

令和元年8月30日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2014～2018

課題番号：26220910

研究課題名（和文）環境調和型の貴金属・レアメタルのリサイクル技術の開発

研究課題名（英文）Development of Environmentally Sound Recycling Technology for Precious Metals and Rare Metals

研究代表者

岡部 徹 (Okabe, Toru H.)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：00280884

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 150,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、合金化・塩化処理により、有害な廃液を出すことなくスクラップから白金族金属をはじめとする貴金属を高い効率で抽出する新しいリサイクル技術を開発した。展開研究として、超合金からのレニウムのリサイクルに関する研究では、活性金属である溶融亜鉛を還流させる特殊な高温反応装置を用いることで、超合金からレニウムを分離し濃縮できることを示した。また、得られたレニウム濃縮物からレニウムを分離精製する新プロセスを開発した。さらに、強力な還元力を有する希土類金属を利用する新しいチタン脱酸法の開発にも着手し、チタンスクラップのアップグレードリサイクルの可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我が国は、金属資源のほぼ全量を輸入し、高い付加価値のハイテク製品を製造して輸出することによって、豊かな生活を維持している。このため、環境保全と資源戦略の両方の観点から、環境に調和しつつレアメタルを効率良くリサイクルする新技術の開発が極めて重要な課題となっている。本研究の成果は我が国における循環型社会の構築に大きく貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：We have developed environment-friendly recycling technologies that efficiently extract rare metals and precious metals from scrap without generating harmful waste solutions (waste liquids) and exhaust gases. These technologies include: (1) a method for efficiently concentrating and separating platinum group metals in automobile catalytic converters without using harmful acids or other chemicals; (2) a technology for extracting and separating rare metals, such as rhenium, directly from end-of-life turbine blades used in aircraft and power stations without generating any waste aqueous solutions; and (3) a technique for converting contaminated titanium scrap, which is expected to increase in the future, into high-quality titanium feed material. These technologies will help establish an environment-friendly rare metal recycling system.

研究分野：金属・資源生産工学

キーワード：レアメタル リサイクル 製錬 貴金属 環境調和型技術

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

レアメタルは、省エネ・ハイテク製品の製造に欠かすことができない。白金や金をはじめとする貴金属は、レアメタルの中でも特に希少性と経済的価値の高い金属である。また、これらは自動車の排ガス浄化触媒や電気電子機器などに使用されており、今後、需要とリサイクル量の増加が見込まれている。貴金属のリサイクルにおいては水溶液中への溶解が必要である。しかし、貴金属が化学的に極めて安定なため、現在のところ塩素ガスや王水などの強力な酸化剤を含む酸によって長時間の処理が必要であり、有害な廃液や排ガスが多量に発生する。近年、貴金属を含むレアメタルの資源争奪戦が世界的に激しさを増している。天然資源が乏しく、かつ環境規制の厳しい日本では、高効率かつ環境負荷が小さいレアメタルのリサイクル技術の開発が重要な課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、貴金属と活性金属を含む複合塩化物の合成法と物性の科学的な解明に基づき、有害な廃液を出すことなくスクラップから白金を始めとする貴金属を高い効率で抽出する環境調和型の新しいリサイクル技術の開発を目的とした(図1)。また、貴金属に関する研究開発で得られた知見・技術を、レニウムやチタンなどの産業上重要な他のレアメタルのリサイクル技術へと応用し、その有効性を実証することを目指した。

3. 研究の方法

熱力学的解析と基礎的な実験を通じ、貴金属の効率的な合金化および塩化処理プロセスを確立した。また、無電解めっきや、鉄ハロゲン化合物と気相反応により、鉄と白金族金属とを合金化することで、磁力選別による濃縮工程を組み合わせた新たな高効率リサイクルプロセスの開発について取り組んだ。研究進捗評価で指摘を受けた化学状態分析や、結晶相同定についても、雰囲気制御型のX線解析装置を導入して、生成する貴金属化合物の構造解析を進めた。さらに、XPS や示唆熱重量同時分析など、分析手法を多角的に検証した。また、得られた知見と技術をレニウムやチタンなどへと応用し、他のレアメタルについても廃液の発生しない新規環境調和型リサイクルプロセスの開発を行った。以上を通じて、高度循環型社会に不可欠な新しいタイプのリサイクル技術の開発を行った。

