

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560889

研究課題名(和文) シリコンカーバイド製ディーゼルパティキュラフィルターからの白金族金属の回収

研究課題名(英文) Recovery of platinum group metals from diesel particulate filter

研究代表者

山口 勉功 (YAMAGUCHI, Katsunori)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：70220259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：SiC製DPFからPGMを回収する目的で、Cu<sub>2</sub>O系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系フラックスとSiC製DPF粉末を加熱し、スラグにすることが可能か調べた。さらにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間のPGMの分配比、FeOx-SiO系スラグへの白金の溶解度の測定を試みた。Cu<sub>2</sub>O系スラグとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグを用いてSiC製DPFをスラグにすることも可能である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間の白金、ロジウム、パラジウムの分配比は、低酸素分圧で0.0004程度の値を示す。FeOx-SiO<sub>2</sub>系スラグの白金溶解度はスラグ中の酸化銅の活量の増加に伴い大きくなる。

研究成果の概要(英文)：A silicon carbide containing the platinum group metals is used in diesel powered automobile as a diesel particulate filter (DPF). The SiC DPF powder and Cu<sub>2</sub>O or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> slag were heated in temperature range from 1300 to 1500 oC in air atmosphere to recover the PGM from DPF. The Cu<sub>2</sub>O flux made the Cu<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> slag from SiC DPF. Further, we found that a flux of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> slag to change SiC DPF to the slag. The distribution ratio of PGMs between the slag and liquid copper for platinum, rhodium and palladium were from 0.0002 to 0.0005 in the oxygen potential range 10<sup>-8</sup> - 10<sup>-7</sup> atm at 1450oC. An experimental study was carried out to determine the solubility of platinum in FeOx-SiO<sub>2</sub> slag equilibrated with a pure platinum and the liquid Pt-Cu alloy at 1300 oC and the range of oxygen partial pressure from 10<sup>-9</sup> to 10<sup>-6</sup>. The solubility of platinum in the slag tends to increase with increasing oxygen partial pressure and content of copper in the slag.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：白金族金属 リサイクル 排気ガス浄化触媒 スラグ

### 1. 研究開始当初の背景

ディーゼル車の排気ガスに含まれる黒鉛などの粒子状物質をフィルターで過する目的で、SiC製のDPF(Diesel Particulate Filter)が使用されている。今後、このDPFに排気ガス浄化触媒としての機能を持たせるため、白金、ロジウム、パラジウムなどの白金族金属(PGM)を担持することが考えられている。

SiCを酸化するとSiO<sub>2</sub>になるので、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系自動車排ガス浄化触媒の回収プロセスと同様に、触媒をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグとし、PGMを溶銅のコレクターメタルに濃縮する方法でPGMを回収できると考える。しかしながらSiCの熔融温度は2545と高温であり、またSiCはルツボ材や耐火レンガに利用されていることから反応性は極めて乏しいものと推測できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、SiCを酸化物系フラックスと共に酸化しSiO<sub>2</sub>系スラグにすることが可能か調べた。SiO<sub>2</sub>を熔融するための酸化物系フラックスとしては、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、FeOなどが考えられるが、本研究では生成されるスラグの取り扱いを考慮し、現行の自動車排ガス浄化触媒からのPGM回収プロセスの酸化工程で生成するCu<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグ、Na<sub>2</sub>Oを添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系スラグをフラックスに用いて、SiCを酸化してスラグにすることが可能か調べた。また、PGMを含有する自動車排ガス浄化触媒から溶銅にPGMを濃縮する基礎として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間の白金、ロジウム、パラジウムの分配比、FeO-SiO-Cu<sub>2</sub>O系スラグへの白金の溶解度の測定を試みた。

### 3. 研究の方法

-200meshのSiC、約3.5gをアルミナるつぼの中に入れ、空気静止雰囲気ないしは純酸素雰囲気(流量:500cc/min)で1時間、加熱保持した。実験温度範囲は600~1500とし100間隔で測定した。実験前後の試料のX線回折より生成物の同定を、重量変化からSiO<sub>2</sub>の生成量を推算した。

