廃触媒からの白金族金属のリサイクリング技術の動向*

中 廣 吉 孝**

Recent Development on Recycling Technology of Platinum Group Metals from Spent Catalysts

Yoshitaka NAKAHIRO

Platinum group metal catalysts have been developed for synthesis of chemicals and intermediates due to their unique activity and selectivity in such reaction as hydrogenation and oxidation. Recently, the increased importance of environmental control catalysts now represent the largest single application and one that is likely to evolve further in terms of the technology due to the increased demand for a clean up of vehicle exhaust fumes. Thus, the demand for platinum group metals has increased because of their applications in the automobile industry as emission control catalysts. Consequently, it is necessary to establish recycling technology for spent catalysts containing platinum group metals. This paper will describe some examples of practical operations to recover platinum group metals such as platinum, palladium and rhodium from spent catalysts.

1. 緒 言

Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt の 6 元素が白金族に属し, Au および Ag を含めて一般に貴金属とよんでいる。白金は歴史的には比較的新しい金属であり, 18世紀に南米のコロンビアで砂金とともに発見されたのが最初である。スペイン語の plata (銀) に軽蔑的な意味合いを込めた指小辞をつけて platina と呼んだ。oro blanco (白い金) とも呼んでいた。天然に産する白金は常に他の白金族金属や, 鉄, 銅, 金などと任意の割合で固溶体を作り, 一般に成分金属よりも堅い性質をしめすので, 例えば歯科医療での歯冠やブリッジなどには古くから用いられている。白金族金属は触媒としての用途が工業的には最も重要である。6種類の白金族金属が単独または組み合わせで, またしばしば複合金属または化合物の形で工業上重要な役目を果たすのは触媒としてである。

無機化学反応における白金族金属の触媒作用は古くから知られており, 例えばアンモニアを酸化して NO_2 に変換させるために, Pt を触媒とした反応を利用した HNO_3 の工業的製法は Ostwald 法として広く知られている。白金族金属を用いた触媒は無機化学工業の他に, と

くに石油化学工業などにおいて重要な役割を果たしている。最近では, 自動車排ガス浄化用に Pt 触媒が使われるようになってから, 一般消費者とのなじみが急速に深まった。

本文においては, 無機化学工業, 石油化学工業や, また自動車排ガス浄化用として広く使用されている白金族触媒のリサイクリングについて述べる。

2. 白金族触媒の工業的応用例

白金族金属の中で触媒として重要な元素は, Pt, Pd, Rh である。これらの白金族金属触媒は無機化学工業, 石油化学工業, 医薬・食品工業, 各種工場排ガス浄化や自動車排ガス浄化のための公害防止など, その用途は多岐にわたっている。これら白金族金属の需要を用途別使用量で示すと第1図のようである¹⁾。第1図に示されているように, Pt の需要は自動車用触媒が28%と工業市場では大きな割合を占め, ついで化学工業の11%である。世界的にみても, 将来各国とも自動車の排気ガスを規制する厳しい法律の導入の動きが強力に盛り上がっている。したがって, Pt の需要は今後さらに増大することが予測される。これら分野での Pt の需要の増大に伴って, 使用済の廃触媒も当然増加するので, 廃触媒中の Pt を再生・回収してリサイクルすることがきわめて重要である。将来的には潜在的な新しい Pt の消費先は燃

* 平成 5 年 11 月 25 日本会第 91 回例会において発表

** 京都大学工学部資源工学教室

平成 5 年 9 月 21 日受理

すようである。

溶解した塩化物溶液に FeSO_4 を添加して Au を還元・析出させて Au を回収する。つぎに、 NH_4Cl を加えて Pt を塩化白金酸アンモニウムとして沈殿させ分離回収する。この沈殿を灼熱して海綿白金とし、さらに酸水素炎で熔融して白金塊とする。反応は (3) 式および (4) 式に示す。

Pt を回収した後の溶液に過剰の NH_4OH を加え、続いて HCl を加えると $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の黄色沈殿が生成するので、これを分離回収した後、 H_2 気流中で加熱還元し、粗 Pd を得る。

