

論文の内容の要旨

論文題目 白金族金属と金属蒸気の反応およびその化合物に関する研究

氏名 萱沼 義弘

1. 目的

本研究では、廃棄物から貴金属を迅速に溶解する新しい手法の開発を行った。

貴金属は化学的に極めて安定であり、溶解するために強力な酸を用いた長時間の処理が行われている。結果として、処理困難な廃液が多量に発生する問題点が生じる。貴金属の迅速な溶解方法の確立は、今後の貴金属資源の安定確保、二次廃棄物の抑制の観点から重要な検討課題であると考えられる。本研究では、廃棄物中の貴金属にあらかじめ処理を施し、酸への溶解性を変化させる新しい手法の開発を行った。具体的には、貴金属の中でも特に酸への溶解が困難である白金、ロジウムに焦点を当て、これらを含む廃棄物に還元雰囲気で金属蒸気を接触させ、貴金属と化合物を形成させてから酸に溶解する方法を研究した。

2. 金属蒸気と Pt、Rh の接触反応およびその反応生成物

2.1 Pt、Rh への金属蒸気の接触

白金(Pt)、ロジウム(Rh)の純物質を用い、金属蒸気を接触させて酸溶解性の変化を調べる基礎実験を行った。金属蒸気としては、Pt、Rhと親和性が高く、973 ~ 1173 Kの間で蒸気圧が高いマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)を選択した。ステンレス製の反応容器内に蒸気として供給する金属とPtまたはRhを投入し、ステンレス製のつぼに溶接封入して電気抵抗炉中、所定の温度および時間で反応させた。Mg、Znでは973 K以上、Caでは1073 K以上で、Pt粉末、Rh粉末表面への蒸気種金属の接触、反応を確認した。EDSで元素分布を

調べ、これらの元素が偏りなく分散していることから、蒸気種金属と Pt、Rh の間に化合物が形成されたことが推測された。粉末 X 線回折による分析では、Mg 系、Ca 系の試料では Pt、Rh の回折ピークが現れず、新たな回折ピークが出現したことから、化合物の形成が示唆された。Zn-Pt 系では Pt_5Zn_{21} が、Zn-Rh 系では Rh_2Zn_{11} の生成が、それぞれ確認された。これらの試料を王水に溶解した結果、金属蒸気を接触させた Pt、Rh は、王水への溶解性が 8 ~14% からほぼ 100% と飛躍的に向上することがわかった。塩酸に溶解した結果、Mg 系、Ca 系では、試料から Mg、Ca が優先的に溶解し、Pt、Rh が残渣として残った。残渣の表面には多数の割れが生じ、表面積が増大している様子がみられた。この表面積の増加が、酸化剤と Pt、Rh の接触機会を増加させ、Pt、Rh が短時間で溶解する反応機構が考察された。

2.2 R-Pt、R-Rh 化合物の酸化

試料中の活性金属による酸の無駄な消費を抑えるため、Mg、Ca 蒸気接触後の一部の試料を用い、大気雰囲気下で酸化を行った。Ca-Pt 系、Mg-Rh 系、Ca-Rh 系で、複合酸化物の形成が認められた。酸化後試料を塩酸に溶解すると、Ca-Pt 系酸化後試料から、塩酸のみで Pt を溶解できることがわかった。これは、Pt が Ca_4PtO_6 の形で既に酸化されていたためと考えられる。王水に溶解すると、Pt 系試料はほぼ 100% 溶解した。Pt 系試料の王水溶解性向上は、複合酸化物の形成と共に、R-Pt から Pt が析出する際に、Pt が MgO、CaO 間に微細に分布したためと考えられる。一方、Rh 系試料は 20% 程度の溶解率に留まったが、これは、Rh の一部が王水に溶解しない Rh_2O_3 まで酸化されたためと考えられる。

3. 酸溶液からの Pt、Rh の析出回収

2.1 で得られた Pt、Rh の溶解液から、沈殿析出による Pt、Rh の分離を行った。Pt は、塩化白金酸アンモニウム ($(NH_4)_2PtCl_6$) を用いた沈殿法、Rh は、亜硝酸塩を用いた沈殿法と、Zn を用いたセメンテーション法によって行った。

金属蒸気接触後の溶液に飽和塩化アンモニウム溶液を投入し、黄色の沈殿を得た。得られた沈殿を吸引ろ過で分離し、乾燥後、大気雰囲気下で焼成還元した。得られた灰色残渣は、粉末 X 線回折により、Pt であることを確認した。全体を通しての回収率は、最高で 99%であった。蒸気として供給した金属による影響は、特に見られなかった。

