

白金族金属の乾式リサイクルとスラグロスに関する熱力学的
研究

Thermodynamical Study on Pyrometallurgical Recycling
and Slag Loss of Platinum Group Metals

2023年2月

村田 敬
Takashi MURATA

白金族金属の乾式リサイクルとスラグロスに関する熱力学的研究

Thermodynamical Study on Pyrometallurgical Recycling
and Slag Loss of Platinum Group Metals

2023年2月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科
地球・環境資源理工学専攻 素材プロセス工学研究

村田 敬
Takashi MURATA

目次

第1章 緒言	1
1.1. はじめに	1
1.2. 白金族金属の供給・需要・価格	2
1.2.1. 供給	2
1.2.2. 需要	3
1.2.3. 価格	4
1.3. 天然鉱石を対象とした白金族の製錬・精錬	6
1.3.1. 南アフリカの製錬・精錬	7
1.3.2. ロシアの製錬・精錬	8
1.4. 二次原料を対象とした白金族金属の乾式リサイクルプロセス	9
1.4.1. 自動車触媒	9
1.4.2. 銅をコレクターとしたプロセス (ローズ法)	9
1.4.3. 鉄をコレクターとしたプロセス	11
1.4.4. 既存の銅製錬を利用したプロセス (山元還元法)	12
1.4.4. 既存の鉛製錬を利用したプロセス	13
1.4.5. 銅製錬と鉛製錬を組み合わせたプロセス	14
1.5. 最新の研究の動向	16
1.6. 白金族金属リサイクルの課題	17
1.7. 本研究の目的と構成	17
References	19
第2章 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系および $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系状態図の作成	25
2.1. はじめに	25
2.2. 実験方法	29
2.3. 実験結果と考察	33
2.3.1. $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系スラグ	33
2.3.2. $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系スラグ	46
2.4. まとめ	53
References	55

第 3 章	炭素飽和下における金属の二液分離を用いた回収能の比較	59
3.1.	はじめに	59
3.2.	実験方法	60
3.3.	実験結果と考察	63
3.4.	まとめ	76
	References	77
第 4 章	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグにおける Pd および Pt の溶解形態	79
4.1.	はじめに	79
4.2.	実験方法	85
4.3.	実験結果と考察	88
4.4.	まとめ	95
	References	96
第 5 章	Cu-Cu ₂ O 系および Pb-PbO 系に対する SiO ₂ または CaO 添加による白金族金属の分配への影響	98
5.1.	はじめに	98
5.2.	実験方法	102
5.3.	実験結果と考察	107
5.4.	まとめ	119
	References	120
第 6 章	各種コレクターのプロセス評価	121
6.1.	はじめに	121
6.2.	還元炉の評価・比較	122
6.3.	酸化炉の評価・比較	136
6.4.	まとめ	153
	References	155

第 7 章 スラグに物理的に懸垂した白金族金属粒子の回収に関するコレクターのはたらき	156
7.1. はじめに	156
7.2. 実験方法	157
7.3. 実験結果と考察	161
7.4. まとめ	178
References	180
第 8 章 結言	181
付録	186
研究業績	190
謝辞	193

第1章 緒言

1.1. はじめに

貴金属 8 元素のうち金 (Gold: Au), 銀 (Silver: Ag) を除く, ルテニウム (Ruthenium: Ru), ロジウム (Rhodium :Rh), パラジウム (Palladium: Pd), オスミウム (Osmium: Os), イリジウム (Iridium: Ir), 白金 (Platinum: Pt) の 6 元素は白金族金属 (Platinum Group Metals: PGMs) と総称される. 大陸地殻存在量はそれぞれルテニウムが 0.01 mass ppm, ロジウムが 0.005 mass ppm, パラジウムが 0.001 mass ppm, オスミウムが 0.005 mass ppm, イリジウムが 0.0001 mass ppm, 白金が 0.01 mass ppm であり, これらの 6 元素は化学的・物理的性質が類似しているため白金族金属としてまとめられる [1]. 詳細は本章 2 節以降で述べるが, 白金族金属の中でもロジウム, パラジウム, および白金の 3 元素は, 高い耐食性, 優れた耐食性, 特異な触媒特性を有することから, 主として自動車排気ガス浄化触媒 (以下, 「自動車触媒」と記す.), 石油精製触媒に用いられているほか, 電気機能材料, 熱電対, めっき材料, ガラス製造装置, 宝飾品等にも用いられている [2, 3]. 白金族金属の天然資源は, 可採年数が 100 年以上であり当面枯渇することはない. しかしながら, 鉱床がごく限られた国の特定地域に偏っており, ストライキや輸出制限といった資源の安定供給には不安要素を抱えている [4-11]. また, 鉱石中の白金族金属の濃度は数 mass ppm 程度である. このため, 白金族金属の製錬には多くの工程があり, 莫大なエネルギーを必要とする. さらに採掘された鉱石や脈石のほとんどは廃棄されるため, 資源供給国の鉱山や製錬所の周囲の自然環境に大きな負荷を及ぼしている.

白金族金属は前述の背景からリサイクルの需要が非常に高い. 白金族金属を含む貴金属のリサイクル事業は, 金属価格が高価かつ短期間で大きく変動することから, 価格の変動リスクが大きい事業である. そこで, 価格の変動リスクを小さくし, またリサイクル中に発生する金利を小さくするために, できる限り短いリードタイムで高効率な回収プロセスが求められており, 専用の設備とプロセスが用いられることが多い [5, 8, 12, 13].

1 章では, まず, 白金族金属の供給・需要・価格の観点から, 白金族金属資源を取り巻く現状に関してまとめる. 次に, 白金族金属の一次原料および二次原料を対象とした製錬・精錬についてまとめる. 最後に, 白金族金属リサイクルの課題と本研究の目的, 章構成に関してまとめる.

1.2. 白金族金属の供給・需要・価格

1.2.1. 供給

2019年の白金族金属の天然鉱石からの国別供給量とリサイクルによる供給量を Fig. 1.1 に示す [2]. ロジウムは 34.7 t, パラジウムは 327.5 t, 白金は 253.7 t が供給されている. 全体の供給量に対するリサイクルによる供給割合はいずれも 30%程度であり, これらの大半は廃自動車触媒から回収されるものである. また, ジンバブエで採掘された鉱石は現在, 南アフリカで製錬されていることから, ジンバブエの供給量を南アフリカの供給量とみなすと, 天然鉱石からの供給量に占める上位2か国 (南アフリカおよびロシア) の割合はロジウムで 96.2%, パラジウムで 84.2%, 白金で 91.6%に及ぶ. これより, 白金族金属は非常に偏在した金属資源であるといえる.

南アフリカの鉱床は主として南アフリカ北部の Bushveld 岩体であり, 白金族金属に加えて副産物として銅, ニッケル, コバルト等が生産される [12, 14, 15]. ロシアの鉱床は主としてロシア北部の Norilsk 地方であり, 銅, ニッケル製錬の副産物として白金族金属が生産され, 南アフリカの鉱床に比べてパラジウムの割合が大きいことが特徴である. 両国の製錬・精錬に関しては 1.3. で述べる. また, 鉱石中の白金族金属における各元素の割合はパラジウムと白金が大半を占め, 他の白金族金属元素は 2 割以下である. ルテニウム, ロジウム, オスミウム, イリジウムはパラジウムおよび白金の副産物として生産されるため, これらの生産量は連動する. このため天然鉱石からの製錬は白金族金属のどれか 1 つの元素の需要が変化したとき, 生産調整が難しく, 価格が需要の変化に敏感に反応し乱高下するといった課題がある [6].

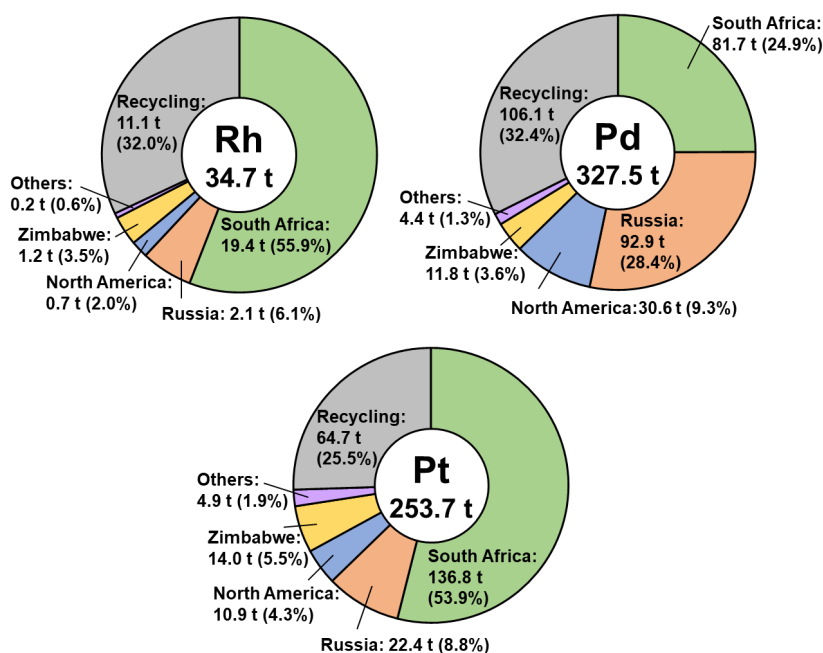


Fig. 1.1 Platinum group metals supply in 2019 [2]

1.2.2. 需要

2019年の世界の白金族金属の用途別需要を Table 1.1 に示す。需要のうち最も大きいものは自動車触媒であり、投資による需要を除くと、ロジウムは88.3%、パラジウムは84.0%、白金は39.0%が自動車触媒による需要である [2]。また、2004年の自動車触媒用の白金族金属の需要の3元素の質量を基準とした内訳は、ロジウムが9%、パラジウムが39%、白金が52%であったが、2021年の内訳は、ロジウムが8%、パラジウムが71%、白金が21%となり、白金の割合が減少しパラジウムの割合が増加した。これはほぼすべてのガソリン車にパラジウム/ロジウム系触媒が採用されたこと、および白金の使用量が多いディーゼル車の欧州での市場シェアが縮小したことが要因とされる。Chemical および Petroleum の分野の需要も大きい。2021年の化学メーカーによる白金族金属の購入量が史上最高水準を更新すると予測されている。大型の統合型石油コンビナートへの設備投資が続き、パラキシレン生産用の白金触媒や、酢酸生産用のロジウム触媒などの需要の増加が要因とされる。2022年現在、白金族金属、特にロジウムは1g当たり数万円と非常に高価であるため、これらに代わる高性能な触媒材料の研究が世界中で行われている。しかしながら、現時点では白金族金属に勝る触媒材料の実用化には至っておらず、世界的な排ガス規制の強化を受け、白金族金属の需要は一層増大している [2-4]。長期的な白金族金属の需要の見通しは不透明であるが、ガソリン車およびディーゼル車の需要が減少しても、車載用の燃料電池、パワー半導体、センサー等の利用が見込まれており、自動車産業における需要は継続すると考えられている。

Table 1.1 Platinum group metals demand in 2019 [2]

Element	Rh (t/year)	Pd (t/year)	Pt (t/year)
Automotive catalysts	31.8	300.8	88.9
Chemical	1.9	15.5	21.0
Electronics	0.3	22.3	7.1
Glass	1.4	No data	13.7
Investment	No data	-2.7	35.2
Jewelry	No data	4.0	63.8
Medical, Biomedical, Dental	No data	9.8	7.2
Petroleum	No data	No data	7.9
Others	0.6	5.5	18.3
Total	36.0	355.2	263.1

1.2.3. 価格

Fig. 1.2 に 2013 年から 2022 年までの貴金属の産業用相場の推移を示す [16]. これは、田中貴金属グループにより発表されたもので、縦軸の値は、その月の各貴金属の産業用相場の業者間平均取引価格を示している. 2022 年 7 月の 1 g あたりの産業用相場の平均は金が 7,656 円, 銀が 85 円, ルテニウムが 2,375 円, ロジウムが 64,725 円, パラジウムが 8,937 円, イリジウムが 20,980 円, 白金が 3,915 円となっており, 白金族金属は, 金と同程度かそれ以上の価格で取引されている. また, Fig. 1.3 に 2018 年 1 月の各貴金属の産業用相場を 100 としたときの価格の推移を示す. Fig. 1.3 より, 金や銀と比較して, 白金族金属は価格が乱高下していることが読み取れる. ルテニウムおよびイリジウムといったマイナーな白金族金属元素は, 近年の電極や触媒の需要の拡大により高騰している [2, 3, 17]. これも前述のように, 白金族金属は同一の鉱床から生産されるため, 需要の変化による生産量の調整が困難であることが要因とされる. そこで二次原料を対象としたリサイクルの促進により, 資源の循環および安定供給が実現されれば, 価格の安定化につながると考えられる.

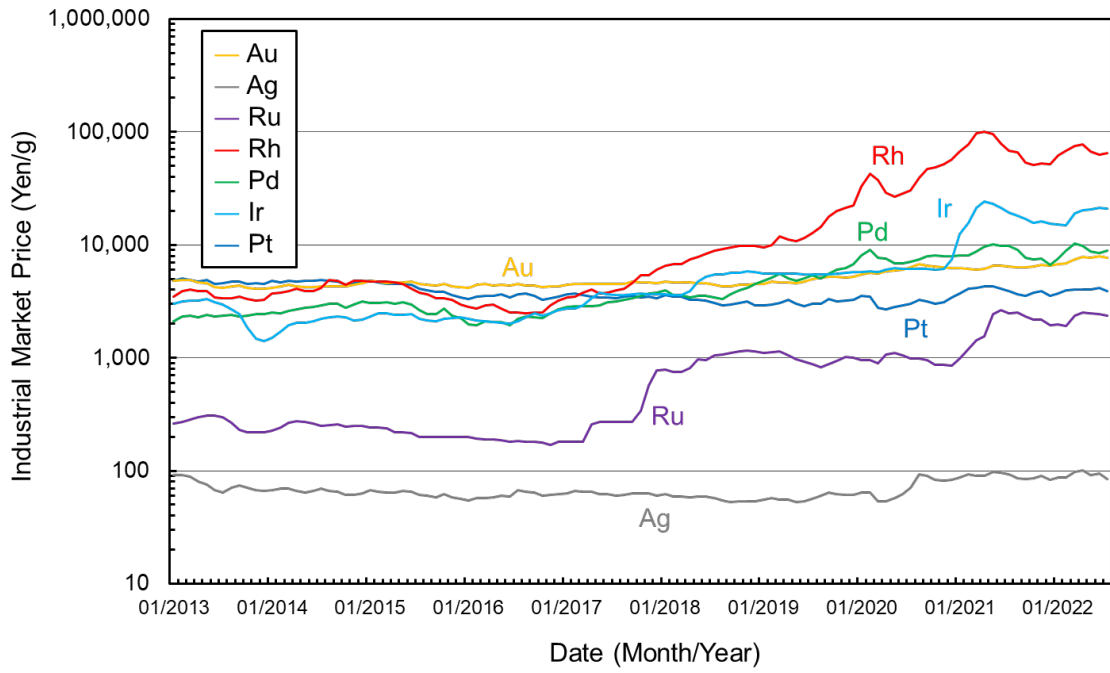


Fig. 1.2 Changes in industrial market prices of precious metals [16]

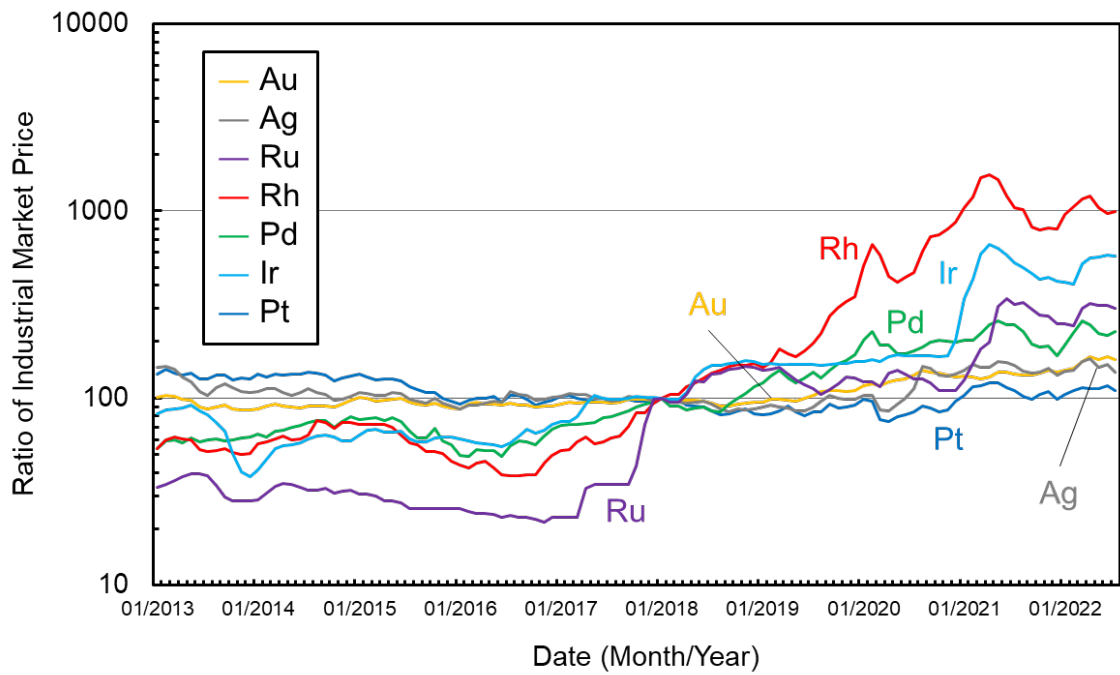


Fig. 1.3 Changes in industrial market prices of precious metals (Price in January 2018 = 100) [16]

1.3. 天然鉍石を対象とした白金族の製錬・精錬

本節では白金族金属の主要な生産国である南アフリカおよびロシアの製錬所で行われている天然鉍石（一次原料）を対象とした製錬・精錬に関してまとめる。

1.3.1. 南アフリカの製錬・精錬

(1) 鉍石 [10, 12, 15]

南アフリカの白金族金属製錬・精錬は Lonmin Platinum 社, Anglo Platinum 社, Impala Platinum 社などが操業している。南アフリカの白金族金属の鉍床は主に南アフリカ北部の Bushveld 岩体であり, UG-2, Merensky 鉍床, および Platreef 鉍床からなる。UG-2 の鉍石の主成分はクロム鉄鉍 (Chromite: $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$), Merensky 鉍床の鉍石の主成分は斜方輝石 (Orthopyroxene: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$) および斜長石 (Plagioclase: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Platreef 鉍床の鉍石の主成分は斜方輝石 (Orthopyroxene: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$), 単斜輝石 (Clinopyroxene), および斜長石 (Plagioclase: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) である。それぞれの鉍石の主成分は異なるが, これらの主成分に加えて白金族金属が硫化物として存在し, 白金族金属が数 mass ppm 程度含有する点は共通する。白金族金属の生産プロセスにおけるコストは, 採掘におけるコストが最も大きく, 約 70%程度であるといわれている。

(2) 選鉍 [10, 15]

鉍石は組成が様々であるため, 多様な浮選フローにより処理される。一般には粉碎と浮選の工程を複数回繰り返し行い, 洗浄し, 品位が 100–500 mass ppm, 80%粒子径が 15–150 μm ほどの精鉍を得る。南アフリカにおける白金族金属の浮選は一般に pH 8–9 の範囲で, 捕収材はキサントゲン酸塩およびジチオリンサン酸塩, 抑制剤はカルボキシメチルセルロース (CMC) が用いられる。

(3) 乾式プロセス [10, 14, 18, 19]

乾式プロセスも鉍石および製錬会社により様々であり, 詳細な条件は公表されていないことが多い。一般には精鉍はフラックスとともに電気炉, 自溶炉, またはアーク炉で 1573–1923 K 程度で熔融し, SiO_2 や Al_2O_3 等の成分をスラグ (Slag) に, 硫黄の一部を SO_2 ガスとして除去し, 白金族金属を鉄, 銅, ニッケル, コバルト系マット (Matte) に濃縮する。スラグとは金属の乾式製錬などで発生する酸化物融体, または酸化物融体が固化したものであり, 鰯や鉍滓ともいう。マットとは金属の乾式製錬などで発生する硫化物融体, または硫化物融体が固化したものであり, 鉍ともいう。スラグには合計 5 mass ppm 未満の白金族金属が含まれるが, 通常は廃棄される。マット中の白金族金属の品位は 600–2500 mass ppm 程度となる。次に転炉でマット中の FeS を優先的に酸化し分離し, 白金族金属の品位が 2000–6000 mass ppm 程度のマットを得る。転炉で生成されるスラグは合計 10 mass ppm 以上の白金族金属および金を含むため, 浮選またはスラグクリーニング炉を用いて処理され, 白金

族金属を濃縮し、電気炉、自溶炉、またはアーク炉等の上工程に戻される。

(4) 湿式プロセス [10, 19, 20]

乾式プロセスの転炉で得られたマットは残留した鉄、銅、ニッケル、コバルトのほとんどが Reverse leaching により水溶液に溶解し、浸出液からは銅、ニッケル、およびコバルトが回収され、浸出残渣からは白金族金属が回収される。さらに、白金族金属に富む浸出残渣は、溶媒抽出やイオン交換膜を用いた分離プロセスや沈殿生成と再溶解を繰り返す分離プロセス等を経て純度が高められるが、このときのプロセスも製錬所により異なる。その後、得られた各種白金族金属の化合物は熱還元により単体の金属となり回収される。

近年では乾式プロセスを経由せず、精鉱を浸出し回収する Kell process, TML process, および Platsol process などの新たなプロセスが研究、開発、および一部で商業化されている。これらのプロセスは乾式プロセスを経由しないことから、エネルギー消費量の減少、CO₂ 排出量の削減、プロセスの小型化、難処理鉱石も処理することが可能といった観点で優位性がある。

1.3.2. ロシアの製錬・精錬

(1) 鉱石 [10, 15]

ロシアの白金族金属製錬・精錬は主として MMC Norilsk Nickel 社が操業している。ロシアの白金族金属の鉱床は主にロシア北部の Norilsk 地方である。Norilsk の鉱床はカナダの Sudbury, 中国の Jinchuan に次いで世界で 3 番目に大きな硫化銅・硫化ニッケルの鉱床である。鉱石の組成は様々であり、白金族金属の含有量は大きい順にパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムとなる傾向がある。南アフリカの鉱石と同様に、白金族金属は硫化物として存在し、白金族金属は数 mass ppm 程度含有する。

(2) 選鉱 [10, 15]

鉱石の種類に応じて主に Norilsk のプラントと Talnakh のプラントを使い分けている。どちらも複数の浮選と遠心濃縮技術を用いて、硫化鉱の精鉱またはさらに分離し、銅精鉱およびニッケル精鉱を得る。精鉱中のパラジウムおよび白金品位は 100 mass ppm 程度であり、鉱石中に含まれる約 90% のパラジウムおよび白金を回収することができる。ロシアにおける白金族金属の浮選は南アフリカと類似しており、捕収材はキサントゲン酸塩、抑制剤はセルロース系の有機物が用いられる。

(3) 乾式プロセス [18, 21]

MMC Norilsk Nickel 社は複数個所の製錬所で乾式プロセスを操業している。まず、主として自溶炉または電気炉を用い精鉱が処理され、次に転炉で処理される点は南アフリカの製錬所と共通しているが、転炉工程でマット中の大半の硫黄成分を酸化し、ニッケルアノー

ドや銅アノードを製造しているとみられる。

(4) 湿式プロセス [21]

乾式プロセスで得られたニッケルアノードは電解精製によりニッケルの純度が高められ、貴金属はアノードスライム (Anode slime) として回収されるとみられる。アノードスライムとは、金属を陽極として電解精製の際に発生する、貴金属などが電解液に溶出せず極板から離れて電解槽のそこに沈み堆積したものである。電解液の pH は 1.5–2.0, 温度は 75–85°C, 組成は代表値で, 70 g/L Ni, 3.0 mg/L Cu, 25 mg/L Co, 1 mg/L Fe, 1–2.5 g As, 1.8 g/L ホウ酸, 37 g/L 硫酸, 電流効率は 94%である。銅アノードの電解条件や、南アフリカの製錬所で行われている Reverse leaching が行われるかは不明である。

1.4. 二次原料を対象とした白金族金属の乾式リサイクルプロセス

本節では廃自動車触媒を中心に二次原料（リサイクル原料）を対象とした白金族金属の乾式リサイクルプロセスに関してまとめる。

1.4.1. 自動車触媒

自動車触媒は自動車の排気ガスに含まれる有害な炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）を、無害な水（H₂O）、二酸化炭素（CO₂）、窒素（N₂）に変える化学反応に寄与する触媒である [12, 22–26].

ガソリンエンジン用の触媒は一般に、三元触媒（Three-way Catalyst: TWC）である。三元触媒は熱膨張率が小さく耐熱衝撃性に優れたハニカム形状のコージュライト（Cordierite: 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂）、または耐熱性に優れたステンレス系の担体が用いられる。この担体に触媒反応が起こる表面積を大きくする役割でγ-Al₂O₃が、触媒としてロジウム、パラジウム、および白金が、助触媒としてCeO₂およびZrO₂等が担持されている。

ディーゼルエンジン用の触媒は三元触媒とは異なる。排気ガスは炭化窒素、一酸化炭素、窒素酸化物に加えて、PMとも呼ばれるすす状物質と硫黄酸化物（SO_x）が含まれ、排気ガスの温度では、すす状物質は燃焼しない。このためほとんどのディーゼル車にはディーゼル微粒子除去フィルター（Diesel Particulate Filter: DPF）が使用されている。DPFはフィルターの基材表面に白金族金属の触媒を担持させることで、捕集したすす状物質を低温で酸化させる。DPFには主としてコージュライトを担体とするものと、SiCを担体とするものがある。さらにディーゼル車には、三元触媒と類似したディーゼル用酸化触媒（Diesel Oxidation Catalyst: DOC）等、複数の触媒を組み合わせ用いられることが一般的である。

いずれの触媒も担持される白金族金属は直径が数 nm ほどあり、使用とともに白金族金属は凝集・肥大化し、触媒の性能は低下する。白金族金属の組成や量は、エンジンの種類や触媒の種類、製造年代により異なるが、500–5000 mass ppm ほどの白金族金属を含有し、これは天然鉱石中の濃度と比較して、非常に高いといえる。自動車触媒は1台の自動車に複数個使用されることもあり、白金族金属は1台当たり3–20 g程度使用され、また自動車1台当たり白金族金属の使用量は近年増加傾向にある。製造された自動車触媒がスクラップとなり、リサイクル事業者に渡るまでの期間は約10–20年といわれている。このため、現在の自動車触媒用の白金族金属需要を考えると、リサイクルの対象となる白金族金属は今後も増加すると考えられる。

1.4.2. 銅をコレクターとしたプロセス（ローズ法）

宝飾品やるつぼのような少量のスクラップから白金族金属を回収する場合は、個別に仮焼または合金化処理して、主として湿式プロセスを用いる。一方で、品位が一定かつまとまった量のスクラップが継続的に回収できる場合は、乾式プロセスが利用されることが多い [5, 8]. また、自動車触媒中の白金族金属のリサイクルは、宝飾品やるつぼに比べて白金族金

属が低濃度あり、酸に難溶な酸化物に担持にされているため、湿式プロセスのみでは回収は困難である。このため現在、自動車触媒中の白金族金属の回収プロセスは、乾式プロセスと湿式プロセスを組み合わせたものが一般的である。乾式プロセスは自動車触媒を高温で溶融し、白金族金属をコレクターと呼ばれる金属融体に濃縮し、担持体のセラミックス等から分離するプロセスである。得られた、白金族金属含有合金は湿式プロセスにより各単体の白金族金属に精製される。

自動車触媒中の白金族金属の乾式リサイクルプロセスとして、まず銅をコレクターとしたプロセスを挙げる。銅をコレクターとしたプロセスにはローズ法 (Rose process) と呼ばれるプロセスがあり、日本で日本ピージーエムが操業している。Fig. 1.4 にローズ法の概略図を示す [27, 28]。このプロセスは鉍石の処理を対象としない、二次原料専用のプロセスである。粉砕した自動車触媒、コレクター、フラックス等を電気炉で溶融し、担持体のセラミックスをスラグに、白金族金属を溶融銅に分離・濃縮する。次に、酸化炉で銅を優先的に酸化し、高濃度の白金族金属含有銅合金を得る。酸化炉で発生したスラグの主成分は Cu_2O であり、これは電気炉に戻され、コレクターのはたらきをする点がローズ法の特徴である。

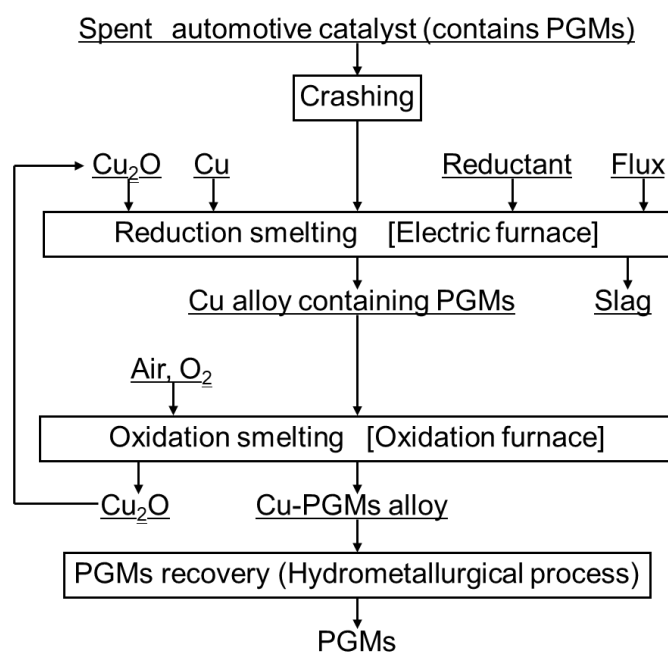


Fig. 1.4 Process using copper as collector (Rose process) [27, 28]

1.4.3. 鉄をコレクターとしたプロセス

鉄をコレクターしたプロセスは日本でフルヤ金属が操業しており、アメリカの Multimetco 社、韓国の Heesung PMTech 社も鉄をコレクターとしているとみられる [8, 29–32]. これらのプロセスは二次原料のみ対象としたプロセスである. Fig. 1.5 に鉄をコレクターとしたプロセスの概略図を示す. 前述のローズ法に類似しているが、電気炉ではなくプラズマアーク炉と呼ばれる、不活性気体の高温プラズマを熱源としている点、酸化炉を用いた白金族金属の濃縮を行っていない点は異なる. このプロセスは鉄が白金族金属のコレクターとなり、フルヤ金属は石油化学系の触媒からルテニウムおよびイリジウムを中心に、Multimetco 社および Heesung PMTech 社は自動車触媒からロジウム、パラジウム、および白金を中心に回収している.

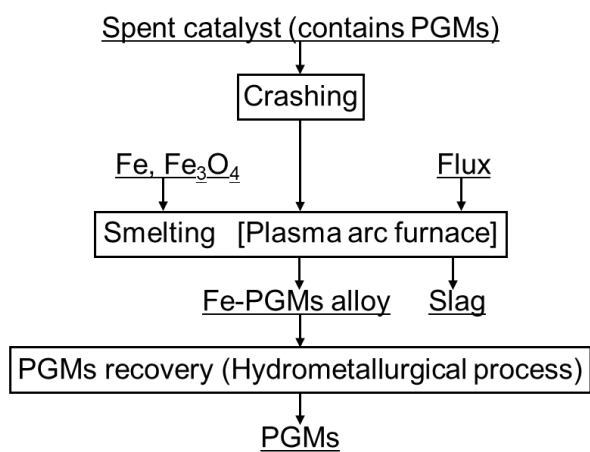


Fig. 1.5 Process using iron as collector [8, 30]

1.4.4. 既存の銅製錬を利用したプロセス (山元還元法)

鉱石を処理する既存の銅製錬プロセスを用いて、白金族金属をリサイクルする手法がある。これは山元還元法と呼ばれる、E-scrap と呼ばれる貴金属を含有する二次原料を、銅精鉱とともに処理するプロセスである [5, 6, 8, 33, 34]。Fig. 1.6 に既存の銅製錬を利用したプロセスの概略図を示す [8]。一般に、このプロセスは金、銀、および白金族金属を含む二次原料を、銅精鉱、フラックスとともに自溶炉または転炉で処理し、貴金属を粗銅中に濃縮する。次に、電解精製において、電気液に溶解しない貴金属はアノードスライムとして回収され、主として湿式プロセスにより各単体の白金族金属に精製される。近年銅製錬の原料に占める二次原料の割合は増加傾向にある。このプロセスは既存の銅製錬を利用することができるメリットがある。一方で、従来の銅精鉱に含有しない元素が加わることによる銅のスラッグロスの増加や、前述の二次原料のみを処理の対象とするプロセスに比べて、貴金属を回収するまでのリードタイムが長いといったデメリットがある [8]。

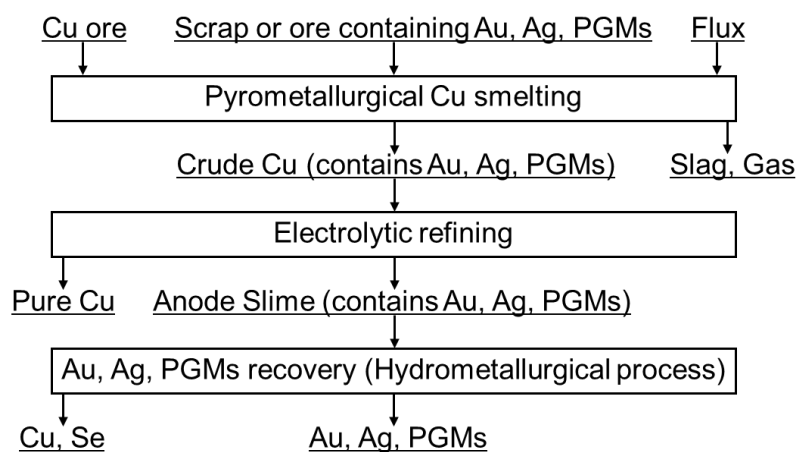


Fig. 1.6 Recycling process using existing copper smelting [8]

1.4.4. 既存の鉛製錬を利用したプロセス

鉍石を処理する既存の鉛製錬プロセスを用いた白金族金属をリサイクルする手法がある。Fig. 1.7 に既存の鉛製錬を利用したプロセスの概略図を示す [5, 6, 8, 35]。アノードスライムから貴金属を回収する工程は前述の銅製錬を利用したプロセスと類似している。一般に鉛の電解精製で生成されるアノードスライムには、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス等を多く含有するため、アノードスライムは酸化炉で酸化濃縮が行われ、貴金属を濃縮する工程がある [35-37]。酸化炉で生成される合金の主成分は銀であるためこの工程は銀がコレクターのはたらきをしているともみなすことができる。プロセスのメリットおよびデメリットは前述の銅製錬を利用したプロセスと同様である。

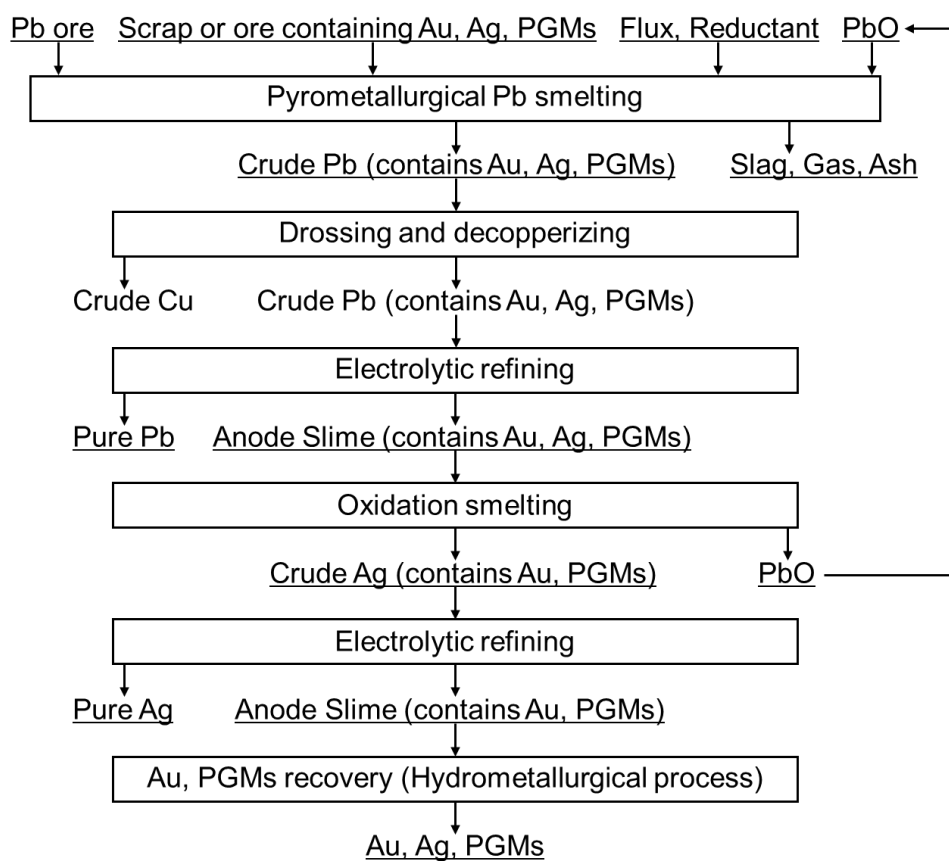


Fig. 1.7 Recycling process using existing lead smelting [8, 35]

1.4.5. 銅製錬と鉛製錬を組み合わせたプロセス

銅製錬と鉛製錬を組み合わせたプロセスはベルギーの Umicore 社が操業している [8, 10, 38–41]. このプロセスは二次原料のみを対象としたプロセスである. Fig. 1.8 に銅製錬と鉛製錬を組み合わせたプロセスの概略図を示す. このプロセスの乾式工程は IsaSmelt 炉と呼ばれる Bath smelting technology (TSL) 方式の炉と鉛溶鋳炉の 2 つの炉を組み合わせたものである. IsaSmelt 炉では二次原料と鉛溶鋳炉で生成された銅-鉛系マット等を溶融し, スラグと貴金属を含有する粗銅を得る. 鉛溶鋳炉では, IsaSmelt 炉で生成されたスラグや二次原料等を溶融し, 銅-鉛系マット, スパイス (砒化物), スラグ, 貴金属を含有する粗鉛を得る. 貴金属を濃縮した粗銅および粗鉛は後の湿式プロセスにより各単体の貴金属に精製される. このプロセスで処理される二次原料は触媒, E-scrap, 湿式精錬スライムなど多岐にわたり, 必要に応じて焙焼等の前処理を行っている.

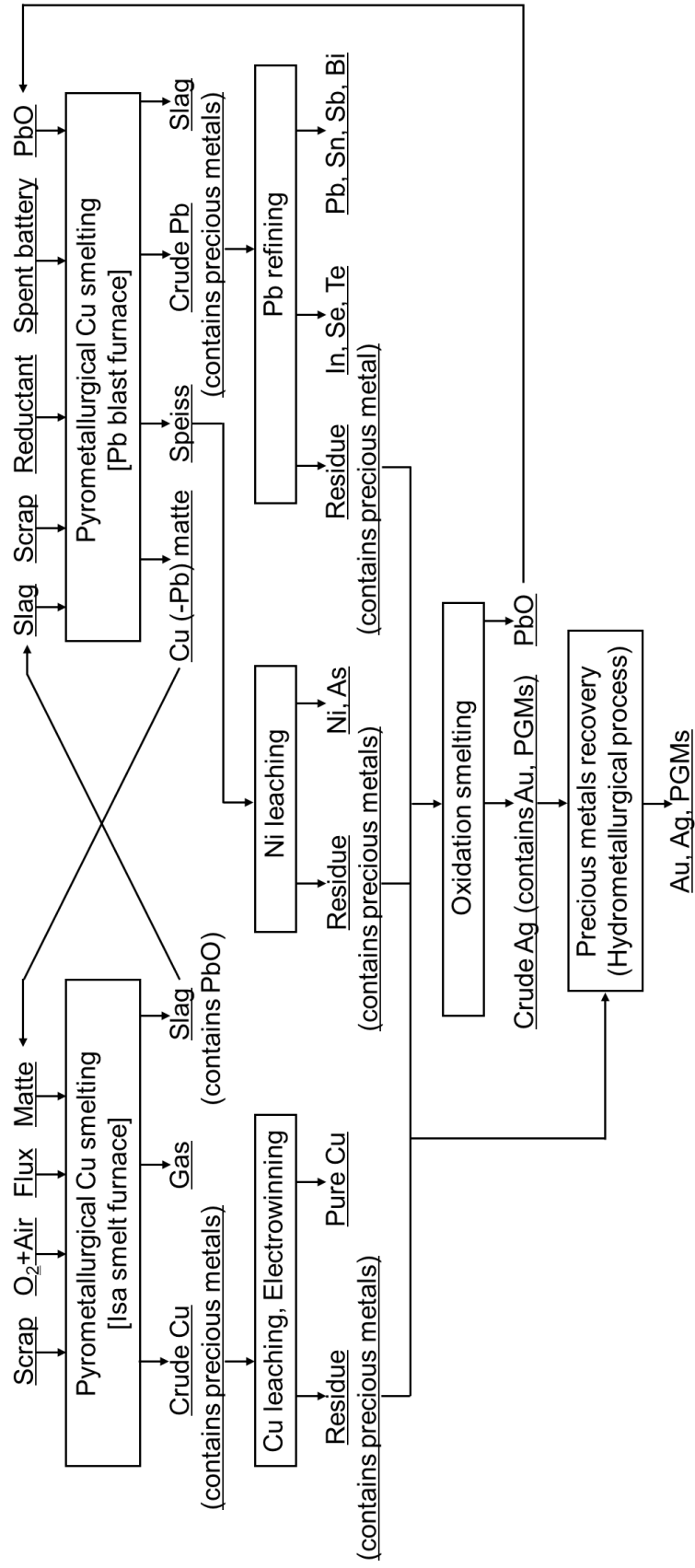


Fig. 1.8 Recycling process combining copper and lead smelting [8, 38–40]

1.5. 最新の研究の動向

自動車触媒からの白金族金属のリサイクルに関する研究は、既存のプロセスの改良および新規のプロセスの開発が盛んにおこなわれている。東京大の Okabe・Maeda らのグループは、廃触媒中の白金族金属など、複雑な構造体上に微量担持されている貴金属を易溶化する新技術として、金属蒸気による白金族金属の合金化処理を含むプロセスを提案した [42–51]。千葉工業大学の Nagai らや、産業技術総合研究所の Kasuya らは、白金族金属を複合酸化物に吸蔵し、溶解するプロセスを提案した [52–60]。早稲田大学の Owada らは、加熱急冷処理、選択粉砕、分級、浮選などの物理選別を用いた濃縮技術の研究を報告した [61–66]。さらに、東京大学の Okabe らのグループは近年、無電解めっきと磁力選別を組み合わせた技術を報告した [67–72]。このように、使用済み製品や廃棄物からの白金族金属の回収技術の研究開発については、日本の産学が世界をリードしてきた点も多い。また、自動車触媒からの白金族金属のリサイクルに関して海外の研究に目を向けると、乾式プロセスを用いたリサイクルの研究に関して、Kim らは廃電子基板 (Printed Circuit Board: PCB) や銅製錬スラグに含まれる金属をコレクターとして、Morcali は FeS をコレクターとして白金族金属を回収する研究を報告した [73–75]。コレクターを用いず、白金族金属を回収する湿式プロセスを用いた研究では、Trinh らのギ酸を用いた白金族金属の浸出を促す研究や、NaOH を用いたアルカリ溶融の効果を検証する研究を報告した [76, 77]。Aberasturi らは熱処理と塩酸や硫酸等の混酸も用いた浸出により白金族金属を回収する研究、Ilyasr らは塩酸と過酸化水素水を用いた浸出に関する研究、Atia らはマイクロ波を利用した浸出に関する研究を報告した [78–80]。しかしながら、現在いずれの新規プロセスも研究段階にあり、著者が知る限り商業化には至っておらず、前述の溶融金属のコレクターを用いた乾式プロセスを経るプロセスが一般的である。

1.6. 白金族金属リサイクルの課題

白金族金属の一次原料からの製錬・精錬には莫大なエネルギーを消費し、多量の廃棄物が発生するため、資源供給国の鉱山や製錬所の周囲の自然環境に大きな影響を及ぼしている。さらに、白金族金属は高価であること、鉱床が偏在しており供給不安を抱えていること、他に代替する素材が見つかっていないことなどから、リサイクルの重要性が非常に高い。前述の通り、白金族金属需要の大半を占める自動車触媒からは、白金族金属のリサイクルが商業的に行われており、そのプロセスは一般に、乾式プロセスと湿式プロセスを組み合わせたものである。プロセスでは、経済的かつ環境負荷の少ないこと、および白金族金属を高い回収率で迅速に濃縮することが求められている。また、乾式プロセスの課題としては、評価に必要な白金族金属の熱力学データが非常に少ないこと、回収メカニズムが明らかになっておらず、操業が現場の経験に依存していることが挙げられる。さらに、既存の乾式プロセスは各社が独自で研究・開発・改良を行っているため、コレクターの違いによる各プロセスの性質および白金族金属の回収能の相対的な比較は行われていない。

1.7. 本研究の目的と構成

以上より、本研究は白金族金属のリサイクルにおける既存の乾式プロセスを対象とした。本研究の主たる目的は、白金族金属を高効率で回収するリサイクルプロセスを確立させることであり、このために現在明らかにされていない以下の2つの課題を解決すること試みた。1つ目は、熱力学を用いた平衡論的視点から、各種コレクターの性質およびプロセスの操業に適した条件を明らかにすることである。2つ目は速度論的視点から、各種コレクターの性質を比較し、これらをもとに白金族金属の炉内での挙動および回収メカニズムを明らかにすることである。

本論文は、全8章で構成される。1章では、本研究の社会的背景および目的に関して緒言としてまとめた。2章は「 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系および $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系状態図の作成」と題した。これは、リサイクルの工程で発生する湿式製錬残渣を処理するにあたり、均一融体領域を把握するために必要となる $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系および $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系状態図を実験的に作成したものである。3章は「炭素飽和下における金属の二液分離を用いた回収能の比較」と題した。これは、コレクターメタル同士の二液分離を利用し、白金族金属の各相への分配を測定し、コレクターの白金族金属の回収能を定量的に比較したものである。4章は「 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグにおけるPdおよびPtの溶解形態」と題した。これは白金族金属リサイクルの乾式プロセスにおいて主要なスラグである $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグに対して、白金族金属がどのような酸化形態で溶解しているのかを特定するものである。5章は「 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 系および Pb-PbO 系に対する SiO_2 または CaO 添加による白金族金属の分配への影響」と題した。これは白金族金属を含有するコレクターを優先的に酸化させ、メタル中の白金族金属濃度を高める工程において、 SiO_2 または CaO の添加が白金族金属のスラグ-メタル間の分配に及ぼす影響を調べたものである。6章は「各種コレクターのプロセス評価」と題し

た. これは, リサイクルプロセスにおいて, 主に 3-5 章で得られた結果を用いて, コレクターごとに白金族金属の回収率を試算し, コレクターの性質を比較したものである. 7 章は「スラグに物理的に懸垂した白金族金属粒子の回収に関するコレクターのはたらき」と題した. これは白金族金属粒子の回収速度に関して, 金属と酸化物のコレクターを比較し, さらに, 炉内の白金族金属粒子の回収メカニズムに関して検討したものである. 8 章では, 以上の内容を総括し, 結言を述べた.

References

- [1] T. Nishiyama: *Rare Metal Resource*, (Maruzen, Tokyo, 2009) pp. 136–139. (in Japanese)
- [2] A. Cowley: *PGM Market Report February 2021*, (Johnson Matthey Plc., 2021).
<https://platinum.matthey.com/market-research> (accessed 2022–08–19).
- [3] A. Cowley: *PGM Market Report May 2022*, (Johnson Matthey Plc., 2022).
<https://platinum.matthey.com/market-research> (accessed 2022–08–19).
- [4] S. Kondo, A. Takeyama, and T. Okura: “A study on the Forecasts of Supply and Demand of Platinum Group Metals” *Shigen-to-Sozai*, 122 (2006), pp. 386–395. (in Japanese)
- [5] T. H. Okabe: “Current Status of Platinum Group Metals and Recycling Technologies” *Materia Japan*, 46 (2007), pp. 522–529. (in Japanese)
- [6] T. H. Okabe, H. Nakada, and K. Morita: “Recovery Technology of Platinum Group Metals” *Journal of The Surface Science Society of Japan*, 29 (2008), pp. 592–600. (in Japanese)
- [7] S. Kuriki, I. Daigo, Y. Matsuno, and Y. Adachi: “Recycling Potential of Platinum Group Metals in Japan” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 74 (2010), pp. 801–805. (in Japanese)
- [8] T. H. Okabe and K. Nose: “Pyrometallurgical Recycling Processes for Rare Metals and Platinum Group Metals” *Material cycles and waste management research*, 22 (2011), pp. 50–57. (in Japanese)
- [9] A. V. Delgado: *Eco-efficient Construction and Building Materials*, (Elsevier Science & Technology, Amsterdam, 2013) pp. 13–37.
- [10] T. H. Okabe: “Smelting, Refining, and Recycling of Precious Metals” *Materia Japan*, 58 (2019), pp. 557–562. (in Japanese)
- [11] Y. Taninouchi and T. H. Okabe: “Trends of Technological Development of Platinum Group Metal Recycling: Solubilization and Physical Concentration Processes” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials* 85 (2021), pp. 294–304. (in Japanese)
- [12] Supervisor: T. H. Okabe and K. Nose: *The Latest Technological Trend of Rare Metals*, (CMC Publishing, Tokyo, 2012) pp. 170–186. (in Japanese)
- [13] K. Yamaguchi: “Recycling technologies for precious metals” *Kinzoku*, 87 (2017), pp. 676–683. (in Japanese)
- [14] J. Nell: “Melting of platinum group metal concentrates in South Africa” *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 104 (2004), pp. 423–428.
- [15] T. N. Aleksandrova and C. O’Connor: “Processing of platinum group metal ores in Russia and South Africa: current state and prospects” *Journal of Mining Institute*, 224 (2020), pp. 462–473.
- [16] “Industrial market price information” TANAKA Precious Metals home page,
<https://tanaka-preciousmetals.com/jp/library/rate/> (accessed 2022–08–19).
- [17] T. Fujinami: “Progress in Precious Metal Plating Technology” *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 70 (2019), pp. 428–434. (in Japanese)
- [18] R. T. Jones: “JOM World Nonferrous Smelter Survey, Part II: Platinum Group Metals” *JOM*, 56

(2004), pp. 59–63.

[19] P. Sinisalo and M. Lundström: “Refining Approaches in the Platinum Group Metal Processing Value Chain—A Review” *Metals*, 8 (2018), 203.

[20] K. Liddell, T. Newton, M. Adams, and B. Muller: “Energy consumption for Kell hydrometallurgical refining versus conventional pyrometallurgical smelting and refining of PGM concentrates” *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111 (2011), pp. 127–132.

[21] R. R. Moskalyk and A. M. Alfantazi: “Nickel sulphide smelting and electrorefining practice: A review” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 23 (2002), pp. 141–180.

[22] F. Haaß and H. Fuess: “Structural Characterization of Automotive Catalysts” *Advanced Engineering Materials*, 7 (2005), pp. 899–913.

[23] A. Takami: “Current State and Future Trend on Catalysts for the Automotive Exhaust Gas Purification” *Journal of the Combustion Society of Japan*, 52 (2010), pp. 198–205. (in Japanese)

[24] D. Fukutani, M. J. Eckelman, and S. Hashimoto: “Estimation of Secondary Reserves of Platinum Group Metals for Europe, Japan, and the United States in the Future: Considering the Introduction of Next Generation Vehicles” *Journal of Japan Society of Energy and Resources*, 40 (2019), pp. 59–68. (in Japanese)

[25] K. Yamamoto: “Research and Development of Diesel Exhaust After-treatment by DPF” *Journal of the Combustion Society of Japan*, 56 (2014), pp. 317–323. (in Japanese)

[26] R. Sato, S. Kikuchi, and K. Iwachido: “Characteristics of Palladium Sintering on the Thermal Aged Three-way Catalysts” *Transactions of the Society of Automotive Engineers of Japan*, 47 (2016), pp. 109–114. (in Japanese)

[27] NIPPON PGM: “Recovery of platinum group metals from waste catalysts” *Shigen-to-Sozai*, 113 (1997), pp. 1146–1147. (in Japanese)

[28] S. Suzuki, M. Ogino, and T. Matsumoto: “Recovery of Platinum Group Metals at Nippon PGM Co., Ltd.” *Journal of MMIJ*, 123 (2007), pp. 734–736. (in Japanese)

[29] D. R. M. Rae: “Plasma arc process systems, reactors, and applications” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 9 (1989), pp. 85–118.

[30] P. Keeley and T. Johnson: “Recovery of Ruthenium and Other PGMs from Spent Petrochemical Catalysts” *Tetronics Whitepaper*, (2016).

[31] “Multimetco PGM Refining & Recovery Experts” Multimetco home page, <https://www.multimetco.com> (accessed 2022–08–19).

[32] “Heesung PMTech-Technologies-Smelting” Heesung PMTech home page, <http://www.hspmtech.com/en/tech/smelting.html> (accessed 2022–08–19).

[33] S. Akagi: “Copper-Pyrochemical process and electrolytic refining process” *The Chemical Society of Japan*, 47 (1999), pp. 330–334. (in Japanese)

- [34] J. Takahashi: “History and Future Technology Development of Copper Smelting” *Materia Japan*, 58 (2019), pp. 548–552. (in Japanese)
- [35] Y. Temmaya, Y. Mitune, and K. Watanabe: “Lead Smelting and Refining at Kosaka Smelter, *Shigen-to-Sozai*, 109 (1993), pp. 983–987. (in Japanese)
- [36] Y. Chen, N. Liu, L. Ye, S. Xiong, and S. Yang: “A cleaning process for the removal and stabilisation of arsenic from arsenic-rich lead anode slime” *Journal of Cleaner Production*, 176 (2018), pp. 26–35.
- [37] T. Havuz, B. Dönmez, and C. Çelik: “Optimization of removal of lead from bearing-lead anode slime” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16 (2010), pp. 355–358.
- [38] C. Hagelüken: “Precious metals process catalysts: Material flows and recycling” *Chemical Today*, 24 (2006), pp. 14–17.
- [39] C. Hagelüken: “Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery” *World of Metallurgy-ERZMETALL*, 59 (2006), pp. 152–161.
- [40] C. Hagelüken: “Recycling of Electronic Scrap at Umicore. Precious Metals Refining” *Acta Metallurgica Slovaca*, 12 (2006), pp. 111–120.
- [41] M. L. Bakker, S. Nikolic, and P. J. Mackey: “ISASMELT™ TSL – Applications for nickel” *Minerals Engineering*, 24 (2011), pp. 610–619.
- [42] T. H. Okabe, S. Yamamoto, Y. Kayanuma, and M. Maeda: “Recovery of platinum using magnesium vapor” *Journal of Materials Research*, 18 (2003), pp. 1960–1967.
- [43] T. H. Okabe, Y. Kayanuma, S. Yamamoto, and M. Maeda: “Platinum Recovery Using Calcium Vapor Treatment” *Materials Transactions*, 44 (2003), pp. 1386–1393.
- [44] Y. Kayanuma, T. H. Okabe, Y. Mitsuda, and M. Maeda: “New recovery process for rhodium using metal vapor” *Journal of Alloys and Compounds*, 365 (2004), pp. 211–220.
- [45] Y. Kayanuma, T. H. Okabe, and M. Maeda: “Metal vapor treatment for enhancing the dissolution of platinum group metals from automotive catalyst scrap” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 35(5) (2004), pp. 817–824.
- [46] C. Horike, K. Morita, and T. H. Okabe: “Effective Dissolution of Platinum by Using Chloride Salts in Recovery Process” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43 (2012), pp. 1300–1307.
- [47] H. Sasaki, M. Miyake, and M. Maeda: “Enhanced Dissolution Rate of Pt from a Pt-Zn Compound Measured by Channel Flow Double Electrode” *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010), pp. 82–87.
- [48] H. Sasaki and M. Maeda: “Dissolution Method for Precious Metals Using Alloying and Atomization Pretreatment” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 75 (2011), pp. 602–606. (in Japanese)
- [49] H. Sasaki and M. Maeda: “Enhanced Dissolution of Rh from RhZn₃ Formed Through Zn Vapor Pretreatment” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43 (2012), pp. 443–448.

- [50] H. Sasaki and M. Maeda: “Enhanced Dissolution of Pt from Pt-Zn Intermetallic Compounds and Underpotential Dissolution from Zn-Rich Alloys” *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013), pp. 18457–18463.
- [51] H. Sasaki and M. Maeda: “Zn-vapor pretreatment for acid leaching of platinum group metals from automotive catalytic converters” *Hydrometallurgy*, 147–148 (2014), pp. 59–67.
- [52] K. Nagai, H. Kumakura, S. Yanai, and T. Nagai: Proceedings of the TMS 2015 Annual Meeting & Exhibition, (Springer, New York, 2015) pp. 101–105. (in Japanese)
- [53] R. Kasuya, T. Miki, and Y. Tai: “Preparation of Li_2PtO_3 and its dissolution properties in hydrochloric acid” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121 (2013), pp. 261–264.
- [54] R. Kasuya, T. Miki, H. Morikawa, and Y. Tai: “Synthesis of alkali metal platinates and their dissolution behavior in hydrochloric acid” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121 (2013), pp. 884–890.
- [55] R. Kasuya, T. Miki, H. Morikawa, and Y. Tai: “Synthesis of sodium platinates and their dissolution behaviors in hydrochloric acid: Effects of lithium carbonate addition on platinate formation” *International Journal of Mineral Processing*, 128 (2014), pp. 33–39.
- [56] R. Kasuya, T. Miki, H. Morikawa, and Y. Tai: “Development of New Dissolution Process of Platinum via Double Oxides” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 78 (2014), pp. 242–249. (in Japanese)
- [57] R. Kasuya, T. Miki, H. Morikawa, and Y. Tai: “Enhanced dissolution of alkali metal platinates in dilute hydrochloric acid by addition of calcium chloride” *Minerals Engineering*, 76 (2015), pp. 135–140.
- [58] R. Kasuya, T. Miki, H. Morikawa, and Y. Tai: “Dissolution Process of Palladium in Hydrochloric Acid: A Route via Alkali Metal Palladates” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46 (2015), pp. 2476–2483.
- [59] R. Kasuya, T. Miki, H. Morikawa, and Y. Tai: “Dissolution of platinum in catalyst materials using hydrochloric acid: A new method based on the use of complex oxides” *Minerals Engineering*, 87 (2016), pp. 25–31.
- [60] R. Kasuya, K. Nomura and H. Narita: “Solubilization of Rhodium in Hydrochloric Acid Using an Alkali Metal Salt Method” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 51 (2020), pp. 377–385.
- [61] S. Owada, H. Seshimo, M. Miyashita, and K. Fujiwara: Proceedings of the 2nd International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, (1993) pp. 69–77.
- [62] S. Owada, Y. Tsubuku, and H. Nakayama: Proceedings of MMIJ Spring Meeting, (1994) pp. 282–283. (in Japanese)
- [63] S. Owada and K. Shinoda: Proceedings of MMIJ Spring Meeting, (2006) pp. 69–70. (in Japanese)
- [64] G. Liu, A. Tokumura, and S. Owada: “Separation of PGMs Bearing Alumina Phase from Cordierite in Spent Automobile Catalyst by Thermal Shock” *Resources Processing*, 60 (2013), pp. 28–

35.

- [65] G. Liu, T. Ichinose, A. Tokumaru, and S. Owada: "Surface-Grinding Kinetics for the Concentration of PGMs from Spent Automobile Catalysts by Attritor Surface Grinding" *Materials Transactions*, 55 (2014), pp. 978–985.
- [66] S. Owada: "A New Trend of Physical Concentration in Resources Recycling" *Engineering Journal*, 20 (2016), pp. 129–136.
- [67] Y. Taninouchi, T. Watanabe, and T. H. Okabe: "Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Electroless Nickel Plating and Magnetic Separation" *Materials Transactions*, 58 (2017), pp. 410–419.
- [68] Y. Taninouchi, T. Watanabe, and T. H. Okabe: "Magnetic Concentration of Platinum Group Metals from Catalyst Scraps Using Iron Deposition Pretreatment" *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48 (2017), pp. 2027–2036.
- [69] Y. Taninouchi and T. H. Okabe: Proceedings of the TMS 2017 Annual Meeting & Exhibition, (Springer, New York, 2017) pp. 119–127.
- [70] Y. Taninouchi and T. H. Okabe: "Enhanced Dissolution of Platinum Group Metals Using Electroless Iron Deposition Pretreatment" *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48 (2017), pp. 2866–2872.
- [71] Y. Taninouchi and T. H. Okabe: "Effective Alloying Treatment for Platinum Using Iron Chloride Vapor" *Materials Transactions*, 59 (2018), pp. 88–97.
- [72] Y. Taninouchi and T. H. Okabe: "Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts Using Iron Chloride Vapor Treatment" *Metallurgical and Materials Transactions B*, 49 (2018), pp. 1781–1793.
- [73] B. Kim, J. Lee, S. Seo, Y. Park, and H. Y. Sohn: "A Process for Extracting Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts" *JOM*, 56 (2004), pp. 55–58.
- [74] B. Kim, J. Lee, J. Jeong, Do. Yang, D. Shin, and K. Lee: "A Novel Process for Extracting Precious Metals from Spent Mobile Phone PCBs and Automobile Catalysts" *Materials Transactions*, 54 (2013), pp. 1045–1048.
- [75] M. H. Morcali: "A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte" *Resources, Conservation and Recycling*, 159 (2020), pp. 1–8.
- [76] H. B. Trinh, J. Lee, R. R. Srivastava, S. Kim, and S. Ilyas: "Eco-threat Minimization in HCl Leaching of PGMs from Spent Automobile Catalysts by Formic Acid Pre-reduction" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017), pp. 7302–7309.
- [77] H. B. Trinh, J. Lee, R. R. Srivastava, and S. Kim: "Total recycling of all the components from spent auto-catalyst by NaOH roasting-assisted hydrometallurgical route" *Journal of Hazardous Materials*, 379 (2019), 120772.
- [78] D. J. Aberasturi, R. Pinedo, I. R. Larramendi, J. I. R. Larramendi, and T. Rojo: "Recovery by

hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters” *Minerals Engineering*, 24 (2011), pp. 505–513.

[79] S. Ilyas, R. R. Srivastava, H. Kim, and H. A. Cheema: “Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted diesel oxidation catalysts” *Separation and Purification Technology*, 248 (2020), 117029.

[80] T. A. Atia, W. Wouters, G. Monforte, and J. Spooren: “Microwave chloride leaching of valuable elements from spent automotive catalysts: Understanding the role of hydrogen peroxide” *Resources, Conservation and Recycling*, 166 (2021), 105349.

第2章 SiO₂-CaO-CrO_x系および SiO₂-CaO-TiO_x系状態図の作成

2.1. はじめに

貴金属は自動車触媒のみならず、様々な廃棄物から回収され、リサイクルされる。貴金属リサイクルの湿式工程において、貴金属を酸に浸出する際には、酸に難溶な成分が湿式製錬残渣として分離される。湿式製錬残渣には微量ながら未溶解の貴金属が含まれる。これらの一部は乾式プロセスの二次原料として熔融し、貴金属をコレクターに濃縮することが可能である。しかしながら、例えば Cr₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, MgO などの融点が高く、スラグへの溶解量が小さいような成分を乾式プロセスの炉内に投入すると、スラグが均一な融体とならず、固体が共存することがある。固液が共存するスラグは均一融体のスラグに比べて粘性が著しく大きいため、スラグと他の相との分離性が悪化し、製錬に適さない [1]。金属製錬において脈石や不純物をスラグに、有価物をメタルやマットに分離する際、スラグには一般に次のような性質が必要である [2, 3]。

- ・製錬温度で熔融し、十分な流動性をもっていること。
- ・メタルやマットに対して比重が相違し、分離性がよいこと。
- ・メタルやマットに対して脈石や不純物を溶解し、有価物を溶解しないこと。

本章では貴金属リサイクルの湿式工程で発生する残渣のうち、スラグに固体を析出させる可能性があり、既存の乾式リサイクルプロセスの炉に直接投入することが困難な Cr₂O₃ または TiO₂ を主成分とする残渣を対象とした。これらの残渣は専用の乾式プロセスで Cr₂O₃ または TiO₂ はスラグに除去し、貴金属は溶銅中に回収し、これを 1.4.2. で説明したローズ法におけるコレクターとして利用することを考えた。このために、Cr₂O₃ または TiO₂ のスラグへの分離・除去に適した条件を調査した。検討するフラックスは安価であり、酸化物として安定であり、金属製錬のフラックスによく利用されることから、SiO₂ および CaO とした。これらを含む三元系の状態図 (phase diagram) を実験的に作成し、湿式製錬残渣の処理に適した均一融体領域を調査した。状態図の作成方法に関しては熱分析や起電力測定を用いる方法等があるが、ここでは酸化物の実験状態図の作成には最も一般的である、急冷と組織観察を組み合わせた方法を用いる [4]。

また本章の一部の内容は、これまでに著者らが投稿した以下の論文の一部を転載したものである。

・ T. Murata and K. Yamaguchi: “Determination of the Carbon-Saturated SiO₂-CaO-TiO_x Phase Diagram at 1773 K” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43 (2022), pp. 547–553.

・ T. Murata, Y. Takahashi, and K. Yamaguchi: “Investigating the phase diagram of SiO₂-CaO-CrO_x system to evaluate distribution of platinum between slag and molten copper” *Materials Transactions*, (November 2022 accept), DOI <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2022144>.