王水抽出の不溶解残渣は PbO および溶剤とともに溶解し、生成した鉛合金を灰吹法で処理し、 NH_3 により Ag , Pt , Pd を浸出し、 Pt および Pd の回収系統に送る。残渣は KHSO_4 により溶解し、不溶性の硫酸ロジウムとし、水により抽出分離した後、 NH_4NO_2 溶液を加えて亜硝酸ロジウムアンモニウム $[(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ として沈殿・析出し、灼熱・還元して粗 Rh を得る。 Rh の浸出残渣からはフローシートに従って Ir , Os , Ru を回収している。

以上が従来法により白金族元素の粗金属を得る工程の概略であるが、高純度の金属を得るには不純物として他元素の除去を行うなど精製工程がさらに必要である。

上記の溶解・晶析反応による従来法では処理工程が長くて、精錬に要する時間も王水に溶解する Pt, Pd で 2 ～ 3 ヶ月、その他の Rh, Os, Ru, Ir の溶解・晶析には 4 ～ 6 ヶ月を要する。また、晶析分離が不完全なために高純度化するのに精製工程を必要とすること、回収率が低いこと、労働生産性が低いことなどの欠点を克服するために、INCO 社 Acton 精錬所ではニッケルの精錬法を高圧カーボニル法に変更する際に、白金族金属の分離・精製工程について検討し、選択性が不十分で長い工程の従来法から、1980 年以降から溶媒抽出法を採用し操業を行っている。現在採用されている溶媒抽出法による白金族金属の回収フローシートを第 3 図に示す³⁾⁴⁾。この場合、原料はニッケルカーボニル工程での残渣を銅精錬工程に送り、最終的には銅電解スライムとなったものを用いている。まず、原料である銅電解スライムを 90～95℃ に加熱した HCl/Cl₂ ガス溶液により溶解し、クロロ貴金属

第3図 INCO 社 Acton 精錬所における工程系統図

錯体とする。不溶解残渣は、 HNO_3 により Ag および Pb を除去した後、 NaOH とともに $500\sim 600^\circ\text{C}$ でアルカリ塩熔融し、再び HCl/Cl_2 ガス溶液により溶解する。つぎに、過剰の塩素を除去した後、 NaOH により中和し、 NaBrO_3 を添加すると Os および Ru は四酸化物として揮発するので、これを希塩酸に吸収して回収する。Au は溶解液を $3\sim 4\text{ M}$ の HCl 濃度に調整し、中性の抽出剤である dibutyl-carbitol により Au を抽出分離する。Pd は PdCl_2^{2-} が置換活性である特性を利用して、di-N-octylsulfide により有機相に抽出する。つぎに、液の HCl 濃度を $5\sim 6\text{ M}$ にし、 SO_2 により Ir(IV) を Ir(III) に還元したのち、tri-N-butylphosphate (TBP) により Pt を抽出する。 Ir(III) は再び Ir(IV) に酸化して TBP により抽出・回収する。最後に、残留している Rh の分離回収については現在開発中である。

以上のような溶媒抽出法を適用することにより、溶解困難な Ru, Ir の精錬も約20日間に短縮され、すべての白金族金属の品位を99.5%以上の高純度の金属を得ることができるようになった。

4. 使用済廃触媒からの白金族金属の回収技術の現状

白金族金属を再利用するための処理技術は前節までに述べてきたような現在までに開発された技術の組み合わせによっている場合が多い。しかしながら、スクラップの形態、白金族金属の含有量、不純物含有量などその特性および性質を十分把握した上で適切な処理法を選ぶ必要があることは言うまでもない。したがって、使用済廃触媒から白金族金属をいかに収率よく経済的に回収するかが重要なポイントとなる。以下に、実際の2、3の実施例について述べる。

第4図 Pt-Al₂O₃ 系触媒再資源化フローシート

石油化学工業および自動車工業などからの使用済 Pt-Al₂O₃ 触媒からの Pt 回収の代表的な実施例を第4図に示す⁵⁾。この場合、回収された廃触媒は貴金属資源化メーカーに集められ、硫酸で Al₂O₃ を溶解する系統の方は、硫酸アルミニウムとして溶解したものは硫酸ばん土として再利用される。一方、硫酸に不溶解の Pt を含有した殿物は王水で溶解処理してから、濾別して塩化白金酸溶液と残渣とに分離する。残渣はアルミナが主成分であるので耐火煉瓦などに再利用される。塩化白金酸溶液に Al 粉末などの還元剤を添加した後、生成した Pt 沈殿を分別採取し、生成して純 Pt を得る。

