

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360398

研究課題名(和文) マグネタイトを用いた貴金属の選択的・高効率抽出法の開発

研究課題名(英文) Selective recovery of precious metals from solution using magnetite

研究代表者

廣吉 直樹 (Hiroyoshi, Naoki)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50250486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円、(間接経費) 4,290,000円

研究成果の概要(和文)：マグネタイトを用いて金・白金などの貴金属を一般金属イオンが共存する浸出液から選択的に抽出・回収する方法を開発した。酸化還元電位が高い貴金属はマグネタイトから電子を受け取って還元・析出するが、酸化還元電位の低い銅などの一般金属はマグネタイト上に析出しない。表面に貴金属が析出したマグネタイトは、鉱石やスクラップなどの浸出残滓の懸濁液から磁力選別で分離・回収できる。銅製錬スラグの粉碎物から磁力選別で回収した磁着物(スラグマグネタイト)も貴金属の回収に利用できることを確かめた。

研究成果の概要(英文)：A new method to recover precious metals like gold and platinum group metals selectively from the solutions containing common metal ions. Reduction potential of the precious metal ions are high and they are reduced and precipitated on magnetite surface, but reduction potential of common metals like copper and zinc are lower than that of magnetite and they are not reduced on magnetite surface. Magnetic separation can be used to recover precious metal loaded magnetite from the suspension of precious metal ores and scraps. It was confirmed that slag magnetite (a magnetic portion of crushed copper converter slag) can be used to recover precious metals.

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：地球・資源システム工学

キーワード：貴金属 金 白金 パラジウム ロジウム 磁力選別 還元析出 回収

### 1. 研究開始当初の背景

金や白金などの貴金属は太古より貨幣・宝飾品などに重用されてきたが、近年ではその優れた物理化学的性質から触媒、電子材料、医薬品などに関わるハイテク産業においても不可欠の素材となり、需要は増加の一途をたどっている。しかし、貴金属資源には限りがあり、鉱石やスクラップからの貴金属の抽出・回収にあたっては、ロスを最小化し、従来よりも高い効率で対象物から貴金属を取り出す技術が要求されるようになってきている。

鉱石やスクラップからの貴金属の抽出には湿式法が広く用いられてきた。湿式法では、通常、(1) 固体中の金属分をイオンとして溶液中に溶出する浸出工程、(2) 固体残渣と浸出液を分離する固/液分離工程、(3) 浸出液中の金属分を回収する浄液・採取工程を経て金属を採取する。プロセス全体の効率を高めるためには、各工程の貴金属のロスを最小化する必要がある。浸出工程(第1工程)の効率を高くするためには、投入する鉱石やスクラップを微粉碎して貴金属を固体中に残り残すことなく浸出液に完全に抽出すればよい。しかし、この場合、固体残渣が微粉化するのので、固液分離工程(第2工程)で固体残渣に付着して系外に排出される水分が多くなり、これに伴って損なわれる貴金属の量が増えてしまう。第3工程(浄液・採取)にも課題がある。浸出液中には鉄や銅、亜鉛などの一般金属類が高い濃度で存在することがしばしばあるので、低濃度の貴金属を共存する一般金属類から選択的に分離・濃縮する技術が第3工程には要求される。この問題はスクラップなどを対象とした貴金属リサイクルにおいて特に重要である。以上のように、従来の貴金属の湿式抽出プロセスには2つの課題(不完全な固液分離に伴う貴金属のロス、共存する一般金属類からの貴金属の選択的分離・濃縮技術の開発)が存在する。