(1) SiO₂-CaO-CrO_x系の先行研究・実験概要

Cr₂O₃ は融点が高く、スラグに溶解しにくいことから、炉の耐火物として用いられる。また、Cr₂O₃ を含む状態図は、フェロクロムの製錬など鉄鋼製錬を背景に多くの研究が報告されている。以下の論文では、スラグ中のクロム酸化物の酸化形態は主に 2 価と 3 価であり、塩基度が小さい、または低酸素分圧下においては 2 価の酸化物の割合が増加すると報告された [5-7]。塩基度とは、スラグの酸性、塩基性の性質を表し、製錬反応を支配する重要な要素である。塩基度はスラグ中の酸素イオンの活量 $a_{O^{2-}}$ の大ききで定義されるが、これを直接測定できないため、従来 $(\text{mass\%CaO}) / (\text{mass\%SiO}_2)$ のような表示法が用いられている [8]。活量 (activity) は、本研究ではすべて純物質の活量を 1 とするラウール基準の活量を用いる。また、鉄、銅、マンガン、クロム、チタンなどの酸化物は金属製錬条件下において複数種類の酸化形態で存在し、酸素分圧や温度、共存成分が変化するとその割合が大きく変化することが知られている [9, 10]。Desterov らは CaO-CrO_x 系、Al₂O₃-CrO_x 系、SiO₂-CaO-CrO_x 系の状態図を報告し、Arnout らは CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-CrO_x 系の状態図を報告した [11-14]。Pretorius らは 1773 K で酸素分圧を変化させた SiO₂-CaO-CrO_x 系の状態図を報告した [15]。本節では、1773 K と 1873 K における酸素分圧 $\log p_{O_2} = -10, -11, -12$ の条件下の SiO₂-CaO-CrO_x 系の状態図を作成し、先行研究による状態図と比較した。ここで、本研究における酸素分圧 p_{O_2} は大気圧 101,325 Pa (1 atm) で酸素の圧力を除算した無次元数を用いるものとする。さらに、このスラグと溶銅が平衡するとき、溶銅中に含まれる Cr の量を、熱力学データを用いて算出し、プロセスにおいて検討した条件が湿式製錬残渣中の Cr₂O₃ の選択的な分離という役割を果たすかどうかを確認した。

(2) SiO₂-CaO-TiO_x系スラグの先行研究・実験概要

Tiは酸化物の融点が高く、多様な酸化形態を有する。鉄鋼製錬における一部の鉍石の脈石成分であることや、脱酸材として利用されていることを背景に、Ti酸化物を含有するスラグに関する研究は以下のような報告例がある。Devriesら、およびMuanはSiO₂-CaO-TiO₂系の液相線に関して報告した [16, 17]。MizoguchiおよびUeshimaはTi₂O₃-CaO-Al₂O₃系状態図を、KangおよびLeeはFe-Al-Ti-O系状態図を、ShiらはCaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO系状態図を報告した [18–22]。この他にも様々な研究者がスラグ中のTiの酸化形態に関する研究を行い、鉄鋼製錬のような条件では、高温および強還元雰囲気下においてTi⁴⁺の割合が減少し、Ti³⁺の割合が増加すると報告している [23–27]。このようにTi酸化物は、多様な酸化形態を有することで性質が変化し、酸素分圧を考慮した状態図が求められる。Okamotoが報告したTi-O系二元系状態図をFig. 2.1に示す [28]。

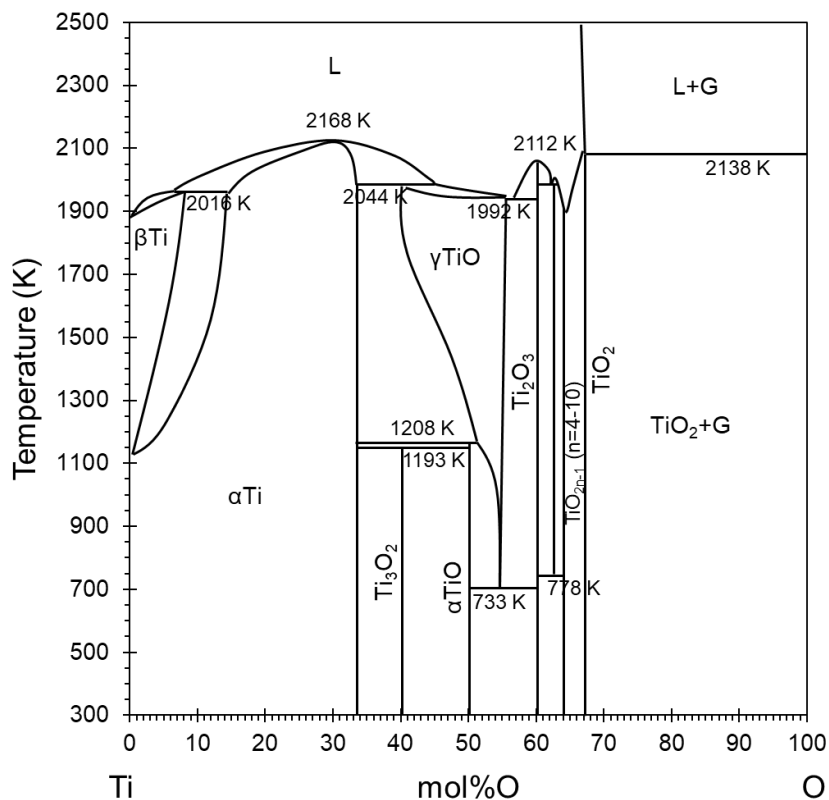


Fig. 2.1 Ti-O phase diagram [28]

Quoted from H. Okamoto: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011), 474, Fig. 1.

さらに FactSage ver.8.1 のデータを用いると、ある温度 T (K) における金属 Ti (s) と TiO (s) が平衡するときの酸素分圧は次の式から求められる [29]。ただし、状態図では Ti (s) および TiO (s) は固溶幅をもつが、いずれも 1265–1939 K の間で最も安定な β Ti (s) および γ TiO (s)

の純物質の平衡とし、どちらの活量も 1 と仮定する。



$$\Delta G^0 = -1059239 + 170.84T \quad (1265 < T < 1939) \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT\ln K \\ -1059239 + 170.84T &= RT\ln p_{\text{O}_2} \\ p_{\text{O}_2} &= \exp\left(-\frac{127404}{T} + 20.549\right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで、式中の文字および記号は以下のものを表すものとする。

K : 平衡定数, p_X : ガス種 X の分圧, ΔG^0 : 標準生成ギブスエネルギー (J), T : 絶対温度 (K), R : 気体定数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

これより、 $T = 1773$ (K) のとき $\log p_{\text{O}_2} = -22.28$ となり、1773 K における C (s) - CO (g) の平衡酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -15.72$, Cr (s) - Cr₂O₃ (s) の $\log p_{\text{O}_2} = -13.38$ と比較しても非常に小さい。このため、実際のプロセスではコレクターおよび貴金属のスラグへ溶解量が小さいと考えられる、黒鉛等のるつぼを用いた強還元雰囲気下での操業が想定される。一方で、黒鉛および Ti 酸化物の活量が大きいとき、これらが反応し炭化チタン (TiC) を形成することが先行研究より予測される [24, 30, 31]。以上より本節では、1773 K において黒鉛と 101,325 Pa (1 atm) の CO (g) が平衡するとき還元雰囲気中の酸素分圧において SiO₂-CaO-TiO_x 系の状態図を作成した。

2.2. 実験方法

SiO₂-CaO-CrO_x系状態図の作成に関しては、まず約 0.5 g の SiO₂ (99.9%, 関東化学), CaCO₃ (99.5%, 関東化学) から焼成し作製した CaO, Cr₂O₃ (99.9%, 高純度化学), Cr (98%, 関東化学), および Pt (99.9%, 田中貴金属) の粉末試薬を目的組成に混合し、内径 7 mm, 外径 7.4 mm, 高さ 24 mm の Pt るつぼ (99.9%, 田中貴金属) に入れた. 本実験では Pt るつぼが Pt-Cr 系合金化することが予測されたため, Pt 粉末は平衡時の Pt-Cr 合金の濃度を測定するために加えたものである. 試薬が入った Pt るつぼ 3 つをさらに内径 18 mm, 外径 23 mm, 高さ 40 mm の MgO るつぼ (ニッカトー) に入れ, 以降これを試料と呼ぶ. 次に, 試料を反応管に Al₂O₃ (ニッカトー) を, 発熱体に SiC (シリコニット) または MoSi₂ (JX 金属) を用いた電気炉内に試料を入れて, Ar (99.99%, 鈴木商館) 雰囲気下で室温から約 5 h かけて昇温し, 1773 K (±3 K) において 24 h 保持した. 24 h で平衡に達しているかを確認する目的で, 一部同一組成の試料を, 保持時間以外は同一条件下で 60 h 保持した. このとき, 試料頂上の約 50 mm 離れた場所に, 炉の上部から Al₂O₃ 管 (ニッカトー) を通じて, CO (99.95%, 大陽日酸) および CO₂ (99.5%, 鈴木商館) の混合ガスを 150 mL/min の流速で吹き付けた. このとき, CO₂ は P₂O₅ (98%, 関東化学) に通し, 脱水を行った. 流速の制御はマスフローコントローラー (KOFLOC 製 3660Model およびフジキン製 FCS-PM1000A-SP) を用いた. 試料が置かれている均熱体の酸素分圧を一定に制御するためであり, 次のような平衡計算から CO と CO₂ の流量比が求められる.

CO (g) と CO₂ (g) における反応式, 平衡定数, 標準生成ギブスエネルギー変化は FactSage ver.8.1 のデータを用いると次のように表すことができる [29].



$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (2.5)$$

$$\Delta G^0 = -564809 + 172.72T \quad (298 < T < 2000) \quad (2.6)$$

また, ギブスエネルギー変化 (ΔG), 標準生成ギブスエネルギー, および平衡定数の間には次の関係式が成り立つ.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2.7)$$

式 2.4 の反応が平衡状態にあるとき $\Delta G = 0$ であるから,

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \right) \quad (2.8)$$

となる. 式 2.6, 8 より, 酸素分圧 p_{O_2} は次のように表すことができる.

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \right) \\ \frac{\Delta G^0}{RT} &= -2 \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) + \ln p_{\text{O}_2} \\ p_{\text{O}_2} &= \exp \left\{ \frac{\Delta G^0}{RT} + 2 \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) \right\} \\ p_{\text{O}_2} &= \exp \left\{ \frac{-564809 + 172.72T}{RT} + 2 \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.9)$$

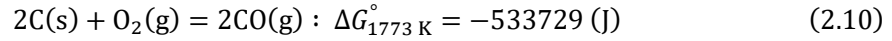
これより, 温度が一定であるとき, 酸素分圧 p_{O_2} は CO (g) および CO₂ (g) の分圧比で決定される. さらに, 炉内に一定流量比の混合ガスを流入すると, 分圧比は流量比に等しいとみなすことができる. 本実験では 1773 K においては酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2}$ を $-10, -11, -12$ とし, 1873 K においては酸素分圧 p_{O_2} を -10 と規定した. このときの CO (g) と CO₂ (g) の流量と流量比を Table 2.1 に示す.

Table 2.1 Flow rate of CO and CO₂

$\log p_{\text{O}_2}$	Temperature (K)	$(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$	CO flow rate (mL/min)	CO ₂ flow rate (mL/min)
-10	1773	0.0644	140	9.08
-11	1773	0.0204	147	3.00
-12	1773	0.00644	149	0.960
-10	1873	0.0232	147	3.40

SiO₂-CaO-TiO_x 系状態図の作成に関しては, まず直径 30 mm の高さ 50 mm の円柱状の黒鉛 (純度不明, 新日本テクノカーボン) に直径 8 mm, 深さ 40 mm の穴を 3 か所に空けて, これを黒鉛るつぼとした. 約 0.5 g の SiO₂ (99.9%, 関東化学), CaCO₃ (99.5%, 関東化学) から焼成し作製した CaO, ルチル型 TiO₂ (99.9%, 高純度化学) の粉末試薬を目的組成に混合し, 黒鉛るつぼに入れた. 次に, 試料を反応管に Al₂O₃ (ニッカトー) を, 発熱体に SiC (シリコニット) を用いた電気炉内に試料を入れて, 室温から約 5 h かけて昇温し, 1773 K (± 3 K) において 60 h 保持した. 60 h で平衡に達しているかを確認する目的で, 一部同一組成の試料を, 保持時間以外は同一条件下で 100 h 保持した. このとき, るつぼの鉛直下方向から, Al₂O₃ 管 (ニッカトー) を通じて, CO (99.95%, 大陽日酸) を約 150 mL/min の流速で送り込んだ. 1773 K

において $a_c = 1$ かつ $p_{CO} = 1$ のとき, FactSage ver.8.1 のデータを用いると式 2.22 より, 本実験における酸素分圧は, $\log p_{O_2} = -15.72$ と規定される [29].



両スラグ系の試料はともに高温保持後, 試料を水冷し, ダイヤモンドカッター (丸東製作所) を用いて, るつぼを鉛直方向に二等分するように切断した. 得られた試料は樹脂埋め, 研磨をして, SEM-EDS (JEOL, JSM-6510A) を用いて組織観察および平衡相の各元素濃度の定量分析および, 粉砕して, XRD (RIGAKU, SmartLab) を用いて結晶相の定性分析を行った. また, SiO_2 -CaO- TiO_x 系において TiC を主成分とする相が確認された. この相に関しては SEM-EDS での正確な定量分析は困難なため, EMPA (JEOL, JXA-8230) を用いて元素濃度の定量分析を行った. 本研究の分析方法の詳細はいずれの実験においても類似するため, 巻末の付録にまとめて記載した. 本実験のフローチャートを Fig. 2.2 に, 実験装置の概略図を Fig. 2.3 に示す.

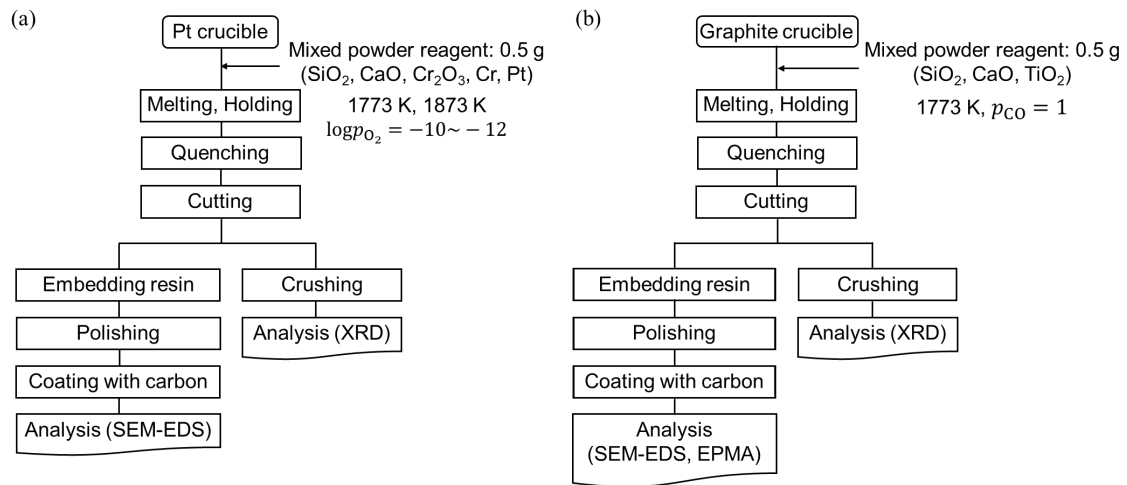


Fig. 2.2 Flowchart of the experiment; (a) SiO_2 -CaO- CrO_x system, and (b) SiO_2 -CaO- TiO_x system

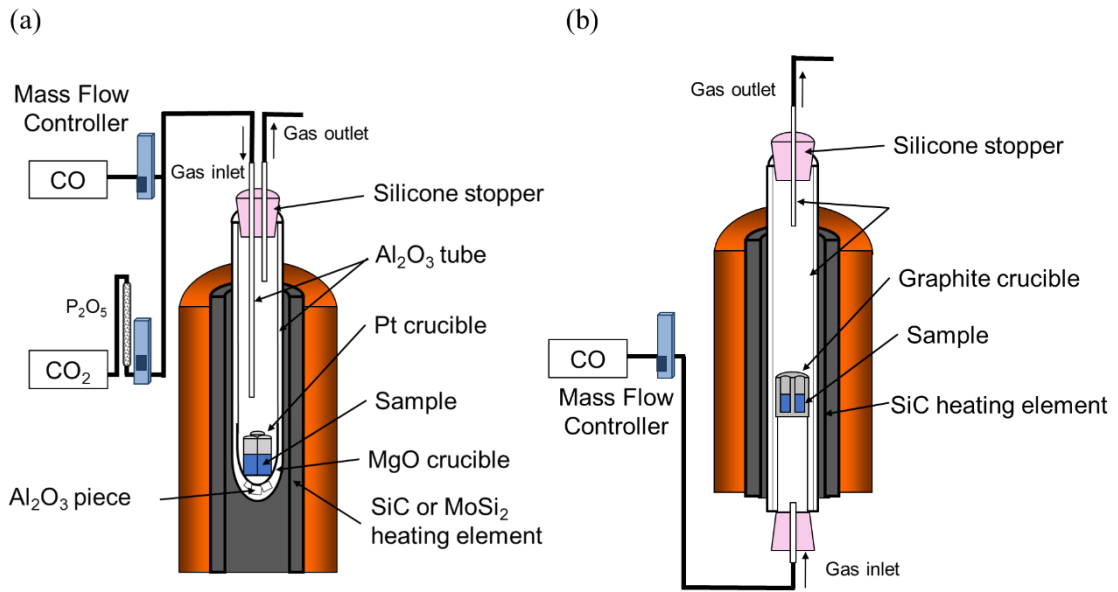


Fig. 2.3 Schematic of the experimental setup; (a) $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ system, and (b) $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ system

2.3. 実験結果と考察

2.3.1. SiO₂-CaO-CrO_x系スラグ

(a) SiO₂-CaO-CrO_x系状態図

Tables 2.2, 3 に試料の初期組成, SEM および XRD 分析による平衡相, EDS による酸化物の平衡相の定量分析結果と標準偏差を示す. 本実験のような固相と液相が存在する酸化物を急冷した場合, 高温時の液相は冷却によりガラス質の固体となり, 固相は高温時の組成および形状を保つことが知られている. 本実験で得られた試料はこのことから, 室温での観察が可能であり, 高温時に液相であったガラス質の領域は SEM 観察では均質な像となり, XRD 分析では特定の X 線回折ピークをもたない. Table 2.4 に酸化物と平衡する合金相の定量分析結果と標準偏差を示す. さらに, 一例として, SEM-EDS を用いて得られた試料の反射電子像と XRD を用いて得られた試料の X 線回折ピークを次に示す. 1773 K, $\log p_{\text{O}_2} = -10$ において, Fig. 2.4 (a) に液相と SiO₂ (s) が平衡する試料の反射電子像を, (b) に試料の XRD 分析結果を示す. また, Fig. 2.5 に液相と Cr₂O₃ (s) が平衡する試料の反射電子像と XRD 分析結果に, さらに Fig. 2.6 に液相と SiO₂ (s) と Cr₂O₃ (s) が平衡する試料の反射電子像と XRD 分析結果の結果を示す. SEM で観察された固相と XRD 分析で得られた回折ピークが一致したことから, 平衡相が SEM 観察用試料の表面に現れず, SEM で観察できていないものはないと考えられる.

24 h の保持で平衡に達していることを確認する目的で, Table 2.2 に示した No.1 および 5 の組成に関しては, 60 h 保持する実験も行った. どちらの試料においても各相の定量分析結果は SiO₂, CaO, Cr₂O₃ の全ての成分が ± 1 mass% 以内の範囲内であったため, 本実験系では 24 h の保持で十分に平衡に到達しているとみなした.

Table 2.2 Experimentally determined equilibrium oxide phase compositions of the SiO₂-CaO-CrO_x system at log p_{O₂} = -10, 1773 K and log p_{O₂} = -11, 1773 K

No.	logp _{O₂}	Temperature (K)	Initial reagent mass (g)					Phase	Equilibrium phase composition (mass%)					
			SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	Cr	Pt		SiO ₂	SD (SiO ₂)	CaO	SD (CaO)	Cr ₂ O ₃	SD (Cr ₂ O ₃)
1	-10	1773	0.3500	0.1500	0.0000	0.0520	0.0500	Liquid	65.52	0.71	29.79	0.72	4.70	0.26
								Cristobalite	100.00	-	0.1>	-	0.1>	-
2	-10	1773	0.2800	0.1200	0.0745	0.1555	0.0500	Liquid	62.21	0.76	25.37	0.35	12.42	0.71
								Cristobalite	99.70	0.22	0.1>	-	0.29	0.22
								Escolite	3.53	0.31	0.1>	-	96.47	0.31
3	-10	1773	0.2400	0.1600	0.0745	0.1555	0.0500	Liquid	56.46	0.51	32.39	0.42	11.15	0.43
								Escolite	2.84	0.74	0.1>	-	97.16	0.74
4	-10	1773	0.2200	0.2200	0.0447	0.1453	0.0500	Liquid	50.35	0.68	42.88	0.83	6.78	0.43
								Escolite	1.18	0.36	0.1>	-	98.82	0.36
5	-10	1773	0.2025	0.2475	0.0447	0.1453	0.0500	Liquid	46.11	0.54	48.63	0.63	5.26	0.13
								Escolite	1.48	0.27	0.1>	-	98.52	0.27
6	-10	1773	0.1800	0.2700	0.0373	0.1127	0.0500	Liquid	43.22	1.88	52.31	1.03	4.47	1.22
								Escolite	0.27	0.23	0.82	0.21	98.91	0.29
								Ca ₂ SiO ₄	73.78	1.16	1.22	0.55	0.21	0.07
7	-10	1773	0.2426	0.2525	0.0037	0.1013	0.0500	Liquid	47.76	0.27	50.88	0.44	1.36	0.27
								CaSiO ₃	53.61	0.12	46.19	0.14	0.20	0.06
8	-11	1773	0.3450	0.1150	0.0298	0.0802	0.0500	Liquid	63.13	0.78	28.08	0.57	8.79	0.59
								Cristobalite	99.39	0.37	0.48	0.36	0.13	0.05
9	-11	1773	0.3400	0.1000	0.0447	0.1160	0.0500	Liquid	61.74	0.51	24.99	0.48	13.27	0.48
								Cristobalite	0.88	0.41	0.1>	-	98.89	0.41
10	-11	1773	0.1890	0.2610	0.0373	0.1427	0.0500	Liquid	58.68	0.69	21.77	0.89	19.55	0.77
								Cristobalite	99.26	0.18	0.1>	-	0.74	0.18
								Escolite	0.72	0.18	0.1>	-	99.28	0.18
11	-11	1773	0.2100	0.2600	0.0224	0.1376	0.0500	Liquid	44.78	0.28	48.56	0.32	6.66	0.52
								Escolite	0.18	0.15	0.51	0.21	99.31	0.31
12	-11	1773	0.1875	0.1875	0.0931	0.1619	0.0500	Liquid	48.28	0.59	42.37	0.73	9.34	0.53
								Escolite	1.02	0.22	0.1>	-	98.98	0.22
13	-11	1773	0.2500	0.1250	0.0931	0.1619	0.0500	Liquid	57.77	0.39	24.19	0.63	16.04	0.82
								Escolite	1.59	0.41	0.21	0.18	98.21	0.34
14	-11	1773	0.2250	0.1625	0.0838	0.1587	0.0500	Liquid	51.95	0.29	34.08	0.76	13.97	0.82
								Escolite	1.15	0.34	0.28	0.18	98.57	0.30
15	-11	1773	0.2000	0.2000	0.0745	0.1555	0.0500	Liquid	48.10	0.81	43.71	0.84	8.19	0.42
								Escolite	2.54	0.66	0.26	0.17	97.20	0.70
16	-11	1773	0.2800	0.0700	0.1118	0.1682	0.0500	Liquid	44.49	2.86	50.74	3.18	4.77	0.69
								Escolite	0.73	0.05	0.1>	-	99.27	0.05
								Ca ₂ SiO ₄	53.10	0.37	46.64	0.48	0.26	0.16

Table 2.3 Experimentally determined equilibrium oxide phase compositions of the SiO₂-CaO-CrO_x system at log p_{O₂} = -12 , 1773 K and log p_{O₂} = -10 , 1873 K

No.	logp _{O₂}	Temperature (K)	Initial reagent mass (g)					Phase	Equilibrium phase composition (mass%)					
			SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	Cr	Pt		SiO ₂	SD (SiO ₂)	CaO	SD (CaO)	Cr ₂ O ₃	SD (Cr ₂ O ₃)
17	-12	1773	0.2112	0.2688	0.0200	0.1300	0.0500	Liquid	61.30	0.93	23.17	1.26	15.53	1.74
								Cristobalite	99.82	0.13	0.1>	-	0.18	0.13
18	-12	1773	0.3000	0.0750	0.0931	0.1619	0.0500	Liquid	58.83	0.40	20.26	0.30	20.90	0.31
								Cristobalite	99.49	0.23	0.1>	-	0.51	0.23
								Escolite	1.45	0.23	0.1>	-	98.55	0.23
19	-12	1773	0.2750	0.1250	0.0745	0.1555	0.0500	Liquid	56.84	0.34	22.96	0.42	20.21	0.41
								Escolite	1.31	0.27	0.14	0.13	98.55	0.31
20	-12	1773	0.2750	0.0250	0.1676	0.1874	0.0500	Liquid	53.11	2.97	29.09	2.25	17.80	1.61
								Escolite	0.53	0.23	0.1>	-	99.47	0.23
21	-12	1773	0.2125	0.2125	0.0559	0.1491	0.0500	Liquid	46.96	0.59	41.52	0.47	11.52	0.55
								Escolite	2.33	0.33	0.28	0.15	97.39	0.40
22	-12	1773	0.1785	0.2465	0.0559	0.1491	0.0500	Liquid	44.53	0.87	47.06	1.60	8.40	0.82
								Escolite	2.33	0.65	0.1>	-	97.67	0.65
								Ca ₂ SiO ₄	53.20	0.83	46.49	0.86	0.32	0.25
23	-10	1873	0.2340	0.0240	0.0313	0.1107	0.0500	Liquid	68.87	0.63	19.50	0.35	11.63	0.30
								Cristobalite	99.55	0.13	0.21	0.16	0.23	0.20
24	-10	1873	0.3600	0.0900	0.0373	0.1127	0.0500	Liquid	68.42	0.28	18.28	0.36	13.30	0.52
								Cristobalite	99.62	0.19	0.16	0.07	0.23	0.14
25	-10	1873	0.1350	0.0300	0.1006	0.1644	0.0500	Liquid	60.71	0.99	10.33	0.38	28.96	1.13
								Cristobalite	99.52	0.26	0.1>	-	0.49	0.26
								Escolite	1.06	0.29	0.13	0.05	98.80	0.30
26	-10	1873	0.2250	0.1750	0.0745	0.2255	0.0500	Liquid	50.81	0.35	25.12	0.39	24.07	0.26
								Escolite	0.54	0.18	0.15	0.05	99.30	0.16
27	-10	1873	0.2600	0.1150	0.0931	0.2319	0.0500	Liquid	49.99	1.51	33.67	0.50	16.34	1.88
								Escolite	1.02	0.38	0.1>	-	98.98	0.38
28	-10	1873	0.2250	0.1750	0.0745	0.1755	0.0500	Liquid	48.44	0.37	35.33	0.67	16.23	0.47
								Escolite	0.15	0.20	0.29	0.18	99.57	0.29
29	-10	1873	0.1275	0.1275	0.0335	0.1415	0.0500	Liquid	46.05	0.33	41.59	0.35	12.36	0.44
								Escolite	0.43	0.15	0.18	0.03	99.39	0.14
30	-10	1873	0.1200	0.1380	0.0313	0.1407	0.0500	Liquid	45.09	0.80	45.30	0.40	9.61	1.13
								Escolite	1.04	0.24	0.27	0.21	98.69	0.27
31	-10	1873	0.1200	0.1500	0.0224	0.1576	0.0500	Liquid	43.20	0.19	47.36	0.81	9.44	0.75
								Escolite	0.56	0.15	0.22	0.10	99.22	0.11
								Ca ₂ SiO ₄	37.81	0.10	59.16	0.43	3.03	0.40

Table 2.4 Experimentally determined equilibrium alloy phase composition

No.	$\log p_{\text{O}_2}$	Temperature (K)	Equilibrium phase composition (mass%)					
			Si	SD (Si)	Cr	SD (Cr)	Pt	SD (Pt)
1	-10	1773	0.73	0.05	2.47	0.26	96.80	0.26
2	-10	1773	0.34	0.13	4.60	0.32	95.07	0.44
3	-10	1773	0.89	0.47	5.52	1.42	93.59	1.05
4	-10	1773	0.62	0.28	4.96	0.77	94.42	0.89
5	-10	1773	0.39	0.09	5.32	0.98	94.29	1.04
6	-10	1773	0.28	0.15	5.84	0.35	93.89	0.48
7	-10	1773	0.93	0.27	4.36	0.28	94.71	0.33
8	-11	1773	0.17	0.07	5.10	0.31	94.73	0.28
9	-11	1773	0.27	0.16	9.00	0.78	90.72	0.80
10	-11	1773	0.43	0.18	12.40	1.18	87.17	1.15
11	-11	1773	0.12	0.11	11.01	0.57	88.87	0.64
12	-11	1773	0.53	0.10	11.24	0.45	88.23	0.50
13	-11	1773	1.03	0.49	12.52	0.73	86.45	0.67
14	-11	1773	0.88	0.26	10.75	0.74	88.37	0.57
15	-11	1773	1.83	0.28	10.32	0.39	87.86	0.59
16	-11	1773	0.59	0.74	11.59	1.18	87.82	1.83
17	-12	1773	0.96	0.35	8.70	0.31	90.34	0.54
18	-12	1773	0.65	0.16	11.45	0.36	87.90	0.31
19	-12	1773	1.74	0.45	11.85	0.33	86.41	0.44
20	-12	1773	0.68	0.09	13.24	0.37	86.09	0.42
21	-12	1773	1.34	0.15	14.12	0.28	84.55	0.25
22	-12	1773	0.53	0.11	13.47	0.32	86.00	0.33
23	-10	1873	0.52	0.34	7.55	0.39	91.94	0.54
24	-10	1873	0.10	0.11	9.12	0.16	90.78	0.12
25	-10	1873	0.77	0.14	11.68	0.27	87.55	0.29
26	-10	1873	0.46	0.09	12.74	0.27	86.80	0.29
27	-10	1873	0.58	0.07	10.16	1.08	89.26	1.12
28	-10	1873	0.15	0.09	11.28	0.32	88.57	0.36
29	-10	1873	0.72	0.22	11.73	0.23	87.55	0.43
30	-10	1873	0.74	0.14	12.10	0.39	87.15	0.34
31	-10	1873	0.11	0.05	11.73	0.09	88.16	0.10

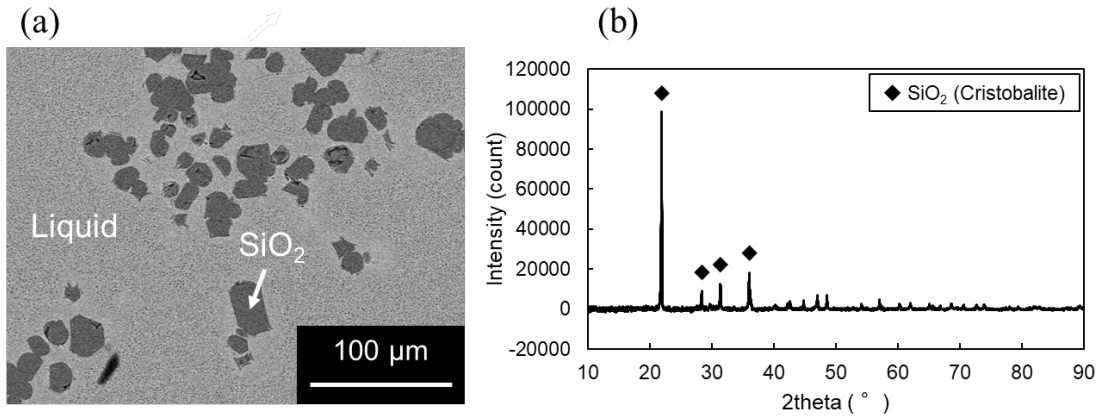


Fig. 2.4 Equilibrium with the liquid phase and SiO₂; (a) backscattered electron image, and (b) diffraction pattern at $\log p_{O_2} = -10$, 1773 K (No.1 in Table 2.2)

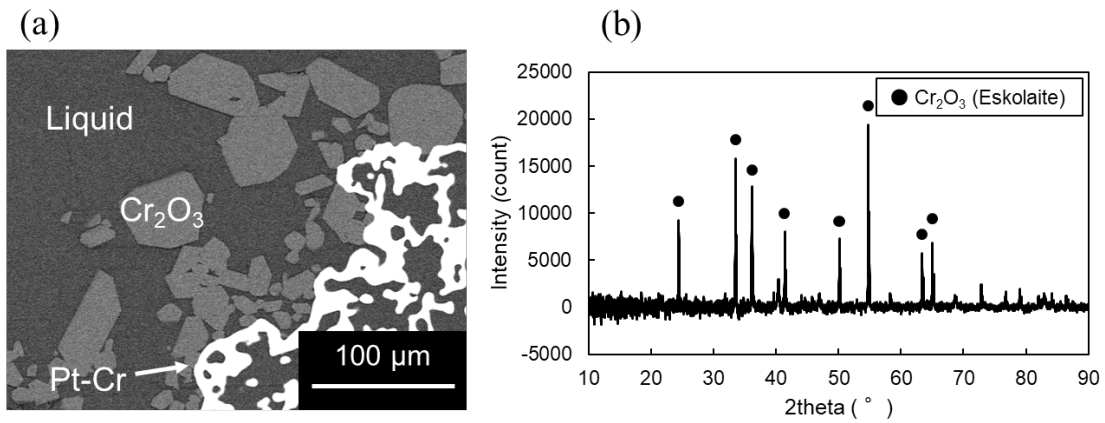


Fig. 2.5 Equilibrium with the liquid phase and Cr₂O₃; (a) backscattered electron image, and (b) diffraction pattern at $\log p_{O_2} = -10$, 1773 K (No.4 in Table 2.2)

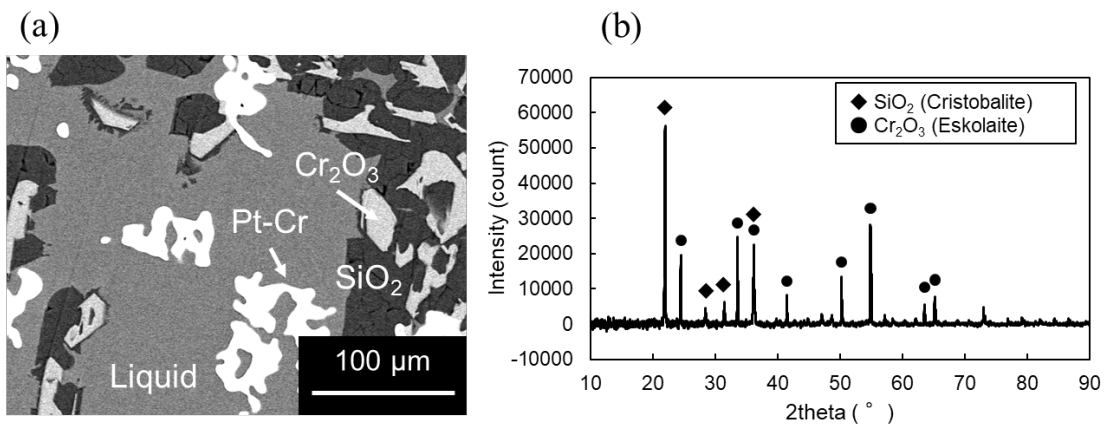


Fig. 2.6 Equilibrium with the liquid phase, SiO₂, and Cr₂O₃; (a) backscattered electron image, and (b) diffraction pattern at $\log p_{O_2} = -10$, 1773 K (No.2 in Table 2.2)

ここで本実験において、ギブスの相律 (Gibbs phase rule) から自由度を考える。自由度を f 、成分の数を c 、相の数を p とすると式 2.11 の関係が成り立つ。

$$f = c - p + 2 \quad (2.11)$$

本実験において、成分の数 c は Si, Ca, Cr, Pt, O の 5 であり、系の取り得る最大の自由度は $f_{\max} = 7$ となる。ガス相およびるつぼである Cr を固溶した Pt-Cr 系合金の固溶体相に加えて、試料に 3 つの相が存在するとき、 $p = 5$ となり、 $f = 2$ となる。酸素分圧と温度を規定すると $f = 0$ となり、それぞれの相の組成は固定される。すなわち、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系状態図において、酸化物の平衡相が 3 相となる領域内においては、酸素分圧と温度が規定されているとき、3 相の組成は変化せず、初期の混合比により、各相の量比のみが変化する。また、液相中の Cr の酸化形態は、本実験条件のような雰囲気下では 2 価と 3 価の両方の形態で存在することが知られている [5-7]。スラグ中で複数の酸化形態をもつ酸化物の各存在割合を調べるためには、均一な液相を急冷し固化させたスラグ作製し、酸化還元滴定により定量することが一般的である。しかしながら、本実験では液相中に微細な固相が存在するため、冷却後の試料に関して高温状態で液相であった部分のみを分離することは困難である。このため、液相中の Cr の 2 価と 3 価の比を決定する操作は行っていないが、 Cr_2O_3 (s) と平衡する液相組成を中心に調べたため、全て 3 価すなわち Cr_2O_3 として存在すると仮定した。また、SEM-EDS 分析による各金属元素濃度の比をもとに、全て Si は SiO_2 、Ca は CaO 、Cr は Cr_2O_3 と仮定し、各相の元素濃度を算出した。これらをもとに作成した各条件の $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系状態図を Figs. 2.7-10 に示す。ただし、破線は実験が得られていない液相線を他の実験条件および先行研究から予測したものである [15, 32, 33]。

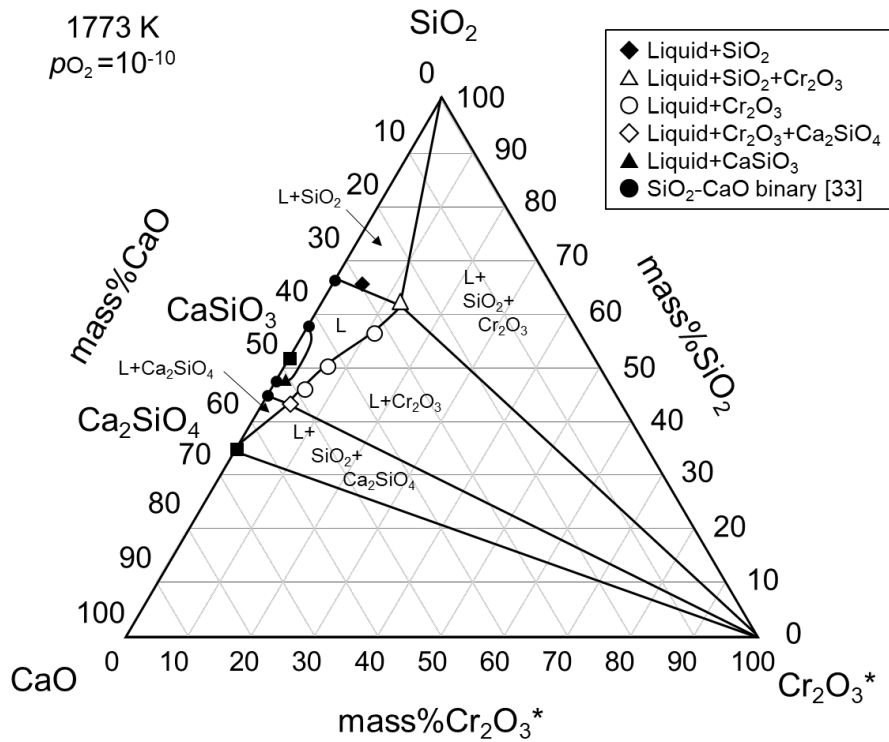


Fig. 2.7 Phase diagram of the SiO₂-CaO-CrO_x system at $p_{O_2} = 10^{-10}$, 1773 K

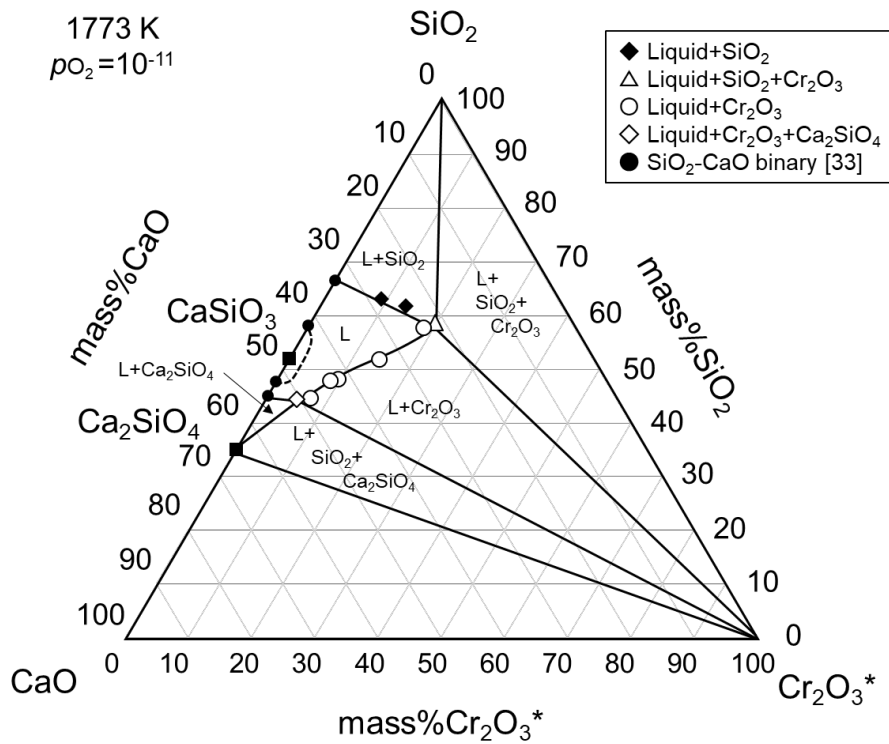


Fig. 2.8 Phase diagram of the SiO₂-CaO-CrO_x system at $p_{O_2} = 10^{-11}$, 1773 K

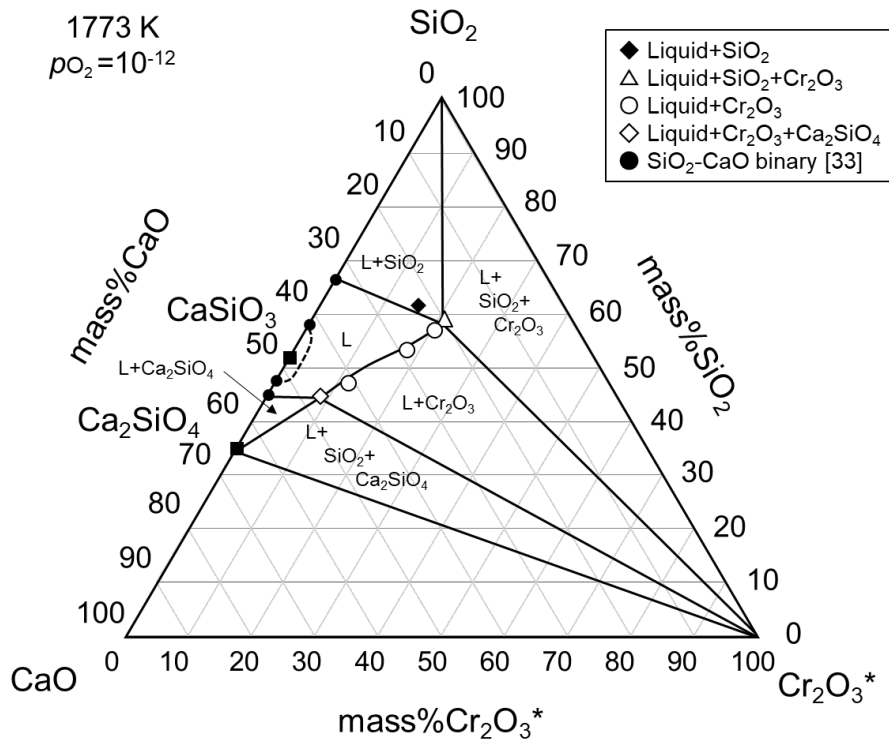


Fig. 2.9 Phase diagram of the SiO₂-CaO-CrO_x system at $p_{O_2} = 10^{-12}$, 1773 K

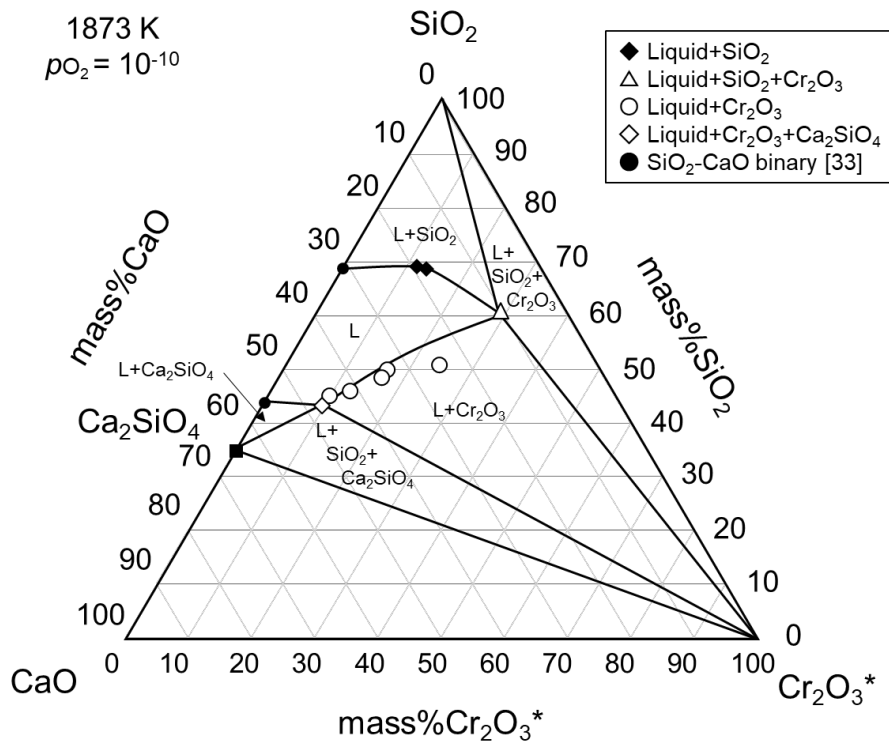


Fig. 2.10 Phase diagram of the SiO₂-CaO-CrO_x system at $p_{O_2} = 10^{-10}$, 1873 K

Figs. 2.7–10 より、酸素分圧が小さいほど、 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ と平衡する液相中の Cr_2O_3 濃度は高くなる。言い換えると、酸素分圧が小さいほど Cr_2O_3 が液相に溶解し、均一融体領域が大きくなる。また、塩基度 B が小さいほど、 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ と平衡する液相中の Cr_2O_3 濃度は高くなる。ここで本章における塩基度は式 2.12 で表されるものとする。

$$B = \frac{(\text{mass\%CaO in liquid phase})}{(\text{mass\%SiO}_2 \text{ in liquid phase})} \quad (2.12)$$

言い換えると、塩基度が小さいほど Cr_2O_3 が液相に溶解し、均一融体領域が大きくなる。これらの傾向は先行研究の報告と一致する [6, 15, 34]。この 2 つの傾向は液相中の Cr の価数が要因であると考えられる。酸化物融体は網目構造の酸素物イオンからなり、 SiO_2 や B_2O_3 などの酸性酸化物からなる網目構造を CaO や Na_2O などの塩基性酸化物が切断していると考えられている [3, 35–37]。塩基性酸化物である CaO は液相中で他の成分に酸素を与える作用があるため、Cr の価数は液相中の CaO 濃度が高い、すなわち塩基度が大きいほど Cr^{2+} より Cr^{3+} が安定となると報告されている [5–7]。酸素分圧もこれと同様であり、酸素分圧が大きいほど Cr^{2+} より Cr^{3+} が安定となる。また、Degterov らは実験データに基づき $\text{CrO-Cr}_2\text{O}_3$ 系の計算状態図を報告した [11]。これを Fig. 2.10 に示す。これからも低酸素分が小さいほど液相中の Cr^{2+} の存在割合は大きくなる。さらに Cr^{2+} の割合が大きい液相線の温度が低いことが分かる。以上より、低塩基度および低酸素分圧条件ほど液相では Cr^{2+} が安定となり、 Cr^{2+} の存在割合が大きいとき、液相の $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})}$ が小さくなる。このため $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})} = 1$ となり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ と平衡する液相組成は低塩基度および低酸素分圧条件ほど Cr 濃度が高くなり、液相領域が大きくなったと考えられる。

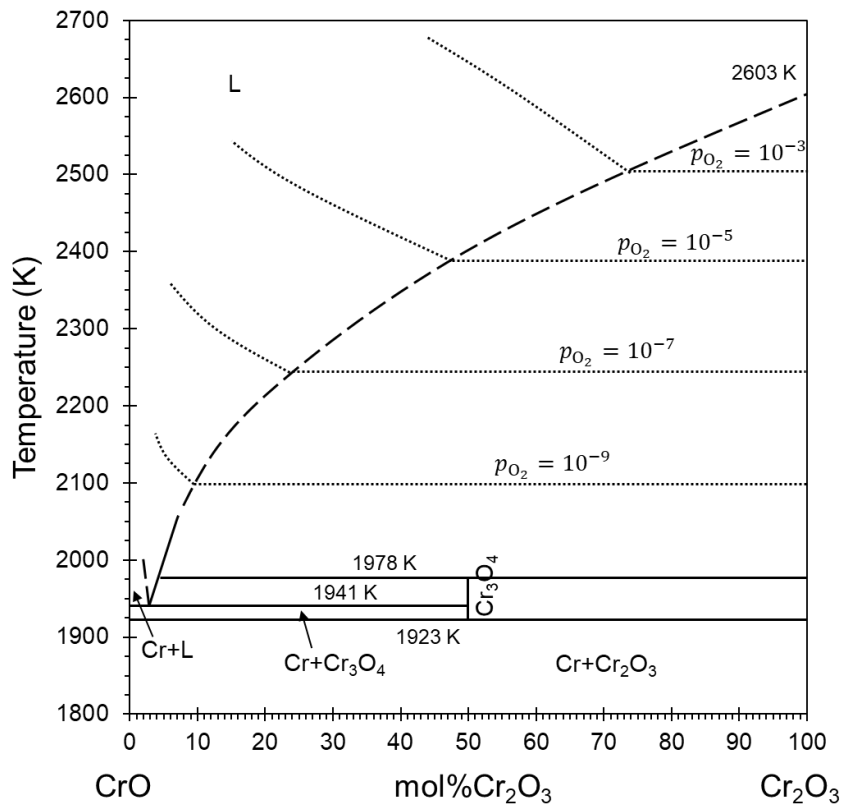


Fig. 2.11 Calculated CrO-Cr₂O₃ phase diagram [11]

Quoted from S. Degterov and A. D. Pelton: *Journal of Phase Equilibria*, 17 (1996), 478, Fig. 1.

次に本実験で得られた均一融体領域を類似した実験におけるものと比較する。1773 K に関しては Pretrius らの、1873 K に関しては Xiao ら、Morita らの報告と比較する [6, 15, 34]。Figs. 2.12, 13 に均一融体領域を比較した状態図を示す。1773 K における均一融体領域は、本研究の $\log p_{O_2} = -10$ と、Pretrius らの $\log p_{O_2} = -9.56$ の領域がよく一致し、酸素分圧が小さい条件ほど本研究との差異が大きくなり、本研究の方が、均一融体領域が小さい傾向にある。これは大気中の O₂ の炉内へのリークや、マスフローコントローラーを用いた混合ガスの流量比の制御の誤差等により、本研究の方が高酸素分圧となり、液相中での Cr³⁺ の存在割合が大きくなったためと考えられる。また 1873 K における液相領域は、Morita らの報告した液相領域とは大きく異なる。これは、前述の酸素分圧の制御に加えて、本結果は EDS 分析で液相組成を決定しているのに対して、Morita らは熔融状態で液相と固相を分離し、冷却した試料の液相部分を化学分析により決定するという、分析方法の違いもが考えられる。また Xiao らの報告との差異の要因はスラグと金属 Cr を平衡させたものであるため、 $a_{Cr_2O_3} = 1$ となる Cr₂O₃ (s) と平衡する液相が最も酸素分圧が高く $\log p_{O_2} = -12.19$ と、実験における酸素分圧が低いことが挙げられる。

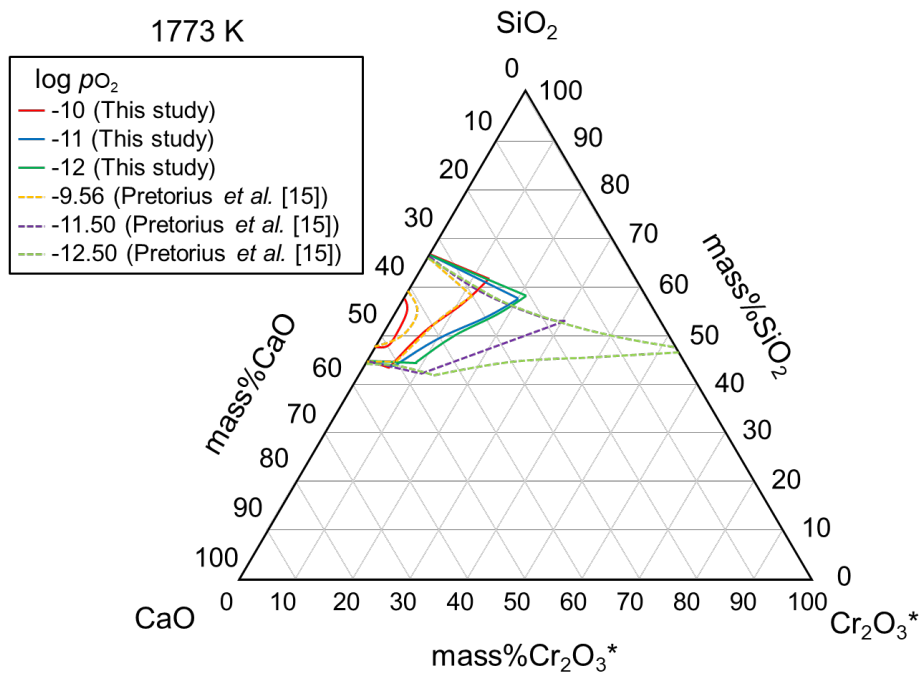


Fig. 2.12 Comparison of homogeneous liquid areas of the $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ system at 1773 K

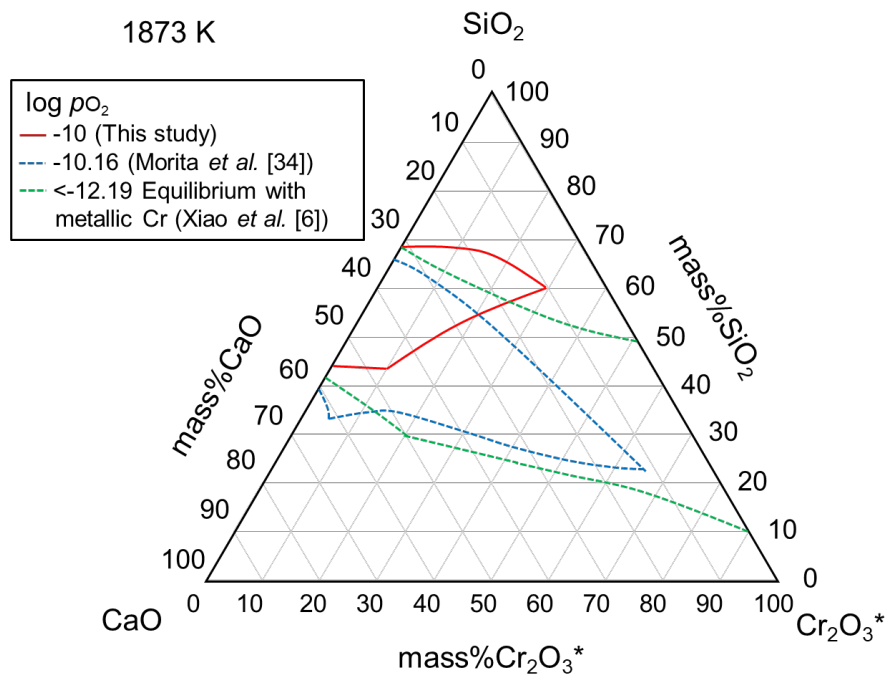
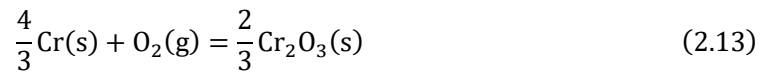


Fig. 2.13 Comparison of homogeneous liquid areas of the $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ system at 1873 K

(b) 溶銅中の Cr 濃度の算出

前述の実験結果より、低酸素分圧および高温ほどスラグへの Cr 溶解度が大きいことが分かった。しかし、低酸素分圧および高温においてはスラグ中の CrO_x が還元され、Cr が金属相に分配され、スラグ相に除去できる Cr の量が低下することが懸念される。そこで、酸素分圧を $\log p_{\text{O}_2} = -10, -11, -12$ とし、温度を 1773 K および 1873 K とした場合について、金属相を Cu-Cr 合金と仮定したときの溶銅中の Cr 濃度を算出することを試みた。

Cr_2O_3 (s) と液相が平衡するとき、スラグへの Cr 溶解度が最も大きいことから、スラグ中の Cr_2O_3 の活量は $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})} = 1$ とする。Cr (s) と Cr_2O_3 (s) が平衡するときの平衡式、標準生成ギブスエネルギー変化、平衡定数を式 2.13–15 に示す [29]。ここで $a_{\text{Cr}(\text{s})}$ は固体基準の Cr の活量を表すものとする。



$$\Delta G^0 = -754268 + 169.35T \quad (2.14)$$

$$K = \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})}^{\frac{2}{3}}}{a_{\text{Cr}(\text{s})}^{\frac{4}{3}} \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (2.15)$$

金属相の活量 $a_{\text{Cr}(\text{s})}$ は、活量係数 γ_{Cr} とモル分率 x_{Cr} から式 2.16 で表される。

$$a_{\text{Cr}(\text{s})} = \gamma_{\text{Cr}} \cdot x_{\text{Cr}} \quad (2.16)$$

また、Cu-Cr 二元系合金において 1773 K と 1873 K における Cr の活量 $a_{\text{Cr}(\text{l})}$ は、1900 K における実験データから式 2.12 に示す正則溶液近似により求めた [38]。正則溶体 (regular solution) とは、混合エントロピーが理想混合エントロピーとなるような溶体であり、このとき、成分 1-2 の二元系溶体において成分 1 の微分混合熱 $\Delta \bar{H}_1$ 、活用係数 γ_1 、および溶体の組成 x_1 の間には次の関係がある [35, 39, 40]。

$$\Delta \bar{H}_1 = RT \ln \gamma_1 = \alpha(1 - x_1)^2 \quad (2.17)$$

ただし、 α は濃度および温度に関係しない定数で α 関係ともいわれる。これより、式 2.19, 20 に $a_{\text{Cr}(\text{l})}$ と x_{Cr} の関係を 1773 K および 1873 K において近似式で表す。ここで $a_{\text{Cr}(\text{l})}$ は液体基準の Cr の活量を表すものとする。

$$RT \ln \gamma_{\text{Cr}} = \text{const.} \quad (2.18)$$

$$a_{\text{Cr(l)}} = -54.90x_{\text{Cr}}^3 - 14.92x_{\text{Cr}}^2 + 6.697x_{\text{Cr}} \quad (\text{at } 1773 \text{ K}, 0 < x_{\text{Cr}} < 0.1) \quad (2.19)$$

$$a_{\text{Cr(l)}} = -49.46x_{\text{Cr}}^3 - 12.65x_{\text{Cr}}^2 + 6.049x_{\text{Cr}} \quad (\text{at } 1873 \text{ K}, 0 < x_{\text{Cr}} < 0.1) \quad (2.20)$$

また, $a_{\text{Cr(l)}}$ と $a_{\text{Cr(s)}}$ の変換は FactSage ver.8.1 のデータより, 式 2.23, 24 で表される [29].

$$\text{Cr(s)} = \text{Cr(l)} \quad (2.21)$$

$$\Delta G^0 = 21005 - 9.6354T \quad (300 < T < 2000) \quad (2.22)$$

$$a_{\text{Cr(l)}} = 0.7664 \cdot a_{\text{Cr(s)}} \quad (\text{at } 1773 \text{ K}) \quad (2.23)$$

$$a_{\text{Cr(l)}} = 0.8270 \cdot a_{\text{Cr(s)}} \quad (\text{at } 1873 \text{ K}) \quad (2.24)$$

以上より, 式 2.14, 15 から各条件において $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})} = 1$ のときの $a_{\text{Cr(s)}}$ が求められ, 式 2.19, 20, 23, 24 からこのときの Cu-Cr 合金中の Cr のモル分率 x_{Cr} を算出した. 計算結果を Table 2.5 に示す. ただし, $\log p_{\text{O}_2} = -12$, 1873 K の条件においては, $a_{\text{Cr(l)}}$ と x_{Cr} の近似式 2.20 において $0 < x_{\text{Cr}} < 0.1$ の範囲において解を得ることができず, $x_{\text{Cr}} > 0.1$ となると考えられる. これより, $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})} = 1$ のとき, 低酸素分および高温ほど Cr が溶銅相に分配される傾向にあるが, 本研究の $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 三元系状態図を決定した温度および酸素分圧の条件においては, Cu-Cr 合金中の Cr 濃度は 1 mass% 以下となる. Cr_2O_3 の $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 三元系スラグへの溶解度が最大で約 20–30 mass% であることを考慮すると, 本実験条件において, 湿式製錬残渣に含まれる Cr はプロセスにおいて十分な割合がスラグ相に分配されると考える.

Table 2.5 Concentration of Cr in Cu-Cr alloys at experimental temperatures and oxygen partial pressures (When $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})} = 1$)

Temperature (K)	$\log p_{\text{O}_2}$	$a_{\text{Cr(s)}}$	$x_{\text{Cr(s)}}$	mass%Cr in Cu-Cr alloy
1773	-10	0.002937	0.0003	0.0245
	-11	0.016515	0.0019	0.156
	-12	0.092871	0.0109	0.894
1873	-10	0.022789	0.0028	0.229
	-11	0.1282	0.0165	1.35
	-12	0.7207	>0.1	>8.33

2.3.2. SiO₂-CaO-TiO_x系スラグ

Table 2.6 に試料の初期組成, SEM および XRD 分析による平衡相, EDS による酸化物の平衡相の定量分析結果と標準偏差を示す. Table 2.7 に酸化物と平衡する TiC 相の定量分析結果と標準偏差を示す. さらに, 一例として, SEM-EDS を用いて得られた試料の反射電子像と XRD を用いて得られた試料の X 線回折ピークを次に示す. Fig. 2.14 (a) に液相と SiO₂ (s) が平衡する試料の反射電子像を, (b) に試料の XRD 分析結果を示す. また, Fig. 2.15 に液相と TiC (s) が平衡する試料の反射電子像と XRD 分析結果に, さらに Fig. 2.16 に液相と SiO₂ (s) と TiC (s) が平衡する試料の反射電子像と XRD 分析結果の結果を示す. SEM で観察された固相と XRD 分析で得られた回折ピークが一致したことから, 平衡相が SEM 観察用試料の表面に現れず, SEM で観察できていないものはないと考えられる.

60 h の保持で平衡に達していることを確認する目的で, Table 2.6 に示した No.5 および 10 の組成に関しては, 100 h 保持する実験も行った. どちらの試料においても各酸化物相の定量分析結果は SiO₂, CaO, Ti₃O₅ の全ての成分が ±1 mass% 以内の範囲内であったため, 本実験系では 60 h の保持で十分に平衡に到達しているとみなした.