フラックスを用いた実験では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ないしMgOるつぼにSiC粉末と試薬のCu<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>と炭酸カルシウムを焼成し作製したCaO、入れ、空気中ないしはO<sub>2</sub>雰囲気中(流量:500cc/min)で加熱保持した。Na<sub>2</sub>Oを加える実験ではNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を所定の量を添加した。温度は1300~1500とした。

金属銅が共存するスラグへの白金の溶解度の測定では、スラグ約10gとCu-Pt合金1.0gをMgOるつぼに挿入し、1300で24時間、熔融保持した。酸素分圧logp<sub>O2</sub>はCO-CO<sub>2</sub>混合ガスにより-9~-6に制御した。実験では、Cu-Pt合金の白金濃度を10、20、40mass%Ptと変化させて行なった。本実験で用いた

Cu-Pt合金の組成は、Massalskiの状態図で1573Kにおいて均一融体の範囲内にある。加熱保持された試料は、アルゴンガスを噴きつけて急冷した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと金属銅をMgOるつぼで熔融し、白金、ロジウム、パラジウムを分配平衡させた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグ7gと金属銅4g、スラグと金属銅の全量に対して1mass%程度の純度99.9mass%の白金、ロジウム、パラジウムを添加した。試料は1450で1時間熔融し、Arガスを吹き付けて急冷した。

実験後の試料は、炭素とシリコンを除く元素はICP-AES分析により、シリコンは重量法により、炭素はHORIBA製のEMIA炭素・硫黄分析により分析した。

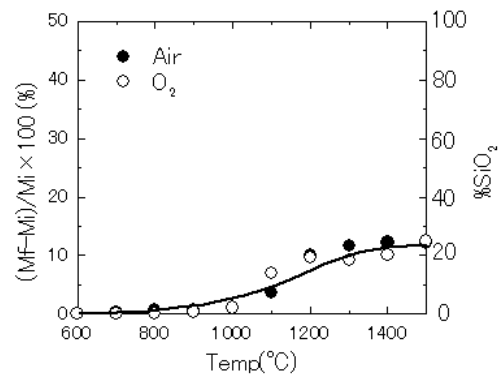


図1 試料重量の変化率と温度の関係

### 4. 研究成果

SiC粉末を空気ないしは純酸素雰囲気下で加熱し、SiCをSiO<sub>2</sub>にすることが可能か調べた。図1に実験後の重量変化率を示す。重量変化率は(Mf-Mi)/Mi x 100で定義した。ここで、Miは実験前の試料重量を、Mfは実験後の試料重量を表す。図に示されるように1000以下の温度では重量変化がほとんど見られないが、1100以上では増加し、1500では約12%の重量増加が見られた。雰囲気の違いによる重量変化の差は小さい。

図2に空気雰囲気下で600、1100で実験した試料と出発試料であるSiCのX線回折の結果を示す。1100の試料のX線回折結果にはSiO<sub>2</sub>のピークが見られ、SiCが酸化しSiO<sub>2</sub>が生成されていることが分かる。SiCとSiO<sub>2</sub>の分子量はそれぞれ40、60g/molであることから、SiCが全てSiO<sub>2</sub>に変化した場合、重量変化は50%増となる。しかしながら、図2に示されるように実験後のX線回折ピークは出発試料であるSiCのピークが見られ、図1の試料の重量変化も1500で12%増であり、SiO<sub>2</sub>の生成率は24%程度でSiCは完全には酸化していないと考えられる。SiO<sub>2</sub>の生成率が低い理由として、SiC表面に生成したSiO<sub>2</sub>が、試料内部への酸素拡散を抑制することに起因すると考えられる。

