

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

村田 敬*・山口 勉功

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

Takashi MURATA* and Katsunori YAMAGUCHI

Waseda University, School of Creative Science and Engineering, Department of Resources and Environmental
Engineering

Abstract

Typical high-temperature recycling processes for precious metals use molten metal as a collector to concentrate the precious metals. The purpose of this study is to compare the performance of the collector metals and to investigate the feasibility of selective recovery of precious metals. Using the two liquid phases separation of the ternary alloy system, Rh, Pd, Pt, and Au were added to the Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, or Fe-Ag-C systems at 1500 K and to the Ni-Ag-C system at 1700 K under carbon saturation, and the distribution ratios of precious metals between the two liquid phases of each system were determined. In all conditions, the molten metal was separated into two liquids. Rh was mainly concentrated in the Fe-C or Ni-C phases, Au in the Cu, Pb, or Ag phases, and Pd and Pt in the intermediate distribution.

Key words: Recycling, Separation, Activity coefficient, Platinum group metals, Precious metals

1. 緒 言

白金族金属を含む貴金属は優れた耐食性や特異な触媒特性を有し、その需要は今後も拡大することが予測されている¹。貴金属は資源の偏在性や希少性の観点から、レアメタルの中でも特にリサイクルの需要が高い²。貴金属は高価であり、価格の変動リスクが大きいため、貴金属のリサイクルはできる限り短いリードタイムで高効率な回収が求められており、専用の設備とプロセスが用いられることが多い^{3,4}。貴金属のリサイクルプロセスの多くは乾式法と湿式法の組み合わせであり、乾式処理においては、貴金属が高温のコレクターメタルと呼ばれる金属融体に濃縮される。コレクターメタルには Cu や Fe, Pb, Ag などを用いられている⁵⁻¹⁰。しかしながら、貴金属とコレクターメタルの融体の活量係数との熱力学データは乏しく、特に Rh の活量係数はいずれも報告例がなく、熱力学データに基づいたコレクターメタル間で

の貴金属の回収能力の比較は困難となっている。また、スラグ系、スラグ組成、および酸素分圧を固定した条件で、コレクターメタルの種類を変化させたスラグと金属間の分配挙動からコレクターメタル間での貴金属の回収能力の比較も考えられるが、一般にスラグ中の貴金属の濃度は低く、分析が困難なことも多い。さらに貴金属のスラグへの分配挙動に対するコレクターメタルの酸化物の溶解による影響も考えられるため、スラグ-金属の分配を用いてコレクターメタルの回収能を比較することが困難となる。一方で、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, 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¹¹⁻²⁰。Yamaguchi and Takeda は炭素飽和下、1453 K における 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 の分配を報告した^{11,12}。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²¹。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ていない。

キーワード: リサイクル, 分離, 活量係数, 白金族金属, 貴金属

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科
2022 年 4 月 5 日受理

*e-mail: tm2614971@akane.waseda.jp

Table 1 Experimental conditions

System	Substance (g)									T (K)	Time (h)
	Fe-C	Ni-C	Cu	Pb	Ag	Rh	Pd	Pt	Au		
Fe-Cu-C	10	—	10	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	1500	4, 20
Fe-Pb-C	10	—	—	10	—	0.2	0.2	0.2	0.2	1500	4
Fe-Ag-C	10	—	—	—	10	0.2	0.2	0.2	0.2	1500	4
Ni-Ag-C	—	10	—	—	10	0.2	0.2	0.2	0.2	1700	4

本研究は炭素飽和下において Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C が二液相に分離することを利用し、各二液相間の相互溶解度は小さく、コレクターメタルの貴金属回収能力に与える影響は小さいとみなし、Fe-C, Ni-C, Cu, Pb, Ag 相間の貴金属の分配挙動を測定することにより、溶融 Fe-C, Ni-C, Cu, Pb, Ag 相のコレクターメタルとしての回収能を比較することを目的とした。また、新たな貴金属回収プロセスとして Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系の二液相分離を用いて貴金属を選択的に回収することが可能か検討した。