Table 2.6 Experimentally determined equilibrium phase compositions of the SiO₂-CaO-TiO_x system containing TiC equilibrated with graphite and CO gas at 1773 K (Carbon-saturated, $p_{CO} = 1$)

No.	Initial composition (mass%)			Phase	Equilibrium phase composition (mass%)					
	SiO ₂	CaO	TiO ₂		SiO ₂	SD(SiO ₂)	CaO	SD(CaO)	Ti ₃ O ₅	SD(Ti ₃ O ₅)
1	73.00	27.00	0.00	Liquid	68.83	0.48	31.17	0.48	-	-
				Cristobalite	99.93	0.09	0.1>	-	-	-
2	68.75	25.91	5.34	Liquid	65.25	0.38	28.54	0.21	6.20	0.31
				Cristobalite	99.71	0.19	0.11	0.06	0.23	0.13
3	59.24	21.72	19.04	Liquid	57.50	0.48	22.91	0.41	19.60	0.70
				Cristobalite	99.43	0.23	0.1>	-	0.52	0.27
4	55.96	16.69	27.35	Liquid	53.80	1.21	21.60	0.76	24.61	0.74
				Cristobalite	99.16	0.24	0.15	0.13	0.70	0.26
5	54.86	14.70	30.44	Liquid	53.00	0.98	22.52	1.17	24.48	0.50
				Cristobalite	99.04	0.23	0.23	0.21	0.73	0.18
6	55.21	23.66	21.13	TiC						
				Liquid	59.36	0.48	27.09	0.18	13.54	0.54
7	52.29	27.62	20.09	TiC						
				Liquid	60.79	0.44	26.24	0.39	12.97	0.50
8	53.46	31.68	14.85	TiC						
				Liquid	58.30	0.24	34.97	0.36	6.73	0.38
9	51.56	35.69	12.75	TiC						
				Liquid	54.50	0.26	40.55	0.61	4.95	0.55
10	41.55	42.54	15.90	TiC						
				Liquid	52.95	0.41	42.42	0.47	4.63	0.28
11	41.41	37.46	21.13	TiC						
				Liquid	50.54	0.22	45.86	0.34	3.60	0.24
12	36.61	47.49	15.90	TiC						
				Liquid	46.72	1.01	51.14	1.55	2.15	0.66
				Ca ₂ SiO ₄	38.02	0.54	61.39	0.54	0.59	0.19
13	37.89	57.83	4.27	Liquid	45.68	0.31	52.02	0.26	2.30	0.10
				Ca ₂ SiO ₄	37.35	0.32	62.09	0.46	0.56	0.26
14	49.57	49.57	0.86	Liquid						
				CaSiO ₃						
15	52.57	46.57	0.86	Liquid						
				CaSiO ₃						
16	62.42	23.78	13.80	Liquid	58.56	0.32	36.06	0.58	5.38	0.37
17	47.93	49.93	2.14	Liquid	51.80	0.23	46.50	0.37	1.70	0.44
18	52.92	44.94	2.14	Liquid	49.46	0.45	48.90	0.48	1.63	0.10

Table 2.7 Compositions of TiC in equilibrium with the liquid phase at 1773 K

No.	Composition of TiC (mol%)										Molar ratio Ti:C
	Ti	SD(Ti)	C	SD(C)	Si	SD(Si)	Ca	SD(Ca)	O	SD(O)	
5	43.37	4.96	30.30	4.14	3.28	2.17	1.99	1.28	21.06	4.83	0.699
6	43.13	4.46	38.01	3.70	3.42	1.83	2.13	0.97	13.31	5.22	0.881
7	38.70	5.19	30.76	7.17	5.44	2.28	2.65	1.04	22.45	8.20	0.795
8	44.31	3.97	40.15	3.99	2.70	1.69	2.11	1.24	10.74	4.78	0.906
9	49.31	1.95	44.79	1.55	0.86	0.74	1.03	0.61	4.01	1.80	0.908
10	48.78	2.25	44.24	3.03	0.60	0.52	0.86	0.47	5.52	3.85	0.907
11	48.42	1.31	46.12	3.09	0.69	0.60	0.95	0.64	3.82	2.54	0.953
12	51.32	0.41	43.65	1.96	0.12	0.05	1.01	0.07	3.90	1.75	0.851

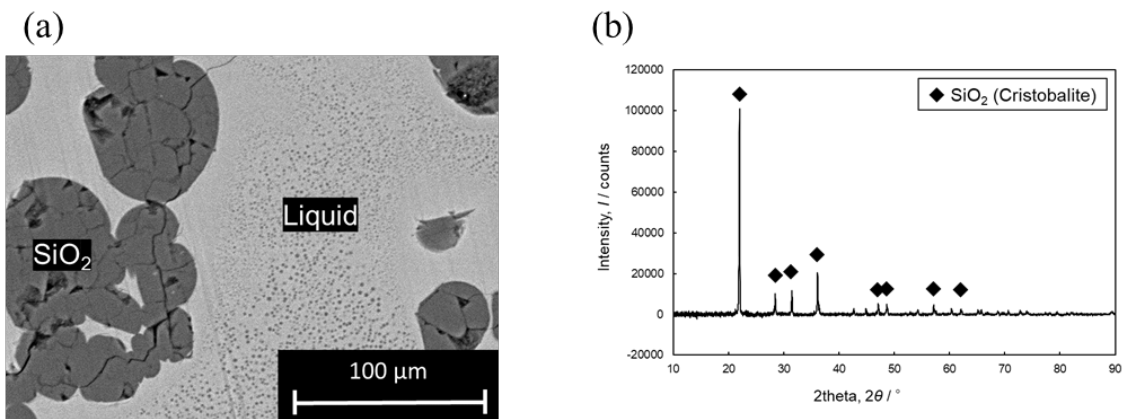


Fig. 2.14 Equilibrium with the liquid phase and SiO₂; (a) back-scattered electron image, and (b) diffraction pattern (No. 2 in Table 2.6)

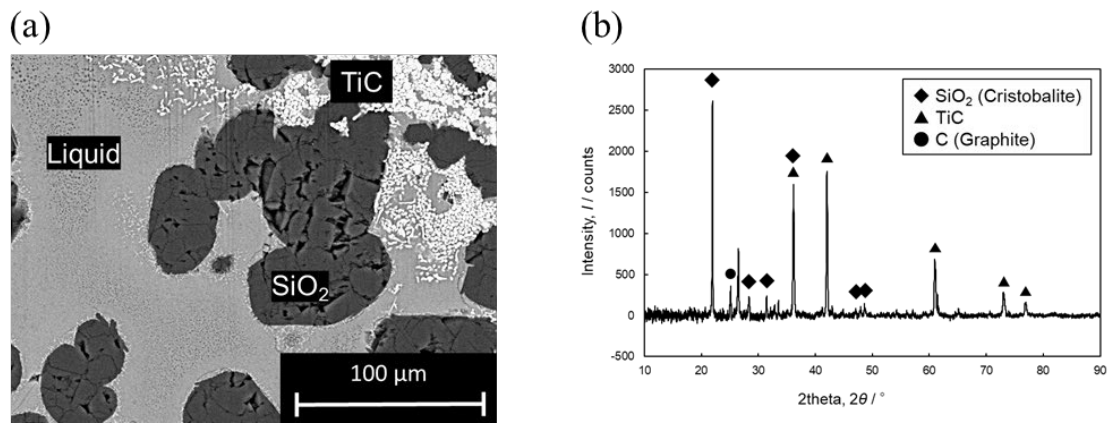


Fig. 2.15 Equilibrium with the liquid phase, SiO₂, and TiC; (a) back-scattered electron image, and (b) diffraction pattern (No. 5 in Table 2.6)

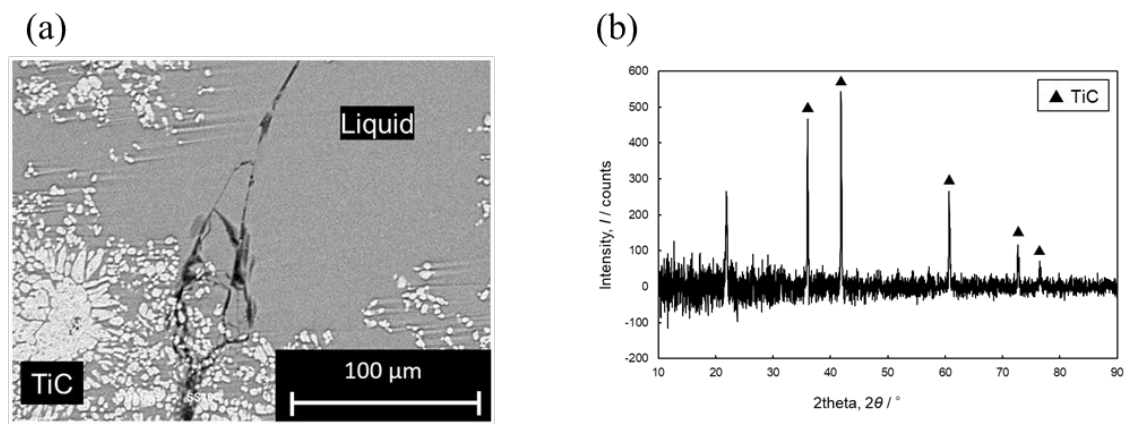


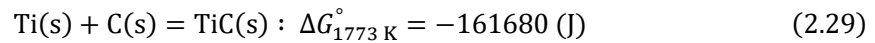
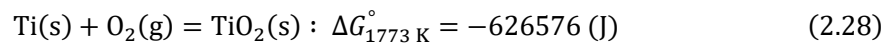
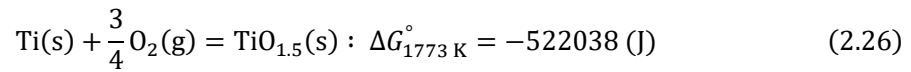
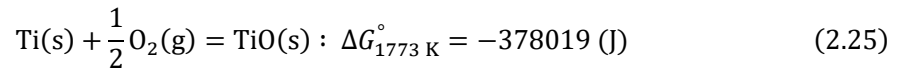
Fig. 2.16 Equilibrium with the liquid phase and TiC; (a) back-scattered electron image, and (b) diffraction pattern (No. 9 in Table 2.6)

本実験の一部の試料では液相と酸化物の固相の他に, Ti と C を主成分とし, 他の成分がわずかに固溶した物質が生成した. この物質の XRD 分析の回折ピークはデータベース上の TiC と一致し, EPMA による定量分析から Ti と C の物質量の比が $\text{Ti}:\text{C} = 1:0.7 - 0.95$ であった. Ti は炭化物 (carbide) の他に, オキシカーバイド (oxycarbide) や, 炭化窒化物を作ることが報告されている [31,41-46]. 以上より, Ti と C を主成分とする物質は TiC に他の成分が固溶したものを考えられる.

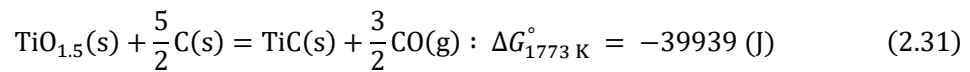
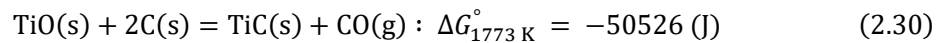
ここで本実験において, ギブスの相律 (Gibbs phase rule) から自由度を考える. 本実験において, 成分の数 c は Si, Ca, Ti, C, O の 5 であり, 系の取り得る最大の自由度は $f_{\max} = 7$ となる. ガス相および C (s) 相に加えて, 試料に 3 つの相が存在するとき, $p = 5$ となり, $f = 2$ となる. ガス相の CO 分圧 ($p_{\text{CO}} = 1$) と温度を規定すると $f = 0$ となり, それぞれの相の組成は固定される. すなわち, $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系状態図において, ガス相および C (s) 相に加えて, 平衡相が 3 相となる領域内においては, 3 相の組成は変化せず, 初期の混合比により, 各相の量比のみが変化する. また, 液相中の Ti の酸化形態は, 本実験条件のような雰囲気下では 3 価と 4 価の両方の形態で存在することが知られている [23-27]. 前節と同様の要因で, 液相中の Ti の 3 価と 4 価の比を決定する操作は行っていないが, Ti-O 二元系において, 本実験条件の 1773 K, 酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -15.72$ において, Ti_3O_5 (s) が最も安定である. 以上より, 液相中の Ti は全て Ti_3O_5 として存在すると仮定した. また, SEM-EDS 分析による各金属元素濃度の比をもとに, 酸化物相は全て, Si は SiO_2 , Ca は CaO , Ti は Ti_3O_5 と仮定し, 各相の元素濃度を算出した. また, 本実験において, 液相と CaSiO_3 (s) が平衡する試料は, 2 つの相の組成が非常に近いために, 明瞭な像の組織観察および定量分析を行うことができなかった. このため, 液相と CaSiO_3 (s) が平衡する液相線は, XRD 分析より判明した, 液相と CaSiO_3 (s) が平衡するときの試料の初期組成と, 液相のみが存在するときの試料の初期組成の間にあるものとし, 状態図上に液相線を加えることとした. これらをもとに作成した 1773 K において固体の黒鉛および CO ガスと平衡する $\text{SiO}_2\text{-CaO-Ti}_3\text{O}_5$ 系状態図を Fig. 2.17 に示す.

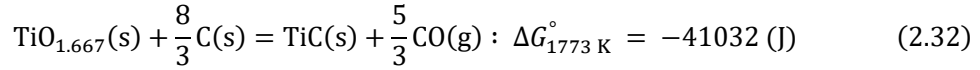
Fig. 2.17 より, 本実験条件の 1773 K, 固体の黒鉛および 101,325 Pa の CO ガスと平衡するときの SiO₂-CaO-TiO_x の液相線において, 液相は SiO₂ (s), TiC (s), Ca₂SiO₄ (s), CaSiO₃ (s) の 4 種の固体と平衡することが分かった. また, 塩基度が小さい組成, すなわち SiO₂ に富む組成ほど, TiC (s) と平衡する液相中の TiO_x 濃度は増加することが分かった. このため実操作においては, 湿式製錬残渣中の TiO₂ を多くスラグに溶解するためには, TiC (s) の生成を抑制することができる, SiO₂ に富むスラグ組成での操作が望ましいと考えられる. 液相中の TiO_x をすべて Ti₃O₅ と仮定すると, Ti₃O₅ は最大で 24.24 mass% スラグに溶解した.

TiC (s) と平衡する液相線に着目し, このときのスラグ中の TiO_x の活量について考える. TiC (s) 中には, Table 2.7 に示すように, Si, Ca, O が数 mass% 程度溶解するが, 計算の便宜上純物質とみなし, $a_{\text{TiC}} = 1$ と仮定する. このとき, TiC (s) と平衡する液相中の各 Ti 酸化物の活量は下の式に示すように一意に決定され, 液相線が Ti 酸化物の等活量線とみなすことができる. FactSage ver.8.1 より, 代表的な Ti 酸化物および TiC の標準生成ギブスエネルギー変化を式 2.25–29 に示す [29].

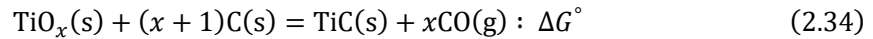


これらと式 2.10 の C (s) - CO (g) の平衡式より, 各 Ti 酸化物と TiC (s) が平衡するときのギブスエネルギー変化は式 2.30–33 のように表すことができる.





また、一般式で書き表すと、式 2.34, 35 のようになる。



$$a_{\text{TiO}_x} = \exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \cdot \frac{a_{\text{TiC}} \cdot p_{\text{CO}}^x}{a_{\text{C}}^{x+1}} \quad (2.35)$$

$a_{\text{C}} = 1, a_{\text{TiC}} = 1, p_{\text{CO}} = 1$ のとき、1773 K における各 Ti 酸化物の活量は、 $a_{\text{TiO}(\text{s})} = 0.0325, a_{\text{TiO}_{1.5}(\text{s})} = 0.0666, a_{\text{TiO}_{1.667}(\text{s})} = 0.0618, a_{\text{TiO}_2(\text{s})} = 0.00938$ となる。すなわち、 $a_{\text{C}} = 1, p_{\text{CO}} = 1$ の条件においては、各 Ti 酸化物の活量がこの値を上回ると、スラグ中に TiC (s) が生成するといえる。

実操作において、TiC (s) の生成を抑制し、本実験条件よりもより多くの Ti 酸化物をスラグに溶解させるためには、 $a_{\text{TiC}} = 1$ のときに、式 2.35 の a_{TiO_x} がより大きい値を取れば良いと考えられる。 p_{CO} は本実験より大きくすることは不可能であるが、 a_{C} を小さくすることは可能である。黒鉛の代わりに酸化物系の耐火物を用いることで、TiC (s) の生成を抑制することができると考えられる。

2.4. まとめ

本章では、湿式製錬残渣中の $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ を多く溶解することができる乾式前処理工程の操作条件を明らかにすることを目的とし、それぞれ状態図を作成し、均一融体領域を調査した。

Cr_2O_3 の処理を対象として、温度 1773 K、酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -10, -11, -12$ および、1873 K、酸素分圧 $\log p_{\text{O}_2} = -10$ における $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 三元系状態図を実験的に決定した。実験結果より、酸素分圧が低い、塩基度が小さい、温度が高い条件ほど Cr_2O_3 (s) と平衡する液相中の CrO_x 濃度は高くなった。低酸素分圧、低塩基度において液相領域が大きくなった原因は、このような条件下で、 Cr^{2+} がより安定となったためであると考えられる。液相中の Cr がすべて Cr_2O_3 であると仮定すると、それぞれの条件における液相中の Cr_2O_3 の最大の濃度は、1773 K、 $\log p_{\text{O}_2} = -10$ のとき 12.42 mass%、 $\log p_{\text{O}_2} = -11$ のとき 19.55 mass%、 $\log p_{\text{O}_2} = -12$ のとき 20.90 mass%、および 1873 K、 $\log p_{\text{O}_2} = -10$ のとき 28.96 mass% であった。さらに、熱力学データに基づき、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系スラグと溶銅が平衡する際の、溶銅中の Cr 濃度を算出した。酸素分圧が低い、温度が高い条件ほど溶銅中の Cr 濃度は高くなるが、状態図を作

成した 4 つの温度・酸素分圧条件においては、溶銅中の Cr 濃度はいずれも 1 mass%以下であると算出された。スラグ中の Cr_2O_3 の溶解量を考慮すれば、この値は小さく、上記のような条件による操業で、湿式製錬残渣中の Cr_2O_3 のスラグ除去というプロセスの役割を十分に果たすと考えられる。

TiO_2 の処理を対象として、温度 1773 K、固体の黒鉛および 101,325 Pa の CO ガス平衡における SiO_2 -CaO- TiO_x 三元系状態図を実験的に決定した。実験結果より、液相は SiO_2 (s), TiC (s), Ca_2SiO_4 (s), CaSiO_3 (s) の 4 種の固体と平衡することが分かった。また、塩基度が小さい組成ほど、TiC (s) と平衡する液相中の TiO_x 濃度は増加することが分かった。液相中の TiO_x をすべて Ti_3O_5 と仮定すると、 Ti_3O_5 は最大で 24.24 mass%スラグに溶解することが分かった。黒鉛の代わりに酸化物系の耐火物を用いることで、 a_{C} を小さくし、TiC (s) の生成を抑制することで、実装業においてより多くの TiO_2 をスラグに溶解させることができると考えられる。

References

- [1] S. Matsuzaki and T. Orimoto: “Development of a Slag Viscosity Estimation Model in Consideration of the Deposition of the Solid Phase” *Tetsu-to-Hagane*, 99 (2013), pp. 439–447. (in Japanese)
- [2] The Japan Institute of Metals: *Ferrous Process Metallurgy*, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 2005) pp. 42–44. (in Japanese)
- [3] The Japan Institute of Metals: *Extractive Metallurgy*, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 2008) pp. 54–59. (in Japanese)
- [4] H. Ohtani, R. Kainuma, and K. Ishida: “Method of Experimental Determination of Phase Diagram;” *Materia Japan*, 37(2) (1998), pp. 142–146. (in Japanese)
- [5] E. B. Pretorius, R. Snellgrove, and A. Muan: “Oxidation State of Chromium in CaO-Al₂O₃-CrO_x-SiO₂ Melts under Strongly Reducing Conditions at 1500°C” *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (1992), pp. 1378–1381.
- [6] Y. Xiao, L. Holappa, and M. A. Reuter: “Oxidation state and activities of chromium oxides in CaO-SiO₂-CrO_x slag system” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 33 (2002), pp. 595–603.
- [7] K. Morita, K. Tsukiashi, M. Kimura, and N. Sano: “Activity of Chromium Oxide in CaO-SiO₂ based Slags at 1873 K” *Steel Research International*, 76 (2005), pp. 279–283.
- [8] K. Mori: “A New Scale of Basicity in Oxide Slags and the Basicity of the Slags Containing Amphoteric Oxides” *Tetsu-to-Hagane*, 46 (1960), pp. 466–473. (in Japanese)
- [9] J. Matousek: “Thermodynamics of Iron Oxidation in Metallurgical Slags” *JOM*, 64 (2012), pp. 1314–1320.
- [10] L. Wang and S. Seetharaman: “Experimental Studies on the Oxidation States of Chromium Oxides in Slag Systems” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41 (2010), pp. 946–954.
- [11] S. Degterov and A. D. Pelton: “Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO-Cr₂O₃, CrO-Cr₂O₃-Al₂O₃, and CrO-Cr₂O₃-CaO Systems” *Journal of Phase Equilibria*, 17 (1996), pp. 476–487.
- [12] S. Degterov and A. D. Pelton: “Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO-Cr₂O₃-SiO₂-CaO System” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28 (1997), pp. 235–242.
- [13] S. Arnout, D. Durinck, M. Guo, B. Blanpain, and P. Wollants: “Determination of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-CrO_x Liquidus” *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008), pp. 1237–1243.
- [14] S. Arnout, M. Guo, I. Jung, B. Blanpain, and P. Wollants: “Experimental Determination of CaO-CrO-Cr₂O₃-MgO-SiO₂ and Thermodynamic Modeling of the CrO-Cr₂O₃-MgO-SiO₂ System” *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009), pp. 1831–1839.

- [15] E. B. Pretorius and A. Man: “Activity-Composition Relations of Chromium Oxide in Silicate Melts at 1500°C Under Strongly Reducing Conditions” *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (2005), pp. 1364–1377.
- [16] R. C. Devries, R. Roy, and E. F. Osborn: “Phase equilibria in the system CaO-TiO₂-SiO₂” *Journal of the American Ceramic Society*, 38 (1955), pp. 158–171.
- [17] A. Muan: “Equilibrium relations involving transition-metal oxides at high temperatures” *Advanced Ceramics*, 3 (1990), pp. 25–44.
- [18] T. Mizoguchi and Y. Ueshima: “Determination of the Ti₂O₃-CaO-Al₂O₃ phase diagram at steelmaking temperature” *Tetsu-to-Hagane*, 91 (2005), pp. 376–382. (in Japanese)
- [19] Y. Kang and J. Lee: “Reassessment of oxide stability diagram in the Fe-Al-Ti-O system” *ISIJ International*, 57 (2017), pp. 1665–1667.
- [20] J. Shi, M. Chen, X. Wan, P. Taskinen and A. Jokilaakso: “Phase equilibrium study of the CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ system at 1300°C and 1400°C in air” *JOM*, 72 (2020).
- [21] X. Wan, J. Shi, L. Klemettinen, M. Chen, P. Taskinen, and A. Jokilaakso: “Equilibrium phase relations of CaO-SiO₂-TiO₂ system at 1400 °C and oxygen partial pressure of 10⁻¹⁰ atm” *Journal of Alloys and Compounds*, 847 (2020).
- [22] M. Chen, J. Shi, P. Taskinen, and A. Jokilaakso: “Phase equilibria of the CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-MgO system in air at 1250–1400 °C” *Ceramics International*, 46 (2020), pp. 27702–27710.
- [23] S. K. Panda and I. Jung: “Coupled experimental study and thermodynamic modeling of the Al₂O₃-Ti₂O₃-TiO₂ system” *ISIJ International*, 60 (2019), pp. 31–41.
- [24] Y. Morizane, B. Ozturk, and R. J. Fruehan: “Thermodynamics of TiO_x in blast furnace-type slags” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30 (1999), pp. 29–43.
- [25] G. Tranell, O. Ostrovski, and S. Jahanshahi: “The equilibrium partitioning of titanium between Ti³⁺ and Ti⁴⁺ valency states in CaO-SiO₂-TiO_x slags” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 33 (2002), pp. 61–67.
- [26] C. Ariyo, P. Gonzalez, and L. Holappa: “Oxidation state of titanium in CaO-SiO₂-TiO_x slags at 1873K” *Steel Research International*, 76 (2005), pp. 284–287.
- [27] S. Jung and R. J. Fruehan: “Thermodynamics of titanium oxide in ladle slags” *ISIJ International*, 41 (2001), pp. 1447–1453.
- [28] H. Okamoto: “O-Ti (Oxygen-Titanium)” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011), pp. 473–474.
- [29] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M-A. Van Ende: “FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016” *Calphad*, 54 (2016), pp. 35–53.

- [30] K. Datta, P. K. Sen, S. S. Gupta, and A. Chatterjee: “Effect of titania on the characteristics of blast furnace slags” *Steel Research International*, 64 (1993), pp. 232–238.
- [31] K. Narita, M. Maekawa, T. Onoye, Y. Satoh, and M. Miyamoto: “Formation of Titanium Compounds, So-called Titanium-Bear, in the Blast Furnace Hearth” *Tetsu-to-Hagane*, 62 (1976), pp. 525–534. (in Japanese)
- [32] M. Hillert, B. Sundman, and X. Wang: “An Assessment of the CaO-SiO₂ System” *Metallurgical Transactions B*, 21 (1990), pp. 303–312.
- [33] J. R. Taylor and A. T. Dinsdale: “Thermodynamic and phase diagram data for the CaO-SiO₂ system” *Calphad*, 14 (1990), pp. 71–88.
- [34] K. Morita, M. Mori, M. Guo, T. Ikagawa, and N. Sano: “Activity of chromium oxide and phase relations for the CaO-SiO₂-CrO_x system at 1873 K under moderately reducing conditions” *Steel Research*, 70 (1999), pp. 319–324.
- [35] The Japan Institute of Metals: *Physical Chemistry of Metals*, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 2020) pp. 151–167. (in Japanese)
- [36] N. Iwamoto: “Basicity of Slag” *Journal of the Japan Welding Society*, 50 (1981), pp. 324–334. (in Japanese)
- [37] Y. Waseda, H. Suito, and Y. Shiraishi: “The Structure of the Molten CaO-SiO₂ System” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 41 (1977), pp. 1068–1073. (in Japanese)
- [38] M. Hämmäläinen, K. Jääskeläinen, R. Luoma, M. Nuotio, P. Taskinen, and O. Teppo: “A thermodynamic analysis of the binary alloy systems Cu-Cr, Cu-Nb and Cu-V” *Chalpad*, 14 (1990), pp. 125–137.
- [39] J. Moriyama, Z. Kozuka, and T. Oishi: “Thermodynamic of Solution” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 9 (1970), pp. 764–776. (in Japanese)
- [40] The Japan Institute of Metals: *Thermodynamics of Microstructures*, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 2017) pp. 54–63. (in Japanese)
- [41] A. Ouensanga: “Thermodynamics of the Ti-C-O system at 1580 K” *Journal of the Less-Common Metals*, 79 (1981), pp. 237–241.
- [42] Y. Hashimoto, K. Koyama, K. Suzuki, and A. Nanyoshi: “Determination of standard Gibbs free energy of formation of TiC_xO_y in equilibrium with carbon” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 53 (1989), pp. 1229–1235. (in Japanese)
- [43] M. Razavi, M. R. Rahimpour, and R. Kaboli: “Synthesis of TiC nanocomposite powder from impure TiO₂ and carbon black by mechanically activated sintering” *Journal of Alloys and Compounds*, 460 (2008), pp. 694–698.
- [44] X. Meng, D. Liu, X. Dai, H. Pan, X. Wen, L. Zuo, and G. Qin: “Novel stable hard transparent conductors in TiO₂-TiC system: Design materials from scratch” *Scientific Reports*, 4 (2014), pp. 1–7.

[45] J. Dang, F. Fatollahi-Fard, P. C. Pistorius, and K. Chou: “Synthesis of titanium Oxycarbide from titanium slag by methane-containing gas” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 49 (2018), pp. 123–131.

[46] G. Fan, J. Tan, R. Zhang, J. Dang, C. Bai, H. Lei, and C. Tan: *Proceedings of Energy Technology 2020* (2020) pp. 335–345.

第3章 炭素飽和下における金属の二液分離を用いた回収能の比較

3.1. はじめに

金属製錬の乾式プロセスにおいて、回収対象となる元素がスラグに化学的に溶解することで生じるスラグロスとは化学溶解ロスと呼ばれる。乾式プロセスは高温であり、反応速度が速いため、化学溶解ロスは一般に平衡論で考えられる。メタル相とスラグ相が平衡する場合を考えると、化学溶解ロスは回収対象となる元素のメタル相における活量、スラグの化学組成、酸素分圧、温度等により決定される [1]。3, 4, 5 章では白金族金属の乾式プロセスにおける、スラグへの白金族金属の化学溶解ロスを抑える操作条件を明らかにすることを目的として以下の3つの実験を行った。本章では、黒鉛と平衡する際に各種コレクターメタルの二液相分離を利用し、二液間の貴金属の分配を測定し、コレクターメタルの貴金属回収能を定量的に評価した。4 章では、これまで明らかとなっていなかった各種白金族金属のスラグ相での溶解形態の特定を試み、酸素分圧が化学溶解ロスに与える影響を検討した。5 章では、コレクターに回収された白金族金属をさらに濃縮する工程に着目し、Cu-Cu₂O および Pb-PbO 系に関してスラグ組成が白金族金属の分配に与える影響を調べて、プロセスを滞留する白金族金属量を低減することができるスラグ組成を明らかにした。

乾式プロセスにおいて、メタル相とスラグ相が平衡するとき、スラグへの化学溶解ロスの低減は、回収対象となる貴金属 M_p の活量 a_{M_p} を小さくすることで可能となる。これより、コレクター-貴金属の系において、貴金属 M_p の濃度が等しいときに、活量 a_{M_p} が小さくなるコレクターが回収に適していると考えられる。しかしながら、二元系金属の熱力学データにおいて、貴金属の活量に関するものは非常に少ない。本実験対象とするコレクター-貴金属間の活量は、報告例がないもの、および状態図から概算しているために信頼性の低いものが大半である。そこで本研究ではコレクター-貴金属間の活量を相対的に比較し、コレクターの貴金属回収能を定性的に評価することを目的として、黒鉛と平衡する際の（以下、「炭素飽和」と記す。）コレクターメタル同士の二液相分離を利用し、貴金属の分配を調べる実験を行った。

炭素飽和下において Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系は熔融状態で Fe が富化した Fe-C 系熔融相と Cu, Pb, または Ag 熔融相、および Ni が富化した Ni-C 熔融相と Ag 熔融相に二液相に分離することが知られている[2-11]。Yamaguchi らは、炭素飽和下、1453 K において Fe-Cu-C 系と Fe-Pb-C 系の溶 Fe-C 相と溶 Cu 相または溶 Pb 相の二液間の Rh, Pd, Ag, Pt, Au の分配を調べ、Rh は Fe 相に、Au は Cu および Pb 相に多く分配されることなどを報告した [3, 4]。また Ono らの研究グループは Fe 中の Cu 除去を目的とし、Fe-Ag 系の二液間の Cu の分配等を報告した [5-7]。また、Chen らは Fe-Cu-Pb 系の液相分離と融点の差を用いて廃電子基板中の元素 (Si, Cr, Co, Ni, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Au, Bi) の分配を報告した [11]。しかしながら、熔融 Fe-Ag-C 系および Ni-Ag-C 系の二液相間における貴金属の分配に関する報告例は存在しない。

以上より、本研究では、炭素飽和下で二液相分離するコレクターの組み合わせとして Fe-Cu, Fe-Pb, Fe-Ag, Ni-Ag 系の 4 つを選定し、分配を調べる貴金属は、主要な白金族金属である Rh, Pd, Pt に加えて、Au とした。Au を調査の対象とした理由は、熱力学データが白金族金属に比べて豊富であり、本研究の妥当性が確認できるためである。測定された分配比より、回収に適したコレクター-貴金属の組み合わせを定量的に評価した。

また本章の一部の内容は、これまでに著者らが投稿した以下の論文の一部を転載したものである。

・ T. Murata and K. Yamaguchi: “Distribution of Precious Metals in Two Liquids Phase Separation of the Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C and Ni-Ag-C Systems with Carbon Saturation” *Resources Processing*, 69 (2022), pp. 11–17. (in Japanese)

3.2. 実験方法

28.8 g の粉末状の Fe (98%, 関東化学) と 1.2 g の粉末状の黒鉛 (純度不明, 新日本テクノカーボン) を混合し、これを内径 20 mm, 外径 30 mm, 高さ 60 mm の黒鉛るつぼ (純度不明, 新日本テクノカーボン) に挿入した。これを反応管に Al_2O_3 (ニッカトー) を、発熱体に SiC (シリコニット) を用いた電気炉内に試料を入れて、室温から約 2 h かけて昇温し、1500 K (± 5 K) において 4 h 保持した。このとき、るつぼの鉛直下方向から、 Al_2O_3 管 (ニッカトー) を通じて、Ar (99.99%, 鈴木商館) を約 150 mL/min の流速で送り込んだ。その後、るつぼごと試料を水冷し、Fe-C 系母合金を作製した。同様に、29.4 g の粉末状の Ni (98%, 関東化学) と 0.6 g の粉末状の黒鉛 (純度不明, 新日本テクノカーボン) を混合し、黒鉛るつぼに挿入し、1700 K (± 5 K) で 4 h 保持し、Ni-C 系母合金を作製した。母合金を粉砕し、10 g の Fe-C 系合金または Ni-C 系合金、Cu (99.5%, 関東化学), Pb (99.9%, 関東化学), または Ag (99.9%, 田中貴金属) を 10 g, Rh, Pd, Pt, Au (それぞれ 99.9%, 田中貴金属) を各 0.2 g を内径 13 mm, 外径 20 mm, 高さ 60 mm の黒鉛るつぼ (純度不明, 新日本テクノカーボン) に挿入し、Fe-C 系と Ni-C 系の共晶温度 1426 K と 1600 K 以上の温度であるそれぞれ 1500 K (± 5 K) または 1700 (± 5 K), Ar 雰囲気下で母合金の作製時と同様にして 4 h 保持し、試料をるつぼごと水冷した。また 4 h で平衡に達するかを確認するため、Fe-Cu-C 系は 1500 K で 20 h 保持する実験を行った。冷却した試料は二液相分離を観察する目的で、ファインカッターで鉛直方向に切断した。さらに、鉛直方向に切断した金属を上部の相と下部の相を注意深く分離し、各相の金属濃度は硝酸および王水で溶解し、ICP-OES (Agilent Technologies, 5100) および ICP-MS (Agilent Technologies, 7700x) を用いて定量した。分析方法の詳細は巻末の付録にまとめて記載した。また各相の C 濃度は岩手大学理工学部の平塚真人教授に協力いただき、CS 分析装置 (HORIBA) を用いて燃焼法により定量した。実験条件を Table 3.1 に示す。また、本実験のフローチャートを Fig. 3.1 に、実験装置の概略図を Fig. 3.2 に示す。

Table 3.1 Experimental conditions

Substance 1 (g)	Substance 2 (g)	Precious metals (g)	T (K)	Time (h)
Fe-C : 10	Cu : 10	Rh, Pd, Pt, Au : 0.2	1500	4, 20
Fe-C : 10	Pb : 10	Rh, Pd, Pt, Au : 0.2	1500	4
Fe-C : 10	Ag : 10	Rh, Pd, Pt, Au : 0.2	1500	4
Ni-C : 10	Ag : 10	Rh, Pd, Pt, Au : 0.2	1700	4

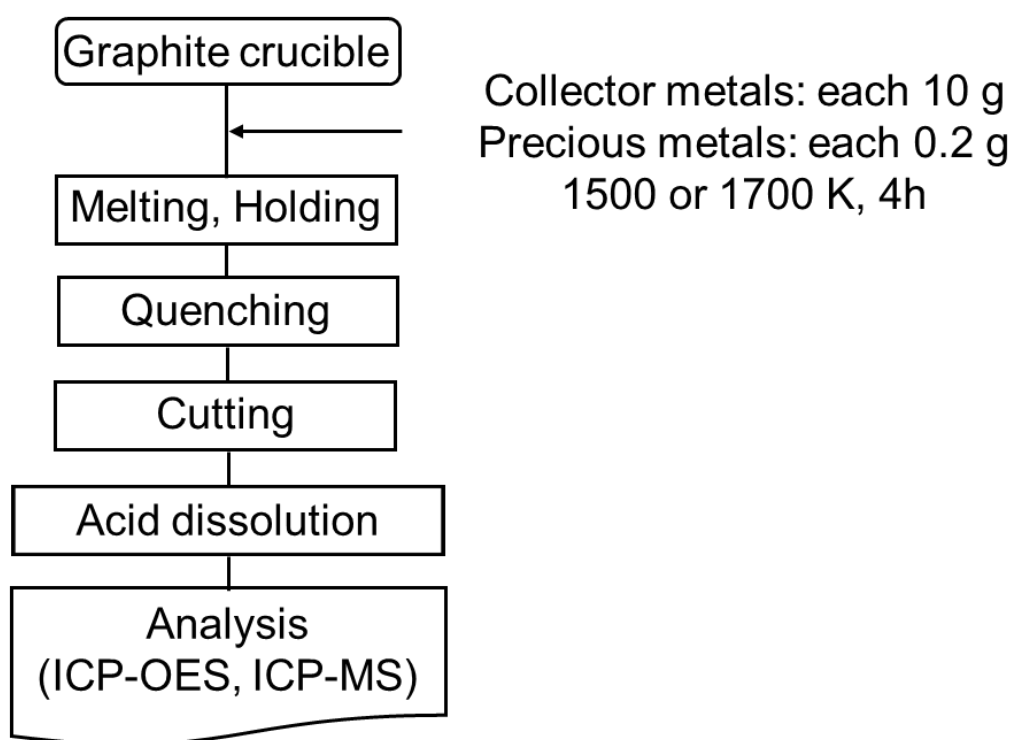


Fig. 3.1 Flowchart of the experiment

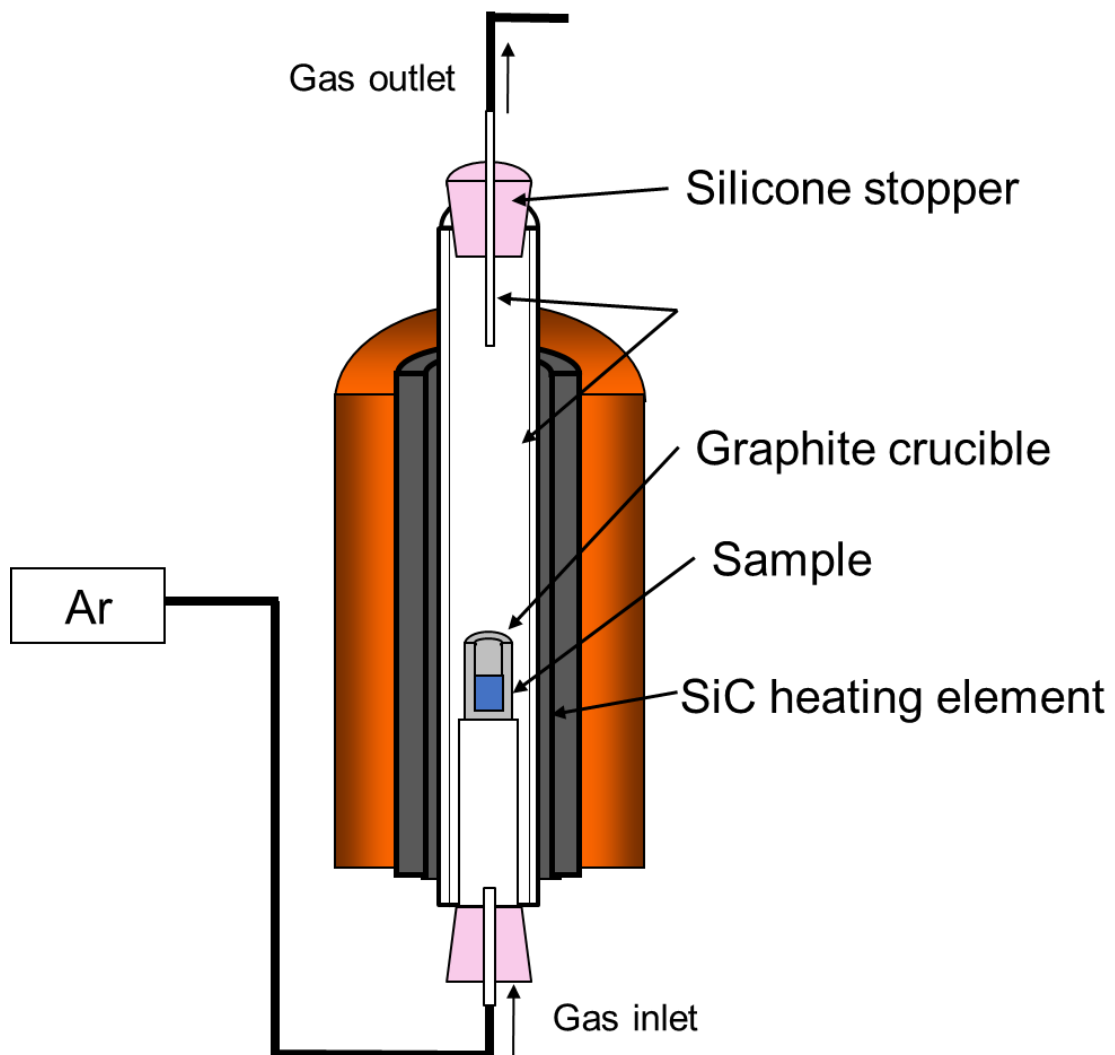


Fig. 3.2 Schematic of the experimental setup

3.3. 実験結果と考察

(a) Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系の二液相分離

鉛直方向に切断した Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系合金試料の写真を Fig. 3.3 に示す。後述の化学分析の結果より、各試料の上部に Fe-C または Ni-C を主成分とする相が、下部に Cu, Pb, または Ag を主成分とする相が生成し (以下, 「Fe-C 相, Cu 相」のように記す.), 密度差により鉛直方向に分離したことが分かった。また Pb を熔融した実験においては, 高温保持後の炉内の反応管には Pb が付着していた。これは蒸気圧が高い Pb が高温保持中に揮発したものと考えられる。

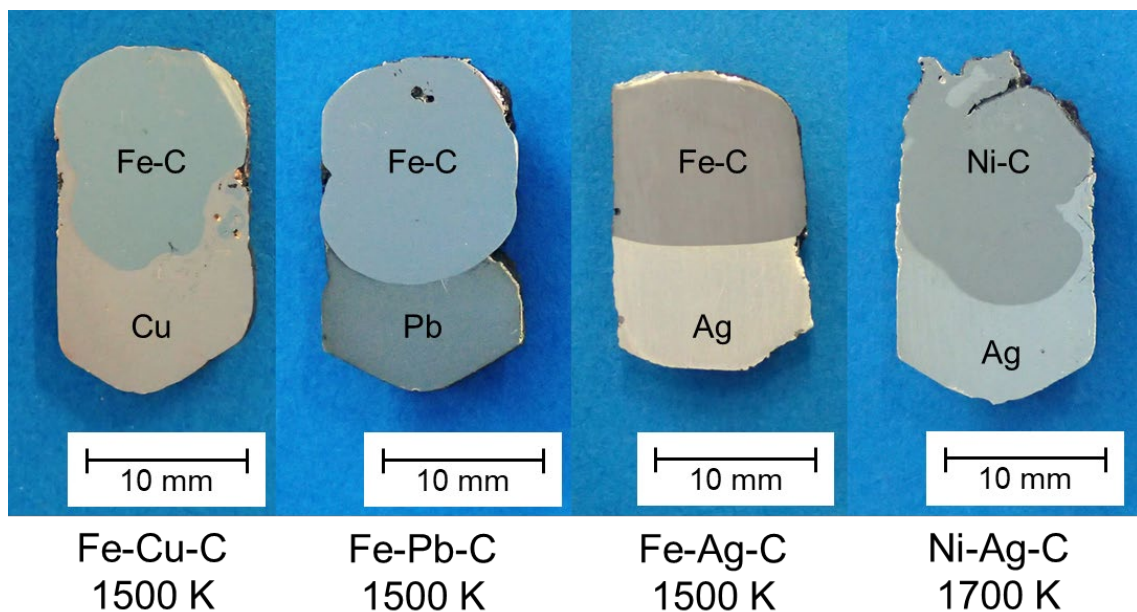


Fig. 3.3 View of two liquid phases separation

各相の成分の定量分析の結果を Table 3.2 に示す。ここで Table 中の n_T は、試料 100 g 当たりの相を構成する成分元素の物質量の総和を示す。また Fe-Cu-C 系の実験では 20 h 保持を行ったが、4 h 保持のものと同様の組成が得られた。これより、Fe-Cu-C 系の試料に関しては、2 つの定量分析結果の平均値を Table 3.2 に示し、本実験は 4 h で十分に平衡に達するとみなした。なお、本節では Fe-C と Ni-C 相に関する諸量を () で、Cu, Pb, Ag 各相に関する諸量を [] で表す。Fig. 3.4 に Fe-X-C 系 (X : Cu, Pb, Ag) と Ni-Ag-C 系の Fe-C 相および Ni-C 相の (mass%C) と Fe-C 相および Ni-C 相の成分 X (Cu, Pb, Ag) と貴金属の濃度の総和 (mass%X_{total}) = (mass%X (X: Cu, Pb, Ag)) + (mass%Rh) + (mass%Pd) + (mass%Pt) + (mass%Au) との関係性を示す。図中には比較のために Fe-C と Ni-C 二元系の値も示した [10]。貴金属を含む Fe-X-C 系と Ni-Ag-C 系の C 濃度は、二元系に比べて減少する傾向を示した。また、Fe-X-C 系 (X : Cu, Pb, Ag) と Ni-Ag-C 系の二液相分離範囲を Fig. 3.5 に示す。本

研究の Fe-Cu-C 系の Fe-C 相の Cu 濃度と Cu 相の Fe 濃度は, Yamaguchi と Takeda の報告に比べて僅かに高い値を示し, 二相分離が狭い [2]. これは温度の上昇に伴い二液分離範囲は狭くなるという一般的な傾向と一致する. Fe-Pb-C 系と Fe-Ag-C 系は Fe-Cu-C 系に比べて二液相の相互溶解度が小さく, 二液分離範囲が広い. また温度の違いはあるが Ni-Ag-C 系は Fe-Ag-C 系に比べて, 僅かに二液分離が狭いことが分かった.

Table 3.2 Experimental results for phase separation

System	T (K)	Phase	C (mass%)	Fe (mass%)	Cu (mass%)	Pb (mass%)	Ag (mass%)	Ni (mass%)	Rh (mass%)	Pd (mass%)	Pt (mass%)	Au (mass%)	n_T (mol)
Fe-Cu-C	1500	Fe-C phase	3.87	87.7	5.58	-	-	-	1.76	0.196	0.911	0.0383	2.00
		Cu phase	0.1>	4.56	90.7	-	-	-	0.210	1.78	0.917	1.78	1.54
Fe-Pb-C	1500	Fe-C phase	4.14	91.6	-	0.315	-	-	1.71	0.196	1.79	0.226	2.02
		Pb phase	0.1>	0.206	-	95.7	-	-	0.110	1.96	0.0975	1.85	0.497
Fe-Ag-C	1500	Fe-C phase	4.21	90.5	-	-	0.519	-	1.79	1.06	1.77	0.116	2.01
		Ag phase	0.1>	0.139	-	-	97.3	-	0.00044	0.785	0.0072	1.73	0.925
Ni-Ag-C	1700	Ni-C phase	1.95	-	-	-	2.49	90.2	1.82	1.19	1.86	0.477	1.76
		Ag phase	0.1>	-	-	-	96.7	1.13	0.0021	0.750	0.019	1.44	0.930

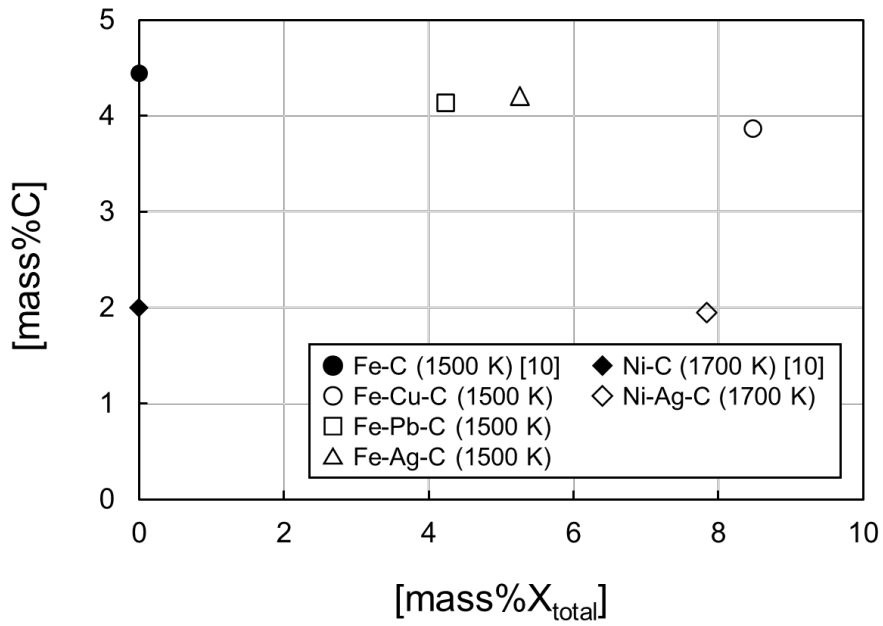


Fig. 3.4 Relationship between C concentration and total concentration of elements except C, Fe, and Ni. $(\text{mass}\%X_{\text{total}}) = (\text{mass}\% : \text{Cu, Pb, or Ag}) + (\text{mass}\%\text{Rh}) + (\text{mass}\%\text{Pd}) + (\text{mass}\%\text{Pt}) + (\text{mass}\%\text{Au})$

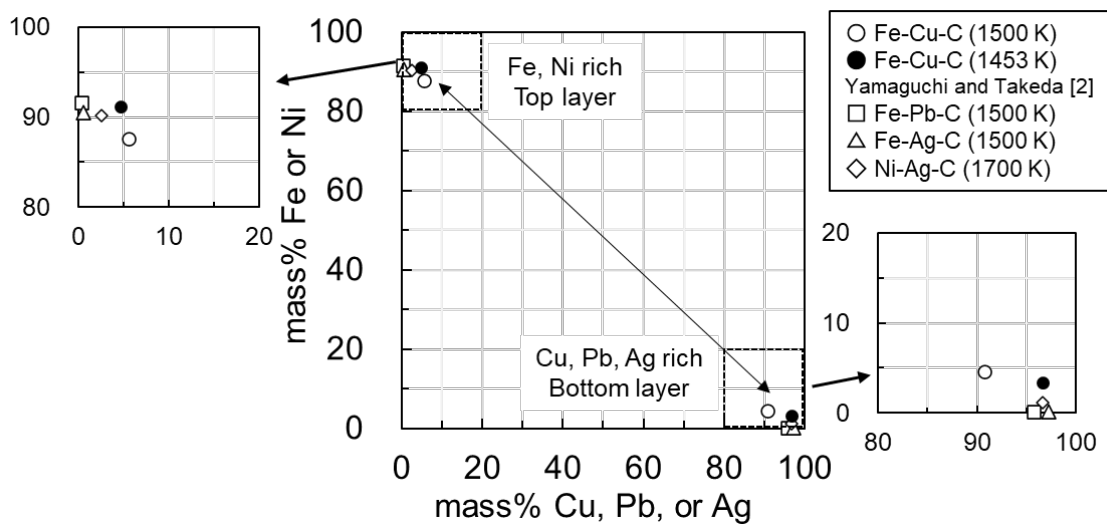


Fig. 3.5 Concentrations of collector metal components in each phase

(b) 貴金属の分配挙動

Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系の Fe-C 相または Ni-C 相中の貴金属濃度 (mass%Mp, Mp: Rh, Pd, Pt, Au) と, Cu, Pb, または Ag 相の貴金属濃度 [mass%Mp] の関係を Figs. 3.6–3.9 にそれぞれ示す. Fig. 3.4 中に示した通り (mass%Mp) と [mass%Mp] の関係を示す直線の傾きは次式で定義される分配比 L_{Mp} に相当する.

$$L_{Mp} \equiv \frac{(\text{mass\% Mp})}{[\text{mass\% Mp}]} \quad (\text{Mp: Rh, Pd, Pt, or Au}) \quad (3.1)$$

本研究により決定された Fe-C 相または Ni-C 相中と Cu, Pb, または Ag 相の各相間における L_{Mp} を一括して Table 3.3 に示す. Table 中には Yamaguchi and Takeda による Fe-Cu-C 系と Fe-Pb-C 系の報告値と, 後述する文献から算出された計算値も示した [2, 3].

Table 3.3 Experimental and calculated values of distribution ratio for precious metals

Mp	Fe-Cu-C			Fe-Pb-C			Fe-Ag-C		Ni-Ag-C	
	L_{Mp}		L_{Mp}^{cal} (1500K)	L_{Mp}		L_{Mp}^{cal} (1500K)	L_{Mp} (1500K)	L_{Mp}^{cal} (1500K)	L_{Mp} (1700K)	L_{Mp}^{cal} (1700K)
	This study (1500K)	Yamaguchi and Takeda (1453K)		This study (1500K)	Yamaguchi and Takeda (1453K)					
Rh	8.4	8.2	770	15	14	62	4000	12000	850	-
Pd	0.11	0.10	0.83	0.10	0.043	2.1	1.4	7.3	1.6	0.93
Pt	0.99	0.78	15	18	19	55	250	890	96	54
Au	0.022	0.011	0.025	0.12	0.063	0.41	96	54	0.33	0.89

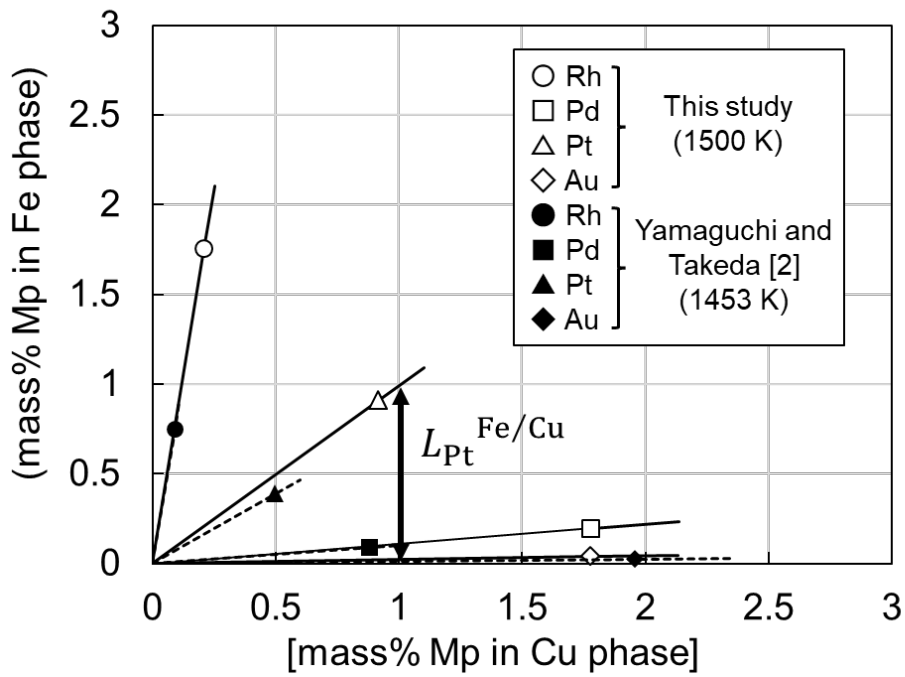


Fig. 3.6 Relationship of precious metals concentration between Fe-C and Cu phases in the Fe-Cu-C system at 1500 K

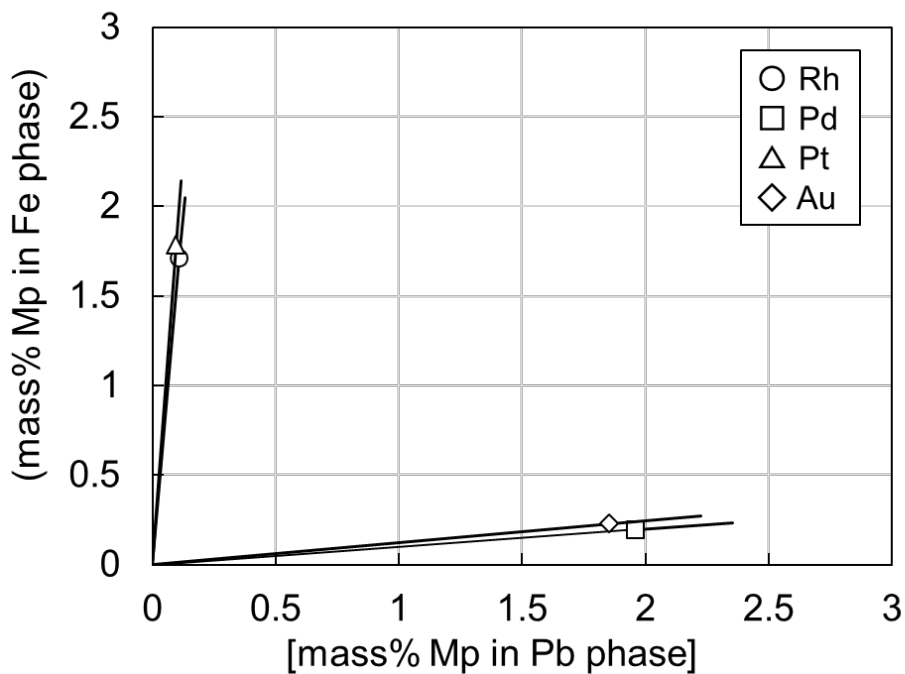


Fig. 3.7 Relationship of precious metals concentration between Fe-C and Pb phases in the Fe-Pb-C system at 1500 K

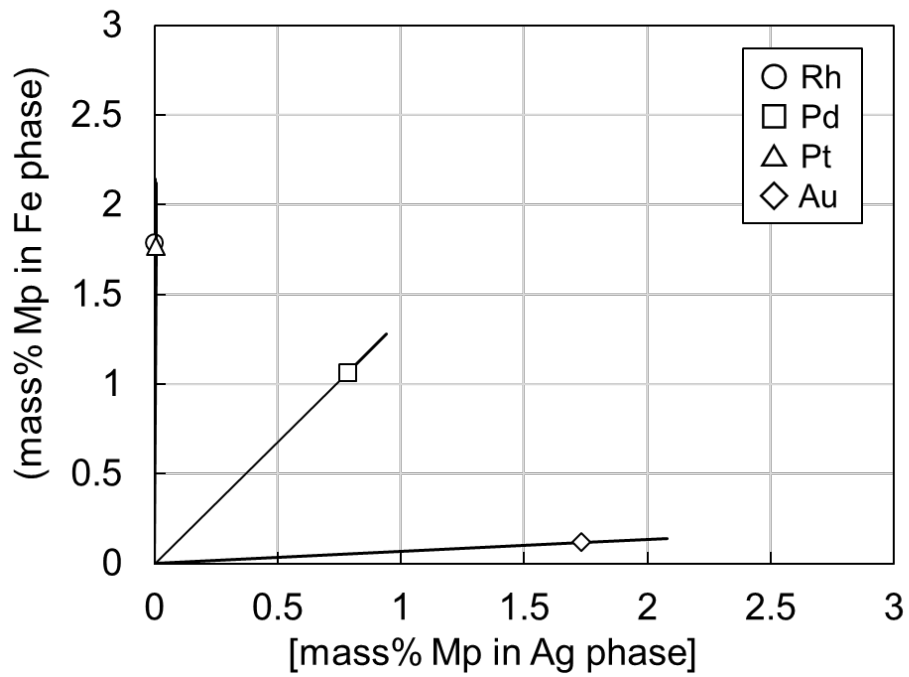


Fig. 3.8 Relationship of precious metals concentration between Fe-C and Ag phases in the Fe-Ag-C system at 1500 K

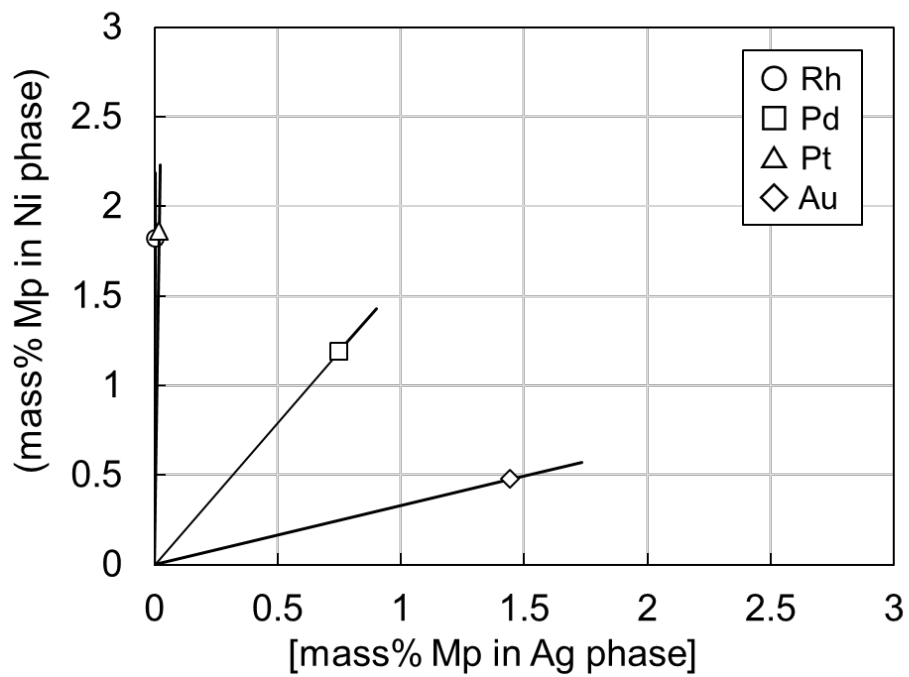


Fig. 3.9 Relationship of precious metals concentration between Ni-C and Ag phases in the Ni-Ag-C system at 1700 K

本研究では Table 3.4 に示す X-Mp 二元系 (X: Fe, Cu, Pb, Ni, Ag) における溶融 Fe, Ni, Cu, Ag, Pb 中の貴金属の液体基準の無限希薄の活量係数 γ_{Mp}^0 を用いて、無限希薄領域における各相間の L_{Mp}^{cal} を推算し、実験結果と比較する。今、溶 Fe 相と溶 Cu 相に貴金属 Mp が分配平衡している場合、式 3.2 が成立する。

$$(a_{Mp}) = [a_{Mp}] \quad (3.2)$$

ここで、 (a_{Mp}) と $[a_{Mp}]$ はそれぞれ溶 Fe 相と溶 Cu 相の Mp のラウール基準の活量を表す。活量 a は活量係数 γ とモル分率 x により式 3.3 で表すことができる。

$$a = \gamma \cdot x \quad (3.3)$$

よって、式 3.2 は式 3.4 で表される。

$$(\gamma_{Mp})(x_{Mp}) = [\gamma_{Mp}][x_{Mp}] \quad (3.4)$$

ここで、 (γ_{Mp}) と $[\gamma_{Mp}]$ は Fe 相と Cu 相の Mp の活量係数を、 (x_{Mp}) と $[x_{Mp}]$ は Fe 相と Cu 相の Mp のモル分率を示す。式 3.4 を変形することにより式 3.5 が得られ、 $(x_{Mp})/[x_{Mp}]$ は $(\gamma_{Mp})/[\gamma_{Mp}]$ で表すことができる。

$$\frac{(x_{Mp})}{[x_{Mp}]} = \frac{[\gamma_{Mp}]}{(\gamma_{Mp})} \quad (3.5)$$

今、 x_{Mp} が十分に小さい場合、活量係数 γ_{Mp} を無限希薄の活量係数 γ_{Mp}^0 と表し、Fe 相および Cu 相の Mp の質量パーセント濃度は Fe および Cu の原子量 M_{Fe} , M_{Cu} を用いると式 3.6 と 3.7 で表される。

$$(\text{mass\% Mp}) = \frac{M_{Mp} \cdot (x_{Mp})}{M_{Mp} \cdot (N_{Mp}) + M_{Fe} \cdot \{1 - (x_{Mp})\}} \cdot 100 \cong \frac{M_{Mp} \cdot (x_{Mp})}{M_{Fe}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

$$[\text{mass\% Mp}] = \frac{M_{Mp} \cdot [x_{Mp}]}{M_{Mp} \cdot [x_{Mp}] + M_{Cu} \cdot \{1 - [x_{Mp}]\}} \cdot 100 \cong \frac{M_{Mp} \cdot [x_{Mp}]}{M_{Cu}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

よって、式 3.1 と同様に定義される Mp の無限希薄領域における分配比 L_{Mp}^{cal} は式 3.5-7 より式 3.8 で求めることができる。

$$L_{\text{Mp}}^{\text{cal}} = \frac{(\text{mass\% Mp})}{[\text{mass\% Mp}]} = \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Fe}}} \cdot \frac{(x_{\text{Mp}})}{[x_{\text{Mp}}]} = \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Fe}}} \cdot \frac{[\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}]}{(\gamma_{\text{Mp}}^{\circ})} \quad (3.8)$$

ここで $\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}$ は無限希薄における貴金属 Mp の液体基準の活量係数であり、文献値の値を用いた [12–16]. 文献値の温度が本計算の温度と異なる場合は、式3.9の正則溶液を適用し、近似した.

$$T \ln \gamma_{\text{Mp}}^{\circ} = \text{const.} \quad (3.9)$$

ここで T は絶対温度を表す. また、二元系の融体における $\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}$ の文献値が存在しない場合は熱力学計算ソフト FactSage ver.8.1 の SGnob1 のデータベースより $\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}$ を推算して使用した [17]. 式 3.8 を用いて算出された $L_{\text{Mp}}^{\text{cal}}$ を Table 3.3 に実験値とともに示した. 本実験により決定された L_{Mp} から, Rh は Fe-C 相または Ni-C 相に, Au は Cu, Pb, または Ag 相に分配され, Pd および Pt は両相に分配される傾向にあることが分かった. また, 本結果は Yamaguchi and Takeda により報告された Fe-Cu-C 系と Fe-Pb-C 系の L_{Mp} とよく一致する [2,3]. また, 実験値の L_{Mp} と文献および熱力学データの $\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}$ より算出された $L_{\text{Mp}}^{\text{cal}}$ は, 貴金属の違いによる分配の傾向は矛盾しないが, L_{Mp} と $L_{\text{Mp}}^{\text{cal}}$ の値が大きく乖離するものがある. これに関しては要因として, 1) 実験において冷却時の試料の濃度偏析・懸垂による実験値の誤差, 2) 化学分析の測定誤差, 3) 注目した二成分以外 (C や他の貴金属) の相互作用, 4) 正則溶液近似による温度の変換における信頼性・無限希薄領域範囲を超えることによる活量係数の濃度依存性, 5) 文献およびデータベースの活量係数の信頼性, などが考えられる. また, 溶融合金の活量測定の結果が比較的豊富な Au に関して L_{Mp} と $L_{\text{Mp}}^{\text{cal}}$ の値が近く, 測定が行われていない Rh に関して L_{Mp} と $L_{\text{Mp}}^{\text{cal}}$ の値が大きく異なることから 5) の活量係数の信頼性による要因が最も大きいと考えられる. また, Fe-C 相と Ni-C 相の C 濃度は mol% で, それぞれ約 17 mol%, 約 9 mol% であり, 多量の C を含有することから, 3) の Fe-C および Ni-C 相中の C と貴金属との相互作用が生じ, Fe-Mp や Ni-Mp 二元系の $\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}$ から変化している可能性がある.

Table 3.4 Activity coefficients at infinite dilution in binary systems

Phase	T (K)	$\gamma_{\text{Rh}}^{\circ}$	$\gamma_{\text{Pd}}^{\circ}$	$\gamma_{\text{Pt}}^{\circ}$	$\gamma_{\text{Au}}^{\circ}$
Fe	1500	0.00627 [17]	0.0387 [13]	0.00466 [12]	3.58 [17]
Cu	1500	4.23 [17]	0.0274 [17]	0.0604 [17]	0.0780 [14]
Pb	1500	0.106 [17]	0.0209 [17]	0.0692 [12]	0.396 [12]
Ni	1700	No date	0.339 [15]	0.0673 [16]	0.909 [17]
Ag	1500	40.0 [17]	0.142 [17]	2.15 [17]	0.393 [12]
	1700	25.9 [17]	0.171 [17]	1.97 [17]	0.438 [12]

(c) コレクターメタルの回収能

本実験により決定された L_{Mp} の結果に基づき、同一温度における各コレクターメタルの回収能を定量的に比較する。本実験において各相の貴金属濃度はいずれも 2 mass%以下であり、各相の貴金属の活量係数は無限希薄の活量係数とみなした。Fe-C 相を基準としてコレクターメタルXの貴金属 Mp の回収能 A_X^{Mp} を、1500 K において Fe-C 相と平衡すると仮定したときの貴金属 Mp の分配とし、式 3.10 により定義した。

$$A_X^{Mp} \equiv \frac{\text{mass\%Mp in X}}{\text{mass\%Mp in Fe-C}} \quad (X: \text{Fe-C, Ni-C, Cu, Ag, Pb}), (Mp: \text{Rh, Pd, Pt, Au}) \quad (3.10)$$

ここで計算上、以下の点を仮定する。

- ・ 貴金属 Mp の濃度は無限希薄領域にあり、主成分以外との相互作用は無視できる。
 - ・ 1500 K における Ni-C 相は過冷却融体である。
 - ・ 1500 K の Fe-Ag-C 系の Ag 相における $\gamma_{Mp,1500K}^0$ と、1700 K の Ni-Ag-C 系の Ag 相における $\gamma_{Mp,1700K}^0$ の間には式 3.9 に示した正則溶液近似の関係式が成り立つ。
- このとき、各コレクターメタルの回収能 A_X^{Mp} は式 3.11–3.14 で書き表される。

$$A_{Fe}^{Mp} = \frac{\text{mass\%Mp}_{in Fe-C}}{\text{mass\%Mp}_{in Fe-C}} = 1 \quad (3.11)$$

$$A_{Cu}^{Mp} = \frac{\text{mass\%Mp}_{in Cu}}{\text{mass\%Mp}_{in Fe-C}} = \frac{1}{L_{Mp}^{Fe/Cu}} \quad (3.12)$$

$$A_{Pb}^{Mp} = \frac{\text{mass\%Mp}_{in Pb}}{\text{mass\%Mp}_{in Fe-C}} = \frac{1}{L_{Mp}^{Fe/Pb}} \quad (3.13)$$

$$A_{Ag}^{Mp} = \frac{\text{mass\%Mp}_{in Ag}}{\text{mass\%Mp}_{in Fe-C}} = \frac{1}{L_{Mp}^{Fe/Ag}} \quad (3.14)$$

A_{Ni}^{Mp} に関しては、Ni-C 相と Fe-C 相は二液相に分離しないが、Fe-Ag-C 系および Ni-Ag-C 系の実験結果をもとに、Ag を媒介にして次のように算出した。

$$\begin{aligned}
A_{\text{Ni}}^{\text{Mp}} &= \frac{\text{mass}\% \text{Mp}_{\text{in Ni-C}}}{\text{mass}\% \text{Mp}_{\text{in Fe-C}}} \\
&= \frac{\text{mass}\% \text{Mp}_{\text{in Ag}} \cdot \text{mass}\% \text{Mp}_{\text{in Ni-C,1500 K}}}{\text{mass}\% \text{Mp}_{\text{in Fe-C}} \cdot \text{mass}\% \text{Mp}_{\text{in Ag,1500 K}}} \\
&= \frac{1}{L_{\text{Mp}}^{\text{Fe/Ag}}} \cdot \left(\frac{M_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ni}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mp in Ag,1500 K}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ni-C,1500 K}}^{\circ}} \right) \\
&= \frac{1}{L_{\text{Mp}}^{\text{Fe/Ag}}} \cdot \left\{ \frac{M_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ni}}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{1700}{1500} \ln \gamma_{\text{Mp in Ag,1700 K}}^{\circ}\right)}{\exp\left(\frac{1700}{1500} \ln \gamma_{\text{Mp in Ni-C,1700 K}}^{\circ}\right)} \right\} \\
&= \frac{1}{L_{\text{Mp}}^{\text{Fe/Ag}}} \cdot \frac{M_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ni}}} \cdot \exp\left(\frac{1700}{1500} \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Ag,1700 K}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ni-C,1700 K}}^{\circ}}\right) \quad (3.15)
\end{aligned}$$

さらに、式 3.8 と同様にして、

$$\begin{aligned}
\frac{\gamma_{\text{Mp in Ag,1700 K}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ni-C,1700 K}}^{\circ}} &= \frac{x_{\text{Mp in Ni-C,1700 K}}}{x_{\text{Mp in Ag,1700 K}}} \\
&= \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ag}}} \cdot L_{\text{Mp}}^{\text{Ni/Ag}} \quad (3.16)
\end{aligned}$$

であるから、式 3.15, 16 より、

$$A_{\text{Ni}}^{\text{Mp}} = \frac{1}{L_{\text{Mp}}^{\text{Fe/Ag}}} \cdot \frac{M_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ni}}} \cdot \exp\left\{\frac{1700}{1500} \ln \left(\frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ag}}} \cdot L_{\text{Mp}}^{\text{Ni/Ag}}\right)\right\} \quad (3.17)$$

となり、Table 3.3 中の実験により決定された分配比および原子量で表される。以上より、1500 K における Fe-C を基準とした各コレクターメタルの回収能 A_{X}^{Mp} を Table 3.5 および Fig. 3.10 に示す。Fig. 3.10 に示されるように、例えば Rh の回収能は Fe-C, Ni-C, Pb, Cu, Ag の順で大きいことが分かった。

Table 3.5 Precious metals recovery ability of collector metals with reference to Fe at 1500 K

Mp	Rh	Pd	Pt	Au
A_{Fe}	1	1	1	1
A_{Cu}	0.12	9.1	1.0	46
A_{Pb}	0.065	10	0.055	8.2
A_{Ag}	0.00025	0.74	0.0040	15
A_{Ni}	0.48	1.1	0.66	3.9

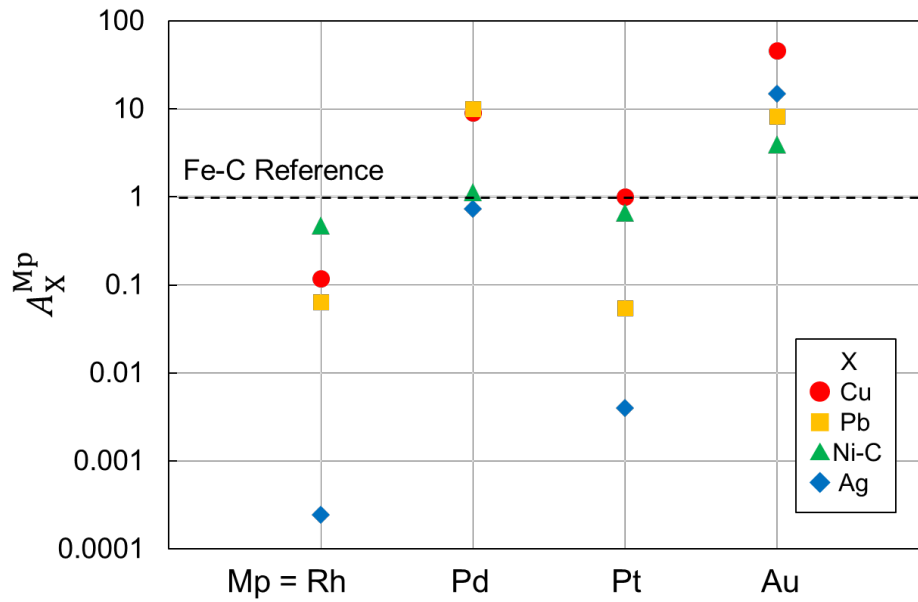


Fig. 3.10 Recovery ability of collector metals for precious metals with reference to Fe at 1500 K

貴金属リサイクルの乾式処理において、貴金属をコレクターメタルの融体に濃縮し、不純物をスラグ相に酸化除去することを考える。このときスラグ中の貴金属は損失（スラグロス）になる。貴金属元素Mpの酸化反応は式 3.18 で表され、この反応の平衡定数をKとすると、スラグ中の貴金属酸化物のモル分率 $x_{\text{MpO}_v \text{ in slag}}$ は式 3.20 で表される。



$$K = \frac{a_{\text{MpO}_v}}{a_{\text{Mp}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{v}{2}}} \quad (3.19)$$

$$x_{\text{MpO}_v \text{ in slag}} = \frac{K \cdot \gamma_{\text{Mp in metal}} \cdot x_{\text{Mp in metal}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{v}{2}}}{\gamma_{\text{MpO}_v \text{ in slag}}} \quad (3.20)$$

ここで、 p_{O_2} は酸素分圧である。温度および酸素分圧、スラグ組成が等しく、スラグ相の貴金属酸化物の活量係数 $\gamma_{\text{MpO}_v \text{ in slag}}$ を一定の値とみなすと、スラグロスはコレクターメタルに対する貴金属の活量係数 $\gamma_{\text{Mp in metal}}$ および $x_{\text{Mp in metal}}$ に比例して大きくなる。さらに、コレクターメタル X とスラグが平衡し、両相で貴金属 Mp 濃度が無限希薄領域にある場合を考える。このとき、メタル相 X と平衡するスラグ中の MpO_v の質量パーセント濃度は式 3.20 を

変形し、次のように表される。

$$\frac{\frac{(\text{mass}\% \text{M}_p\text{O}_v \text{ in slag})}{M_{\text{M}_p\text{O}_v}}}{n_{\text{T of slag}}} = \frac{K \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{v}{2}}}{\gamma_{\text{M}_p\text{O}_v \text{ in slag}}^0} \cdot \gamma_{\text{M}_p \text{ in X}}^0 \cdot \frac{(\text{mass}\% \text{M}_p \text{ in X})}{M_{\text{M}_p}} \quad (3.21)$$

さらに、メタル相がすべてコレクターメタル X からなるとみなし、近似すると、

$$\frac{\frac{(\text{mass}\% \text{M}_p\text{O}_v \text{ in slag})}{M_{\text{M}_p\text{O}_v}}}{n_{\text{T of slag}}} \doteq \frac{K \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{v}{2}}}{\gamma_{\text{M}_p\text{O}_v \text{ in slag}}^0} \cdot \gamma_{\text{M}_p \text{ in X}}^0 \cdot \frac{(\text{mass}\% \text{M}_p \text{ in X})}{\frac{M_{\text{M}_p}}{100}} \quad (3.22)$$

と表される。式 3.22 中の $M_{\text{M}_p\text{O}_v}$, $n_{\text{T of slag}}$, K , $p_{\text{O}_2}^{\frac{v}{2}}$, $\gamma_{\text{M}_p\text{O}_v \text{ in slag}}^0$, m_{M_p} はコレクターメタルの種類によらず一定であり、コレクターメタル X 中の貴金属 M_p の質量パーセント濃度が等しいとき、これらを係数 k としてまとめると、

$$(\text{mass}\% \text{M}_p\text{O}_v \text{ in slag}) \doteq k(\gamma_{\text{M}_p \text{ in X}}^0 \cdot M_X) \quad (3.23)$$

となり、スラグとコレクターメタル X が平衡し、貴金属 M_p が分配され、メタル中の M_p 濃度が一定であるとき、スラグロス $\gamma_{\text{M}_p \text{ in X}}^0 \cdot M_X$ に比例する。さらに、式 3.8, 10, 23 よりスラグロスは次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} (\text{mass}\% \text{M}_p\text{O}_v \text{ in slag}) &\doteq k(\gamma_{\text{M}_p \text{ in X}}^0 \cdot M_X) = k(\gamma_{\text{M}_p \text{ in Fe-C}}^0 \cdot M_{\text{Fe-C}}) L_{\text{M}_p} \\ &= k(\gamma_{\text{M}_p \text{ in Fe-C}}^0 \cdot M_{\text{Fe-C}}) \frac{1}{A_X^{\text{M}_p}} \end{aligned} \quad (3.24)$$

$k(\gamma_{\text{M}_p \text{ in Fe-C}}^0 \cdot M_{\text{Fe-C}})$ はコレクターを Fe-C としたときのスラグ中の M_p の質量パーセント濃度であるから、以上より、前述の表に示した回収能 $A_X^{\text{M}_p}$ は、メタル中の貴金属 M_p の濃度が一定かつ無限希薄領域の条件下において、その温度のコレクター-スラグ間の平衡時のスラグロスが Fe-C - スラグ間の何分の 1 になるのかを示す値として利用できる。例えば Table 3.5 より $A_{\text{Ni-C}}^{\text{Au}} = 3.9$ であるため 1500 K において Au に関して、コレクターメタルが Ni-C 系ときのスラグロスは、Fe-C 系と比べての 1/3.9 倍になることが試算される。以上より、プロセスにおいてスラグロスを低減するうえでは、Rh および Pt に対しては、Fe-C および Ni-C 系が、Pd および Au に対しては Cu および Pb がコレクターメタルに適していると考えられる。

(d) Miedema Model に基づく混合エンタルピーと分配の相関

最後に実験結果から得られた貴金属の分配と、各元素の密度、原子半径、電気陰性度等の物性値から、相関関係があるものを調べた。これより、貴金属の分配は混合エンタルピーと相関があることが分かった。

一般に合金の活量は混合エンタルピーと相関があることが知られている。しかしながら本実験で扱った元素の組み合わせは、熱力学データが不足しているため、Miedema's Model に基づく混合エンタルピー変化を用いた。Miedema's Model とは各種原子間の混合エンタルピー変化を電気陰性度、モル体積、電子密度、経験的に得られた定数を用いることで算出する計算モデルのことであり、実験値をよく再現することが知られている [18]。ここで用いた混合エンタルピーはすべて Miedema's Model に基づき計算された、298 K, 101,325 Pa, 混合物が 1:1 のときの貴金属 Mp とコレクターメタル X の混合エンタルピー変化である。Fig. 3.11 に Miedema's Model に基づく混合エンタルピー変化と前述の 1500 K における各種コレクターメタルの貴金属の回収能 A_X^{Mp} の関係性を示す [19]。

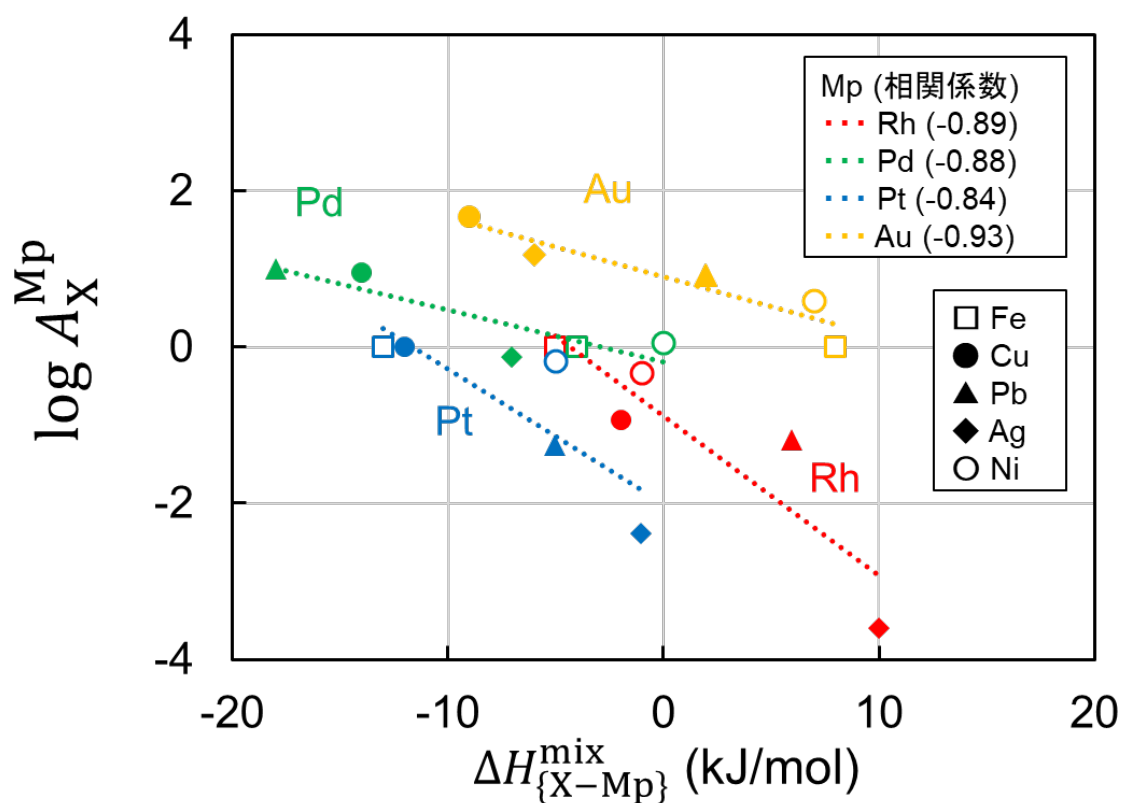


Fig. 3.11 Relationship between enthalpy of mixing change based on Miedema's Model and recovery ability of collector metals for precious metals with reference to Fe at 1500 K

Fig. 3.11 より, Miedema's Model に基づく混合エンタルピー変化と本実験で得られた貴金属の回収能 A_x^{MP} には強い負の相関があることが分かった. さらにこれより, 実験を行っていないコレクターメタルと回収金属の組み合わせにおいても, 回収能を事前に予測し, コレクターメタルの性質を把握することが可能であると考えられる.

3.4. まとめ

本章では炭素飽和下において, 金属の二液相分離における貴金属の分配を調べて, コレクターメタルの貴金属回収能を定量的に比較した. 1500 K における Fe-C と比較した際の貴金属回収能は Table 3.5 に示す通りである. これより, スラグとコレクターメタルが平衡し貴金属が両相に分配されるとき, いずれか 1 つのコレクターメタルに関してスラグへの損失量が分かっているとき, 他のコレクターメタルを使用したときのスラグへの損失量を概算することを可能にした. この指標により, 貴金属が 1 元素のみ含有する原料に関して, 最もスラグへの化学溶解ロスを小さくするコレクターメタルの選定が可能となる. また, 本研究で定義した貴金属の回収能と Miedema's Model に基づく混合エンタルピー変化には, 強い負の相関があることが分かった. これより, 実験を行っていない金属の組み合わせに関しても, Miedema's Model に基づく混合エンタルピー変化から分配を推定できることが示唆された.

References

- [1] M. Nanjo and Y. Waseda: “Structure and Properties of Molten Slags and their Process Implications in Non-ferrous Metallurgical Operation” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 19 (1980), pp. 716–723. (in Japanese)
- [2] K. Yamaguchi and Y. Takada: “Copper Enrichment of Scrap by Phase Separation in Liquid Fe-Cu-C System” *Shigen-to-Sozai*, 113 (1997), pp. 1110–1114. (in Japanese)
- [3] K. Yamaguchi and Y. Takeda: “Impurity Removal from Carbon Saturated Liquid Iron using Lead Solvent” *Materials Transactions*, 44 (2003), pp. 2452–2455.
- [4] H. Nakazato, K. Yamaguchi, S. Agawa, K. Taguchi, and T. Usui: “Two Liquid Phases Separation of Fe-Cu-B and Fe-Cu-Ag-B systems at 1873 and 1523 K” *Journal of High Temperature Society*, 35 (2009), pp. 40–44. (in Japanese)
- [5] K. Yamaguchi, H. Ono, and T. Usui: “Oxidation Removal of Cu from Carbon Saturated Iron via Ag Phase” *Tetsu-to-Hagane*, 96 (2010), pp. 531–535. (in Japanese)
- [6] K. Yamaguchi, H. Ono, S. Agawa, and T. Usui: “Liquid Immiscibility of Fe-Ag-Cu-B System” *Journal of JSEM*, 12 (2012), pp. 217–221.
- [7] K. Yamaguchi and H. Ono: “Oxidative Removal of Cu from Carbon-saturated Iron via Ag Phase into B₂O₃ Flux” *ISIJ International*, 52 (2012), pp. 18–25.
- [8] V. Raghavan: “C-Cu-Fe (Carbon-Copper-Iron)” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 33 (2012), pp. 224–225.
- [9] Y. Lei, T. Yoshikawa, and K. Morita: “Activity Coefficient of Cu in the Fe-C-Cu-S Alloy Saturated with Graphite at 1473 K” *ISIJ International*, 53 (2013), pp. 538–540.
- [10] H. Okamoto: *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, 2nd Edition*, (ASM International, Ohio, 2010).
- [11] B. Chen, J. He, Y. Xi, X. Zeng, I. Kaban, J. Zhao, and H. Hao: “Liquid-liquid hierarchical separation and metal recycling of waste printed circuit boards” *Journal of Hazardous Materials*, 364 (2019), pp. 388–395.
- [12] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. Kelley: *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, (American Society for Metals, Ohio, 1973).
- [13] G. Ghosh, C. Kantner, and G.B. Olson: “Thermodynamic Modeling of the Pd-X (X = Ag, Co, Fe, Ni) Systems” *Journal of Phase Equilibria*, 20 (1999), pp. 295–308.
- [14] J. P. Hager, S. M. Howard, and J. H. Jones: “Thermodynamic Properties of the Cu-Sn and Cu-Au Systems by Mass Spectrometry” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1 (1970), pp. 415–422.
- [15] T. Oishi, S. Nishi, and K. Ono: “Thermodynamic Studies of the Liquid Ni-Pd Alloys by Mass Spectrometric and Solid State EMF Measurements” *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 27 (1986), pp. 288–292.
- [16] X-G. Lu, B. Sundman, and J. Ågren: “Thermodynamic assessments of the Ni-Pt and Al-Ni-Pt

systems” *Calphad*, 33 (2009), pp. 450–456.

[17] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Deckerov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M-A. Van Ende: “FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016” *Calphad*, 54 (2016), pp. 35–53.

[18] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen: *Cohesion in Metals*, (Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, 1988).

[19] A. Takeuchi and A. Inoue: “Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element” *Materials Transactions*, 46 (2005), pp. 2817–2829.

第 4 章 Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO 系スラグにおける Pd および Pt の溶解形態

4.1. はじめに

白金族金属のスラグロスの評価において、それぞれのスラグ中の白金族金属の活量係数を算出し、その大小関係を比べることで、スラグロスの少ないスラグ組成の選定が可能となる。このためにはまず、白金族金属のスラグでの溶解形態を把握する必要がある。しかしながら、後述するいくつかの報告例はあるものの、白金族金属のスラグの溶解形態は研究により異なる。そこで本節では、リサイクルプロセスに広く用いられている Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO 系スラグにおける、白金族金属のスラグでの溶解形態を特定することを試みた。

一般に、スラグとメタルが平衡し、金属 X が両相に分配される場合を考える。このとき、平衡式を式 4.1 に、平衡定数を式 4.2 に示す。



$$K = \frac{a_{MPO_v}}{a_{Mp} \cdot p_{O_2}^{\frac{v}{2}}} \quad (4.2)$$

スラグ相とメタル相の注目元素 X の分配比を前節と同様に式 4.3 で定義し、式変形する。

$$L_X^{S/M} \equiv \frac{(\text{mass}\%X)}{[\text{mass}\%X]} = \frac{K \cdot (n_T) \cdot [\gamma_X] \cdot p_{O_2}^{\frac{v}{2}}}{[n_T] \cdot (\gamma_{XO_v})} \quad (4.3)$$

ただし、() はスラグ相の、[] はメタル相の各物理量を表すものとする。両辺に常用対数を取ると、

$$\log L_X^{S/M} = \log \frac{K \cdot (n_T) \cdot [\gamma_X]}{[n_T] \cdot (\gamma_{XO_v})} + \frac{v}{2} \log p_{O_2} \quad (4.4)$$

と表すことができ、実験条件下で $K \cdot (n_T) \cdot [\gamma_X] \cdot [n_T]^{-1} \cdot (\gamma_{XO_v})^{-1}$ が一定であるとき、 $\log L_X^{S/M}$ は $\log p_{O_2}$ に比例し、比例定数は $v/2$ となる。これより、スラグとメタルの平衡実験において、系内の酸素分圧 p_{O_2} を変化させ、それぞれの分配比 $L_X^{S/M}$ を調べることで、金属 X のスラグでの溶解形態 v を特定することができる。一例として、Takeda らが報告した、FeO_x-CaO 系スラグと溶銅間の Co, Ni, Bi, Ag の酸素分圧と分配比の関係性を Fig. 4.1 に示す [1]。これ

より, $\text{FeO}_x\text{-CaO}$ 系スラグにおける, それぞれの金属の溶解形態が明らかとなった. 本研究ではこれと同様の手法を用いて, 白金族金属を代表し Pd および Pt のスラグ中の溶解形態を特定することを試みる.

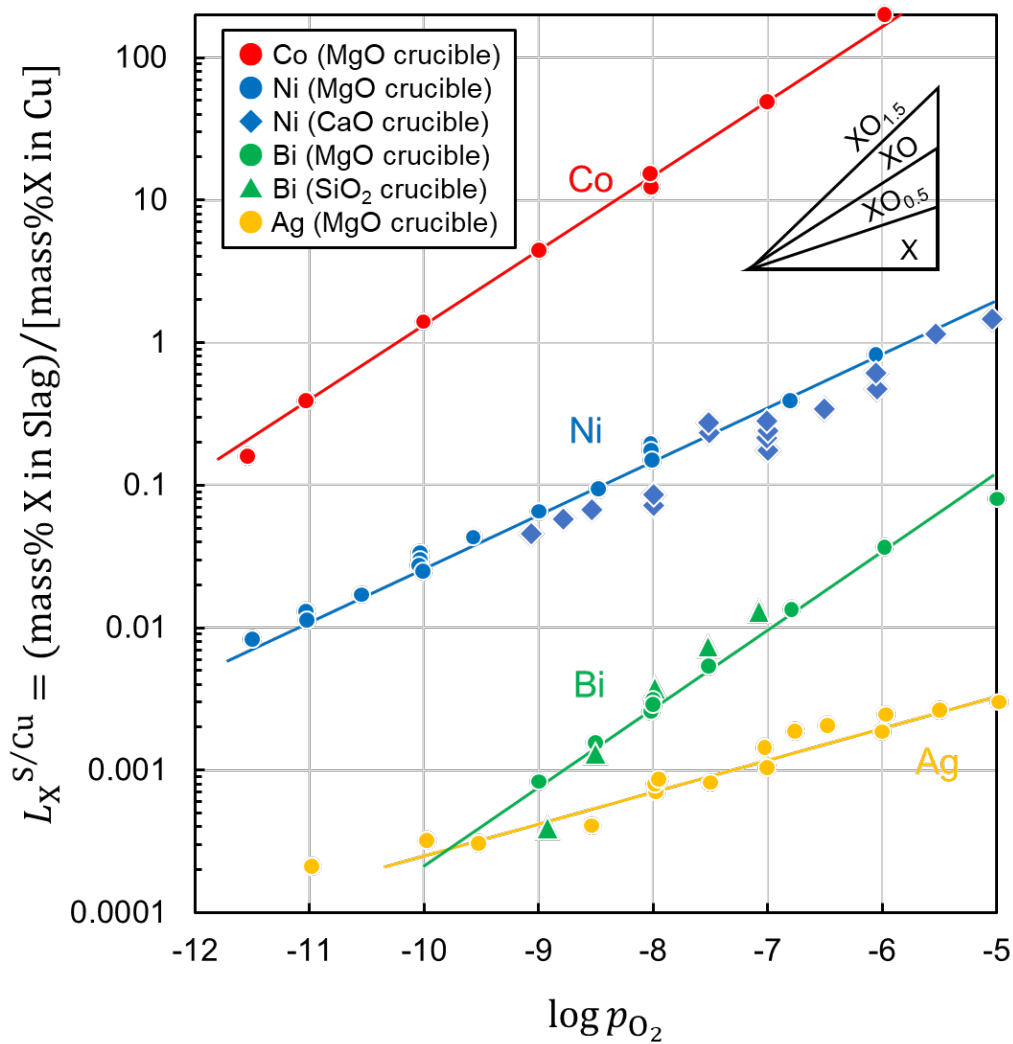


Fig. 4.1 Distribution ratios of Co, Ni, Bi, and Ag between $\text{FeO}_x\text{-CaO}$ slag system and molten Cu against oxygen partial pressure at 1523 K [1]

Quoted from Y. Takeda, S. Ishiwata, and A. Yazawa: *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24 (1983), 521, Fig. 3.

Nishijima らは、本節で扱うスラグと類似した組成において、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグと溶銅間の Rh, Pd, Pt の分配と酸素分圧の関係を報告した [2]. この報告では、酸素分圧を高くすると、メタル相の主成分である Cu が酸化し、スラグに溶解するため、スラグの性質が変化し、すなわち式 4.4 中の (γ_{XO_v}) が実験条件下で一定とみなせないために、分配と酸素分圧に直線的な関係が見られなかった. Yamaguchi ら, Baba ら, Klemettinen ら, Avarmaa らの研究グループは FeO_x 系スラグと溶銅間、または純粋な白金族金属間における白金族金属の分配と酸素分圧の関係を報告した [3–6]. また、Nakamura らは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと純粋な Pt が平衡するときの、Pt のスラグへの溶解度と酸素分圧の関係を報告した [7]. これらの研究における Pd の分配比と酸素分圧の関係を Fig. 4.2 に、Pt の分配比と酸素分圧の関係を Fig. 4.3 にそれぞれの示す. 凡例は著者、温度、スラグの主成分、メタルの主成分等を示している. Figs. 4.2, 3 に示すように Pd および Pt の分配比は酸素分圧の上昇に伴い増加する傾向があるものの特定の傾きをもたず、特に Pt の低酸素分圧領域において酸素分圧に対する分配比の傾きが小さくなる傾向が読み取れる. これは、酸素分圧を変化させたとき、スラグとメタルの組成が変化し、各相の活量係数が一定に保たれていないためであると予測されている.

研究に関する歴史的な背景としては、白金族金属は金属として安定であり、スラグにほとんど溶解しないため、スラグ中の定量分析には微量成分を測定することができる高性能の分析機器を用いる必要がある. また従来、貴金属は酸化しないと考えられていたこともあり、2000 年代以前に白金族金属のスラグへの溶解に関して調査した文献はほとんどない. 前述の酸素分圧を変化させた研究の他には、白金族金属のスラグへの溶解に関する研究は次のようなものがある [8–13].

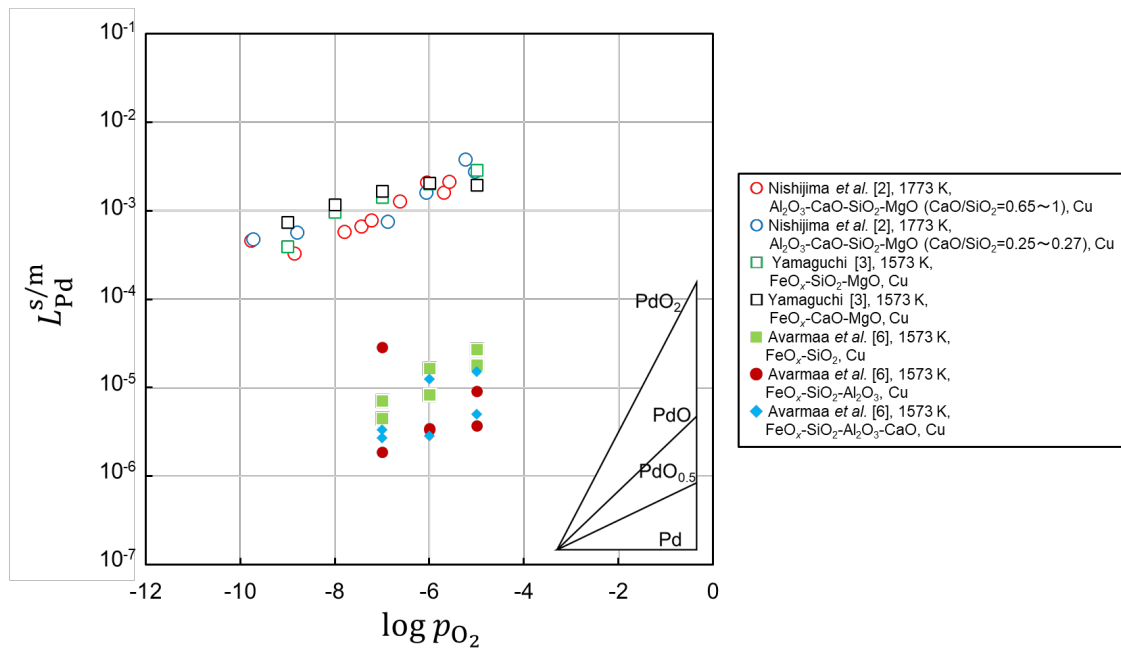


Fig. 4.2 Distribution ratio of Pd between slag and metal [2, 3, 6]

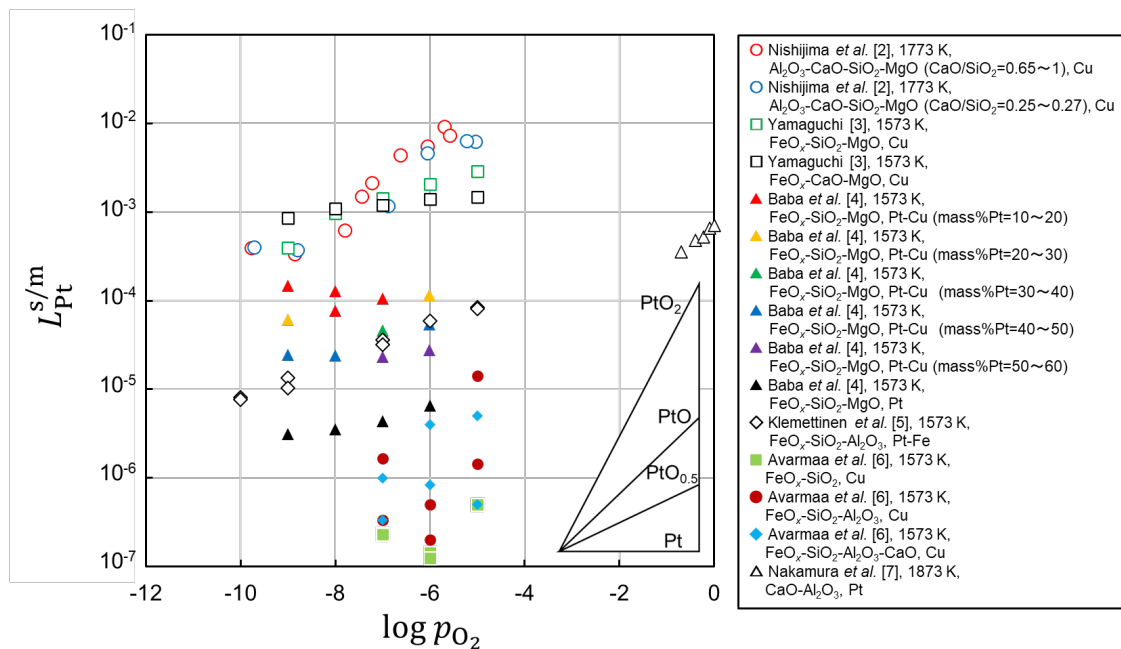


Fig. 4.3 Distribution ratio of Pt between slag and metal [2–7]

著者が事前に実施した実験では、スラグと純粋な Pd または Pt を高温で保持し、スラグへの Pd および Pt の溶解度の測定を試みた。しかしながら、100 h 保持してもスラグ中の Pd または Pt 濃度は増加し続け、平衡の到達にはかなりの時間を要すること、また定量結果に再現性が乏しく、スラグ中の真の Pd および Pt 濃度の決定が困難であった。

以上より本実験では、スラグ系は白金族金属のリサイクルプロセスに用いられており、すべて酸化物として安定な元素であり、低酸素分圧でもほとんど還元されることがないことから $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系を採用した。メタル系は Pd または Pt と共存時に実験温度で融体となるため平衡時間を短縮できることが予測され、高酸素分圧下でもほとんど酸化されず、さらに Pd および Pt 合金における活量のデータが存在することから Ag 系を採用した。Fig. 4.4 に 1723 K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 三元系状態図上の液相領域を、Fig. 4.5 に Pd-Ag 二元系状態図を、Fig. 4.6 に Pt-Ag 二元系状態図をそれぞれ示す [14-16]。実験温度はローズ法を参考に 1723 K とし、自動車触媒中に多く含まれる Al_2O_3 を少量のフラックスで溶解できることから、スラグ組成は 35 mass% Al_2O_3 - 30 mass% CaO - 35 mass% SiO_2 とし、るつぽに MgO を用いることとした。また、メタル組成は 1723 K で均一融体となり、Pd および Pt 濃度が大きいと、平衡するスラグ中のこれらの濃度が高くなり、定量分析が容易になることから、30 at%Pd - 70 at%Ag (29.72 mass%Pd - 70.28 mass%Ag) および 30 at%Pt - 70 at%Ag (43.66 mass%Pt - 56.34 mass%Ag) とした。

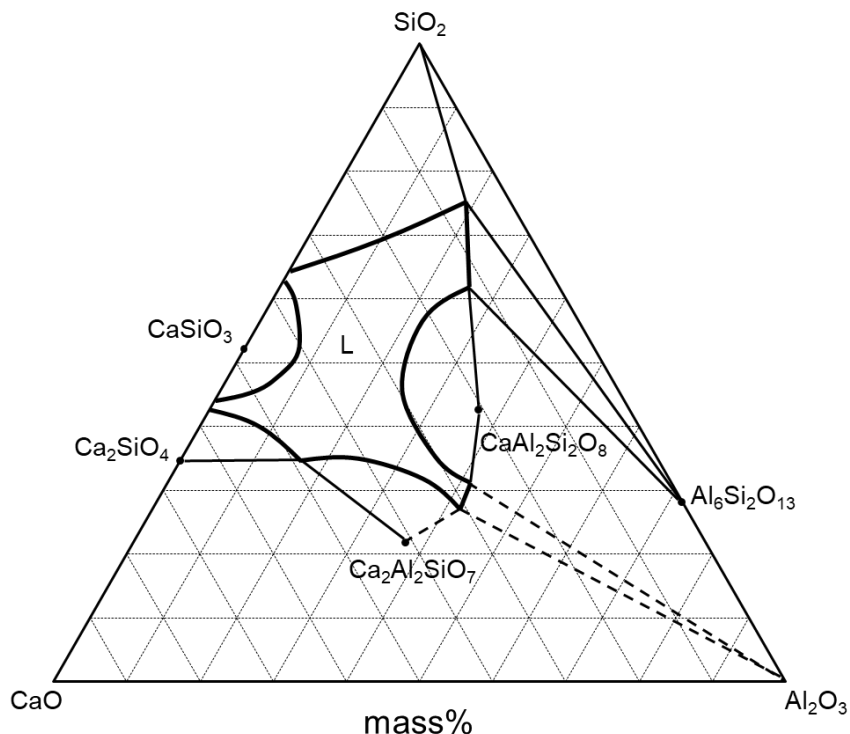


Fig. 4.4 Phase diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ system at 1723 K [14]

Quoted from G. Eriksson and A. D. Pelton: *Metallurgical Transactions B*, 24 (1993), 812, Fig. 5.

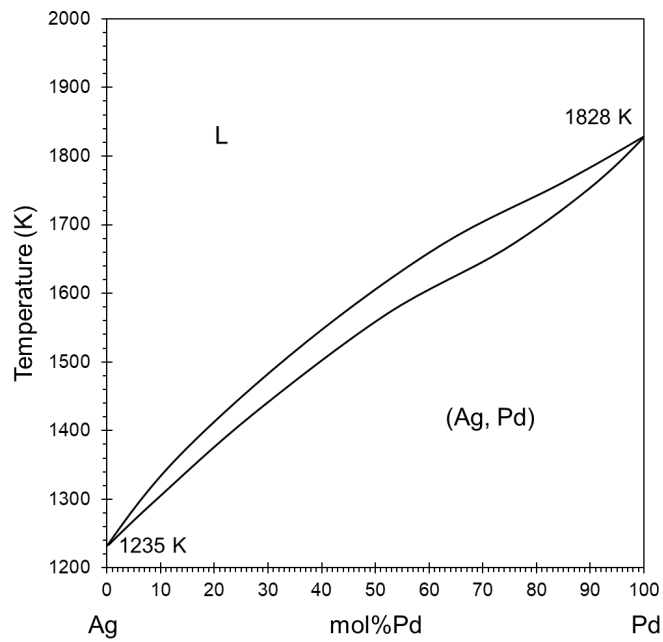


Fig. 4.5 Phase diagram of Pd-Ag system [15]

Quoted from I. Karakaya and W. T. Thompson: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 9 (1988), 237, Fig.

1.

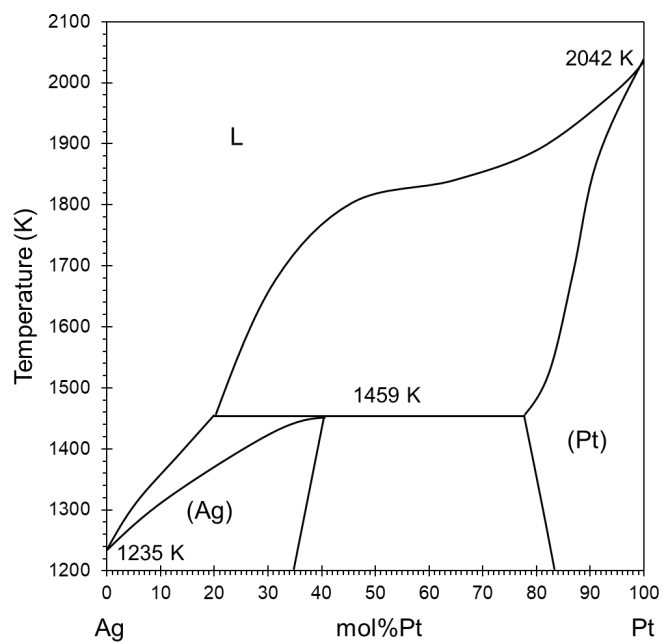


Fig. 4.6 Phase diagram of Pt-Ag system [16]

Quoted from I. Karakaya and W. T. Thompson: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987), 335, Fig.

1.

4.2. 実験方法

35 mass%Al₂O₃ - 30 mass%CaO - 35 mass%SiO₂ になるように試薬の Al₂O₃ (99%, 関東化学), SiO₂ (99.9%, 関東化学), および CaCO₃ (99.5%, 関東化学) から焼成し作製した CaO を秤量し, 混合した. この混合試薬 6 g と, 事前に 1773 K で溶融し, 均質化した 30 at%Pd - 70 at%Ag (29.72 mass%Pd - 70.28 mass%Ag) または, 30 at%Pt - 70 at%Ag (43.66 mass%Pt - 56.34 mass%Ag) 合金 2 g を内径 18 mm, 外径 23 mm, 高さ 40 mm の MgO るつぼ (99.6%, ニッカトール) に入れた. 次に, 試料を反応管に Al₂O₃ (ニッカトール) を, 発熱体に SiC (シリコニット) または MoSi₂ (JX 金属) を用いた電気炉内に試料を入れて, Ar (99.99%, 鈴木商館) を 150 mL/min の流速で炉内に送り込み, 室温から約 3 h かけて昇温し, 1773 K (±3 K) において 24 h 保持した. 24 h で平衡に達しているかを確認する目的で, 一部同一組成の試料を, 同条件下で 100 h 保持した. このとき, 昇温終了後, 試料頂上の約 50 mm 離れた場所に, 炉の上部から Al₂O₃ 管 (ニッカトール) を通じて, CO (99.95%, 大陽日酸) および CO₂ (99.5%, 鈴木商館) の混合ガス, N₂ および O₂ の混合ガス (鈴木商館), 空気 (鈴木商館), または O₂ (鈴木商館) を 150 mL/min の流速で吹き付けた. このとき, CO₂ は P₂O₅ (98%, 関東化学) に通し, 脱水を行った. 流速の制御はマスフローコントローラー (KOFLOC 製 3660Model, フジキン製 FCS-PM1000A-SP, および Azbil 製 CMS9500BSRN200100) を用いた. CO と CO₂ を用いたのは 2 章と同様の理由である. このときの各ガスの流量と流量比を Table 4.1 に示す.

Table 4.1 Gas flow rate

$\log p_{O_2}$	(p_{CO_2}/p_{CO})	CO flow rate (mL/min)	CO ₂ flow rate (mL/min)
-10.00	0.0644	141	9.08
-9.00	0.204	125	25.4
-8.50	0.362	110	39.9
-8.00	0.644	91.2	58.8
-7.50	1.15	69.9	80.1
-7.00	2.04	49.4	101
-6.50	3.62	32.4	118
-6.00	6.44	20.2	130
-5.00	20.4	7.06	144
$\log p_{O_2}$	Gas	Flow rate (mL/min)	
-2.00	O ₂ - N ₂	150	
-1.33	O ₂ - N ₂	150	
-0.68	Air	150	
0	O ₂	150	

高温保持後，試料を水冷し，粉碎し，ICP-OES (Agilent Technologies, 5100)および ICP-MS(Agilent Technologies, 7700x) を用いて各相の元素濃度を定量した. 分析方法の詳細は巻末の付録にまとめて記載した. 実験のフローチャートを Fig. 4.7 に，実験装置の概略図を Fig. 4.8 に示す.

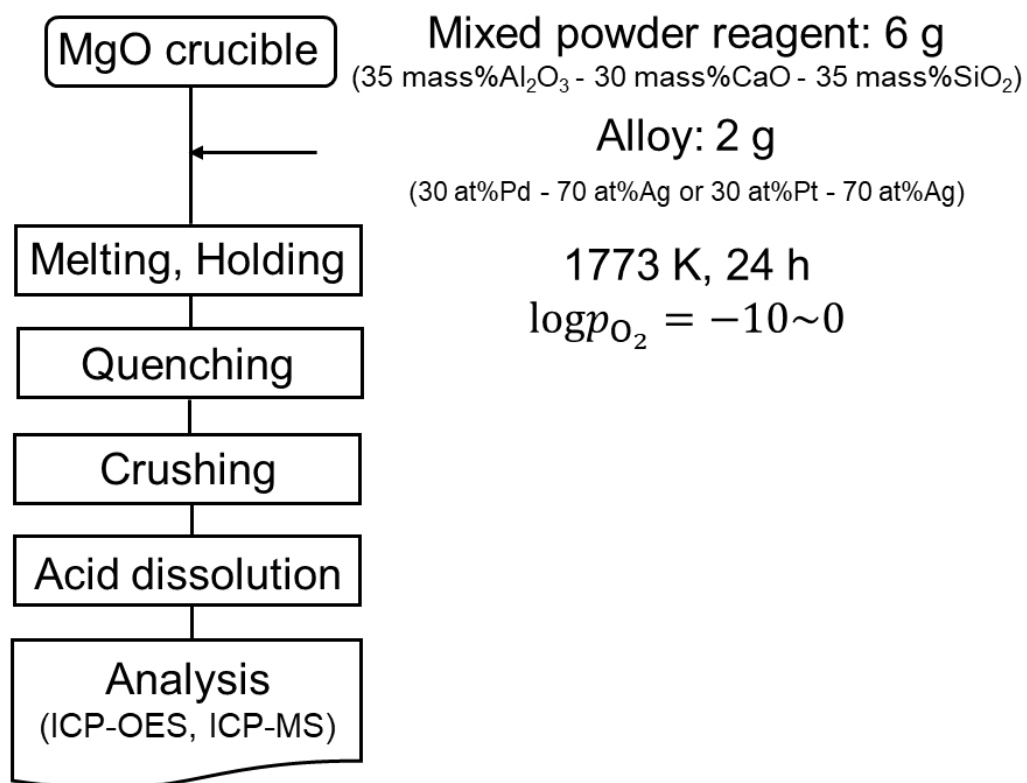


Fig. 4.7 Flowchart of the experiment

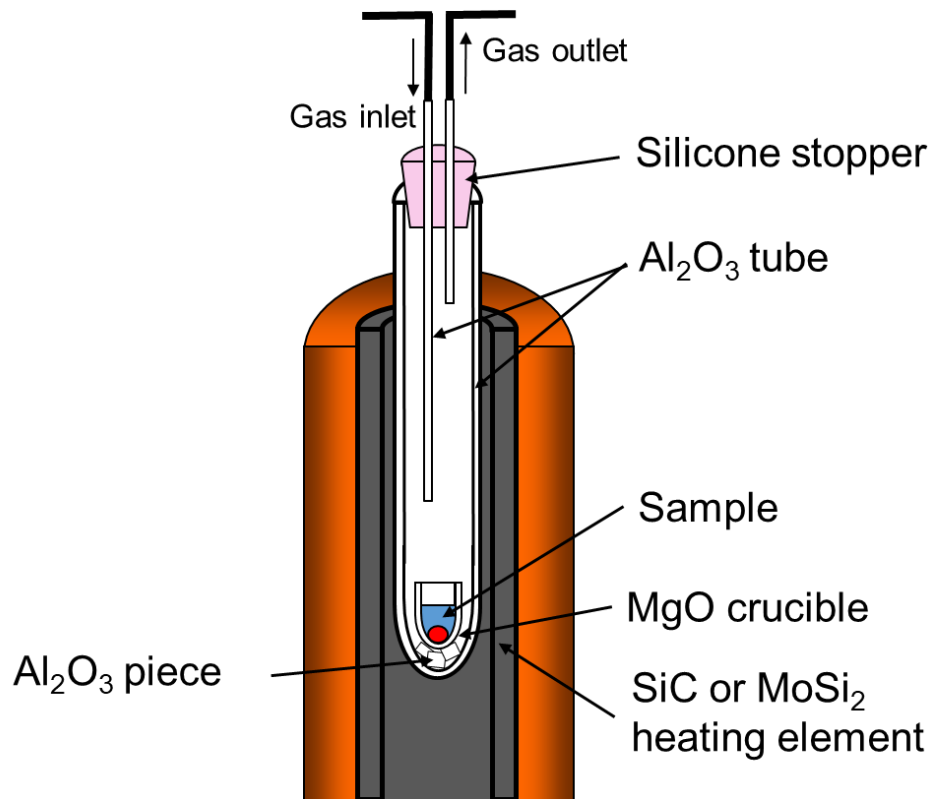


Fig. 4.8 Schematic of the experimental setup

4.3. 実験結果と考察

各相の定量分析の結果を Table 4.2 に示す. また, $\log p_{\text{O}_2} = -9$ および -0.677 の試料は 100 h 保持する実験も行ったが, 各元素濃度は 24 h 保持したものとおよそ一致したため, 本実験系は 24 h で十分に平衡に到達しているとみなした. 平衡後のスラグ中の MgO 濃度はいずれも約 7 mass% 程度であった. また, メタル相の Pd, Pt, および Ag 濃度は, 保持前の初期濃度からの変化は小さく, 2 at% 以内であった. Karakaya らにより報告された 1973 K における Pd-Ag 系および Pt-Ag 系の熱力学データに基づき, 正則溶液近似を用いて算出した 1723 K におけるメタル相の Pd, Pt, および Ag の液体基準の活量を Table 4.3 に示す [15, 16].

Table 4.2 Experimental results of elemental concentrations of each phase

log p_{O_2}	Time [h]	mass%X in Slag						mass%X in Metal			
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Pd	Pt	Ag	Pd	Pt	Ag
	Initial	35.0	30.0	35.0	-	-	-	-	29.7	-	70.3
-10.00	24	29.3	29.3	33.2	8.2	0.00011	-	0.0036	29.0	-	71.0
-9.00	24	28.9	30.6	33.5	7.0	0.00011	-	0.0043	29.3	-	70.7
-9.00	100	31.0	29.9	32.9	6.2	0.00012	-	0.0039	28.4	-	71.6
-8.50	24	31.9	29.7	33.0	5.4	0.00011	-	0.0049	28.9	-	71.1
-8.00	24	29.9	29.9	33.6	6.6	0.00018	-	0.0089	28.5	-	71.5
-7.50	24	30.1	29.2	33.4	7.3	0.00016	-	0.0097	29.5	-	70.5
-7.00	24	30.5	29.7	33.1	6.7	0.00018	-	0.011	29.4	-	70.6
-6.50	24	29.8	29.0	33.8	7.4	0.00020	-	0.012	30.1	-	69.9
-6.00	24	31.5	28.7	32.5	7.3	0.00018	-	0.015	29.7	-	70.3
-5.00	24	30.1	29.3	33.4	7.2	0.00019	-	0.017	29.5	-	70.5
-2.00	100	29.1	29.7	33.4	7.8	0.00023	-	0.024	29.9	-	70.1
-1.33	24	31.4	29.4	32.3	6.9	0.00026	-	0.028	29.9	-	70.1
-0.68	24	30.6	29.5	33.0	6.9	0.00037	-	0.044	29.5	-	70.5
-0.68	100	30.7	28.9	33.3	7.1	0.00037	-	0.043	30.2	-	69.8
0.00	100	29.2	29.6	33.1	8.1	0.00057	-	0.068	29.8	-	70.2
	Initial	35.0	30.0	35.0	0.0	-	-	-	-	56.3	43.7
-10.00	24	29.5	29.8	33.3	7.4	-	0.000016	0.0038	-	54.7	45.3
-9.00	24	30.3	29.1	33.4	7.2	-	0.000020	0.0049	-	55.6	44.4
-9.00	100	30.1	29.3	32.6	8.0	-	0.000014	0.0050	-	55.9	44.1
-8.50	24	29.0	29.8	33.1	8.1	-	0.000027	0.0064	-	56.1	43.9
-8.00	24	30.3	29.3	32.9	7.5	-	0.000009	0.0097	-	55.3	44.7
-7.50	24	29.2	30.1	33.6	7.1	-	0.000023	0.010	-	55.4	44.6
-7.00	24	29.6	29.8	33.3	7.3	-	0.000034	0.012	-	55.8	44.2
-6.50	24	30.1	29.4	33.4	7.1	-	0.000021	0.013	-	54.8	45.2
-6.00	24	30.1	29.6	32.6	7.7	-	0.000033	0.016	-	56.2	43.8
-5.00	24	29.7	30.1	33.1	7.1	-	0.000025	0.019	-	56.1	43.9
-2.00	100	30.0	29.7	33.1	7.2	-	0.000053	0.027	-	55.3	44.7
-1.33	24	31.2	28.9	33.0	6.9	-	0.000080	0.030	-	55.7	44.3
-0.68	24	29.7	29.4	33.5	7.4	-	0.00015	0.047	-	55.9	44.1
-0.68	100	29.8	29.5	33.5	7.2	-	0.00018	0.048	-	55.0	45.0
0.00	100	29.5	29.7	33.2	7.6	-	0.00028	0.070	-	55.9	44.1

Table 4.3 Liquid reference activity of Pd, Pt, and Ag at 1723 K

30 at%Pd - 70 at%Ag	a_{Pd}	0.21
	a_{Ag}	0.80
30 at%Pt - 70 at%Ag	a_{Pt}	0.61
	a_{Ag}	0.83

さらに、スラグ相の分析結果より、30 at%Pd-Ag 合金と平衡させたスラグ中の Pd および Ag 濃度と酸素分圧の関係を Fig. 4.9 に、30 at%Pt-Ag 合金と平衡させたスラグ中の Pt および Ag 濃度と酸素分圧の関係を Fig. 4.10 にそれぞれ示す。メタル相の各元素濃度が等しいため、本節の実験は分配比とスラグ中の各元素濃度は比例関係にあり、同じ意味をもつことから、グラフの縦軸はスラグ中の各元素濃度とした。また本実験の Pd および Pt の定量分析は、スラグ中のこれらの濃度が非常に希薄であることから、定量下限を推算した。Pd を含まないブランク試料は本実験の Pt-Ag 系のスラグを酸溶解したもの、Pt を含まないブランク試料は Pd-Ag 系のスラグを酸溶解したものをを用いた。各ブランク溶液 20 本の Pd, Pt の濃度の標準偏差 σ を求め、JIS に則り、 $\sqrt{2} \times 10\sigma$ 値を溶液定量限界とし、これを分析操作からスラグ中の濃度に換算すると Pd は 0.43 mass ppm, Pt は 0.13 mass ppm となった。Pt-Ag 合金を $\log p_{\text{O}_2} = -8$ で保持した 1 点を除き、定量下限を上回った。また Figs. 4.9, 10 中の横軸方向のエラーバーは、CO および CO₂ の混合ガスを流すために用いたマスフローコントローラーの流速の誤差範囲から算出される、各設定酸素分圧の最大値と最小値を示したものである。

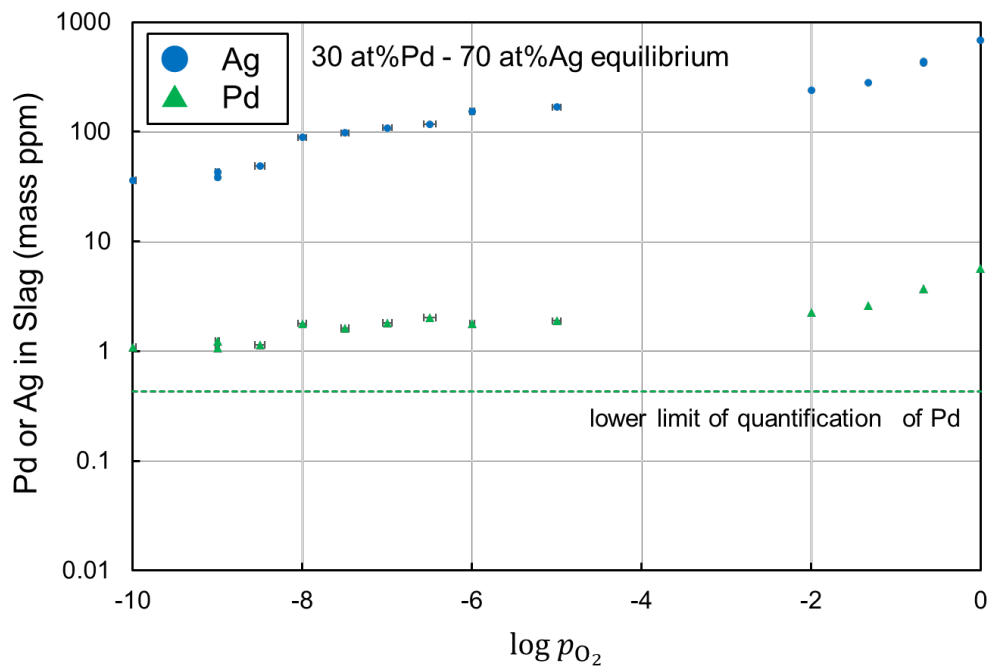


Fig. 4.9 Relationship between Pd and Ag concentrations in slag and oxygen partial pressure in equilibrated with 30 at%Pd - 70 at%Ag alloy

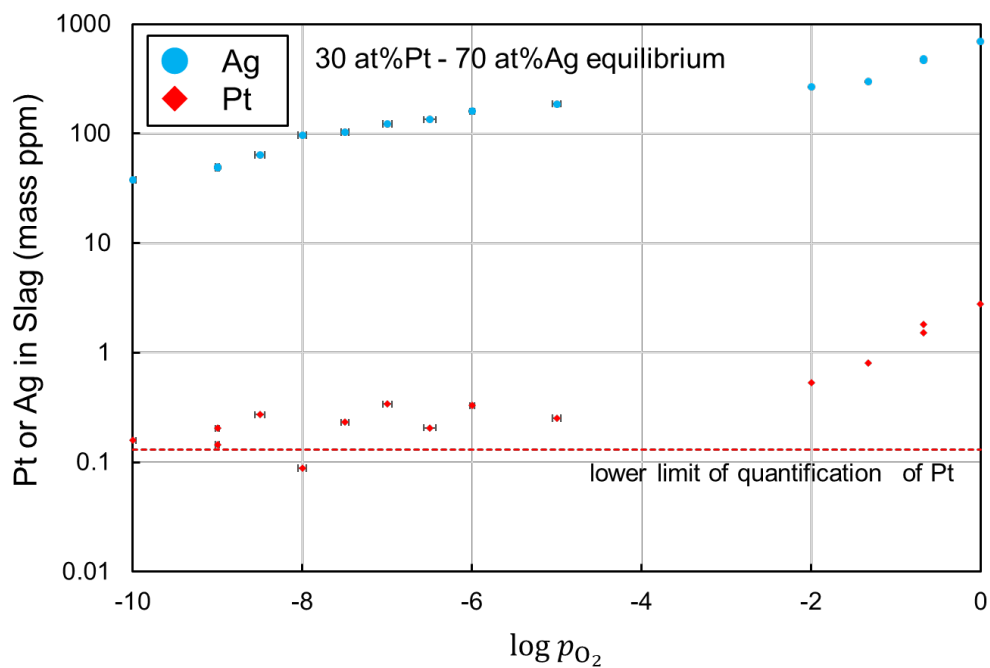


Fig. 4.10 Relationship between Pt and Ag concentrations in slag and oxygen partial pressure in equilibrated with 30 at%Pt - 70 at%Ag alloy

Figs. 4.9, 10 より, どちらの実験においてもスラグ中の Ag 濃度は酸素分圧の上昇に伴い増加するが, Pd および Pt 濃度は $\log p_{O_2} = -10 \sim -6$ の範囲においておよそ一定値を示している. これに関しては以下のような要因が考えられる.

各相が平衡するとき, 元素 M はスラグ中で酸化物の形態 MO_x に加えて, 金属の形態 M でも溶解していると考えられている [7, 8, 13]. このとき下に示す平衡式より, 酸化物の形態 MO_x は酸素分圧の依存性があるが, 金属の形態 M は酸素分圧の依存性がない.

$$M(\text{metal}) + \frac{v}{2} O_2(\text{g}) = MO_v(\text{slag}); \quad K = \frac{a_{MO_v(\text{slag})}}{a_{M(\text{metal})} \cdot p_{O_2}^{\frac{v}{2}}} \quad (4.5)$$

$$M(\text{metal}) = M(\text{slag}); \quad K = \frac{a_{M(\text{slag})}}{a_{M(\text{metal})}} = 1 \quad (4.6)$$

Fig. 4.11 に模式的に示すように, ある酸素分圧領域において, 酸化溶解 (酸化物の形態での溶解) が金属溶解 (金属の形態での溶解) に比べて十分に大きいとき, 左のグラフのようにこれらの溶解量の和と酸素分圧の関係性は傾きが $v/2$ の直線に近くなる. 一方, ある酸素分圧領域において酸化溶解と金属溶解の大小関係が入れ替わるほど近しいとき, 右のグラフのように下に凸の曲線となる.

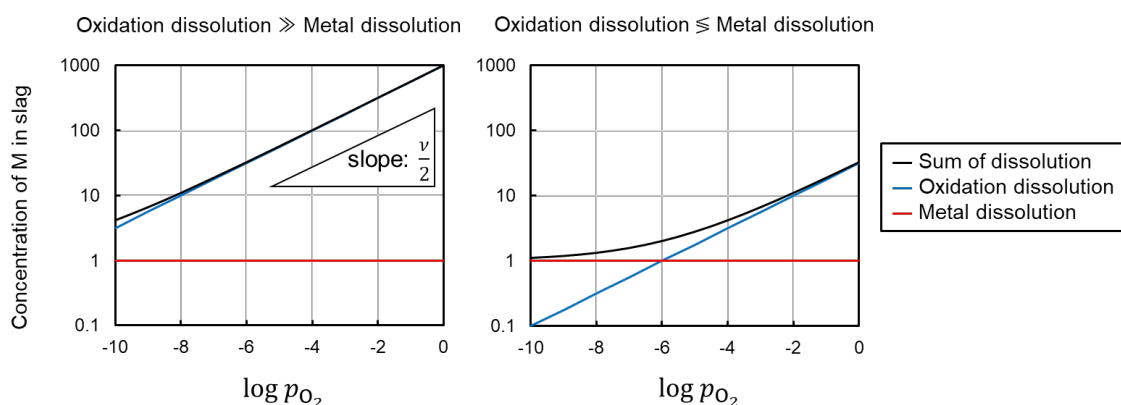


Fig. 4.11 Schematic diagram of the relationship between the sum of dissolution and oxygen partial pressure due to the large/small relationship between oxidation dissolution and metal dissolution

本実験においても低酸素分圧領域においてスラグ中の Pd および Pt 濃度がおよそ一定値を示したのは, 金属溶解が酸化溶解に対して相対的に大きいためであると考えられる. さらに, スラグ中の元素 M は酸化溶解と金属溶解の和で表せるとき, 次のような式 4.7 で書き表すことができる.

$$C_M = 10^{\left(\frac{\nu}{2} \log p_{O_2} + a\right)} + 10^b \quad (4.7)$$

ここで、 C_M はスラグ中の元素 M の濃度、 ν は式 4.7 における酸化形態、 a, b はそれぞれ酸化溶解および金属溶解の量を示す係数とする。Figs. 4.9, 10 のように両軸に常用対数を取り、実験結果に対して a, b を最小二乗法により決定し実験結果をフィッティングする。このとき Ag, Pd, および Pt の酸化形態は本実験結果からは特定できないため、熱力学データベース HSC ver.6.1 に報告例のある酸化物を用い、 $AgO_{0.5}$, PdO, PtO_2 とした [17]。最小二乗法による計算結果を Table 4.4 に、これらの値に基づきフィッティングした結果を Figs. 4.12, 13 にそれぞれ示す。ただし、破線は酸化溶解、点線は金属溶解、実線はこれらの和を表すものとする。

Table 4.4 Coefficients calculated by the least-squares method

	Pd-Ag alloy		Pt-Ag alloy	
	Pd	Ag	Pt	Ag
x	1	0.5	2	0.5
a	0.67	2.8	0.89	2.8
b	0.18	1.8	-0.66	1.9

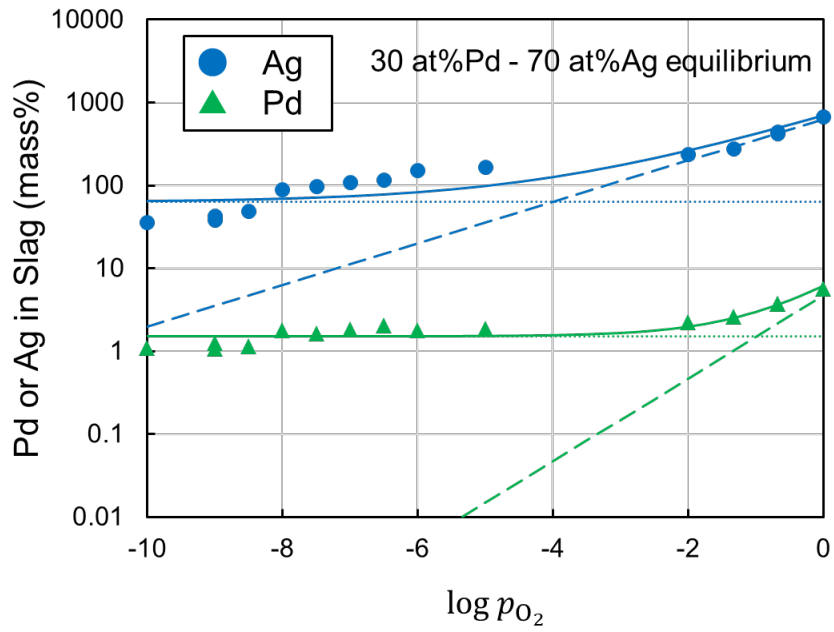


Fig. 4.12 Fitting of oxidation dissolution and metal dissolution of Pd and Ag;
 —: Sum dissolution, - - -: Oxidation dissolution,: Metal dissolution

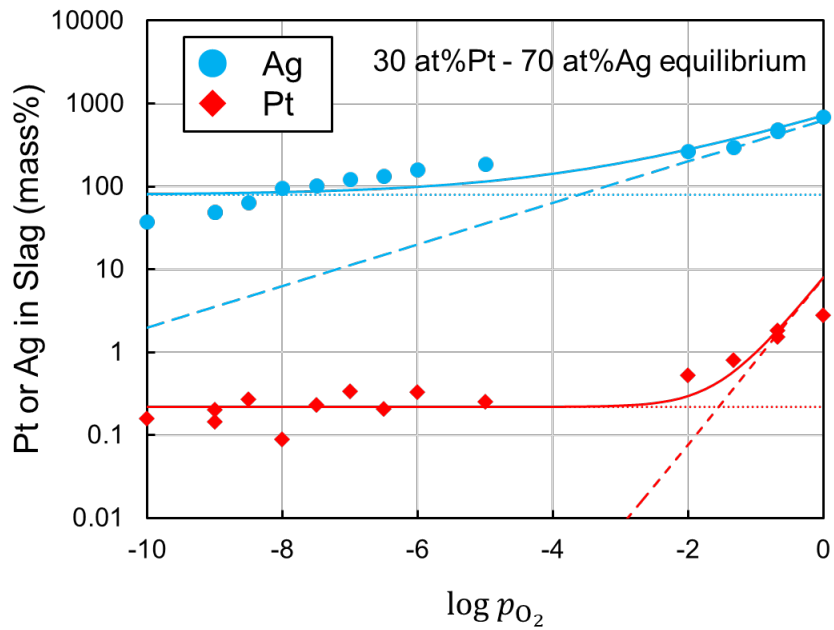


Fig. 4.13 Fitting of oxidation dissolution and metal dissolution of Pt and Ag
 —: Sum dissolution, - - -: Oxidation dissolution,: Metal dissolution

計算結果に基づいた Figs. 4.12, 13 より, $\log p_{\text{O}_2} = -10 \sim -5$ の範囲においてはスラグ中の Pd および Pt は金属溶解によるものが大半を占めると考えられる

4.4. まとめ

白金族金属リサイクルの高温乾式処理工程における, スラグ中のパラジウムおよび白金の溶解形態を特定することを目的とし, 35 mass% Al_2O_3 - 30 mass% CaO - 35 mass% SiO_2 の粉末試料 6 g と, 30 at%Pd-Ag または 30 at%Pt-Ag 合金 2 g を MgO りつぽに入れて, $\log p_{\text{O}_2} = -10 \sim 0$ の範囲において 1723 K で保持し, 平衡させた. スラグ中の Pd および Pt 濃度は $\log p_{\text{O}_2} = -10 \sim -6$ の範囲においては酸素分圧の依存性が確認できずおよそ一定値を示した. これは, Pd および Pt が金属として安定な元素であるため, 酸化物の形態での溶解量が小さく, 金属の形態で溶解している量が相対的に大きいためであると考えられる. また, 先行研究において分配比と酸素分圧の関係性を示すグラフの傾きが一定とならない理由は, 酸素分圧を変化させたとき, スラグとメタルの組成が変化し, 各相の活量係数が一定に保たれていないことに加えて, 本実験により, スラグへの金属溶解が要因であると示唆された. プロセスにおける白金族金属のスラッグロスを経熱学的に評価するためには, 酸化物の形態のみならず金属の形態での溶解を考慮する必要がある.

References

- [1] Y. Takeda, S. Ishiwata, and A. Yazawa: “Distribution Equilibria of Minor Elements between Liquid Copper and Calcium Ferrite Slag” *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24 (1983), pp. 518–528. (in Japanese)
- [2] W. Nishijima and K. Yamaguchi: “Effects of Slag Composition and Oxygen Potential on Distribution Ratios of Platinum Group Metals between $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ Slag System and Molten Copper at 1723 K” *Journal of the Japan Institute of Metals*, 78 (2014), pp. 267–273. (in Japanese)
- [3] Katsunori Yamaguchi: “Distribution Ratios of Platinum and Palladium between Iron Oxide Slags and Molten Copper at 1573 K” *Proceeding of Copper2013*, 3 (2013), pp. 213–222.
- [4] K. Baba and K. Yamaguchi: “The Solubility of Platinum in the FeOx-SiO_2 Slag at 1573 K” *Journal of MMIJ*, 129 (2013), pp. 208–212. (in Japanese)
- [5] L. Klemettinen, K. Avarmaa, H. O’Brien, A. Jokilaakso and P. Taskinen: “Control of Platinum Loss in WEEE Smelting” *JOM*, 72 (2020), pp. 2770–2777.
- [6] K. Avarmaa, L. Klemettinen, H. O’Brien, P. Taskinen: “Urban mining of precious metals via oxidizing copper smelting” *Minerals Engineering*, 133 (2019), pp. 95–102.
- [7] S. Nakamura and N. Sano: “Solubility of Platinum in Molten Fluxes as a Measure of Basicity” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28 (1997), pp. 103–108.
- [8] S. Nakamura, K. Iwasawa, K. Morita, and N. Sano: “The Influence of Basicity on the Solubility of Platinum in Oxide Melts” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29 (1998), pp. 411–414.
- [9] A. Borisov and L. Danyushevsky: “The effect of silica contents on Pd, Pt and Rh solubilities in silicate melts: an experimental study” *European Journal of Mineralogy*, 23 (2011), pp. 355–367.
- [10] C. Wiraseranee, T. H. Okabe, and K. Morita: “Dissolution Behavior of Rhodium in the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and CaO-SiO_2 Slags” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44 (2013), pp. 584–592.
- [11] C. Wiraseranee, T. Yoshikawa, T. H. Okabe, and K. Morita: “Dissolution Behavior of Platinum in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Based Slags” *Materials Transactions*, 55 (2014), pp. 1083–1090.
- [12] K. Avarmaa, H. Johto, and P. Taskinen: “Distribution of Precious Metals (Ag, Au, Pd, Pt, and Rh) Between Copper Matte and Iron Silicate Slag” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47 (2016), pp. 244–255.
- [13] S. Nakamura, Tokyo, Japan: The University of Tokyo; 1995. Doctoral Thesis. (in Japanese)
- [14] G. Eriksson and A. D. Pelton: “Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Systems” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 24 (1993), pp. 807–816.
- [15] I. Karakaya and W. T. Thompson: “The Ag-Pd (Silver-Palladium) System” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 9 (1988), pp. 237–243.

[16] I. Karakaya and W. T. Thompson: “The Ag-Pt (Silver-Platinum) System” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987), pp. 334–340.

[17] A. Roine: *Outotec HSC Chemistry for Windows, Version 6.1*, (2008).

第5章 Cu-Cu₂O系およびPb-PbO系に対するSiO₂またはCaO添

加による白金族金属の分配への影響

5.1. はじめに

1章で説明したように、白金族金属の乾式プロセスでは、メタル相に白金族金属を分離・濃縮する。さらに、CuやPbをコレクターとする場合、次の工程において、メタル相を酸化雰囲気下で溶融し、優先的にコレクターを酸化させ、白金族金属の濃度を高めることがある。(以降このような工程を「酸化工程」とし、このときの炉を「酸化炉」と呼ぶ。)このとき、Cu₂OやPbOを主成分とするスラグが生成するが、NishijimaらおよびBabaらの研究から、この酸化炉のスラグには白金族金属が比較的多く溶解することが予測される [1, 2]。また一般に、多段階の乾式プロセスにおける下工程の酸化工程で生成したスラグは上工程の炉内に戻される。白金族金属の乾式プロセスにおいても酸化工程で発生したスラグは上工程でコレクターとして利用されるため、酸化工程でスラグに溶解した白金族金属は損失には直結しない。しかしながら、スラグに白金族金属が多く溶解するとプロセス内に留まる白金族金属量が多くなるため、製錬会社は金利の増加および価格変動リスクを負う。このため、酸化工程においても、スラグへの白金族金属の溶解は少ないことが望ましい。本節では、コレクターとしてCuまたはPbを使用する場合を想定する。ローズ法のCuの酸化工程における温度をもとに1523 KにおいてCu-Cu₂OおよびPb-PbOが平衡するときのRh, Pd, Ptの各相への分配を調べた。さらに、スラグにフラックスとしてSiO₂またはCaOをスラグの全量に対して最大20 mass%加えたときのRh, Pd, Ptの各相への分配も調べ、フラックスが分配に与える影響を調べた。Fig. 5.1にCu-O系の状態図を、Fig. 5.2にCu₂O-SiO₂系状態図を、Fig. 5.3にCu₂O-CaO系状態図を、Fig. 5.4にPb-O系状態図を、Fig. 5.5にPbO-SiO₂系状態図を、Fig. 5.6にPbO-CaO系状態図を示す [3-7]。これより、1573 KにおいてSiO₂はCu₂O-SiO₂系では13 mass%、PbO-SiO₂系では36 mass%液相に溶解し、CaOはCu₂O-CaO系では11 mass%、PbO-CaO系では5.2 mass%液相に溶解することが読み取れる。

Cu₂O-SiO₂-CaOおよびPbO-SiO₂-CaOの三元系は先行研究より、Ca₂SiO₄等の融点の高い化合物が生成することにより、1523 Kでは液相にSiO₂およびCaOが合わせて数mass%ほどしか溶解しないと予測された [4, 8]。このため本研究ではCu₂O-SiO₂-CaOおよびPbO-SiO₂-CaOの三元系は実験を行わないこととした。また、3章で回収能を比較したFe, Ni, Agに関しては、FeおよびNiは金属および酸化物の融点が高く酸化炉での白金族金属の濃縮が現実的でないこと、Agは高温で金属として安定であり、かつ酸化物の蒸気圧が大きく容易に揮発することから、実験は行わないこととした。

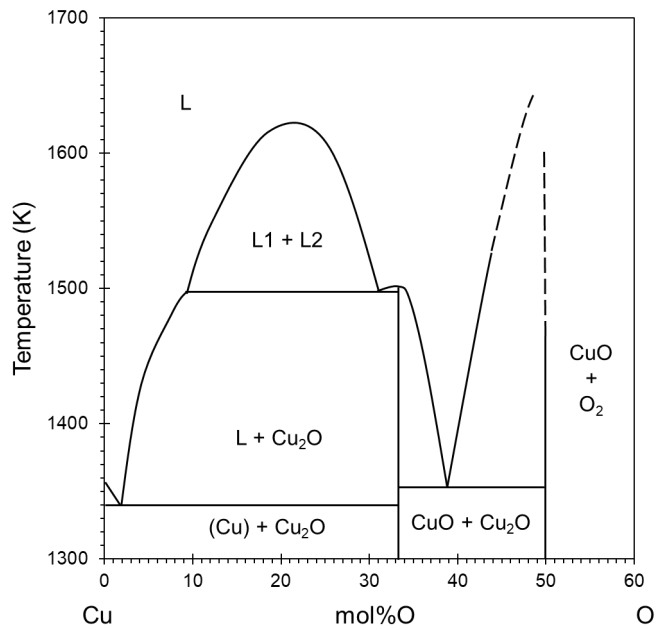


Fig. 5.1 Cu-O phase diagram [3]

Quoted from L. Schramm, G. Behr, W. Löser, and K. Wetzig: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26 (2005), 609, Fig. 4.

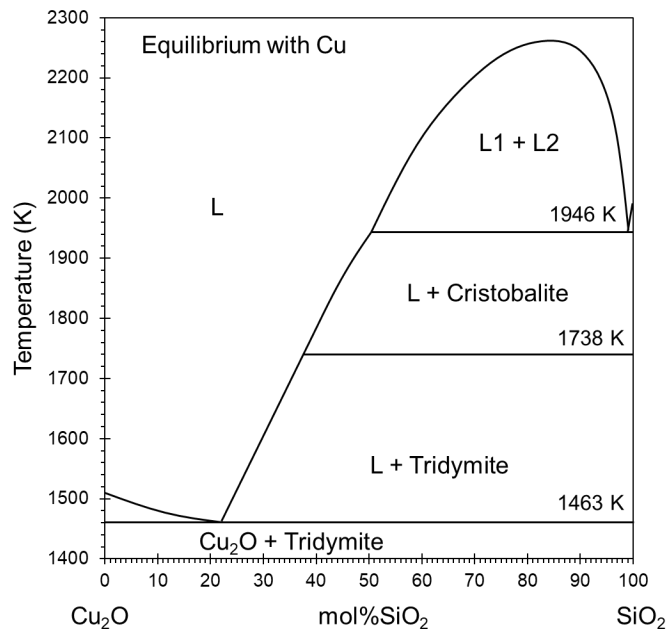


Fig. 5.2 Cu₂O-SiO₂ phase diagram [4]

Quoted from T. Hidayat and E. Jak: *International Journal of Materials Research*, 105 (2014), Fig. 1.

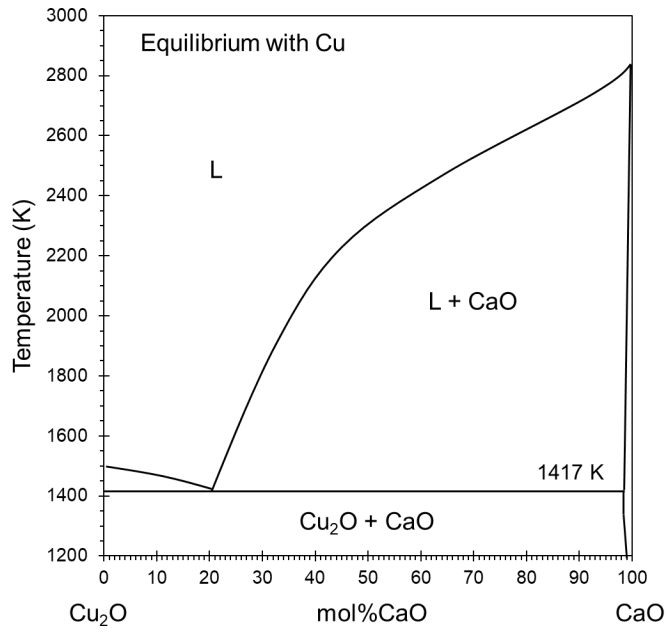


Fig. 5.3 Cu₂O-CaO phase diagram [4]

Quoted from T. Hidayat and E. Jak: *International Journal of Materials Research*, 105 (2014), Fig. 3.

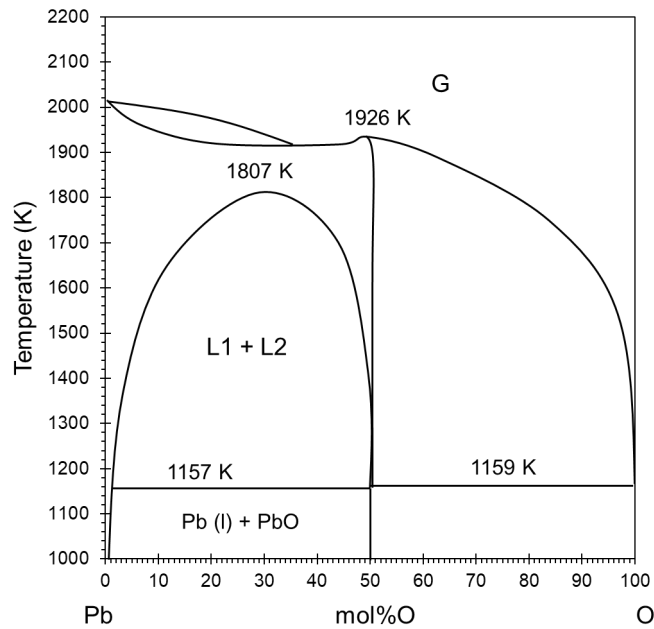


Fig. 5.4 Pb-O phase diagram [5]

Quoted from D. Risold, J. -I. Nagata, and R. O. Suzuki: *Journal of Phase Equilibria*, 19 (1998), 226, Fig. 19.

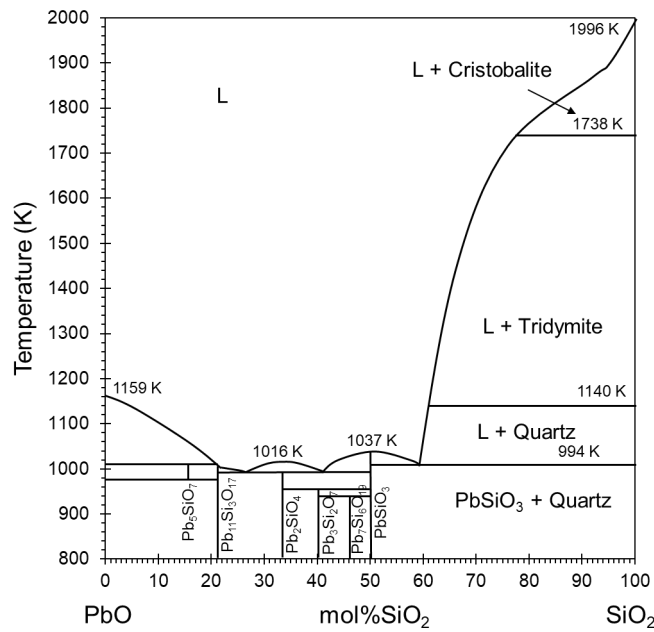


Fig. 5.5 PbO-SiO₂ phase diagram [6]

Quoted from M. Shevchenko and E. Jak: *Journal of the American Ceramic Society*, 101 (2018), 466, Fig. 3.

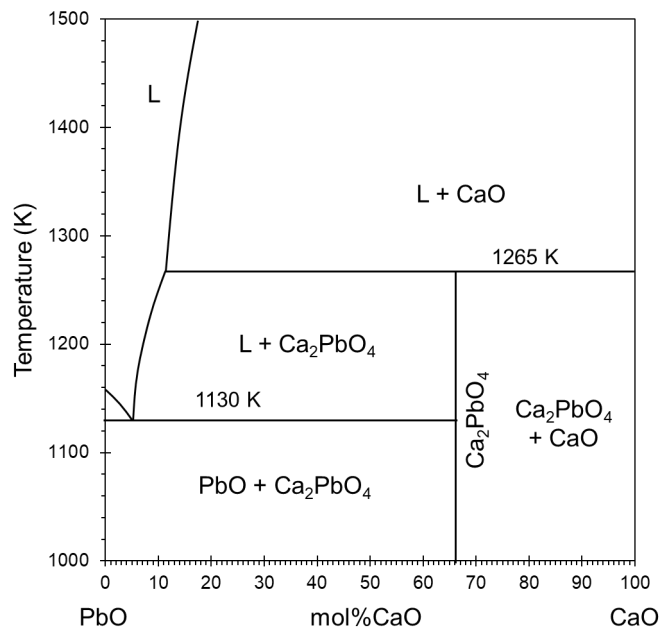
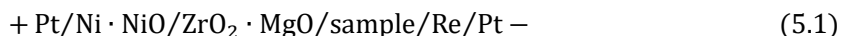


Fig. 5.6 PbO-CaO phase diagram [7]

Quoted from M. Shevchenko and E. Jak: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 40 (2019), 153, Fig. 2.

5.2. 実験方法

Cu₂O (99%, 高純度化学) 試薬, または 5, 10 mass%SiO₂ (99.9%, 関東化学) - Cu₂O 混合試薬, または CaCO₃ (99.5%, 関東化学) から焼成し作製した 5, 10 mass%CaO - Cu₂O 混合試薬のいずれか 6 g と, Cu (99.5%, 関東化学), Rh, Pd, Pt (それぞれ 99.9%, 田中貴金属) を混合し, 事前に 1573 K で熔融し均質化した 3 mass%Rh - 3 mass%Pd - 3 mass%Pt - 91 mass%Cu 合金 4 g を内径 18 mm, 外径 23 mm, 高さ 40 mm の MgO るつぼ (99.6%, ニッカトー) に入れた. また同様に, PbO (99.5%, 関東化学) 試薬, または 5, 10, 15, 20 mass%SiO₂ - PbO 混合試薬, 5 mass%CaO - PbO 混合試薬のいずれか 9 g と 0.9814 mass%Rh - 0.9814 mass%Pd - 0.9814 mass%Pt - 97.06 mass%Pb 合金 6 g を MgO るつぼに入れた. Pb-PbO 系においてメタルおよびスラグの質量が大きいのは, Pb および PbO の密度が大きく, 酸素分圧の測定に必要な体積を確保するためである. また, Cu-Cu₂O 系では白金族金属が各 3 mass%であるが, Pb-PbO 系では白金族金属が各 0.9814 mass%であるのは, 両方の白金族金属のモル分率を等しくするためである. 次に, 試料を反応管にムライト (ニッカトー) を, 発熱体に SiC (シリコニット) を用いた電気炉内に試料を入れて, 室温から約 2 h かけて昇温し, 1523 K (±3 K) において 4 h 保持した. このとき, 炉の下部から Al₂O₃ 管 (ニッカトー) を通じて, Ar (99.99%, 鈴木商館) を 200 mL/min の流速で送り込んだ. その後, 式 5.1 に示すような固体電解質に MgO 安定化 ZrO₂ (ニッカトー) を, 参照物質に Ni (99%, 関東化学) および NiO (99.9%, 高純度化学) を用いて作成した酸素濃淡電池の参照極と試料極をメタルおよびスラグ相に挿入し, 起電力法により系の酸素分圧を測定した. これに関する詳細は本項の後半に記載する.



約 10 min ほど電位差を測定し, 1 min 間の電位差の変化量が 0.005 V 以下となることを目安に起電力測定を終了し, 酸素濃淡電池の参照極と試料極を回収した. 試料を安定化させるためさらに 0.5 h 保持し, 試料をるつぼごと水冷した. その後, 試料を粉砕し, ICP-OES (Agilent Technologies, 5100) および ICP-MS (Agilent Technologies, 7700x) を用いて各相の元素濃度を定量した. 分析方法の詳細は巻末の付録にまとめて記載した. 実験のフローチャートを Fig. 5.7 に, 実験装置の概略図を Fig. 5.8 に示す.

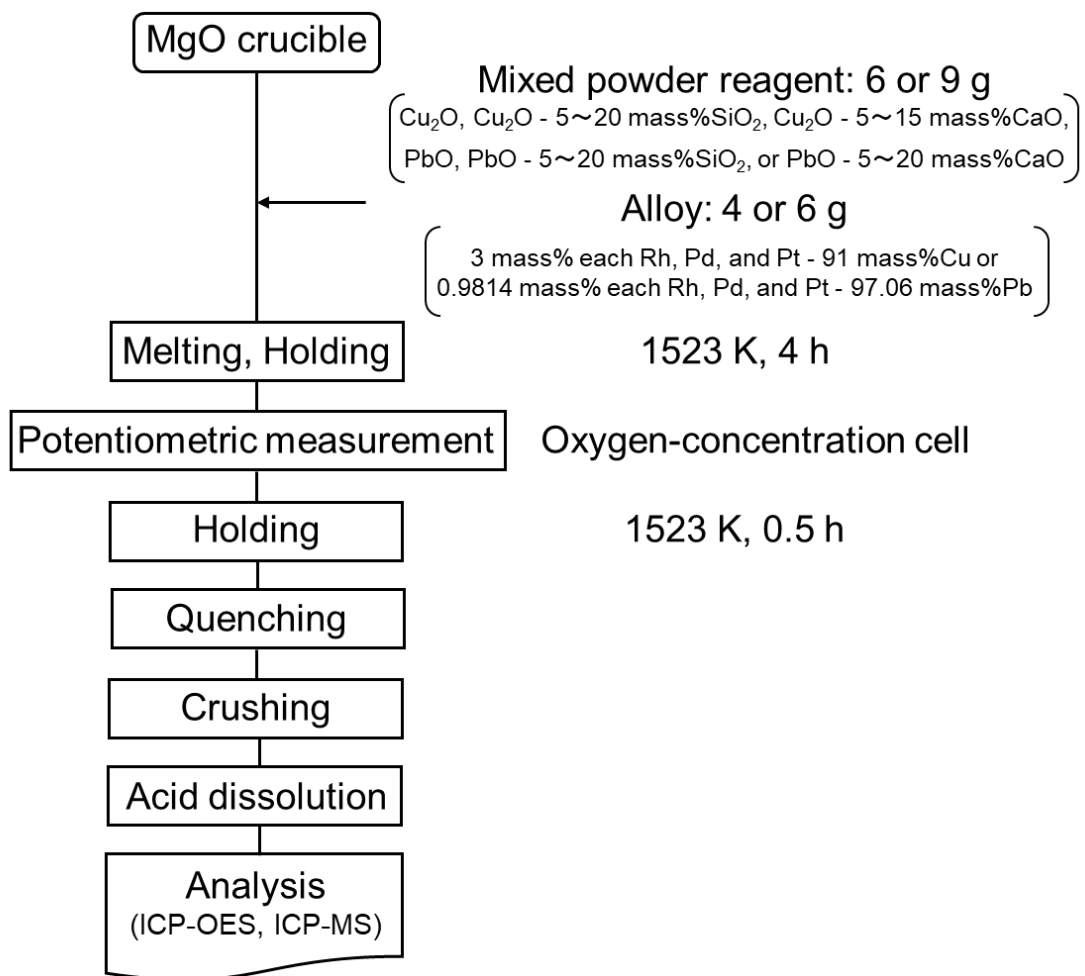


Fig. 5.7 Flowchart of the experiment

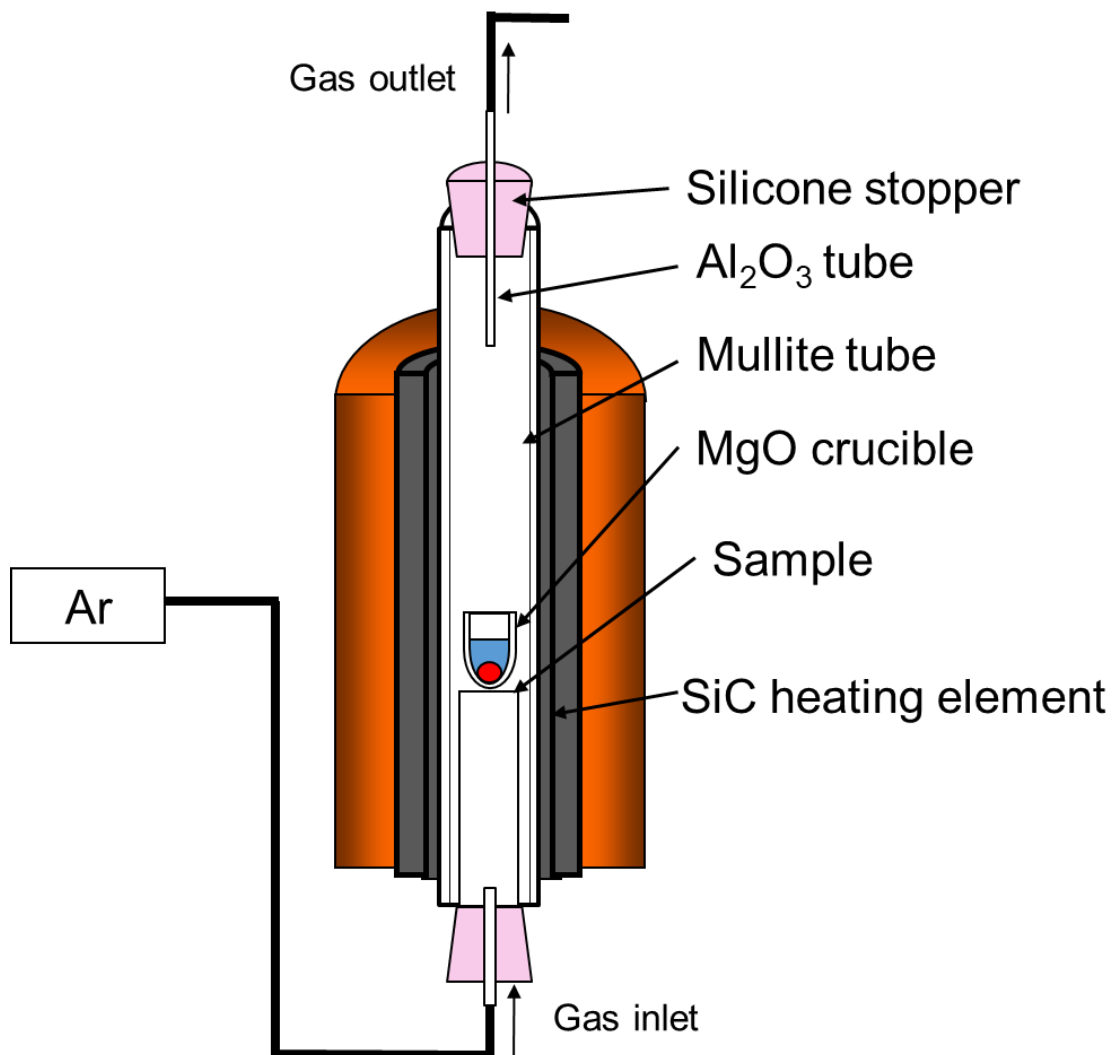


Fig. 5.8 Schematic of the experimental setup

である. 式 5.2, 6 より, 参照極を電位差計の正極側に, 試料極を負極側につないだとき, 試料極の酸素分圧は 1523 K において下の式 5.7 で求められる.

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{O_2}(\text{試料極})}{p_{O_2}(\text{参照極})}$$

$$\Delta E = -\frac{8.314 \cdot 1523}{4 \cdot 96500} \{ \ln p_{O_2}(\text{試料極}) - (-16.75) \} \quad (5.7)$$

$$\therefore \log p_{O_2}(\text{試料極}) = -13.24 \cdot \Delta E - 7.274$$

これより, 両電極を溶融した試料に挿入して, 電位差計で両電極間の電位差を求めることにより, 試料中の酸素分圧を求めることが可能となる.

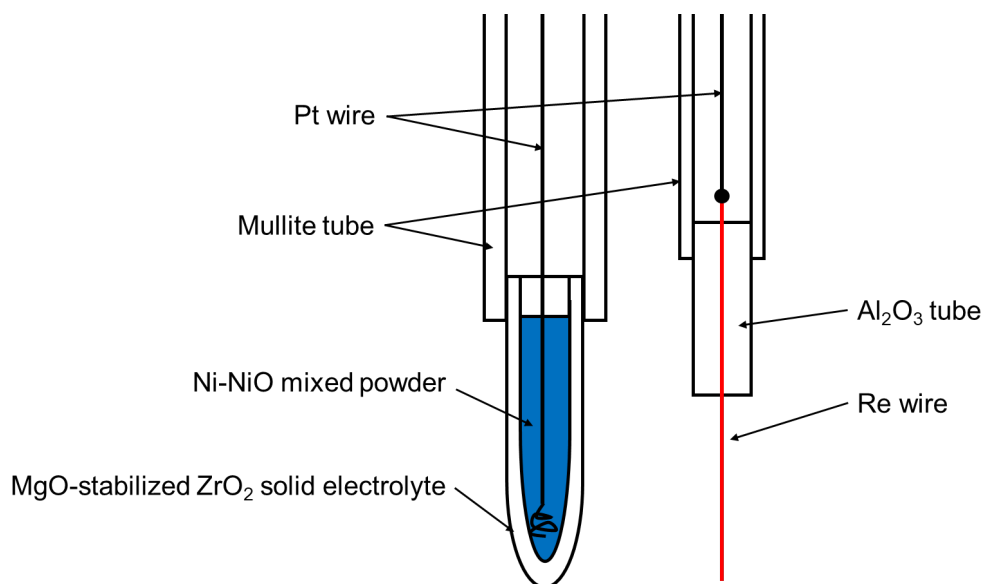


Fig. 5.9 Schematic of oxygen-concentration cell

5.3. 結果と考察

(a) 白金族金属の分配

各実験の酸化物の初期組成, 測定された酸素分圧, 各相の定量分析結果, および式 5.8 で定義される分配比をそれぞれ Tables 5.1–4 に示す.

$$L_X^{s/m} = \frac{(\text{mass}\%X \text{ in slag})}{(\text{mass}\%X \text{ in metal})} \quad (5.8)$$

Table 5.1 Initial composition and elemental concentrations in slag of Cu-Cu₂O system

No.	Initial composition (mass%)			Concentration in slag phase (mass%)						
	Cu ₂ O	SiO ₂	CaO	Cu ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO	Rh	Pd	Pt
1	100	-	-	99.7	-	-	0.178	0.035	0.070	0.028
2	95	5	-	94.1	4.97	-	0.897	0.0088	0.015	0.0054
3	90	10	-	87.3	9.59	-	3.10	0.0023	0.0043	0.0017
4	95	-	5	94.2	-	5.50	0.296	0.0044	0.0062	0.0023
5	90	-	10	89.3	-	10.3	0.342	0.0037	0.0038	0.00079

Table 5.2 Elemental concentrations in metal, oxygen partial pressure, and distribution ratio of PGMs of Cu-Cu₂O system

No.	Concentration in metal phase (mass%)				log p _{O₂}	Distribution ratio of PGMs: <i>L</i>		
	Rh	Pd	Pt	Cu		Rh	Pd	Pt
Initial	3	3	3	91	-	-	-	-
1	2.83	3.05	2.67	91.4	-3.77	0.012	0.023	0.011
2	2.66	2.82	2.54	92.0	-3.79	0.0033	0.0054	0.0021
3	2.63	2.77	2.47	92.1	-3.84	0.00086	0.0016	0.00068
4	2.66	2.88	2.50	92.0	-4.20	0.0017	0.0022	0.00093
5	2.73	2.92	2.56	91.8	-4.27	0.0014	0.0013	0.00031

Table 5.3 Initial composition and elemental concentrations in slag of Pb-PbO syste

No.	Initial composition (mass%)			Concentration in slag phase (mass%)						
	PbO	SiO ₂	CaO	PbO	SiO ₂	CaO	MgO	Rh	Pd	Pt
6	100	-	-	99.8	-	-	0.234	0.0033	0.0018	0.0019
7	95	5	-	94.4	4.34	-	1.23	0.0019	0.00044	0.00035
8	90	10	-	87.2	10.8	-	2.04	0.0013	0.000051	0.000093
9	85	15	-	82.3	15.4	-	2.32	0.0018	0.00011	0.00011
10	80	20	-	77.3	18.7	-	4.00	0.0011	0.000026	0.000039
11	95	-	5	94.8	-	4.97	0.238	0.0013	0.00082	0.00018

Table 5.4 Elemental concentrations in metal, oxygen partial pressure, and distribution ratio of PGMs of Pb-PbO system

No.	Concentration in metal phase (mass%)				$\log p_{O_2}$	Distribution ratio of PGMs: <i>L</i>		
	Rh	Pd	Pt	Pb		Rh	Pd	Pt
Initial	0.9814	0.9814	0.9814	97.06	-	-	-	-
6	1.03	1.24	1.20	96.5	-5.32	0.0032	0.0015	0.0015
7	1.10	1.25	1.21	96.4	-5.54	0.0018	0.00036	0.00029
8	1.30	1.36	1.47	95.9	-6.08	0.0010	0.000037	0.000063
9	0.96	1.14	1.13	96.8	-6.46	0.0019	0.00010	0.00010
10	1.19	1.28	1.32	96.2	-7.80	0.00093	0.000021	0.000030
11	1.08	1.19	1.22	96.5	-5.53	0.0012	0.00069	0.00015

さらに、横軸に水冷後の試料のスラグ中の SiO_2 または CaO 濃度、縦軸に分配比の常用対数をとったものとし、これらの関係性を Cu-Cu₂O 系を Fig. 5.10, Pb-PbO 系を Fig. 5.11 にそれぞれ示す。

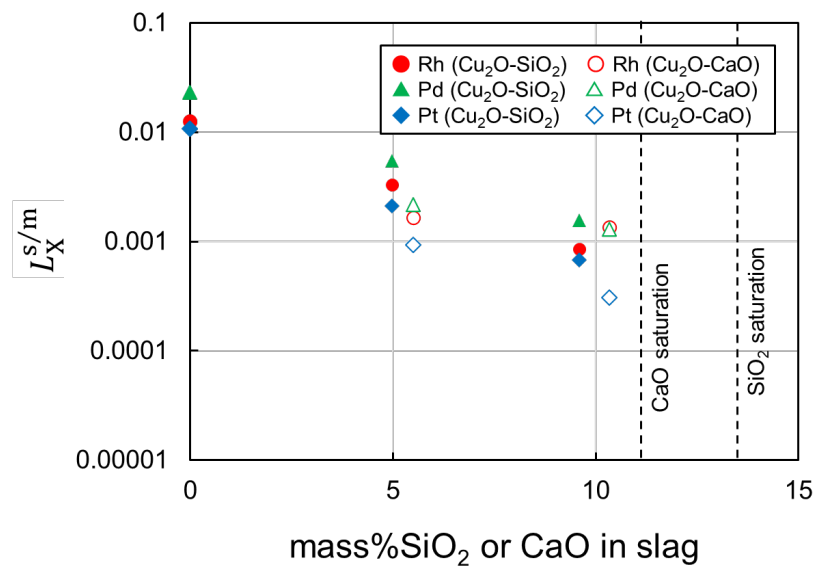


Fig. 5.10 Relationship between concentrations SiO_2 or CaO in slag and distribution ratios of PGMs of Cu-Cu₂O system

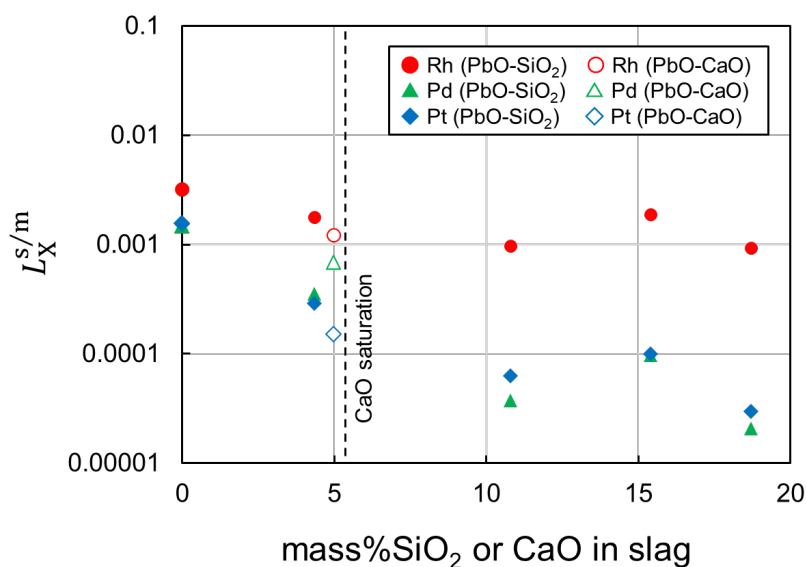


Fig. 5.11 Relationship between concentrations SiO_2 or CaO in slag and distribution ratios of PGMs of Pb-PbO system

グラフ上の破線は二元系状態図より得られた、 SiO (s) および CaO (s) が液相と平衡するときの液相組成である。Fig. 5.10 より、 Cu_2O スラグに SiO_2 または CaO を添加すると Rh, Pd, Pt の分配比は小さくなり、10 mass% 添加したときの分配比はフラックスを添加していないときに比べて 1/10 程度となった。また、Fig. 5.11 より、 PbO スラグに SiO_2 を添加した場合、Rh の分配比はフラックスを添加していないときに比べて 1/3 程度とやや減少し、Pd および Pt の分配比は 1/50 程度と大きく減少した。また、 Pb-PbO 系に CaO を添加した場合、Rh, Pd, Pt の分配比は 1/5 程度に減少した。これより、酸化工程においていずれのコレクターとフラックスにおいても Rh, Pd, および Pt の分配比は減少する。すなわち、酸化工程においてスラグに溶解する白金族金属が減少し、プロセスを滞留する白金族金属の量を減らすことが可能となる。

(b) スラグ中の MgO 濃度, Pb の揮発

るつぼ成分である MgO (s) が飽和するときの、スラグ中の SiO_2 または CaO 濃度と MgO 濃度の関係を Fig. 5.12 に示す。これより、 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 系、 Pb-PbO 系のいずれも、スラグ中の SiO_2 濃度が上昇すると MgO 濃度が上昇することが読み取れる。また、スラグ中の CaO 濃度に依存せず MgO 濃度はおよそ 0.3 mass% を推移した。これは SiO_2 が酸性酸化物であり、 CaO および MgO は塩基性酸化物であるためと考えられる。

乾式プロセスの実操業において、炉は耐火物で覆われており、耐火物または、融体からの析出物がスラグやメタル等の融体と接触する。耐火物の種類は様々であるが、代表的なものとしては MgO 系、 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系、 SiO_2 系、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系、 SiC 系、 ZrO_2 系がある [9, 10]。耐火物の損耗を軽減し、長寿命化を実現させるためには、耐火物の成分のスラグへの溶解量を小さくする必要がある。実験結果より、 MgO 系のような塩基性酸化物を耐火物に用いる場合、フラックスは CaO を、 SiO_2 系のような酸性酸化物を耐火物に用いる場合、フラックスは SiO_2 を用いることで耐火物の成分のスラグへの溶解量を小さくすることを可能にすると考えられる。

また Pb-PbO 系に関しては、 Pb の揮発に関して報告する。実験後の反応管の上部には粉末上の PbO が確認された。実験後の試料は水冷中に砕けることがあること、分離後の試料はメタル相に一部スラグ相が、またスラグ相にるつぼが付着するため、各相の質量変化を定量的に測定することは困難であった。しかしながら、メタル相およびスラグ相が全量回収できた数点の実験において、総質量が約 2 g 減少していたことから、 Pb は揮発していると考えられる。これは化学分析の結果も裏付けとなる。水冷後の試料のメタルの各白金族金属の濃度は約 1.3 mass% 程度であり、初期組成に比べて増加している。各白金族金属は一部がスラグ相に移動するため、 Pb はそれ以上にメタル相から他の相へ移動していると考えられる。一方で、メタル相の Pb 成分が酸化されて揮発せずにスラグ相に移動したならば、スラグの $(\text{mass}\%\text{PbO})/(\text{mass}\%\text{SiO}_2)$ および $(\text{mass}\%\text{PbO})/(\text{mass}\%\text{CaO})$ の値は初期組成よりも水冷後の試料の方が大きくなるはずである。しかしながら、この値はほとんど変化しない

か、小さくなったことから、メタル相で減少した Pb は揮発していると考えられる。揮発速度は蒸気圧の他にも、ガス流量、表面積、スラグ相の厚さなどで変化する。このため実操作における揮発量を本実験から定量的に評価することは困難であるが、操業条件次第では Pb が大量に揮発すると考えられる。Pb-PbO 系に関しては、Pb は毒性を有することから揮発を考慮し、取扱いに注意する必要があると考えられる。

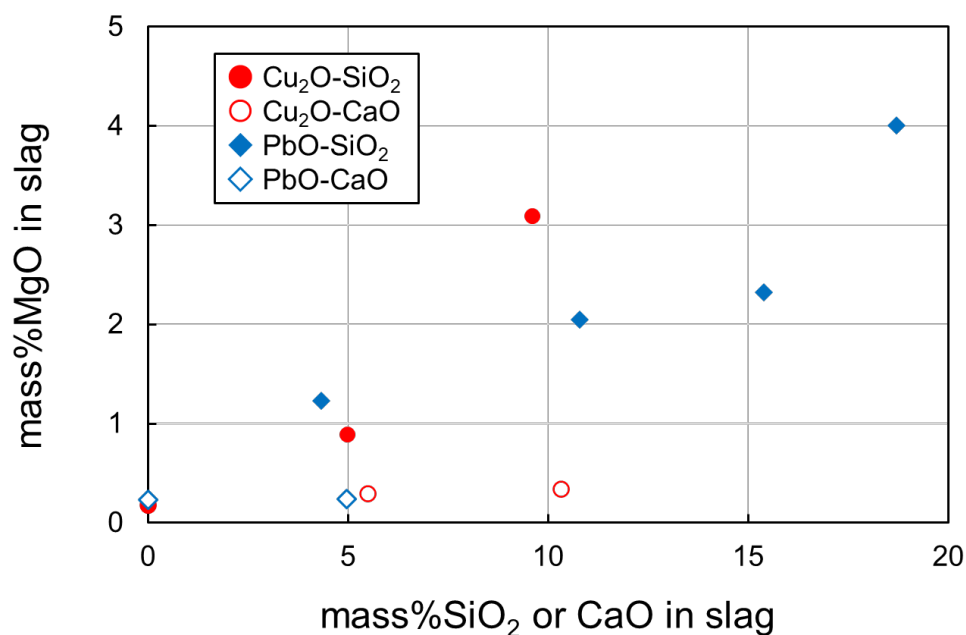


Fig. 5.12 Relationship between concentrations of SiO₂ or CaO and concentration of MgO in slag with MgO (s) saturation

(c) 活量係数

最後にスラグ中の各成分の活量係数を算出し、各成分の相互作用に関して考察する。Fig. 5.13 にスラグ中の SiO₂ または CaO 濃度と酸素分圧の関係を示す。これより、スラグ中のフラックス成分濃度の増加に伴い、酸素分圧が減少したことが読み取れる。また、減少量は Cu₂O 系スラグでは CaO をフラックスに用いた方が大きいことが分かった。これらは後述するようにフラックス成分がスラグ中の Cu および Pb 酸化物の活量を小さくするためであると考えられる。

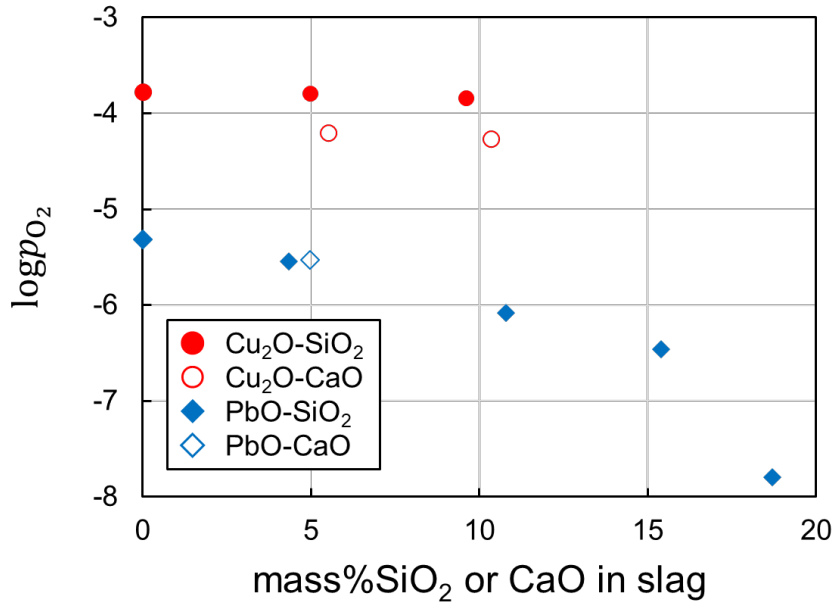
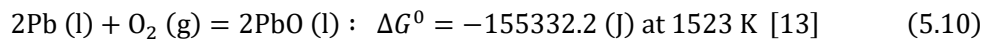
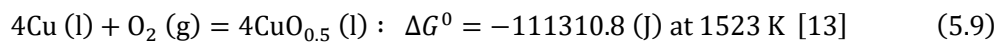


Fig. 5.13 Relationship between concentrations of SiO₂ or CaO and oxygen partial pressure

また、メタル中の各成分の活量は、厳密には Cu-Rh-Pd-Pt 系、Pb-Rh-Pd-Pt 系の熱力学データを必要とするが、このような熱力学データは測定されていない。そこで Cu, Pb に関してはモル分率がいずれも 0.92 以上であることから、ラウールの法則に従い、活量係数 $\gamma_{\text{Pb(l)}}, \gamma_{\text{Cu(l)}}$ はともに 1 とし、活量はモル分率に一致するとみなす。これより、スラグ中の CuO_{0.5}, PbO の液体基準の活量係数は次のように導出される。ただし、これ以降、計算の便宜上 Cu₂O は CuO_{0.5} とみなし、物理量はこれまでの本章の記号を用いる。



$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{CuO}_{0.5}}^4}{a_{\text{Cu}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (5.11)$$

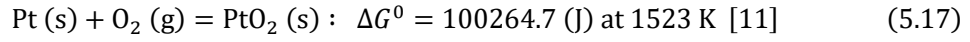
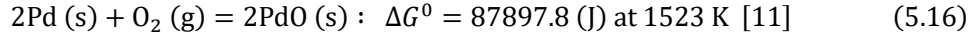
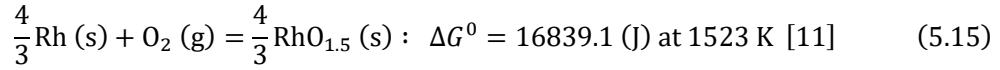
$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{PbO}}^2}{a_{\text{Pb}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (5.12)$$

これより、 $\gamma_{\text{CuO}_{0.5}}, \gamma_{\text{PbO}}$ は次のように、実験値と既知の値から算出することができる。

$$\gamma_{\text{CuO}_{0.5}} = \frac{1}{x_{\text{CuO}_{0.5}}} \cdot \left\{ x_{\text{Cu}}^4 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (5.13)$$

$$\gamma_{\text{PbO}} = \frac{1}{x_{\text{PbO}}} \cdot \left\{ x_{\text{Pb}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.14)$$

次に Rh, Pd, および Pt の酸化物の活量係数を導出する. 前節では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグの溶解形態を調べたが, 本節で扱うスラグの白金族金属の溶解形態は不明である. そこでここでは, 代表的な白金族金属の酸化物であり, 熱力学データベース HSC ver.6.1 に標準生成ギブスエネルギーの記載があることから, Rh は $\text{RhO}_{1.5}$, Pd は PdO , Pt は PtO_2 の形態ですべてが溶解していると仮定する [11]. これらの酸化物の標準生成ギブスエネルギー変化を式.5.15–17 に示す. ただし, HSC はデータに固体と液体の区別がなく記載されており, どちらを指すかが不明であるため, ここではすべて固体と仮定し, 計算に用いた.

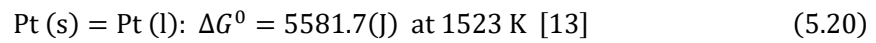
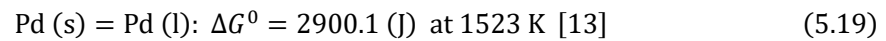
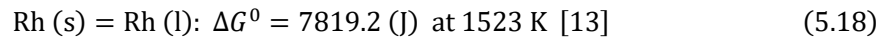


また, Rh, Pd, および Pt をまとめて **Mp** と表記する. メタル中の無限希薄領域における液相基準の **Mp** の活量係数 $\gamma_{\text{Mp(l)}}^0$ を Table 5.5 に示す. これは文献値を, 正則溶液近似を用いて温度を変換したもの, および文献がないものは FactSage ver.8.1 を用いて得られたものである [12, 13].

Table 5.5 Activity coefficient at infinite dilution in binary systems at 1523 K

Phase	$\gamma_{\text{Rh(l)}}^0$	$\gamma_{\text{Pd(l)}}^0$	$\gamma_{\text{Pt(l)}}^0$
Cu	4.14 [13]	0.0289 [13]	0.0630 [13]
Pb	0.109 [13]	0.0222 [13]	0.0721 [12]

この活量係数は液体基準であるため, 固体基準に変換する. 1523 K における **Mp** が固体から液体に変化するときの下に示すギブスエネルギー変化を式 5.18–20 に示す [13].



これと, 式 5.21 よりメタル中の固体基準の **Mp** の活量 $a_{\text{Mp(s)}}$ は Table 5.5 の $\gamma_{\text{Mp(l)}}^0$ を用いて式 5.22 で表すことができる.

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{Mp(l)}}}{a_{\text{Mp(s)}}} \quad (5.21)$$

$$a_{\text{Mp(s)}} = \gamma_{\text{Mp(l)}}^0 \cdot x_{\text{Mp in x}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (5.22)$$

以上より, Cu および Pb と同様にして, 白金族金属 **Mp** の酸化物のスラグ中の固体基準の活量係数を式 5.23–25 より算出することができる.

$$\gamma_{\text{RhO}_{1.5}(\text{s})} = \frac{1}{x_{\text{RhO}_{1.5}}} \cdot \left\{ a_{\text{Rh}(\text{s})}^{\frac{4}{3}} \cdot p_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \right\}^{\frac{3}{4}} \quad (5.23)$$

$$\gamma_{\text{PdO}(\text{s})} = \frac{1}{x_{\text{PdO}}} \cdot \left\{ a_{\text{Pd}(\text{s})}^2 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5.24)$$

$$\gamma_{\text{PtO}_2(\text{s})} = \frac{1}{x_{\text{PtO}_2}} \cdot \left\{ a_{\text{Pt}(\text{s})} \cdot p_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \right\} \quad (5.25)$$

Tables 5.6, 7 に算出したそれぞれの酸化物の活量と活量係数を示す.

Table 5.6 Activity and activity coefficient of Cu-CuO_{0.5} system at 1523 K

No.	$a_{\text{CuO}_{0.5}(\text{l})}$	$\gamma_{\text{CuO}_{0.5}(\text{l})}$	$a_{\text{RhO}_{1.5}(\text{s})}$	$\gamma_{\text{RhO}_{1.5}(\text{s})}$	$a_{\text{PdO}(\text{s})}$	$\gamma_{\text{PdO}(\text{s})}$	$a_{\text{PtO}_2(\text{s})}$	$\gamma_{\text{PtO}_2(\text{s})}$
1	0.980	0.984	7.8×10^{-5}	0.32	2.8×10^{-7}	6.0×10^{-4}	5.6×10^{-11}	5.4×10^{-7}
2	0.970	1.05	7.0×10^{-5}	1.2	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-3}	5.0×10^{-11}	2.6×10^{-6}
3	0.945	1.13	6.4×10^{-5}	4.3	2.4×10^{-7}	8.5×10^{-3}	4.4×10^{-11}	7.4×10^{-6}
4	0.766	0.828	3.5×10^{-5}	1.2	1.6×10^{-7}	3.9×10^{-3}	1.9×10^{-11}	2.3×10^{-6}
5	0.738	0.852	3.2×10^{-5}	1.3	1.5×10^{-7}	6.2×10^{-3}	1.7×10^{-11}	6.1×10^{-6}

Table 5.7 Activity and activity coefficient of Pb-PbO system at 1523 K

No.	$a_{\text{PbO}(\text{l})}$	$\gamma_{\text{PbO}(\text{l})}$	$a_{\text{RhO}_{1.5}(\text{s})}$	$\gamma_{\text{RhO}_{1.5}(\text{s})}$	$a_{\text{PdO}(\text{s})}$	$\gamma_{\text{PdO}(\text{s})}$	$a_{\text{PtO}_2(\text{s})}$	$\gamma_{\text{PtO}_2(\text{s})}$
6	0.953	0.966	1.6×10^{-7}	2.2×10^{-3}	4.5×10^{-8}	1.2×10^{-3}	2.5×10^{-2}	1.2×10^{-7}
7	0.734	0.913	1.1×10^{-7}	3.2×10^{-3}	3.5×10^{-8}	4.4×10^{-3}	1.5×10^{-2}	4.3×10^{-7}
8	0.393	0.625	5.3×10^{-8}	2.7×10^{-3}	2.1×10^{-8}	2.7×10^{-2}	5.3×10^{-3}	6.9×10^{-7}
9	0.257	0.476	2.1×10^{-8}	8.0×10^{-4}	1.1×10^{-8}	7.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}	2.0×10^{-7}
10	0.055	0.120	2.5×10^{-9}	1.8×10^{-4}	2.7×10^{-9}	8.2×10^{-3}	9.1×10^{-5}	3.4×10^{-8}
11	0.749	0.916	1.2×10^{-7}	4.7×10^{-3}	3.4×10^{-8}	2.3×10^{-3}	1.6×10^{-2}	8.5×10^{-7}

CuO_{0.5}およびPbOのスラグ中の活量に関して、横軸にスラグ中のSiO₂およびCaOのモル分率、縦軸にそれぞれの活量を取り、Cu-CuO_{0.5}系をFig. 5.14に、Pb-PbO系をFig. 5.15に示す。CuO_{0.5}-SiO₂系に関してはTakedaらが本実験と同一温度の1523 KにおいてMgO飽和下でのCuO_{0.5}の活量に関して報告しており、PbO-SiO₂系に関しては1323 KにおけるOkajimaらの報告と、PbO-SiO₂系およびPbO-CaO系はともにFactSage ver.8.1に溶体の熱力学データがあるため、これらも合わせて記載した[13–15]。これより、本実験結果は先行研究とよく一致し、本実験の再現性が確認された。PbO-SiO₂系に関して、本実験結果の a_{PbO} の値がFactSage ver.8.1で計算された値に対してやや小さいが、これに関しては、本実験はMgO飽和下であり、SiO₂濃度の増加に伴い、スラグへのMgOの溶解量が増加したが、FactSage ver.8.1で計算された値は純粋なPbO-SiO₂の二元系であるために生じた差であると考えられる。また、各活量の理想状態からの偏倚に着目すると、CuO_{0.5}-SiO₂系は活量が正に偏倚していることから、CuO_{0.5}とSiO₂間の相互作用は斥力がはたらき、CuO_{0.5}-CaO系、PbO-SiO₂系、およびPbO-CaO系は活量が負に偏倚していることから、これらの相互作用は引力がはたらいていると考えられる。

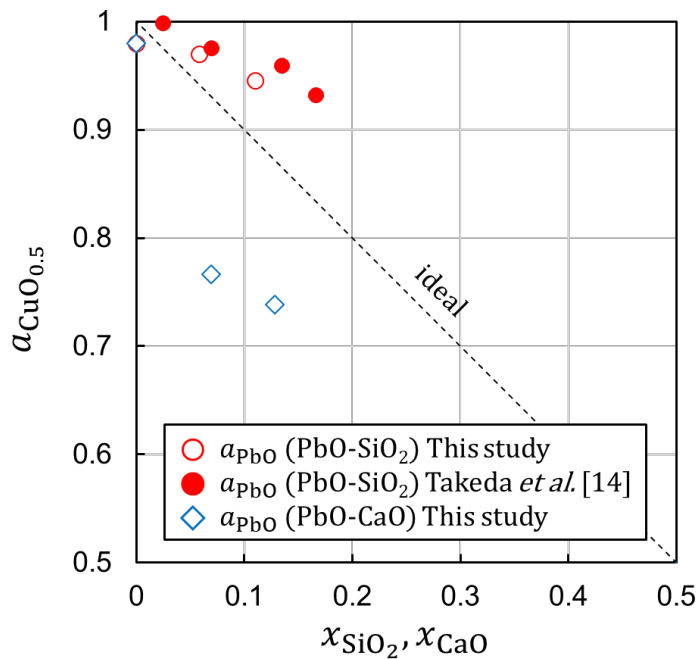


Fig. 5.14 Relationship between mole fraction of SiO₂ or CaO and activity of CuO_{0.5} at 1523 K

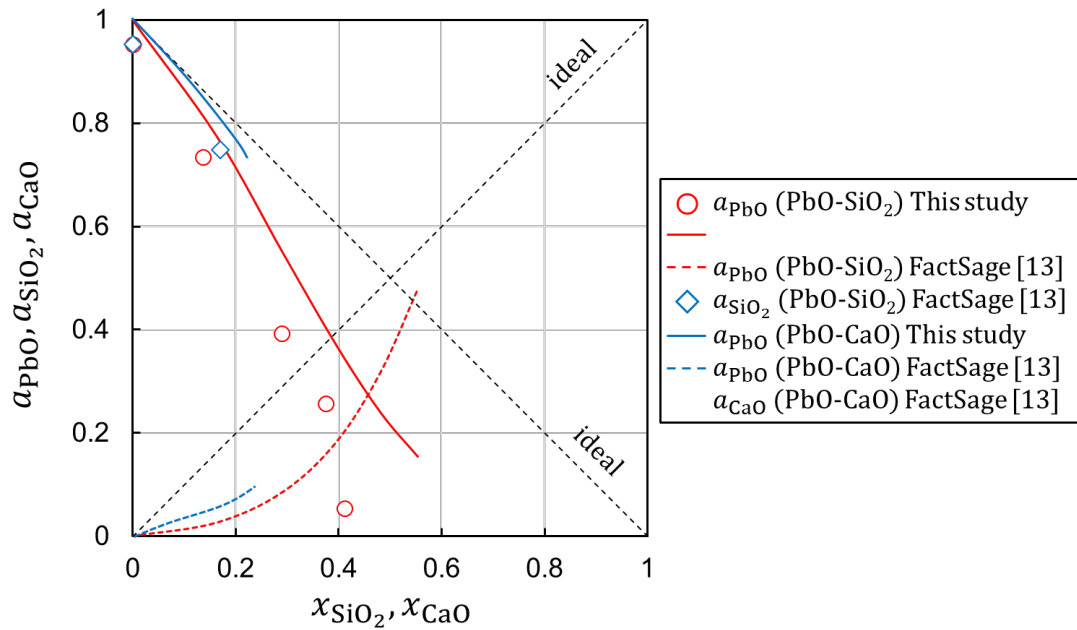


Fig. 5.15 Relationship between mole fraction of SiO₂ or CaO and activity of PbO at 1523 K

次に各種白金金属のスラグ中の活量係数に関して、横軸にスラグ中のPbOのモル分率、縦軸に各種白金族金属の酸化物の活量係数を取り、Cu-CuO_{0.5}系を (a)、Pb-PbO系を (b) として Figs. 5.16–18 にそれぞれ示す。

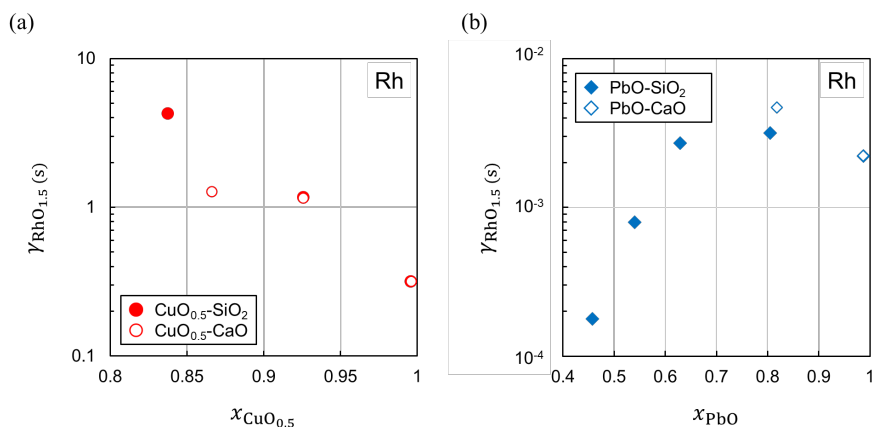


Fig. 5.16 Activity coefficient of $\text{RhO}_{1.5}(s)$ at 1523 K ; (a) $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ and $\text{CuO}_{0.5}\text{-CaO}$ system, and (b) PbO-SiO_2 and PbO-CaO system

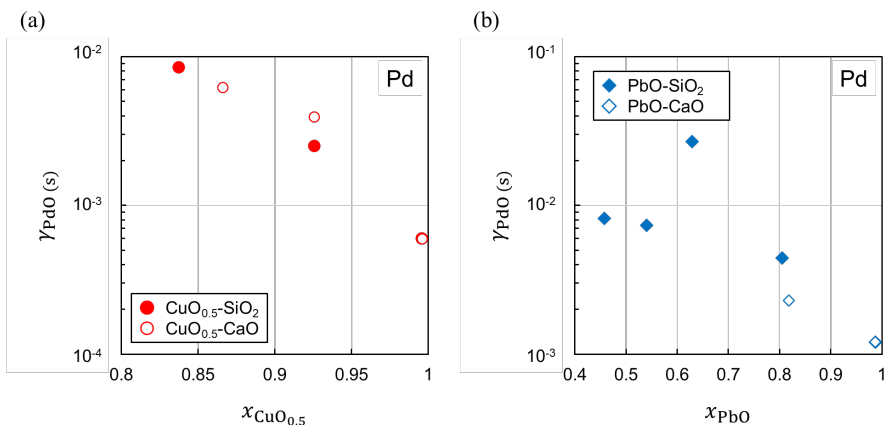


Fig. 5.17 Activity coefficient of $\text{PdO}(s)$ at 1523 K ; (a) $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ and $\text{CuO}_{0.5}\text{-CaO}$ system, and (b) PbO-SiO_2 and PbO-CaO system

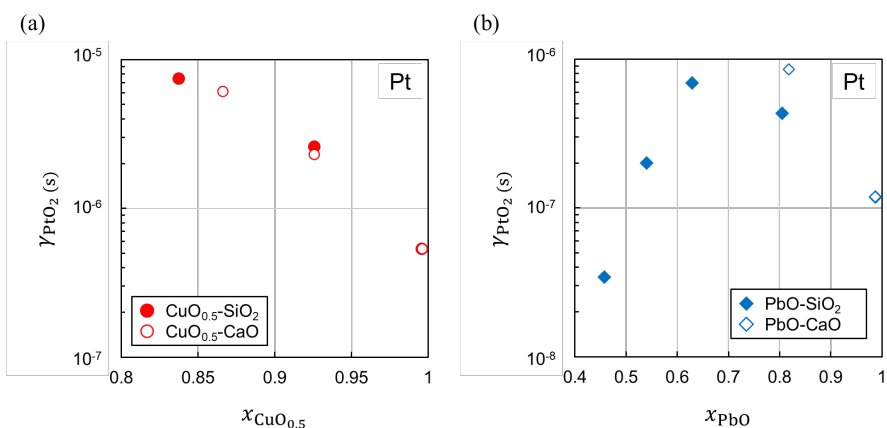


Fig. 5.18 Activity coefficient of $\text{PtO}_2(s)$ at 1523 K ; (a) $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ and $\text{CuO}_{0.5}\text{-CaO}$ system, and (b) PbO-SiO_2 and PbO-CaO system

スラグ中の各白金族金属がすべて上記の形態で溶解していると仮定すると, Fig. 5.16 より, $\text{RhO}_{1.5}$ に関しては, $\text{Cu-CuO}_{0.5}$ 系で SiO_2 および CaO の添加により活量係数は大きくなる傾向があり, Pb-PbO 系では活量係数は常に 1 より小さく, 活量が負に偏倚し, SiO_2 の添加により活量係数は一度大きくなり, その後小さくなる傾向があることが分かった. Fig. 5.17 より, PdO に関しては, $\text{Cu-CuO}_{0.5}$ 系では活量が負に偏倚し, SiO_2 および CaO の添加により活量係数は大きくなる傾向があり, Pb-PbO 系では活量が負に偏倚し, SiO_2 の添加により活量係数は大きくなる傾向があることが分かった. Fig. 5.18 より, PtO_2 に関しては, $\text{Cu-CuO}_{0.5}$ 系では活量が負に偏倚し, SiO_2 および CaO の添加により活量係数は大きくなる傾向があり, Pb-PbO 系では活量が負に偏倚し, SiO_2 の添加により活量係数は一度大きくなり, その後小さくなる傾向があることが分かった.

5.4. まとめ

白金族金属リサイクルの高温プロセスのコレクターメタルの酸化工程を想定し, 1523 K において $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ および Pb-PbO が平衡するときの Rh , Pd , Pt の各相への分配を調べた. さらに, スラグにフラックスとして SiO_2 または CaO を加えたときの Rh , Pd , Pt の各相への分配も調べ, フラックスが分配に与える影響を調べた. 実験結果より, スラグにフラックスを添加することでスラグへの白金族金属の溶解量は 1/10 程度に減少し, 酸化工程でのフラックスの添加はプロセスを滞留する白金族金属の量を軽減することが示唆された. また, スラグ中の各白金族金属は全て $\text{RhO}_{1.5}$, PdO , PtO_2 の形態で溶解していると仮定し, 各種酸化物のスラグ中の活量係数を算出し, スラグ成分との相互作用が分かった.

References

- [1] W. Nishijima and K. Yamaguchi: “Effects of Slag Composition and Oxygen Potential on Distribution Ratios of Platinum Group Metals between Al_2O_3 -CaO-SiO₂-Cu₂O Slag System and Molten Copper at 1723 K” *Journal of the Japan Institute of Metals*, 78 (2014), pp. 267–273. (in Japanese)
- [2] K. Baba and K. Yamaguchi: “The Solubility of Platinum in the FeOx-SiO₂ Slag at 1573 K
- [3] L. Schramm, G. Behr, W. Löser, and K. Wetzig: “Thermodynamic Reassessment of the Cu-O Phase Diagram” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26 (2005), pp. 605–612.
- [4] T. Hidayat and E. Jak: “Thermodynamic modelling of the “Cu₂O”-SiO₂, “Cu₂O”-CaO, and “Cu₂O”-CaO-SiO₂ systems in equilibrium with metallic copper” *International Journal of Materials Research*, 105 (2014), pp. 249–257.
- [5] D. Risold, J. -I. Nagata, and R. O. Suzuki: “Thermodynamic Description of the Pb-O System” *Journal of Phase Equilibria*, 19 (1998), pp. 213–233.
- [6] M. Shevchenko and E. Jak: “Experimental phase equilibria studies of the PbO-SiO₂ system” *Journal of the American Ceramic Society*, 101 (2018), pp. 458–471.
- [7] M. Shevchenko and E. Jak: “Experimental Liquidus Study of the Binary PbO-CaO and Ternary PbO-CaO-SiO₂ Systems” *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 40 (2019), pp. 148–155.
- [8] M. Shevchenko and E. Jak: “Thermodynamic optimization of the binary PbO-CaO and ternary PbO-CaO-SiO₂ systems” *Calphad*, 70 (2020).
- [9] H. Fujie and M. Mori: “About Refractories for Nonferrous Metals” *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 83 (1967), pp. 1564–1565. (in Japanese)
- [10] S. Somiya: “Refractory Materials and Production of Metals” *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, 19 (1980), pp. 340–347. (in Japanese)
- [11] A. Roine: *Outotec HSC Chemistry for Windows, Version 6.1*, (2008).
- [12] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. Kelley: *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, (American Society for Metals, Ohio, 1973).
- [13] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M-A. Van Ende: “FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016” *Calphad*, 54 (2016), pp. 35–53.
- [14] Y. Takeda and A. Yazawa: “Equilibrium between Na₂O-Cu₂O, SiO₂-Cu₂O slag and molten copper –Equilibrium between soda slag and molten copper (first report)–” *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 102 (1986), pp. 311–316. (in Japanese)
- [15] K. Okajima and H. Sakao: “Activity Measurements of the PbO-SiO₂ Melts by the TIE Method” *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 14 (1973), pp. 68–74.

第6章 各種コレクターのプロセス評価

6.1. はじめに

3章ではそれぞれの白金族金属に関して、コレクターの回収能を算出した。しかしながら、リサイクル原料は自動車触媒のように複数種の白金族金属を含有することが一般的である。本章では先行研究と3-5章で得られた結果を利用し、Rh, Pd, およびPtを含有する自動車触媒を対象として、白金族金属の乾式リサイクルプロセスにおける様々な計算を行い、各種コレクターを用いたプロセスを評価し、効率的な操業条件を提言する。現在操業されているリサイクル専用のプロセスにおいてNiをコレクターに用いたものがないこと、また、3.2.で評価した各種コレクターの回収能に関して、Cuはいずれの貴金属もAgより回収能が高く、Fe-CはPdのみわずかに低いものの、これ以外でNi-Cよりも貴金属の回収能が高いことから、コレクターに有望な金属はFe, Cu, Pbの三つに絞り込んだ。本章2節では自動車触媒中の白金族金属の回収を対象とした一段階目の炉（以降「還元炉」と記す。）をモデルとしてFe, Cu, およびPbに関して、各種白金族金属の回収率と、コレクターメタルの回収率を算出し、分離工程の評価および比較を試みた。本章3節では還元炉で得られたメタル相を酸化炉で処理し、白金族金属を濃縮する工程をモデルとして、回収率を算出した。

6.2. 還元炉の評価・比較

本節では還元炉に関して、コレクターに Cu, Pb, または Fe を用いた際の白金族金属の回収率を試算する. Fig. 6.1 に還元炉の各元素濃度のフローの模式図を示す. 以降, 還元炉で生成するメタルを Metal 1, スラグを Slag 1 と呼ぶ. ただし, m_i は i の質量, w_i は i の質量分率を表すものとし, 独立変数として, 自動車触媒中の着目した白金族金属 M_p の質量分率 x , および還元炉で生成した Metal 1 相 (in Fig. 4.1) の M_p の質量分率 α を設定する. また, 自動車触媒の組成は 1 章で説明した通り様々なものがあるが, 本章は主流であるコーゼライト製の担持体を想定し, Ding らおよび Kim らの報告をもとに, $w_{Al_2O_3} = 0.5, w_{SiO_2} = 0.4, w_{others} = (0.1 - x)$ とした [1, 2]. w_{others} は MgO, CeO₂, ZrO₂ 等の酸化物の質量分率の和を表すものとする. さらに次の点を仮定し, 計算を行った.

- (1) Al, Si, Ca, および others 由来の金属元素は, 厳密には一部が Metal 1 相に分配されるが, これらの元素は酸化物として安定であることから, Metal 1 相に分配される量は非常に少ないことが予測される. これより, Metal 1 相への分配を無視し, すべて酸化物として Slag 1 相に分配されるものとする.
- (2) 白金族金属 M_p が Slag 1 相に酸化物のとして分配されたとき, これはごく少量であるため, 結合した O 成分の質量増加は無視できるものとする.
- (3) Metal 1 相の M_p の質量分率 α , Slag 1 相の X および M_p の質量分率は小さくすべて無限希薄領域にあり, 分配比 L_X および L_{M_p} は独立変数 x および α によらず一定とする.
- (4) コレクターは一部が酸化され Slag 1 相に溶解するが, これによりスラグ中の M_p の金属および酸化物の活量係数が変化することはなく一定とする.
- (5) 白金族金属 M_p 間の相互作用は無視でき, 分配比や活量等の熱力学データは X- M_p 二元系を適用できるものとする.

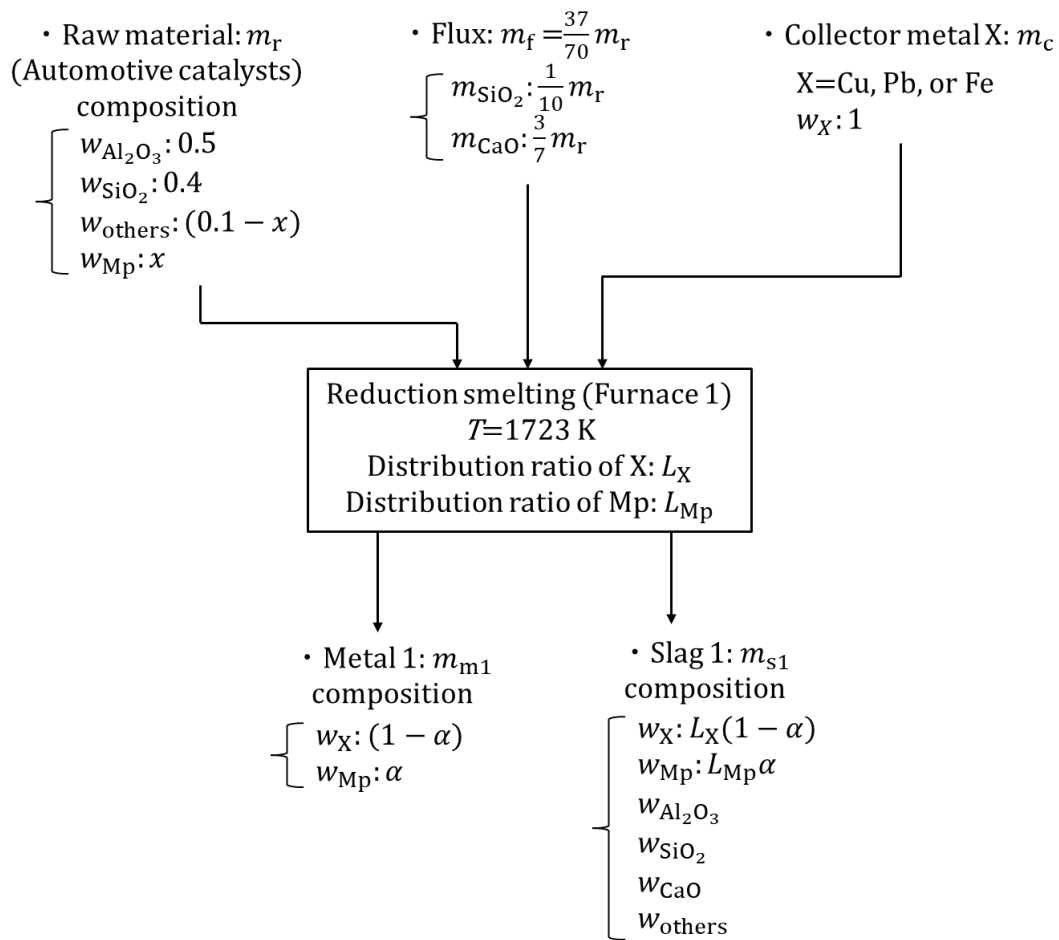


Fig. 6.1 Flow of each element in reduction smelting

まず, Flux の投入量に関して考える. 4 章の実験でも用いたローズ法におけるスラグ組成に基づき, Slag 1 中の $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} : w_{\text{SiO}_2} : w_{\text{CaO}} = 35 : 35 : 30$ とする. このとき, Flux の投入量はすでに Fig. 6.1 中で示しているが, $m_{\text{SiO}_2} = m_r/10, m_{\text{CaO}} = 3m_r/7$ となる.

次に, Slag 1 の質量 m_{s1} を求める. Slag 1 はコレクター X の酸化物 XO_v および Mp を除くと, 残りはすべてそれら以外の投入した Row material 由来の酸化物からなる. これより, X および Mp を除く酸化物の質量保存則から, 式 6.1 が導かれる.

$$\left\{1 - L_X(1 - \alpha) \cdot \frac{M_{\text{XO}_v}}{M_X} - L_{\text{Mp}}\alpha\right\} m_s = (1 - x)m_r + \frac{37}{70} m_r$$

$$m_s = \frac{107 - 70x}{70 \left\{1 - L_X(1 - \alpha) \cdot \frac{M_{\text{XO}_v}}{M_X} - L_{\text{Mp}}\alpha\right\}} m_r \quad (6.1)$$

ただし M_i は i の式量を表すものとする. $L_X, L_{\text{Mp}}, M_{\text{XO}_v}, M_X$ はいずれも x および α に依存しない. そこで以降の計算式の簡略化のため, m_s/m_r を x および α の関数 $f(x, \alpha)$ と定義しておく.

$$f(x, \alpha) \equiv \frac{m_s}{m_r} = \frac{107 - 70x}{70 \left\{1 - L_X(1 - \alpha) \cdot \frac{M_{\text{XO}_v}}{M_X} - L_{\text{Mp}}\alpha\right\}} \quad (6.2)$$

次に, X および Mp に関する質量保存則から, 式 6.3, 4 が導かれる.

$$\text{X}; \quad m_c = (1 - \alpha)m_{m1} + L_X(1 - \alpha)m_{s1} \quad (6.3)$$

$$\text{Mp}; \quad xm_r = \alpha m_{m1} + L_{\text{Mp}}\alpha m_{s1} \quad (6.4)$$

式 6.2-4 よりこの方程式を解くと, m_{m1} および m_c は次のように表される.

$$m_{m1} = \frac{x - L_{\text{Mp}}\alpha f(x, \alpha)}{\alpha} m_r \quad (6.5)$$

$$m_c = (1 - \alpha) \left\{ \frac{x - L_{\text{Mp}}\alpha f(x, \alpha)}{\alpha} + L_X f(x, \alpha) \right\} m_r \quad (6.6)$$

以上より, Fig. 6.1 中のすべての質量が $m_r, x, \alpha, L_X, L_{\text{Mp}}, M_X, M_{\text{XO}_v}$ のみで表すことができた. 質量を計算結果で示したものを Fig. 6.2 に改めて示す.

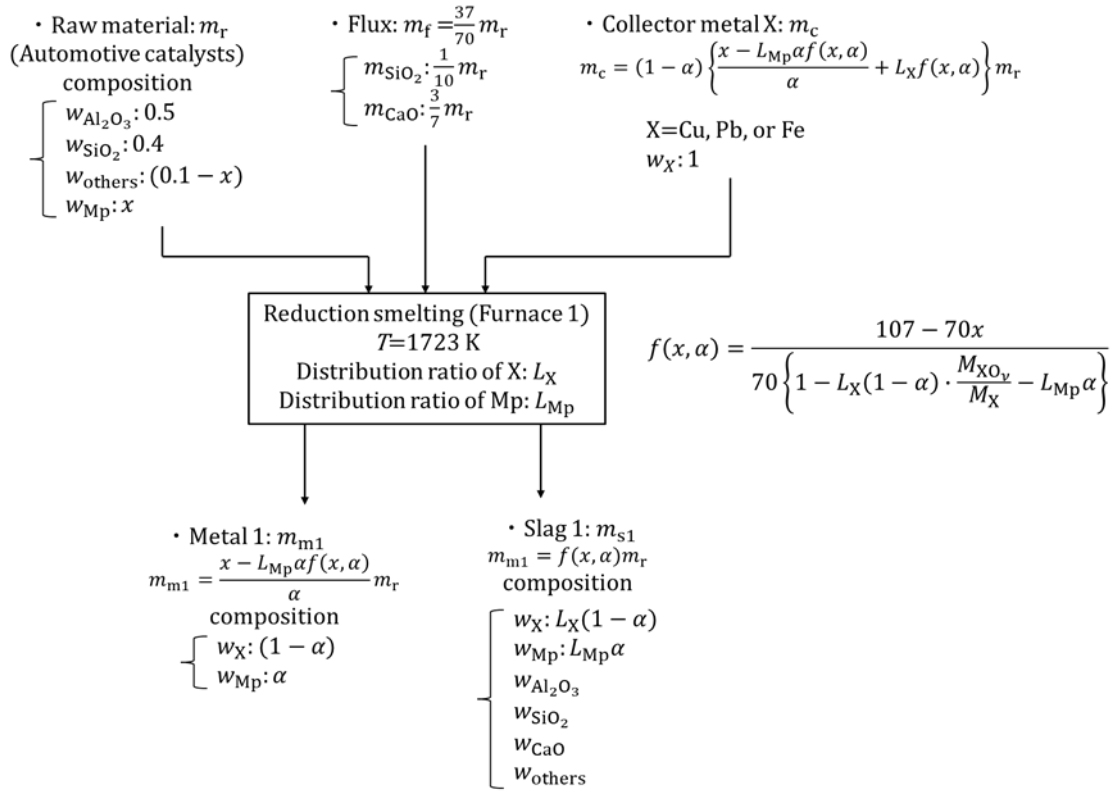


Fig. 6.2 Flow of each element in reduction smelting (after calculation)

次に、コレクターXをCu, Pb, Feとしたときの白金族金属Mpの回収率 R_{Mp} を計算する。回収率の定義式を式6.7に示す。

$$R_{Mp} \equiv \frac{\alpha m_{m1}}{x m_r} \times 100 = \frac{\alpha m_{m1}}{\alpha m_{m1} + L_{Mp} \alpha m_{s1}} \times 100 \quad (6.7)$$

またコレクターXの回収率 R_X を計算する。回収率の定義式を式6.8に示す。

$$R_{Mp} \equiv \frac{(1 - \alpha) m_{m1}}{m_c} \times 100 = \frac{(1 - \alpha) m_{m1}}{(1 - \alpha) m_{m1} + L_X(1 - \alpha) m_{s1}} \times 100 \quad (6.8)$$

各コレクターの酸化形態に関しては、Cuは $CuO_{0.5}$ 、PbはPbO、FeはFeOとする。分配比に関しては、Nishijimaらが報告した $\log p_{O_2} = -9.77$, 1723 K, Al_2O_3 -CaO-SiO₂-MgO系スラグとCu間のRh, Pd, Ptの分配を基準とする [3].

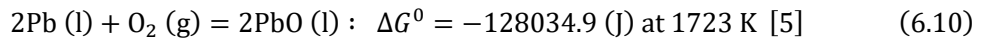
(a) コレクターが Cu のときの分配比

$\log p_{O_2} = -9.77$, 1723 K の条件下において, Nishijima らの報告から $L_{Cu} = 5.94 \times 10^{-3}$, $L_{Rh} = 3.03 \times 10^{-4}$, $L_{Pd} = 4.62 \times 10^{-4}$, $L_{Pt} = 3.92 \times 10^{-4}$ を用いる [3].

(b) コレクターが Pb のときの分配比

L_{Pb} は Matsuzaki らが報告した 1623 K, Al_2O_3 飽和の Al_2O_3 -CaO-SiO₂ 系スラグにおける活量係数 $\gamma_{PbO} = 0.895$ から, FactSage ver.8.1 の標準生成ギブスエネルギー変化のデータと正則溶液近似により次のように導出する [4, 5].

$$\begin{aligned} 1623 \cdot \ln 0.895 &= 1723 \cdot \ln \gamma_{PbO \text{ at } 1723K} \\ \ln \gamma_{PbO \text{ at } 1723K} &= 0.901 \end{aligned} \quad (6.9)$$



$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{PbO}^2}{a_{Pb}^2 \cdot p_{O_2}} \quad (6.11)$$

Nishijima らの結果を基準とするために, 酸素分圧は $\log p_{O_2} = -9.77$ を用いた. またメタル中の Mp 濃度は無限希薄領域にあることから, $a_{Pb} = 1$ とするとスラグ中の PbO のモル分率 x_{PbO} は次のように算出される.

$$\begin{aligned} x_{PbO} &= \gamma_{PbO} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \cdot p_{O_2} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &= 1.02 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Nishijima らの報告におけるスラグ 100 g 当たりの物質量の総和 n_T は 1.79 であることから, このとき L_{Pb} は次のように算出される.

$$\begin{aligned} L_{Pb} &= \frac{(\text{mass}\%Pb)}{[\text{mass}\%Pb]} \equiv \frac{x_{PbO} \cdot M_{Pb} \cdot n_T}{100} \\ &= \frac{1.02 \times 10^{-3} \cdot 207.2 \cdot 1.79}{100} = 3.80 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (6.13)$$

また, Pb をコレクターとしたときの白金族金属 Mp の分配比 $L_{Mp}^{Slag 1/Pb}$ に関する報告例はないが, Nishijima らが報告した Cu をコレクターとしたときの分配比 $L_{Mp}^{Slag 1/Cu}$, 本研究 3 章で算出した 1500 K における回収能 A_{Cu}^{Mp} , A_{Pb}^{Mp} を用いて算出する. 3 章では式 3.34 より, 白金族金属 Mp が酸化物の形態でスラグに溶解するとき, スラグへの溶解量が Fe-C がコレクターの

ときを基準として、回収能 A^{Mp} に反比例することを示した。また、4章では白金族金属は酸化物の形態のみならず、金属の形態でもスラグに溶解することが示唆された。今、Mpの金属の形態での溶解に着目すると、平衡式を式 6.14 に示す。

$$\text{Mp(Metal 1)} = \text{Mp(Slag 1)}; K = \frac{a_{\text{Mp(Slag 1)}}}{a_{\text{Mp(Metal 1)}}} = 1 \quad (6.14)$$

さらに変形して、次のように書き表すことができる。

$$\frac{\gamma_{\text{Mp(Slag 1)}} \cdot x_{\text{Mp(Slag 1)}}}{\gamma_{\text{Mp(Metal 1)}} \cdot x_{\text{Mp(Metal 1)}}} = 1$$

$$\frac{\gamma_{\text{Mp(Slag 1)}} \cdot \frac{(\text{mass\%Mp in Slag1})}{M_{\text{Mp}}}}{\gamma_{\text{Mp(Metal 1)}} \cdot \frac{(\text{mass\%Mp in Metal1})}{M_{\text{Mp}}}} = 1 \quad (6.15)$$

$$\gamma_{\text{Mp(Slag 1)}} \cdot \frac{n_{\text{T(Slag1)}}}{n_{\text{T(Metal1)}}} = 1$$

Slag 1 中の Mp 濃度は低く無限希薄領域にあると考えられるため、 $\gamma_{\text{Mp(Slag 1)}}$ および $n_{\text{T(Slag1)}}$ は一定となる。また Metal 1 中の Mp 濃度も低く無限希薄領域にあるという仮定から、 $n_{\text{T(Metal1)}} \cong 100/M_X$ と近似される。これより、コレクターの種類によらず一定となる物理量を係数 k としてまとめると、式 6.15 は次のように表すことができる。

$$(\text{mass\%Mp in Slag1}) = k \cdot (\text{mass\%Mp in Metal1}) \cdot (\gamma_{\text{Mp in Metal1}}^{\circ} \cdot M_X) \quad (6.16)$$

式 3.33, 34 より、白金族金属における金属の形態でのスラグへの溶解量も酸化物の形態で溶解するときと同様に、コレクターメタル X 中の貴金属 Mp の質量パーセント濃度が等しいとき、Fe-C がコレクターのときを基準として、回収能 A^{Mp} に反比例する。よって、白金族金属がスラグに酸化物および金属のどちらの形態で溶解しても、それぞれの溶解量は回収能 A^{Mp} に反比例するため、溶解量の総和も回収能 A^{Mp} に反比例し、 $L_{\text{Mp}}^{\text{Slag 1/Pb}}$ は下に示すように、 $L_{\text{Mp}}^{\text{Slag 1/Cu}}, A_{\text{Cu}}^{\text{Mp}}, A_{\text{Pb}}^{\text{Mp}}$ で表すことができる。

$$L_{\text{Mp}}^{\text{Slag 1/Pb}} = \frac{A_{\text{Cu}}^{\text{Mp}}}{A_{\text{Pb}}^{\text{Mp}}} L_{\text{Mp}}^{\text{Slag 1/Cu}} \quad (6.17)$$

また回収能は温度により異なる、3章の実験で得られた 1500 K における回収能を $A_{\text{Cu},1500\text{K}}^{\text{Mp}}, A_{\text{Pb},1500\text{K}}^{\text{Mp}}$ と、本計算に用いた 1723 K における回収能を $A_{\text{Cu},1723\text{K}}^{\text{Mp}}, A_{\text{Pb},1723\text{K}}^{\text{Mp}}$ と表記すると、式 3.15–17 と同様にして、次の関係が成り立つ。

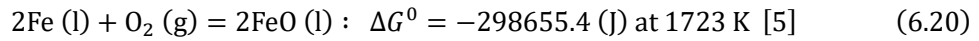
$$\begin{aligned}
A_{\text{Cu},1723\text{ K}}^{\text{Mp}} &= \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe},1723\text{ K}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Cu},1723\text{ K}}^{\circ}} \\
&= \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{1500}{1723} \ln \gamma_{\text{Mp in Fe},1500\text{ K}}^{\circ}\right)}{\exp\left(\frac{1500}{1723} \ln \gamma_{\text{Mp in Cu},1500\text{ K}}^{\circ}\right)} \\
&= \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cu}}} \exp\left(\frac{1500}{1723} \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe},1500\text{ K}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Cu},1500\text{ K}}^{\circ}}\right) \\
&= \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cu}}} \exp\left\{\frac{1500}{1723} \ln \left(\frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Fe}}} \cdot A_{\text{Cu},1500\text{ K}}^{\text{Mp}}\right)\right\} \quad (6.18)
\end{aligned}$$

式 6.17, 18 より, Pb をコレクターとしたときの白金族金属の分配比は Table 3.5 の回収能の値より算出し, $L_{\text{Rh}} = 5.18 \times 10^{-4}$, $L_{\text{Pd}} = 4.25 \times 10^{-4}$, $L_{\text{Pt}} = 4.96 \times 10^{-3}$ を用いる.

(c) コレクターが Fe のときの分配比

L_{Fe} は Taniguchi らが報告した 1823 K, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグにおける活量係数 $\gamma_{\text{FeO}} = 2.04$ から, Pb と同様にして次のように算出した [5, 6].

$$\begin{aligned}
1823 \cdot \ln 2.04 &= 1723 \cdot \ln \gamma_{\text{FeO at } 1723\text{ K}} \\
\ln \gamma_{\text{FeO at } 1723\text{ K}} &= 2.13 \quad (6.19)
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
x_{\text{FeO}} &= \gamma_{\text{FeO}} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \cdot p_{\text{O}_2} \right\}^{\frac{1}{2}} \\
&= 0.933 \quad (6.21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{\text{Fe}} &= \frac{(\text{mass}\% \text{Fe})}{[\text{mass}\% \text{Fe}]} = \frac{x_{\text{FeO}} \cdot M_{\text{Fe}} \cdot n_{\text{T}}}{100} \\
&= \frac{0.933 \cdot 55.85 \cdot 1.79}{100} = 0.933 \quad (6.22)
\end{aligned}$$

これより, Fe は Cu や Pb に比べて酸化として安定な元素であるため L_{Fe} が 0.933 と大きく, スラグのほとんどが FeO となり, $\log p_{\text{O}_2} = -9.77$ の条件下において, Cu や Pb との比較はできない. また, 酸素分圧を小さくし, スラグ中の FeO 濃度を低くした場合, 4 章の実験から, 低酸素分圧領域において, 白金族金属は金属の形態での溶解が優勢となることが予測される. このため Fe がスラグにほとんど溶解しないような低酸素分圧下において比較のために新たに酸素分圧を設定し, このときの分配比 L_{Mp} を計算で予測することは困難である.

Fe をコレクターとする場合と Cu をコレクターとする場合を比較すると, Fe の優位点は 3

章より得られた結果から, Rh の回収能が高いことである. 一方で, Fe は金属および酸化物の融点が Cu に比べて高く, 下工程での酸化濃縮が困難である点, 下工程の湿式プロセスにおいて不働態を形成しやすく, 酸浸出に時間を要する点はデメリットであると考えられる. 後述の計算において Cu をコレクターとした際の Rh の回収率は, ある条件において 97.7% と十分に高い. これらのことから Fe コレクターの優位性は Cu に比べて小さいと考えられる. 以上より, 回収率の比較は Cu および Pb の 2 つとした.

Cu または Pb をコレクターとしたときの各種白金族金属の回収率と原料中の白金族金属 M_p の質量分率 x および還元炉で生成した Metal 1 の M_p の質量分率 α の関係性, さらにコレクター X の回収率と x および α の関係性をそれぞれ Figs. 6.3–10 に示す. ただし, コレクター X の回収率は白金族金属 M_p の種類によりわずかに変わるが, 本計算に用いた L_{M_p} の範囲内では非常に近い値を取ることから, L_{M_p} は代表して L_{Rh} , L_{Pd} , L_{Pt} の平均値とし, Cu をコレクターとしたときは $L_{M_p} = 3.86 \times 10^{-4}$ を, Pb をコレクターとしたときは $L_{M_p} = 3.86 \times 10^{-4}$ を用いた計算結果を示した. また, グラフ上の破線は Kim らにより報告された実際の自動車触媒中の Rh, Pd, および Pt 濃度を代表値として記載したものである [1]. この文献では自動車触媒中の各白金族金属の品位は Rh が 100 mass ppm, Pd が 800 mass ppm, Pt が 700 mass ppm と報告している. 自動車触媒中の自動車触媒中の白金族金属の品位は製品により大きく異なるが, 以降はこの値を目安に考察する.

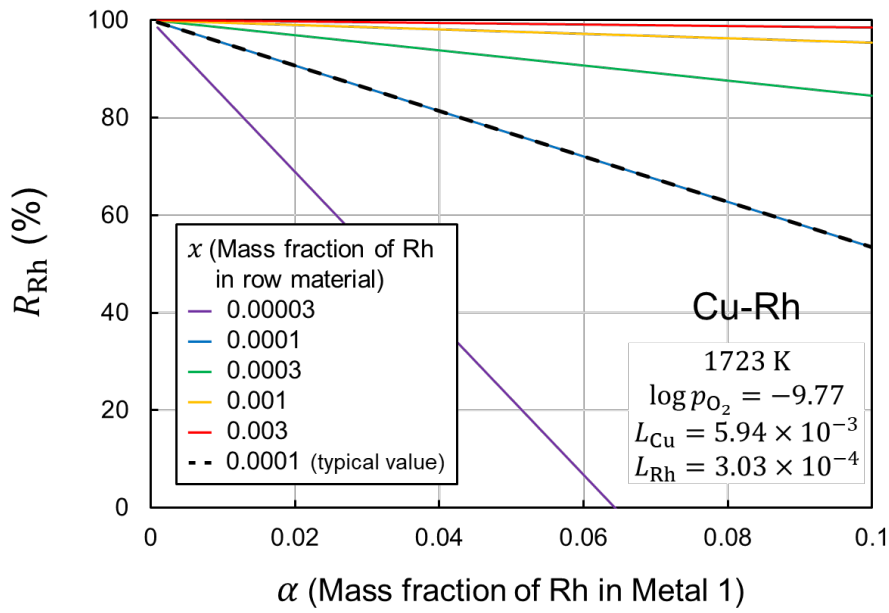


Fig. 6.3 Recovery rate of Rh to Metal 1 phase

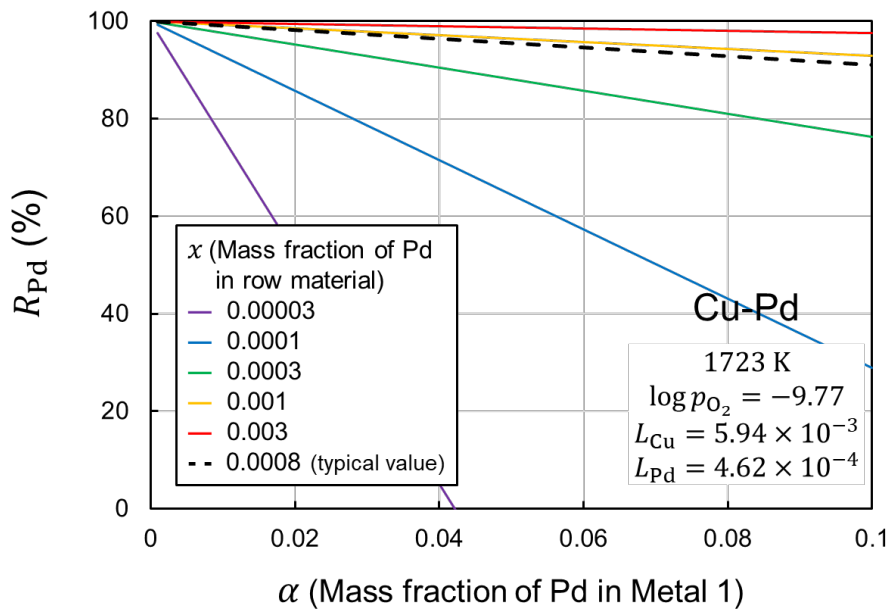


Fig. 6.4 Recovery rate of Pd to Metal 1 phase

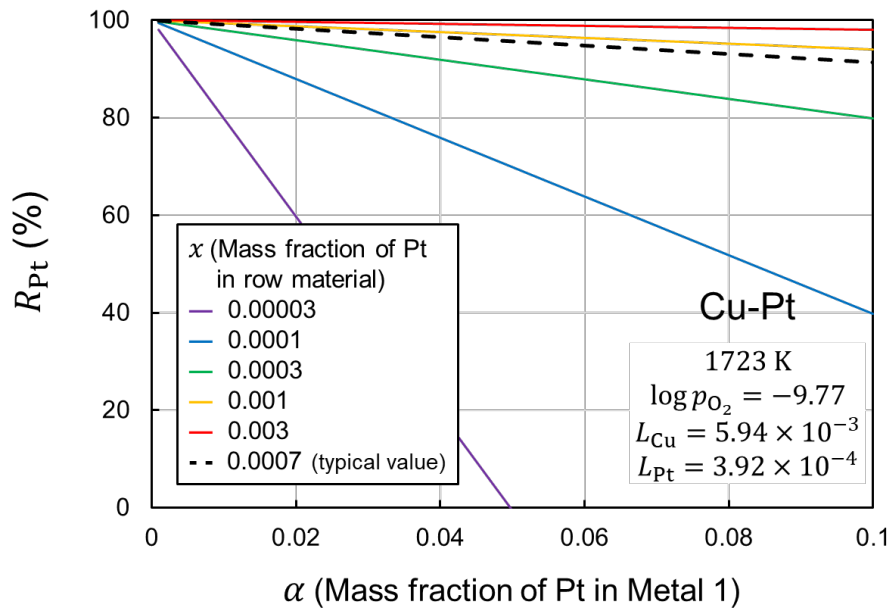


Fig. 6.5 Recovery rate of Pt to Metal 1 phase

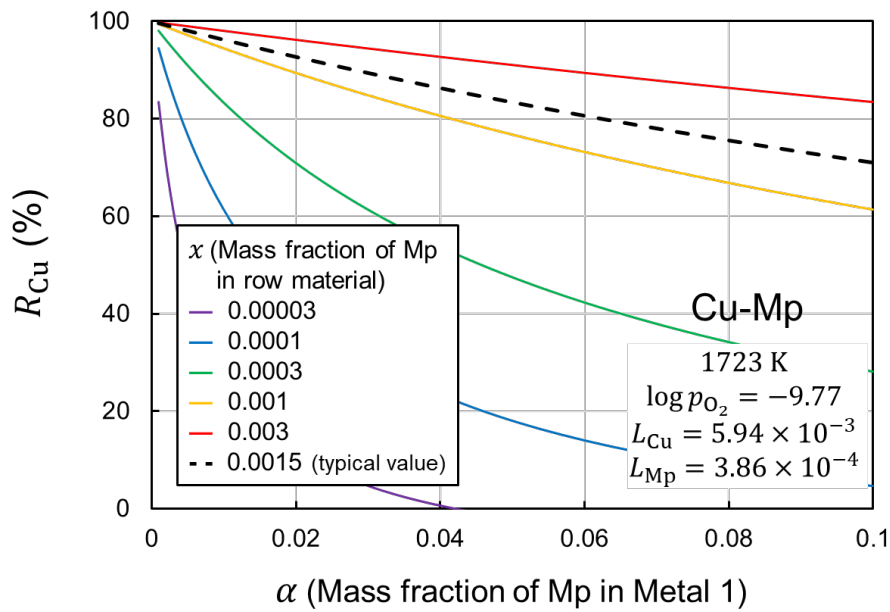


Fig. 6.6 Recovery rate of Cu to Metal 1 phase

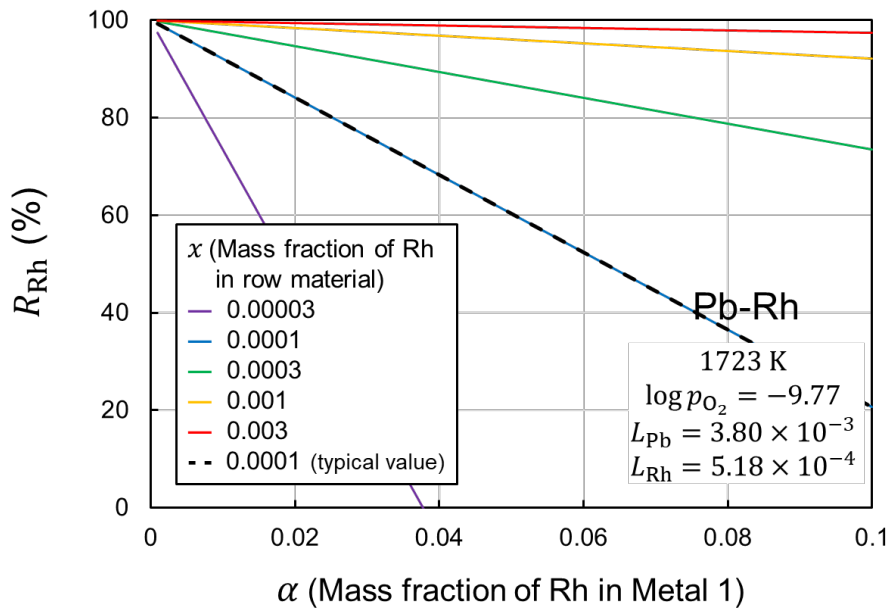


Fig. 6.7 Recovery rate of Rh to Metal 1 phase

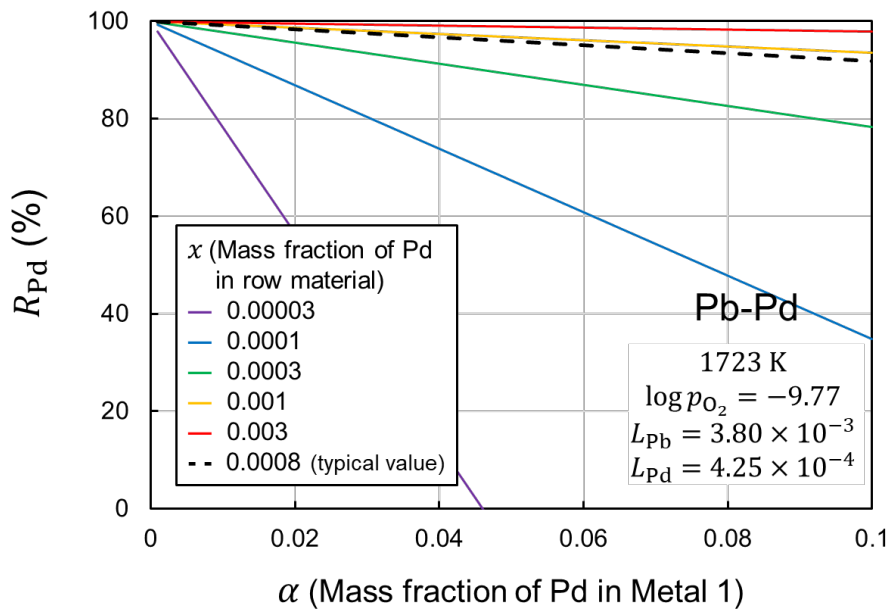


Fig. 6.8 Recovery rate of Pd to Metal 1 phase

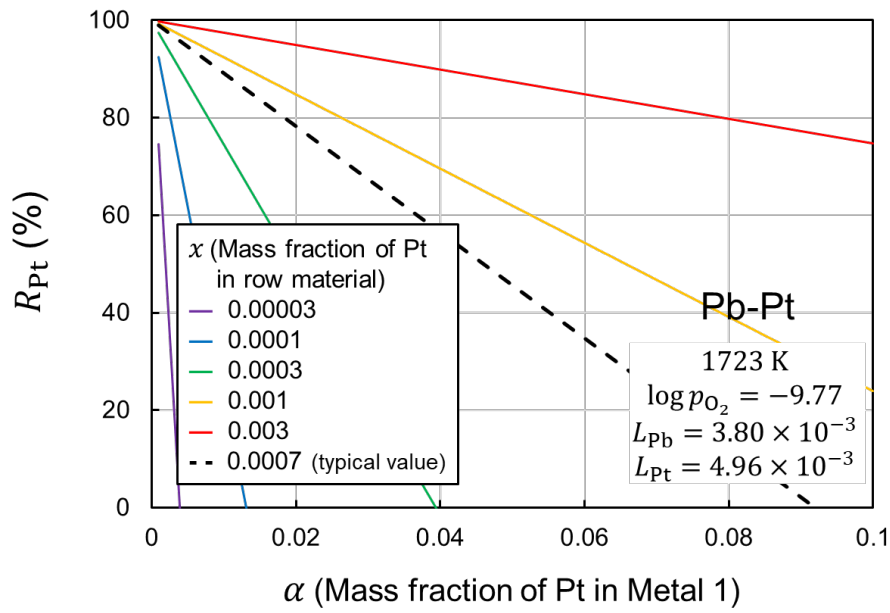


Fig. 6.9 Recovery rate of Pt to Metal 1 phase

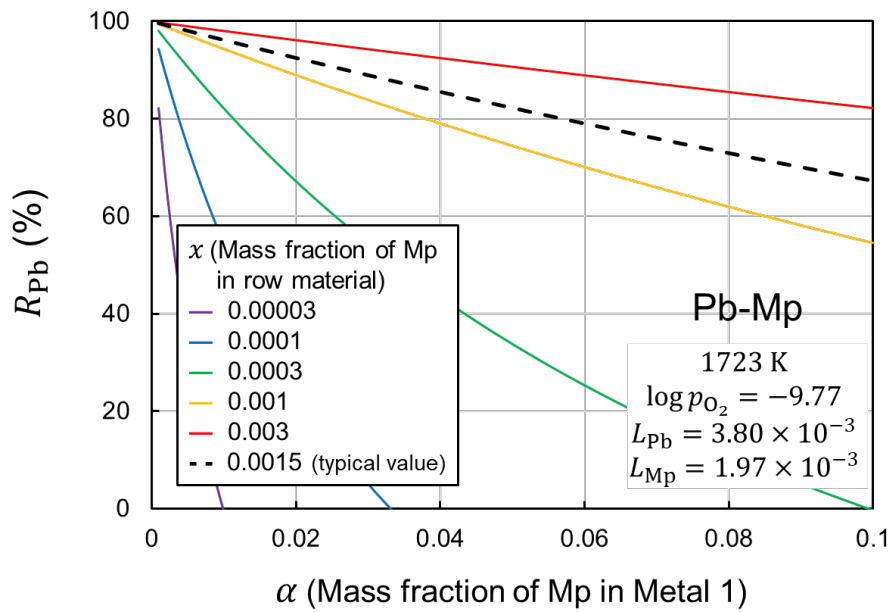


Fig. 6.10 Recovery rate of Pb to Metal 1 phase

Figs. 6.3–5, 7–9 より, 白金族金属の回収率 R は 100%から, 還元炉で生成した Metal 1 の白金族金属の質量分率 α に対しておよそ一定の傾きで減少することが分かった. また, この傾きの絶対値は, 原料中の白金族金属の質量分率 x が小さいほど大きくなることが分かった. また Figs. 6.6, 10 より, Cu および Pb の回収率は α に対して下に凸となる曲線的な関係性があることが分かった. この計算結果より, 原料中の品位が低い元素や, 還元炉で生成した Metal 1 の白金族金属の質量分率 α が大きい場合はコレクターの違いにより回収率が大きく異なることが分かった.

ここで原料中に Rh が 100 mass ppm, Pd が 800 mass ppm, Pt が 700 mass ppm 含有する自動車触媒を 1000 kg 処理する場合の回収される白金族金属の価格を試算する. 一例として Metal 1 中の Rh の質量分率を $\alpha = 0.005$ と設定する. このとき, Fig. 6.2 に示した計算より, $x = 0.0001$ のとき回収率 R_{Rh} はコレクターが Cu のとき 97.7%と算出される. またこのときの Cu の投入量 m_c は 28.5 kg である. Pd に関して, $x = 0.0008$ において m_c が 28.5 kg となるとき, 式 6.6 を α に関して解くと, $\alpha = 0.0377$, このときの R_{Pd} は 96.7%, 同様に Pt に関して, $x = 0.0007$ において m_c が 28.5 kg となるとき式 6.6 を α に関して解くと, $\alpha = 0.0334$, このときの R_{Pt} は 97.1%と算出される. これを Pb でも行うと Metal 1 中の Rh の質量分率を $\alpha = 0.005$ と設定すると, R_{Rh} は 96.0%, m_c は 24.9 kg, このときの Pd は $\alpha = 0.0386$, このときの R_{Pd} は 96.9%, Pt は $\alpha = 0.0256$, このときの R_{Pt} は 72.2%と算出される. 白金族金属の価格は Fig. 1.2 に示した直近一年の産業用相場の平均価格に基づき, 1 g あたり Rh は 62,839 円, Pd は 8,419 円, Pt は 3,846 円を用いる. このときの各白金族金属の回収率とその価格を Fig. 6.11 に示す. この条件での金額ベースでの回収率はコレクターが Cu のとき 97.1%, コレクターが Pb のとき 92.3%となった. これに示すように回収される白金族金属の価格は本計算条件では Cu が高くなった. この価格は白金族金属価格の相場や自動車触媒中の白金族金属の品位に依存するが, Pb は Pt の回収率で Cu に大きく劣るため, 本計算ではこの差が生じた.

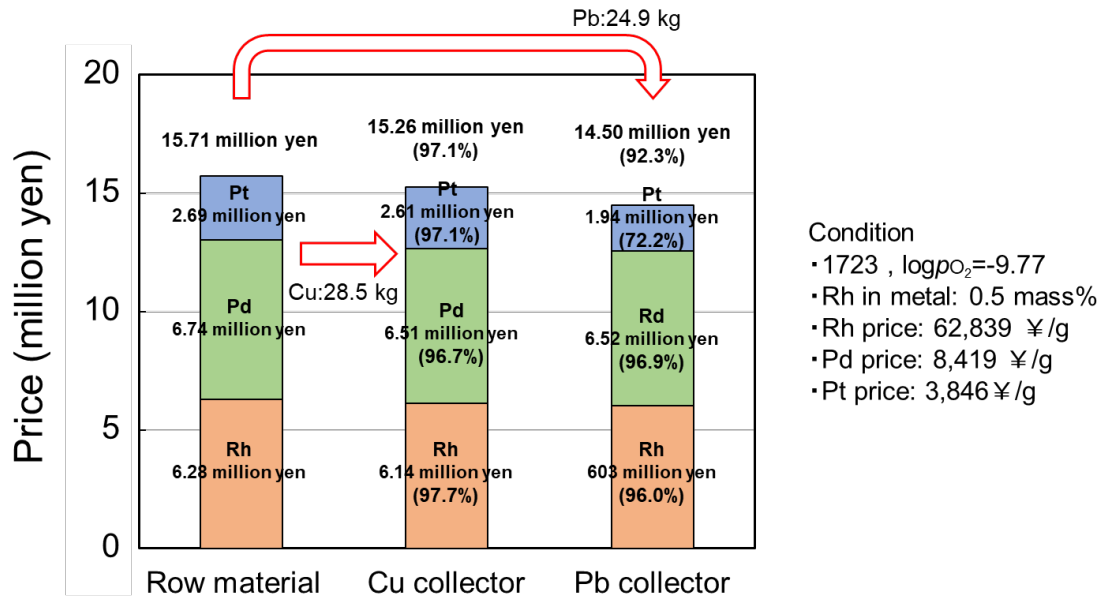


Fig. 6.11 Recovery rate of each platinum group metals and recovery price in 1000 kg of raw material

6.3. 酸化炉の評価・比較

本節では酸化炉に関して、コレクターに Cu または Pb を用いた際の白金族金属の回収率を試算する。Fig. 6.12 に酸化炉の各元素濃度のフローの模式図を示す。ただし、独立変数として、前述の還元炉で生成した Metal 1 相の Mp の質量分率 α に加えて、酸化炉で生成した Metal 2 相の Mp の質量分率 β 、および Slag 2 相の XO_v の質量分率 ω を設定する。さらに次の点を仮定し、計算を行った。

- (1) 酸化炉の耐火物は MgO とし、Slag 2 は MgO 飽和であり、前節と同様に、Si, Ca, および Mg は酸化物として安定な元素であることから、Metal 2 相に分配される量を無視でき、すべて Slag 2 相に分配されるものとする。
- (2) 白金族金属 Mp が Slag 2 相に酸化物のとして分配されたとき、これはごく少量であるため、結合した O 成分の質量増加は無視できるものとする。
- (3) 白金族金属 Mp 間の相互作用は無視でき、分配比や活量等の熱力学データは X-Mp 二元系を適用できるものとする。
- (4) Metal 2 における X は理想溶液としてふるまい、活用係数 γ_X は常に 1 とする。
- (5) 酸化炉の Slag 2 中の白金族金属はすべて酸化物として $RhO_{1.5}$, PdO, PtO₂ の形態で溶解するものとする。

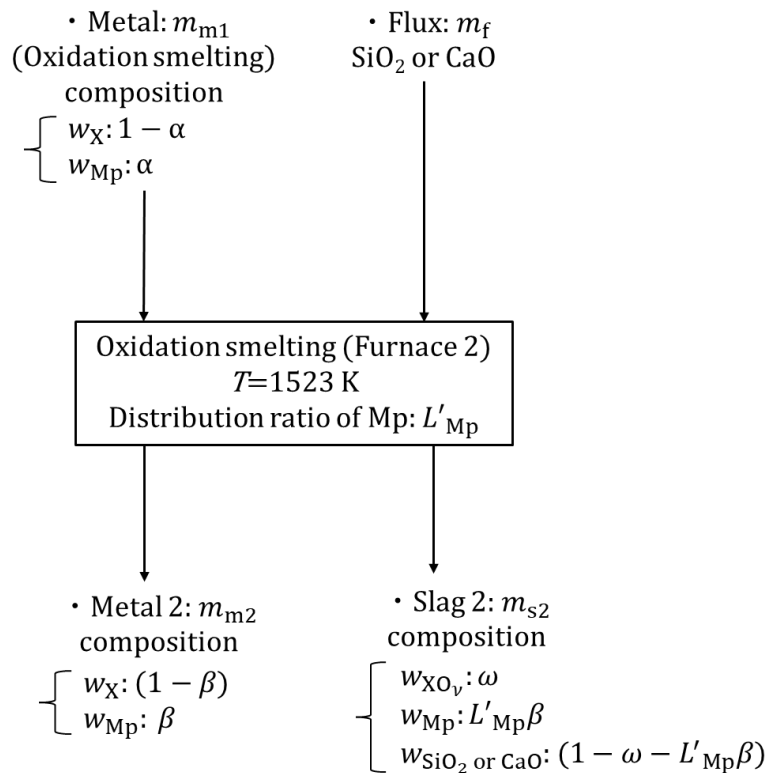


Fig. 6.12 Flow of each element in oxidation smelting

以降、酸化炉で生成するメタルを Metal 2, スラグを Slag 2 と呼び、酸化炉における白金族金属の分配比を L'_{Mp} と表記する。まず、X および Mp に関する質量保存則から、式 6.23, 24 が導かれる。

$$X; (1 - \alpha)m_{m1} = (1 - \beta)m_{m2} + \frac{M_X}{M_{XO_v}} \omega m_{s2} \quad (6.23)$$

$$Mp; \alpha m_{m1} = \beta m_{m2} + L'_{Mp} \beta m_{s2} \quad (6.24)$$

式 6.23, 24 よりこの方程式を解くと、 m_{m2} および m_{s2} は次のように表される。

$$m_{m2} = \frac{1 - \alpha - g(\beta, \omega, L'_{Mp})\alpha}{1 - \beta - g(\beta, \omega, L'_{Mp})\beta} m_{m1} \quad (6.25)$$

$$m_{s2} = \frac{1}{L'_{Mp}} \left\{ \frac{\alpha}{\beta} - \frac{1 - \alpha - g(\beta, \omega, L'_{Mp})\alpha}{1 - \beta - g(\beta, \omega, L'_{Mp})\beta} \right\} m_{m1} \quad (6.26)$$

ただし、 $g(\beta, \omega, L'_{Mp})$ は次のような式を省略して表記したものである。

$$g(\beta, \omega, L'_{Mp}) = \frac{M_X}{M_{XO_v}} \cdot \frac{\omega}{L'_{Mp}\beta} \quad (6.27)$$

さらに、MgO の溶解を無視すると m_f は、

$$\begin{aligned} m_f &= w_{SiO_2 \text{ or } CaO} \cdot m_{s2} \\ &= \frac{(1 - \omega - L'_{Mp}\beta)}{L'_{Mp}} \left\{ \frac{\alpha}{\beta} - \frac{1 - \alpha - g(\beta, \omega, L'_{Mp})\alpha}{1 - \beta - g(\beta, \omega, L'_{Mp})\beta} \right\} m_{m1} \end{aligned} \quad (6.28)$$

と表される。以上より、Fig. 6.12 中のすべての質量が $\alpha, \beta, \omega, M_X, M_{XO_v}, L'_{Mp}$ のみで表すことができた。質量を計算結果で示したものを Fig. 6.13 に改めて示す。

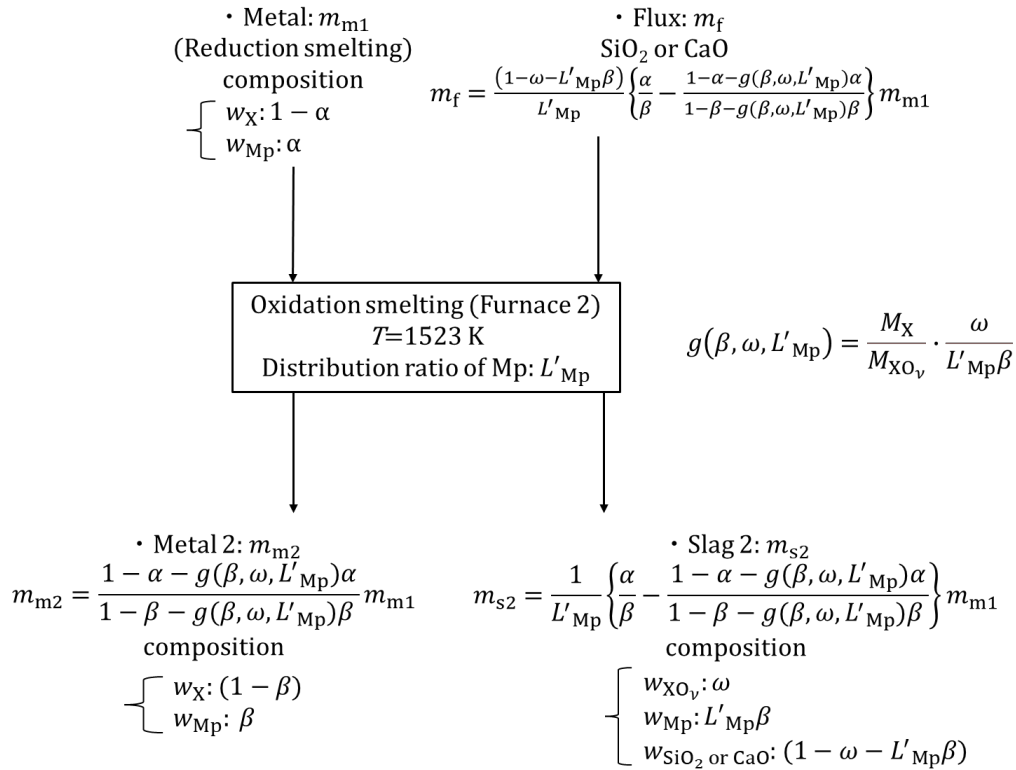
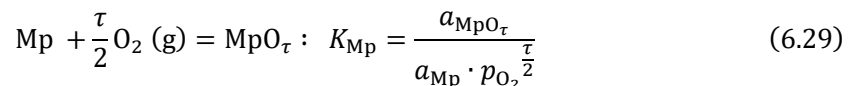


Fig. 6.13 Flow of each element in oxidation smelting (after calculation)

前節では、Metal 1 相の Mp の質量分率 α 、Slag1 相の X、および Mp の質量分率は小さく無限希薄領域にあることから、分配比 L_X および L_{Mp} は独立変数 x および α によらず一定とした。本節では、酸化炉はコレクター中の白金族金属濃度を高める工程を想定し、また SiO_2 または CaO をフラックスとして添加している。これより、本節では独立変数 β および ω に応じて Slag 2 の組成、Metal 2 の組成、および酸素分圧が変化するため、 L'_{Mp} は β および ω の関数となる。4 章では白金族金属は酸素分圧が小さいときスラグに酸化物のみならず金属の形態で溶解することが分かったが、本節では比較的酸素分圧が大きいこと、それぞれの溶解量が実験データからは推定できないことから、すべて酸化物として溶解すると仮定した。このとき Mp の酸化形態を MpO_τ とすると酸化反応の平衡式は式 6.29 で表される。

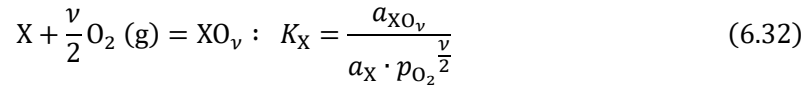


これを変形する、分配比 L'_{Mp} は次のように表すことができる。

$$K_{\text{Mp}} = \frac{\gamma_{\text{MpO}_\tau} \cdot x_{\text{MpO}_\tau}}{\gamma_{\text{Mp}} \cdot x_{\text{Mp}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{\tau}{2}}} = \frac{\gamma_{\text{MpO}_\tau} \cdot \frac{(\text{mass}\% \text{Mp in Slag 2})}{M_{\text{Mp}}}}{n_{\text{T of Slag 2}} \cdot \frac{(\text{mass}\% \text{Mp in Metal 2})}{M_{\text{Mp}}}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{\tau}{2}} \quad (6.30)$$

$$\begin{aligned} L'_{\text{Mp}} &= \frac{(\text{mass}\% \text{Mp in Slag 2})}{(\text{mass}\% \text{Mp in Metal 2})} = K \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{\tau}{2}} \cdot \frac{n_{\text{T of Slag 2}} \cdot \gamma_{\text{Mp}}}{n_{\text{T of Metal 2}} \cdot \gamma_{\text{MpO}_\tau}} \\ &= K_{\text{Mp}} \cdot \left\{ \left(\frac{a_{\text{XO}_v}}{a_{\text{X}} \cdot K_{\text{X}}} \right)^{\frac{2}{v}} \right\}^{\frac{\tau}{2}} \cdot \frac{n_{\text{T of Slag 2}} \cdot \gamma_{\text{Mp}}}{n_{\text{T of Metal 2}} \cdot \gamma_{\text{MpO}_\tau}} \end{aligned} \quad (6.31)$$

ただし、 K_{X} はコレクターXの酸化反応の平衡式 6.32 における平衡定数とする。



白金族金属 Mp の酸化反応における標準生成ギブスエネルギー変化は HSC ver.6.1 のデータをもとに、コレクターXの酸化反応における標準生成ギブスエネルギー変化は FactSage ver.8.1 のデータをもとに、平衡定数 K を算出した [5, 7]. 1523 K における各平衡定数は、 $K_{\text{Rh}} = 0.369$, $K_{\text{Pd}} = 0.0311$, $K_{\text{Pt}} = 0.000364$, $K_{\text{Cu}} = 9.00$, $K_{\text{Pb}} = 461$ となった。次に、 a_{X} および a_{XO_v} を β および ω の関数として表す。仮定 (4) より Metal 2 中の X は理想溶液として扱うことから、 a_{X} は次のように表すことができる。

$$a_{\text{X}} = x_{\text{X}} = \frac{\frac{(1-\beta)}{M_{\text{X}}}}{\frac{\beta}{M_{\text{Mp}}} + \frac{(1-\beta)}{M_{\text{X}}}} = \frac{M_{\text{Mp}}(1-\beta)}{M_{\text{X}}\beta + M_{\text{Mp}}(1-\beta)} \quad (6.33)$$

また、式 2.12 で示した正則溶液モデルに基づき、 a_{XO_v} を実験値から最小二乗法で得られた係数 λ と ω を用いて表す。

$$\ln \gamma_{\text{XO}_v} = \lambda(1 - x_{\text{XO}_v})^2 \quad (6.34)$$

このとき、 $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ 系は $\lambda = 5.22$ 、 $\text{CuO}_{0.5}\text{-CaO}$ 系は $\lambda = -13.55$ 、 PbO-SiO_2 系は $\lambda = -8.21$ 、 PbO-SiO_2 系は $\lambda = -3.29$ となった。これを用いて、 a_{XO_v} は次のように表すことができる。

$$a_{\text{XO}_v} = \gamma_{\text{XO}_v} \cdot x_{\text{XO}_v} = \exp\{\lambda(1 - x_{\text{XO}_v})^2\} \cdot x_{\text{XO}_v} \quad (6.35)$$

さらに, XO_v -CaO 系に関しては MgO の溶解度が 0.5 mass%以下と小さいため, Slag 2 中の XO_v の質量分率が ω のとき, CaO の質量分率は $(1 - \omega)$ とする. また XO_v -SiO₂系に関しては MgO の溶解は無視できない. 実験値を最小二乗法により, SiO₂および MgO の質量分率を, ω を用いて次のように表す.

$$\begin{aligned}
 &(\text{CuO}_{0.5} - \text{SiO}_2 \text{ system}): \\
 &\quad w_{\text{CuO}_{0.5}} = \omega \\
 &\quad w_{\text{SiO}_2} = 0.771(1 - \omega) \\
 &\quad w_{\text{MgO}} = 0.229(1 - \omega)
 \end{aligned} \tag{6.36}$$

$$\begin{aligned}
 &(\text{PbO} - \text{SiO}_2 \text{ system}): \\
 &\quad w_{\text{PbO}} = \omega \\
 &\quad w_{\text{SiO}_2} = 0.839(1 - \omega) \\
 &\quad w_{\text{MgO}} = 0.161(1 - \omega)
 \end{aligned} \tag{6.37}$$

これより, x_{XO_v} は次のように表すことができる.

$$\begin{aligned}
 &(\text{CuO}_{0.5} - \text{SiO}_2 \text{ system}): x_{\text{CuO}_{0.5}} = \frac{\frac{\omega}{M_{\text{CuO}_{0.5}}}}{\frac{\omega}{M_{\text{CuO}_{0.5}}} + \frac{0.771(1 - \omega)}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{0.229(1 - \omega)}{M_{\text{MgO}}}} \\
 &= \frac{\omega M_{\text{SiO}_2} M_{\text{MgO}}}{\omega M_{\text{SiO}_2} M_{\text{MgO}} + 0.771(1 - \omega) M_{\text{CuO}_{0.5}} M_{\text{MgO}} + 0.229(1 - \omega) M_{\text{CuO}_{0.5}} M_{\text{SiO}_2}}
 \end{aligned} \tag{6.38}$$

$$\begin{aligned}
 &(\text{CuO}_{0.5} - \text{CaO} \text{ system}): x_{\text{CuO}_{0.5}} = \frac{\frac{\omega}{M_{\text{CuO}_{0.5}}}}{\frac{\omega}{M_{\text{CuO}_{0.5}}} + \frac{(1 - \omega)}{M_{\text{CaO}}}} \\
 &= \frac{\omega M_{\text{CaO}}}{\omega M_{\text{CaO}} + (1 - \omega) M_{\text{CuO}_{0.5}}}
 \end{aligned} \tag{6.39}$$

$$\begin{aligned}
 &(\text{PbO} - \text{SiO}_2 \text{ system}): x_{\text{PbO}} = \frac{\frac{\omega}{M_{\text{PbO}}}}{\frac{\omega}{M_{\text{PbO}}} + \frac{0.839(1 - \omega)}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{0.161(1 - \omega)}{M_{\text{MgO}}}} \\
 &= \frac{\omega M_{\text{SiO}_2} M_{\text{MgO}}}{\omega M_{\text{SiO}_2} M_{\text{MgO}} + 0.839(1 - \omega) M_{\text{PbO}} M_{\text{MgO}} + 0.161(1 - \omega) M_{\text{PbO}} M_{\text{SiO}_2}}
 \end{aligned} \tag{6.40}$$

$$\begin{aligned}
(\text{PbO} - \text{CaO system}): x_{\text{PbO}} &= \frac{\frac{\omega}{M_{\text{PbO}}}}{\frac{\omega}{M_{\text{PbO}}} + \frac{(1-\omega)}{M_{\text{CaO}}}} \\
&= \frac{\omega M_{\text{CaO}}}{\omega M_{\text{CaO}} + (1-\omega)M_{\text{PbO}}} \quad (6.41)
\end{aligned}$$

以上より a_{XO_v} は ω の関数として表すことができる. $n_{\text{T of Slag 2}}$ および $n_{\text{T of Metal 2}}$ を β および ω の関数として表す. $n_{\text{T of Slag 2}}$ は, $\text{CuO}_{0.5}\text{-CaO}$ 系, PbO-CaO 系に関しては CaO の質量分率が $(1-\omega)$ であり, $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ 系, PbO-SiO_2 系に関しては, それぞれ式 6.36, 37 より, 次のように表すことができる.

$$(\text{CuO}_{0.5} - \text{SiO}_2 \text{ system}): n_{\text{T of Slag 2}} = \left\{ \frac{\omega}{M_{\text{CuO}_{0.5}}} + \frac{0.771(1-\omega)}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{0.229(1-\omega)}{M_{\text{MgO}}} \right\} \times 100 \quad (6.42)$$

$$(\text{CuO}_{0.5} - \text{CaO system}): n_{\text{T of Slag 2}} = \left\{ \frac{\omega}{M_{\text{CuO}_{0.5}}} + \frac{(1-\omega)}{M_{\text{CaO}}} \right\} \times 100 \quad (6.43)$$

$$(\text{PbO} - \text{SiO}_2 \text{ system}): n_{\text{T of Slag 2}} = \left\{ \frac{\omega}{M_{\text{PbO}}} + \frac{0.839(1-\omega)}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{0.161(1-\omega)}{M_{\text{MgO}}} \right\} \times 100 \quad (6.44)$$

$$(\text{PbO} - \text{CaO system}): n_{\text{T of Slag 2}} = \left\{ \frac{\omega}{M_{\text{PbO}}} + \frac{(1-\omega)}{M_{\text{CaO}}} \right\} \times 100 \quad (6.45)$$

また, $n_{\text{T of Metal 2}}$ は次のように表すことができる.

$$n_{\text{T of Metal 2}} = \left\{ \frac{\beta}{M_{\text{Mp}}} + \frac{(1-\beta)}{M_{\text{X}}} \right\} \quad (6.46)$$

最後に $\gamma_{\text{Mp}} \cdot \gamma_{\text{MpO}_\tau}$ を β および ω の関数として表す. γ_{Mp} は FactSage ver.8.1 で得られた Mp-Cu 二元系合金の Mp の無限希薄領域における活量係数 $\gamma_{\text{Mp in Cu at 1500K}}^{\text{O}}$ と, 3 章の実験で得られた回収能 $A_{\text{Cu}}^{\text{Mp}}$ および $A_{\text{Pb}}^{\text{Mp}}$ を用いて, 正則溶液モデルに基づき算出した. まず, $\gamma_{\text{Mp in Pb at 1500K}}^{\text{O}}$ は式 3.34 より, 次のように表すことができる [5].

$$\gamma_{\text{Mp in Cu at 1500K}}^{\text{O}} \cdot M_{\text{Cu}} = \left(\gamma_{\text{Mp in Fe-C}}^{\text{O}} \cdot M_{\text{Fe-C}} \right) \frac{1}{A_{\text{Cu}}^{\text{Mp}}} \quad (6.47)$$

$$\gamma_{\text{Mp in Pb at 1500K}}^{\circ} \cdot M_{\text{Pb}} = (\gamma_{\text{Mp in Fe-C}}^{\circ} \cdot M_{\text{Fe-C}}) \frac{1}{A_{\text{Pb}}^{\text{Mp}}} \quad (6.48)$$

式 6.47, 48 より,

$$\gamma_{\text{Mp in Pb at 1500K}}^{\circ} = \frac{M_{\text{Cu}} A_{\text{Cu}}^{\text{Mp}}}{M_{\text{Pb}} A_{\text{Pb}}^{\text{Mp}}} \gamma_{\text{Mp in Cu at 1500K}}^{\circ} \quad (6.49)$$

1500 K の無限希薄領域における Mp の活量係数は,

$\gamma_{\text{Rh in Cu at 1500K}}^{\circ} = 4.23, \gamma_{\text{Pd in Cu at 1500K}}^{\circ} = 0.0274, \gamma_{\text{Pt in Cu at 1500K}}^{\circ} = 0.0604,$
 $\gamma_{\text{Rh in Pb at 1500K}}^{\circ} = 2.38, \gamma_{\text{Pd in Pb at 1500K}}^{\circ} = 0.00748, \gamma_{\text{Pt in Pb at 1500K}}^{\circ} = 0.351$ を用いる. これと
 正則溶液モデルより, 1523 K の無限希薄領域における Mp の活量係数は,
 $\gamma_{\text{Rh in Cu at 1523K}}^{\circ} = 4.14, \gamma_{\text{Pd in Cu at 1523K}}^{\circ} = 0.0289, \gamma_{\text{Pt in Cu at 1523K}}^{\circ} = 0.0630,$
 $\gamma_{\text{Rh in Pb at 1523K}}^{\circ} = 2.35, \gamma_{\text{Pd in Pb at 1523K}}^{\circ} = 0.00805, \gamma_{\text{Pt in Pb at 1523K}}^{\circ} = 0.356$ と算出される. さ
 らに正則溶液モデルより, 式 6.35 のようにして, γ_{Mp} は β の関数として次のように表すこと
 ができる.

$$\frac{\ln \gamma_{\text{Mp}}}{(1 - \beta)^2} = \frac{\ln \gamma_{\text{Mp}}^{\circ}}{(1 - 0)^2}$$

$$\gamma_{\text{Mp}} = \exp\{\ln \gamma_{\text{Mp}}^{\circ} (1 - \beta)^2\} \quad (6.50)$$

さらに, γ_{Mpo_τ} は実験値の値をフィッティングし, ω の関数として表す. ただし, 5 章の実験
 でスラグ中に溶解した Mp はすべて酸化物 Mpo_τ の形態であると仮定した. γ_{Mpo_τ} はすでに
 Figs. 5.16–18 に示したが, これは Mp の Pb 中の無限希薄領域活量係数が FactSage ver.8.1 で
 得られたものを用いたものである. 本章は 3 章で得られた各コレクターの回収能と組み合
 わせて計算を行っているため, $\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}$ を上述の値に置き換えて再計算した. 縦軸に再計算され
 た γ_{Mpo_τ} を, 横軸に ω を取ったグラフを Figs. 6.14–16 に示す. また最小二乗法を用いて二次関
 数にフィッティングした際の式も記載した. ただし, PbO-CaO 系は実験結果が 2 点のため,
 一次関数とした.

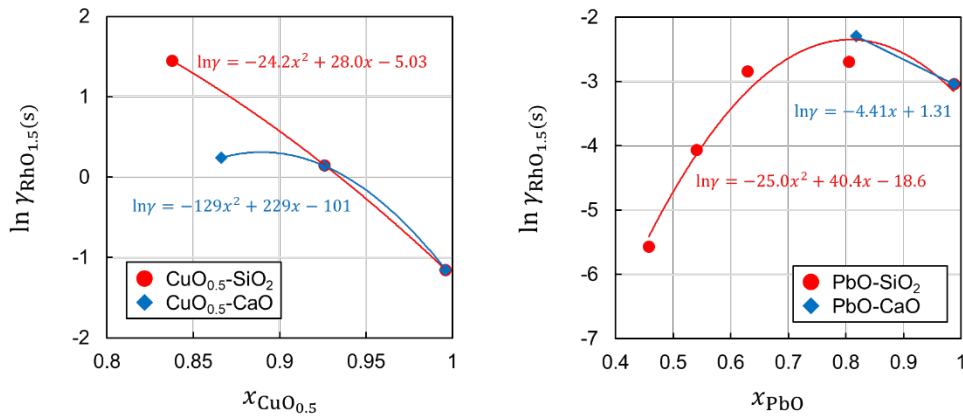


Fig. 6.14 Relationship between slag composition and $\gamma_{\text{RhO}_{1.5}}(s)$

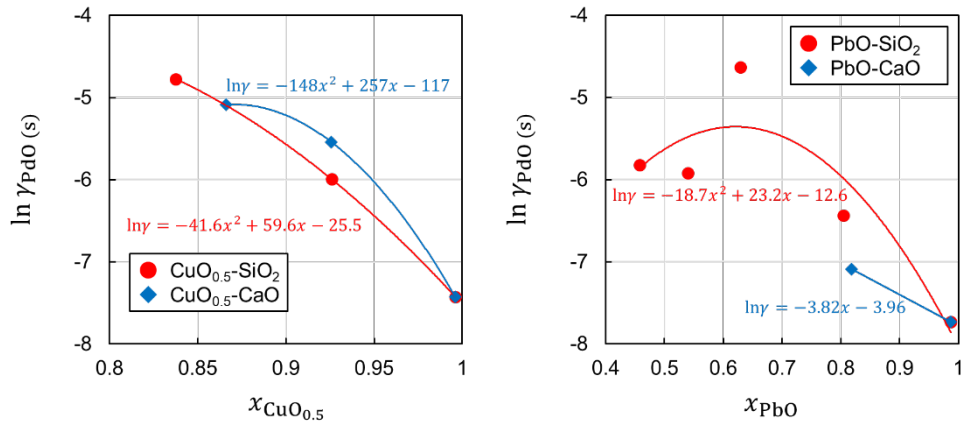


Fig. 6.15 Relationship between slag composition and $\gamma_{\text{PdO}}(s)$

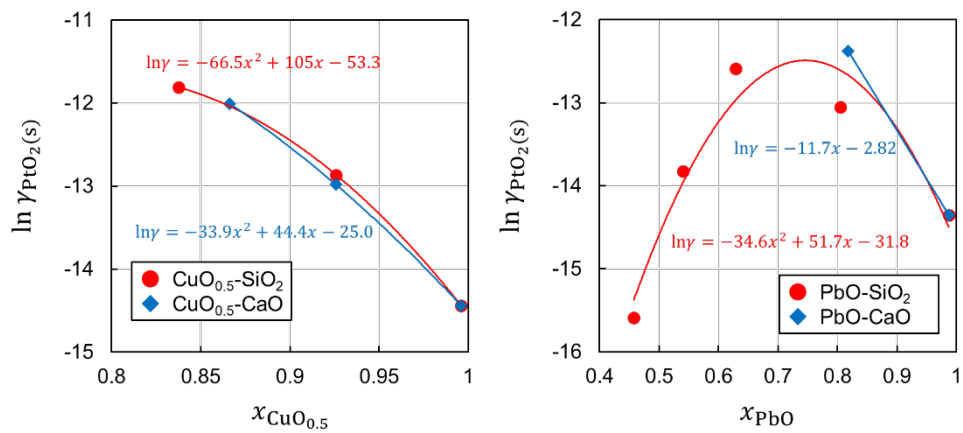


Fig. 6.16 Relationship between slag composition and $\gamma_{\text{PtO}_2}(s)$

以上より、 L'_{Mp} は β および ω の関数として表すことができた。CuまたはPbをコレクターとしたとき酸化炉における白金族金属 Mp の分配比とスラグ中の XO_v の質量分率 ω およびMetal 2相のMpの質量分率 β の関係性をそれぞれ Figs. 6.17–20 に示す。

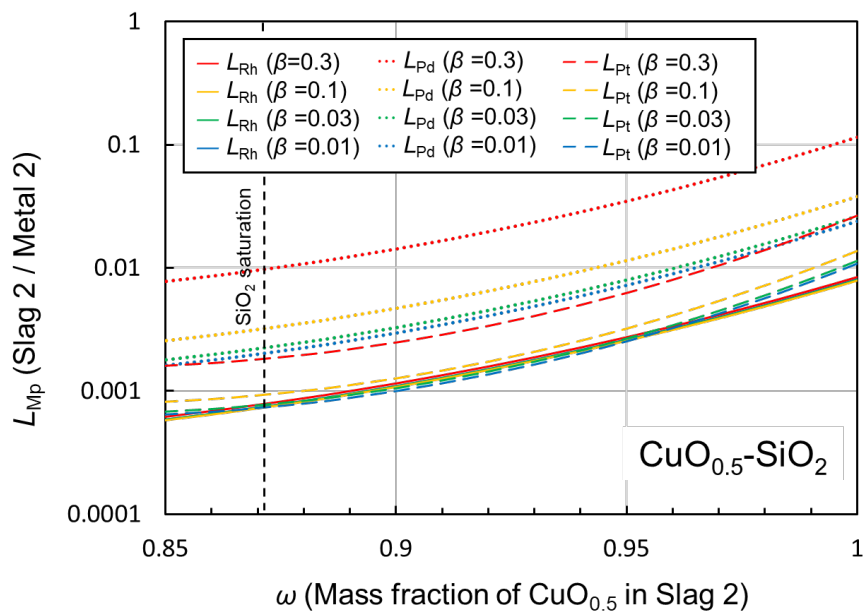


Fig. 6.17 Distribution ratio of Mp of $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ system

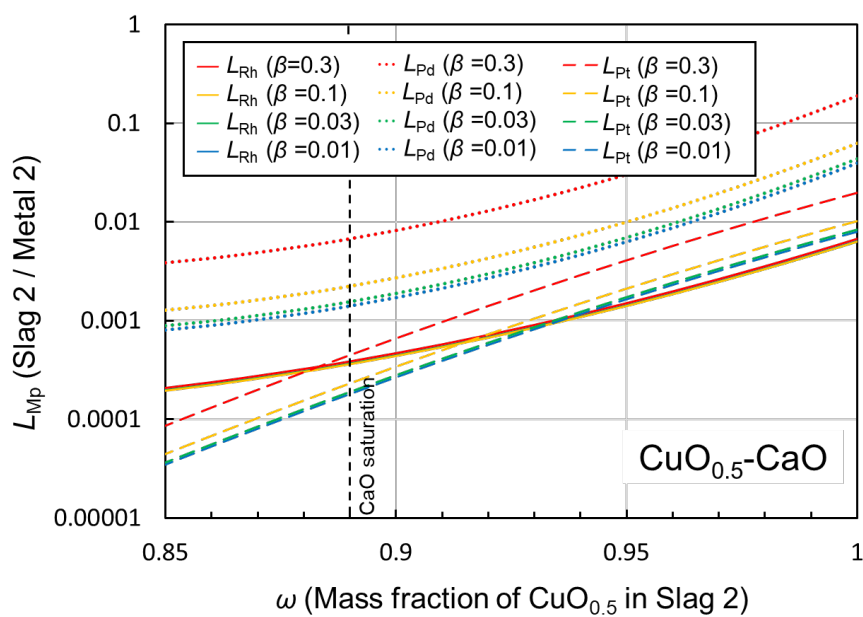


Fig. 6.18 Distribution ratio of Mp of $\text{CuO}_{0.5}\text{-CaO}$ system

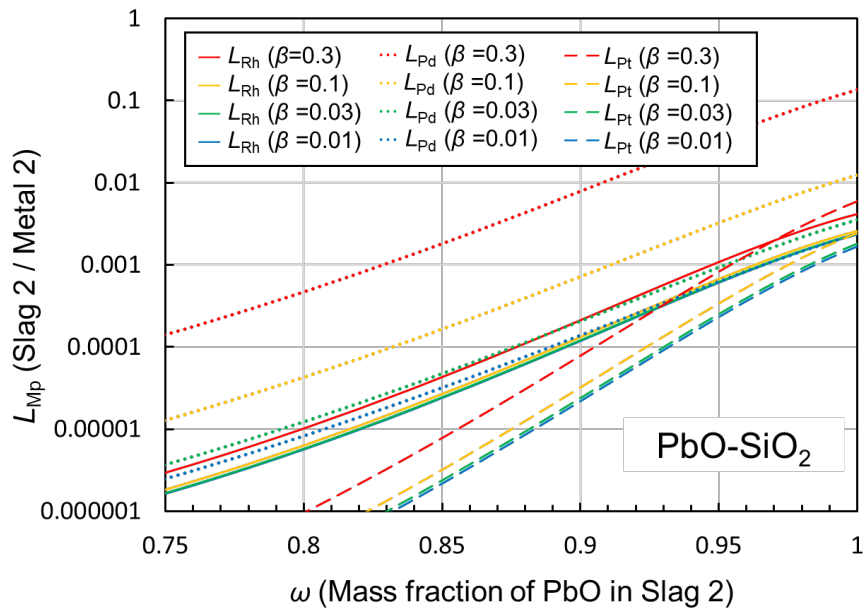


Fig. 6.19 Distribution ratio of Mp of PbO-SiO₂ system

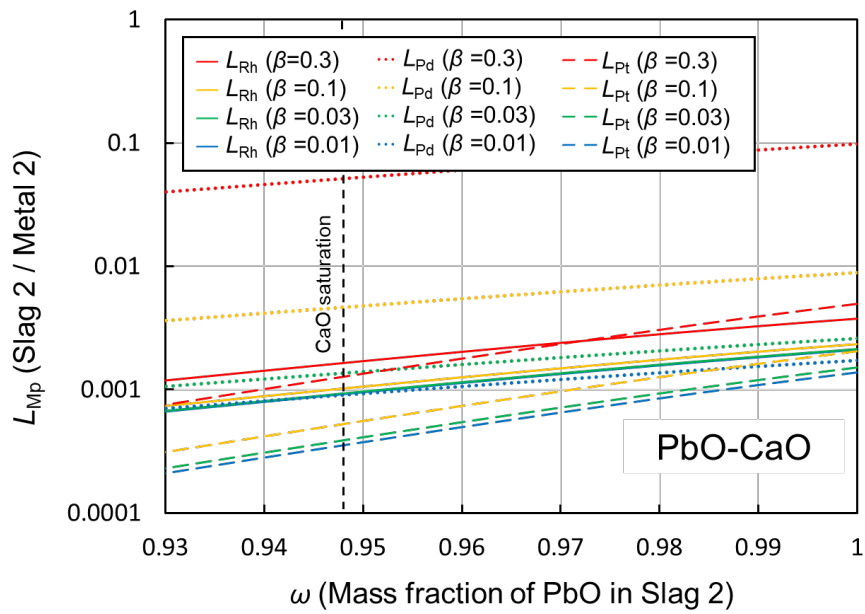


Fig. 6.20 Distribution ratio of Mp of PbO-CaO system

Figs. 6.17–20 より、 β および ω の増加に伴い各白金族金属の分配比は大きくなることが分かった。また、 $\beta = 0.3$ のような Metal 2 相の Mp の質量分率が比較的大きいとき、いずれのスラグ系においても Pd の分配比が Rh, Pt に比べて大きな値を示した。これは Cu-Pd および Pb-Pd 二元系における Pd の無限希薄領域における活量係数 γ_{Pd}^0 が、Rh および Pt に比べて小さく、Metal 2 相の Pd 濃度が増加したとき、活量係数 γ_{Pd} が急激に増加するためであると考えられる。

最後に、これまでの計算結果に基づき、コレクターX を Cu または Pb, フラックスを SiO_2 または CaO としたときの酸化炉における白金族金属 Mp の滞留率 S_{Mp} を計算する。滞留率の定義式を式 6.51 に示す。酸化炉で Slag 2 に溶解した白金族金属は還元炉に戻されるためここでは回収率ではなく滞留率とした。

$$S_{Mp} \equiv \frac{\alpha m_{m1} - \beta m_{m2}}{\alpha m_{m1}} \times 100 = \frac{L'_{Mp} \beta m_{s2}}{\beta m_{m2} + L'_{Mp} \beta m_{s2}} \times 100 \quad (6.51)$$

式 6.25 より S_{Mp} は次のように表される。

$$S_{Mp} = \left\{ 1 - \left(\frac{\beta}{\alpha} \right) \cdot \frac{1 - \alpha - g(\beta, \omega, L'_{Mp}) \alpha}{1 - \beta - g(\beta, \omega, L'_{Mp}) \beta} \right\} \times 100 \quad (6.52)$$

Cu または Pb をコレクターとしたとき酸化炉における白金族金属 Mp の滞留率 S_{Mp} とスラグ中の XO_v の質量分率 ω および Metal 2 相の Mp の質量分率 β の関係性をそれぞれ Figs. 6.21–24 に示す。ただし、 S_{Mp} は還元炉で生成される Metal 1 相の Mp の質量分率 α の関数でもあるため、まずは、 α は代表して Fig. 6.11 の計算より得られた値を用いた。また、酸化炉はメタル中の白金族金属濃度を高める工程であるため $\alpha < \beta$ の関係が成り立つ。このため、Figs. 6.21–24 の β の値は α より大きいもののみを示した。

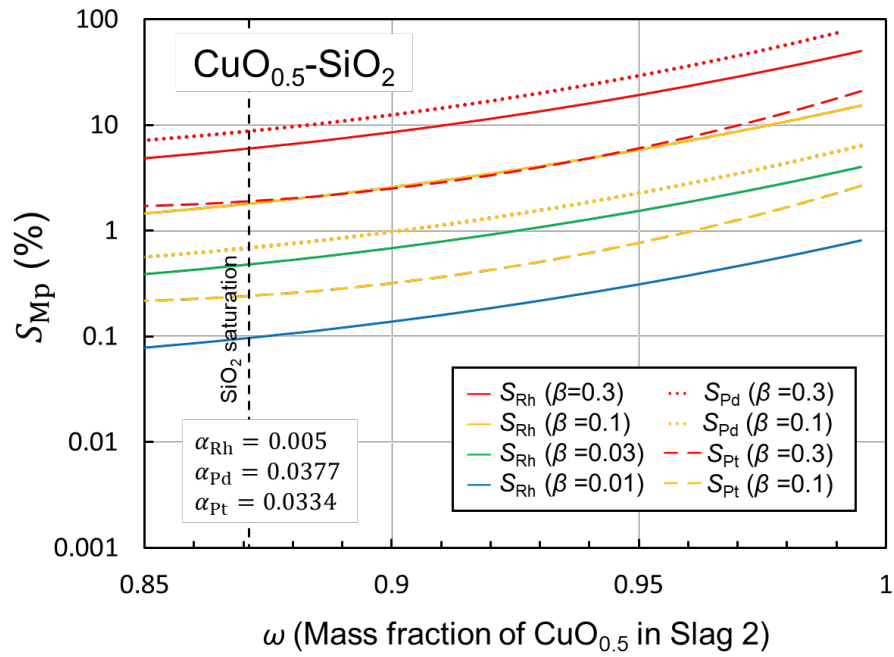


Fig. 6.21 Stay rate of Mp of CuO_{0.5}-SiO₂ system

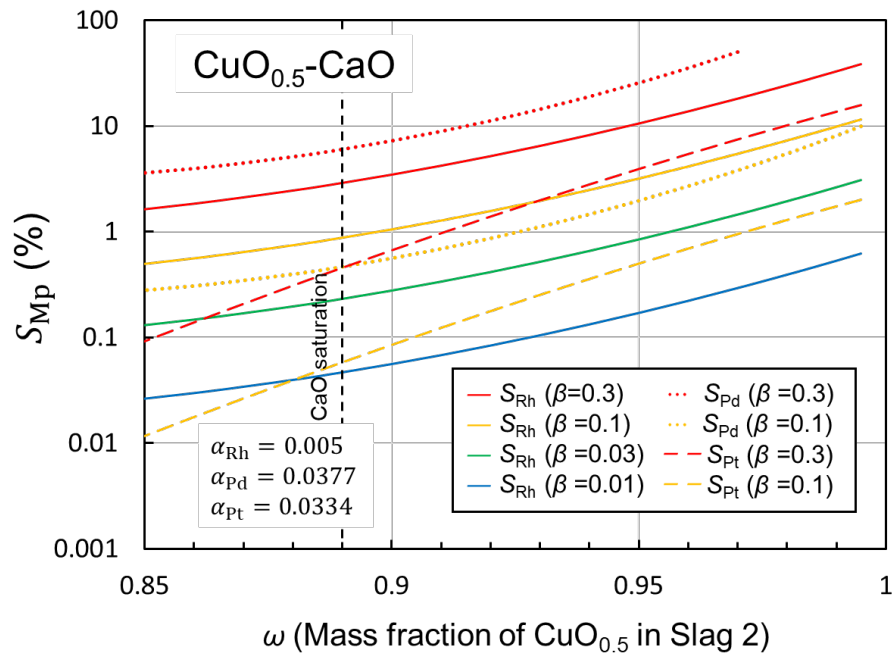


Fig. 6.22 Stay rate of Mp of CuO_{0.5}-CaO system

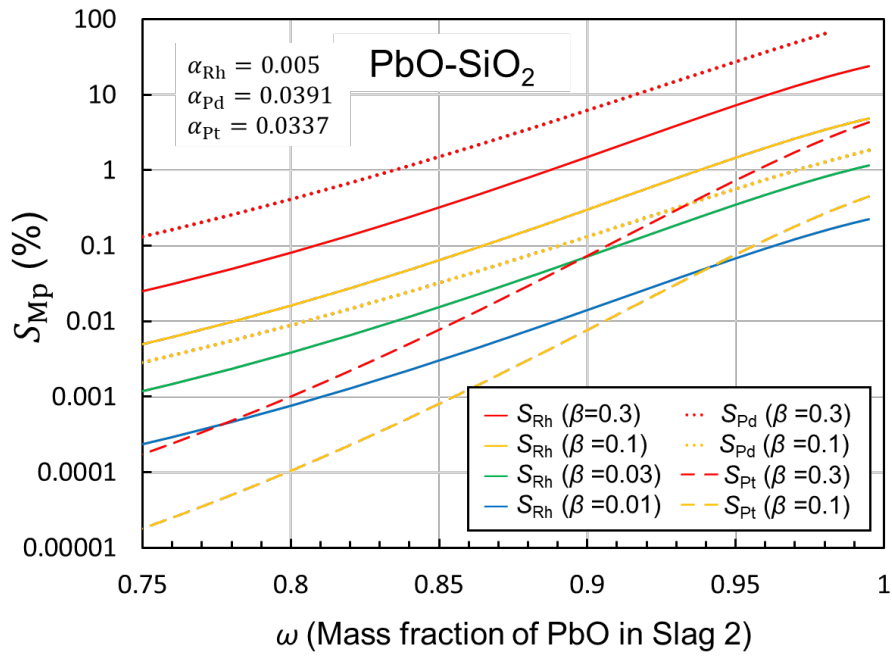


Fig. 6.23 Stay rate of Mp of PbO-SiO₂ system

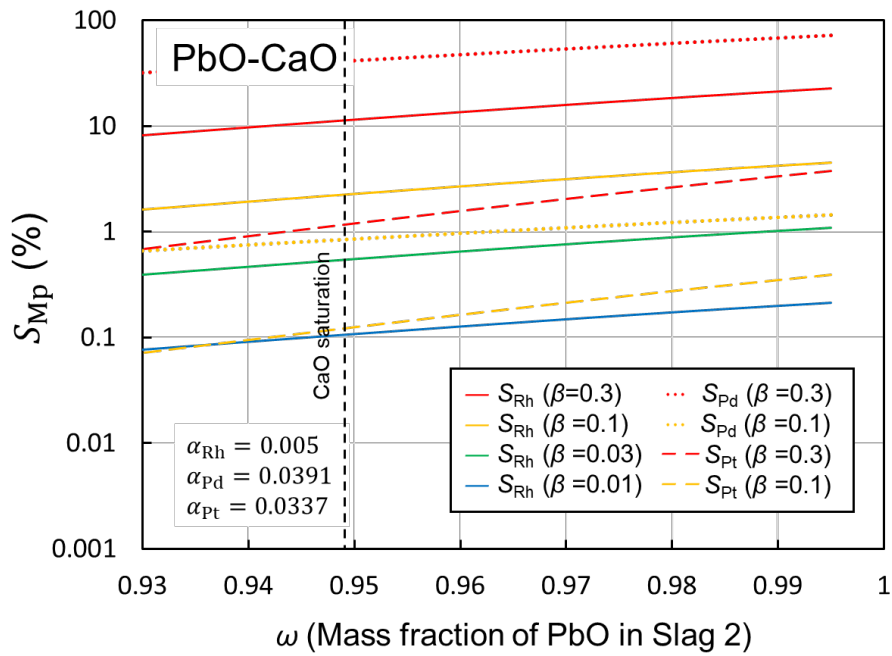


Fig. 6.24 Stay rate of Mp of PbO-CaO system

Figs. 6.21–24 より、 β および ω の増加に伴い各白金族金属の滞留率は大きくなることが分かった。フラックスの効果を比較すると、Cu をコレクターとする場合は SiO_2 をフラックスに用いた方が、滞留率が小さくなる傾向が得られた。また Pb をコレクターとする場合はフラックスの種類による滞留率の違いはほとんどない。しかし、PbO-CaO 系は CaO の溶解度が 5.2 mass%と小さく、投入量に限界があるため、スラグに多く溶解する SiO_2 がフラックスに適していると考えられる。また本計算条件において、 $\beta = 0.3$ のような Metal 2 相の Mp の質量分率が比較的大きいときであっても、Cu では CaO を約 10 mass%、Pb では SiO_2 を約 10 mass%以上フラックスとして添加することで、いずれの白金族金属も滞留率をそれぞれ 10%以下にまで抑えることができることが分かった。以上より酸化炉へのフラックスの添加の有用性が示された。

また、上記の結果より XO_v の質量分率 ω を PbO-CaO 系以外は 0.9 に、PbO-CaO 系は 0.95 に固定する。このときの滞留率 S_{Mp} と Metal 1 相の Mp の質量分率 α と Metal 2 相の Mp の質量分率 β の関係性をそれぞれ Figs. 6.25–28 に示す。

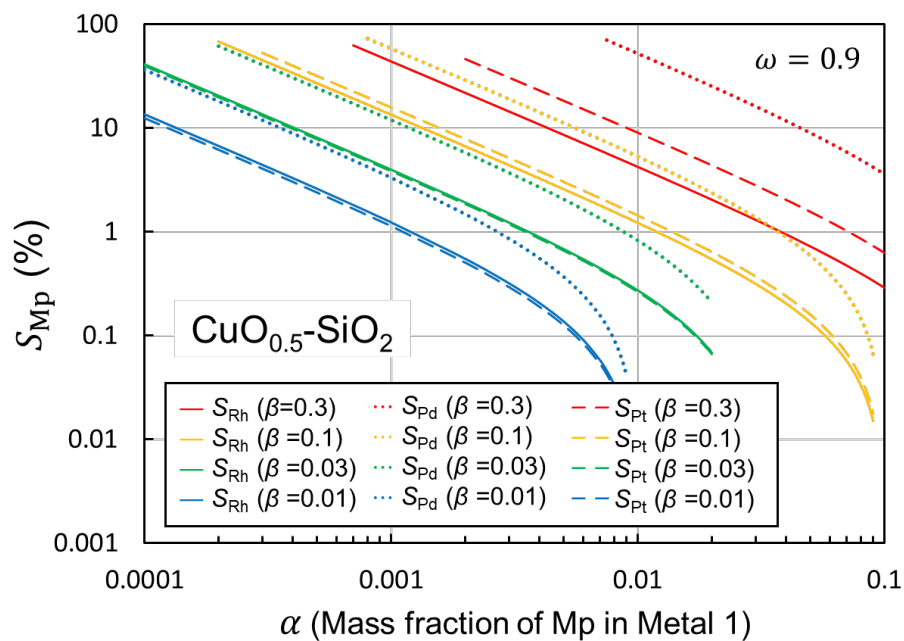


Fig. 6.25 Stay rate of Mp of $\text{CuO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ system

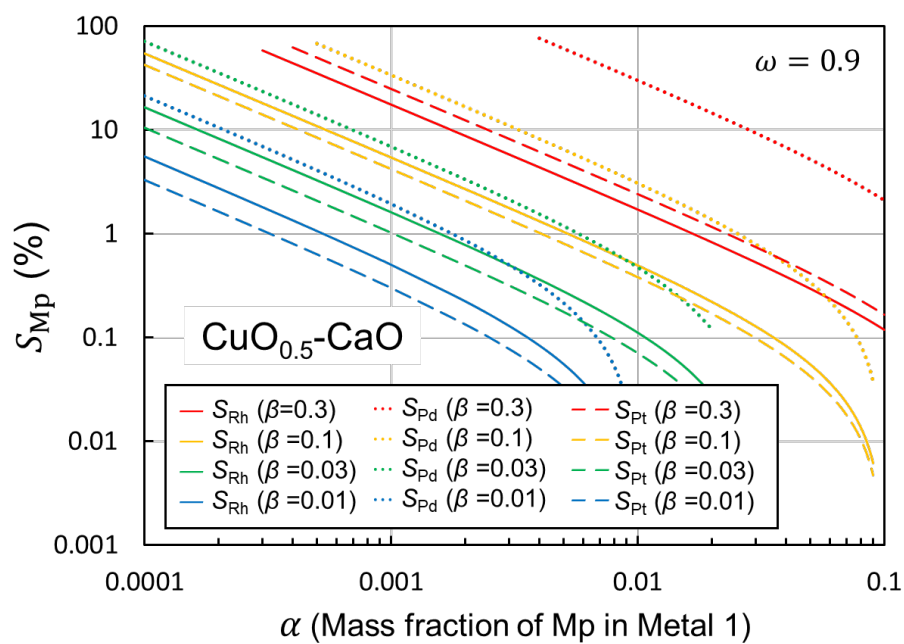


Fig. 6.26 Stay rate of Mp of $\text{CuO}_{0.5}\text{-CaO}$ system

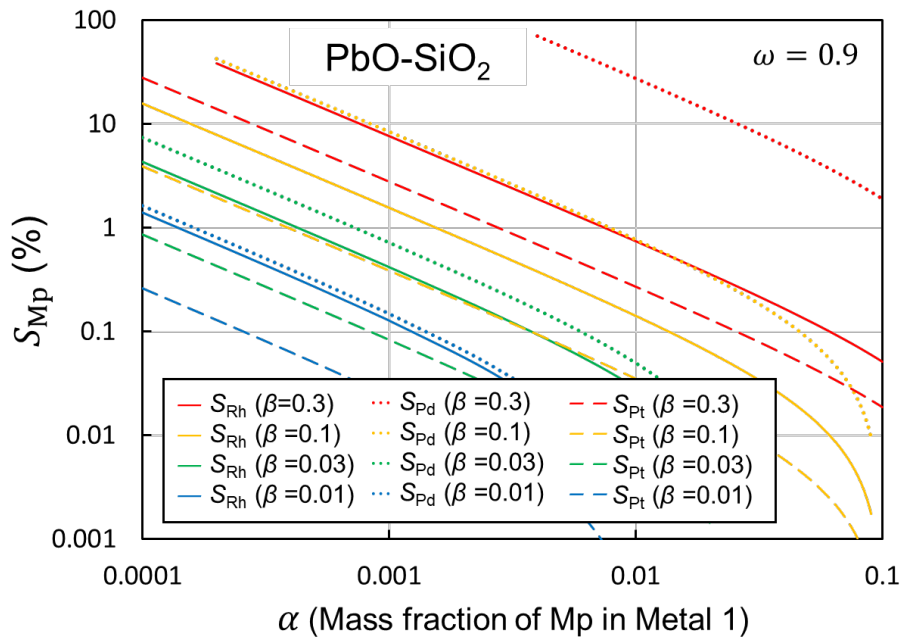


Fig. 6.27 Stay rate of Mp of PbO-SiO₂ system

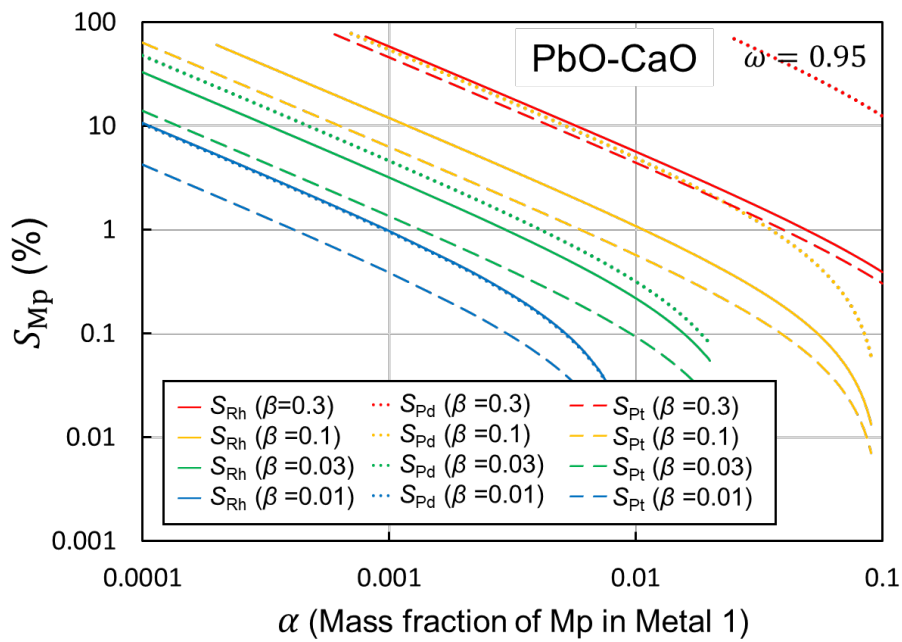


Fig. 6.28 Stay rate of Mp of PbO-CaO system

Figs. 6.25–28 より、 α および β の増加に伴い各白金族金属の滞留率は大きくなることが分かった。

最後に、プロセス全体を評価すると、還元炉で生成される白金族金属の質量分率の値 α は原料中の白金族金属を濃縮する途中過程であり、最終的に湿式プロセスに持ち込まれる合金の組成とは異なる独立変数である。本章2節の還元炉の評価・比較から、原料中の白金族金属の濃度が一定であるとき、 α は小さいほど回収率が高く、スラグロス低減することができる。一方で、本章3節の酸化炉の評価・比較から、最終的に湿式プロセスに持ち込まれる合金中の白金族金属の濃度 β が一定であるとき、 α は小さいほど滞留率が高く、金利の増加および価格変動リスクが高くなる。また、 α は小さいほど多くのコレクターを還元炉に投入し、多くのコレクターを酸化炉で酸化する必要がある。これらのメリットとデメリットを合わせてプロセスに適した α を設定することで、効率的な操業が実現されると考えられる。

ただし、本章における計算は前述の仮定が成立するときのものであり、Metal 2中の白金族金属濃度が高いとき、言い換えれば β の値が大きいときほど、白金族金属同士の相互作用が大きくなること、さらにコレクターXの活量の低下に伴う酸素分圧の低下により、白金族金属のスラグへの金属の形態での溶解が相対的に大きくなることが想定される。これより、 β の値が大きい領域ほど本計算結果と実際の値に差異が生じる可能性が高いと考えられる。また、3章の実験ではPbが高温下で揮発していることが分かった。還元炉ではCuの方がPbより優位性があること、白金族金属の滞留率をそれぞれ10%以下に抑えることができることを考慮すれば、自動車触媒中の白金族金属の回収には、安全性の観点からCuをコレクターに用いる方がよいと考えられる。

6.4. まとめ

本章では先行研究と 3-5 章で得られた結果を利用し, Rh, Pd, および Pt を含有する自動車触媒を対象として, 白金族金属の乾式リサイクルプロセスの還元炉と酸化炉における様々な計算を行い, 回収率に及ぼすコレクターやフラックスの影響を比較および評価した.

還元炉においてはコレクターとして有望な Cu および Pb に関して計算を行った. Figs. 6.3-10 に示すように, 1773 K, $\log p_{O_2} = -9.77$ の条件下において, 白金族金属の回収率 R は 100% から, 還元炉で生成した Metal 1 の白金族金属の質量分率 α に対しておよそ一定の傾きで減少することが分かった. また, この傾きの絶対値は, 原料中の白金族金属の質量分率 x が小さいほど大きくなることが分かった. 原料中の白金族金属濃度を Rh が 100 mass ppm, Pd が 800 mass ppm, Pt が 700 mass ppm と設定し, メタル中の Rh 濃度が 0.5 mass% となるようにコレクターを投入すると, それぞれの回収率は Cu がコレクターのとき Rh が 97.7%, Pd が 96.7%, Pt が 97.1% であり, 価格ベースで 97.1%, また Pb がコレクターのとき Rh が 96.0%, Pd が 96.9%, Pt が 72.2% であり, 価格ベースで 92.3% と試算された. この値は原料中の白金族金属濃度および白金族金属の相場にも依存するが, Pb は Pt の回収率で Cu に大きく劣るため, このような差が生じ, ここでは Cu がコレクターに優位であると考えられる.

酸化炉においては Cu および Pb に関して, フラックスを SiO_2 または CaO として計算を行った. 計算結果から, 酸化炉で生成されるスラグへ溶解する白金族金属の割合を滞留率とすると, 酸化炉で生成されるスラグ中の $CuO_{0.5}$, PbO 濃度が高いほど, また酸化濃縮後のメタル中の白金族金属濃度が高いときほど, 滞留率は高くなることが分かった. また, フラックスは, コレクターが Cu の場合は CaO が, Pb の場合は SiO_2 が適していることが分かった. これらを $CuO_{0.5}$ または PbO 濃度がスラグ中で 90 mass% 程度となるまで添加すると, 酸化濃縮後のメタル中の白金族金属濃度が 30 mass% 程度と大きい場合においても, 滞留率は 10% 以下に抑えることができることが試算された. Table 6.1 に各変数の大小によるメリットとデメリットをまとめる. ただし, Table 6.1 中の High concentration は乾式プロセスで白金族金属を高濃度に濃縮できることを示すものである. また, 酸化炉に添加されたフラックスの分, 還元炉で添加されるフラックスが減るため, 酸化炉にフラックスを添加することのデメリットはないとした.

還元炉および酸化炉における各計算から, 自動車触媒中の白金族金属の回収において Cu は Pb よりも優位であることが分かった. また Pb をコレクターとする場合は, ここに毒性のある Pb ガスの発生もデメリットに加わるため, Cu の優位性はより高くなると考えられる. 以上より, Fe, Cu, Pb, Ag, Ni の中で自動車触媒中の白金族金属の回収に最も適したコレクターは Cu であると考えられる.

Table 6.1 Effects of each parameter

Parameter	large or small	Advantage	Disadvantage
Concentration of Mp in raw material: x	large	High recovery rate	None
	small	None	Low recovery rate
Concentration of Mp in metal in reduction smelting: α	large	Low staying rate	Low recovery rate
	small	High recovery rate	High staying rate
Concentration of Mp in metal in oxidation smelting: β	large	High concentration	High staying rate
	small	Low staying rate	Low concentration
Concentration of XO_v in slag in oxidation smelting: ω	large	Low staying rate	None
	small	None	High staying rate

References

- [1] B. S. Kim, J. C. Lee, J. Jeong, D. H. Yang, D. Shin, and K. I. Lee: “A Novel Process for Extracting Precious Metals from Spent Mobile Phone PCBs and Automobile Catalysts” *Materials Transactions*, 54 (2013), pp. 1045–1048.
- [2] Y. Ding, H. Zheng, S. Zhang, B. Liu, B. Wu, and Z. Jian: “Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection” *Resources, Conservation and Recycling*, 155 (2020), 104644.
- [3] W. Nishijima and K. Yamaguchi: “Effects of Slag Composition and Oxygen Potential on Distribution Ratios of Platinum Group Metals between Al_2O_3 -CaO-SiO₂-Cu₂O Slag System and Molten Copper at 1723 K” *Journal of the Japan Institute of Metals*, 78 (2014), pp. 267–273. (in Japanese)
- [4] K. Matsuzaki, T. Ishikawa, T. Tsukada, and K. Ito: “Distribution equilibria of Pb and Cu between CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts and liquid copper” *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31 (2000), pp. 1261–1266.
- [5] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M-A. Van Ende: “FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016” *Calphad*, 54 (2016), pp. 35–53.
- [6] Y. Taniguchi, K. Morita, and N. Sano: “Activities of FeO in CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO and CaO-Al₂O₃-CaF₂-FeO Slags” *ISIJ International*, 37 (1997), pp. 956–961.
- [7] A. Roine: *Outotec HSC Chemistry for Windows, Version 6.1*, (2008).

第 7 章 スラグに物理的に懸垂した白金族金属粒子の回収に関する

コレクターのはたらき

7.1. はじめに

3-6 章では、乾式プロセスにおいて回収対象となる金属がスラグに化学的に溶解することで生じるスラグロス (以下, 「化学溶解ロス」と記す.) に関して言及したが, 他方でスラグロスには回収対象となる金属がスラグに物理的 (機械的) に懸垂することで生じるスラグロス (以下, 「懸垂ロス」と記す.) がある [1, 2]. 懸垂ロスは, スラグ相に金属相やマット相が別相として存在しており, 急冷したスラグ中に顕微鏡下で球状の粒子として観察される. 一方, 化学溶解した金属成分は, 徐冷したスラグの場合に析出し, 球状を取らず結晶成長に基づく形を示していることから区別することができる. 1 章で説明した通り, 触媒に担持される白金族金属は, 少量で表面積を大きくし反応を促進させるために, ナノオーダーの微細な粒子となっている. 後述するが, 液体中の粒子は粒子径が小さいほど沈降速度は小さくなるため, 触媒に担持された粒子は沈降に時間を要し, スラグに懸垂しやすい. Benson らはプラズマアーク炉を用いた自動車触媒中の白金族金属のリサイクルプロセスを想定し, 白金族金属の粒子は単体では自然沈降に膨大な時間を要し, プロセスの処理時間を考えると, 自然沈降での回収は不可能であることを指摘した. さらに, プラズマトーチが生み出す攪拌作用により, 金属のコレクターがスラグ中で液滴となり分散し, これが懸垂した粒子を捕集し, 攪拌を止めること, 密度差により炉底にメタル相として分離・回収されると予測した [3]. Koliopoulos らは実際の自動車触媒をスラグおよび銅の共存下で熔融し, 保持時間, 温度, および熔融前のスラグと銅の位置関係を変える実験を行い, これらが白金族金属の回収率に及ぼす影響を調べた [4]. 実験結果は Benson らの予想とおおむね一致しており, 炉内での白金族金属はスラグに懸垂し, 自然沈降およびコレクターの捕集により分離・回収されると報告した. しかしながら, 1.4. で説明した二次原料を対象とした白金族金属の乾式リサイクルプロセスの一部では, コレクターは金属だけでなく酸化物 (Cu_2O , PbO , Fe_3O_4) も用いられる. 酸化物がコレクターとなり, これが還元されてメタル相を生成する場合, コレクターはスラグ中で液滴として分散せず, スラグに化学的に溶解し拡散すると考えられる. そこで本章では, 二次原料を対象とした白金族金属の乾式リサイクルプロセスを代表して, 銅をコレクターに用いるローズ法に焦点を当て, 次の 2 つ点を調べることを目的とした. 1 つはコレクターの形態の違い, ここでは金属 (Cu) と酸化物 (Cu_2O) の違いが白金族金属の回収率・回収速度に及ぼす影響を調べること, もう 1 つは酸化物のコレクターを用いるプロセスにおける白金族金属の回収メカニズムを明らかにすることである.

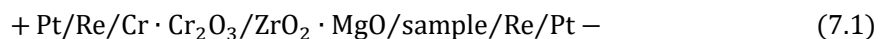
また本章の一部の内容は, これまでに著者らが投稿した以下の論文の一部を転載したものである.

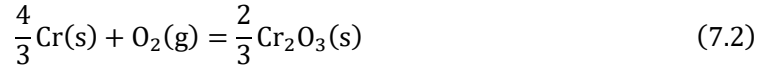
• T. Murata and K. Yamaguchi: “Effect of Copper Collector Form on Recovery of Suspended Platinum and Palladium Metals in the Al_2O_3 -CaO-SiO₂ Slag at 1723 K” *Journal of the Japan Institute of Metals and Material*, 84 (2020), pp. 115–120. (in Japanese)

• T. Murata and K. Yamaguchi: “Recovery of Palladium and Platinum Particles Suspended in the Al_2O_3 -CaO-SiO₂ Slag Using Copper-Based Extractants at 1723 K” *Materials Transactions*, 62 (2021), pp. 1495–1501.

7.2. 実験方法

35 mass% Al_2O_3 - 30 mass%CaO - 35 mass%SiO₂ になるように試薬の Al_2O_3 (99%, 関東化学), SiO₂ (99.9%, 関東化学), および CaCO_3 (99.5%, 関東化学) から焼成し作製した CaO を秤量し, 混合した. これはローズ法で用いられるスラグ組成を模したものである. この混合試薬 200 g を, 内径 65 mm, 外径 75 mm, 高さ 60 mm の MgO るつぼ (99.6%, ニッカト) に入れ, 発熱体に MoSi₂ (JX 金属) を用いた電気炉内に設置した. 常に 200 mL/min の流速で炉の下部から Ar (99.99%, 鈴木商館) を流入し, 炉内の温度を 3 h かけて常温から 1723 K まで昇温し, 1723 K に達してから 9 h 保持した. ここに同組成の 35 mass% Al_2O_3 - 30 mass%CaO - 35 mass%SiO₂ の混合試薬 100 g と, 平均粒子径が約 0.6 μm の Pd, Pt, およびその両方の粉末 0.3 g または 0.6 g を十分に混合したものを, 内径 20 mm, 外径 18 mm の石英管を通じて, 室温の炉の上部から 3 回に分けて約 10 min かけて投入し, その後すぐに, 直径 20 mm, 長さ 250 mm の円柱状の黒鉛 (純度不明, 新日本テクノカーボン) を試料に挿入した. さらに 3 h 後に, コレクターとして粒子径が 53 μm 以下の Cu (99.5%, 関東化学) 30 g, または粒子径が 53 μm 以下の Cu_2O (99%, 高純度化学) 33.78g (Cu 30 g 相当) を, 石英管を通じて, 室温の炉の上部から 3 回に分けて約 10 min かけて, るつぼ内のスラグの中心部分に添加した. 比較のために, コレクターを添加しない実験も行った. コレクターを添加する直前と, 添加後の一定時間経過ごとに, 炉の上部から内径 5 mm, 外径 8 mm のムライト管 (ニッカト) とシリンジ (テルモ) を用いて, スラグの中心部分を吸い上げ法により約 1 g サンプルングし, 水冷した. さらに, コレクター添加して 12 h 後に炉から試料をるつぼごと取り出し, 水冷により冷却した. 一部の実験条件に関しては 3 章で用いたものと類似した, 固体電解質を用いた酸素濃淡電池により, 系内の酸素分圧の測定を行った. ただし, 5 章では参照極には Ni (s) と NiO (s) を用いたが, 本章の実験では温度が高く Ni の融点に近いため, Cr (s) (98%, 関東化学) と Cr_2O_3 (s) (99.9%, 高純度化学) を用い, 参照物質と接触するリード線は Re を用いた. 電池の構造を式 7.1 に, Cr (s) と Cr_2O_3 (s) が平衡するときの平衡式, 標準生成ギブスエネルギー, 1723 K において活量が 1 となる純粋な Cr (s) と Cr_2O_3 が平衡するときの標準極の酸素分圧を式 7.2–4 に示す [5].





$$\Delta G^0 = -754268 + 169.35T \quad (298 < T < 2000) \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln K \\ \frac{-\Delta G^0}{RT} &= \ln \left(\frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})}^{\frac{2}{3}}}{a_{\text{Cr}(\text{s})}^{\frac{4}{3}} \cdot p_{\text{O}_2}} \right) \\ \log p_{\text{O}_2} &= -14.02 \end{aligned} \quad (7.4)$$

サンプリングおよび水冷後の試料は切断し、SEM-EDS (JEOL, JSM-6510A) および EPMA (JEOL, JXA-8230) を用いて懸垂粒子の観察および元素の定量分析を行った。また、試料を粉砕し、ICP-OES (Agilent Technologies, 5100) および ICP-MS (Agilent Technologies, 7700x) を用いて各相の Cu, Pd, Pt 濃度を定量した。分析方法の詳細は巻末の付録にまとめて記載した。実験条件を Table 7.1 に示す。また、実験のフローチャートを Fig. 7.1 に、実験装置の概略図を Fig. 7.2 に、実験に用いた Pt および Pd 粉末の二次電子像を Fig. 7.3 に示す。

Table 7.1 Experimental conditions

Temperature (K)	1723											
Atmosphere	Ar: 200 mL/min											
Recovered PGMs	Pd			Pt			Pd, Pt			Pd, Pt		
Mass of PGM (g)	0.3			0.3			0.15, 0.15			0.3, 0.3		
Collector	None	Cu	Cu ₂ O	None	Cu	Cu ₂ O	None	Cu	Cu ₂ O	None	Cu	Cu ₂ O
Sampling time (h)	0 (Before collector addition), 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 12											

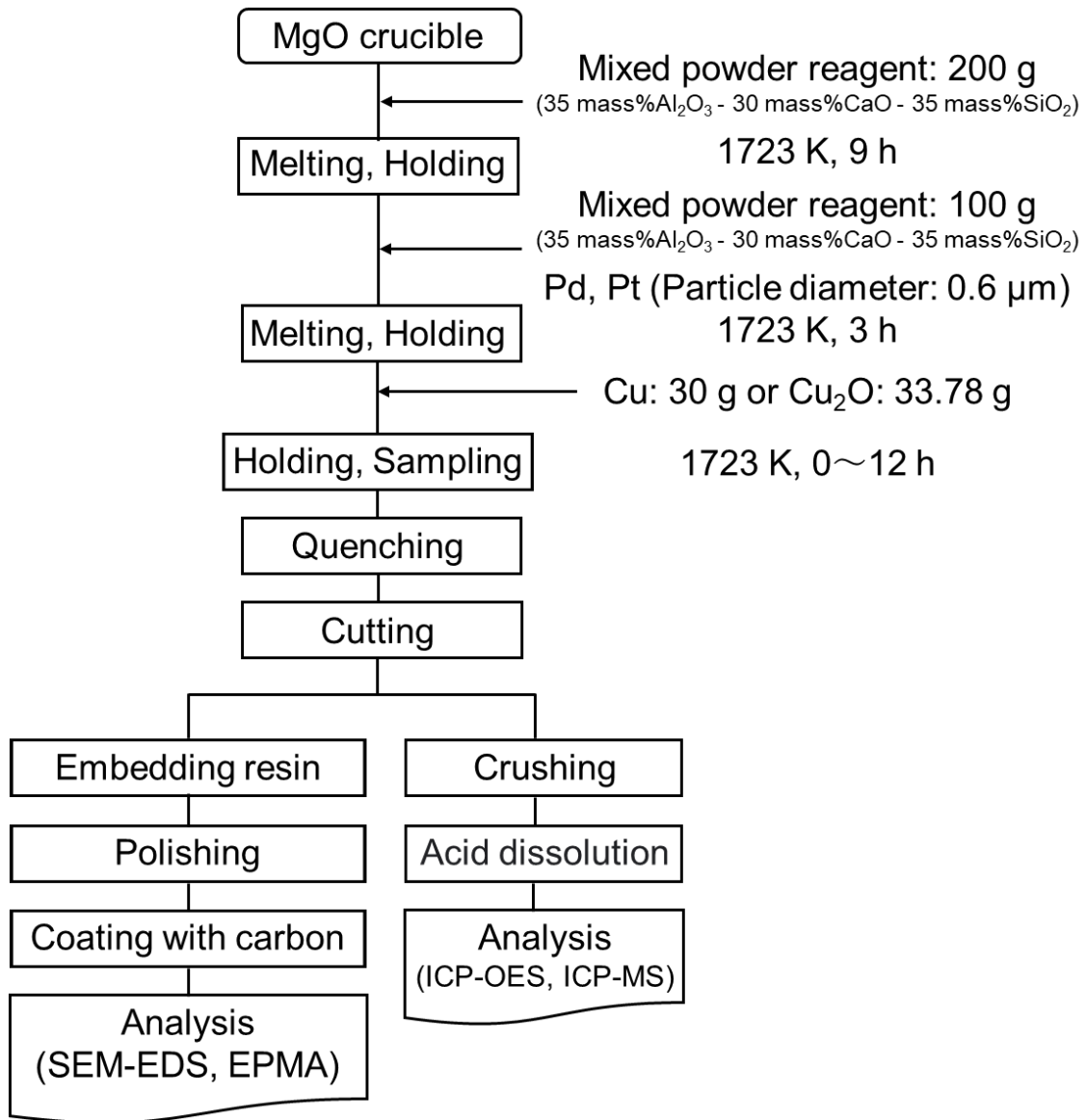


Fig. 7.1 Flowchart of the experiment

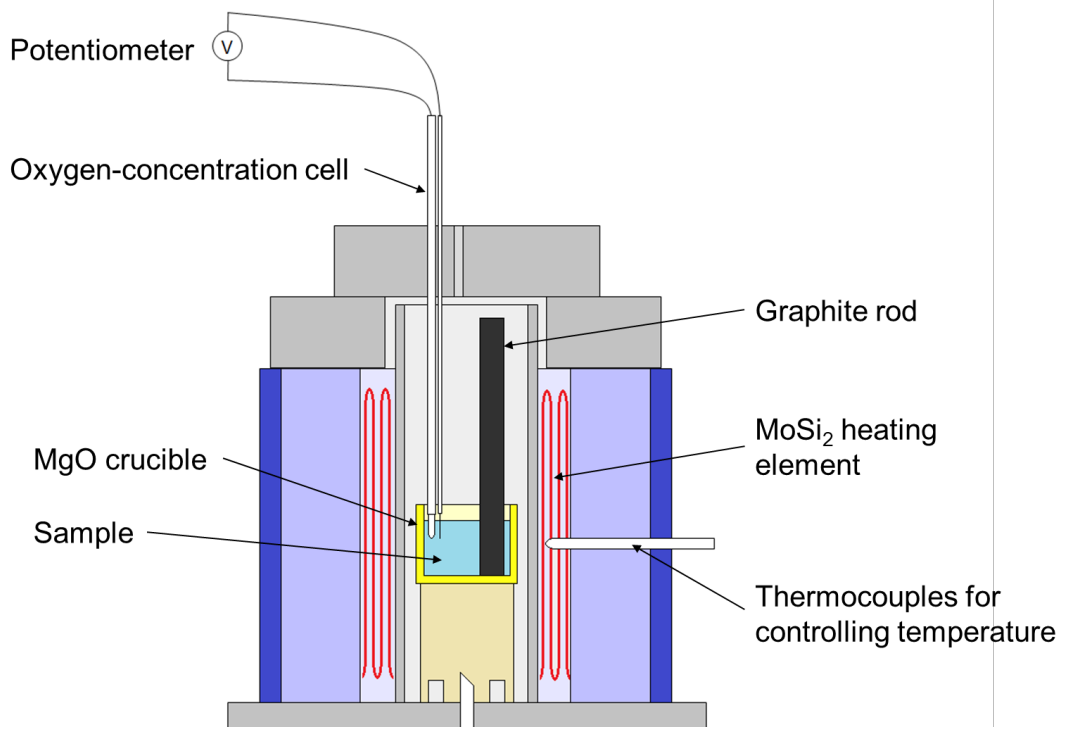
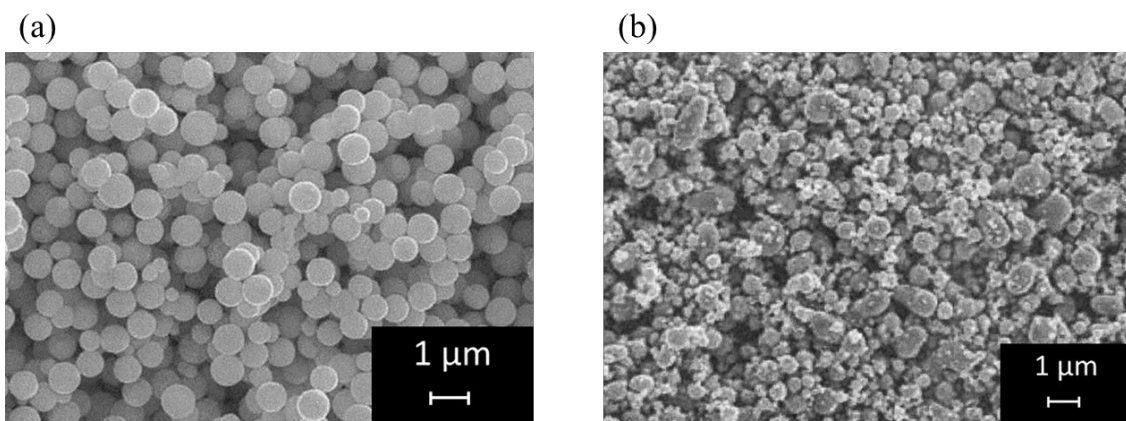


Fig. 7.2 Schematic of the experimental setup



Provided by Tanaka Kikinzoku Kogyo

Fig. 7.3 Secondary electron image of PGMs powder; (a) Pd, and (b) Pt

7.3. 実験結果と考察

回収対象となる白金族金属として, Pd を 0.3 g, Pt を 0.3 g, Pd と Pt を 0.15 g ずつ, および Pd と Pt を 0.3 g ずつ投入した実験における, 経過時間ごとのスラグ中の Cu, Pd, Pt 濃度, 酸素分圧, およびスラグに懸垂した金属粒子の組成を Tables 7.2-5 にそれぞれ示す. ただし, スラグ中の Cu, Pd, Pt 濃度に関しては, スラグに金属粒子として懸垂しているものと, 化学的に溶解しているものの和を意味する値である. スラグに懸垂した金属粒子の組成に関しては後述する. 一部の条件においてスラグの中心部分のほかに, るつぼとスラグの界面付近でも 3 か所サンプリングを行ったが, 各元素濃度に大きな違いが確認されなかった. また, コレクターとして Cu または Cu_2O を添加し, 12 h 経過後にサンプリングしたスラグの各元素濃度と, その後るつぼごと水冷して得られたスラグの各元素濃度はおよそ一致していた. これより, スラグはるつぼ内でおよそ均質となっており, 今回測定したスラグの中心部分の各種分析結果は試料全体の代表値として適していると考えられる. 保持時間とスラグ中の Pd 濃度, Pt 濃度, および Cu 濃度の関係を Figs. 7.4-6 にそれぞれ示す. Figs. 7.4, 5 の保持時間 0 h のプロットは各実験においてコレクターを添加する直前にサンプリングしたスラグ中の Pd および Pt 濃度であり, この点のみ各実験で 2 回, コレクターの異なる 3 パターンで, 計 6 つの試料があるため, Pd および Pt 濃度の平均値を用いている. また Tables 7.2-5 にはこのときの標準偏差も記載した. また, Pd を 0.3 g および Pt を 0.3 g を回収対象とした 2 つの実験に関しては系の酸素分圧の測定を行った. 経過時間ごとの酸素分圧を Fig. 7.7 に示す.

Table 7.2 Experimental results on the recovery of 0.3 g Pd

No.	Collector	Time (h)	Concentration in slag (mass ppm)		$\log p_{O_2}$	Concentration in suspended alloy (mass%)	
			Cu	Pd		Cu	Pd
1	None	0	-	5.0×10^2 (SD \pm 41)	-14.9	-	-
2	None	0.5	-	4.9×10^2	-	-	-
3	None	1	-	3.3×10^2	-	-	-
4	None	2	-	4.5×10^2	-	-	-
5	None	4	-	3.0×10^2	-15.0	-	-
6	None	6	-	2.8×10^2	-	-	-
7	None	8	-	2.5×10^2	-15.1	-	-
8	None	12	-	2.2×10^2	-15.0	-	-
9	Cu	0	-	5.0×10^2 (SD \pm 41)	-15.0	0	100
10	Cu	0.5	3.7×10^2	3.5×10^2	-14.9	-	-
11	Cu	1	3.7×10^2	3.1×10^2	-15.1	56	44
12	Cu	2	6.4×10^2	3.3×10^2	-15.1	-	-
13	Cu	4	2.8×10^2	2.3×10^2	-15.3	57	43
14	Cu	6	8.9×10^2	4.3×10^2	-15.2	-	-
15	Cu	8	3.1×10^2	2.1×10^2	-15.2	68	32
16	Cu	12	7.3×10^2	1.3×10^2	-15.1	75	25
17	Cu ₂ O	0	-	5.0×10^2 (SD \pm 41)	-14.8	0	100
18	Cu ₂ O	0.5	6.2×10^3	3.6×10^2	-9.8	-	-
19	Cu ₂ O	1	2.8×10^3	1.1×10^2	-11.1	91	9.0
20	Cu ₂ O	2	2.3×10^3	4.4×10	-12.1	-	-
21	Cu ₂ O	4	1.7×10^3	1.2×10	-15.6	99	1.0
22	Cu ₂ O	6	1.5×10^3	4.4	-15.4	-	-
23	Cu ₂ O	8	1.1×10^3	2.1	-14.9	99	0.69
24	Cu ₂ O	12	7.8×10^2	1.3	-15.1	100	0.13

Table 7.3 Experimental results on the recovery of 0.3 g Pt

No.	Collector	Time (h)	Concentration in slag (mass ppm)		$\log p_{O_2}$	Concentration in suspended alloy (mass%)	
			Cu	Pt		Cu	Pt
25	None	0	-	4.6×10^2 (SD \pm 39)	-14.8	-	-
26	None	0.5	-	3.3×10^2	-	-	-
27	None	1	-	2.1×10^2	-	-	-
28	None	2	-	2.2×10^2	-	-	-
29	None	4	-	2.3×10^2	-15.1	-	-
30	None	6	-	2.3×10^2	-	-	-
31	None	8	-	1.7×10^2	-15.8	-	-
32	None	12	-	1.5×10^2	-15.8	-	-
33	Cu	0	-	4.6×10^2 (SD \pm 39)	-15.0	0	100
34	Cu	0.5	4.3×10	2.2×10^2	-14.8	-	-
35	Cu	1	2.3×10^2	2.0×10^2	-15.1	43	57
36	Cu	2	2.6×10^2	1.5×10^2	-15.0	-	-
37	Cu	4	2.6×10^2	1.0×10^2	-15.2	71	29
38	Cu	6	3.4×10^2	1.3×10^2	-15.4	-	-
39	Cu	8	2.0×10^2	7.4×10	-15.8	80	20
40	Cu	12	3.4×10^2	8.0×10^2	-16.1	84	16
41	Cu ₂ O	0	-	4.6×10^2 (SD \pm 39)	-15.8	0	100
42	Cu ₂ O	0.5	3.6×10^3	8.7×10	-11.1	-	-
43	Cu ₂ O	1	3.7×10^3	7.2×10	-11.3	94	5.9
44	Cu ₂ O	2	3.4×10^3	2.3×10	-12.2	-	-
45	Cu ₂ O	4	2.7×10^3	1.7×10	-14.7	99	1.2
46	Cu ₂ O	6	1.7×10^3	7.8	-15.0	-	-
47	Cu ₂ O	8	1.5×10^3	4.6	-15.4	99	0.98
48	Cu ₂ O	12	1.0×10^3	2.2	-15.6	99	0.89

Table 7.4 Experimental results on the recovery of 0.15 g Pd and 0.15 g Pt

No.	Collector	Time (h)	Concentration in slag (mass ppm)			Concentration in suspended alloy (mass%)		
			Cu	Pd	Pt	Cu	Pd	Pt
49	None	0	-	3.6×10^2 (SD ± 34)	3.1×10^2 (SD ± 45)	0	57	43
50	None	0.5	-	3.3×10^2	2.0×10^2	-	-	-
51	None	1	-	3.1×10^2	1.8×10^2	0	54	46
52	None	2	-	2.2×10^2	1.2×10^2	-	-	-
53	None	4	-	1.9×10^2	1.0×10^2	0	55	45
54	None	6	-	7.7×10	7.5×10	-	-	-
55	None	8	-	5.7×10	3.2×10	0	57	43
56	None	12	-	4.6×10	4.1×10	0	59	41
57	Cu	0	-	3.6×10^2 (SD ± 34)	3.1×10^2 (SD ± 45)	0	54	46
58	Cu	0.5	4.5×10^2	1.7×10^2	1.2×10^2	-	-	-
59	Cu	1	4.7×10^2	8.0×10	5.6×10	50	30	20
60	Cu	2	2.9×10^2	9.5×10	6.8×10	-	-	-
61	Cu	4	2.6×10^2	6.3×10	4.5×10	64	20	16
62	Cu	6	2.3×10^2	6.2×10	4.3×10	-	-	-
63	Cu	8	2.1×10^2	5.2×10	3.6×10	65	20	15
64	Cu	12	1.8×10^2	2.1×10	1.5×10	72	17	11
65	Cu ₂ O	0	-	3.6×10^2 (SD ± 34)	3.1×10^2 (SD ± 45)	0	56	44
66	Cu ₂ O	0.5	4.5×10^3	1.5×10^2	8.9×10	-	-	-
67	Cu ₂ O	1	4.2×10^3	9.2×10	5.3×10	95	2.8	2.3
68	Cu ₂ O	2	1.5×10^3	3.7×10	2.1×10	-	-	-
69	Cu ₂ O	4	8.3×10^2	8.5	4.5	97	1.6	1.2
70	Cu ₂ O	6	7.0×10^2	5.3	2.8	-	-	-
71	Cu ₂ O	8	5.5×10^2	2.7	1.4	98	0.96	0.77
72	Cu ₂ O	12	4.7×10^2	1.4	8.5×10^{-1}	99	0.41	0.34

Table 7.5 Experimental results on the recovery of 0.3 g Pd and 0.3 g Pt

No.	Collector	Time (h)	Concentration in slag (mass ppm)			Concentration in suspended alloy (mass%)		
			Cu	Pd	Pt	Cu	Pd	Pt
73	None	0	-	8.2×10 (SD ± 11)	8.9×10 (SD ± 13)	0	54	46
74	None	0.5	-	7.5×10	8.1×10	-	-	-
75	None	1	-	7.5×10	7.1×10	0	51	49
76	None	2	-	4.9×10	6.5×10	-	-	-
77	None	4	-	4.3×10	6.1×10	0	51	49
78	None	6	-	3.1×10	4.0×10	-	-	-
79	None	8	-	2.6×10	3.4×10	0	53	47
80	None	12	-	1.1×10	1.4×10	0	52	48
81	Cu	0	-	8.2×10 (SD ± 11)	8.9×10 (SD ± 13)	0	52	48
82	Cu	0.5	2.7×10^2	6.2×10	5.4×10	-	-	-
83	Cu	1	2.2×10^2	5.2×10	4.4×10	23	48	29
84	Cu	2	2.4×10^2	3.2×10	2.7×10	-	-	-
85	Cu	4	1.7×10^2	2.1×10	1.7×10	25	46	29
86	Cu	6	1.8×10^2	2.2×10	1.8×10	-	-	-
87	Cu	8	1.6×10^2	8.1	6.1	31	43	26
88	Cu	12	1.7×10^2	4.9	4.1	41	35	24
89	Cu ₂ O	0	-	8.2×10 (SD ± 11)	8.9×10 (SD ± 13)	0	53	47
90	Cu ₂ O	0.5	7.2×10^3	1.81	1.1×10	-	-	-
91	Cu ₂ O	1	5.0×10^3	3.5	2.0	96	2.7	1.4
92	Cu ₂ O	2	2.2×10^3	3.3×10^{-1}	1.6×10^{-1}	-	-	-
93	Cu ₂ O	4	1.3×10^3	1.0×10^{-1}	5.3×10^{-2}	100	0.3	0.2
94	Cu ₂ O	6	1.1×10^3	4.1×10^{-2}	2.9×10^{-2}	-	-	-
95	Cu ₂ O	8	8.9×10^2	6.2×10^{-2}	2.4×10^{-2}	100	0.21	0.24
96	Cu ₂ O	12	6.1×10^2	5.9×10^{-2}	3.0×10^{-2}	100	0.19	0.25

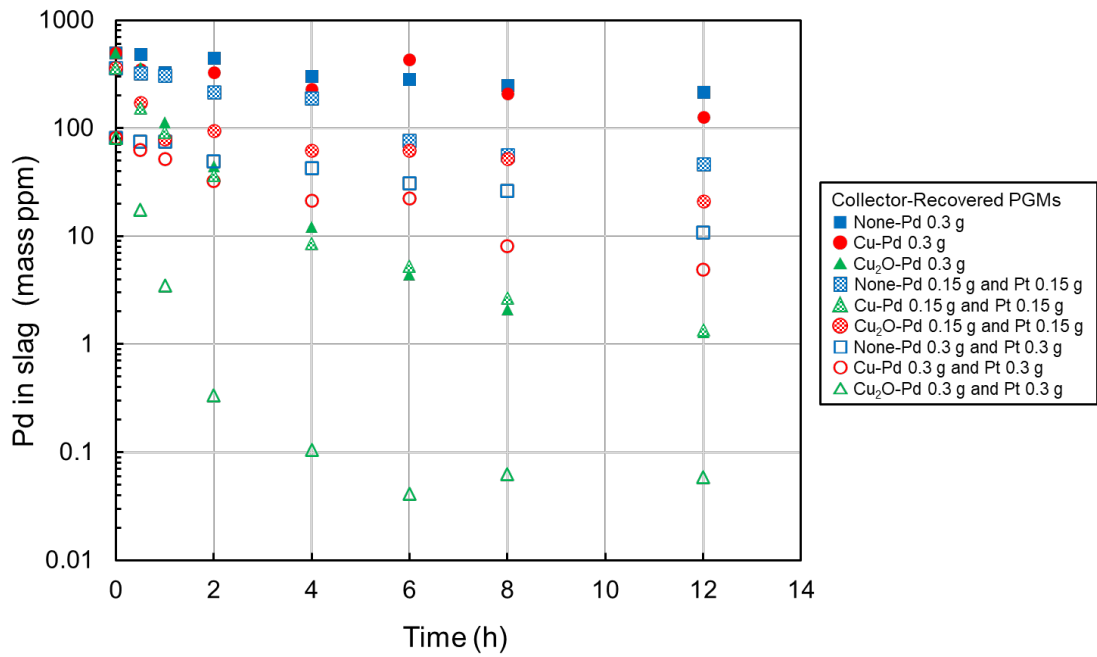


Fig. 7.4 Concentration of Pd in the slag as a function of time

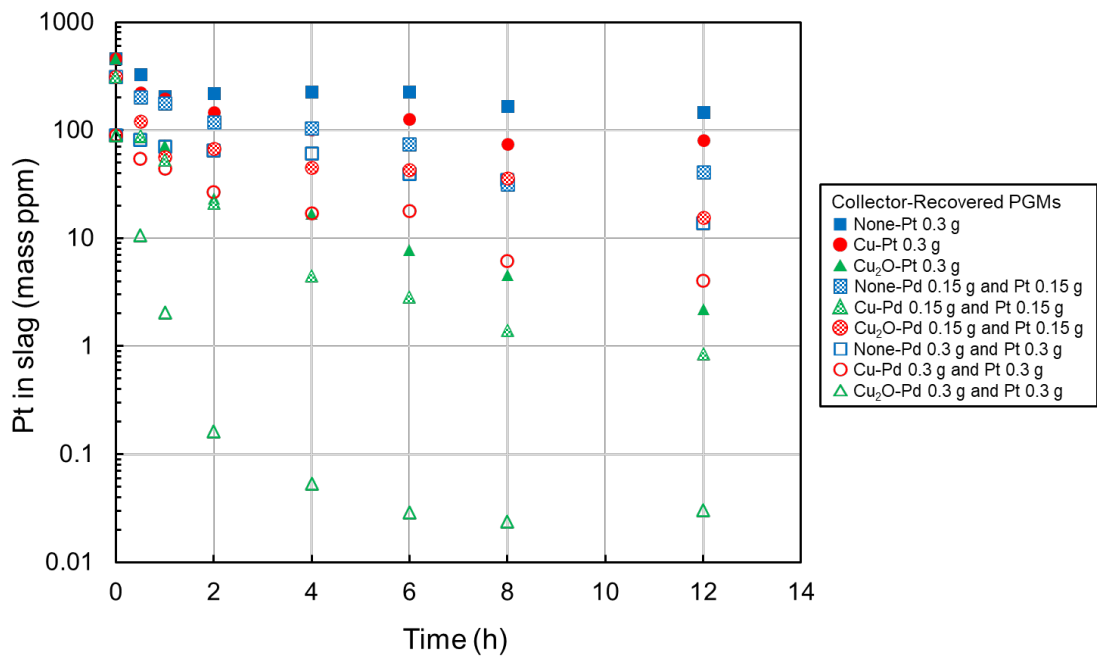


Fig. 7.5 Concentration of Pt in the slag as a function of time

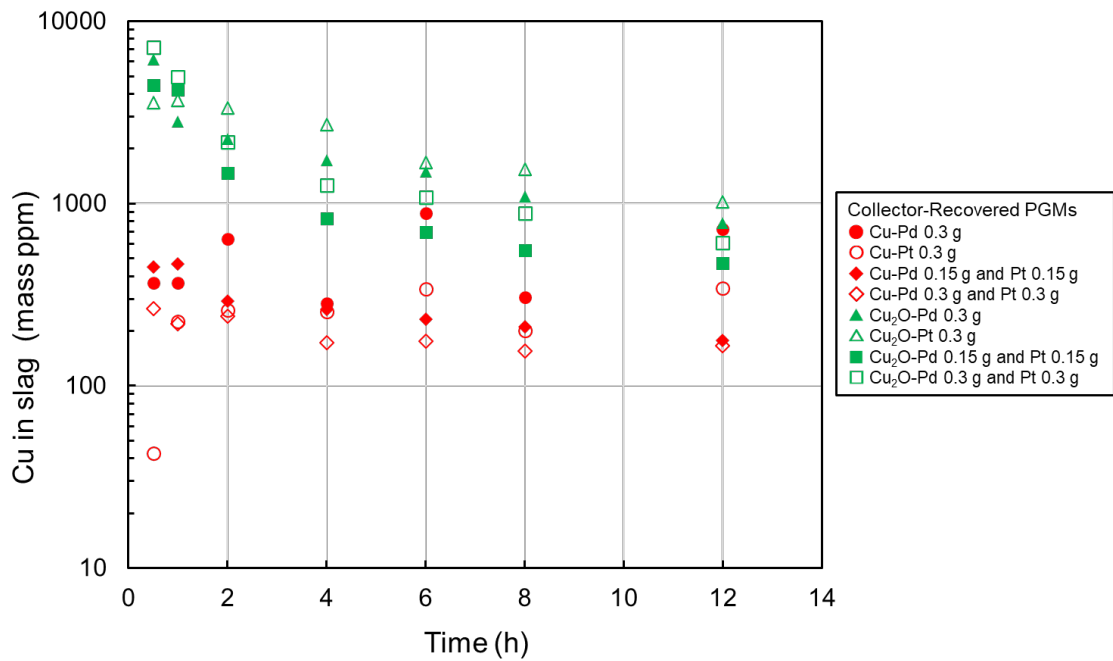


Fig. 7.6 Concentration of Cu in the slag as a function of time

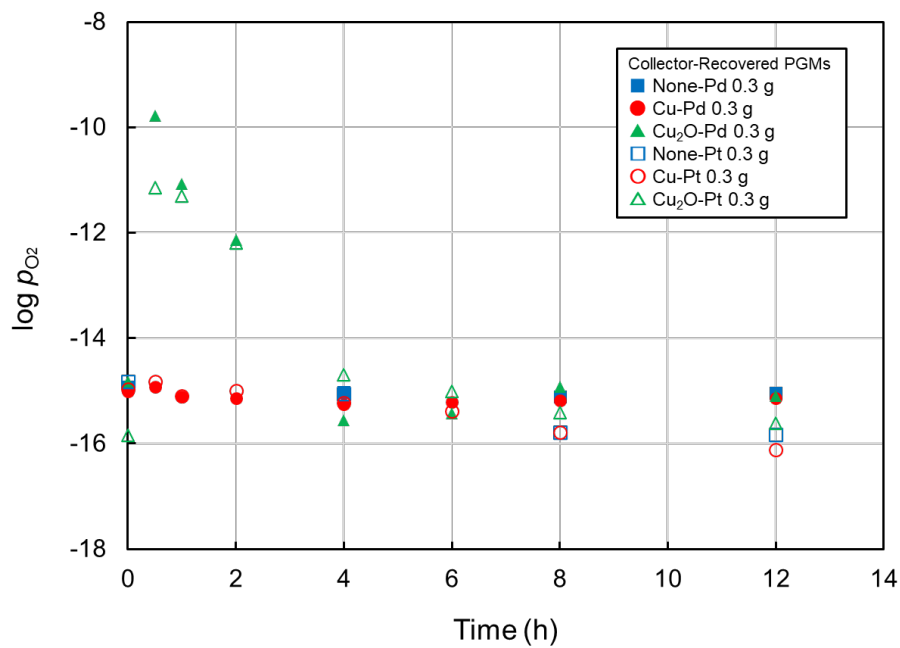


Fig. 7.7 Oxygen partial pressure in the system as a function of time

Figs. 7.4, 5 より Pd と Pt の濃度変化は、いずれも同様の傾向を示している。このグラフは初期の Pd および Pt 濃度に対して、一定時間経過後の濃度が低いほど、言い換えると時間経過に対する Pd および Pt 濃度の減少量が大きいほど、スラグ中の Pd および Pt がメタル相に移動しているため、回収に優位であることを示している。また、メタル相のサンプリングは実験設計上困難であるため行っていない。まず、コレクターの種類に着目すると、いずれも、Cu₂O を添加したときが最も Pd および Pt 濃度の減少量が大きく、次に Cu であり、最も減少量が小さいのはコレクターを添加していないときである。次に、回収対象の白金族金属の種類と質量に着目すると、Pd または Pt を 0.3 g, Pd および Pt を 0.15 g ずつを投入した 3 条件の結果はおよそ一致しており、Pd および Pt を 0.3 g ずつを投入した条件は他に比べて、Pd および Pt 濃度の減少量が大きいことが読み取れる。これは、Pd および Pt を 0.3 g ずつ投入した実験は、スラグ中で懸垂する粒子数が相対的に多くなったことにより、粒子間の衝突頻度が増加し、保持時間が短い段階から粒子の沈降が進んだと考えられる。これより、実操作における懸垂ロスを低減させる上では、白金族金属の量に対するスラグの量はできる限り少ないことが望ましいと考えられる。また、著者や Nishijima らが、以前に行った類似した実験の結果から、本実験条件における粒子が懸垂せずスラグ相とメタル相が平衡する際の、スラグ相に化学的に溶解する Pd および Pt の濃度はおよそ 0.1–0.01 mass ppm と予測される [6, 7]。これより、本実験においてスラグ中の Pd および Pt 濃度が 1 mass ppm を超えるようなときは、化学溶解によるものが無視できるほど小さく、ほとんどがスラグに物理的に懸垂した Pd および Pt が検出されたものであると考えられる。また、スラグ中の Pd および Pt の濃度が 0.1 mass ppm を下回るような、コレクターに Cu₂O を用いて Pd および Pt を 0.3 g ずつ投入した実験結果のみ、化学溶解したものと物理的に懸垂したものの両方が同程度存在し、検出されたものと考えられる。

Fig. 7.6 より Cu の濃度変化は、回収対象となる白金族金属の種類および質量には依存せず、コレクターの種類にのみ依存する傾向が読み取れる。Cu をコレクターとして投入するとスラグ中の Cu 濃度は増加し、1 h 程度で数百 mass ppm 程度となり、その後大きな変化はないが、Cu₂O をコレクターとして投入するとスラグ中の Cu 濃度は一度大きく上昇し、0.5 h 経過後には数千 mass ppm 程度となり、時間経過に伴い減少し続ける傾向が読み取れる。これは Cu₂O とスラグは酸化物であるため、Cu₂O がスラグに溶解し、その後挿入した黒鉛により還元されたためであると考えられる。Fig. 7.7 より系内の酸素分圧もスラグ中の Cu 濃度と類似した傾向を示している。これより、コレクターに Cu₂O を用いると、スラグに Cu₂O の一部が溶解し、酸素分圧が上昇し、その後黒鉛の還元作用により、スラグ中の Cu 濃度および酸素分圧は減少し、Cu をコレクターとした条件に近づくことが分かった。

本実験では、コレクター添加前と、コレクターを添加してから、1, 4, 8, 12 h 経過後にサンプリングした試料に関しては、SEM を用いて観察を行った。これにより、スラグに懸垂した金属粒子が観察された。約 100 個の粒子の粒子径を測定したが、コレクター、回収金属の種類と質量、および経過時間の違いによる粒子径への影響は確認されず、いずれの試料にお

いても、金属粒子の大きさは、中央値が約 2 μm 、最小値が約 0.5 μm 、最大値が約 10 μm であった。また、同一の試料においても、観察エリアにより、一視野内で観察される懸垂粒子の数には大きなばらつきがみられるため、定量的な考察はできないが、前述のスラグ中の Pd および Pt 濃度が低い試料ほど、一視野内で観察される懸垂粒子の数は少ない傾向があった。すなわち、スラグに懸垂した金属粒子の粒度分布は類似しているが、スラグ中の Pd および Pt 濃度が低い試料ほど単位面積当たりの粒子の数が少なくなる傾向が確認された。代表として、Fig. 7.8 に Pt を 0.3 g 投入した実験における、Cu を添加して 1 h 経過後にサンプリングした試料の反射電子像および元素マッピングの結果を示す。さらに EDS 分析により、最低 5 つの金属粒子の組成を定量分析した。ただし、測定対象の粒子が小さいほど Al, Ca, Si, Mg, O 濃度が高くなる傾向が見られたが、Al, Si, Ca, Mg は本実験条件では酸化物として安定な元素であり EDS 分析で検出できるほど金属粒子に溶解しているとは考えられない。これは、EDS の検出領域が、金属粒子が小さいほど、周囲のスラグ相に達し、スラグ相の成分も検出したためと考えられる。これより、スラグに懸垂した金属粒子は Pd, Pt, および Cu の 3 成分からなるとみなし、これらの濃度の和が 100 mass% となるように補正した。このとき試料における観察された金属粒子の組成は粒子径の依存性が小さく、経過時間に依存している傾向が確認された。

また、Pd および Pt 成分を含まない Cu の懸垂はいずれの試料からも確認されなかった。これより、本実験では強制対流を生じさせていないために、スラグに添加したコレクターは、添加直後に融体となり凝集し、1 h 以内に沈降したと考えられる。しかしながら、その後もスラグに中の Pd および Pt の濃度減少が継続していることから、Benson らが予測した、コレクターの捕集とは別のメカニズムで、白金族金属粒子が回収されていると考えられる。EDS 分析により得られた金属粒子の各条件における Pd および Pt 濃度の和と経過時間の関係を Fig. 7.9 に示す。さらに、コレクターを添加する前の懸垂粒子の様子を確認するために、Pd および Pt を 0.15 g ずつ投入した実験のコレクターを添加する直前にサンプリングした試料に関して、EPMA を用いて Pd および Pt の元素マッピングを行った。Fig. 7.10 に元素マッピングの結果を示す。

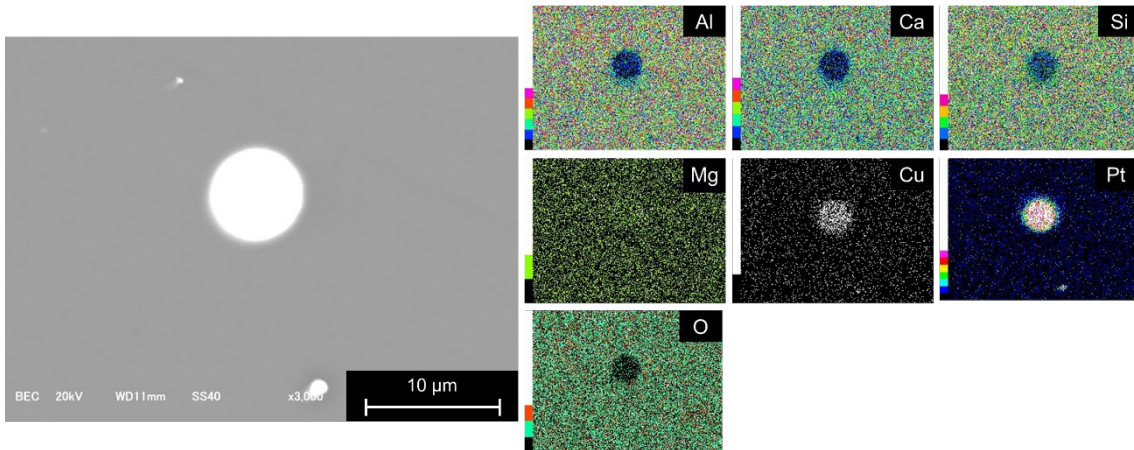


Fig. 7.8 Back-scattering electron image and elemental mapping of suspended Pt particles in the slag 1 h after the addition Cu by SEM-EDS

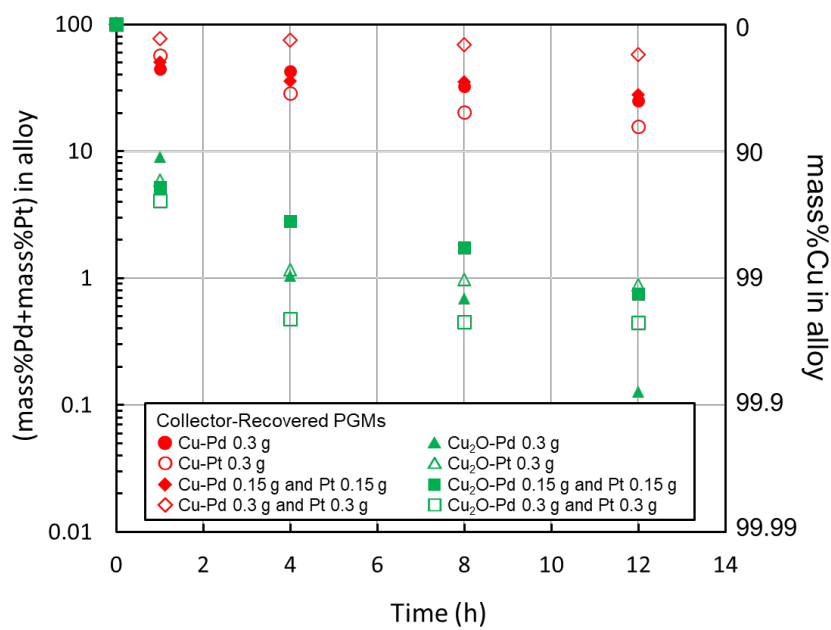


Fig. 7.9 Concentration of Pd and Pt in alloy particles as a function of time

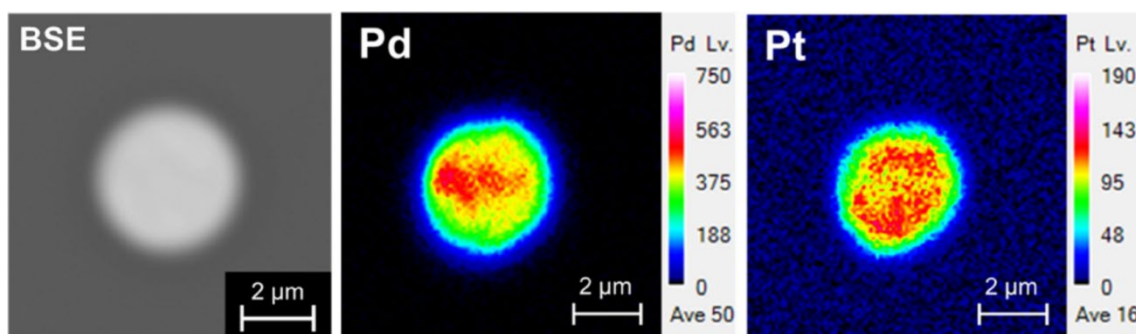


Fig. 7.10 Back-scattering electron image and elemental mapping of suspended Pd and Pt particle in the slag before the addition of collector by EPMA

Fig. 7.9 より, SEM-EDS で観察された金属粒子中の Pd および Pt 濃度は時間経過とともに減少し, Cu 濃度が増加することが分かった. また Cu_2O をコレクターとしたときの方がより速く Cu 濃度が増加していることが分かった. また Fig. 7.10 より, Pd および Pt を投入し 3 h 経過したコレクター添加前の懸垂粒子は, Pd と Pt が凝集し, すでに合金化していることが分かった.

以上より, コレクターの回収能 (回収率・回収速度) について Cu と Cu_2O で結果を比較すると, Cu より Cu_2O の方が, 大幅に回収能が高く, 実操業においても酸化物のコレクターが回収に優位であると考えられる. さらに Fig. 7.8 に示したように, スラッグに懸垂した粒子の組成が連続的に変化していることを考えると, スラッグに酸化物として溶解した Cu_2O が還元され Cu となる際に, スラッグに懸垂した Pd-Pt 合金粒子が核となり, 化学的親和性の高さから結びつき, Pd-Pt-Cu 合金を形成し, 懸垂粒子の粒子径が大きくなっていると考えられる. これ以降は (a) 白金族金属の回収率, および (b) 懸垂粒子の粒子径と沈降速度の観点から本実験の考察を行う.

(a) 白金族金属の回収率

本実験における白金族金属の回収率に関して考察する. Table 7.6 に水冷後のメタル相の Cu, Pd, Pt 濃度, 質量, 回収率を示す. ただし, メタル中の Al, Ca, Si, Mg 濃度はいずれも 0.5 mass%未満であったため, メタル相は Cu, Pd, Pt のみからなるとみなした. また回収率は次の式より算出した.

$$R = \frac{m_m \cdot x_m}{m_s \cdot x_s + m_m \cdot x_m} \times 100 \quad (7.5)$$

ここで, R は回収率 (%), m_m は合金相の質量 (g), m_s はスラッグ相の質量 (g), x_m はメタル相の白金族金属の濃度 (mass%), x_s はスラッグ相の白金族金属の濃度 (mass%) を表す. スラッグはるつぼに付着しているため, スラッグ相の質量を正確に測定することは困難である.

スラグは構成成分の Al_2O_3 , CaO , SiO_2 の他に, るつぼ成分である MgO , コレクター由来の Cu_2O , 懸垂した金属粒子を含んでいる. また, 保持時間毎に試料をサンプリングしたことにより合計 8 g 程度減少するが, これらのスラグ質量に及ぼす影響は小さいと仮定し, スラグ相の質量 m_s は溶融した Al_2O_3 , CaO , SiO_2 の質量の合計 300 g として計算した. Table 7.6 に示したように, 白金族金属の回収率 R が高いことから, コレクターは Cu_2O の方が Cu よりも回収能が高いと考えられる.

Table 7.6 Recovery ratio of Pt or Pd in metal phase

Mass of PGMs (g)		Collector	x_m (mass%)			m_m (g)	R (%)	
Pd	Pt		Cu	Pd	Pt		Pd	Pt
0.3	-	Cu	99.8	0.20	-	28.92	59.8	-
0.3	-	Cu_2O	99.0	0.99	-	24.32	99.8	-
-	0.3	Cu	99.5	-	0.51	28.96	-	85.9
-	0.3	Cu_2O	98.3	-	1.70	22.94	-	99.6
0.15	0.15	Cu	99.7	0.13	0.13	27.53	84.7	88.6
0.15	0.15	Cu_2O	99.1	0.43	0.45	26.82	99.6	99.8
0.3	0.3	Cu	99.2	0.39	0.40	29.12	98.7	99.0
0.3	0.3	Cu_2O	98.1	0.91	0.97	25.05	99.992	99.996

(b) 懸垂粒子の粒子径と沈降速度の関係

本実験におけるスラグに懸垂した金属粒子の粒子径と沈降速度に関して考察する. 粒子の運動はストークス則に従う重力方向への沈降運動と, ランダムな方向へのブラウン運動の2つが考えられる. まず一般的な2つの運動に関して説明する.

・沈降運動 [8, 9, 10]

直径が x で, 密度が ρ_p の球体粒子を, 粘度が μ で, 密度が ρ の液体の中に重力場で静置すると, 粒子は次の運動方程式にしたがい速度 v で沈降または浮上し始める.

$$\frac{\pi}{6} x^3 \rho_p \frac{dv}{dt} = \frac{\pi}{6} x^3 (\rho_p - \rho) g - C_D \frac{\pi}{4} x^2 \rho \frac{v^2}{2} \quad (7.6)$$

式 7.6 は, 静置された粒子が重力によって加速され速度を上げる (右辺第 1 項) が, 速度が上がるに連れて流体抗力がはたらき (右辺第 2 項), やがて (重力-浮力) と流体抗力は等しくなり粒子は次式に示す一定速度 v_t で沈降することを示している.

$$v_t = \sqrt{\frac{4(\rho_p - \rho)}{3\rho} C_D x g} \quad (7.7)$$

v_t は終端速度と呼ばれる。式 7.7 から v_t を算出するためには、抗力係数 C_D の値が必要である。 C_D はレイノルズ数 Re の関数となり、 $Re < 2$ となるような領域はストークス域 (層流域) と呼ばれ、このような液相沈降法が適用される粒子径範囲では次式で近似される。

$$C_D = \frac{Re}{24}, \quad Re = \frac{xv\rho}{\mu} \quad (7.8)$$

式 7.8 はストークス則であるが、粒子径が大きくなると抗力係数はアレン則、ニュートン則によって表される。式 7.7, 8 より、終端沈降速度 v_t は次のストークスの式であたえられる。

$$v_t \approx \frac{(\rho_p - \rho)x^2 g}{18\mu} \quad (7.9)$$

後述する値 $\rho_p = 1.51 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$, $\rho = 2.70 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$, $1.00 \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$ を式 7.8 に代入すると粒子の直径 x が大きくなるとレイノルズ数 Re は大きくなり、 $x = 4.79 \times 10^{-3} \text{ m}$ (4.79 mm) のとき $Re = 2$ となる。この x の値は実験で確認されたスラグ中の懸垂の大きさに対して十分に大きい。これより、スラグ中の懸垂粒子はストークス域にあると考えられ、以降粒子の終端速度はストークスの式を用いる。また、粒子が静止状態から終端沈降速度に達するにはある時間が必要であるが、液相沈降の場合ストークス則が成り立つ範囲では ms のオーダーで終端沈降速度に達するため、実際は粒子が静止していてもある初速度を持っていても、瞬時に終端沈降速度に達するとみなすことができる。

・ブラウン運動 [8, 9, 10]

微粒子のブラウン運動による平均移動距離は、次のアインシュタインの式であたえられる。

$$\bar{X} \approx \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi\bar{r}\mu} t} \quad (7.10)$$

ここで、 \bar{X} : 平均移動距離, k_B : ボルツマン定数, T : 絶対温度,

\bar{r} : 平均粒子径, μ : 液体の粘性係数, t : 経過時間 を表す。

平均粒子径 \bar{r} の微粒子が液体中に懸濁しているとき、式 7.9 と式 7.10 の運動を考慮すると、微粒子の平衡分布は次の懸濁平衡式で表される。

$$\frac{n}{n_0} = \exp \left\{ \frac{4\pi\bar{r}^3 \cdot (\rho_p - \rho) \cdot gh}{k_B T} \right\} \quad (7.11)$$

ここで、 h は容器の底面からの距離、 n_0 は $h = 0$ における微粒子の数を表す。

次に、これら 2 つの運動を本実験系に当てはめて考える。式 7.9 における粒子径 x および、式 7.10 における平均粒子径 \bar{x} をともに粒子径 D として、スラグ中の Pd-Pt 合金粒子の沈降運動とブラウン運動のそれぞれの 1h 当たりの平均移動距離 X を算出した。その関係を Fig. 7.11 に示す。計算に当たっては、Table 7.7 の物性値を用いた [11, 12]。また、Fig. 7.10 に示すようにコレクターを添加する前から、Pd と Pt 粒子は合金化していたことから、粒子の密度は Pd と Pt の密度の平均値を用いた。

Table 7.7 Values of physical properties used in the calculations

Pd density: ρ_{Pd}	$1.04 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ [11]
Pt density: ρ_{Pt}	$1.98 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ [11]
Cu density: ρ_{Cu}	$8.02 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [11]
Pd-Pt density: ρ_{Pd-Pt}	$1.51 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$
Slag density: ρ	$2.70 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [12]
Slag viscosity: μ	$1.00 \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$ [12]
Gravitational acceleration: g	9.81 m/s^2
Boltzmann constant: k_B	$1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg}/(\text{s}^2 \cdot \text{K})$
Temperature: T	1723 K

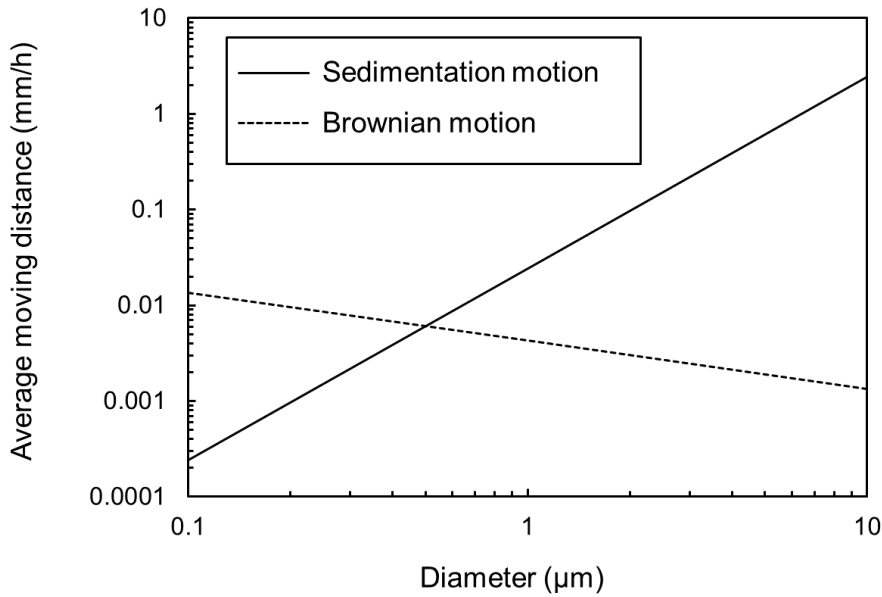


Fig. 7.11 Average moving distance as a function of the Pd-Pt alloy particle diameter (—), Sedimentation motion; (- - -), Brownian motion

これより、Pd-Pt 粒子が本実験におけるスラグ内を運動するとき、粒子径が大きくなるのにしたがって沈降運動による移動は大きくなり、ブラウン運動による移動は小さくなる。また、SEM で観察された金属粒子の粒子径は 0.5–10 μm 程度であったことから、沈降運動による移動が優勢であると考えられる。一方で、自動車触媒に担持される白金族金属粒子は nm オーダーであることから、ある程度の大きさまではブラウン運動が優勢であり、プロセスの溶融初期には粒子がブラウン運動により衝突し、凝集・合金化すると考えられる。

次に、本実験で確認されたスラグに懸垂した Pd-Pt 粒子が Cu と合金化し、粒成長するときの、粒子径と沈降速度に関して考察する。ここからは、粒子の Pd と Pt の比は常に 1:1 とし、ブラウン運動は無視でき、スラグ中の Cu-Pd-Pt 合金の運動についてストークス則にしたがい式 7.9 の終端速度で沈降運動が起こるものとして考える。スラグ中の Pd-Pt 粒子が Cu と結びつき Pd-Pt : Cu の質量比が $x : (1 - x)$ の合金を形成するとき合金の密度 ρ_{alloy} に関して、以下の式が成り立つと仮定する。

$$\rho_{\text{alloy}} = x\rho_{\text{Pd-Pt}} + (1 - x)\rho_{\text{Cu}} \quad (7.12)$$

またここで、1つの Pd-Pt 粒子に周囲の Cu が結びつき溶体となり、沈降途中で粒子同士が衝突する、および分解することで粒子径が変化することはないと仮定する。このとき、質量の保存則から、

$$m_{\text{Pd-Pt}} = x m_{\text{alloy}} \quad (7.13)$$

が成り立つ. さらに, $m_{\text{Pd-Pt}}, m_{\text{alloy}}$ は Cu との合金化前の粒子径 D_{Pt} および, 合金の粒子径 D_{alloy} を用いて次のように表される.

$$m_{\text{Pd-Pt}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_{\text{Pd-Pt}}}{2} \right)^3 \rho_{\text{Pd-Pt}} \quad (7.14)$$

$$m_{\text{alloy}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_{\text{alloy}}}{2} \right)^3 \rho_{\text{alloy}} \quad (7.15)$$

式 7.13, 14 より,

$$m_{\text{alloy}} = \frac{\pi \rho_{\text{Pd-Pt}} D_{\text{Pd-Pt}}^3}{6x} \quad (7.16)$$

と表される. さらに, 式 7.12, 15, 16 より

$$D_{\text{alloy}} = D_{\text{Pd}} \cdot \left\{ \frac{\rho_{\text{Pd-Pt}}}{x(x\rho_{\text{Pd-Pt}} + \rho_{\text{Cu}} - x\rho_{\text{Cu}})} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (7.17)$$

が導かれる. これを式 7.9 の粒子径に代入すると, スラグ中の Cu-Pd-Pt 合金の沈降速度は, 式 7.18 で書き表される.

$$v_t \approx \frac{D_{\text{Pd-Pt}}^2 g}{18\mu} \cdot (x\rho_{\text{Pt}} + \rho_{\text{Cu}} - x\rho_{\text{Cu}} - \rho_{\text{slag}}) \cdot \left\{ \frac{\rho_{\text{Pt}}}{x(x\rho_{\text{Pt}} + \rho_{\text{Cu}} - x\rho_{\text{Cu}})} \right\}^{\frac{2}{3}} \quad (7.18)$$

すなわち, 沈降速度 v_t は, Pd, Pt, および Cu の密度, スラグの密度, スラグの粘性, 重力加速度が一定であるとき, Cu と合金化する前の Pd-Pt 合金の粒子径と, 合金粒子の組成で決定される. Fig. 7.12 に沈降速度と初期の Pd-Pt の粒子径および合金の組成の関係を示す. 計算に当たっては, Table 7.7 の物性値を用いた [11, 12].

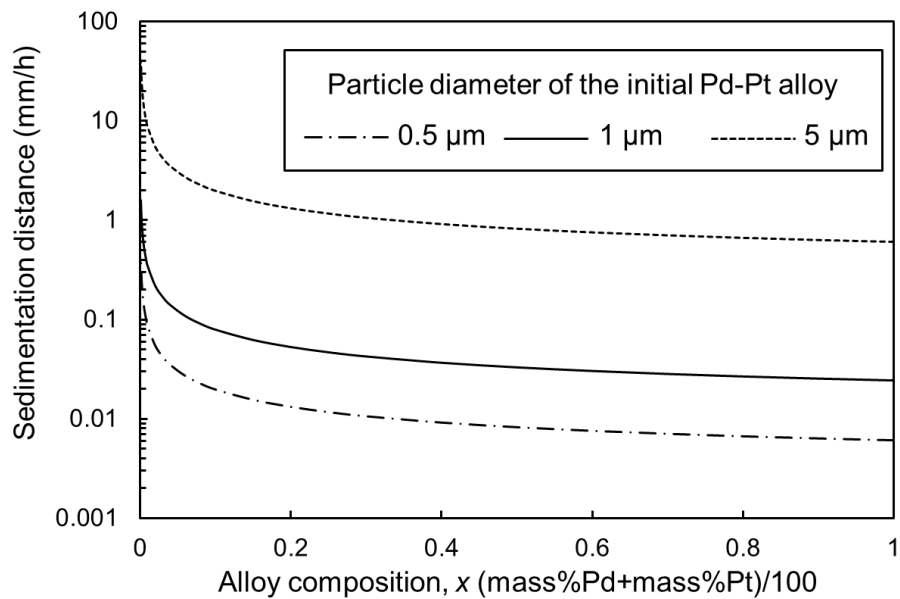


Fig. 7.12 Relationship between the sedimentation distance and the alloy composition for initial Pd-Pt alloy particles diameter of 0.5 μm (— · — · —), 1 μm (————), and 5 μm (-----)

Fig. 7.12 より、コレクター添加前の Pd-P 合金の粒子径が大きいほど、また、Cu と合金化した際の Cu-Pd-Pt 合金中の Cu 濃度が高いほど、沈降速度が速くなることが分かった。投入した Pd および Pt の初期の平均粒子径が 0.6 μm であることを考えると、Pd および Pt 粒子単体ではほとんど沈降しないが、粒子間の衝突とスラグ中で還元されて生成された Cu との合金化により粒成長し、十分な沈降速度をもった粒子が炉底のメタル相に回収されると考えられる。

7.4. まとめ

本項では得られた結果および考察に基づき、るつぼ内およびローズ法の還元溶錬炉内の白金族金属の回収メカニズムを考察し、懸垂ロスを抑える処理方法を提言し、まとめとする。

コレクターは Cu よりも Cu_2O の方が、スラグ中の白金族金属濃度の減少量が大きく、回収に優位であることが分かった。これは、コレクターの酸化物である Cu_2O を添加した方が、スラグに Cu 成分がより多く溶解するためであると考えられる。また、投入する白金族金属の総量が多い実験条件において、回収率・回収速度が優位であったことから、処理する白金族金属に対して、スラグは可能な限り少なくし、粒子間の衝突頻度を高くすることが望ましいと考えられる。さらに、スラグ内に懸垂する Cu-Pd-Pt 合金粒子の Pd-Pt 濃度の減少速度が大きいことから、次のような回収メカニズムが考えられる。Fig. 7.13 に白金族金属の回収メカニズムに関する模式図を示す。

- (1) 添加した白金族金属粒子のうち一部は粒子同士が凝集し、るつぼの底部へ自然沈降するが、大部分の白金族金属粒子はスラグに懸垂する。このとき白金族金属の一部はスラグに化学溶解するが、その溶解度は 0.1–0.01 mass ppm 程度と懸垂する白金族金属の濃度に比べて非常に低く、懸垂粒子が多く存在するとき、スラグ中の白金族金属の濃度の変化を考える上では、スラグへの化学溶解は無視できる。
- (2) Cu の融点は 1357 K、 Cu_2O の融点は 1517 K であり、1723 K のスラグの温度より低いため、コレクターの Cu および Cu_2O は添加直後に融体となり凝集し、コレクター単体では懸垂せず、るつぼ底に沈降する。このとき、るつぼ内は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ相と合金相の二相、または Cu_2O 添加後酸素分圧が大きいときのみ、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ相、 Cu_2O 相、合金相の三相が形成される [6]。
- (3) 黒鉛が共存することによる還元雰囲気において、スラグに化学溶解した Cu_2O は金属 Cu へと還元され、還元された金属 Cu は懸垂している PGM 粒子と合金化する。
- (4) 金属 Cu 添加に比べて、 Cu_2O 添加の方がスラグ中により多くの Cu が Cu_2O として化学溶解するため、スラグで還元され生成する Cu の量が多くなり、懸垂している Cu-PGMs 合金粒子の Cu 濃度が高くなりやすく、結果として懸垂合金の粒子径が大きくなる。粒成長によりストークス則にしたがって、Cu-PGMs 合金の沈降速度が大きくなる。
- (5) さらにスラグ内での粒子間の衝突および Cu-PGMs 合金への Cu の移動による Cu-PGMs 合金の粒子径の増大化が進み、沈降に十分な大きさの粒子径に達した Cu-PGMs 合金が、ストークス則にしたがって大きな沈降速度をもち、るつぼ底のメタル相に回収される。

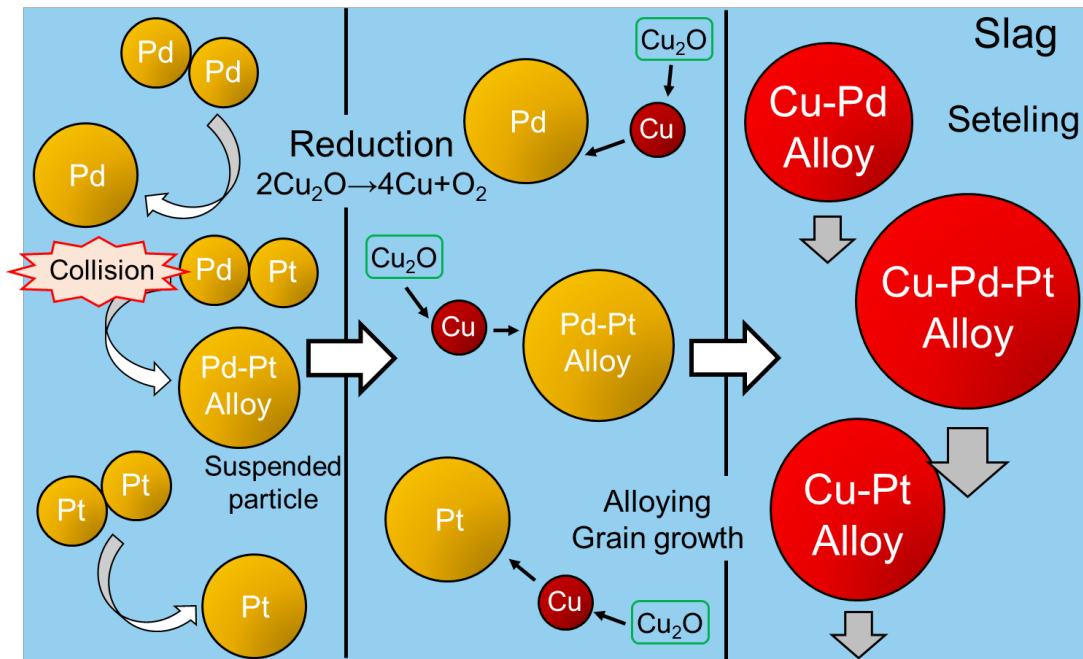


Fig. 7.13 Schematic diagram of the settling mechanism of suspended Pd and Pt particles.

References

- [1] M. Nanjo and Y. Waseda: “Structure and Properties of Molten Slags and their Process Implications in Non-ferrous Metallurgical Operation” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 19 (1980), pp. 716–723. (in Japanese)
- [2] E. Shibata and T. Nakamura: “Situation and Problem of Slag/Matte Separation in Copper Smelting” *Journal of MMIJ*, 129 (2013), pp. 171–176. (in Japanese)
- [3] M. Benson, C. R. Bennett, J. E. Harry, M. K. Patel, and M. Cross: “The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems” *Resources, Conservation and Recycling*, 31 (2000), pp. 1–7.
- [4] G. Kolliopoulos, E. Balomenos, I. Giannopoulou, I. Yakoumis, and D Panias: “Behavior of Platinum Group Metals during Their Pyrometallurgical Recovery from Spent Automotive Catalysts” *Open Access Library Journal*, 1 (2014).
- [5] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M-A. Van Ende: “FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016” *Calphad*, 54 (2016), pp. 35–53.
- [6] W. Nishijima and K. Yamaguchi: “Effects of Slag Composition and Oxygen Potential on Distribution Ratios of Platinum Group Metals between Al_2O_3 -CaO-SiO₂-Cu₂O Slag System and Molten Copper at 1723 K” *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 78 (2014), pp. 267–273. (in Japanese)
- [7] T. Murata, Tokyo, Japan: Waseda University; 2020. Master's Thesis. (in Japanese)
- [8] The Japan Institute of Metals: *Thermodynamics of Microstructures*, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 2017) pp. 46–47. (in Japanese)
- [9] Editorial Board of Fundamentals of Powder Engineering: *Fundamentals of Powder Engineering*, (Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, 1992) pp. 303–315. (in Japanese)
- [10] J. Hidaka and H. Kamiya: *Foundation Powder Engineering*, (Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, 2014) pp. 76–90. (in Japanese)
- [11] W. Haynes (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics 93rd Edition*, (Taylor & Francis Group, Oxford, 2013).
- [12] V. Eisenhüttenleute (ed.): *Slag Atlas 2nd Edition*, (Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 1995).

第8章 結言

本研究は白金族金属のリサイクルにおける乾式プロセスを対象とし、白金族金属を高効率で回収するリサイクルプロセスの確立を目的とした。本章ではすべての章をまとめ、本研究の結言とする。

1章では、まず現状の白金族金属に関する供給、需要、価格変動といった社会的背景に関して述べた。天然資源からの白金族金属の供給は南アフリカとロシアの二国に偏在している。白金族金属のそれぞれの元素は同一の鉱床から採掘された鉱石から生産されることから、どれか1つの元素の需要が変化したときも生産調整が難しく、価格が需要の変化に敏感に反応し乱高下するといった課題がある。また、一次原料からの製錬・精錬には莫大なエネルギーを消費し、多量の廃棄物が発生するため、資源供給国の鉱山や製錬所の周囲の自然環境に大きな影響を及ぼしている。白金族金属の需要の大半は自動車用の排気ガス浄化触媒であり、白金族金属に代替する素材は現在見つかっていない。これらのことから、自動車触媒を中心とした白金族金属のリサイクルは、資源の安定供給および有効利用の観点から社会的ニーズが非常に高いといえる。現在、商業規模で行われる自動車触媒からの白金族金属のリサイクル方法は、乾式プロセスにより熔融金属に白金族金属を濃縮し、湿式プロセスによりこれを各元素に分離・精製するものが主流となっている。乾式プロセスでは、経済的かつ環境負荷の少ないこと、および白金族金属を高い回収率で迅速に濃縮することが求められている。しかしながら、研究の報告例が少なく、コレクターの違いによる各プロセスの性質や白金族金属の回収メカニズムが明らかになっていないといった課題がある。2章以降は主として実験的手法でこれらの課題を解決することを試みた。

2章では、自動車触媒のみならず様々な廃棄物から白金族金属を回収する際に生成される湿式製錬残渣を対象として、これを既存の白金族金属のリサイクルの乾式プロセスで処理すること考えた。このとき湿式製錬残渣の主成分である Cr_2O_3 および TiO_2 は、既存の乾式プロセスにおいてスラグに固体を析出させ、メタルとスラグの分離を阻害することが想定されるため、追加の乾式前処理工程を検討した。この工程では、 Cr_2O_3 および TiO_2 を、フラックスとして選定された SiO_2 および CaO と共に熔融し、均一融体のスラグ相を形成させて、メタル相と分離する。そのために、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系および $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_x$ 系の状態図を作成し、均一融体を形成する組成範囲を調べた。

$\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系に関しては、 $1773\text{--}1873\text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}\text{--}10^{-12}$ の実験条件において、酸素分圧が低い、塩基度が小さい、温度が高い条件ほど液相中の CrO_x 濃度は高くなることが分かった。さらに、熱力学データに基づき、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系スラグと溶銅が平衡する際の、溶銅中の Cr 濃度を算出した。酸素分圧が低い、温度が高い条件ほど溶銅中の Cr 濃度は高くなるが、状態図を作成した4つの温度・酸素分圧条件においては、溶銅中の Cr 濃度はいずれも 1 mass\% 以下であると算出された。スラグ中の Cr_2O_3 の溶解量が 20 mass\% 程度あることを考慮すれば、この値は十分に小さく、湿式製錬残渣中の Cr_2O_3 のスラグ除去というプロセス

の役割を十分に果たすと考えられる。

SiO₂-CaO-TiO_x系に関しては、1773 K、黒鉛および一酸化炭素飽和の条件下において、液相は SiO₂ (s), TiC (s), Ca₂SiO₄ (s), CaSiO₃ (s) の4種の固体と平衡することが分かった。また、塩基度が小さい組成ほど、TiC (s) と平衡する液相中の TiO_x 濃度は増加することが分かった。黒鉛の代わりに酸化物系の耐火物を用いることで、TiC (s) の生成を抑制し、実操業においてより多くの TiO₂ をスラグに溶解させることができると考えられる。

3-5章では、白金族金属のリサイクルの乾式プロセスにおける化学平衡および化学溶解によるスラグロスに着目し、3章では炭素飽和下における金属の二液分離を用いた回収能の比較する実験、4章では Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO 系スラグにおける Pd および Pt の溶解形態を調べる実験、および5章では Cu-Cu₂O 系および Pb-PbO 系に対する SiO₂ または CaO 添加による白金族金属の分配への影響を調べる実験の3つを実施した。

3章の炭素飽和下における金属の二液分離を用いた回収能の比較する実験においては、金属の二液相分離を用いて、分離した液相中の貴金属の分配を調べて、コレクターメタルの貴金属回収能を定量的に比較することを目的とした。1500 Kにおける Fe-C と比較した際の貴金属回収能は、質量を基準とすると、Rh は Fe-C, Ni-C, Cu, Pb, Ag の順に、Pd は Pb, Cu, Ni-C, Fe-C, Ag の順に、Pt は Fe-C と Cu が等しく、次いで Ni-C, Pb, Ag の順に、Au は Cu, Ag, Pb, Ni-C, Fe-C の順に回収能が高いことが分かった。またこれより、スラグとコレクターメタルが平衡し貴金属が両相に分配される時、いずれか1つのコレクターメタルに関してスラグへの損失量が分かっているとき、他のコレクターメタルを使用したときのスラグへの損失量を概算することを可能にした。また、本研究で定義した貴金属の回収能と Miedema's Model に基づく混合エンタルピー変化には、強い負の相関があることが分かった。これより、実験を行っていない金属の組み合わせに関しても、Miedema's Model に基づく混合エンタルピー変化から分配を推定できることが示唆された。

4章の Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO 系スラグにおける Pd および Pt の溶解形態を調べる実験においては、白金族金属リサイクルの高温乾式処理工程における、スラグ中のパラジウムおよび白金の溶解形態を特定することを目的とした。35 mass%Al₂O₃ - 30 mass%CaO - 35 mass%SiO₂ の粉末試料と、30 at%Pd-Ag または 30 at%Pt-Ag 合金を MgO るつぽに入れて、log p_{O₂} = -10 ~ 0 の範囲において 1723 K で保持し、平衡させた。平衡後のスラグ中の Pd および Pt 濃度は log p_{O₂} = -10 ~ -6 の範囲においては酸素分圧の依存性が確認できずおよそ一定値を示した。これは、Pd および Pt が金属として安定な元素であるため、酸化物の形態での溶解量が小さく、金属の形態で溶解している量が相対的に大きいためであると考えられる。また、先行研究において分配比と酸素分圧の関係性を示すグラフの傾きが一定とならない理由は、従来予測されていた、酸素分圧を変化させたとき、スラグとメタルの組成が変化し、各相の活量係数が一定に保たれていないことに加えて、本実験により、スラグへの金属の形態での溶解が要因であると示唆された。プロセスにおける白金族金属のスラグロスを熱力学的に評価するためには、酸化物の形態のみならず金属の形態での溶解を考慮する

必要がある。

5章の Cu-Cu₂O 系および Pb-PbO 系に対する SiO₂ または CaO 添加による白金族金属の分配への影響を調べる実験においては、白金族金属リサイクルの高温プロセスのコレクターメタルの酸化工程を想定し、1523 K において Cu-Cu₂O および Pb-PbO が平衡するときの Rh, Pd, Pt の各相への分配を調べた。さらに、スラグにフラックスとして SiO₂ または CaO をスラグの全量に対して最大 20 mass% 加えたときの Rh, Pd, Pt の各相への分配も調べ、プロセス内を滞留する白金族金属の量を低減することができるフラックスの添加量を明らかにすることを目的とした。実験結果より、スラグにフラックスとして SiO₂ または CaO を添加することでスラグへの白金族金属の溶解量は 1/10–1/100 程度に減少し、酸化工程でのフラックスの添加はプロセスを滞留する白金族金属の量を軽減することが示唆された。また、各白金族金属の酸化形態をすべて RhO_{1.5}, PdO, PtO₂ と仮定し、各種酸化物のスラグ中の活量係数を算出し、スラグ成分との相互作用が分かった。

6章では、本章では先行研究と 3–5 章で得られた結果を利用し、白金族金属のリサイクルプロセスにおける乾式処理工程の還元炉と酸化炉における様々な計算を行い、回収率に及ぼすコレクターやフラックスの影響を比較および評価した。

有望なコレクターを Cu および Pb に絞り込み、これらに関してまず、還元炉において、1773 K, $\log p_{O_2} = -9.77$ の条件下における白金族金属のメタル相への回収率を試算した。計算結果から、回収率はメタルの白金族金属の質量分率 α に対して 100% からおよそ一定の傾きで減少することが分かった。また、この傾きの絶対値は、原料中の白金族金属の質量分率 x が小さいほど大きくなることが分かった。原料中の白金族金属濃度を Rh が 100 mass ppm, Pd が 800 mass ppm, Pt が 700 mass ppm と設定し、メタル中の Rh 濃度が 0.5 mass% となるようにコレクターを投入すると、それぞれの回収率は Cu がコレクターのとき Rh が 97.7%, Pd が 96.7%, Pt が 97.1% であり、価格ベースで 97.1%, また Pb がコレクターのとき Rh が 96.0%, Pd が 96.9%, Pt が 72.2% であり、価格ベースで 92.3% と試算された。この値は原料中の白金族金属濃度および白金族金属の相場にも依存するが、Pb は Pt の回収率で Cu に大きく劣るため、このような差が生じ、Cu がコレクターに優位であると考えられる。

次に、酸化炉において Cu および Pb に関して、フラックスを SiO₂ または CaO としてコレクターメタルを酸化し、メタル中の白金族金属を濃縮する際のスラグへの分配割合を滞留率とし、これを試算した。計算結果から、酸化炉で生成されるスラグ中の CuO_{0.5}, PbO 濃度が高いほど、また酸化濃縮後のメタル中の白金族金属濃度が高いときほど、滞留率は高くなることが分かった。また、フラックスは、コレクターが Cu の場合は CaO が、Pb の場合は SiO₂ が、滞留率が低く、フラックスに適していることが分かった。これらのフラックスを用いて CuO_{0.5} または PbO 濃度がスラグ中で 80 mass% 程度となるまで添加すると、酸化濃縮後のメタル中の白金族金属濃度が 30 mass% 程度と高い場合においても、滞留率は 1% 以下に抑えることができることが試算された。

還元炉および酸化炉における各計算から、自動車触媒中の白金族金属の回収において Cu

はPbよりも優位であることが分かった。またPbをコレクターとする場合は、ここに毒性のあるPbガスの発生もデメリットに加わるため、Cuの優位性はより高くなると考えられる。

7章では、白金族金属リサイクルの乾式プロセスを代表して、銅をコレクターに用いるローズ法に焦点を当て、次の2点を調べることを目的とした。1つはコレクターの形態の違い、ここでは金属(Cu)と酸化物(Cu_2O)の違いが白金族金属の回収率・回収速度に及ぼす影響を調べること、もう1つは酸化物のコレクターを用いるプロセスにおける白金族金属の回収メカニズムを明らかにすることである。3-5章では平衡時の白金族金属の各相への溶解に着目したのに対して、7章ではスラグへの白金族金属の物理的な懸垂に着目した。1723 Kにおいて $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 系スラグにPdおよびPt粒子を懸垂させて、Cuまたは Cu_2O をコレクターに用いてこれらを回収する実験を行った。実験結果から、コレクターはCuよりも Cu_2O の方が、スラグ中の白金族金属濃度の減少量が大きく、回収に優位であることが分かった。また、スラグ中に懸垂した粒子はCuと合金化し、Cu-Pd-Pt合金を形成し、時間経過に伴い合金中のCu濃度が高くなること、このCu濃度の増加速度はコレクターとして Cu_2O を添加したときの方がCuを添加したときより大きいことが分かった。これらのことから、コレクターは酸化物である Cu_2O を添加した方が、一度スラグにCu成分がより多く溶解するため、還元された際に生成されるCu量が多く、より速く合金化し、懸垂粒子が粒成長すると考えられる。懸垂粒子の粒子径が大きいほど沈降速度は大きくなるため、コレクターは Cu_2O がCuより回収速度および回収率が優位である結果が得られたと考えられる。また、投入する白金族金属の総量が多い実験条件において、回収率・回収速度が優位であったことから、処理する白金族金属に対して、スラグは可能な限り少なくし、粒子間の衝突頻度を高くすることが望ましいと考えられる。

最後に、改めて本研究により得られた白金族金属を高効率で回収するリサイクルプロセスに関して述べる。白金族金属を含有する湿式製錬残渣は、自動車触媒中の酸化物が溶解されるスラグへの溶解量が小さい場合には、事前に追加の乾式前処理工程を必要とする。この工程では、スラグに湿式製錬残渣が溶解し均一融体となる必要がある。本研究で対象とした Cr_2O_3 および TiO_2 は適切な温度、酸素分圧、スラグ組成の条件下であれば、白金族金属との分離が可能である。次に主に自動車触媒を対象として、自動車触媒に含有する白金族金属をコレクターメタルに濃縮するプロセスを考える。このとき白金族金属はスラグへの化学的な溶解によるものと、物理的な懸垂によるものの、2つの損失要因があり、この損失をできる限り少なくする必要がある。化学的な溶解に関しては、これらをコレクターにCuを用いることが望ましく、Cuを用いる場合は酸化濃縮により、メタル中の白金族金属濃度を高めることが可能である。Cuをコレクターとする場合、還元炉および酸化炉におけるメタル相の白金族金属濃度は回収率および滞留率に影響を与えるため、原料中の白金族金属の品位および価格により、適した濃度を選択する必要がある。また、酸化炉へのCaOの添加は白金族金属のスラグへの分配を大きく低減させ、滞留率を小さくする効果がある。物理的な懸垂に関しては、 Cu_2O をコレクターとして投入し、これを還元しメタル相を得るこ

とで、高効率で白金族金属を回収することを可能にする。これは酸化物のコレクターが懸垂粒子の粒成長を促進するためである。また、スラグに対する白金族金属の総量が多いほど、スラグ内で粒子間の衝突頻度が高くなり、粒成長が促進されるため、高効率で懸垂した白金族金属の粒子を回収することができる。以上のことで、二次原料中の白金族金属をコレクターメタルに濃縮し、効率的なリサイクルを可能にする。

付録

1. X線回折法 (XRD) [1, 2]

本研究の2章において、試料中の固相の定性分析はX線回折法 (XRD) を用いて行った。XRD は、微細な結晶があらゆる方向にランダムに並んでいる試料を対象とする分析法である。このような試料に、ある波長のX線を照射すると、ブラッグの条件を満足する位置におかれている微結晶だけが回折に寄与して、回折線が生じる。結晶中にはいろいろな格子面を考えることが可能であるから、それぞれの格子間隔に対応して、多数の回折線が観測される。これらの回折パターンから算出した複数の格子面間隔 d の値 (d 値) は物質の結晶構造を反映しており、測定した試料の d 値と既存の物質のデータベースと比較することで、物質の同定が可能となる。

本研究で使用したX線回折装置はRIGAKU製のSmartLabである。X線源に封入管型Cu管球の $K\alpha$ 線を用い、出力は1.5 kWである。検出器は2次元半導体X線検出器のHI-PIX3000を用いた。室温において、光学系は集中法、スキャン速度は $10^\circ/\text{min}$ 、測定ステップは 0.01° で、 10° から 90° までを測定した。また、試料はあらかじめモルタルシリンダーおよびメノウ乳鉢を用いてよく粉砕し、ガラス試料ホルダー上に乗せて測定した。

2. 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDS) [1, 2]

本研究の2, 7章において、試料の組織観察および組織中の元素の定量分析は走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDS) を用いて行った。この分析方法は、試料表面に電子線を照射した際に生じる、二次電子、反射電子等を測定するものである。これらの電子、電磁波のエネルギーは物質特有なものであり、これを検出することにより試料の表面組成、電子状態が分かる。また、電子線が物質に当たると特性X線を出す。このX線のエネルギーを測定して行う分析はEDSと呼ばれ、電子顕微鏡で観測された組織中の定量分析を行うことが可能となる。

本研究で使用した走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光装置はJEOL製のJSM-6510Aである。加速電圧は15 kVであり、得られた特性X線をZAF法により補正し定量した。また、試料はStruers製のポリファストまたはクラロファスト樹脂に熱間埋込し、耐水研磨しで研磨し、研磨用 Al_2O_3 懸濁液で仕上げ研磨し、その後、試料をエタノールで満たしたビーカーに入れて、超音波洗浄機で約10分間洗浄し、乾燥させて、EDWARDS製の炭素蒸着装置で2回カーボンコーティングをしたものを用いた。

3. 電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) [1, 2]

本研究の2章のTiC相の定量分析および7章の懸垂粒子の元素マッピングは電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて行った。EPMAは前述のEDSに類似するが、波長分散分光法 (WDS) を用いて元素の分析を行う。WDSは、試料の表面から発する特性X

線を分光結晶で回折し、検出器へ導入するものであり、一般に EPMA は EDS に比べて検出下限が低く、分解能が高い。

本研究で使用した走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光装置は JEOL 製の JXA-8230 である。加速電圧は 15 kV であり、得られた特性 X 線を ZAF 法により補正し定量した。標準試料には JEOL 製の TiO_2 , CaSiO_3 , C (Graphite), Pd, Pt を用いた。また、試料は 2 章では前述の SEM-EDS に用いたものを再度研磨用 Al_2O_3 懸濁液で仕上げ研磨してカーボンコーティングを除去し、Pt を約 1 nm スパッタしたものを、5 章では SEM-EDS で用いたものをそのまま用いた。

4. 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) [3-5]

本研究の 3, 5 章における元素の定量分析は誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) を用いて行った。この分析手法は、装置に試料溶液を霧状にして導入して、アルゴンの高温プラズマ励起源によって励起された元素が、基底状態に戻る際に各元素特有の波長の光を放出することから、この光を分光して、その強度から各元素の定量を行うものである。

実験で得られた試料は、スラグの場合はモルタルシリンダーおよびメノウ乳鉢を用いて、よく粉碎し、メタルの場合は細かく切断した。これを 100 mL コニカルビーカーに入れて、王水を加え、150°C に保たれたホットプレート上で約 24 h 保持し、溶解した。次に孔径が 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を回収し、測定対象の元素濃度が溶液中で 1-30 mg/L となるように希釈した。ただし、試料に Pb または Ag が含まれる場合、塩化物沈殿が生成を防ぐために、王水ではなく HNO_3 を用いて同様の方法で溶解し、残渣をメンブレンフィルターと共に王水を用いて溶解し、ろ過し、ろ液を希釈した。また、 SiO_2 等のスラグ中の酸に難溶な成分を溶解する場合は、アルカリ熔融法を用いる。Pt るつばに粉碎したスラグ試料を約 0.05 g と、溶解剤として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を 1 g 加えて混合した。ブンゼンバーナー上を用いて強熱し、スラグと溶解剤が完全に溶けるまで熔融し、冷却する。試料を Pt るつばと共に、5 vol%硝酸が約 100 mL 入ったビーカーに入れて、ラップで蓋をし、超音波洗浄機を用いて約 3 h かけて溶解する。この溶液を測定対象の元素濃度が溶液中で 1-30 mg/L となるように希釈した。

本研究で使用した誘導結合プラズマ発光分光分析装置は Agilent Technologies 製の 5100 型である。検量線法で試料を中の各元素濃度を定量した。検量線用の標準試料は関東化学または富士フイルム和光純薬製の標準液を希釈して作製し、測定対象の元素濃度が 0, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30 mg/L となるように調整した。また検量線用の標準試料と測定試料は酸の濃度が等しくなるように調整した。また測定に用いた波長はそれぞれ共存元素との化学的な干渉が無いものを選んだ。

5. 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) [3-5]

本研究の 3, 5 章における元素の定量分析において、前述の ICP-OES で定量下限を下回っ

た希薄な元素の定量分析は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いて行った。ICP-MS を使用した試料は 3.2 の Ag 相中の Rh および Pt の定量分析と、3.3, 3.4, 5 章のslag中の Ag および各白金族金属の定量分析である。この分析方法は、装置に試料溶液を霧状にして導入して、アルゴンの高温プラズマ励起源によってイオン化された元素が、平行に設置され高周波電圧を印加した棒状電極の内部空間を通過することで質量分離し、その強度から各元素の定量を行うものである。

前述の ICP-OES で用いた溶液を、共存する金属イオンの濃度の和が 200 mg/L となるように測り取り、電子工業用の HNO₃ を 1 mL および 1 mg/L の In 標準液を内標として 1 mL 加えて、超純水で希釈し、これを ICP-MS での測定試料とした。

本研究で使用した誘導結合プラズマ質量分析装置は Agilent Technologies 製の 7700x 型である。検量線法で試料を中の各元素濃度を定量した。検量線用の標準試料は関東化学の標準液を希釈して作製し、測定対象の元素濃度が 0, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30 μg/L となるように調整した。また検量線用の標準試料と測定試料は HNO₃ と内標用の In 濃度が等しくなるように調整した。測定にはコリジョンガスに He を用い、Rh が 103, Pd は 105, Ag は 107, Pt は 195 の質量数のカウントをもとに、内標の In のカウント数で補正し、定量した。

References

- [1] The Japanese Biochemical Society: *Introduction to Instrumental Analysis*, (Tokyo Kagaku Dozin, Tokyo, 1993). (in Japanese)
- [2] H. Ohtani, T. Umemura, S. Kaneko, A. Itoh, S. Morita, H. Masu, K. Asakura, A. Hokura, F. Esaka, T. Isshiki, Y. Ishida, S. Kitagawa, N. Kaji, Y. Baba, H. Sato, K. Takada, N. Teshima, and Y. Nishimoto: *Instrumental Analysis*, (Kodansha, Tokyo, 2017). (in Japanese)
- [3] H. Haraguchi: *Fundamentals and Applications of ICP Emission Spectrometry*, (Kodansha, Tokyo, 2008). (in Japanese)
- [4] The Japan Society for Analytical Chemistry: *ICP Emission Spectrometry*, (Kyouritsu Shuppan, Tokyo, 2013). (in Japanese)
- [5] M. Uemoto: *Fundamentals and Practice of ICP Emission Spectrometry and ICP Mass Spectrometry*, (Ohnsha, Tokyo, 2008). (in Japanese)

研究業績

(2023年1月現在)

種類別	著者, 題名, 発表・発行掲載誌名, 巻, 発表・発行年月日, 頁
○論文	<p><u>Takashi Murata</u>, Yuki Takahashi, Katsunori Yamaguchi “Investigating the phase diagram of SiO₂-CaO-CrO_x system to evaluate distribution of platinum between slag and molten copper” <i>Materials Transactions</i>, November 2022 (accept), DOI https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2022144.</p>
○論文	<p><u>Takashi Murata</u>, Katsunori Yamaguchi “Determination of the Carbon-Saturated SiO₂-CaO-TiO_x Phase Diagram at 1773 K” <i>Journal of Phase Equilibria and Diffusion</i>, vol. 43, October 2022, pp. 547–553.</p>
○論文	<p>村田敬, 山口勉功 “炭素飽和下における Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系の二液相分離における貴金属の分配” <i>環境資源工学</i>, vol. 69, 2022年6月, pp. 11–17.</p>
○論文	<p><u>Takashi Murata</u>, Katsunori Yamaguchi “Recovery of Palladium and Platinum Particles Suspended in the Al₂O₃-CaO-SiO₂ Slag Using Copper-Based Extractants at 1723 K” <i>Materials Transactions</i>, vol. 62, October 2021, pp. 1495–1501.</p>
論文	<p>関豪介, <u>村田敬</u>, 山口勉功 “1573K における FeO_x-SiO₂ 系スラグの銀の溶解度と酸化銀の活量係数に及ぼす銅の影響” <i>環境資源工学</i>, vol. 68, 2021年8月, pp. 70–76.</p>
○論文	<p>村田敬, 山口勉功 “1723 K における Al₂O₃-CaO-SiO₂ 系スラグに懸垂した白金とパラジウムの回収能に及ぼす銅系抽出剤の形態の影響” <i>日本金属学会誌</i>, vol. 84, 2020年4月, pp. 115–120.</p>

種類別	著者, 題名, 発表・発行掲載誌名, 巻, 発表・発行年月日, 頁
国際会議 (ポスター)	<u>Takashi Murata, Katsunori Yamaguchi</u> “Distribution of platinum group metals between liquid Cu and Cu ₂ O phases in the pyrometallurgical recycling process” The 16 th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, October 2022.
国際会議 (口頭)	<u>Takashi Murata, Katsunori Yamaguchi</u> “Recovery of Palladium and Platinum Particles Suspended in the Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ Slag Using Copper-based Extractants at 1723 K” Copper2022, November 2022.
学会発表 (ポスター)	<u>村田敬, 山口勉功</u> “1723 K における Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -MgO 系スラグと Pd-Ag および Pt-Ag 合金間の平衡とスラグ中の Pd および Pt の溶解形態” 資源・素材学会, 2022 年 9 月.
学会発表 (口頭)	<u>村田敬, 山口勉功</u> “貴金属の乾式リサイクルにおけるコレクターメタルのはたらき” 環境資源工学会, 2022 年 6 月.
学会発表 (口頭)	<u>村田敬, 山口勉功</u> “炭素飽和の Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系の二液相分離における Rh, Pd, Pt, Au の分配挙動” 資源・素材学会, 2022 年 3 月.
学会発表 (口頭)	<u>村田敬, 山口勉功</u> “1773 K の炭素飽和下における TiC _x O _y を含む SiO ₂ -CaO-TiO _x 系状態図” 資源・素材学会, 2021 年 9 月.
学会発表 (ポスター)	<u>村田敬, 山口勉功</u> “1773 K における炭素飽和下の SiO ₂ -CaO-TiO _x 系状態図” 日本鉄鋼協会, 2021 年 3 月.

種類別	著者, 題名, 発表・発行掲載誌名, 巻, 発表・発行年月日, 頁
学会発表 (ポスター)	<p>村田敬, 山口勉功</p> <p>“1723 K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 系スラグ中の Pd と Pt 金属粒子の粒成長”</p> <p>日本金属学会, 2021 年 3 月.</p>
学会発表 (口頭)	<p>村田敬, 山口勉功</p> <p>“1773 K および 1873 K における $\text{SiO}_2\text{-CaO-CrO}_x$ 系状態図”</p> <p>資源・素材学会, 2021 年 3 月.</p>
学会発表 (口頭)	<p>村田敬, 山口勉功</p> <p>“白金の乾式リサイクルプロセスに関する平衡論と速度論の研究”</p> <p>資源・素材学会, 2019 年 9 月.</p>
学会発表 (ポスター)	<p>村田敬, 山口勉功</p> <p>“スラグに懸垂した白金微粒子の回収能に及ぼす抽出剤の形態の影響”</p> <p>日本金属学会, 2019 年 9 月.</p>
学会発表 (ポスター)	<p>村田敬, 山口勉功</p> <p>“1723 K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグに溶解した白金の回収に及ぼす添加銅の形態・形状の影響”</p> <p>資源・素材学会, 2019 年 3 月.</p>
学会発表 (ポスター)	<p>村田敬, 山口勉功</p> <p>“1723 K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグへの白金の溶解度と白金回収に及ぼす添加銅の形態の影響”</p> <p>資源・素材学会, 2018 年 9 月.</p>

謝辞

本研究は、早稲田大学大学院創造理工学研究科地球・環境資源理工学専攻山口勉功研究室にて行われたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々にご支援、ご協力いただきました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、熱心なご指導と適切なお助言をいただきました、また、多くの勉強や発表の場を設けていただきました指導教員の早稲田大学理工学術院教授山口勉功先生に心より感謝申し上げます。

早稲田大学理工学術院教授大和田秀二先生、早稲田大学理工学術院、東京大学大学院工学系研究科教授所千晴先生にはご多忙の中、本研究の副査をお引き受けいただきました。心より感謝申し上げます。

早稲田大学職員の環境保全センターの皆様、各務記念材料技術研究所の皆様、物性計測センターの皆様には分析方法の助言や分析機器のご指導をいただきました。ICP 分析では久保田明紀子氏（現所研究室研究助手）、高橋陵太氏、EPMA 分析では河原林薫氏、XRD 分析では三野峻氏には特にご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

岩手大岩手大学理工学部教授平塚貞人先生には炭素分析でご協力いただきました。心より感謝申し上げます。

DOWA メタルマイン株式会社、株式会社日本ピージーエム、田中貴金属工業株式会社、独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構の皆様には白金族金属リサイクルの実操業における貴重な知見や研究、実験手法のご助言、アイデアをいただきました。心より感謝申し上げます。

最後に、山口研究室でともに過ごした先輩方々、同輩、後輩達には数々のご協力、ご支援をいただきました。そして、私の9年間の学生生活に惜しめない援助をいただいた家族に心より感謝申し上げます。