鉱物学の分野では、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )が水溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{Cr}^{6+}$  を  $\text{Cu}^+$  や  $\text{Cr}^{3+}$  に還元する特性を持つことが報告されている。この還元力はマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の構造中に存在する3つのFeイオンのうちの1つが還元力のある  $\text{Fe}^{2+}$  であることに起因するものである。マグネタイトと各種金属の酸化還元反応を化学平衡論の観点から検討したところ、後述のように、金や白金などの貴金属イオン(あるいは錯体)はマグネタイトの表面に金属体として還元析出するが、銅や亜鉛、鉛、鉄などの一般金属は還元されないものと推定された。また、衆知のように、マグネタイトは強い磁性を示す鉱物でもあり、浸出残渣との固/固分離のために高い選別精度を持つ磁力選別が適用できる。

これらのことから、本研究では、マグネタイトをキャリアとして用いた新しい貴金属の抽出技術(キャリア・イン・パルプ法(CIP法))を考案した。この方法では、貴金属の

キャリアとなるマグネタイト粒子を浸出工程の懸濁液に投入して、その表面に貴金属を濃縮した後、浸出残渣から磁力選別により分離・回収する。この方法では、固液分離に先立って貴金属をマグネタイト上に濃縮し分離回収するので、従来法で問題となった不完全な固液分離に伴う金属回収ロスの問題が生じない。また、浸出液からの貴金属回収のための吸着材(キャリア)としてマグネタイトを用いるので貴金属に対する高い選択性が期待でき、種々の共存金属イオンが貴金属と存在するリサイクルプロセスなどにも応用できるものと期待できる。以上のように、本研究の構想は、マグネタイトの強い磁性と貴金属に対する選択的な還元力に着目し、高い選択性と抽出率を兼ね備えた貴金属の抽出技術を開発しようとするものである。

### 2. 研究の目的

本研究の最終目標は、マグネタイトをキャリア(吸着材)に用いて、金や白金族元素などの貴金属を選択的かつ高効率に抽出・回収する湿式技術(キャリア・イン・パルプ法)を開発することである。本研究では、このための基礎を確立することを目的として、(1) 吸着実験、電気化学測定および固体表面分析などによりマグネタイトに対する貴金属類の吸着特性と吸着メカニズムを検討した。また、(2) 銅製錬の転炉スラグ粉碎物から回収される磁着物(スラグマグネタイト)を通常のマグネタイトの代替品として有効使用することを考案し、その可能性を検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) マグネタイト試料および試薬

マグネタイト試料として、合成試薬粉末(合成マグネタイト、和光純薬工業(株))、天然塊状鉱石の粉碎物(天然マグネタイト、米国ユタ州 Iron county 産)および銅製錬所の転炉スラグの粉碎産物から磁力選別で回収された磁着物(スラグマグネタイト、住友金属鉱山(株)提供)を用いた。表1に、各マグネタイト試料の蛍光 X 線(XRF)分析と  $\text{N}_2$ -BET 法による比表面積測定の結果を示す。SEM-EDX および光学顕微鏡による観察の結果、スラグマグネタイトには、構成鉱物としてマグネタイトの他にガラス相、ファイアライト  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 、金属銅 Cu、輝銅鉱  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、班銅鉱  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  が含まれていることが確認された。

貴金属溶液として、所定濃度の NaCl と  $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{PtCl}_2$ 、 $\text{PdCl}_2$  あるいは  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  を含む溶液を用いた。溶液の pH は HCl と NaOH で調整した。

表 1 マグネタイト試料の XRF 分析結果 (酸化物の重量%表示) と比表面積

	スラグマグネタイト (銅転炉)	合成マグネタイト (和光純薬)	天然マグネタイト (Iron County, Utah)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	71.0	98.3	82.2
SiO <sub>2</sub>	15.8	ND	5.4
CuO	5.7	ND	ND
MgO	2.6	ND	0.7
ZnO	1.7	ND	ND
SO <sub>3</sub>	1.5	ND	ND
CaO	0.9	ND	4.8
PbO	0.7	ND	ND
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ND	ND	0.9
MnO <sub>2</sub>	ND	1.7	ND
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND	ND	5.9
比表面積	2.17m <sup>2</sup> /g	116m <sup>2</sup> /g	4.33m <sup>2</sup> /g

