

山口勉功研究室

FeO_x-CaO-SiO₂系スラグと溶鉄間の白金とパラジウムの分配挙動

1. はじめに

近年、脱炭素社会に向けてHV (Hybrid Vehicle: ハイブリッド車) を含む乗用車の電動化が加速している。HVはガソリン車に比べて小型であるがエンジンを搭載しており、白金、パラジウム、ロジウムの白金族金属 (Platinum Group Metals: 以降PGMと略称する) を使用した自動車排気ガス浄化触媒 (以降自動車触媒と略称する) を搭載している。HVはバッテリー駆動とエンジン駆動が頻繁に切り換わる。エンジンの始動時は自動車触媒の負荷が高くなることが知られており、HVの触媒にはガソリン車よりも多くのPGMが使用されている。排気ガス浄化の触媒として用いられているPGMは希少性や偏在性が高く、国際的な需要増大へ対応するためにはリサイクルが不可欠となっている。

自動車触媒はコーディエライト (酸化物) を主成分とした構造体に白金、パラジウム、ロジウムなどを担持したものであり、現在、そのリサイクル手法の一つとして、図1の溶鉄を用いたプロセスが報告されている¹⁾。このプロセスにおいて、電気炉製錬の後工程として、酸化炉を用いてFe-PGM系合金のFeを酸化してFeO系スラグにするとともに、Fe-PGM系合金中のPGM濃度を高くする場合がある。そこで本研究では酸化炉製錬におけるPGMを溶鉄中に濃縮する上で重要な1873 KにおけるFeO_x-CaO-SiO₂系スラグと溶鉄間の白金の分配挙動を明らかにすることを試みている。

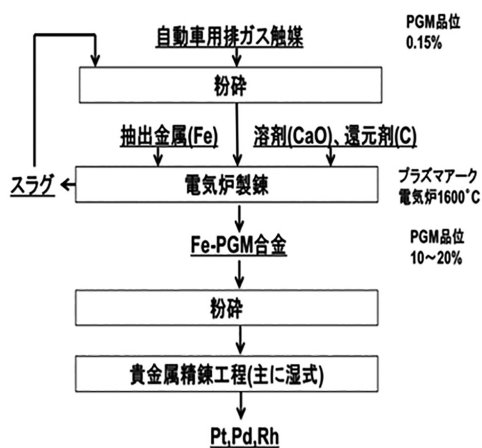


図1 溶鉄を用いたPGM回収フロー¹⁾

2. 実験方法

本実験では鉄合金中のPtまたはPd濃度を20 mass%とし、FeO系スラグと平衡させた。2 gの鉄合金と7 gのFeO_x-CaO-SiO₂系スラグをMgOるつばに挿入し、アルゴンガス置換後、1873 Kで2時間、溶融保持する。その後、試料を炉内から取り出し、アルゴンガス吹きつけで急冷した。メタルおよびスラグ相を分離した後、スラグ相とFe-

PGM合金相の成分濃度をICP-OESで、スラグ相中のSiO₂濃度を重量法で決定した。

3. 実験結果および考察

1873 Kで5 mass%SiO₂-CaO-FeO_x系スラグと20 mass%X-Fe (X: Pt, Pd) を平衡し、スラグと溶鉄間のXの分配について調べた。本実験では、スラグと溶鉄間の元素Xの分配比を次式により定義する。

$$L_X^{\text{Slag/Fe}} = \frac{(\text{mass\% } X \text{ in slag})}{[\text{mass\% } X \text{ in Fe}]} \quad (X: \text{Pt, Pd}) \quad (1)$$

図2に本実験で決定されたスラグと溶鉄間のPtの分配比とスラグ組成の関係を、図3に本実験で決定されたスラグと溶鉄間のPdの分配比とスラグ組成の関係を示す。

図2のPtの分配実験において、FeO単独のスラグを用いたとき、黒枠の白丸と黒丸は0.1前後の同程度であり、粉末状のFeとPt試料を用いた場合とFe-Pt系母合金を用いた場合で分配比に差はほぼ無いと考える。

またCaOおよびSiO₂を含まないFeO単独のスラグを用いたときの分配比は、図2よりPtが0.1、図3よりPdが0.03と大きな値を示し、PtとPdのFeO系スラグへのロスが多いことがわかる。しかしながら、CaO-FeO_x系スラグを用いた場合、図に示されるように分配比はスラグ中のCaO濃度が増加すると小さくなる傾向を示す。青の三角はスラグ中のSiO₂濃度を5 mass%に固定した場合のFeO_x-CaO-SiO₂系スラグを用いた結果を示す。CaOを含まない5 mass%SiO₂-FeO_x系スラグと溶鉄間のPtとPdの分配比は0.01程度とスラグロスが多い。しかしFeO単独のスラグを用いた場合よりは分配比が小さく、スラグへのPGMロスは小さくなる。

