

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04309

研究課題名(和文) 貴金属リサイクルと鉱物処理技術を革新する可変式カニばさみ型マルチコレクターの開発

研究課題名(英文) Development of innovative flexible pincer type multi-collector for precious metals recycling and mineral processing

研究代表者

柴山 敦 (Shibayama, Atsushi)

秋田大学・国際資源学研究所・教授

研究者番号：30323132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：溶媒抽出用「抽出剤」と鉱物粒子を分離する浮選用「捕収剤」の能力をもつマルチコレクターの開発を目指し、ベンゼン環に2個のオクチルチオエーテル構造をもつビス(オクチルチオエーテル)ベンゼン体と、オクチルチオエーテル構造の1個をアミノ基に変えた(オクチルチオエーテル)アニリン体を合成した。溶媒抽出ではベンゼン体を用いることで、金およびパラジウムを90%以上抽出できることを明らかにし、アニリン体に関しては、浮選用「捕収剤」の特性に優れ、銅鉱石での銅回収率が80%以上、金鉱石での金回収率が50～60%以上を示すなど、良好な捕収剤であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ベンゼン環に取り付ける官能基や官能基の構造、取り付け位置を変えることで、溶媒抽出用「抽出剤」と浮選用「捕収剤」の機能をもつマルチコレクターの開発を行った。今回合成したビス(オクチルチオエーテル)ベンゼン体と、(オクチルチオエーテル)アニリン体は、希釈剤を変えることで金およびパラジウムに対し良好な抽出特性を発揮するほか、アニリン体は銅鉱石あるいは金の硫化鉱石に対し、優れた捕収能力を有することがわかった。いずれも使用条件によって既存薬剤を上回る能力があり、貴金属抽出剤としての利用や低品位化した鉱石への浮選利用など、新たな分離薬剤として進展していくことが期待される。

研究成果の概要(英文)：This research was investigated to develop the new multi-collectors which have both performance of extractants for solvent extraction and collectors for froth flotation. Bis-(2-octylthio)-benzene and (octylthio)aniline were synthesized as extractants and collectors. In the case of bis-(2-octylthio)-benzene type extractants, it is confirmed that they have high extractabilities of palladium and gold from hydrochloric acid solution such as extraction efficiency more than 90%. On the other hand, (octylthio)aniline type collectors have high floatability for the copper or gold bearing sulfide minerals such as recovery of Cu and Au is more than 80% and 50- 60%, respectively. This investigation has been revealed the possibility of having the ability of extractants and collectors as a multi-collector.

研究分野：資源処理工学・リサイクル工学

キーワード：マルチコレクター 溶媒抽出 抽出剤 浮選 捕収剤 貴金属 硫化鉱物

1. 研究開始当初の背景

貴金属リサイクルで多用される溶媒抽出は、抽出剤がもつ目的金属への選択性や抽出能力が重要になる。特に実用面の課題として、①抽出対象となる金属が限定される、②金属種や酸濃度によって抽出能力が低下する、③繰り返し利用すると抽出能力が低下する、といった点を解決する必要があり、既存薬剤を上回る抽出剤の研究が広く行われている。

一方、鉱物粒子を分離する浮選では、低品位化した鉱石や不純物を多く含む鉱石に利用可能な新たな捕収剤の開発が期待されている。ジチオ炭酸塩であるアミルキサントゲン酸カリウム (PAX) などは長年に渡って使用されているが、選択性や新しい機能を持った捕収剤を創出できれば浮選技術の進展にもつながる。

本研究では、ベンゼン環を基本骨格とし、抽出剤や捕収剤の特性を示す官能基をベンゼン環に取り付けたマルチコレクターの開発を試みた。このマルチコレクターに関しては、溶媒抽出用「抽出剤」と浮選用「捕収剤」の機能を発揮させるとともに、その特徴的な構造によって、どのような分離特性が得られるのか実験的な調査を行うことが必要である。