2. 実験および分析

28.8 g の電解鉄粉（純度 98.0 mass%）と 1.2 g の粉末状の黒鉛を混合し、これを高さ 60 mm、内径 20 mm の黒鉛るつぼに挿入し、SiC 製の発熱体を用いた電気炉で 1500 ± 5 K, Ar 雰囲気下で 4 時間保持した。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（純度 98.0 mass%）と 0.6 g の粉末状の黒鉛を用いて 1700 ± 5 K で 4 時間保持し、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（純度 99.5 mass%）、Pb、または Ag を 10 g, Rh, Pd, Pt, Au を各 0.2 g を高さ 60 mm、内径 13 mm の黒鉛るつぼに挿入し、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 1500 ± 5 K または 1700 ± 5 K, Ar 雰囲気下で 4 時間保持し、試料をるつぼごと水冷した。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。また 4 時間で平衡に達するかを確認するため、Fe-Cu-C 系は 1500 K で 20 時間保持する実験を行った。実験条件を Table 1 に示す。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、各相を硝酸および王水で溶解し、ICP-OES（Agilent Technologies, 5100 型）を用いた化学分析により C 以外の成分を定量した。ただし Ag を主成分とする相の Pt および Rh 濃度は ICP-OES の検出限界以下であったため、ICP-MS（Agilent Technologies, 7700x 型）を用いて Pt および Rh を定量した。また各相の C 濃度は CS 分析装置（HORIBA）を用いた燃焼法で定量した。

3. 結果と考察

3.1 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. 1 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（以降 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ていることが分かった。また Pb を溶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。各相の成分の定量分析の結果を Table 2 に示す。ここで Table 2 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質量（モル数）の総和を示す。また Fe-Cu-C 系の実験では 20 時間保持を行ったが、4 時間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 2 に示し、本実験は 4 時間で十分に平衡に達するとみなした。なお、本研究では 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. 2 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²⁰。貴金

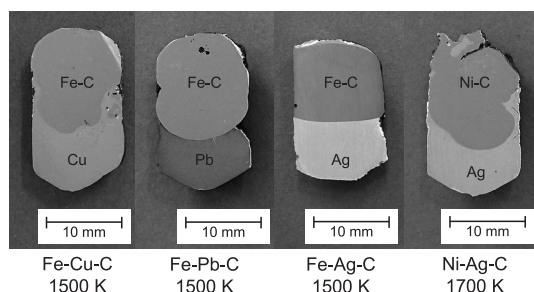


Fig. 1 View of two liquid phases separation.

Table 2 Experimental results for phase separation

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

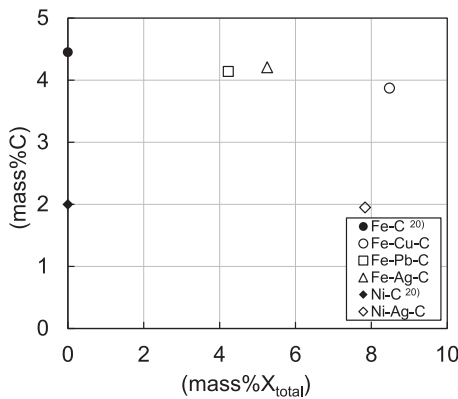


Fig. 2 Relationship between C concentration and total concentration of elements except C, Fe, and Ni. $(\text{mass}\%X_{\text{total}}) = (\text{mass}\%X, X: \text{Cu, Pb, or Ag}) + (\text{mass}\%Rh) + (\text{mass}\%Pd) + (\text{mass}\%Pt) + (\text{mass}\%Au)$

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 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¹¹。これは温度の上昇に伴い二液相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、二液相分離範囲が広い。また温度の違いはあるが Ni-Ag-C 系は Fe-Ag-C 系に比べて、僅かに二液相分離が狭いことが分かった。