4. 研究成果

(1)本研究では、これまで合金化・塩化処理により、有害な廃液を出すことなくスクラップから白金族金属をはじめとする貴金属を高い効率で抽出する新しいリサイクル技術の開発を行ってきた。特に、自動車用排ガス処理触媒中から白金族金属(白金、パラジウム、ロジウム)を短時間で効率良く選択的濃化、抽出することを目的とした合金化・塩化処理プロセスの開発に取り組んだ。高い蒸気圧を有するマグネシウムや亜鉛を用いた気相反応処理により、白金族金属の水溶液への溶解性を高め、環境負荷の大きな酸化剤を含まない水溶液(塩水や塩酸溶液)に可溶とするプロセスを開発した。一例を挙げると、Mg-Pt合金をCuCl₂とともに3時間400℃で加熱処理した結果、室温の塩化ナトリウム水溶液に対して、約90%のPtが溶解する条件が見出された。本プロセスは、白金に関する従来の乾式リサイクルプロセスと比べると、小規模な設備で実施可能であり、エネルギーコストが低いというメリットを有する。また、従来の湿式リサイクルプロセスと比べると、処理速度が速い(図2)。さらに、酸化力の無い溶液で水溶液中へと白金を抽出するため、有害な廃液やガスの発生量が劇的に抑えられ、環境調和性に優れた手法である。さらに、開発した

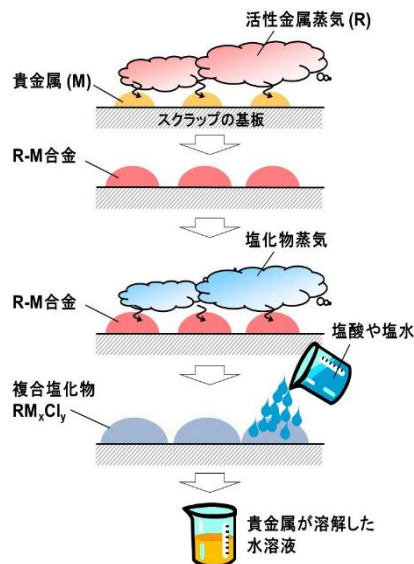


図1 新しい溶解技術によって実現される、有害廃棄物の発生量の少ない貴金属の環境調和型のリサイクルプロセス

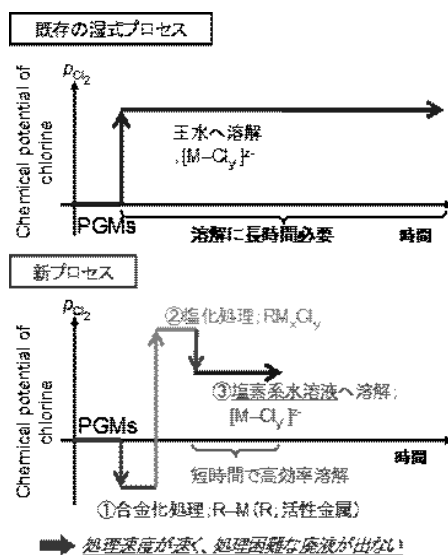


図2 従来の湿式リサイクルプロセスとの比較

プロセスは、パラジウム、ロジウムなど他の白金族金属についても適用可能であることを示すことができた。化学状態分析や結晶相同定については、貴金属化合物の活性が高く、反応容器から試料を取り出して分析装置内に持ち込むまでのわずかな間に変質が進むことから解析は困難であった。今後更に研究を進めていく予定である。

一方で、無電解めっきや、鉄ハロゲン化物と気相反応により、鉄と白金族金属とを合金化することで、磁力選別による濃縮工程を組み合わせた新たな高効率リサイクルプロセスを実現できる可能性を示した(図3、発表論文4-7、10)。さらに、電気・電子部品からの貴金属回収プロセスに展開することを目的とした基礎研究を進めた。