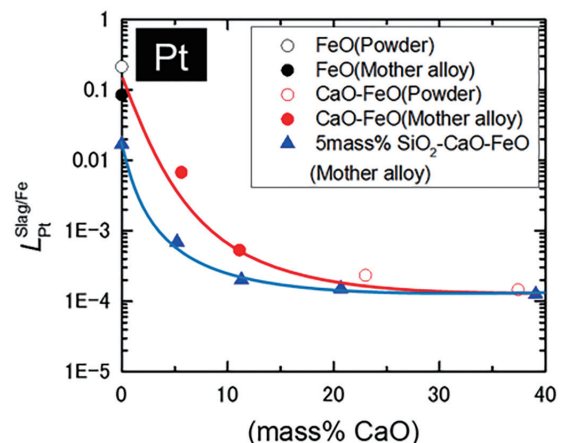


図2 FeO_x-CaO-SiO₂系スラグと溶鉄間のPtの分配比とスラグ組成の関係

CaOを10 mass%程度含んだ5 mass%SiO₂-CaO-FeO_x系スラグの分配比は、Ptが 2×10^{-4} 、Pdが 2×10^{-3} 程度を示し、10 mass%程度のCaOをFeOスラグに添加すれば、スラグロスは低減できることがわかった。また10 mass%CaOにおいては、CaO-FeO_x系スラグと比較しても5 mass%SiO₂-CaO-FeO_x系スラグの方が分配比は低くなる。さらにPtとPdについて比較すると、スラグ中のCaO濃度が増加したとき、同じスラグ組成において、Pdの分配比はPtに比べて大きくなる傾向を示した。

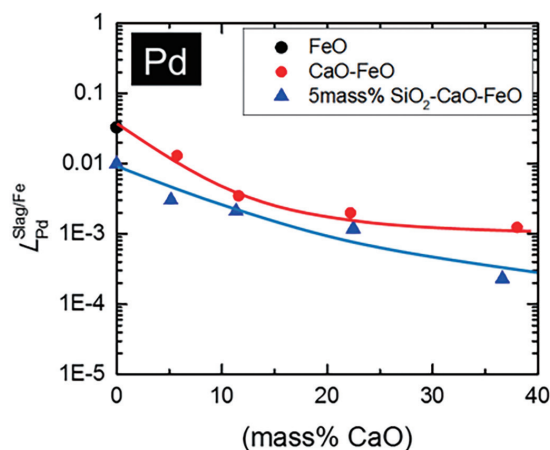


図3 FeO_x-CaO-SiO₂系スラグと溶鉄間のPdの分配比とスラグ組成の関係

20 mass%Pt-Fe合金と平衡させた5 mass%SiO₂-FeO_x系スラグのEPMA分析による反射電子像を図4に示す。観察の結果、スラグ相中には白金を含む金属相を確認した。スラグ相中の白金濃度は1.0 mass%Ptであり、平衡するFe-Pt合金の20 mass%のPt濃度に比べて低い。したがって、白金のスラグロスの原因は共存する20 mass%Pt-Fe系合金の物理的な懸垂ではなく、化学的な溶解していたものが冷却過程で析出したものと考えられる。

図5に5 mass%SiO₂-FeO_x系スラグ相についてのBSE像と特性X線像を示す。スラグ中の鉄はスラグが溶融していた際に懸垂していたものなのか、冷却過程で析出したものかは定かではないが、Fe中のPt濃度は平衡するFe-Pt系合金のPt濃度に比べて低くなっている。Fe-O系状態図によるとFe(l)と平衡するFeO(l)の酸素濃度は冷却に伴い大きくなり、系外から酸素が供給されない場合は、FeO系スラグにFe(l)やFe(s)がスラグ中に生成される²⁾。スラグ中のFe-Pt系合金が冷却過程に析出したものと考えれば、スラグ中のFe系合金は、高温ではスラグとして存在していたことを予想させる。

