

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560690

研究課題名(和文) 銅溶錬プロセスにおける貴金属のスラグ損失に関する基礎研究

研究課題名(英文) Inhibition of PGM Slag Loss in Copper smelting process

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

研究成果の概要(和文)：1300℃において0.1atmの亜硫酸ガス分圧における鉄シリケートスラグとCu₂S-FeS系マット間の貴金属の分配係数を測定した。Pt, Pd, Rh, Ruのスラグとマット間の分配係数は0.0001～0.01の値を示し、貴金属はマットに濃縮される。また、鉄シリケートスラグへの白金溶解度を1300℃において調べた。鉄シリケートスラグへの白金溶解度は、スラグ中の銅濃度の減少に伴い減少した。貴金属のスラグロス低減するためには、銅のロス減少させることが重要である。

研究成果の概要(英文)：An experimental study was carried out to determine the distribution of precious metals (gold, platinum, palladium, rhodium, and ruthenium) between copper matte and FeO_x-SiO₂ slag phases and the solubility of platinum in FeO_x-SiO₂ slag. The distribution ratios of precious metals were measured at 1300°C and a fixed partial pressure of SO₂ of 0.1 atm for the matte grades between 40 and 70 mass% of copper. It was found that the distribution ratios are around 10⁻² for ruthenium, 10⁻³ for gold and platinum and palladium and 10⁻⁴ for rhodium. In addition, platinum solubility in the FeO_x-SiO₂ slag equilibrated with the Cu-Pt binary alloy has been investigated at 1300°C. The platinum solubility in the slag decreases with decreasing copper content in the slag. The reduction of the copper loss leads inhibition of the PGM loss in the slag.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：金属生産工学

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、貴金属、分配係数、スラグ、溶銅

1. 研究開始当初の背景

近年の白金族金属(PGM)をはじめとする貴金属の価格高騰には目を見張るものがある。貴金属資源の局在化とその需要の増加により需給の逼迫は深刻化しており、非鉄金属製錬における貴金属の製錬とリサイクルは

さらに重要になる。貴金属の回収を目的として貴金属を含有するスクラップが銅溶錬で処理されている。その処理量の増加に伴い、スラグへの貴金属の損失が大きな課題となりつつある。スラグへの損失が熱力学的な化学平衡に起因するものか、懸垂等の物理的な

要因に寄るものかを検討するうえで、マット、スラグ、溶銅などの溶錬諸相における貴金属の分配挙動と貴金属のスラグへの溶解度に対する知見が重要である。しかしながら、銀や金などの一部の貴金属に関しては、板垣ら、永森ら、武田らによる先駆的な報告が散見できるものの、金と銀を除く貴金属の分配に関する報告例は見あたらない。

2. 研究の目的

本研究では銅溶錬における貴金属のスラグ損失を抑制する方策を明らかにすることを目的として、(1) 貴金属のスラグ-銅マットの分配比を測定する。(2) スラグへの貴金属溶解度に及ぼす酸化銅の影響について調べる。(3) 得られた実験結果に基づき、スラグ損失を抑制することなどを企図している。

3. 研究の方法

銅マット溶錬における PGM のスラグロスの原因を解明することを目的として、0.1atm の亜硫酸ガス分圧における鉄シリケートスラグと $\text{Cu}_2\text{S}\text{-FeS}$ 系マット間の貴金属 (Pt, Pd, Rh, Ru) の分配係数の測定を行った。次いで、空気雰囲気下、 1300°C における $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系スラグ中への白金とロジウムの溶解度を測定した。最後に酸素分圧、 $\log P_{\text{O}_2} = -9 \sim -6$ 程度における鉄シリケートスラグへの白金の溶解度を測定した。

