、炭素と CO ガスの平衡下における $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系状態図から、塩基度が小さいスラグは TiC 固相と平衡する液相中の TiO_x の溶解度が大きいことが分かった。このことから、湿式残渣から酸化クロムと酸化チタンを除去するうえでは、塩基度の小さいスラグを用いることが有効である。

第 3 章では、PGM のコレクタ金属として使用されている Cu、Pb、Ag、Fe、Ni の貴金属に対するコレクタとしての回収能を明らかにする目的で、炭素飽和下における Fe-Cu-C 系、Fe-Pb-C 系、Fe-Ag-C 系、Ni-Ag-C 系の二液相分離を用い、1500 と 1700 K で二液相間の Pt、Pd、Rh の分配比を測定した。得られた分配挙動に基づき、1500K の熔融 Fe-C 系を基準とした溶 Cu、溶 Pb、溶 Ag、熔融 Ni-C 系の貴金属回収能を決定した。Pt に対する回収能は Fe-C 系と Cu が最も高く、Rh に対しては Fe-C 系と Ni-C 系が、Pd は Pb と Cu が高い回収能を示した。これらの PGM 回収能の高いコレクタ金属を用いることで、PGM のスラグロス を低減することが可能になる。また、Miedema Model で算出された PGM と各種コレクタ金属の二元系合金の混合エンタルピとコレクタ金属の PGM 回収能には相関があり、混合エンタルピのデータからコレクタ金属の PGM 回収能を評価できる可能性を示した。

第 4 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグにおける Pt および Pd の溶解形態を明らかにする目的で、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグと熔融 Pt-Ag 二元系または熔融 Pd-Ag 二元系合金を、1723 K で酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -10 \sim 0$ の範囲で平衡させ、酸素分圧に対するスラグ中の Pt と Pd の溶解度の挙動から、スラグ中の Pt と Pd の溶解形態の決定を試みた。スラグ中の Pt および Pd 濃度は、 $\log p_{\text{O}_2} = -10 \sim -6$ の範囲において一定値を示し、この酸素分圧の範囲では Pt と Pd が金属形態で溶解していることが分かった。このことから、乾式法における PGM のスラグロスを熱力学的に評価するためには、酸化物形態のみならず金属形態での溶解を考慮する必要があることを示した。

第 5 章では、PGM を含有するコレクタ金属の酸化製錬における PGM のスラグロスを低減する目的で、Cu-Cu₂O 系および Pb-PbO 系に SiO₂ または CaO を添加したスラグと溶 Cu または溶 Pb 間の Pt、Pd、Rh の分配挙動を 1523 K で決定した。スラグに SiO₂ または CaO を添加することにより、Cu₂O 系および PbO 系スラグへの Pt、Pd、Rh の分配を 1/10 ~ 1/100 程度に低減できることが分かった。このことから、コレクタ金属の酸化製錬において、スラグへの SiO₂ や CaO の添加は PGM のスラグロスを低減し、プロセス内の PGM 滞留量を大幅に削減する。

第 6 章では、3 ~ 5 章で得られた実験結果と先行研究のデータを用いて、PGM の還元製錬と酸化製錬のスラグと Cu または Pb 間の分配挙動を計算し、PGM 回収率に及ぼすコレクタ金属の種類とスラグ組成の影響を評価した。計算結果より、自動車触媒からの Pt、Pd、Rh の回収はコレクタ金属として Pb よりも Cu が適していることを明らかにした。

第 7 章では、PGM の乾式リサイクルで Cu をコレクタ金属として用いた還元製錬における PGM の回収率と回収速度に及ぼすコレクタの形態の影響について、1723 K で $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグに Pd および Pt 粒子を懸垂させ、Cu 粉または Cu_2O 粉をスラグに添加し、スラグ中の PGM を溶 Cu への回収する実験を実施した。その結果、コレクタは Cu よりも Cu_2O の方がスラグ中の Pt と Pd のスラグロスが小さく、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 PGM 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 濃度が高くなること、この Cu 濃度の増加速度は Cu に比べ Cu_2O を添加したときの方が大きいことが分かった。このことから、従来、スラグ中に懸垂している PGM を回収するうえでは、コレクタ金属を雨のように降らせることが望ましいと言われていたが、コレクタは酸化物形態で添加し、一度スラグにコレクタ酸化物を溶解させた後に、コレクタ酸化物を還元し、PGM をコレクタ金属と合金化して懸垂粒子を粒成長させることが、PGM の回収率と回収速度の両面で重要であることを明らかにした。

第 8 章では、結論を述べている。

以上より、本論文は乾式法を用いた PGM リサイクルにおける前処理の最適化、コレクタ金属の PGM 回収能とその予測、スラグへの PGM の溶解形態の酸素分圧依存性、酸化製錬における PGM スラグロスの低減方法、還元製錬における PGM の回収メカニズムとコレクタメタルの添加方法の最適化を明らかにしたものである。この一連の成果は、金属生産工学の学問分野における状態図と熱力学データの測定と集積のみならず、PGM の乾式リサイクルの操業条件に指針を与える。

よって、本論文は博士（工学）の学位を受けるに相応しいものと認める。

2023 年 2 月

審査員

主査 早稲田大学教授 博士（工学）東北大学 山口 勉功

早稲田大学教授 工学博士 早稲田大学 大和田 秀二

早稲田大学教授 博士（工学）東京大学 所 千晴