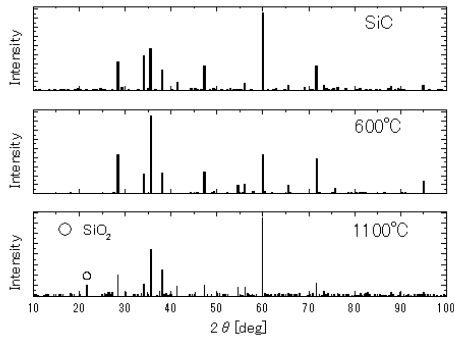


図2 XRD 回折結果

$\text{Cu}_2\text{O}$  をフラックスとし、 $\text{SiC}$  と共に酸化加熱することにより  $\text{SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  系スラグを生成できるか調べた。図3に1300 で1時間保持したスラグ中の  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度と炭素濃度の関係を示した。空気雰囲気下で  $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{SiC}$  を1300 で加熱した場合、スラグ中の  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度が95%より少なくなるとスラグ中のC%が増加し、未反応の  $\text{SiC}$  が残存していることが分かる。しかしながら、酸素気流雰囲気下では、スラグ中の  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度を80%程度まで下げてもスラグ中のC%はほぼゼロであり、未反応の  $\text{SiC}$  がスラグに含まれていないことが分かる。

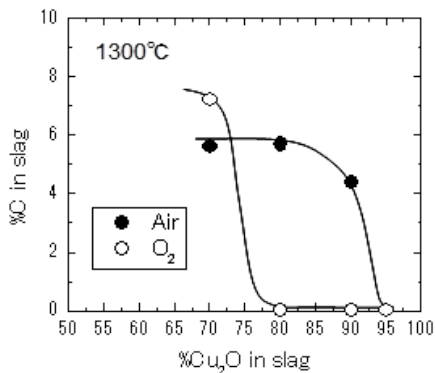


図3 スラグ中の  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度と炭素濃度の関係 (1300 )、 Air 雰囲気、  $\text{O}_2$  雰囲気

1300 および1500 で空気雰囲気、1時間保持したスラグの  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度とC%の関係を図4に示す。図に示されるように1300 では、スラグ中の  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度を95%程度にしなれば  $\text{SiC}$  をスラグ化できなかったものの、1500 にすることで  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度が90%程度も  $\text{SiC}$  を酸化し、スラグ化できることが分かる。

図5に1450 に35mass% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-35mass\%CaO-30mass\%SiO}_2$  系スラグをフラックスとして用いた  $\text{SiC}$  製DPFのスラグ化の条件を示す。この結果から  $\text{SiC}$  量の増加と、反応時間の増加に伴いスラグ化する。また、 $\text{SiC}$  量が40mass% $\text{SiC}$  程度になるとスラグ化する時間が急激に長くなる。このことから、1450 の条件では  $\text{SiC}$  量を35mass% $\text{SiC}$  以下として処理を行うことで効率よくDPFをスラグにすることができる。