2. 研究の目的

溶媒抽出用「抽出剤」と鉱物処理で用いる浮選用「捕収剤」の機能を有するマルチコレクターの開発を目指し、ベンゼン環に導入する官能基や官能基の構造、取り付け位置を変えた化合物を合成した。具体的には、ベンゼン環に2個のオクチルチオエーテル構造をもつオルト-, メタ-, パラ型ビス (オクチルチオエーテル) ベンゼンと、オクチルチオエーテル構造の1個をアミノ基に変えた (オクチルチオエーテル) アニリン体に注目した。これら化合物を対象に、「抽出剤」として行った溶媒抽出試験では、主に塩酸水溶液に含まれる金およびパラジウムの抽出能力を調査し、「捕収剤」に関しては、銅あるいは金を含む硫化鉱石への浮遊効果を調べた。また、既存捕収剤と比較することで、その有効性を検証した。これら試験を通じ、マルチコレクターとしての能力、可能性について評価することを主たる目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 今回合成した *n*-ビス (オクチルチオ) ベンゼンと *n*- (オクチルチオ) アニリンについては、以下の手順で合成した。

まず、*n*-ビス (オクチルチオ) ベンゼンについては、*n*-ベンゼンジチオールを出発原料に、合成原料として *l*-bromooctane を使用した。両者共存のもと窒素ガス気流下で、水酸化カリウムをエタノール中で攪拌しながら加熱還流を行った。得られた試料を洗浄、脱水、乾燥することで当該化合物を得ることができる。

n- (オクチルチオ) アニリンに関しては、*n*-アミノベンゼンチオールを出発原料とし、合成原料として *l*-bromooctane を用いた。前述の条件と基本的には同じで、窒素ガス気流下において、水酸化カリウムをアセトン中で攪拌しながら加熱還流を行った。得られた試料を洗浄、脱水、乾燥することで当該化合物を合成することができる。

いずれの化合物も出発原料の構造により、同位体であるオルト体 (*o*-)、メタ体 (*m*-)、パラ体 (*p*-) を合成することが可能で、すべての化合物で75%以上の収率が得られるなど、良好な合成手順であることを確認した。

(2) 溶媒抽出実験は、主に *n*-ビス (オクチルチオ) ベンゼンを用い、金およびパラジウムに対して行った。また、事前に行った予察試験では、希釈剤として、クロロホルムを用いると金の抽出特性に優れ、ケロシンを使用するとパラジウムの抽出に効果があることを確認した。この条件をもとに、主にパラ体のジ- (オクチルチオ) ベンゼンを使用し、金およびパラジウムを含む塩酸水溶液からの抽出実験を行った。今回注目した条件として、金、パラジウム等の金属イオン濃度や抽出剤濃度、抽出時間などを調べた。

(3) 鉱物粒子に対する浮選実験は次の通りに行った。本試験では、*n*-ビス (オクチルチオ) ベンゼンと *n*- (オクチルチオ) アニリンを捕収剤とし、黄銅鉱を主とする鉱物標本鉱石および金鉱石に対する浮選試験を実施した。浮選機には容量 250mL のセルを有する MS 型浮選機を使用した。黄銅鉱の鉱物標本鉱石に関しては、オルト体 (*o*-)、メタ体 (*m*-)、パラ体 (*p*-) の (オクチルチオ) ベンゼン体と (オクチルチオ) アニリン体の合計6種を用い、既存捕収剤であるアミルキサントゲン酸カリウム (PAX) と比較を行った。

一方、金鉱石への浮選試験は、オルト型 (オクチルチオ) ベンゼンとオルト型 (オクチルチオ) アニリンを採用し、既存捕収剤としてアミルキサントゲン酸カリウム (PAX) とチオリン酸系捕収剤である AERO7249 を用い、新規合成した化合物との比較を行った。

両鉱石への浮選条件をまとめると次の表1~表4の通りである。

表1 黄銅鉱の鉱物標本鉱石に対する主な浮選条件

鉱石粒径	捕収剤	起泡剤	パルプ濃度	pH	浮選時間
-75 μm	50 g/t, 100 g/t	MIBC	10%	9	10分

元鉱石中の銅 (Cu) 品位 27.54% 【XRF 分析】 ※MIBC : Methyl isobutyl carbinol C₆H₁₃O

表2 黄銅鉱の鉱物標本鉱石浮選試験に用いた捕収剤 (今回合成した化合物を含む)