(ND, 検出限界以下)

### (2) 回収実験と表面分析

貴金属溶液 10 ml とマグネタイト 0.1 g を 50 ml 三角フラスコに加え, 恒温振盪器 (振幅 40 mm, 振盪数 120 rpm, 温度 298 K) で一定時間振盪した後, 溶液とマグネタイトを遠心分離と濾過により分離した. その後, ICP-AES を用いて溶液中に残存する貴金属の濃度を測定し, 初期濃度と最終濃度の差からマグネタイトへの白金族の回収率を求めた. 遠心分離により回収されたマグネタイトは水洗した後に乾燥し, SEM-EDX による表面観察に供した.

### (3) 電気化学測定

マグネタイト表面に回収された Au の酸化還元状態を明らかにするため, 以下の電気化学測定を行った.

天然マグネタイト (米国ユタ州 Iron county 産) の塊状試料を約 1cm 角の立方体に切りだして, 一面に導電性銀ペーストを用いて銅線を接続し, 対面が溶液に露出するように樹脂に埋め込んだ電極を作製した. このマグネタイト電極の電極面を 0.3 μm アルミナ粉を用いて湿式研磨した後に十分水洗し, 0.3 mM の AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> を含んだ 0.1 M NaCl 溶液に浸漬して Au を電極面に吸着させ, 24h 後に電極を溶液から取り出して十分に水洗した. この Au を担持したマグネタイト電極を作用極, 飽和 Ag/AgCl 電極を参照極, 白金電極を対極とし, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> を含まない 0.1 M NaCl 溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行った. 初回の電位操引は静止電位からアノード方向に向けて行った. 操引速度は 20mV/s, 操引範囲は 0.0-1.5 V vs. Ag-AgCl である.

## 4. 研究成果

### (1) マグネタイトへの貴金属回収

マグネタイト Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は次の半電池反応に従ってマグヘマイト -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変換され, 電子を放出する.

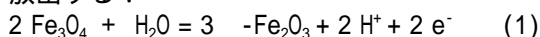


図 1 に, この半電池反応および各種金属イオン/金属の半電池反応の標準酸化還元電位を示す. 同図からわかるように, Au や Pt に関する半電池反応の酸化還元電位は

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化還元対のそれよりも高いので, これらの貴金属イオンは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の表面に還元析出する可能性がある. 他方, Cu をはじめとする卑金属の酸化還元電位は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化還元対のそれよりも低いので, これらの金属イオンは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上では還元されない. したがって, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> をキャリアにすれば他の金属イオンが共存する溶液中から貴金属のみを選択的に還元析出させて回収できる可能性がある.

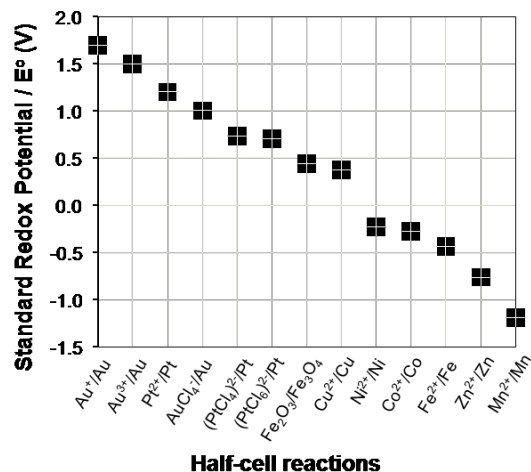


図 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および各種金属イオン/金属酸化還元対の標準酸化還元電位

このことを確かめるため, 合成マグネタイトと天然マグネタイト粉末に対する各種金属の回収量を調べた. 回収実験は, 5 mM の各種金属イオンを含んだ 0.1 M NaCl 溶液 (pH 4~5) を用いて行った. 図 2 に, 24 h 後の各金属のマグネタイトへの吸着量を示す. 天然マグネタイトには Au のみが選択的に回収されたが, 合成マグネタイトには Au の他に Cu, Pt, Ni, Co, Pd などとも回収された. 合成マグネタイトは, 天然マグネタイトの約 27 倍もの比表面積を有するので, 還元析出のほか単なる物理吸着が生じ, 種々のイオンが吸着したものと推定される.