4. 研究成果

(1) スラグ-マット間の PGM の分配挙動
鉄シリケートスラグと $\text{Cu}_2\text{S}\text{-FeS}$ 系マット間の PGM 貴金属の分配係数を調べる目的で、マグネシアルツボで 35mass% $\text{SiO}_2\text{-65mass}\%$ FeO_x 系スラグと $\text{Cu}_2\text{S}\text{-FeS}$ 系マット間の白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの分配平衡実験を行った。 1300°C における平衡 SO_2 , O_2 , S_2 ガス分圧は、 $\text{CO}\text{-CO}_2\text{-SO}_2$ 系の混合ガスを用いて、 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$, $1/2\text{S}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$ なる平衡反応で SO_2 , O_2 , S_2 ガス分圧を制御した。スラグへの MgO の溶解度は 8mass% 程度であり、分配に与える MgO の影響は小さいと考える。

(2) スラグ-マット間の PGM の分配係数
本稿では、スラグ-マット間における貴金属元素 X の分配係数を次式で定義する。

$$L_X^{s/m} = (\text{mass}\% \text{ X in slag}) / \{\text{mass}\% \text{ X in matte}\}$$

白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの分配係数とマット品位の関係を、図 2 および図 3 に示す。白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの分配係数は、実験値のバラ

ツキはあるもののいずれも 0.001~0.01 程度を示し、これらの PGM はスラグに比べ 100 倍から 1000 倍多くマットに濃縮すること分かる。また、これら PGM の分配係数にはマット品位に対する依存性が見られ、分配係数は 60%Cu 程度のマット品位までは銅品位の増加に伴い単調に増加し、マット品位が 65% Cu を超すと増大する傾向が認められる。したがって、PGM のスラグロスを抑制するためには、マット品位を 60~65% 程度で操業することが望ましいことが分かる。このマット品位は後述する銅のスラグロスの低減にも結びつく。

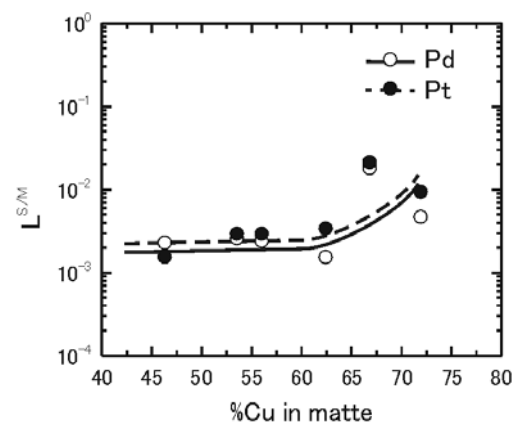


図 2 1300°C 、 $P_{\text{SO}_2} = 0.1$ におけるスラグとマット間における Pd と Pt の分配比

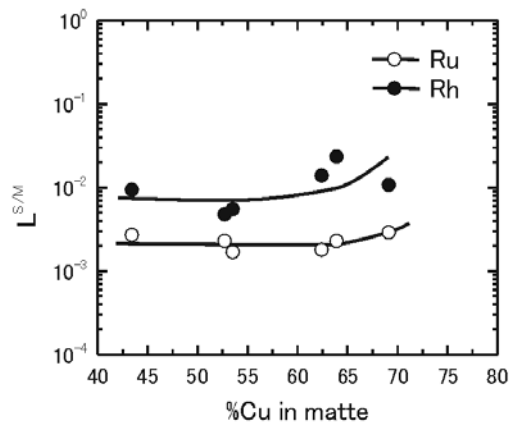


図 3 1300°C 、 $p_{\text{SO}_2} = 0.1$ におけるスラグとマット間における Rh と Ru の分配比

$P_{\text{SO}_2} = 0.1$ において $\text{Cu}_2\text{S}\text{-FeS}$ 系マットと平衡するスラグへの銅溶解量とマット品位との 1300°C における関係を図 4 に示した。バラツキは見られるものの $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ 系スラグへの銅溶解量は、60%Cu 程度のマット品位までは約 0.6% を示し、マット品位が 60%Cu を超すと増大する傾向が認められた。

FeO_x-SiO₂系スラグへの銅の溶解量は、PGMの分配比の傾向と良く似た挙動を示す。したがって、PGMのFeO_x-SiO₂系スラグへの溶解は銅のスラグ溶解量に影響しているものと予想される。

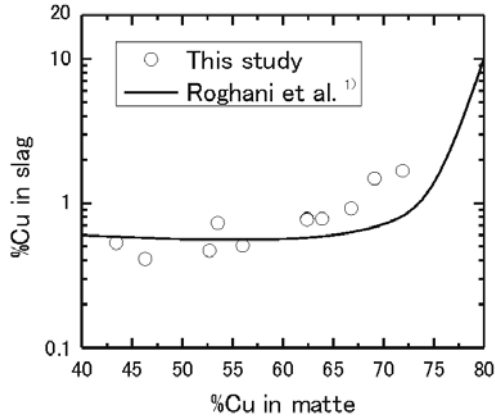


図4 Cu₂S-FeS系マットと平衡するスラグへの銅溶解度

(3) Fe₂O₃-SiO₂-CaO系スラグへのPGMの溶解度

①白金とロジウムの溶解度

1300°C、空気雰囲気におけるSiO₂-CaO-Fe₂O₃三元系スラグ中の白金とロジウムの溶解度と保持時間の関係を図5に示す。バラツキは見られるものの、図に示されるように24時間程度で試料中の白金とロジウムの濃度は飽和を示した。1300°C、空気雰囲気におけるFe₂O₃-SiO₂-CaO三元系スラグへの白金とロジウムの溶解度は、それぞれ24、20ppm程度を示す。

②白金とロジウムの溶解度に及ぼす銅の影響

1300°C、空気雰囲気下においてCu-O系融体への白金とロジウムの溶解度を測定した。その結果、白金とロジウムのCu-O系融体への溶解度はそれぞれ2500ppm、1100ppmの値を示し、Cu-O系スラグはSiO₂-CaO-Fe₂O₃三元系スラグに比べ50~100倍近く白金とロジウムを溶解することが分かった。スラグ中の銅濃度を変化させた場合の白金とロジウムの溶解度をそれぞれ図6に示す。スラグへの白金とロジウムの溶解度は、スラグ中の銅濃度の増加に伴い単調に増加する傾向を示し、スラグへの白金とロジウムの溶解度とスラグ中の銅濃度の間には密接な関係があることが分かる。このことから、銅のスラグロスと低減させることは、スラグへの白金とロジウムのスラグロスをも減少させることになると思われる。

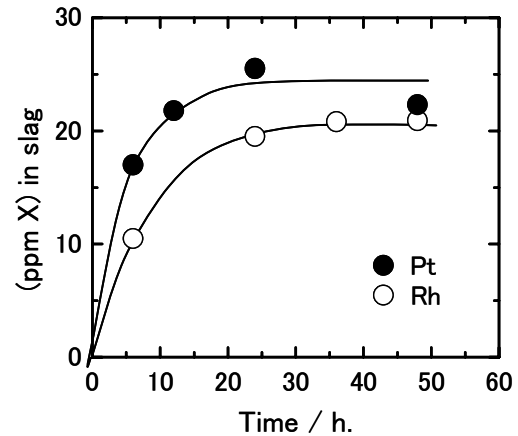


図5 1300°C、空気雰囲気下におけるSiO₂-CaO-Fe₂O₃系スラグ中への白金とロジウムの溶解度

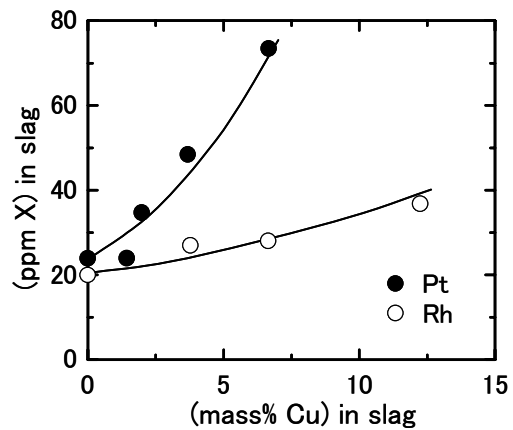


図6 1300°C、空気雰囲気下におけるSiO₂-CaO-Fe₂O₃系スラグへの白金とロジウムの溶解度に及ぼす銅の影響

(4) FeO_x-SiO₂系スラグへのPGMの溶解度
銅マット溶錬における酸素分圧下 log*P*_{O₂}=-9~-6程度における35mass%SiO₂-65mass%FeO_x系スラグへの白金の溶解度を1300°Cで測定した。

① FeO_x-SiO₂系スラグと白金の平衡

1300°CでFeO_x-SiO₂系スラグと純白金固体の平衡実験を行った。図7に酸素分圧とスラグ中の白金の溶解度の関係を示す。バラツキは見られるものの、図に示されるように白金の溶解度は酸素分圧の上昇に伴い、単調に大きくなる傾向がある。しかしながら、スラグへの溶解量は3~6ppm程度と小さな値を示す。

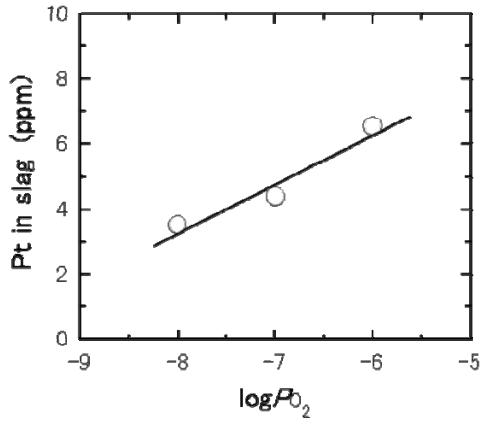


図7 FeO_x-SiO₂系スラグへの白金の溶解度

②FeO_x-SiO₂系スラグと熔融Cu-Pt合金の平衡

図8には熔融Cu-Pt合金と平衡するFeO_x-SiO₂系スラグ中の白金の溶解度と熔融Cu-Pt合金中の白金の活量の関係を示す。熔融Cu-Pt合金中の白金の活量はGaskellらによる報告値を用いた⁹⁾。合金中の白金の活量が大きくなるといずれの酸素分圧においてもスラグ中の白金溶解度が小さくなり、一般的な熱力学的な挙動に従わないことが興味深い。

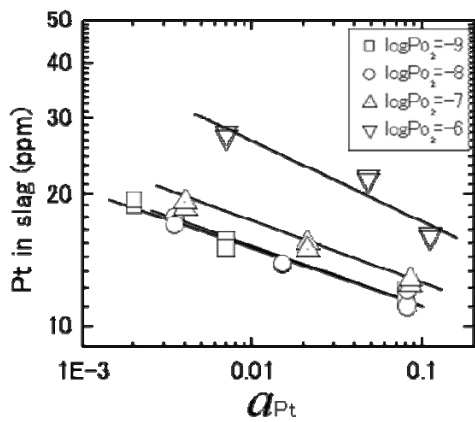


図8 FeO_x-SiO₂系スラグ中のPt溶解度とPt-Cu合金の白金の活量との関係

FeO_x-SiO₂系スラグ中の白金濃度と銅濃度の関係を図9に示す。それぞれの酸素分圧において、白金の溶解度はスラグ中の銅濃度に大きく依存し、スラグ中の銅濃度の増加に伴い白金の溶解度は増加する。スラグ中の白金溶解度に対する銅濃度の依存性は、酸素分圧の低い場合のほうが、依存性が大きいことが特徴的である。図10には、1300°C、logp_{O2}=-6において21mass%Pt-Cu合金と平衡させたスラグ相のSEM像と特定X線像を一括して掲げる。特定X線像よりスラグ中の銅と白金は共存していることが分かる。この

スラグ中の銅はスラグが熔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、今、冷却過程で析出したものと考え、スラグ中の白金はスラグ中に溶解している銅と共存していたことを予想させる。