つぎに、現在自動車排ガス用および HNO₃ 製造用触媒として使用されている Pt-Rh 系触媒スクラップの再資源化の事例について述べる。第5図に実施例のフローシートを示す⁶⁾。このような廃触媒の場合も従来法と同じように王水により溶解し、王水に不溶解の Rh は沈殿とし、以下の処理は前節において述べた従来法により

第5図 Pt-Rh 系触媒再資源化フローシート

Pt と Rh を分離回収している。

白金族金属を王水に溶解する場合、いくつかの問題点があり、高収率で Pt などを回収することはかなり困難である。すなわち、酸化剤として HNO₃ を使用して Pt および Pd を溶解するのにかなりの Cl⁻ 濃度を保持する必要がある。Pt および Pd の王水による溶解は (1) 式および (2) 式の反応で行われるが、適当な条件としては温度 70~95°C, HCl:HNO₃=3:1, 全 Cl⁻ 濃度 5.5~7.5 mole/l であると言われていてる。溶解反応の際に NO ガスや他のガスが発生するので、かなりの量の HNO₃ 分解によるロスが著しい。現在は反応時間を長くすることにより解決している。また、酸濃度が高いのでアルミナ担体の溶解ロスも大きい。このような問題点を解決するためにカナダの Duometal International Inc. では Cl⁻ 濃度を増加させるのに AlCl₃ を併用することにより HCl 使用量も減少することが可能となり、またアルミナ担体の溶解ロスも著しく減少することが可能となったと報告している⁷⁾。提案されたフローシートは第6図に示す。まず、使用済の Pt-Pd 触媒は HNO₃, HCl, AlCl₃ で浸出処理を行う。この際、発生する HCl ガスおよび NO_x ガスは吸収塔で回収し再使用する。浸出液中の不純物としての Pd を除去するために冷却により PbCl₂ を晶析させる。ついで、NaOH により他の金属不純物を水酸化物として除去する。浄液後、Amborane #345 イオン交換樹脂により Pt および Pd を吸着処理し、さらに残液中の Pt および Pd は Al によるセメンテーションにより完全回収を計っている。一方、アルミナ担体の系統は H₂SO₄

第6図 Duometal 社における Pt-Pd 系触媒再資源化フローシート

により溶解し、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ として回収する。本方法の場合、イオン交換樹脂による吸着処理により Pt 回収率は 95%、Pd 回収率は 98% であった。Al によるセメンテーション処理により残りの Pt および Pd を回収することにより、Pt および Pd の全回収率はそれぞれ 98% および 97% であった。

5. 結 言

本文においては、まず白金族金属の触媒としての工業的応用例について述べるとともに、将来とも Pt, Pd, Rh などの需要の増大が予測されることから、これら白金族金属の使用済触媒の再利用の占めるウエイトの大きくなるであろうことを指摘した。ついで、現在までにおける白金族金属の回収・精製法について解説するとともに、実際の使用済廃触媒中の Pt, Pd, Rh などの回収のための再処理工程の例を紹介した。今後の白金族金属再利用のための一助となれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 田中清一郎監修：貴金属の科学（応用編），田中貴金属工業㈱，p. 327, p. 330, p. 332 (1985)
- 2) Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., John-Willy and Sons Inc., p. 832 (1968)
- 3) Barnes, J. E. and Edwards, J. P.: Solvent Extraction at INCO's Acton Precious Metal Refinery, Chem. and Ind., March 6, p. 151 (1982)
- 4) 鈴木 平, 目黒謙次郎監修：貴金属の科学（基礎編），田中貴金属工業㈱，p. 357 (1985)
- 5) クリーン・ジャパン・センター：昭和53年度補助事業資源リサイクルに関する経済分析調査報告書，p. 42 (1979)
- 6) 佐藤浩安：昭和60年度全国地下資源関係学会合同秋季大会，分科研究会資料 J-1, p. 1 (1985)
- 7) Letowski, F. K. and Distin, P. A.: Proceedings of International Symposium on Recycle and Secondary Recovery of Metals, Fort Lauderdale, Florida, U.S.A., p. 735 (1985)