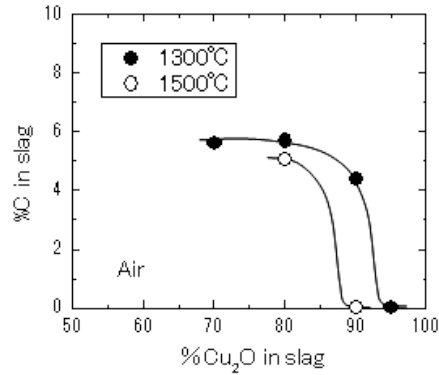


図4 空気雰囲気下におけるスラグ中の  $\text{Cu}_2\text{O}$  濃度と炭素濃度の関係、1300、1500

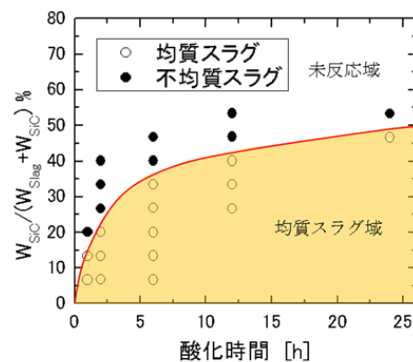


図5 1450 における  $\text{SiC}$  のスラグ化条件

1300 で  $\text{SiC}$  製DPF粉末とスラグの混合比を質量比で1:3、1:4とし、空気量200ml/minで加熱した。図6に試料中の炭素濃度と保持時間の関係を示す。は5mass%の  $\text{Na}_2\text{O}$  を添加した試料を、は35% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-35\%CaO-30\%SiO}_2$  系スラグのみを添加した場合の値を示す。6時間保持の  $\text{Na}_2\text{O}$  を添加した試料を除き、何れの試料中の炭素濃度は0.01mass%以下であり、 $\text{SiC}$  製DPFは均質なスラグになっていると判断できる。このことから、 $\text{Na}_2\text{O}$  を添加しなくとも、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  系スラグのみをフラックスとして用いて、1300 の温度において  $\text{SiC}$  製DPFをスラグ化することが可能であることが分かった。

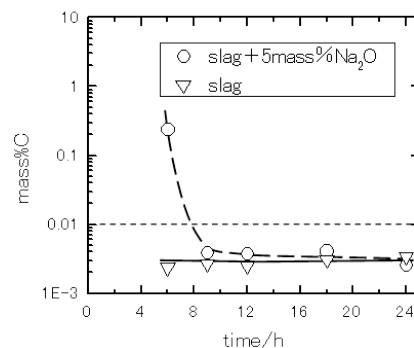


図6 試料中の炭素濃度と保持時間の関係 ( $\text{SiC} / \text{slag} = 1/4$ )

図7に 1450、35%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35%CaO-30%SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間の白金の分配比と酸素分圧の関係を示す。ここで塩基度、 $Q$ と分配比、 $L$ を次式で定義する。

$$Q = (\text{mass\%CaO} + \text{mass\%MgO}) / (\text{mass\%CaO} + \text{mass\%MgO} + \text{mass\%SiO}_2) \quad (1)$$

$$L^{S/Cu}_X = (\text{mass\%X in slag}) / [\text{mass\%X in Cu}] \quad (2)$$

本研究における酸素分圧の範囲では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間の白金の分配比は0.0004~0.008の値をとり、白金はスラグ相に比べ溶銅中に100~2500倍多く分配される。酸素分圧がlog $p_{O_2}$ =-8.0程度までは、酸素分圧が上昇しても分配比は変化していないが、log $p_{O_2}$ =-8.0より高くなると、酸素分圧の上昇に伴い白金の分配比は高くなる傾向を示した。また、 $Q=0.36$ の塩基度スラグの分配比は、 $Q=0.52$ の値に比べ若干ではあるが小さな値を示した。ロジウム、パラジウムの分配比をそれぞれ図8および図9に示す。いずれの分配比も図7に示した白金とよく類似した挙動を示すことが分かる。なお、パラジウムの実験では、スラグ塩基度 $Q$ の影響は白金やロジウムに比べて小さいことが分かる。

