固体王水による白金リサイクル時の塩化アンモニウムを用いた回収率向上

吉村 彰大 松野 泰也

千葉大学大学院工学研究院

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 7 (2019), pp. 250–255
© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

The Improvement of Platinum Recovery Ratio in the Recycling Process Using “Dry Aqua Regia”

Akihiro Yoshimura and Yasunari Matsuno

Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba 263–8522

The authors have investigated a novel process of platinum recycling using “dry aqua regia”. In our previous paper, it was shown that the recovery of platinum was successfully conducted by the solvent leaching, but obtained as the mixture of $K_2(PtCl_6)$ and FeO_x . In this paper, the solid-liquid separation process using KCl and NaCl solution, and the precipitation process using NH_4Cl were adopted to obtain the pure platinum. Impurities like $FeCl_3$, FeO_x and KCl were removed through the solid-liquid separation process, and pure $(NH_4)_2(PtCl_6)$ were obtained by the NH_4Cl addition. Then, the obtained $(NH_4)_2(PtCl_6)$ was calcinated to obtain pure platinum by the thermal decomposition. The high purity platinum was obtained with the recovery ratio up to 79%. Therefore, usability of the recycling process using “dry aqua regia” was greatly improved. [doi:10.2320/jinstmet.J2019011]

(Received February 28, 2019; Accepted April 22, 2019; Published May 31, 2019)

Keywords: dry aqua regia, molten salt, platinum, recovery, solid-liquid separation

1. 緒 言

白金(Pt)やパラジウム(Pd)に代表される白金族金属(Platinum Group Metals, PGMs)は、宝飾品や貨幣などの他、工業用途としても重要な金属とされる。特に、高い触媒能を有していること、また化学的に安定であることから、自動車用触媒としての利用が多く、白金では40%程度、パラジウムやロジウム(Rh)では75%程度が自動車用触媒向けに消費されている^{1,2)}。

白金族金属は、鉱石中の品位が極めて低く、一方で自動車用触媒中の品位は相対的に高いことから、リサイクルが積極的に行われている。ただし、一般的に利用される乾式法、あるいは湿式法は、いずれもエネルギー消費や廃液の発生、あるいは塩素(Cl_2)の利用などに起因する環境負荷が大きい³⁾。そのため、様々な新手法が提案されており、近年では溶融塩を利用するプロセスも提案されている^{4,5)}。ただし、多くのプロセスで塩素ガスの吹き込みなどを必要とするため易操作性に欠ける。また、溶融塩に鉱石を投入して含有される白金を直接塩化処理し、回収するという特許も存在するが⁶⁾、使用する硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)、塩化アンモニウム(NH_4Cl)が共に火薬の原料であるため取り扱いが難しい。

以上を踏まえ、著者らは、塩化鉄(III) ($FeCl_3$)-塩化カリウム(KCl)系溶融塩を用いた新規リサイクル手法を提案した⁵⁾。この手法では、以下の式(1)に示す反応が進行し、白金が塩化白金酸カリウム(IV) ($K_2[PtCl_6]$)に塩化される。この際、塩

化鉄(III)に含有される塩素が直接白金を塩化するため、塩素ガスの吹き込みなどを必要としない。また、塩化カリウムの添加によって融点を大幅に下がることを利用し、600–650 Kで白金の溶解が可能である。溶融塩を利用する一般的なプロセスが800–1600 K程度での処理を必要とすることから、本手法は従来の手法と比較して、環境負荷の小さい溶解手法となりうることを示唆された。

処理後の回収には、式(1)で生成した塩化白金酸カリウム(IV)を含む各種成分が、水やエタノールなどの溶媒に対して異なる溶解度を示すことを利用した。具体的には、凝固した溶融塩を水、あるいはエタノールでリーチングし、溶解度の大きい塩化鉄(III)や塩化カリウムを除去することで、溶解度の小さい塩化白金酸カリウム(IV)を回収した。

以上を通じて、塩化鉄(III)-塩化カリウムの溶融塩を用いる、Fig. 1に示すようなリサイクル手法が構築可能であることが示された。著者らは、上記溶融塩が常温では固体であること、塩素ガスの吹き込みや電解を伴わず、極めて耐酸性の高い白金を溶解するという特長を有することから、既存特許⁶⁾における概念を引用して「固体王水」と呼称している。