3.2 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 Fig. 4-7 にそれぞれ示す。Fig. 4 の図中に示したとおり (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。

$$L_{Mp} \equiv \frac{(\text{mass}\% \text{ Mp})}{[\text{mass}\% \text{ Mp}]} \quad (\text{Mp: Rh, Pd, Pt, or Au}) \quad (1)$$

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 に示す。表中には Yamaguchi and Takeda による Fe-Cu-C 系と Fe-Pb-C 系の報告値も示した^{11,12}。

本研究では Table 4 の X-Mp 二元系 (X: Fe, Cu, Pb, Ni, Ag) における溶融 Fe または 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 相が平衡し、貴金属 Mp が

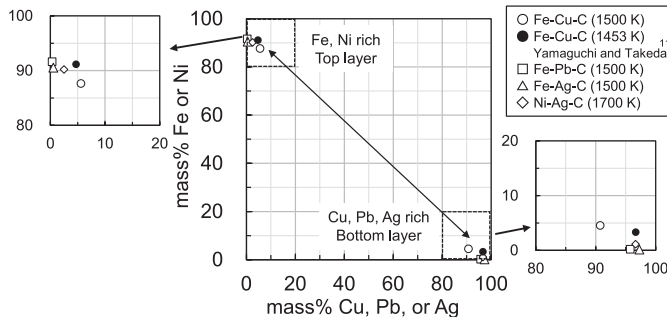


Fig. 3 Concentrations of collector metal components in each phase.

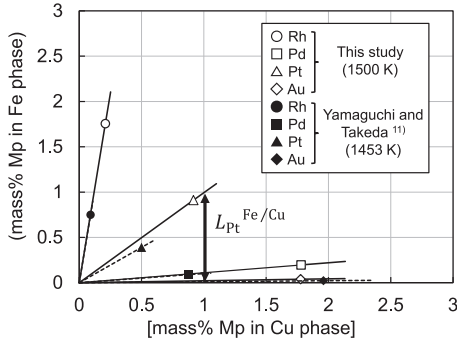


Fig. 4 Relationship of precious metals concentration between Fe-C and Cu phases in the Fe-Cu-C system at 1500 K.

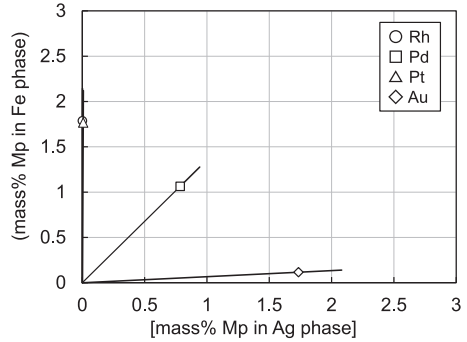


Fig. 6 Relationship of precious metals concentration between Fe-C and Ag phases in the Fe-Ag-C system at 1500 K.

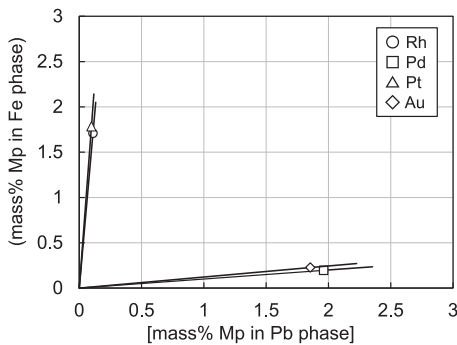


Fig. 5 Relationship of precious metals concentration between Fe-C and Pb phases in the Fe-Pb-C system at 1500 K.

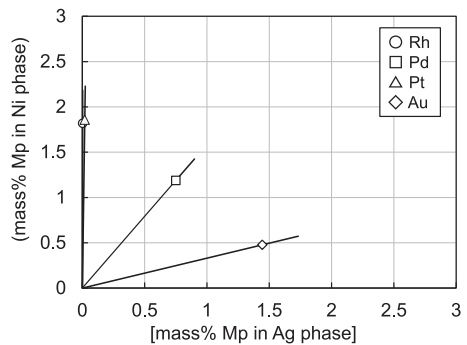


Fig. 7 Relationship of precious metals concentration between Ni-C and Ag phases in the Ni-Ag-C system at 1700 K.