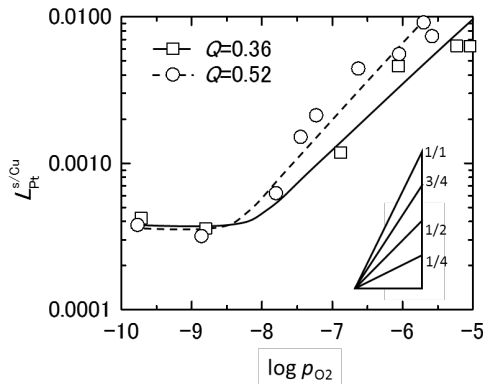


図7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間の白金の分配

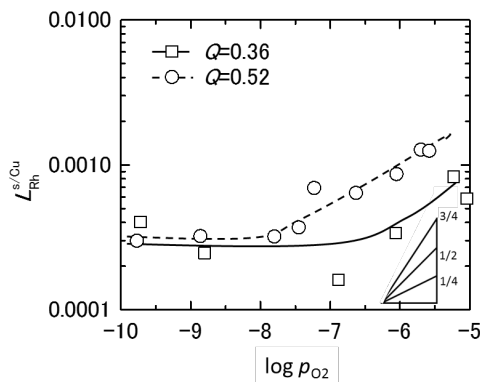


図8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間のロジウムの分配

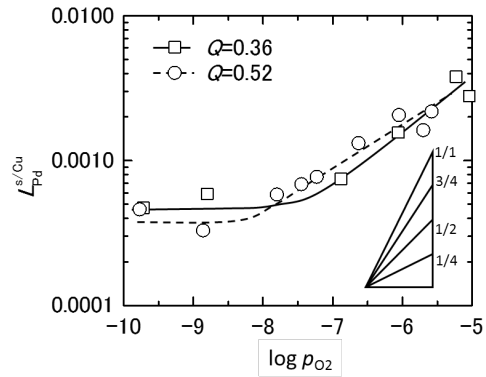


図9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間のパラジウムの分配

スラグと溶銅間の分配比より白金、ロジウム、パラジウムを含む排気ガス浄化触媒の還元熔錬において、PGMの銅のスラグへの損失を低減するうえで、PGM分配と銅のスラグへの溶解度は小さいことが望ましい。本実験結果に基づくと、還元処理はlog $p_{O_2}$ =-8以下に制御することで、スラグへのPGMの損失を最も小さくできることが分かる。

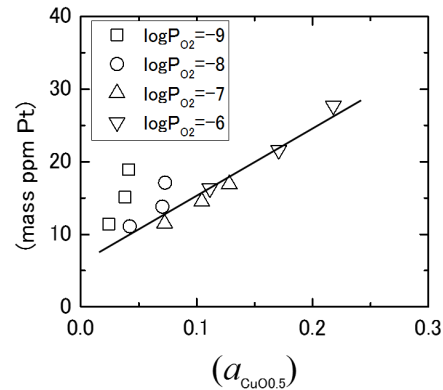


図10 FeO<sub>x</sub>-35mass%SiO<sub>2</sub>系スラグの白金溶解度及ばずスラグ中の酸化銅の活量の影響

1300、FeO<sub>x</sub>-35mass%SiO<sub>2</sub>系スラグの白金溶解度及ばずスラグ中の酸化銅の活量( $a_{Cu0.5}$ )の影響を図10に示す。log $p_{O_2}$ =-7、-6における白金溶解度と( $a_{Cu0.5}$ )の関係は一本の直線で表すことができ、スラグ中の( $a_{Cu0.5}$ )の増加に伴い直線的に大きくなる。このことからlog $p_{O_2}$ =-7~-6の範囲において、スラグへの白金溶解度は酸化銅に直接関係していることが分かる。しかしながら、log $p_{O_2}$ =-9~-8の値は必ずしも( $a_{Cu0.5}$ )に依存しない。これらのことから、スラグ中の白金溶解度はスラグの銅の形態に依存し、酸素分圧が大きな領域では酸化態の銅に、低酸素分圧では金属態の銅に白金が溶解していることを示唆する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

西嶋和貴、山口勉功、 $Al_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグと溶銅間の白金族金属の分配比の及ぼすスラグ組成および酸素分圧の影響、日本金属学会誌、78(7)、2014(掲載決定)  
馬場啓充、山口勉功、1573KにおけるFeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>系スラグの白金の溶解度、Journal of MMIJ、査読有、129(5)、2013、208-212

〔学会発表〕(計 6件)

山口勉功、スラグとマットおよびスラグと溶銅間の貴金属の分配挙動、資源・素材学会春季大会、2014.3.27、東京大学生産技術研究所(東京)

山口勉功、貴金属製錬におけるコレクターメタルの熱力学的性質と選択指針について、レアメタル研究会、2014.1.10、東京大学生産技術研究所(東京)

K.Yamaguchi、Distribution and Solubility of Platinum Group Metals in Slags、COM2012、2012.10.1、Niagara Falls(カナダ)

山口勉功、白金族金属のスラグ損失と銅のスラグ溶解度の関係、資源・素材2011(堺)、2011.9.28、大阪府立大学(大阪)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

山口 勉功 (YAMAGUCHI, Katsunori)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：70220259