

氏名（本籍）	Labone Lorraine Godirilwe（ボツワナ）
専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	国博甲第13号
学位授与の日付	令和4年9月29日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	国際資源学研究科・資源学専攻
学位論文題目（英文）	湿式製錬法による鉱業廃棄物からの有用金属回収プロセスの開発 (Process Development for Recovery of Valuable Metals from Metallurgical Wastes using Hydrometallurgical Processes)
論文審査委員	(主査) 教授 柴山 敦 (副査) 教授 渡辺 寧 (副査) 教授 安達 毅

## 論文内容の要旨

鉱業分野では、製錬工程の副産物であるスラグや選鉱尾鉱が必ず発生する。これら鉱業廃棄物に関しては、環境対策はもちろん、レアメタル等を含む一部金属が混在するため再回収の可能性が長年に渡って議論されている。特に製錬工程では、酸化しやすい金属がスラグ側に分配されるため、一部のレアメタル等が未回収になるなど、技術的な課題として広く認識されている。さらに近年は、資源の有効利用あるいは資源供給の多様化の意識が高まり、鉱業廃棄物が持つ潜在的な資源ポテンシャルを中心に、資源回収の可能性を広げるための技術開発が必要とされてきた。

本研究では、銅-ニッケル製錬所で発生した製錬スラグを対象に、湿式製錬技術を利用した有用金属の回収方法について研究開発を行っている。当該スラグが粒状ガラス質であることを踏まえ、高温高压浸出法によって主要金属を溶液化し、溶媒抽出や沈殿処理等を用いて銅、ニッケル、コバルトを回収するとともに、不用成分を除去する多段プロセスの開発を遂行した。この手法に関しては、選鉱尾鉱や炭素質型複雑硫化鉱石に対する応用性を調査したほか、共存する鉄の分離・固定化を試みるなど、関連技術として広く利用するための可能性を検証している。以上の内容を論じた本論文は、第1章を緒論とし、本編3章および第5章の総括によって構成されている。

第1章は緒論であり、銅-ニッケル鉱山を中心に製錬プロセスの概要や選鉱尾鉱あるいは製錬スラグが発生する現状と鉱業廃棄物に対する環境対策などの課題が述べられ、金属回収プロセスの必要性を説明している。また、本研究で着目する高温高压浸出法や溶媒抽出法など、湿式製錬技術の要点や有意性が示され、本論文の目的・意義と全体構成が論じられている。

第2章では、今回研究対象とした銅-ニッケル製錬所スラグについて、組成や成分等（主要品位：0.36% Cu, 0.36% Ni, 0.17% Co など）を詳細に説明するとともに、高温高压浸出法による銅、ニッケル、コバルト等の浸出挙動や浸出反応の化学的考察を行っている。同スラグは、粒状ガラス質であるため安定性が高く、大気圧下では極めて浸出され難い。そのため、高温高压浸出としてオ

ートクレーブを用い、酸素付加に伴う容器内圧力、浸出温度、硫酸濃度、浸出時間などを調査し、浸出率に与える影響を検討した。その結果、主要条件として硫酸濃度 0.6 mol/L, 温度 150 °C, 容器内圧力 1.0 MPa であれば、銅の浸出率が 84%、ニッケルおよびコバルトの浸出率がほぼ 99%に達することがわかった。さらにスラグに大量に含まれる鉄およびケイ素の浸出挙動に着目し、浸出残渣の同定あるいは沈殿物の形態変化、鉱物相の解析等から浸出時の反応機構を考察している。この浸出メカニズムに関する考察を通じ、製錬スラグに対する有効な浸出条件を論究した点が本章の特徴になっている。

第3章では、第2章で得られた銅、ニッケル、コバルトおよび鉄等を含む浸出貴液に対し、溶媒抽出と沈殿処理を組み合わせた多段回収プロセスの可能性を検討している。この実験では、一部模擬浸出液を使って試験を行っているが、まず溶媒抽出では、オキシム系抽出剤 (LIX984N) を用い銅の抽出特性を調べた。その結果、浸出貴液中の初濃度が 0.3 g/L 程度の銅イオンに対し、2段の抽出—逆抽出操作を行うことで、最大 22.9 g/L まで濃縮することが可能であった。さらに銅を抽出した後の残液に対し、pH 調整によって鉄のほぼ 99%を沈殿除去したほか、最終残液に硫黄系捕収剤であるアミルキサントゲン酸カリウム (ザンセート化合物) を添加することで、ニッケル、コバルトをザンセート塩として沈殿回収することが可能であった。さらに沈殿物をアンモニウム水溶液で洗浄することにより、ニッケルをアンモニア溶液中に溶離させ、コバルトはザンセートコバルト塩のまま約 220 °Cの低温焙焼によってコバルト酸化物に転換できることを明らかにした。この多段プロセスにより、計算上の回収率を求めた結果、銅の回収率が 81%、ニッケルは 79%、コバルトは 94%に達し、効率のよい回収工程であることを確認した。