ただし、最終回収物が白金の化合物であること、固体王水に由来する塩化カリウムや、系に混入した酸素(O_2)により塩化鉄(III)から生成した酸化鉄(FeO_x)が回収物に混入することから、溶媒に対する溶解度差を利用する回収方法には改善の余地があった。

以上の検討を元に、本研究では、固液分離を通じて不純物

を除去しつつ、水に難溶な塩化白金酸カリウムを易溶な塩化白金酸ナトリウム ($\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$) とし、これに塩化アンモニウムを利用した析出操作を加え、純白金として回収する手法について検討を行った。

2. 手 法

2.1 実験条件の検討

王水などで溶解した白金を析出、回収する場合、塩化アンモニウムを用いた手法が知られている⁷⁾。王水で処理された白金は塩化白金酸 ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) として溶解するが、この溶液に塩化アンモニウムを添加すると、塩化白金酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$) として析出する。これを焼成することで、白金が回収される。

先述の通り、塩化白金酸カリウムは水に対して難溶であるとされている⁸⁾。一方、塩化白金酸ナトリウムは易溶であるとされている⁹⁾。よって、塩化白金酸カリウムを塩化白金酸ナトリウムに変換できれば、その溶液に塩化アンモニウムを添加することで白金の回収が可能と予想される。

塩化白金酸カリウムの溶解度について調査した既存研究に

Fig. 1 Total flows of this research to recover Pt.

において、水の他に塩化カリウム水溶液、塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液への溶解度も示されている¹⁰⁾。Fig. 2 に示す通り、20℃の純水に対する溶解度は 0.77 g/100 mL 程度だが、塩化カリウム水溶液に対しては極端に溶解度が下がり、塩化カリウム濃度が 0.1 g/100 mL を超えるとほぼ溶解しないとされている。一方、塩化ナトリウム水溶液の場合、塩化ナトリウム濃度の増加に従って塩化白金酸カリウムの溶解度も上昇するとされている。

塩化ナトリウム水溶液に対して塩化白金酸カリウムの溶解度が増加するメカニズムとして、イオン交換が挙げられている¹⁰⁾。水に溶解した塩化ナトリウム、塩化白金酸カリウムは、式(2)、式(3)に示す反応で解離する。その際、ナトリウムイオンがカリウムイオンと交換することで、より溶解度の高い塩化白金酸ナトリウムとなり、溶解度が増大するとされている。

そのため、塩化鉄(III)-塩化カリウム系固体王水を用いて得られた塩化白金酸カリウムは、リーチングの際に塩化カリウム水溶液、あるいは塩化ナトリウム水溶液のどちらを利用するかを選択によって、析出の維持、あるいは溶解の促進について、ある程度自由なコントロールが可能となる。

以上のことから、本研究では Fig. 3 に示すようなプロセスを設定した。このプロセスを通じて、不純物を除去し、白金化合物の高純度化を行う。まず水、あるいは塩化カリウム水溶液を用いる 1 度目の固体王水リーチング時には、塩化処理で得られた塩化白金酸カリウムの析出を維持しながら未反応の塩化鉄(III)、および塩化カリウムを除去する。塩化ナトリウム水溶液を用いる 2 度目のリーチング時には、塩化白金酸カリウムを塩化白金酸ナトリウムとして浸出させ、固体のまま残存する酸化鉄を分離・除去する。この塩化白金酸ナトリウムを含有する溶媒に塩化アンモニウムを添加し、塩化白金酸アンモニウムとして析出、回収する。最終的に、この塩化白金酸アンモニウムを加熱・分解することで、純粋な白金を得る。

上記のプロセスを経由することで、回収物が白金化合物であり、また不純物として酸化鉄が混入するという既存研究⁵⁾における問題の回避を期待できる。本研究では、リーチング、

Fig. 2 Solubility of K_2PtCl_6 in 1.0 L of KCl and NaCl solution¹⁰⁾.

