

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560845

研究課題名（和文）物理選別及び製錬工学的手法による浮選尾鉱からの白金の分離回収

研究課題名（英文）Recovery of platinum from flotation tailings using physical and metallurgical processing

研究代表者 柴山 敦（Atsushi SHIBAYAMA）

秋田大学大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：30323132

研究成果の概要（和文）：白金族鉱山および銅-モリブデン鉱山の浮選尾鉱の再資源化を目的とし、磁力選別法（磁選）と浮遊選別法（浮選）を用いた尾鉱中有用金属の回収および高品位化を試みた。主な回収条件と分離プロセスの結果では、磁選により、白金族は50～60倍濃縮できることが明らかとなり、浮選により、銅およびモリブデンを30～60倍に濃縮できた。以上の結果から、各種選鉱尾鉱の再資源化の可能性が示唆され、物理選別・湿式鉱物処理法による金属回収技術への適用性並びに主要分離条件とプロセス統括を行った。

研究成果の概要（英文）：The objectives were to beneficiate the magnetic sludge waste, PGM and Cu/Mo flotation tailings, in this work was to upgrade PGM and Cu-Mo to return to flotation process for further recovery or upgrading to the refinery. The results indicate that main conditions and processes of separations could be concentrated to Pt approximately 50~60 times from PGM flotation tailings by magnetic separation, 30~60 times to Cu and Mo from tailings by flotation, respectively. The physical separation and chemical / hydrometallurgical technology to concentrate and recover valuable metals lost in these waste to acceptable grades for subsequent are used and concluded as additional resource in respective industries.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	2,600,000	780,000	3,380,000
平成22年度	600,000	180,000	780,000
平成23年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：資源処理・リサイクル工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：資源処理，資源回収，白金族（PGM），レアメタル，選鉱尾鉱，浮遊選鉱法，磁力選別

1. 研究開始当初の背景

世界の白金族（PGM、Platinum Group Metals）資源の約80%近くは南アフリカに埋蔵されている。白金族を選鉱（鉱物処理）すると浮選尾鉱を中心に選鉱廃滓が必ず発生するが、こ

の選鉱廃滓には一般的に1 g/t以下の極微量の白金が含まれている。本研究はこの浮選尾鉱（選鉱廃滓）からの白金回収を目的に、微粉碎処理と磁力選別などを使った再選鉱処理、乾式加熱プロセスによる白金の選択濃縮、

浸出と溶媒抽出などの湿式処理を高度利用し、白金の分離と濃縮の可能性を国内で初めて調査する。現在、世界的に鉱石品位の低下が起きているが、金属回収を目的に選鉱廃滓の処理を行っている事例は極めて少ない。数少ない中では、チリ、ロシアの一部で銅鉱山の浮選尾鉱を再選鉱処理し、回収量を上げている事例（実操業プロセス）があるほか、南アフリカやカザフスタンでは金の選鉱廃滓に対し再選鉱あるいは浸出、溶媒抽出を使った試験例が報告されている。白金に関しては、浮選尾鉱の一部を選鉱工程に戻し、回収する方法が南アフリカで唯一、実用化されている。ただしこの方法では、再投入できる尾鉱品位と供給量が限られており、処理の効率化や新技術の提案が待ち望まれている。

申請者等の専門分野である、選鉱処理と乾式-湿式処理法を選択的かつ高度に組み合わせた方法を実験的に探求し、白金の新しい再資源化方法として濃縮分離条件とプロセス提案を行う。

なお、本研究を進める際、南アフリカ側の鉱山操業の問題から、白金族尾鉱のサンプル入手が困難に陥ったことから、関連研究として中央アジアの銅-モリブデン鉱山から選鉱尾鉱を入手し、銅ならびにレアメタルの一種であるモリブデンの選鉱学的濃縮方法について、研究を同時に実施した。

2. 研究の目的

対象となる白金尾鉱は白金品位で 0.1～0.6 g/t と極めて低い。通常、白金鉱石は 2.0 g/t 程度を有し、選鉱段階を経た精鉱品位で 100～1,000 g/t のレベルまで濃縮される。本研究では実際に南アフリカで堆積・廃滓処理されている白金尾鉱（浮選尾鉱）を対象に、以下の試験項目を実施する。さらに銅・モリブデン鉱山の選鉱尾鉱（含有量：銅 0.1%、モリブデン 0.01%程度）を対象に、おもに選鉱学的手法とその条件の最適化、薬剤混合によるプロセスの高度利用など銅やモリブデン（レアメタルの一種）の選択分離性を明らかにする。