本書内の表記法	捕収剤 (化合物) 略称
1-1	オルト型 (<i>o</i> -) (オクチルチオ) アニリン
1-2	メタ型 (<i>m</i> -) (オクチルチオ) アニリン
1-3	パラ型 (<i>p</i> -) (オクチルチオ) アニリン
2-1	オルト型 (<i>o</i> -) ビス (オクチルチオ) ベンゼン
2-2	メタ型 (<i>m</i> -) ビス (オクチルチオ) ベンゼン
2-3	パラ型 (<i>p</i> -) ビス (オクチルチオ) ベンゼン
PAX	アミルキサントゲン酸カリウム

表3 金鉱石に対する主な浮選条件

鉱石粒径	捕収剤	起泡剤	パルプ濃度	pH	浮選時間
-75 μm	100 -200 g/t	MIBC	30%	7 - 8	15分

元鉱石中の金 (Au) 品位 6.49 g/t 【ICP 分析】 ※MIBC : Methyl isobutyl carbinol C₆H₁₃O

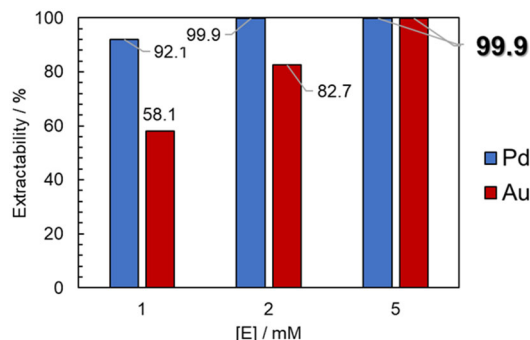
表4 金鉱石への浮選試験に用いた主な捕収剤と添加量 (今回合成した化合物を含む)

捕収剤名称と本書内の表記法	添加量
アミルキサントゲン酸カリウム : PAX	100 g/t
チオリン酸捕収剤 : AERO 7249	100 g/t
PAX + AERO 7249 (混合捕収剤)	200 g/t
オルト型 (<i>o</i> -) (オクチルチオ) アニリン	100 g/t
オルト型 (<i>o</i> -) ビス (オクチルチオ) ベンゼン	100 g/t

4. 研究成果

(1) 金およびパラジウムに対する溶媒抽出と抽出特性評価

金 (Au) およびパラジウム (Pd) を含む塩酸水溶液に対し、パラ型ビス- (オクチルチオ) ベンゼンを抽出剤として用い、溶媒抽出試験を実施した。塩酸水溶液中の Pd (II) イオンおよび Au (III) イオンを単独で 1 mM に調整し、塩酸濃度 0.5 M、抽出剤濃度を 1~5 mM、抽出時間 5 h の条件で実験を行った。なお、希釈剤については、前述した通り、Au を抽出する場合はクロロホルムを用い、Pd を抽出する場合はケロシンを用いた。抽出結果を図 1 に示す。図に示す通り、金属イオン濃度に対し、抽出剤濃度を増やすことで抽出率が大きく上昇し、抽出剤 1 mM の場合でも、Au は約 58% が抽出され、Pd は 90% 程度抽出された。さらに抽出剤濃度を 2 mM 以上にすると、Pd はほぼ 100% 近くが抽出され、Au に関しては抽出剤濃度を 5 mM まで増やすことによって、ほぼ 100% 抽出できることを確認した。