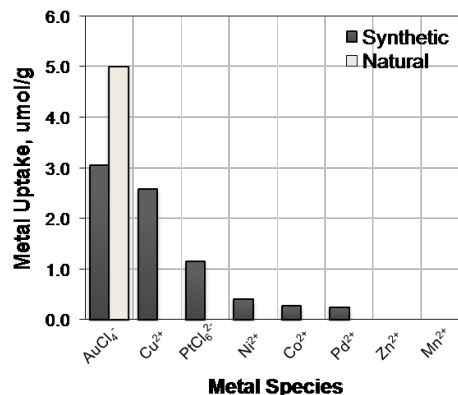


図 2 天然および合成マグネタイトへの各種金属の回収量

天然および合成マグネタイトへの Au 回収量に及ぼす各種パラメータの影響を調べた (図 3). マグネタイトへの Au の回収の速度は鉱物表面へのイオンの物理的吸着に比べて遅く, 定常状態に達するのに 24 ~ 72 h を要した. Au 回収量は溶液中に残存する Au 濃度の増加に伴って増加し, 実験を実施した Au 濃度の範囲では Au 回収量は飽和しなかった. 1M の NaCl が存在する場合, Au 吸着量はわずかに減少したが, NaCl 濃度 0 - 0.1M の範囲では, Au 回収量に顕著な影響は見られなかった. マグネタイトへの Au 吸着には pH が特異な影響を及ぼし, Au 吸着量は中性付近 (pH6~7 付近) で最大となり, 酸性, アルカリ性いずれの領域においても低下した. 酸性領域の Au 回収量の減少は, マグネタイトから酸に溶出してきた  $Fe^{3+}$  がマグネタイト表面で還元され, これが Au 還元析出反応と競合することによることがマグネタイト電極を用いた電気化学測定で確認された. アルカリ性領域の Au 回収量の低下は, マグネタイトのゼータ電位が pH4~5 以上の領域ではアルカリ性になるに従ってより強く負になることから, 陰イオンとして存在する  $AuCl_4^-$  が帯電したマグネタイト表面に接近するのが難しくなるためであると推察された.

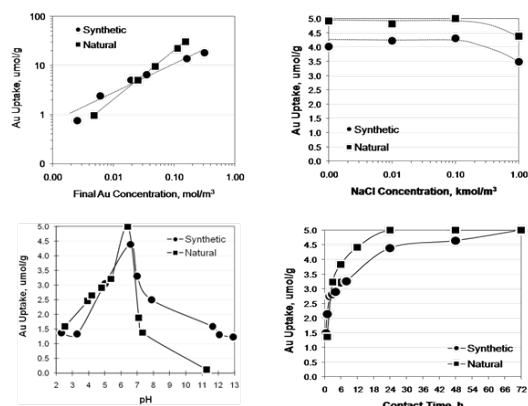


図 3 天然および合成マグネタイトへの Au 吸着に及ぼす各種パラメータの影響 (標準条件: 初期 Au 濃度 0.05 mol/m<sup>3</sup>; pH6-7; NaCl 濃度 0.1 kmol/m<sup>3</sup>; 吸着時間 24h)

$AuCl_4^-$  濃度 5 mM, NaCl 濃度 0.1 M, 反応時間 24 h, pH 6-7 の条件で実施した回収実験の後に天然マグネタイトを回収・乾燥し, SEM - EDX で観察した (図 4). EDX による元素マッピングの結果, Au はマグネタイト表面に散在していることが確認できた. Au の存在状態をさらに詳しく調べるため, 種々の倍率で SEM 観察したところ, マグネタイト粒子の表面に 0.5  $\mu$ m 程度の厚さの Au の皮膜 (図 3 右の黒色のマグネタイト粒子を覆う白色の被覆) が生成していることが確認された. この結果は, マグネタイトへの Au 吸着が単なるイオンの物理吸着ではなく, 還元析出によることを強く示唆している.