および析出条件の調整による回収率の向上, およびリサイクル手法の最適化を検討した。

2.2 実験手法

固体王水による白金の溶解処理については, 既存研究⁵⁾と同様とした。固体王水には, 等モルの塩化鉄(III)と塩化カリウムを混合したものを用い, 重量が3 gとなるよう調製した後, 100 mg程度の白金線サンプルと共に磁製のつぼ($\text{SiO}_2/58\%$ 以上, $\text{Al}_2\text{O}_3/33\%$ 以上)に投入した。つぼはガラス製の反応管内にセットし, アルゴン(Ar)雰囲気で置換した後, マントルヒーター内で反応部が655 K程度になるまで加熱した。処理時間は, つぼ近傍の熱電対が573 Kを示してから4hとし, 白金の溶解量が35-40 mg程度となるよう調整した。

反応終了後, 反応容器をヒーターより取り出し空冷で固体王水を凝固させた。回収した固体王水は純水, あるいは塩化カリウム水溶液でリーチングし, 24h静置した。その後, 濾過で回収した残渣を塩化ナトリウム水溶液でリーチングし, 24h静置した。その際の析出物を濾過で分離・除去し, 濾液に対して塩化アンモニウムを添加し, 24h静置した。その際に得られた析出物をつぼに入れ, アルゴンガスを通じた反応容器内に設置し, 655 Kでの加熱を1h行った。最終的に得られたサンプルについては, XRD((株)リガク, Ultima IV, X線源: MoKa線)により組織の同定を行い, 必要に応じてSEM-EDS(日本電子(株), JSM-6010-LA)による組成分析を行った。回収重量と組成から回収物中の白金当量を推計

し, 溶解量と比較することで回収率を評価した。

本研究では, (1)1度目のリーチングにおける塩化カリウムの有無, (2)2度目のリーチングにおける塩化ナトリウムの濃度と溶剂量, (3)析出処理時の塩化アンモニウムの添加量, のそれぞれについて条件の検討対象とした。(1)では1度目のリーチングにおける塩化カリウムの有無が, (2)では2度目のリーチングにおける塩化ナトリウムの濃度と溶剂量が, それぞれ塩化白金酸カリウムの溶出に与える影響を評価した。また(3)では, 析出処理時に添加する塩化アンモニウムの添加量が塩化白金酸アンモニウムの析出に与える影響を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 4に, (a)塩化カリウム水溶液でリーチングした際に得られた析出物, (b)塩化ナトリウム水溶液でリーチングした際に得られた析出物, (c)塩化アンモニウムを添加した後に得られた析出物, および(d)最終的に熱処理を行って得られた回収物, をそれぞれ示す。また, (a), (b)の回収物に関するXRD分析の結果をFig. 5に示す。(a)および(b)は茶色を呈しており, XRD分析の結果, および既存研究⁵⁾での検討結果から, いずれも大半が酸化鉄(III)であると考えられる。ただし, (a)で見られる塩化白金酸カリウムのピークが(b)では見られなかった。これは, 塩化ナトリウム水溶液によるリーチングで塩化白金酸カリウムが塩化白金酸ナトリウムとして溶出したためと考えられる。

塩化アンモニウムの添加後に得られた(c)について, XRD分析の結果とSEMによる観察結果をFig. 6に示す。析出物が鮮黄色を呈したこと, およびXRDの分析結果から, ほぼ純粋な塩化白金酸アンモニウムであることが確認された。一般的な白金回収⁷⁾では, 塩化白金酸水溶液に対して塩化アンモニウムを添加することで得られるが, 塩化白金酸ナトリウム水溶液に対しても同様の手法の適用により回収できることが確認された。なお, 濾過前後で溶媒が淡黄色を呈していたこと, SEMの観察で微小な結晶が観察されたことから, 析出物の一部がフィルターの孔径を下回った可能性がある。この回収物をアルゴンガス雰囲気下での熱処理によって分解さ

Fig. 3 Total flows of Pt recovery using FeCl_3 -KCl dry aqua regia and NH_4Cl .

Fig. 4 Obtained powder, (a) by KCl solution leaching, (b) by NaCl solution leaching, (c) by NH_4Cl addition and (d) after thermal decomposition.