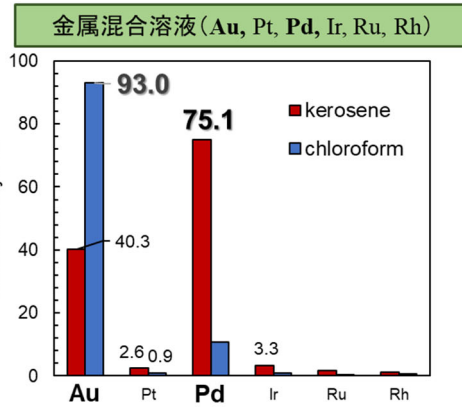
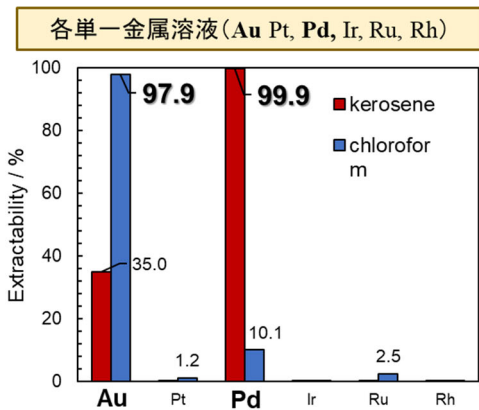


条件: [Pd(II)], [Au(III)] = 1 mM; [HCl] = 0.5 M; [E] = 1-5 mM; Contact time = 5 h; 希釈剤 ケロシン (Pd), クロロホルム (Au)

図1 パラ型ジ- (オクチルチオ) ベンゼンを用いた金 (Au) およびパラジウム (Pd) 単独溶液の溶媒抽出試験結果

この基礎試験を参考に、白金族である Au, Pt, Pd, Ir, Ru, Rh を対象に、各金属の単体溶液 (塩酸水溶液をベースに塩酸濃度 0.5 M, 各金属イオン濃度を 1 mM に調整) からの溶媒抽出試験と、各金属イオンの混合溶液 (塩酸濃度を 1.0 M とし、各金属濃度を 1 mM に調整) からの溶媒抽出試験を行った。この際、Au に対しては抽出剤濃度を 5 mM とし (希釈剤はクロロホルムで抽出時間を 3h とした)、Pd は抽出剤濃度 20 mM (希釈剤にケロシンを用い抽出時間を 1h とした) で実験を行った。結果を図 2 (金属イオン単独溶液) および図 3 (金属イオン混合溶液) に示す。

図 2 より、金属イオン単独である Au(III) に関しては、希釈剤にクロロホルムを用いることで抽出効果が高く、約 98% の抽出率を得た。一方、Pd(II) に関しては、希釈剤ケロシンを用いることで 99% 以上の抽出率となった。図 3 に示す混合溶液に関しては、やはり希釈剤による選択性が認められ、希釈剤にクロロホルムを用いると Au (III) を 90% 以上抽出するとともに、ケロシンを用いれば Pd (II) を約 75% 抽出することを確認した。混合溶液の場合、抽出能力がやや低下する傾向はあるが、希釈剤によって、Au と Pd 抽出に選択性を与えられる可能性があることを明らかにした。



条件: [M] = 1 mM; [HCl] = 0.5 M(単一), 1.0 M(混合);
[E] = 20 mM(ケロシン), 5 mM(クロロホルム); Contact time = 1 h(ケロシン), 3 h(クロロホルム)

図2 パラ型ビス-(オクチルチオ)ベンゼンを用いた白金族イオン単独溶液への溶媒抽出試験結果

図3 パラ型ビス-(オクチルチオ)ベンゼンを用いた白金族イオン混合溶液への溶媒抽出試験結果

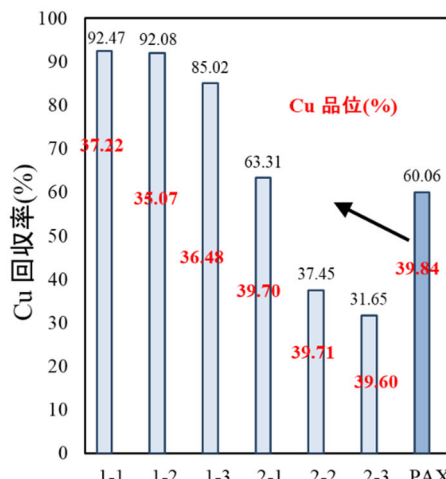
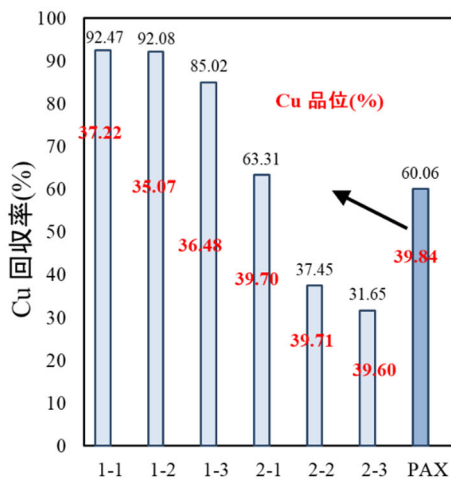
(2) 黄銅鉱を主とする鉱物標本鉱石および金鉱石への浮選試験と捕収能力評価