- (1) 各種金属鉱山に貯留されている選鉱尾鉱に着目し、粒度依存性や選鉱尾鉱の再資源化の可能性を調査する。
- (2) 白金族元素（Platinum Group Metals：PGM）鉱山から発生する浮選尾鉱を対象に、磁力選別法（磁選）および浮遊選鉱法（浮

選）を用いた PGM 成分の濃縮の可能性を調査する。

- (3) 銅-モリブデン（Cu-Mo）鉱山から発生する浮選尾鉱を対象に浮遊選鉱法（浮選）を用いた未回収金属の回収および高品位化を試みる。

3. 研究の方法

(1) 磁力選別法による PGM 浮選尾鉱からの PGM 濃縮では、南アフリカの PGM 鉱山から発生した浮選尾鉱を使用した。組成を Table 1 に、X 線回折（X-Ray Diffraction：XRD）結果を Fig. 1 に示す。

磁力選別試験は、三相交流式磁選機を用いた乾式磁選を行った。試料 100g を傾斜角 5～10°、磁束密度 120 および 240mT の条件で磁選し、磁着物、中間産物、非磁着物に選別した。得られた磁選産物は、XRD や SEM 等により鉱物組成を同定するとともに、化学的分析手法により各種金属品位を解析した。

Table 1 Chemical compositions of PGM flotation tailing

Metal grade (g/t)			
Pt	Pd	Rh	Cr (%)
0.7	0.2	5	>5.00

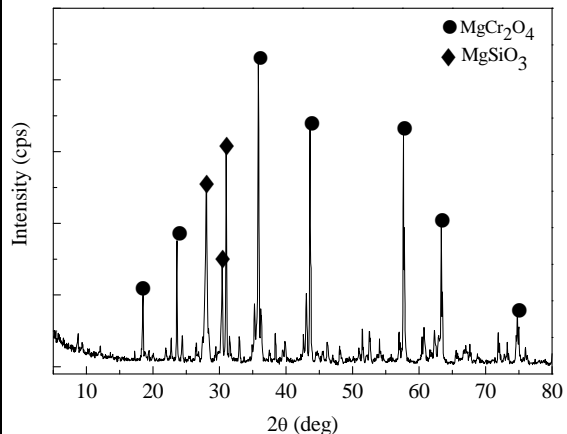


Fig. 1 XRD pattern of PGM flotation tailing

(2) 浮遊選鉱法による Cu-Mo 浮選尾鉱からの未回収金属の回収および濃縮では、中央アジアの Cu-Mo 鉱山から発生した品位の異なる 2 種類の浮選尾鉱（Sample A と Sample B）を使用した。組成を Table 2 に、XRD 回折結果を Fig. 2 に示す。

浮選試験は、改良型 MS (Mineral Separation) 型の浮選機を用いた。イオン交

換水 500mL に試料 100 g を投入し、塩酸(HCl) および水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) を用いて所定の pH に調節後、1000 rpm で 10 min 攪拌した。次いで、捕収剤として 0.1 % PAX (Potassium Amyl Xanthate, C₆H₁₁OS₂K) 水溶液を所定量(40~800g/t)添加し、起泡剤 MIBC (Methyl Iso Butyl Calbinol, C₆H₁₃O) を 40g/t 加え浮選を行った。浮鉱産物(浮鉱)および沈鉱産物(沈鉱)は、鉱物組成を (XRD) で解析し、化学組成は溶解処理後、誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-OES)で定量分析を行った。

Table 2 Chemical compositions of Cu-Mo flotation tailing

Sample	Metal grade (g/t)		
	Mo	Cu	Fe
Sample A	0.01	0.07	2.26
Sample B	0.01	0.07	1.84

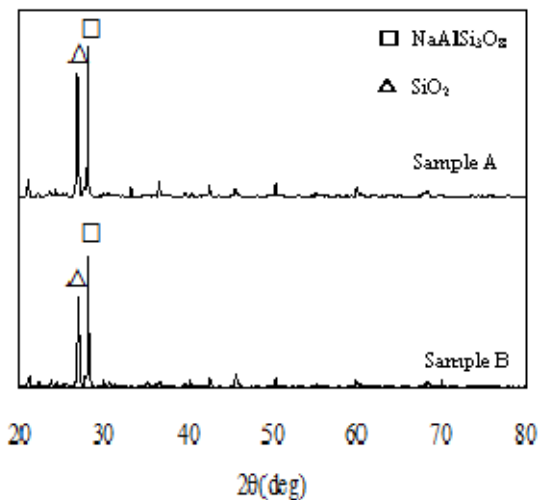


Fig. 2 XRD patterns of Cu-Mo flotation tailing

4. 研究成果

4. 1 磁力選別法による PGM 浮選尾鉱からの PGM 濃縮

(1) XRD や走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) による解析により、PGM はクロム鉄酸化物と共存することが明らかとなった。この結果を基に、磁力選別による PGM 濃縮を試みた。結果を Table 3 に示す。1 段目の磁選として高磁場 (240mT) による磁選を行った結果、Pt 品位は 8.33 g/t, Pd 品位は 4.93 g/t まで上昇し、原鉱品位と比べ約 10~20 倍濃縮した。しかしながら、