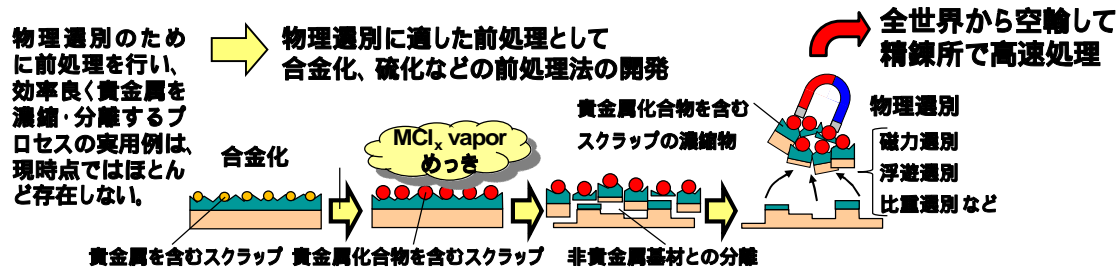


図3 化学処理と物理選別を組み合わせた高速リサイクル新技術の模式図

(2)展開研究として取り組んでいる、ニッケル基超合金からのレニウムのリサイクルに関する研究では、活性金属である熔融亜鉛が還流する特殊な高温反応装置を用いることで、超合金からレニウムを分離し有価金属であるタンタルやタングステンなどの合金として濃縮できることを示した(図4、発表論文8、11)。さらに、得られたレニウム濃縮物からレニウムを分離精製する新プロセスの実証実験を実施した。その結果、レニウム濃縮物を高温で酸化させることにより、レニウムを揮発性酸化物に変換し、レニウム濃縮物からレニウムのみを選択的に分離・回収できることを明らかにした。さらに、本研究で得られた知見を応用し、熔融亜鉛との合金化反応を利用した超合金粉末の作製および得られた合金粉末からのレニウムの分離精製手法の開発を試みた。その結果、熔融亜鉛に超合金を浸漬後に、亜鉛を揮発分離し、得られた揮発残渣を粉碎することで、レニウム合金相とニッケル合金相の二つの異なる相で構成される超合金粉末を得ることに成功した。また、本手法で作製した超合金粉末と、工業的に汎用に利用される水アトマイズ手法で作製された超合金粉末を塩酸浸出実験に供した結果、水アトマイズ手法で作製した粉末に比べて、本手法で作製した超合金粉末からは短時間かつ低濃度の塩酸水溶液でニッケルを浸出でき、浸出残渣としてレニウムを効率的に濃縮できた。

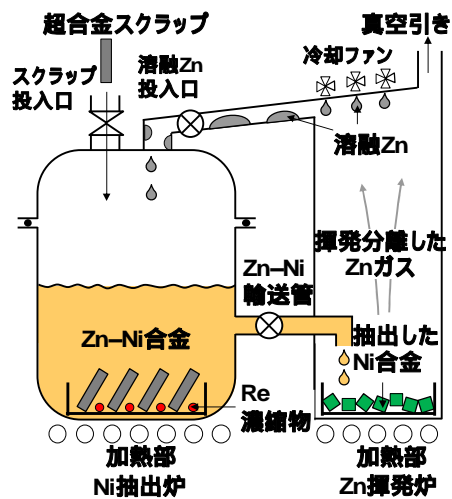


図4 今後重点的に展開するニッケル(Ni)基超合金スクラップからのレニウムやニッケルの高速乾式回収法の開発。本手法は廃液が一切発生しない(発表論文8、11)

(3)さらなる展開研究として、チタンスクラップの再利用(図5)を目的として、塩化マグネシウムを利用したチタンの電解脱酸プロセス開発を進めその有効性を示してきた(発表論文16)。また、強力な還元力を有する希土類金属および希土類金属化合物(ハライド、オキシハライド)を利用する新しいチタン脱酸法の開発にも着手しその可能性を示した(発表論文1-3)。

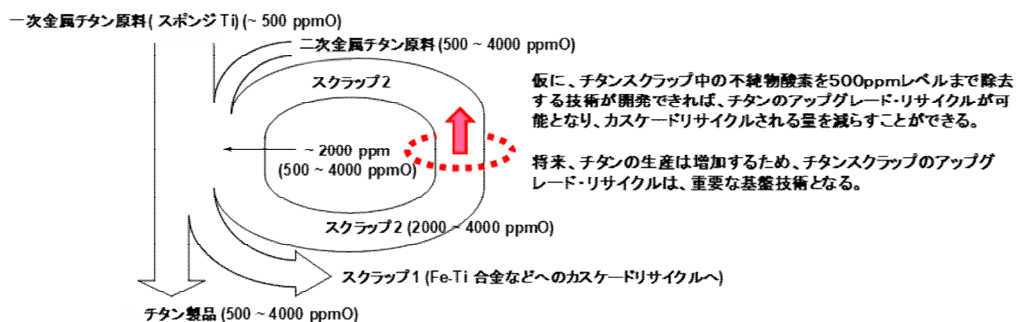


図5 チタンの循環利用における不純物酸素濃度の状況

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 66 件)