①黄銅鉱を主とする鉱物標本鉱石への浮選試験

今回合成した化合物6種に加え、既存捕収剤アルミキサントゲン酸カリウム(PAX)を用いた浮選試験を黄銅鉱の鉱物標本鉱石に行った。条件は前述の表1および表2に示す通りである。捕収剤添加量を50 g/tおよび100 g/tに調整した際の浮選結果を図4(a)および(b)に示す。

図4(a)に示す捕収剤添加量50 g/tでは、既存捕収剤PAXの銅(Cu)回収率が最も低い反面、オルト型(o-)およびメタ体(m-) (オクチルチオ)アニリン体のCu回収率は約85%になるなど、PAX以上の浮選効果を示すことがわかった。このとき、浮選を行う際に重要となるフロス層についても、同化合物は安定なフロス層を形成し、良好な浮選特性を有することを確認した。

図4(b)で示す添加量100 g/tでは、オルト型およびメタ型(オクチルチオ)アニリン体の銅回収率が90%以上に達し、やはり優れた浮選特性を発揮した。一方、今回合成したn-ビス(オクチルチオ)ベンゼン体に関しては、アニリン体に比べCu回収率が全体的に低く、PAXと同等か、100 g/t添加した場合には、PAXを下回ることを確認した。



(a) Collector dosage: 50 g/t

(b) Collector dosage: 100 g/t

Particle size -75 μm, Frother MIBC: 100 g/t, pH9, Flotation time =10 min.

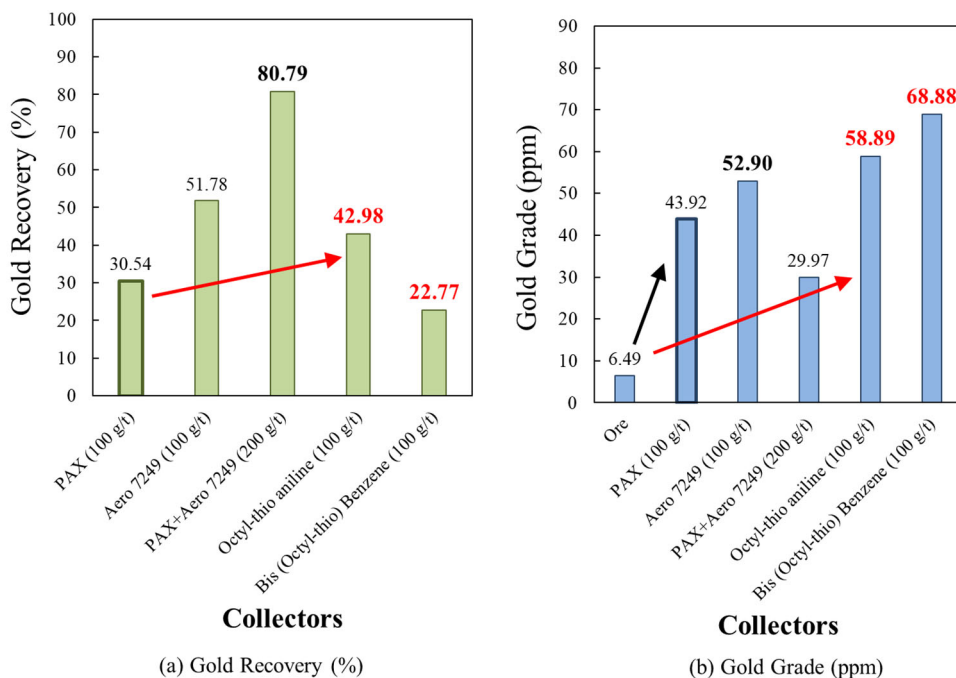
図4 黄銅鉱の鉱物標本鉱石に対する浮選試験結果 ~各捕収剤と銅回収率の関係~
(a) 捕収剤添加量 50g/t, (b) 捕収剤添加量 100g/t, ※浮選条件は表1および表2を参照