Table 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}		$L_{Mp}^{cal.}$ (1500 K)	L_{Mp}		$L_{Mp}^{cal.}$ (1500 K)	L_{Mp} (1500 K)	$L_{Mp}^{cal.}$ (1500 K)	L_{Mp} (1700 K)	$L_{Mp}^{cal.}$ (1700 K)
	This study (1500 K)	Yamaguchi and Takeda (1453 K)		This study (1500 K)	Yamaguchi and Takeda (1453 K)					
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

各相に分配している場合、式 (2) が成立する。

$$(a_{Mp}) = [a_{Mp}] \quad (2)$$

ここで、 (a_{Mp}) と $[a_{Mp}]$ はそれぞれ Fe 相と溶 Cu 相の Raoult 基準の Mp の活量を表す。活量 a は活量係数 γ とモル分率 N により式 (3) で表すことができる。

$$a = \gamma \cdot N \quad (3)$$

よって、式 (2) は式 (4) で表される。

$$(\gamma_{Mp})(N_{Mp}) = [\gamma_{Mp}][N_{Mp}] \quad (4)$$

ここで、 (γ_{Mp}) と $[\gamma_{Mp}]$ は Fe 相と Cu 相の Mp の活量係数を、 (N_{Mp}) と $[N_{Mp}]$ は Fe 相と Cu 相の Mp のモル分率を示す。式 (4) を変形することにより式 (5) が得られ、 $(N_{Mp}) / [N_{Mp}]$ は $(\gamma_{Mp}) / [\gamma_{Mp}]$ で表すことができる。

Table 4 Activity coefficients at infinite dilution in binary systems

Phase	T (K)	γ_{Rh}^0	γ_{Pd}^0	γ_{Pt}^0	γ_{Au}^0
Fe	1500	0.00627 ²⁷⁾	0.0387 ²³⁾	0.00466 ²²⁾	3.58 ²⁷⁾
Cu	1500	4.23 ²⁷⁾	0.0274 ²⁷⁾	0.0604 ²⁷⁾	0.0780 ²⁴⁾
Pb	1500	0.1056 ²⁷⁾	0.0209 ²⁷⁾	0.0692 ²²⁾	0.396 ²²⁾
Ni	1700	No date	0.339 ²⁵⁾	0.0673 ²⁶⁾	0.909 ²⁷⁾
Ag	1500	40.0 ²⁷⁾	0.142 ²⁷⁾	2.15 ²⁷⁾	0.393 ²²⁾
	1700	25.9 ²⁷⁾	0.171 ²⁷⁾	1.97 ²⁷⁾	0.438 ²²⁾

$$\frac{(N_{Mp})}{[N_{Mp}]} = \frac{[\gamma_{Mp}]}{(\gamma_{Mp})} \quad (5)$$

今, N_{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% は Fe および Cu の原子量 m_{Fe} , m_{Cu} を用いると式 (6) と (7) で表される。

$$\begin{aligned} (\text{mass\% Mp}) &= \frac{m_{Mp} \cdot (N_{Mp})}{m_{Mp} \cdot (N_{Mp}) + m_{Fe} \cdot \{1 - (N_{Mp})\}} \cdot 100 \\ &\doteq \frac{m_{Mp} \cdot (N_{Mp})}{m_{Fe}} \cdot 100 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [\text{mass\% Mp}] &= \frac{m_{Mp} \cdot [N_{Mp}]}{m_{Mp} \cdot [N_{Mp}] + m_{Cu} \cdot \{1 - [N_{Mp}]\}} \cdot 100 \\ &\doteq \frac{m_{Mp} \cdot [N_{Mp}]}{m_{Cu}} \cdot 100 \end{aligned} \quad (7)$$