せると、黒色を呈する最終回収物(d)が得られた。

この最終回収物に関する XRD 分析の結果、および SEM 画像を Fig. 7 に示す。XRD では白金に由来するピークのみが検出されたこと、SEM 画像では $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子が確認されたことから、最終的に白金黒、あるいはスポンジ白金と呼ばれる形で回収されたと考えられる¹¹⁾。よって、本研究における反応は Fig. 3 に示すような経路で進行し、特に鉄に由来する不純物が固液分離によって除去されたと考えられる。先述の通り、著者らの既存研究⁵⁾で回収できたのは白金の化合物であり、かつ酸化鉄の混入により純度は低かったが、本研究で示す手法により最終的に純粋な白金として回収できる

ことが確認された。このことから、高純度白金の回収が可能なりサイクルプロセスを、固体王水を用いて構築可能であることが示唆された。

Table 1 に、リーチング、および析出条件を変化させた際に得られた白金の回収率を示す。2.2 節において示した(1)–(3)の各条件について検討した結果、1 度目のリーチング時に塩化カリウム水溶液を用い、2 度目のリーチング時の塩化ナトリウム水溶液、および析出時の塩化アンモニウム添加量のいずれも他の条件を上回る場合(#6)のみ、80%程度と高い回収率を示した。一方、(1)–(3)のいずれかで最適な条件を外れた処理を行った場合(#1–#5)、回収率は 30–50%にとど

Fig. 5 Results of XRD analysis of obtained powder, (a) by KCl solution leaching and (b) by NaCl solution leaching.

Fig. 6 Recovered material by NH_4Cl addition, (a) XRD pattern and (b) SEM image.

Fig. 7 Final recovered material, (a) XRD pattern and (b) SEM image.

まった。この結果から、溶解した白金を効率よく回収するためには、リーチングを利用した固液分離による不純物除去、および析出処理を適切に行う必要があることが示唆された。

他の条件において回収率を低下させた要因としては、(1)では純水を用いたことによる塩化白金酸カリウムの溶出が(#1-#3)、(2)では十分な量の塩化ナトリウム溶媒を添加しなかったことによる塩化白金酸ナトリウムの不十分な溶出が(#1, #2, #4, #5)、それぞれ考えられる。また、(3)での塩化アンモニウム添加が少なかった条件(#2, #4, #5)では、溶出した塩化白金酸ナトリウムが塩化白金酸アンモニウムとして十分に析出しなかったと考えられる。

なお、先述の通り濾過の前後で溶媒が淡黄色を呈していたことから、一部析出物がフィルターの孔径を下回り、フィルターを通過し回収できなかった可能性がある。これが回収率を低下させた可能性があるため、この点についても考慮を要する。

なお、本研究では固体王水による処理によって塩化白金酸カリウムが得られたが、塩化鉄(III)-塩化ナトリウム系固体王水を用いれば塩化白金酸ナトリウムが得られると考えられ

る。この化合物は水に対して易溶である⁹⁾ため、リーチング回数を削減できる可能性がある。具体的には、塩化鉄(III)-塩化ナトリウム系固体王水を用いて白金を処理し、固体王水をリーチングして得られた溶液に塩化アンモニウムを添加することで塩化白金酸アンモニウムを直接回収する、Fig. 8に示すようなプロセスも構築でき、プロセスの効率化を期待できる。ただし、このプロセスでは反応に寄与しなかった余剰の塩化鉄(III)、および反応の進行で生成した塩化鉄(II)が塩化白金酸ナトリウムの溶液に含有されるため、鉄系化合物の完全な除去は出来ない。一方、本研究で用いた2回のリーチングを伴うプロセスでは、Fig. 3に示すとおり鉄系化合物を完全に除去できるという利点があることから、それぞれの特長を考慮したプロセス設計が重要となる。

4. 結 言

本研究を通じて、塩化カリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液を利用した白金成分の固液分離、および塩化アンモニウムを利用した析出が可能であり、析出で得られた塩化白金酸アンモニウムを熱処理することで、ほぼ純粋な白金が得られることが確認された。また、固液分離を適切な条件で行うことにより、溶解量に対して80%程度の回収が可能であることが確認された一方、処理条件が最適でない場合は、30-50%にとどまることも確認されたことから、回収率向上には固液分離および析出操作の最適化が必要であることが示唆された。