このことを確認するため, 天然マグネタイ

ト結晶の電極を  $AuCl_4^-$  を含んだ NaCl 溶液に一昼夜浸漬して Au を電極面に吸着させた後に十分に水洗して,  $AuCl_4^-$  を含まない NaCl 溶液中に移してからサイクリックボルタムメトリーを行った. その結果, 初回のアノード方向への操引時のみ,  $Au^0$  から  $AuCl_4^-$  への酸化に伴うアノード電流のピークが 1 V vs. SCE 付近に観測され, マグネタイト上に Au が還元析出していたことが確認できた.

0.05~1 mM の白金族元素 (Pt, Pd および Rh) を含む 0.001~1M NaCl 溶液 (pH2~13) を用い, マグネタイトへの回収に及ぼす各種パラメータの影響を調べた (25). 貴金属の回収量は 24h 以上の時間が経過した後にほぼ定常状態に達し, 溶液中の貴金属濃度の増大に伴い増大した. Pd の吸着量は NaCl 濃度の増加に伴って減少したが, 他の貴金属の吸着には NaCl 濃度の影響はほとんど見られなかった. 吸着量の pH 依存性も金属によって異なり, Pd や Rh の吸着量は pH の増加に伴って単調増加したが, Pt の吸着量は Au の場合と同様に pH6-7 付近で吸着量が最大となり, これよりも酸性やアルカリ性になると減少した.

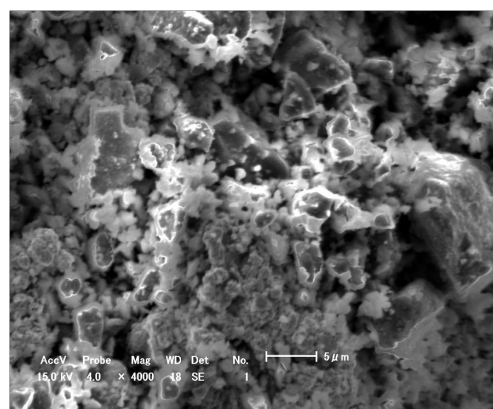


図 4 Au を吸着させた天然マグネタイトの SEM 像 (黒色粒子: マグネタイト, 白色被膜: Au)

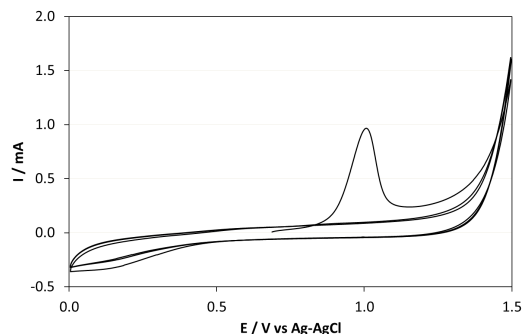


図 5 表面に Au を回収したマグネタイト電極の 0.1M NaCl 溶液中でのサイクリックボルタムグラム (走査速度 20mV/s)

## (2) スラグマグネタイトの利用

マグネタイトを含んだ廃棄物由来物質を貴金属回収のためのキャリアとして利用することを検討した。具体的には、銅製錬スラグから磁力選別で回収した磁着物(スラグマグネタイト)を用いて、塩化物溶液からの各種貴金属の回収能力を調べた。