よって, 式 (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 (5), (6), (7) より式 (8) で求めることができる。

$$L_{Mp}^{\text{cal}} = \frac{(\text{mass\% Mp})}{[\text{mass\% Mp}]} \doteq \frac{m_{Cu}}{m_{Fe}} \cdot \frac{(N_{Mp})}{[N_{Mp}]} = \frac{m_{Cu}}{m_{Fe}} \cdot \frac{[\gamma_{Mp}^0]}{(\gamma_{Mp}^0)} \quad (8)$$

ここで γ_{Mp}^0 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²²⁻²⁶⁾ の値を用いた。文献値の温度が本計算の温度と異なる場合は, 式 (9) の正則溶液を適用し, 近似した。

$$T \ln \gamma_{Mp}^0 = \text{const.} \quad (9)$$

ここで T は絶対温度を表す。また, 二元系の融体における γ_{Mp}^0 の文献値が存在していない場合は熱力学計算ソフト FactSage 8.1 の SGnoble のデータベースより γ_{Mp}^0 を推算して使用した²⁷⁾。式 (8) を用いて算出された L_{Mp}^{cal} を Table 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^{11,12)}。また, 実験値の L_{Mp} と文献および熱力学データの γ_{Mp}^0 より算出された L_{Mp}^{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_{Mp}^{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。溶融合金の活量測定が行われていない Rh 系合金に関して L_{Mp} と L_{Mp}^{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 γ_{Mp}^0 から変化している可能性がある。

3.3 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, 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} を無限希薄の活量係数の比として式 (10) により定義した。

$$A_X^{\text{Mp}} \doteq \frac{\gamma_{Mp \text{ in Fe-C}}^0}{\gamma_{Mp \text{ in X}}^0} \quad (\text{X: Fe-C, Ni-C, Cu, Ag, Pb}) \quad (10)$$

本実験において Cu, Pb, Ag 相中の C 濃度は僅少であり, Fe-C 相中の C 濃度はおよそ等しいため, C を除く他の成分の相互作用を無視できると考え, Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C 系の実験における溶 Fe-C 相の Mp の無限希薄の活量係数 $\gamma_{Mp \text{ in Fe-C}}^0$ は等しく, Fe-Ag-C と Ni-Ag-C 系の実験における溶 Ag 相中の Mp の無限希薄の活量係数 $\gamma_{Mp \text{ in Ag}}^0$ には式 (9) の正則溶液近似の関係式が成立すると仮定する。温度一定における A_X^{Mp} を比較する目的で, 1700 K で実験を行った Ni-Ag-C 系は 1500 K の過冷却融体として, 式 (11) の正則溶液近似を用いて 1500 K の活量係数を算出して補正を行う。

$$T \ln \gamma_{Mp}^0 = T' \ln \gamma_{Mp}^{\prime 0} \quad (11)$$

式 (11) の γ_{Mp}^0 は温度 T における無限希薄の活量係数を, $\gamma_{Mp}^{\prime 0}$ は温度 T' における無限希薄の活量係数を表す。式 (8) に基づく式 (12) が得られる。任意の温度 T' にお

る二液相間の無限希薄の活量係数の比 ($\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}$)/ $[\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}]$ は式 (11), (12) より式 (13) で表され, 実験温度 T における L_{Mp} と各相の n_{T} で求めることができる。

$$\frac{[N_{\text{Mp}}]}{(N_{\text{Mp}})} = \frac{(n_{\text{T}})}{[n_{\text{T}}]} \cdot \frac{1}{L_{\text{Mp}}} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{(\gamma_{\text{Mp}}^{\circ})}{[\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}]} &= \frac{T}{T'} \ln \frac{(\gamma_{\text{Mp}}^{\circ})}{[\gamma_{\text{Mp}}^{\circ}]} = \frac{T}{T'} \ln \frac{[N_{\text{Mp}}]}{(N_{\text{Mp}})} \\ &= \frac{T}{T'} \ln \left\{ \frac{(n_{\text{T}})}{[n_{\text{T}}]} \cdot \frac{1}{L_{\text{Mp}}} \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