1. 'Deoxidation of Titanium Using Mg as a Deoxidant in MgCl₂-YCl₃ flux', Chenyi Zheng, Takanari Ouchi, Akihiro Iizuka, Yu-ki Taninouchi, and Toru H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, vol.50, issue 2, (2019) pp. 622-631.
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1494-2>
2. 'Thermodynamic Analysis of Deoxidation of Titanium Through the Formation of Rare-Earth Oxyfluorides', T. H. Okabe, Yu-ki Taninouchi, and Chenyi Zheng: **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 49, issue 6, (2018) pp. 3107-3117.
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1386-5>
3. 'Thermodynamic Considerations of Direct Oxygen Removal from Titanium by Utilizing the Deoxidation Capability of Rare-Earth Metals', T. H. Okabe, Chenyi Zheng, and Yu-ki Taninouchi: **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 49, no. 3, (2018) pp.1056-1066.
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1172-4>
4. 'Effective Alloying Treatment for Platinum Using Iron Chloride Vapor', Yu-ki Taninouchi and T. H. Okabe: **Materials Trans. (JIM)**, vol. 59, no.1, (2018) pp.88-97.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2017844>
第44回資源・素材学会論文賞 (2019年)
5. Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Iron Chloride Vapor Treatment', Yu-ki Taninouchi and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 49, no 4, (2018) pp 1781-1793. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1269-9>
6. 'Enhanced Dissolution of Platinum Group Metals by Utilizing Electroless Iron Deposition', Yu-ki Taninouchi and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, (2017).
<https://doi.org/10.1007/s11663-017-1087-5>.
7. 'Magnetic Concentration of Platinum Group Metals from Catalyst Scraps Using Iron Deposition Pretreatment', Yu-ki Taninouchi, Tesuo Watanabe, and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, August 2017, vol. 48, no. 4, (2017) pp 2027-2036. DOI:
<https://doi.org/10.1007/s11663-017-0999-4>.
8. 'Continuous Extraction of Nickel from Superalloy Scraps Using Zinc Circulation', *R. Yagi and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 48, no. 3, (2017) pp. 1494-1501.
<https://doi.org/10.1007/s11663-017-0941-9>
9. 'Bottlenecks in Rare Metal Supply and the Importance of Recycling - a Japanese Perspective', *T. H. Okabe: **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, vol.126, no.1-2, (2017) pp.22-32. <https://doi.org/10.1080/03719553.2016.1268855>
10. 'Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Electroless Nickel Plating and Magnetic Separation', *Yu-ki Taninouchi, Tesuo Watanabe, and T. H. Okabe: **Materials Trans. (JIM)**, vol.58, no.3 (2017) pp.410-419.
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1269-9>
11. 'Recovery of Nickel from Nickel-Based Superalloy Scraps by Utilizing Molten Zinc', *Ryohei Yagi and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 48, no. 1 (2017) pp.335-345.
<https://doi.org/10.1007/s11663-016-0854-z>
12. 'Selective Removal of Iron from Low-Grade Ti Ore by Reacting with Calcium Chloride', *J. Kang and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, vol.48B, no.1 (2017) pp.294-301.
<https://doi.org/10.1007/s11663-016-0820-9>
13. 'Chlorination-Volatilization Behavior of Titanium Metal Scraps during Recycling Using Reaction-Mediating Molten Salt', *Yu-ki Taninouchi, Yuki Hamanaka, and T. H. Okabe: **Materials Trans. (JIM)**, vol. 57, no.8, (2016) pp.1309-1318.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2016818>
14. 'Direct Oxygen Removal Technique for Recycling Titanium Using Molten MgCl₂ Salt', *T. H. Okabe, Yuki Hamanaka, and Yu-ki Taninouchi: **Faraday Discussions**, 190 (2016) pp.109-126. <https://doi.org/10.1039/C5FD00229J>
15. 'Thermodynamic Properties of the CaO-Al₂O₃-CeO₂ System', R. Kitano, M. Ishii, M. Uo, and K. Morita: **ISIJ International**, 56 (11) (2016) 1893-1901.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-48769-4_77
16. 'Removal of Iron from Titanium Ore by Selective Chlorination Using TiCl₄ under High Oxygen Chemical Potential', *J. Kang and T. H. Okabe: **International Journal of Mineral Processing**, 149 (2016) pp.111-118. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.014>
17. 'Development of a Novel Titania Slag Upgrading Process Using Titanium Tetrachloride', *J. Kang and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, vol.47B, no.1 (2016) pp.320-329.
<https://doi.org/10.1007/s11663-015-0507-7>
18. 'Thermodynamic Consideration of the Removal of Iron from Titanium Ore by Selective Chlorination', *J. Kang and T. H. Okabe: **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 45B, no.4 (2014)