第4章では、高温高压浸出を中心とした湿式処理を用い、選鉱尾鉱や炭素質含有複雑硫化鉱石を対象に、銅回収を目的とした応用研究を行った。選鉱尾鉱には、高温高压浸出と溶媒抽出および電解採取を組み合わせることで電気銅を回収する一連のプロセス開発を行い、尾鉱中の鉄 (黄鉄鉱由来) は残渣中に固定化することで、金属溶出性の極めて低い安定化処理の可能性を明らかにした。一方、炭素質複雑硫化鉱石に関しては、高温高压浸出後、浸出液に水酸化ナトリウムを加えることで、銅を硫化物沈殿として回収するなど、鉱石性状に合わせたプロセス提案を行った。

第5章は結論であり、本研究で得られた内容を総括している。さらに、製錬スラグや選鉱尾鉱などの鉱業廃棄物を対象に、有用金属回収のための湿式製錬プロセスの有意性、技術的特徴を論じている。また、資源回収や資源循環への可能性や展望について論述が加えられている。

以上、本研究では、製錬スラグ等の鉱業廃棄物からの有用金属回収を目的に、高温高压浸出法を利用した金属の浸出条件等を調査し、反応モデルや沈殿物の組成解析に関する論考を行った。さらに浸出液に対しては多段回収プロセスを提案するなど、未利用資源への展開を含めた技術的特徴や有意性、今後の可能性について説明を加えている。

本研究で獲得した成果は、資源の安定供給に加え、湿式製錬プロセスの進展にとって重要な知見が含まれており、工学的意義・役割は極めて大きい。よって本論文は、博士 (工学) の学位論文として十分価値あるものと認められる。

## 論文審査結果の要旨

本学位審査委員会は、令和4年7月27日（水）午前9時00分から午前10時10分まで、国際資源学研究科1号館3階S310教室にて論文公聴会および審査委員会を開催した。柴山 敦 審査委員会主査、渡辺 寧 審査委員、安達 毅 審査委員による出席のもと、論文内容と関連事項に関する詳細な質疑応答並びに口頭による学力確認を行った。

特に、博士論文で述べられた銅-ニッケル製錬スラグからの金属回収プロセスや選鉱尾鉱等への応用あるいは各工程における反応メカニズムを中心に、

- (1) 銅の抽出率が pH に依存する傾向があり、pH が低いと抽出率が低くなる理由は何か。
- (2) コバルトを回収する際、ザンセート沈殿後にコバルトを酸化物で回収しているがどのような反応を利用しているのか。
- (3) 高温高压浸出では、浸出時間と浸出温度が重要だが、浸出温度が変わると浸出時間にも影響するのではないか。高温高压浸出は高コスト処理なのでその点の確認が必要ではないか。
- (4) 今回開発したプロセスを他の鉱山やスラグ処理に適用できるか。その検討は行っているのか。
- (5) この研究の独自性や従来研究と比較して新たに得られた知見は何か。
- (6) スラグの性状は均質ではないと思うが、どの程度のサンプル数を分析・評価したのか。
- (7) スラグ浸出後の鉄はどのような形態か。鉱物相として確認できるのか。また、銅の浸出率が80%強に留まっているが、その理由と改善策はあるのか。
- (8) 炭素質銅鉱石は硫化物と共存していると考えてよいか。
- (9) 高温高压浸出工程でスラグ中のシリカによる影響はないのか。

などの質問が行われたが、申請者からは学術的考察にもとづいた明確な回答が示された。

よって公聴会の後に開催した学位審査委員会は、Labone Lorraine Godirilwe 氏が最終試験に合格し、博士（工学）として十分な資格があるものと判定した。