②金鉱石に対する浮選試験

金鉱石への浮選試験として、前述した表3および表4の浮選条件下で、金の回収率と金品位に注目した評価を行った。結果を図5(a)金の回収率および(b)金品位に示す。

図5(a)の金回収率に関しては、既存捕収剤であるPAXとAERO7249、オルト型(オクチルチオ)アニリン体の3者で比較する。この3つの化合物を見ると、アニリン体の回収率がちょうど中間値を示し約43%であった。金の回収率は決して高いとは言えないが、それでもPAXを上回るなど十分な浮選特性を有していると考えられる。今回の実験では、PAXとAERO7249を混合し、200 g/t添加した場合の金回収率が高く、約80%を示しているが、添加量が他の条件の2倍

になっていることから、添加量に依存した傾向を示していると考えられる。一方、図 5 (b) の金品位で見ると、今回合成したオルト型（オクチルチオ）アニリン体あるいはオルト型ビス-（オクチルチオ）ベンゼン体の品位上昇傾向が極めて良好で、両者とも 60 ppm (g/t)前後の金品位に達し、元鉱石から見ると富鉱比（濃縮比）は約 10 倍に達することがわかった。この浮選結果からも、特にオルト型（オクチルチオ）アニリン体に代表されるアニリン体の浮選特性が非常に優れていることが確認できる。



Particle size -75 μm , Frother MIBC: 200 g/t, pH 7 - 8, Flotation time =15 min.

図 5 金鉱石に対する浮選試験結果 ～各捕収が金回収率および金品位に与える影響～
(a) 金回収率および (b) 金品位 ※浮選条件は表 3 および表 4 を参照

【最終考察とまとめ】

本研究課題で実施した白金族に対する溶媒抽出試験や銅鉱石等に対する浮選試験により、今回合成した *n*-ビス（オクチルチオ）ベンゼンおよび *n*-（オクチルチオ）アニリンは、その構造上の特徴により、金およびパラジウムへの優れた抽出特性を示すとともに、浮選で用いる捕収剤としても極めて良好な能力を発揮することがわかった。以上のことから、官能基の構造とその取り付け位置によって差は生じるものの、今回合成した化合物は、抽出剤あるいは捕収剤の能力を有するマルチコレクターの可能性を確認した。

<引用文献>

1. C. Abarca, M. M. Ali, R. H. Pelton, Choosing mineral flotation collectors from large nanoparticle libraries, *Journal of Colloid and Interface Science*, 516 (2018), p.423-430.
2. G. Liu, J. Liu, Y. Huang, X. Yang, H. Zhong, New advances in the understanding and development of flotation collectors: A Chinese experience, *Minerals Engineering*, 118 (2018), p.78-86.
3. A.P. Chandra, A.R. Gerson, A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite, *Advances in Colloid and Interface Science*, 145 (2009), p.97-110.
4. B. Xu, J. Wu, Z. Dong, T. Jiang, Q. Li, Y. Yang, Flotation performance, structure-activity relationship and adsorption mechanism of a newly-synthesized collector for copper sulfide minerals in Gacun polymetallic ore, *Applied Surface Science*, 551 (2021), 149420.
5. W. Zhang, Z. Feng, H. Mulenga, W. Sun, J. Cao, Z. Gao, Synthesis of a novel collector based on selective nitrogen coordination for improved separation of galena and sphalerite against pyrite, *Chemical Engineering Science*, 226 (2020), 115860.
6. J. Traeger, J. König, A. Städtke, H.-J. Holdt, Development of a solvent extraction system with 1,2-bis(2-methoxyethylthio) benzene for the selective separation of palladium(II) from secondary raw materials, *Hydrometallurgy*, 127-128 (2012), p.30-38.
7. D. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (2005), p.2426-2438.
8. A. A. Vasilyeva, I. G. Yudelevich, L. M. Gindin, T. V. Lanbina, R. S. Shulman, I. L. Kotlarevsky and V. N. Andrievsky, Extractive concentration of Platinum-Group elements and their determination by Atomic-Absorption spectrophotometry, *Talanta*, 22 (1975), p.745-749.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamada, M.; Kimura, S.; Rajiv Gandhi, M.; Shibayama, A	4. 巻 11:365
2. 論文標題 Environmentally Friendly Pd(II) Recovery from Spent Automotive Catalysts Using Resins Impregnated with a Pincer-Type Extractant	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-79614-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 柴山敦、山田学、川村茂、芳賀一寿	4. 巻 91 (No.10)
2. 論文標題 鉍物処理の研究から展開した過熱水蒸気による基板リサイクルと溶媒抽出用「抽出剤」に関する研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 金属	6. 最初と最後の頁 863-866
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 4件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山田学
2. 発表標題 ピンサー配位子の構造的特徴を利用したパラジウム抽出剤の開発
3. 学会等名 資源・素材学会東北支部 若手の会（秋田）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manabu Yamada, Muniyappan Rajiv Gandhi, Kunda Uma Maheswara Rao, Haga Kazutoshi, Atsushi Shibayama
2. 発表標題 Development of Pincer-Type Extractant for Separation of Palladium from Leach Liquors of Automotive Catalysts
3. 学会等名 World Summit on Advances in Science, Engineering and Technology (Indiana Summit 2019), Indiana University - Purdue University Indianapolis（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柴山敦、山田学、芳賀一寿
2. 発表標題 溶媒抽出用抽出剤の観点から捕収剤に利用するためのマルチコレクターの開発と浮選効果
3. 学会等名 資源・素材学会、資源・素材2021（札幌）、粉体精製工学部門委員会企画セッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴山敦、山田学、芳賀一寿
2. 発表標題 Pincer型抽出剤等の開発と浮選用捕収剤に向けたマルチコレクターへの研究挑戦
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会、SY-59. [SP] [分離プロセス部会シンポジウム] - 「(3)吸着・イオン交換・抽出の最新動向」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柴山 敦、山田 学、川村 茂、芳賀一寿
2. 発表標題 過熱水蒸気による基板リサイクルと溶媒抽出用「抽出剤」に関する研究
3. 学会等名 令和3年度金属資源プロセス研究センターシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 趙 佳、芳賀 一寿、山田 学、柴山 敦
2. 発表標題 硫化鉱物浮選への利用を目的とした新規捕収剤の開発と浮選特性（英語発表）
3. 学会等名 資源・素材学会2022年度春季大会、粉体精製工学部門委員会企画「学生賞セッション」
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Atsushi Shibayama
2. 発表標題 Metal Recovery and Recycling Towards Sustainable Mineral and Resource Development (Keynote Speaker)
3. 学会等名 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources (ICCIUNR-2021) (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 化合物、金属捕収剤および金属抽出剤	発明者 柴山敦、山田学、芳賀一寿、趙佳	権利者 住友化学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-149785	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 捕収剤、浮遊選鉱方法および化合物捕収剤、浮遊選鉱方法および化合物	発明者 柴山敦、山田学、芳賀一寿、趙佳、浅野歩実	権利者 秋田大学・住友化学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-027875	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山田 学 (Yamada Manabu) (90588477)	秋田大学・理工学研究科・准教授 (11401)	
研究分担者	芳賀 一寿 (Haga Kazutoshi) (10588461)	秋田大学・国際資源学研究科・准教授 (11401)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	趙 佳 (Zhao Jia)	秋田大学・国際資源学研究科・大学院生 (11401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------