これまでの固体王水による白金のリサイクルでは、最終的に得られた析出物が塩化白金酸カリウムであり、また析出物中に酸化鉄が混入する点が問題となっていたが、本手法の確立によって純粋な白金として回収することが可能となった。

今後は、塩化鉄(III)-塩化ナトリウム系固体王水を用い、リーチング回数を減らしつつ白金を回収できるようなプロセスについても検討を行い、本研究で検討した系と併せて最適なプロセス構築を行う。

本研究は、JSPS 科研費 19K20483 の助成を受け遂行された。本研究の遂行に際し東京大学生産技術研究所 岡部徹教授、八木俊介准教授より多大な支援を受けた。また、千葉大学特任研究員 加藤秀和氏からは、研究に際して貴重な助言を頂いた。ここに記して謝意を表する。

Fig. 8 Total flows of Pt recovery using FeCl_3 - NaCl dry aqua regia and NH_4Cl .

Table 1 Recovery ratio determined by leaching and precipitation conditions.

	Pt dissolution, $D_{\text{Pt}} / \text{mg}$	Leaching (1), $w_{\text{KCl}} / \text{g}, l_1 / \text{mL}$	Leaching (2), $w_{\text{NaCl}} / \text{g}, l_2 / \text{mL}$	NH_4Cl addition, $w_{\text{NH}_4\text{Cl}} / \text{g}$	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ precipitation, $w_{(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6} / \text{mg}$	Pt recovery, $w_{\text{Pt}} / \text{mg}$	Recovery ratio $R (\%)$
#1	39.9	0, 20	2.0, 20	8.0	36.0	15.1	37.8
#2	36.0	0, 20	4.0, 20	4.0	33.5	11.4	31.7
#3	32.6	0, 20	4.0, 40	8.0	33.6	11.9	36.2
#4	41.3	2.0, 20	2.0, 20	4.0	60.3	21.1	51.1
#5	36.3	2.0, 20	4.0, 20	4.0	34.2	15.5	42.3
#6	37.7	2.0, 20	4.0, 40	8.0	64.7	29.7	78.8

文 献

- 1) “Kobutsu shigen material flow 2017, Hakkinzoku (PGM)”. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation.
http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2018/03/material_flow2017_PGM.pdf (Accessed 2018-7-30).
- 2) “GFMS PLATINUM & PALLADIUM SURVEY 2017”. THOMSON REUTERS.
http://images.financial-risk-solutions.thomsonreuters.info/Web/ThomsonReutersFinancialRisk/%7B1680cf5-2b58-4950-9651-1004a9b39aad%7D_GFMS_Platinum_Group_Metals_Survey_2017.pdf (Accessed 2018-7-30).
- 3) T.H. Okabe, H. Nakada and K. Morita: *Hyomen Kagaku* **29** (2008) 592-600.
- 4) T. Yoshida: *Kikinzoku Rare Metal no Recycle Gijutsu Shusei*, (NTS Inc., Tokyo, 2007) pp. 76-148.
- 5) A. Yoshimura and Y. Matsuno: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **83** (2019) 23-29.
- 6) W.M. Barr: US. Patent 3,988,415, 1976-10-26.
- 7) Y. Arai: *Kogyo Kyoiku Shiryo* **337** (2011) 8-11.
- 8) MSDS of K_2PtC_6 : Showa Chemical Co. Ltd.
<http://www.st.rim.or.jp/~shw/MSDS/16230120.pdf> (Accessed 2018-7-30).
- 9) F.A. Cotton: *Inorganic Syntheses, Vol. 13*, (McGraw-Hill, Inc., New York, 1972) pp. 173-176.
- 10) E.H. Archibald, W.G. Wilcox and B.G. Burkley: *J. Am. Chem. Soc.* **30** (1908) 747-760.
- 11) A. Mills: *Platinum Metals Rev.* **51** (2007) 52.