よって, 1500 K における各コレクターメタルの回収能 A_{X}^{Mp} は式 (14)–(18) にそれぞれの実験で決定された L_{Mp} と各相の n_{T} から算出することができる。

$$\ln A_{\text{Fe}}^{\text{Mp}} = \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500}}^{\circ}} = 0 \quad (14)$$

$$\ln A_{\text{Cu}}^{\text{Mp}} = \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Cu, 1500}}^{\circ}} = \ln \left\{ \frac{n_{\text{T of Fe-C}}}{n_{\text{T of Cu}}} \cdot \frac{1}{L_{\text{Mp}}} \right\} \quad (15)$$

$$\ln A_{\text{Pb}}^{\text{Mp}} = \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Pb, 1500}}^{\circ}} = \ln \left\{ \frac{n_{\text{T of Fe-C}}}{n_{\text{T of Pb}}} \cdot \frac{1}{L_{\text{Mp}}} \right\} \quad (16)$$

$$\ln A_{\text{Ag}}^{\text{Mp}} = \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ag, 1500}}^{\circ}} = \ln \left\{ \frac{n_{\text{T of Fe-C}}}{n_{\text{T of Ag}}} \cdot \frac{1}{L_{\text{Mp}}} \right\} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \ln A_{\text{Ni}}^{\text{Mp}} &= \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ni-C, 1500}}^{\circ}} \\ &= \ln \left\{ \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500 (Fe-Ag-C)}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ag, 1500 (Fe-Ag-C)}}^{\circ}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mp in Ag, 1500 (Ni-Ag-C)}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ni-C, 1500 (Ni-Ag-C)}}^{\circ}} \right\} \\ &= \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500 (Fe-Ag-C)}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ag, 1500 (Fe-Ag-C)}}^{\circ}} + \ln \frac{\gamma_{\text{Mp in Ag, 1500 (Ni-Ag-C)}}^{\circ}}{\gamma_{\text{Mp in Ni-C, 1500 (Ni-Ag-C)}}^{\circ}} \quad (18) \\ &= \ln \left\{ \frac{n_{\text{T of Fe-C (Fe-Ag-C)}}}{n_{\text{T of Ag (Fe-Ag-C)}}} \cdot \frac{1}{L_{\text{Mp (Fe-Ag-C)}}} \right\} \\ &\quad - \frac{1700}{1500} \ln \left\{ \frac{n_{\text{T of Ni-C (Ni-Ag-C)}}}{n_{\text{T of Ag (Ni-Ag-C)}}} \cdot \frac{1}{L_{\text{Mp (Ni-Ag-C)}}} \right\} \end{aligned}$$

なお, 式 (18) において, 例えば $\gamma_{\text{Mp in Fe-C, 1500 (Fe-Ag-C)}^{\circ}$ は Fe-Ag-C 系の貴金属 Mp の 1500 K における Fe-C 相中の無限希薄の活量係数を, $n_{\text{T of Fe-C (Fe-Ag-C)}}$ は Fe-Ag-C 系における Fe-C 相の n_{T} を, $L_{\text{Mp (Fe-Ag-C)}}$ は Fe-Ag-C 系実験における Mp の分配比を表す。本実験で決定された L_{Mp} と各相の n_{T} より求めた 1500 K における各コレクターメタルの回収能 A_{X}^{Mp} を Table 5 および Fig. 8 に示す。図に示されるように, 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。

貴金属リサイクルの乾式処理において, 貴金属をコレ

Table 5 Precious metals recovery ability of collector metals with reference to Fe at 1500 K

Collector metal	A^{Rh}	A^{Pd}	A^{Pt}	A^{Au}
Fe-C	1	1	1	1
Cu	0.16	12	1.31	60
Pb	0.26	41	0.22	33
Ni-C	0.54	1.3	0.76	4.5
Ag	0.00054	1.6	0.0088	33

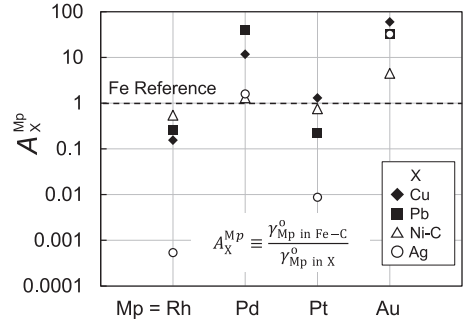
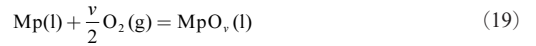


Fig. 8 Recovery ability of collector metals for precious metals with reference to Fe at 1500 K.

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が考えられる。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 (19) 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 $N_{\text{MpO}_v, \text{ in slag}}$ は式 (21) で表される。



$$K = \frac{a_{\text{MpO}_v}}{a_{\text{Mp}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{v}{2}}} \quad (20)$$

$$N_{\text{MpO}_v, \text{ in slag}} = \frac{K \cdot \gamma_{\text{Mp in metal}} \cdot N_{\text{Mp in metal}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{v}{2}}}{\gamma_{\text{MpO}_v, \text{ in slag}}} \quad (21)$$

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 $N_{\text{Mp in metal}}$ 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, メタル相の貴金属 Mp のモル分率 $N_{\text{Mp in X}}$ が一定であるとき, メタル相 X と平衡するスラグ中の MpO_v のモル分率 $N_{\text{MpO}_v, \text{ in slag, X}}$ は式 (10), (21) より次式で表すことができる。

$$N_{\text{MpO}_v, \text{ in slag, X}} = N_{\text{MpO}_v, \text{ in slag, Fe-C}} \cdot \frac{1}{A_{\text{X}}^{\text{Mp}}} \quad (22)$$

ここで、 $N_{\text{MPO}_x \text{ in slag, Fe-C}}$ は溶 Fe-C 相と平衡するスラグ相の貴金属酸化物 MPO_x のモル分率を表す。よってコレクター X と平衡するスラグの貴金属酸化物 MPO_x の濃度は、溶 Fe-C 相と平衡するスラグの貴金属酸化物 MPO_x の濃度を基準として A_x^M の値に反比例する。例えば Table 5 より $A_{\text{Ni-C}}^{\text{Au}} = 4.5$ であるため 1500 K においてスラッグロスの Au の物質量は、Ni-C 系をコレクターメタルとしたときは Fe-C 系と比べての 1/4.5 倍になることが試算される。 A_x^M の値より、スラッグロスを低減するうえで、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。

さらに新たなプロセスとして、Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C, Ni-Ag-C 系の二液相分離を用いた貴金属の選択的な回収プロセスについて検討する。本研究により算出された分配比に基づくと、いずれのコレクターメタルの組み合わせにおいても分配比が 0.1 ~ 1 程度である Pd に関しては、二液相分離を用いた乾式工程における選択的な回収は他の貴金属に比べて困難である。また、Pd を除いた貴金属元素に関しては適切なコレクターメタルの組み合わせを選ぶことで、分配比が 10 以上または 0.1 以下となる。これより、複数回の分離プロセスを組み合わせ、二液相分離を繰り返すことで貴金属の選択的な回収が可能であると考えられる。

4. 結 言

炭素飽和下において、1500 K で Fe-Cu-C, Fe-Pb-C, Fe-Ag-C 系に、1700 K で Ni-Ag-C 系に Rh, Pd, Pt, Au を添加し、各系の二液相間の貴金属の分配比を決定した。Rh は Fe-C 相または Ni-C 相に、Au は Cu 相, Pb 相, または Ag 相に多く分配され、Pd および Pt は両相分配されることが分かった。またこれより、各貴金属に対して溶解によるスラッグロスを小さくするコレクターメタルの選定、二液相分離を用いた選択的な貴金属回収の実現性が示唆された。

謝 辞

試料の炭素分析において、岩手大学理工学部の平塚真人教授に協力いただきました。深く御礼申し上げます。

References

1. D. Xun, H. Hao, X. Sun, Z. Liu, F. Zhao: *J. Clean. Prod.*, **266** (2020)
2. R. Panchal, A. Singh, H. Diwan: *Resour. Policy*, **74**

- (2021)
3. K. Yamaguchi: *Kinzoku*, **87**, 8, pp. 676–683 (2017)
4. Y. Taninouchi and T.H. Okabe: *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **85**, 8, pp. 294–304 (2021)
5. F. Crundwell, M. Moats, V. Ramachandran, T. Robinson, W.G. Davenport: *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier (Oxford), (2011)
6. T.H. Okabe: *Materia Japan*, **46**, 8, pp. 522–529 (2007)
7. T.H. Okabe, H. Nakada, K. Morita: *Hyomen Kagaku*, **29**, 10, pp. 592–600 (2008)
8. H. Dong, J. Zhao, J. Chen, Y. Wu, B. Li: *Int. J. Miner. Process.*, **145**, 10, pp. 108–113 (2015)
9. Z. Peng, Z. Li, X. Lin, H. Tang, L. Ye, Y. Ma, M. Rao, Y. Zhang, G. Li, T. Jiang: *JOM*, **69**, 9, pp. 1553–1562 (2017)
10. C. Hagelüken: *Platinum Metals Rev.*, **56**, 1, pp. 29–35 (2012)
11. K. Yamaguchi and Y. Takada: *Shigen-to-Sozai*, **113**, 12, pp. 1110–1114 (1997)
12. K. Yamaguchi and Y. Takeda: *Mater. Trans.*, **44**, 12, pp. 2452–2455 (2003)
13. H. Nakazato, K. Yamaguchi, S. Agawa, K. Taguchi, T. Usui: *JOURNAL OF HIGH TEMPERATURE SOCIETY*, **35**, 1, pp. 40–44 (2009)
14. K. Yamaguchi, H. Ono, T. Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **96**, 9, pp. 531–535 (2010)
15. K. Yamaguchi, H. Ono, S. Agawa, T. Usui: *Journal of JSEM*, **12**, pp. 217–221 (2012)
16. V. Raghavan: *J. Phase Equilib. Diffus.*, **33**, 3, pp. 224–225 (2012)
17. K. Yamaguchi and H. Ono: *ISIJ International*, **52**, 1, pp. 18–25 (2012)
18. Y. Lei, T. Yoshikawa, K. Morita: *ISIJ International*, **53**, 3, pp. 538–540 (2013)
19. M. Nakamoto and H. Ono: *Japanese J. Multiphase Flow*, **30**, 2, pp. 174–181 (2016)
20. H. Okamoto: *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, 2nd Edition*, ASM International (Ohio), (2010)
21. B. Chen, J. He, Y. Xi, X. Zeng, I. Kaban, J. Zhao, H. Hao: *J. Hazard. Mater.*, **364**, pp. 388–395 (2019)
22. R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K. Kelley: *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, American Society for Metals (Ohio), (1973)
23. G. Ghosh, C. Kantner, G.B. Olson: *J. Phase Equilibria*, **20**, 3, pp. 295–308 (1999)
24. J.P. Hager, S.M. Howard, J.H. Jones: *Metall. Mater. Trans. B*, **1**, pp. 415–422 (1970)
25. T. Oishi, S. Nishi, K. Ono: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **27**, 4, pp. 288–292 (1986)
26. X-G. Lu and B. Sundman: *Calphad*, **33**, 3, pp. 450–456 (2009)
27. 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, M-A. Van Ende: *Calphad*, **54**, pp. 35–53 (2016)