PGM 回収率は 20%程度と低かった。回収率は更なる濃縮のため、高磁場磁選により回収された中間産物の除去を目的に、低磁場 (120mT) による磁選を行った。低磁場による磁選を行うことで、磁着物中の Pt 品位は 40 g/t, Pd 品位は 13.67 g/t まで上昇し、原鉱品位と比べ約 50~60 倍濃縮した。最終産物の XRD 結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、磁着物(a)にはクロム酸マグネシウムが濃集し、非磁着物には珪酸マグネシウムが残留していることがわかった。

Table 3 Chemical content and recovery of Pt and Pd in magnetic and middling

	1 st Magnetic separation (240 mT)			
	Grade (g/t)		Recovery (%)	
Element	Pt	Pd	Pt	Pd
Magnetics	8.33	4.93	20	3
Middling	5.13	1.32	2.4	0.43
	2 nd Magnetic separation (120 mT)			
	Grade (g/t)		Recovery (%)	
Element	Pt	Pd	Pt	Pd
Magnetics	42	13.67	70	20.55
Middling	8.3	5.33	29.33	22.91

fractions

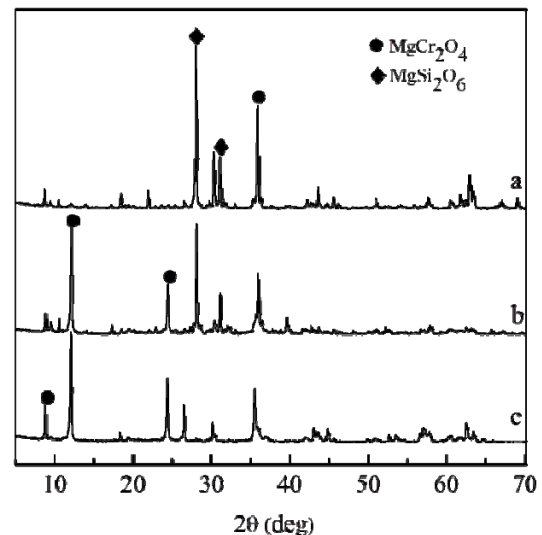


Fig. 3 The X-ray diffraction patterns; (a) non-magnetic, (b) middling, (c) magnetic fractions

(2) 以上の結果から、2 段階の磁選プロセスにより、PGM 鉱山の浮選尾鉱に含まれる磁

性体(クロム酸鉄塩)中に含まれる Pt, Pd, Rh を物理的に濃縮/回収できることがわかった。PGM 製錬所では、クロム酸鉄を処理する技術を有していないため、PGM 製錬所における PGM 濃縮クロム鉄鉍塩の処理は困難である。本研究により、浮選尾鉍中に含まれる PGM は、Pt 42g/t, Pd 7.59 g/t まで濃縮できることが明らかとなったが、PGM 資源として利用するためには更なる濃縮が必要である。偏在が大きい PGM 資源の再資源化を達成するためには、より一層この研究を深めることが重要である。

4. 2 浮遊選鉍法による Cu-Mo 浮選尾鉍からの未回収金属の回収および濃縮

(1) Sample A と Sample B の浮選

Sample A と B における Cu と Mo の回収率の違いを評価するため、3 段階の浮選プロセスを行った。1 段目では PAX を 40g/t 添加し、Froth 1 として回収した後、さらに 20g/t の PAX を添加し 2 段目の浮選を行う。さらに 20g/t の PAX を添加し、3 段の浮選を行った。MIBC の添加量は 40g/t で一定とし、各段階の浮選時間は 10 分、パルプ濃度は 20% に固定した。各段で得られた産物の化学組成を Table 4 に、また最終的な Cu, Mo および Fe の回収率を Fig. 4 に示す。Sample A の Cu の品位は、1 段目の浮選で 0.48% まで上昇したが、その後段階的に減少した。同様の傾向は Mo 品位でも見られ、2 段目の浮選で 0.08% に達した後徐々に減少する傾向が確認された。また Fig. 4 より、Sample A において 49% の Cu と 38% の Mo の回収が確認された。両者の結果を比較すると、Sample A と Sample B の結果に差が見られないことから、以下の実験は Sample A の結果のみを示す。

Table 4 Flotation behaviour of sample A and B by monitoring Cu, Mo and Fe, grades in the froth and tailings fractions in a three-stage flotation study.