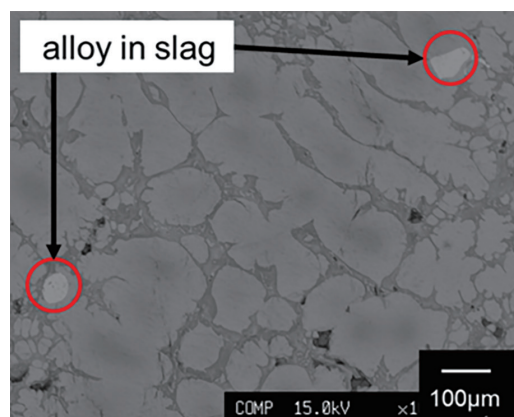


図4 5 mass%SiO₂-FeO_x系スラグ相の冷却後組織の反射電子像

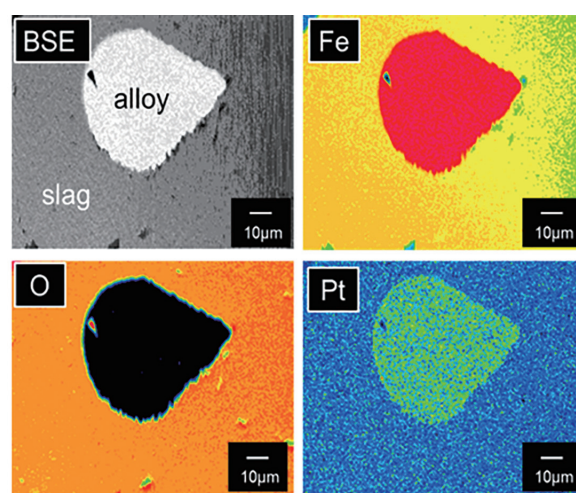


図5 5 mass%SiO₂-FeO_x系スラグ相についてのBSE像と特性X線像

4. おわりに

CaOを含まない5 mass%SiO₂-FeO_x系スラグと溶鉄間のPtとPdの分配比は0.01程度でPGMのスラグロスは多い。しかし、CaOを10 mass%程度含んだ5 mass%SiO₂-CaO-FeO_x系スラグを用いることで、PtとPdの分配比は、Ptが 2×10^{-4} 、Pdが 2×10^{-3} 程度に小さくなり、スラグロスを低減できることがわかった。

参考文献

- 1) 岡部徹ら: レアメタルの最新動向, シーエムシー出版, (2012), p.205
- 2) A. Muan, Am. Ceram. Soc. Bull., 37 (1958), pp.81-84

著書・論文

山口勉功, 小川和宏 溶融フラックス法を用いたEVモータからのレアアースの分離回収 分離技術, 55 (2025), 57-64
T. Murata, R. Otake, K. Yamaguchi Phase Equilibria of the $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ System Coexisting with Solid Fe at 1623 K Metal. Mater. Trans. B, 56 (2025). 2691-2699
T. Murata, T. Oishi, K. Yamaguchi Extraction of Terbium from Terbium - Iron Alloys Using Molten Magnesium Mater. Trans. 66 (2025), 724-732
T. Murata, T. Oishi, K. Yamaguchi Phase Equilibrium of the Mg-Fe-Tb System at 973 and 1273 K and Vacuum Distillation of Mg from Tb-Mg J. Sustainable Metallurgy, 12 (2026), 1448-1461

講演・発表

非鉄冶金研究の醍醐味 非鉄冶金の重要性と将来性に関するシンポジウム, 2025.9.26, 招待
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた電動車モータからのレアアースの分離回収 資源・素材学会 2026年度春季大会, 2026.3.5, 招待
1773 Kにおける FeO_x 系スラグと溶銅間の白金族金属の分配挙動 資源・素材学会 2026年度春季大会, 2026.3.7, 一般
B_2O_3 系スラグを用いた酸化精製による銅からの鉄, ニッケル, 錫の除去 資源・素材学会 資源・素材2025 (札幌), 2025.9.3, 一般
1350 °Cにおける $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間のIrまたはRuの分配挙動 資源・素材学会 資源・素材2025 (札幌), 2025.9.3, 一般
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系状態図に基づいた電動車モータからのレアアースの分離・回収 資源・素材学会 資源・素材2025 (札幌), 2025.9.3, 一般
計算化学による廃リチウムイオン電池の熱処理における正極材とAl箔の界面反応と機械的強度の研究 資源・素材学会 資源・素材2025 (札幌), 2025.9.3, 一般
溶融Mg, Bi, PbによるTb-Fe合金からのTbの抽出 資源・素材学会 資源・素材2025 (札幌), 2025.9.4, 一般
$\text{RE}_x\text{O}_y\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグを用いた電動車モータからのレアアースの分離・回収 資源・素材学会 資源・素材2025 (札幌), 2025.9.4, 一般
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグと溶銅間の白金族金属の分配に及ぼすCoの影響 日本金属学会 2025年秋期講演大会, 2025.9.17, 一般
回転炉における Cu_2O 系スラグの酸化 日本金属学会 2025年秋期講演大会, 2025.9.17, 一般