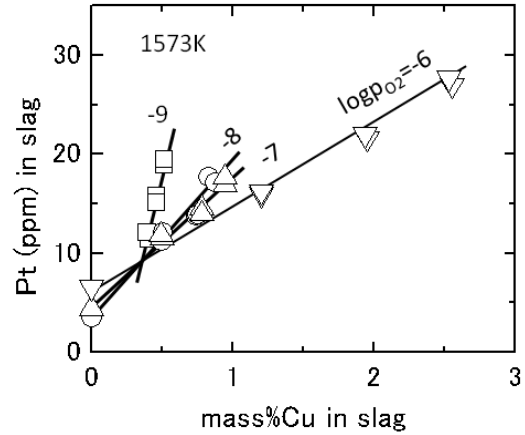


図9 FeO_x-SiO₂系スラグ中のPt溶解度とスラグ中の銅濃度の関係

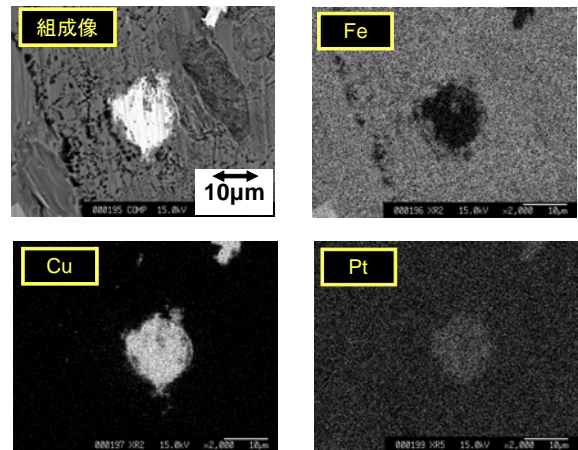


図10 1300°C、logp_{O2}=-6、21mass%Pt-Cu合金と平衡させたスラグ相のSEM像と特定X線像

FeO_x-SiO₂系とCu₂S-FeS系マット間のPGMの分配係数やFe₂O₃-SiO₂-CaO系スラグおよびFeO_x-SiO₂系スラグへのPGMの溶解度はスラグ中の銅濃度に依存している。このことからPGMのリサイクルや製錬過程においては、スラグへの銅ロスを抑えることが、PGMのスラグロスを低減することにつながるものと理解される。

例えば、銅のマット溶錬においてはFeO_x-SiO₂系スラグよりも、若干のCaOを含んだFeO_x-SiO₂-CaO系スラグは銅のスラグロスが少ないことが知られている。このスラグは

PGM のスラグロスも小さくなると予想される。

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 1 件)

- ① Katsunori Yamaguchi、Distribution of Precious Metals between Matte and Slag and Precious Metal Solubility in Slag、Copper 2010、査読有、Vol.2、2010、pp.1287-1296

[学会発表] (計 7 件)

- ① 佐々木武志、昆利子、山口勉功、1573K における CaO-FeOx 系スラグと溶銅間の白金、パラジウム、ロジウムの分配挙動、資源・素材東北支部平成 22 年度秋季大会、2010.11.15、東北大学 (宮城県)
- ② 佐々木武志、日野順三、橋本晃一、昆利子、山口勉功、1573K における FeOx-SiO₂ 系スラグと熔融 Cu-Ni 系合金間の白金族金属の分配挙動、資源・素材 2010 (福岡)、2010.9.14、九州大学 (福岡県)
- ③ 山口勉功、白金族金属の乾式製錬とリサイクルにおける熱力学、レアメタル研究会、2010.8.27、東京大学生産技術研究所 (東京都)
- ④ K. Yamaguchi、Distribution of Precious Metals between Matte and Slag and Precious Metal Solubility in Slag、Copper 2010、2010.6.13、Hamburg (ドイツ)
- ⑤ 照井祐貴、昆利子、山口勉功、Na₂O-SiO₂ 系スラグと溶銅間の Pt, Rh, Pd の分配挙動、資源・素材 2009 (札幌)、2009.9.8、北海道大学 (北海道)
- ⑥ 佐々木武士、昆利子、山口勉功、1300°C における FeOx-SiO₂ 系スラグと Cu-Ni 系合金間の貴金属の分配挙動、資源・素材 2009 (札幌)、2009.9.8、北海道大学 (北海道)
- ⑦ 山口勉功、銅製錬における貴金属の分配挙動と非鉄スラグへの貴金属溶解度、日本鉄鋼協会春季大会、2009.3.29、東京工業大学 (東京都)

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