(a) Sample A

	Sample A (%)		
	Cu	Mo	Fe
Feed	0.07	0.01	2.26
Froth 1	0.48	0.06	4.45
Froth 2	0.44	0.09	7.15
Froth 3	0.28	0.06	7.9

Tail	0.04	0.01	1.93
------	------	------	------

(b) Sample B

	Sample B (%)		
	Cu	Mo	Fe
Feed	0.07	0.01	1.48
Froth 1	0.6	0.04	18.1
Froth 2	0.47	0.03	13.5
Froth 3	0.33	0.04	8.67
Tail	0.04	0.01	0.99

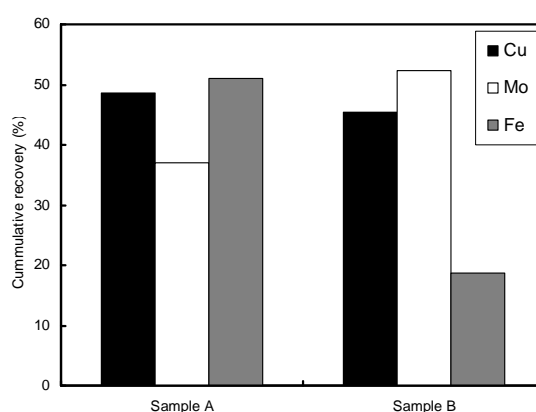
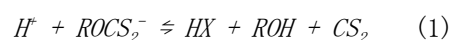


Fig. 4 Cumulative recovery of Cu, Mo and Fe for samples A and B from a three-stage flotation study.

(2) 浮選における pH の影響

PAX と MIBC 添加量をそれぞれ 100g/t と 200g/t, スラリー pH3~11 の条件下における、Cu と Mo の浮選挙動を調査した。結果を Fig. 5 に示す。パルプ濃度 20%, 浮選時間 10 分間に固定し、pH は H₂SO₄ または NaOH を用いて調整した。

pH3 のとき、精鉍中の Cu および Mo 品位は低く、Cu 0.18%、Mo 0.05% であった。Cu, Mo 品位は、pH を 5.0~11.0 に上昇させることで向上し、最大で約 1% まで上昇した。一方、各金属の回収率低く、ほとんどの結果で 10% 以下であった。酸性 pH の条件では回収率の上昇が確認された。酸性条件ではザンセートは (1) 式の反応によって分解すると考えられる。



(R=Alkyl group, X = Xantathe group)

ザンセートの分解により生成したアルコ

ールおよび二硫化炭素が、回収率の向上に寄与したことが考えられる。一方、アルカリ条件下では回収率の減少が確認されたが、これは脈石鉱物によるスライムコーティングが、捕収剤と鉱物表面の接触を阻害し、回収率が減少したと考えられる。

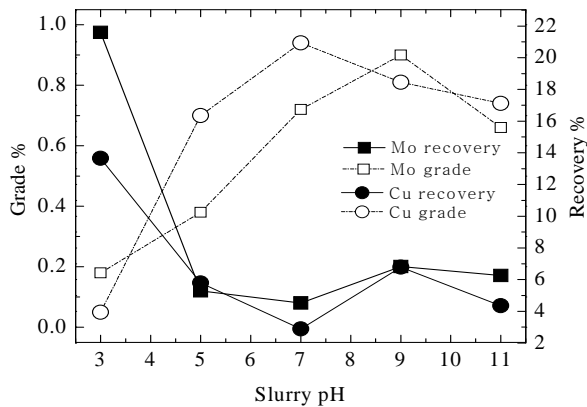


Fig. 5 Flotation behaviour of Cu and Mo in flotation tailings sample as a function of pH