亜硝酸塩を用いた析出分離では、得られた沈殿を粉末 X 線回折で分析し、亜硝酸ロジウムナトリウムアンモニウム $((\text{NH}_4)_2\text{NaRh}(\text{NO}_2)_6)$ であることを確認した。 $(\text{NH}_4)_2\text{NaRh}(\text{NO}_2)_6$ としての Rh の回収率は最高で 88%程度であり、ろ過時のフィルターロスが影響していると考えられる。

セメンテーション法による回収では、得られた沈殿には重量比で Rh 80%、Zn 20%が含まれていた。Rh が析出する際に、Zn が合金析出したと考えられる。Zn 量を差し引いて Rh 回収量を計算すると、Rh がほぼ 100%回収されたことがわかった。

Rh の析出分離でも、蒸気として供給した金属の共存による影響は特に見られなかった。

4. 触媒担体上の白金族金属と金属蒸気の接触反応

Pt、Rh を用いている製品として自動車触媒を取り上げ、白金族金属の溶解抽出を行った。

実験に先立ち、廃自動車触媒の分析を行った。用いた触媒はセラミック担体で、担体の化合物相はコーディエライト $(2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2)$ であった。触媒の一部を粉砕し、アルカリ塩と共に溶解して酸溶解し、Pt、Pd、Rh の含有量を求めた。触媒 1 kg 当り、Pt は 0.77 g、Pd は 0.83 g、Rh は 0.38 g 含有されていることがわかった。

ステンレス製のつぼ内の底部に Mg、Ca、Zn のいずれかを配置し、その上部に廃自動車触媒を 30 ~ 50 mm に破碎した試料を配置した。つぼを溶接封入し、電気炉中、所定の温度および時間で反応させた。反応終了後、容器を炉内から取り出して水で急冷した。つぼを開封し、試料を取り出して 600 μm 以下に粉砕し、酸溶解実験に用いた。

1173 K、3 時間の条件で Mg、Ca 蒸気を廃自動車触媒に接触させた結果、Mg を触媒重量の 1/2 供給した実験で、触媒担体であるコーディエライトが還元された。Ca 蒸気は、コーディエライトは還元せず、表面層とのみ反応した。これは、Ca の蒸気圧が 1173 K では 10^{-3} atm と低く、

実験時間内で触媒に接触した Ca 蒸気量が少なかったためと考えられる。

1073 K、3 時間の条件で Zn 蒸気を廃自動車触媒に接触させた実験では、触媒重量は変わらず、触媒表面に Zn は観察されなかった。触媒担体の化合物相はコーディエライトのままであり、Zn 蒸気は触媒を還元しなかったことが確認された。

金属蒸気接触後の試料を王水に溶解した。Mg、Ca 蒸気接触後の試料は、酸溶解による重量減少が大きく、最高で 58% であった。同じ条件で、未処理の触媒の重量減少は 17% であった。触媒担体成分が還元され、酸に溶解しやすくなったためと考えられる。Zn 蒸気接触後試料は、酸溶解による重量減少は未処理のものと同様であった。323 ~ 333 K に加温した王水への Pt、Pd、Rh の溶解量は、金属蒸気接触により増加する傾向を示した。室温下での王水溶解でも、白金族金属の溶解率は増加し、未処理の触媒が Pt 48%、Pd 58%、Rh 15% であったのに対し、金属蒸気接触後は最高で Pt 78%、Pd 74%、Rh 74% に達した。この結果は、金属蒸気の接触が、廃自動車触媒からの白金族金属溶解に効果があることを示している。

Mg、Ca 蒸気接触後の試料は、王水との反応が非常に激しく、水素を発生した。そのため、一部の試料を用い、大気中、1173 K で 1 時間酸化した。酸化後の試料を溶解した結果、試料の酸溶解量は最高で 38% と、酸化前と比べて減少した。Pt、Pd、Rh の溶解量は、酸化後に減少した。これは、Mg、Ca 蒸気で一度還元された Al 等の金属が再び酸化され、生成した Al_2O_3 等の酸化物が Pt、Pd、Rh と王水の接触を妨害したためと推測される。

5. 総括

Mg、Ca、Zn 蒸気を Pt、Rh に接触・反応させて、酸への溶解性を改善する研究を行った。その結果、金属蒸気の接触が白金、ロジウムの王水溶解率を 8~14% からほぼ 100% まで、飛躍的に向上させることを見出した。Pt の回収では、最高で 99% の回収率を得た。Rh の回収では、亜硝酸塩を経由する方法では最高で 87%、亜鉛によるセメンテーション法では最高でほぼ 100% 回収した。金属蒸気接触法を実際の廃棄物である廃自動車触媒に適用し、Pt、Pd、Rh の溶解を行った。その結果、王水溶解で、金属蒸気を接触することで Pt、Pd、Rh の王水溶解

性が向上する結果を得た。これらの結果は、廃棄物中の白金族金属を回収する新しい方法を提案するものである。