NaCl溶液中でのスラグマグネタイトへのAu回収に及ぼす各種パラメータの影響を調べた(図6)。スラグマグネタイトへのAuの回収は15分で定常状態に達しており、天然マグネタイトや合成マグネタイトの場合(24hあるいは72h)と比べて著しく速かった。また、スラグマグネタイトへのAu回収量は、合成マグネタイトや天然マグネタイトと比べてより広いpH範囲で高い値を示し、pH1~7の酸性領域では溶液中のAuのほぼ全量が24hで回収された。

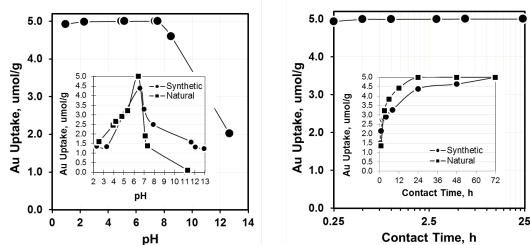


図6 塩化物溶液からスラグマグネタイトへのAu回収に及ぼす時間とpHの影響(標準条件:初期Au濃度0.05 mol/m<sup>3</sup>, pH6~7, NaCl濃度0.1 kmol/m<sup>3</sup>,吸着時間24h;なお、各パネルの内部の図面は天然マグネタイト,合成マグネタイトを用いた場合の結果である)

塩化物溶液からのPt, Pd, Rhの回収に関するスラグマグネタイトと合成マグネタイトの性能を比較した。実験結果の一例として、図7に各白金族限度を0.05 mMの濃度で含む0.1 M NaCl溶液から各マグネタイトへの白金族回収率の経時変化を示す。Pt, Pd, Rhのいずれの場合でも、スラグマグネタイトを用いた場合の方が試薬マグネタイトを用いた場合よりも、短時間で高い回収率が達成された。

スラグマグネタイトと合成マグネタイトを用いてPt, Pd, RhとCu, Ni, Znの混合溶液からの白金族の選択回収を試みた(図8)。各金属の濃度は0.05 mM, NaCl濃度は0.01 Mとし、溶液の初期pHは3.3, 反応時間は24 hとした。試薬マグネタイトを用いた場合、Rhに比べてPd, Ptの回収率が低かったが、スラグマグネタイトを用いた場合にはPt, Pd, Rhのいずれも高い回収率(90%以上)で回収された。またスラグマグネタイトにはCu, Ni, Znはほとんど回収されなかった。以上のように、スラグマグネタイトは貴金属の選択的な回収に優れた性能を発揮する。

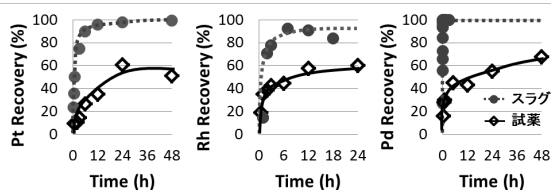


図7 白金族回収率に及ぼす反応時間の影響

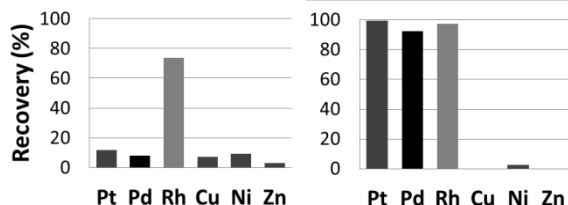
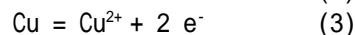
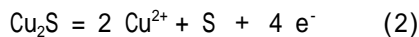


図8 合成マグネタイト(左)及びスラグマグネタイト(右)への各金属の回収率

貴金属を吸着させたスラグネタイトの表面をSEM-EDXにより分析したところ、貴金属の回収箇所はスラグマグネタイト中に含まれる銅成分の存在部位に偏在していた。スラグマグネタイト中のCuやCu<sub>2</sub>Sは、次の半電池反応により溶液中の金属に電子を供与できる。