(3) 起泡剤混合捕収剤を用いた浮選

ケロシン、ドデシル硫酸ナトリウム (Sodium Dodecyl Sulfate: SDS) とポリエチレンアルキルエチルを混合した起泡剤混合捕収剤を用い、Cu と Mo の浮選を行なった結果を Table 5 に示す。浮選時間は 10～30 分、スラリー pH は 11、パルプ濃度は 20% に保持し、起泡剤混合捕収剤添加量は 10mg/L に固定した。起泡剤混合捕収剤 (ケロシン+ SDS+ ポリエチレンアルキルエチル) を使用した場合、他の浮選結果に比べ Cu と Mo の両方の品位が増加した。特に浮選時間の増加に伴う品位の上昇が顕著に確認された。浮選時間 30 分までの回収率は Mo が 57～67%、Cu が 32～43% であり、Cu 品位は 1% 以上となった。各試薬の浮選に及ぼす影響を確認するため、ケロシン、SDS、ポリエチレンアルキルエチルの混合剤を用いた浮選試験を行ったほか、ケロシン+ SDS 混合剤を用いた浮選試験を行った。結果は同表 (Table 5) に示す。各金属の品位および回収率を総合的に比較すると、起泡剤混合捕収剤が最も良い成績となった。

(4) 本研究は、Cu/Mo の浮選尾鉱に含まれる Cu および Mo の品位向上と回収を目的に、浮選法を用いた再資源化の可能性を調査し

た。PAX と MIBC で通常の浮選を行うと、Cu と Mo の両方の回収に目立った影響は認められないことが確認された。捕収剤/起泡剤の混合物のほか、FeS₂ とシリカの抑制剤 (タンニン) を使用することで Cu と Mo 両方の回収率と品位向上が認められた。特に、起泡剤混合捕収剤としてケロシン、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) およびポリエチレンアルキルエチルの混合物を用いることで、精鉱中の Cu の品位は 1% 以上に向上し、Mo についても 2% に近い品位に達した。また両者の回収率は 20～40% であった。

以上の結果から、本研究により、Cu/Mo 浮選尾鉱の再資源化につながる知見が得られたとともに、捕収剤および起泡剤の添加量を

Reagent	Concentrate				Flotation time (min)
	Grade (%)		Recovery (%)		
	Cu	Mo	Cu	Mo	
SDS + Polyethylene alkyl + kerosene	0.55	1.27	17.67	66.53	10
Polyethylene alkyl + kerosene	0.72	0.78	32.5	57.38	20
	1.11	1.28	32.29	60.82	30
	1.19	1.45	42.25	66.34	25
Kerosene	0.38	2.7	2.95	34.11	10
SDS	1.21	0.5	18.8	12.71	
Polyethylene alkyl ethyl	0.95	3.49	4.31	25.69	
SDS + Kerosene	1.02	0.87	45.02	62.85	

はじめとする浮選の最適条件が提案された。

Table 5 Flotation behaviour of Cu and Mo with collector/frother mixture prepared from sodium dodecyl sulphate, polyethylene alkyl ethyl and kerosene.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) Rabatho, J.P., Tongamp. W., Takasaki. Y., Shibayama. A., "Recovery of Pt and Pd from PGM Mine Tailings by Magnetic Separation" *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*, Vol. 17, No.

2, pp. 168-172 (2010)

(2) Rabatho. J.P., Tongamp. W., Kato. J., Haga. K., Takasaki. Y., Shibayama. A.,
“Effect of flotation reagents for upgrading and recovery of Cu and Mo from mine tailing by flotation”
The Resource Processing Society of Japan, Vol. 58, No. 1, pp. 14-21 (2011)

(3) Rabatho. J.P., Tongamp. W., Shibayama. A., Takasaki. Y., Nitta. S., Imai. T.,
“Investigation of a Flotation Process with De-Sliming and Attrition to Upgrade and Recover Cu and Mo from a Cu-Mo Flotation Tailing”
Materials Transactions, Vol. 52, No. 4, pp. 746-752 (2011)

[学会発表] (計2件)

(1) Rabatho. J. P., Tongamp. W., Shibayama. A., Kato. J., Takasaki. Y.,
“Retreating Cu-Mo rougher tailing by flotation for concentration of copper and molybdenum” , P-406, Brisbane, QLD, Australia, *Proceedings, XXV International Mineral Processing Congress (IMPC 2010)*, pp 2271- 2277 (2010)

(2) Rabatho. J. P., Tongamp. W., Shibayama. A., Kato. J., Takasaki. Y.,
“Application of flotation to concentrate copper and molybdenum lost in flotation tailings from Cu-Mo flotation” , Ostrava, Czech Republic, *14th Conference on Environment and Mineral Processing & Exhibition*, pp. 121-127 (2010)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者：柴山 敦
(しばやま あつし)

研究者番号：30323132

(2) 研究分担者 高崎 康志
(たかさき やすし)

研究者番号：50282158