

論文の内容の要旨

論文題目 コバルト・リッチ・クラストからの白金の
 選択的回収に関する研究

氏 名 王 立 邦

白金は各分野でその際立った耐熱性・耐蝕性、あらゆる反応に対する活性などの特徴を最大限生かすように利用されており、容易に他の物質に代替することは難しいと思われる。しかし、白金の供給は 9 割以上が南アフリカおよびロシアに集中しているため、偏在性による価格の急変動・高騰などが避けられない。その対策として、白金使用量の低減、代替材料の開発、白金リサイクルの促進などが挙げられるが、積極的に新しく安定に供給できる白金供給源の探査および開発を推進することが必要である。本研究では、深海底鉍物資源であるコバルト・リッチ・クラストを対象として、その中に存在する微量な白金の選択的回収を試みる。具体的には、雷インパルスを用いたコバルト・リッチ・クラストの電気破碎、塩酸および過酸化水素の添加によるコバルト・リッチ・クラストからの白金の浸出、その白金浸出液に対する海藻または活性炭を利用した白金の吸着など、コバルト・リッチ・クラストからの白金の選択的回収に関わる方法を提案し、各方法の適用性や最適条件などについて検討した。

コバルト・リッチ・クラストの破碎および白金の単体分離を遂行するために、従来の機械的破碎方法と異なる新しい破碎方法として雷インパルスによる電気破碎を応用した。また白金の単体分離効果の評価について機械的破碎方法との比較を行い、ついで新しい採鉍方法として深海底でのコバルト・リッチ・クラストの電気破碎を適用する可能性に関する基礎実験を実施した。コバルト・リッチ・クラストの厚さが増加すると電気破碎を生ずるのに必要な印加電圧が増加し、破碎に必要な電圧を増大させると破砕片がより細かくなった。水溶液の導電率と印加電圧は比例関係にあり、溶液の導電率が増えれば、破碎により高い印加電圧が必要で消費エネルギーも増大した。樹脂を被覆した電極を使用すると、電流が導電性のある溶液を經由して接地電極へ流れることを防ぎ、破碎に必要な電圧を低減することができた。本方法で、従来溶液の導電性が低い環境を要求される電気破碎が、海水中の海底に存在するクラストで実施できると考えられる。電気破砕片および機械破砕片を分級後の白金品位は、4mm 以下の細破砕片では電気破碎と機械破碎の差異はほとんどないが、4-5.7mm の粗破砕片では電気破碎の方が若干高い白

金品位が得られた。

つぎに、塩酸および過酸化水素の添加によるコバルト・リッチ・クラストからの微量な白金の化学浸出を行い、浸出剤濃度、温度、時間、パルプ濃度など各浸出条件について検討した。塩酸のみで浸出する場合、塩酸濃度 2mol/L 以上、浸出温度 50℃ 以上、浸出時間 30min 以上、固液濃度 50g/L 以下では、コバルト・リッチ・クラスト中の白金を 95% 以上浸出することができた。一方、塩酸および過酸化水素の添加で浸出する場合、塩酸濃度 0.5mol/L 以上、過酸化水素添加 1vol.%, 浸出温度 30℃ で、浸出時間 15min 以上、固液濃度 10g/L 以下では、コバルト・リッチ・クラスト中の白金を 95% 以上浸出することができた。また、異なる産地、組成の試料に対して白金はほぼ同様な浸出結果を示し、試料の差異による白金の浸出率の差異は認められなかった。上記から、コバルト・リッチ・クラスト中の白金は低濃度塩酸水溶液もしくは少量の過酸化水素の添加により、通常の金属白金よりも容易に浸出できることから、おそらくコバルト・リッチ・クラスト中の白金は少なくとも一部が金属白金と異なる浸出されやすい形態で存在する可能性があると考えられる。

つぎに、塩酸および過酸化水素の添加による白金浸出後のコバルト・リッチ・クラスト白金浸出液から、希薄な白金を選択的に回収する方法として、海藻または活性炭による白金の選択的吸着の可能性を検討した。人工的に白金イオンおよび重金属イオンを含む水溶液中で海藻および活性炭の白金に対する選択的吸着の可能性を検討した後、実際のコバルト・リッチ・クラストの白金浸出液に対して実験を行った。海藻は pH2 で最も高い白金イオンの吸着能力を示し、活性炭は pH0~pH6 と広範囲の pH にわたり優れた白金イオンの吸着能力を示した。いずれの吸着材とも、15min 間で 90% 以上の白金を回収することができ、3時間後ほぼ全部の白金を回収することができた。異なる塩酸濃度の水溶液中において、海藻の白金イオンの吸着能力は海藻の溶解とともに pH2 以下では大幅に低下した。一方、活性炭は 3mol/L 以下の塩酸中でも pH0~pH6 の場合と同様な白金イオンの吸着能力を持ち、3mol/L 以上の塩酸中では白金イオンの吸着能力は減少するが、なお各海藻の吸着量よりも大であった。選択的吸着について、pH2 において海藻では、白金イオン以外に鉄(III)イオンに対しても優れた吸着能力を示し、それ以外の金属イオンをあまり吸着しなかった。3mol/L 塩酸中の活性炭吸着では、白金イオンのみに対する優れた吸着能力を示し、白金イオン以外の金属イオンをほとんど吸着しなかった。実際に 0.5mol/L 塩酸および 1vol.% 過酸化水素水(過酸化水素 30wt.% 含有)添加の水溶液でコバルト・リッチ・クラスト試料をほぼ全量浸出して得られた浸出液からの吸着実験では、白金イオンは *Enteromorpha linza* (あおのり) に 46.9%、活性炭に 100% 吸着された。同時に吸着された白金イオン以外の各金属イオンは浸出前のコバルト・リッチ・クラスト鉱石中の含有量よりも大幅に低くなった。海藻または活性炭を利用したコバルト・リッチ・クラスト浸出液からの白金イオンの選択的吸着回収が可能であった。

最後に、コバルトなど比較的経済価値の高い金属を回収すると、同時に白金を回収する場合、以上の検討した白金の浸出、吸着方法を、現存するコバルト・リッチ・クラスト中の他金属の回収方法へ組み込む方法について考察した。現時点ではコバルト・リッチ・クラストはまだ経済的価値の低い深海底鉱物資源であり、その最大要因は深海底という壁であり、採鉱には高度な技術および高いコストが必要である。従来の機械式採鉱方式の発展を期待するほか、実証した深海底での電気破碎方法も将来のコバルト・リッチ・クラスト採鉱方式のひとつの選択肢と考えられ、新しいコバルト・リッチ・クラスト採掘システムについて提案した。

本研究では、コバルト・リッチ・クラスト中の微量な白金の選択的回収方法を検討し、明らかとした。将来、コバルト・リッチ・クラストの商業的開発が可能となるときに、各種有価金属の回収方法の一環として、本研究で示した方法は白金の選択的回収に役立つものと考えられる。