式(2)、(3)の反応の標準酸化還元電位は、標準水素電極基準でそれぞれ+0.561 V, +0.337 Vであり、塩化物溶液中の貴金属の還元電位よりも低い。したがって、溶液中の貴金属イオンは、スラグマグネタイト中のCuやCu<sub>2</sub>Sと接触した際に電子を受け取り、元素態の金属としてCu<sub>2</sub>SやCuの部位に還元析出されたのではないかと推察される。他方、Cu<sup>2+</sup>/Cu, Ni<sup>2+</sup>/Ni, Zn<sup>2+</sup>/Znなどの酸化還元対の標準酸化還元電位は式(2)や式(3)の反応の標準酸化還元電位よりも低いので、上述の一般金属はCu<sub>2</sub>SやCuの上では還元されない。このように、スラグマグネタイトでは、マグネタイトの他に、Cu<sub>2</sub>SやCuなどの銅成分も貴金属の選択析出に関わっているものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計8件)

(1) N. Hiroyoshi, R. Sato, P. Homchuen, M. Ito, Recovery of the Platinum Group Metals from the Chloride Solution by Synthesized Magnetite and Slag Magnetite, Proc. of 3rd Joint seminar on Geo-environmental engineering & recycling, p.19,

Aug.28-30,2013,釜山、韓国  
(2)N.Hiroyoshi, R.Sato, P.Homchuen, H. Kijitani, M. Ito, A STUDY ON THE UTILIZATION OF SLAG MAGNETITE FOR THE RECOVERY OF PLATINUM GROUP METALS FROM CHLORIDE SOLUTION, Proceedings of 12th Int. Symp. East Asian Recycling Technology, 374-377,Nov.3-5,2013,Zhangjiajie(Hunan),China  
(3) 広吉 直樹, 佐藤 遼, PEET HOMCHUEN, 伊藤 真由美: "マグネタイト及びスラグマグネタイトを使った塩化物溶液からの白金族回収", 資源・素材学会秋季大会, Sep.3-5,2013,札幌,日本  
(4) 広吉 直樹, 佐藤 遼, PEET HOMCHUEN, 雉子谷 東, 伊藤 真由美: "スラグマグネタイトによる塩化物溶液からの白金族の回収", 資源・素材学会春季大会, Mar 28-30, 2013, 津田沼 (千葉), 日本  
(5)P. Homchuen, M. Ito and N. Hiroyoshi: "A Study on the Utilization of Magnetite for The Recovery of Platinum Group Metals from Chloride Solution", The 4th Regional Conference on Geological Engineering "Research-based Education in Geological and Geo-resources Engineering for Sustainable Development in ASEAN Region", in CD-ROM, Mar 12-13, 2012, Vioentiane, Vietnam  
(6)N. Hiroyoshi, H. Kijitani, R.D. Alorro, M. Ito and M. Tsunekawa: "Gold Recovery from Chloride Solution Using Copper Converter Slag", Proceedings of 11th Int. Symp. East Asian Recycling Technology, 442-445, Nov 1-5,2011,Kaohsinung,Taiwan  
(7)広吉 直樹, 雉子谷 東, Richard Diaz ALORRO, 伊藤 真由美: "マグネタイトによる塩化物溶液からの金回収", 資源・素材学会秋季大会, Sep 26-29,2011,Sakai (Osaka), Japan  
(8)P. Homchuen, N. Hiroyoshi, R.D. Alorro, H. Kijitani and M. Ito: "A Study on the Utilization of Magnetite for the Recovery of Platinum from Chloride Solution", Proceedings of 11th Int. Symp. East Asian Recycling Technology, 247-250, Nov 1-5, 2011, Kaohsinung, Taiwan

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:

権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者  
廣吉 直樹 (HIROYOSHI NAOKI)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 50250486

(2)研究分担者  
伊藤 真由美 (ITO MAYUMI)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 10339690

福嶋 正巳 (FUKUSHIMA MASAMI)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 40344113

(3)連携研究者  
なし( )

研究者番号: