

学位論文題名

Development and Application of Carrier-in-Pulp Method in Waste Treatment and Resources Recycling

(廃棄物処理と資源リサイクルのための
キャリア・イン・パルプ法の開発)

学位論文内容の要旨

Carbon-in-Pulp is a method widely applied in the recovery of gold from cyanide pulps of gold ores. In this method, coarser activated carbon particles are suspended in finely ground gold ores/cyanide pulp, and the gold extracted from the ore is adsorbed onto the activated carbon, then the activated carbon is separated from the pulp by screening. In this method, the extracted gold is recovered prior to solid/liquid separation (i.e., filtration), and this minimizes gold losses due to operational risks, particularly insufficient filtration. The application of the Carbon-in-Pulp method in the recovery of metals from waste materials and secondary sources has never been explored before. In this study, a modified method called Carrier-in-Pulp (CIP) was proposed, and its application to waste treatment and resources recycling was investigated.

In Chapter 1, the background and the objectives of the study were presented. The principles of the conventional Carbon-in-Pulp process were reviewed and discussed. Likewise, the concepts governing the proposed Carrier-in-Pulp method were described. Carrier-in-Pulp method follows the same principle with the traditional Carbon-in-Pulp method, however, in the proposed CIP method, the carrier or adsorbent is not limited to activated carbon only; other adsorbents, capable of recovering metal ions from the solution can be utilized. Furthermore, to separate the loaded carrier from the leach slurry, other physical separation techniques, such as magnetic separation, can also be employed.

In Chapter 2, the application of the CIP technique to recover heavy metals from MSW molten fly ash (MFA) containing Zn, Pb, Cu, and Cd was investigated using granular activated carbon (GAC) as carrier (adsorbent) and NaCl as lixiviant. The effects of activated carbon dosage, pH, NaCl concentration, and treatment time were investigated. At the optimum conditions (5 M NaCl, 10 g GAC, pH 5-6, and 3 h treatment time), GAC recovered significant amounts of Zn, Pb, Cu, and Cd. The leaching test confirmed that the extraction of Pb from the CIP-treated residue was below the standard, thus, satisfying the land-filling guidelines in Japan.

In Chapter 3, iron powder was used as the carrier to recover heavy metals from molten fly ash by Carrier-in-Pulp method. Magnetic separation was employed to recover the metal-loaded carrier from the pulp. The extraction of Pb, Zn, Cu and Cd from MFA was enhanced by the addition of iron powder. The iron powder recovered Pb and Cu through cementation, leaving behind the extracted Zn and Cd in the solution phase. At optimum conditions (NaCl concentration, 5 M; pH 5-6; Fe:MFA ratio, 2; and treatment time, 3 h), significant amounts of Pb and Cu were recovered by the Fe powder. The leaching test conducted on the treated fly ash residue revealed that the

solubilization of Pb was suppressed to a value below the standard indicating the safe disposal of the residue to landfills.

In Chapter 4, synthetic and natural magnetite particles were examined to develop a carrier which can selectively recover gold from the pulp containing various metal values. The sorption of gold chloride complexes on synthetic and natural magnetite powders was investigated by batch-sorption experiments. The effects of different parameters on the recovery were studied. The results showed that Au uptake by magnetite was influenced by pH, contact time, chloride concentration, and initial Au concentration. Gold (Au) uptake by synthetic and natural magnetite was at a maximum at pH 6-7. The SEM-EDX and BSE analyses of the magnetite particles after treatment confirmed the presence of Au precipitates on the magnetite surface. The adsorption test for different metals showed that Au was recovered by the natural magnetite; Au, Pt, Pd, Cu, and Ni were recovered by the synthetic magnetite, while Zn and Mn were not recovered.

In Chapter 5, the mechanism of gold uptake by magnetite was confirmed by electrochemical experiments. Experimental results in Chapter 4 and electrochemical investigations have demonstrated that gold from chloride solution can be heterogeneously reduced on the surface of magnetite. The cyclic voltammetry measured for the magnetite electrode dipped in a gold chloride solution recorded an anodic peak which corresponds to the current generated for the anodic dissolution of elemental gold. This indicates that gold ions in the solution are reduced to elemental form on magnetite surface. From these results, a possible uptake mechanism was proposed. The uptake of gold chloride by magnetite follows a four-stage reaction which includes the transport of gold chloride ions from the bulk solution to the magnetite surface, adsorption of gold chloride complex on magnetite surface through electrostatic attraction, electrochemical reduction of gold chloride to elemental Au, and finally the transport of soluble species to the solution phase. Based on the above model and the results of auxiliary experiments (zeta potential measurements and adsorption experiments under different conditions), the pH dependence of Au recovery on magnetite was discussed.

In Chapter 6, a converter slag magnetite collected from a copper smelting company was examined as a potential sorbent to recover gold from chloride solution. Batch sorption experiments were performed to evaluate the effects of pH, contact time, chloride concentration, and initial Au concentration on the Au uptake amount. Almost complete recovery was obtained at acidic and near-neutral pH ranges, and at a very short contact time. The experimental results confirmed that copper sulfides and metallic Cu present in the slag magnetite reduced the gold chloride complex to metallic Au. The SEM-EDX and BSE analyses of the reacted slag magnetite particles revealed that gold accumulated on the area where the copper sulfide is present. The study also demonstrated that the slag magnetite was selective only towards precious metals, such as Au, Pt and Pd. The converter slag magnetite can be used as an economical and effective sorbent to recover gold from secondary sources.

In Chapter 7, the summary and conclusions of the study were presented.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 廣 吉 直 樹

副 査 教 授 米 田 哲 朗

副 査 教 授 名 和 豊 春

学 位 論 文 題 名

Development and Application of Carrier-in-Pulp Method in Waste Treatment and Resources Recycling

(廃棄物処理と資源リサイクルのための

キャリア・イン・パルプ法の開発)

湿式製錬法は、鉱石からの金属採取や廃棄物からの有価金属リサイクル・有害金属除去などに広く利用されており、通常は、(1) 固体中の金属分をイオンとして溶液中に溶出する浸出工程、(2) 固体残渣と浸出液を分離する固/液分離工程、(3) 浸出液中の金属分を回収する浄液・採取工程を経て金属を採取・除去する。しかし、この標準的な方法では、目的金属を含む浸出液が固/液分離の際に付着水として固体残渣とともに排出され、これが金属の採取率あるいは除去率低下の一因となる。本研究では、この問題を解決する新しい方法としてキャリア・イン・パルプ法 (CIP 法) を考案し、その有効性を実験により検討している。本論文は、この研究成果をまとめたものであり、以下の 7 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的について述べ、CIP 法の概念を要約している。CIP 法では、浸出工程の懸濁液に金属イオンを吸着するキャリア粒子を投入して、溶出金属をキャリア粒子表面に濃縮・回収した後、鉱石粒子とキャリア粒子を粒度分級や磁力選別などの物理選別により固/固分離して目的金属を回収する。CIP 法では、固/液分離に先だって目的金属をキャリア粒子上に回収するので、固/液分離に伴う金属の損失を低減できる。

第 2 章では、CIP 法を都市ゴミ溶融飛灰からの Pb などの重金属の除去・回収に対して適用している。浸出液として NaCl 溶液、キャリア粒子として粗粒活性炭を、また、キャリア回収のための物理選別法として粒度分級を用いて実験を行い、適切な NaCl 濃度、pH、処理時間、活性炭量の条件下で Pb を活性炭に回収できることを確認している。

第 3 章では、キャリア粒子を磁力選別可能な金属 Fe 粉末に替えて、都市ゴミ溶融飛灰からの重金属の除去・回収について検討している。Fe 粉末を添加すると飛灰からの重金属の溶出が促進され、Fe 粉末に Pb が回収されることを確認している。また、CIP 処理を施した飛灰残渣と未処理の飛灰

の重金属溶出特性を比較し、CIP 処理を施すと Pb などの重金属の溶出量が少なくなり、埋立基準値を満足するようになることも確認している。

第 4 章では、Au の湿式製錬に適用可能な磁性キャリアを開発することを目的として、塩化物溶液からマグネタイト上への各種金属の吸着特性を比較し、天然および合成マグネタイト粉末が Au や Pt などの電気化学的に貴な金属を選択的に吸着することを明らかにしている。また、Au 吸着に及ぼす時間、pH、Au 濃度などの要因の影響を調べて、Au の吸着量が pH6-7 付近で最大となることを見出している。

第 5 章では、マグネタイトへの Au の吸着メカニズムを検討している。Au が金属体に還元された形でマグネタイト上に存在していることをマグネタイト電極を用いた電気化学測定から見出し、マグネタイトへの Au 吸着が溶液中からマグネタイト表面への Au 塩化錯体の移行・吸着と、マグネタイト表面に吸着した Au 錯体の金属 Au への還元の過程を経て進行することを明らかにしている。また、電気化学的測定の結果とマグネタイトのゼータ電位測定の結果に基づいて、マグネタイトへの Au 吸着の pH 依存性を説明している。

第 6 章では、塩化物溶液からの Au の回収に Cu 乾式製錬の転炉スラグの粉碎物から磁力選別で集めたマグネタイト含有成分(スラグマグネタイト)をキャリアに用いることを提案し、その有効性を検討している。スラグマグネタイトは、天然マグネタイトや合成マグネタイトのそれと比べて著しく速く Au を吸着する。また、スラグマグネタイトは天然マグネタイトや合成マグネタイトよりも広い pH 領域で Au を吸着する。このようなスラグマグネタイトの Au 吸着特性に関して、SEM-EDX による観察結果や熱力学計算結果に基づいて検討し、スラグマグネタイトに不純物として含まれる硫化銅や金属銅が Au 吸着に有効に作用していることを明らかにしている。

第 7 章は、結論であり、本研究で得られた成果について総括している。

これを要するに、著者は、従来の湿式製錬法の抱えていた問題点(不完全な固/液分離に伴う金属採取率の低下)を克服する新しい方法(キャリア・イン・パルプ法)を提案し、都市ゴミ溶融飛灰からの金属除去・回収に対する有効性を検証するとともに、マグネタイトや Cu 転炉スラグマグネタイトが Au 選択的回収のためのキャリアとして有効であることを見出しており、冶金学、資源リサイクル工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。