pp.1260-1271. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0061-8>

19. 'Dissolution Behavior of Platinum in the Na₂O-SiO₂-Based Slags', C. Wiraseranee, T. Yoshikawa, T. H. Okabe, and K. Morita: *Mater. Trans.*, 55 (7) (2014) 1083-1090. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014042>
20. 'Processes for Production of Solar-Grade Silicon Using Hydrogen Reduction and/or Thermal Decomposition', *K. Yasuda, K. Morita, T. H. Okabe: *Energy Technol.*, vol. 2, no. 2, (2014) pp.141-154. <https://doi.org/10.1002/ente.201300131>

〔学会発表〕(計 183 件)

1. 'Recycling Precious Metals and Rare Metals from Scraps', Toru H. Okabe: TMS 2019 EPD/MPMD Luncheon Speaker, TMS Annual Meeting & Exhibition, [March 10-14, 2019, Henry B. González Convention Center, San Antonio, Texas, USA](2019. 3.12). [Luncheon Speaker, Invited presentation]
2. 'Recycling of Critical Metals', Toru H. Okabe and Takanari Ouchi: REWAS2019 Manufacturing the Circular Materials Economy, TMS Annual Meeting & Exhibition, [March 10-14, 2019, Henry B. González Convention Center, San Antonio, Texas, USA](2019. 3.12). [Plenary, Invited presentation]
3. 'Investigation of the Possibility of Magnesiothermic Reduction of Titanium Oxides for Producing High Purity Titanium', Takara Tanaka, Takanari Ouchi, and Toru H. Okabe: 10th Kyoto International Forum for Energy and Environment Symposium (KIFEE-10), (Oct. 5-8, 2018, Norwegian Coastal Express), [Norway] (2018.10.7). [Poster presentation] *** **優秀ポスター賞 受賞** ***
4. '亜鉛処理による超合金の微粉末化手法を利用した新規レニウムリサイクルプロセス' 成田 伊織, 八木 良平, 岡部 徹: 資源・素材 2018(福岡) - 平成 30 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 - 第 4 回資源・素材塾若手ネットワークング, (福岡工業大学), [福岡](2018.9.12). [ポスター発表] *** **優秀ポスター賞 受賞** ***
5. '亜鉛処理と湿式処理を用いた超合金スクラップからのレニウムの新規リサイクルプロセス', 成田 伊織, 八木 良平, 岡部 徹: 資源・素材学会 関東支部 第 15 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, (東京大学 浅野キャンパス), [東京](2018.8.3). [ポスター発表] *** **優秀ポスター賞 受賞** ***
6. 'Thermodynamic Analysis for the New Sintering Process of Titanium Powders by Utilizing Deoxidation Technique', Akihiro Iizuka and Toru H. Okabe: 2017 International Forum on Liquid Salts for Energy Storage Material (2017 LSESM), [China Automotive Battery Research Institute Co., Ltd., Beijing, China](2017.9.4-5). [Poster presentation] *** **FFC Poster Prize 受賞** ***
7. 'Direct Oxygen Removal Technique for Recycling Titanium Using Molten MgCl₂ Salt', Toru H. Okabe, Yuki Hamanaka, and Yu-ki Taninouchi: Faraday Discussion, Liquid Salt for Energy and Materials, Wednesday 11, May - Friday 13, May, (International Conference Centre (ICC) (Item 35) University of Nottingham Ningbo, China, 199 Taikang East Road, Ningbo, 315100, Zhejiang Province, China, Session 1: Benefits to Energy Efficiency and Environmental Impact, Session Chair: Xianbo Jin, Lecture 15:45), (2016.5.11). [Invited, Headline lecture]
8. 'ニッケル基超合金スクラップからレニウムをリサイクル新技術の開発', 八木 良平, 岡部 徹: 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, (資源・素材 2015(松山)), (2015.9.8-10) [若手ポスター発表 PY-37, 愛媛大学 城北キャンパス, 松本, 愛媛](2015.9.8). [ポスター発表] *** **資源・素材学会 若手ポスター賞 受賞** ***
9. 'ニッケル基超合金スクラップからのニッケルの分離・回収', 八木 良平, 岡部 徹: 資源・素材学会 関東支部 第 12 回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, [東京大学 本郷キャンパス, 東京](2015.7.30). [ポスター発表] *** **資源・素材学会 関東支部 優秀ポスター賞 受賞** ***
10. '都市鉱山からの希土類金属の一貫リサイクル技術・装置の開発', 岡本 正英, 岡部 徹, 根本 武, 佐伯 智則, 宮本 雄, 赤堀友彦: 第 32 回希土類討論会, [主催: 日本希土類学会, 平成 27 年 5 月 21 日-22 日, かごしま県民交流センター, 〒892-0816 鹿児島市山下町 14-50](2015.5.22). [受賞講演] *** **日本希土類学会技術賞(藤森賞) 受賞講演** ***

〔図書〕(計 3 件)

1. 著者名: 岡部 徹 (分担執筆), 増田 建 編, 坂口 菊恵 編
出版社: 東京大学教養教育高度化機構初年次教育部門 編
書名: 科学の技法, 東京大学「初年次ゼミナール理科」テキスト, (実践編 実録! 初年次ゼミナール理科, ものづくり 6 レアメタル製品化プロジェクト(岡部 徹))
発行年: 2017
総ページ数: 240

2.

著者名：C.C.Nadal, S.Binetti, T.Buonassisi, E.Ovrelid, S.Pizzini, Y.Delannoy, M.Heuer, B.Ceccaroli, R.Tronstad, W.C.Breneman, S.Julsrud, K.Morita

出版社：CRC Press

書名：SOLAR SILICON PROCESSES Technologies, Challenges, and Opportunities

発行年：2017

総ページ数：258

3.

著者名：岡部 徹（分担執筆）国立研究開発法人 新エネルギー・産業総合開発機構（編者）

出版社：日刊工業新聞社

書名：NEDO レポート 解説レアメタル

発行年：2016

総ページ数：190

〔産業財産権〕

出願状況（計0件）

取得状況（計0件）

〔その他〕

受賞

第62回 日本金属学会論文賞、第40回 資源・素材学会論文賞、平成27年度日本希土類学会技術賞（藤森賞）、第13回 本多フロンティア賞（平成28年度）（本多記念会）、第86回 報公賞（服部報公会）、平成28年度 溶融塩賞（電気化学会 溶融塩委員会）、第44回 資源・素材学会論文賞、他、ポスター賞6件

アウトリーチ活動

貴金属やレアメタルに関連する各種アウトリーチ活動は下記のホームページにまとめている。

<https://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/>

<http://www.metals-recycling.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：森田 一樹

ローマ字氏名：(MORITA, Kazuki)

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）： 00210170

研究分担者氏名：八木 俊介

ローマ字氏名：(YAGI, Shunsuke)

所属研究機関名：東京大学

部局名：生産技術研究所

職名：准教授

研究者番号（8桁）： 60452273

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：野瀬 勝弘

ローマ字氏名：(NOSE, Katsuhiko)

研究協力者氏名：谷ノ内 勇樹

ローマ字氏名：(TANINOUCI, Yu-ki)

研究協力者氏名：中村 崇

ローマ字氏名：(NAKAMURA, Takashi)

研究協力者氏名：大内 隆成

ローマ字氏名：(OUCHI, Takanari)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。