

# 白金を塩酸で溶解する環境調和型の 新リサイクル技術の開発

堀家千代子\* 森田一樹\*\* 岡部 徹\*\*

## 1. はじめに

貴金属の一種である白金(Pt, プラチナ)は、一般にとっては宝飾品としてなじみの深い金属であるが、実際にはその多くが工業用途に使用されている。特に、特異な触媒性能から、自動車の排気ガスを浄化するための触媒としての需要が大きく、総需要量の約40%を占める<sup>(1)</sup>。そのため、環境問題に関する、近年の規制の強化や関心の高まりから、Ptの需要は年々増加している。一方で、Ptの供給は、総供給量の約80%が鉱石からの製錬で得られ、リサイクルによる回収からの供給分は全需要の約20%である<sup>(1)</sup>。Ptの鉱石の供給国は、2011年において南アフリカとロシアで約90%を占めており<sup>(1)</sup>、近年の中国によるレアアースを利用した外交戦略を考えると、供給国の偏在は資源の安定供給の面で大きな不安要素となる。さらに、鉱石中のPtの品位は最大でも5ppmに過ぎず、製品に組み込まれるPtの20万倍以上の量の鉱石を採掘する必要がある。このため、供給国では深刻な環境破壊と多量の廃棄物が発生している。したがって、今後のPt資源を長期的かつ多角的に安定確保し、環境負荷の低減を推し進めるためには、環境調和型の効率の良いリサイクルプロセスの開発が重要である。

本報告では、Ptをはじめとする貴金属の現行のリサイクルにおける問題点や技術的な課題について説明し、著者らが新規に考案、開発した環境調和型の新しいリサイクル技術の概要およびその意義、将来性について紹介する。

## 2. 現行のPtのリサイクルプロセスの問題点

Ptのリサイクルは現在、様々な方法で盛んに行われているが、水溶液を使って高純度化する必要があるため、酸などの溶液にPtを溶解する工程が不可欠である<sup>(2)</sup>。図1にPtのリサイクルプロセスの概略を示す。Ptをはじめとする貴金属は、化学的に安定であり、一般的には塩酸(HCl aq.)に溶けない。このため、王水(HCl aq.+HNO<sub>3</sub> aq.)やHCl aq.+塩素(Cl<sub>2</sub>)ガスなどの極めて強い酸化力を有する酸を用いて貴金属を溶解する。しかし、Ptなどの貴金属を含む廃棄物を王水などで処理すると、貴金属を溶解することはできるが、同時に他の金属元素も溶解する。これにより、有害な重金属や酸化剤を多量に含む廃液が発生し、場合によっては酸化剤が反応して有毒ガスが発生する。さらに、Ptは化学的に安定であるため、王水などの強い酸化剤を含む酸を用いても溶解効率が低く、処理に長い時間がかかる。以上のように、現行のPtのリサイクルプロセスは環境負荷が比較的大きく、また、スクラップは特殊な設備を有する大規模な製錬所やリサイクル工場に輸送しなければ適切な処理ができなかった。

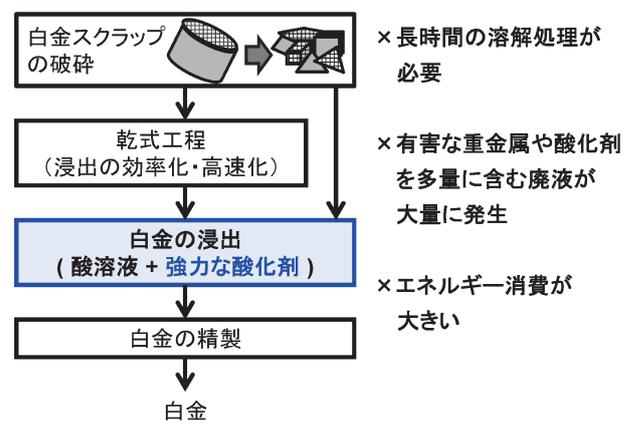


図1 Ptのリサイクルプロセスの概略。

\* 東京大学大学院大学院生；マテリアル工学専攻  
(現：関東化学株式会社研究員)

\*\* 東京大学教授；生産技術研究所  
Dissolution of Platinum by Hydrochloric Acid: Development of Environmentally Sound New Recycling Process; Chiyoko Horike\*, Kazuki Morita\*\*, Toru H. Okabe\*\* (\*Department of Materials Engineering, The University of Tokyo (Present: Researcher at Kanto Chemical Co., Inc., \*\*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

2012年10月29日受理

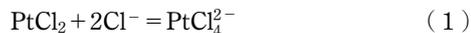
これまで Okabe らは、Pt をマグネシウム (Mg) などの活性金属の蒸気と反応させて合金化することにより、王水への Pt の溶解効率および速度が飛躍的に向上することを見出し、リサイクルの要素技術として開発を行ってきた<sup>(3)-(6)</sup>。しかし、Okabe らが開発した一連の研究手法では、Pt の溶解には、依然として王水などの強力な酸化剤を含む酸が必要であった。一方、今回新たに著者らが新規に開発した手法では、塩化物などを用いて Pt を前処理することにより、酸化剤を含まない HCl aq. のみで、Pt を効率良く溶解できることを実証した<sup>(7)</sup>。さらに、実験条件を最適化することによって、前処理した Pt を 100%、HCl aq. のみで迅速に溶解する条件を見出し、Pt のリサイクル技術に応用できることを示した。

以下に、今回著者らが開発した Pt を HCl aq. で溶解するための前処理方法の原理と概要<sup>(7)</sup>について説明する。

### 3. 塩化物を用いる Pt の前処理および HCl aq. への溶解

#### (1) 原理

図 2 に Pt-Cl-H<sub>2</sub>O 系の電位-pCl 図を示す<sup>(7)</sup>。Pt は、純金属の状態では HCl aq. とはまったく反応せず溶解しない。しかし、図 2 からわかるように、Pt を塩化処理して塩化物にすると、塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) が多く存在する領域 (低 pCl 領域) では PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> などの安定な錯イオンを形成する。つまり、予め Pt が塩化 (あるいは酸化) されている状態になれば、強力な酸化剤を用いなくとも、例えば以下の反応により、原理的には Pt を HCl aq. 中に溶解することが可能である。



そこで、図 3 に示す塩化物のエリンガム図<sup>(7)</sup>を用いて、Pt を効率良く塩化する方法を検討した。標準生成ギブズエネルギーが小さいものほど安定な塩化物である。図からわかるように、Pt の塩化物は標準生成ギブズエネルギーが大き

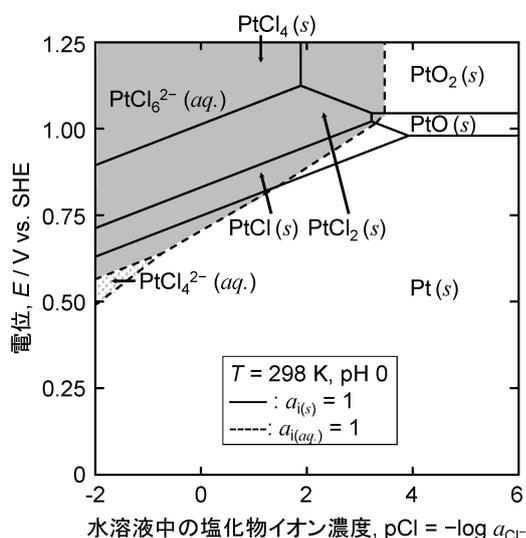


図 2 Pt-Cl-H<sub>2</sub>O 系の電位-pCl 図<sup>(7)</sup>。

く、熱力学的には比較的不安定な塩化物である。しかし、式 (2) に示す塩化銅 (II) (CuCl<sub>2</sub>) の分解反応は、式 (3) に示す Pt の塩化物の生成反応よりもギブズエネルギーが大きい。したがって、Cl<sub>2</sub> ガスを用いなくとも、CuCl<sub>2</sub> を塩化剤として Pt を塩化することが原理的には可能である。そこで本研究では、安全性や取扱いの容易さの観点から塩化剤として CuCl<sub>2</sub> を選択し、Pt の塩化処理を行った。



ここでは、CuCl<sub>2</sub> を用いて Pt を処理し、HCl aq. への溶解性を評価した結果<sup>(7)</sup>の一部を報告する。

#### (2) 方法

CuCl<sub>2</sub> を用いた Pt の塩化処理は 2 通りの方法で行った。1 つ目は反応容器内に Pt と CuCl<sub>2</sub> を分けて置き、気相を介して塩化剤を供給する方法、2 つ目は Pt と CuCl<sub>2</sub> を予め混合して直接塩化剤を反応させる方法である。いずれも、673 K ~ 873 K で 3 時間反応させた。前者の気相を介して反応させる方法は、反応効率という観点からは効率が悪い。しかし、工業的な応用を視野に入れる場合、気相を介した反応を利用する方法は応用範囲が広く、実用性が高くなる。

塩化処理で得られた試料について、353 K に保温した 10M HCl aq. 中で 15 分間反応させたときの Pt の溶解量を調べた。得られた Pt の溶解量から、式 (4) より Pt の溶解率 (R'<sub>Pt</sub>) を計算した。

$$R'_{\text{Pt}} (\%) = w_{\text{d,Pt}} / w_{\text{l,Pt}} \times 100 \quad (4)$$

w<sub>d,Pt</sub>: 溶解した Pt (g)

w<sub>l,Pt</sub>: 溶解前の試料に含まれていた Pt (g)

また、既往研究<sup>(3)</sup>を参考に作製した Mg-Pt 合金についても、同様に塩化処理、HCl aq. への溶解試験を行い比較した。

#### (3) 結果

塩化処理の温度と処理方法を検討した結果、773 K で Pt

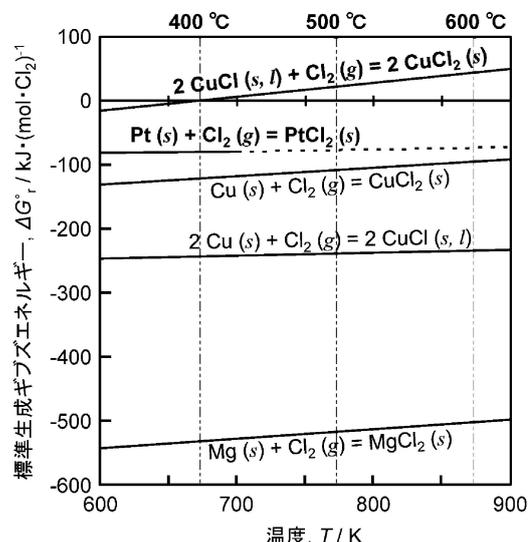


図 3 塩化物のエリンガム図<sup>(7)</sup>。

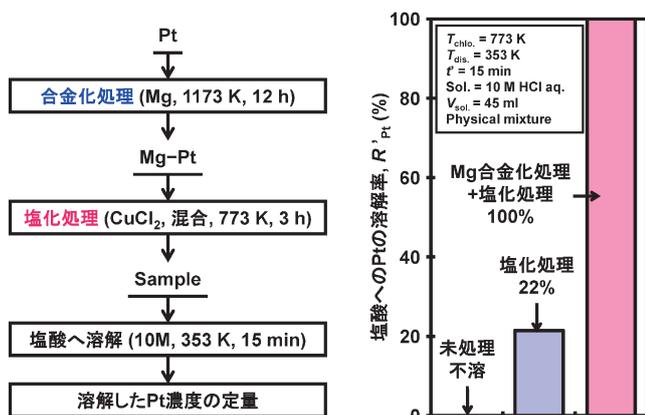


図4 Ptが100%溶解した実験条件とHCl aq.への溶解率.

とCuCl<sub>2</sub>を予め混合させる方法を用いると、PtがHCl aq.へ効率良く溶解することが分かった。さらに図4に示すように、予めMgと合金化させたPtを塩化処理したところ、Ptは15分の短時間で100%、HCl aq.へ溶解した。このほか種々の条件で溶解実験を行ったが、詳細は原典を参照されたい<sup>(7)</sup>。

#### 4. まとめと今後の展望

Ptは通常、HCl aq.に全く溶解しない。また、Ptを溶解する場合には、強力な酸化剤を必要とする。一連の基礎研究を行い、著者らは、塩化物を用いて簡単な前処理を施すことによって、PtをHCl aq.のみで、迅速に溶解する新しい技術を開発した。この技術は、現時点では基礎研究の段階であるが、図5に著者らが提案するように、有害な廃液の発生量が少ない環境調和型の新しいリサイクルプロセスへの応用が期待できる。Ptを含む廃棄物に対して、(1)活性金属の蒸気を用いた合金化処理、(2)塩化物を用いた塩化処理、を順に施す。これらの一連の処理により、酸化剤を用いなくとも、PtをHCl aq.へ効率良く溶解することが可能となり、これまでのPtをはじめとする貴金属のリサイクル工程における問題点に対処した新しい環境調和型のリサイクルプロセスの設計が可能となる。

今後、世界的な環境規制の高まりとともに、Ptの需要が増加することは自明である。循環資源立国を目指す日本にとって、Ptの資源の安定確保は重要な課題である。加えて、環境調和型のリサイクルプロセスを構築し、資源供給国の環境保全に努めることも、技術立国である日本の責務であると考えられる。

さらに、本手法は、廃棄物を回収した業者が、大規模製錬所に廃棄物を持ち込まなくても、多くの部分の貴金属をその場で回収できる新技術としても応用・利用できるため、貴金属のリサイクルの新しい流通経路とビジネスモデルが出現する可能性がある。

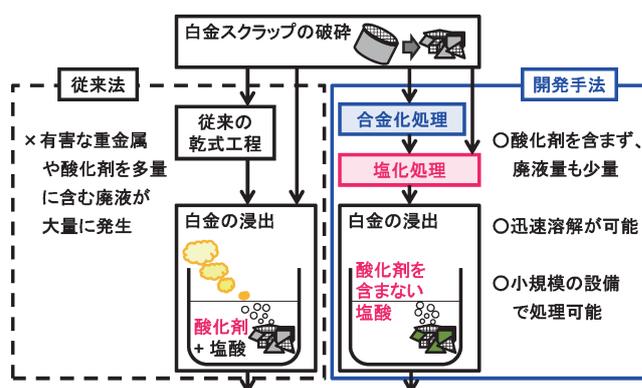


図5 環境調和型の新しいリサイクルプロセスの提案.

#### 5. 特 許

本手法および本手法に関連する技術に関しては、既に特許出願を行っている。以下に詳細を示す。

1. ‘貴金属の回収方法’，岡部 徹，前田正史：日本国特許[平成14年2月20日出願]特許第3741275号(特開2003-247030，特願2002-43712)(2002)。
2. ‘貴金属の回収方法’，前田正史，岡部 徹：日本国特許[平成16年3月5日出願]特許第4595082号(特開2005-248280，特願2004-062548)(2004)。
3. ‘貴金属の回収方法’，岡部 徹，堀家千代子：日本国特許[平成20年4月18日出願](特開2009-256744，特願2008-109009)(2008)。【本研究成果に対応する特許】
4. ‘貴金属の回収方法’，岡部 徹：日本国特許[平成20年4月18日出願](特開2009-256745，特願2008-109010)(2008)。【本研究成果に対応する特許】

#### 文 献

- (1) J. Butler: Platinum 2011, Johnson Matthey Plc., London, U.K., (2011).
- (2) 岡部 徹，野瀬勝弘：廃棄物資源循環学会誌，**22**(2011)，50-57。
- (3) T. H. Okabe, S. Yamamoto, Y. Kayanuma and M. Maeda: J. Mater. Res., **18**(2003)，1960-1967。
- (4) T. H. Okabe, Y. Kayanuma, S. Yamamoto and M. Maeda: Mater. Trans., **44**(2003)，1386-1393。
- (5) Y. Kayanuma, T. H. Okabe, Y. Mitsuda and M. Maeda: J. Alloy. Compd., **365**(2004)，211-220。
- (6) Y. Kayanuma, T. H. Okabe and M. Maeda: Met. Mater. Trans. B, **35**(2004)，817-824。
- (7) C. Horike, K. Morita and T. H. Okabe: Met. Mater. Trans. B, **43**(2012)，1300-1307。(本論文は、編集者より「注目すべき論文」として選ばれ、SpringerLinkのwebsiteにFree Access Articleとして公開されている。)