

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成26年度～平成27年度）

所管 環境省

研究課題名 ホタテガイ中腸腺を用いた廃電子基板からの貴金属回収技術の開発

課題番号 3K142004

研究代表者名 富田恵一（地方独立行政法人 北海道立総合研究機構）

国庫補助金 8,017,000 円（うち平成27年度：3,479,000 円）

研究期間 平成26年5月30日～平成28年3月31日

本研究のキーワード 貴金属、リサイクル、回収、ホタテガイ、吸着、電子基板、廃棄物、中腸腺

研究分担者 若杉郷臣（地方独立行政法人 北海道立総合研究機構）

## 研究概要

### 1. はじめに（研究背景等）

北海道におけるホタテガイの生産量の増大とともに水産加工場から排出されるホタテガイ中腸腺は廃棄物として北海道だけでも年間2万トン以上発生している。その一部は含有するカドミウムを除去・希釈し、飼料や堆肥等に利用されているが、多くは利用が進んでいない。既存の研究により、このホタテガイ中腸腺が図1で示すように酸性下で貴金属類に対して強い吸着能を有し、銅、鉛などのコモンメタルに対して、高度の選択性を有していることを見いだしており、ホタテガイ中腸腺の新たな活用策として小型家電廃棄物からの貴金属の回収へ使用できると考えられる。

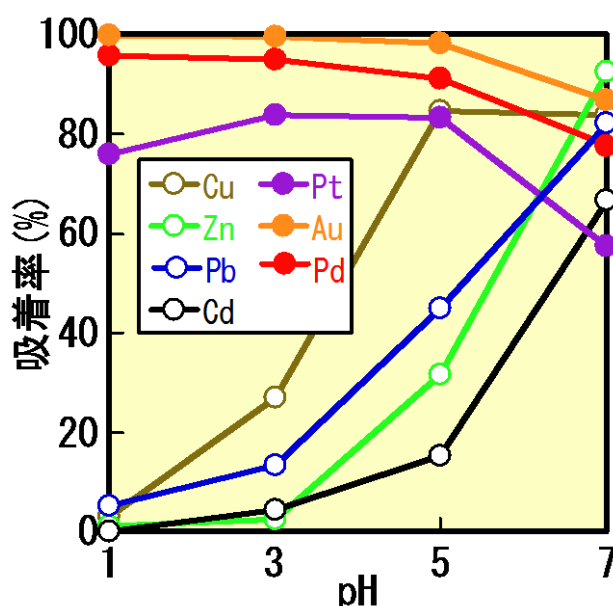


図1 ホタテガイ中腸腺由来吸着剤の金属吸着特性

### 2. 研究開発目的

廃電子基板等は、特に北海道など面積が広く金属精錬所から遠い地域では、回収・輸送コストなどの問題もあり回収されずに埋め立て処分されている量も多い。本研究では、各種廃小型家電に含まれる金およびパラジウムなどの貴金属に対して、ホタテガイ中腸腺を用いた分離回収プロセスに関する事業化に向けた応用研究を

行い、精錬遠隔地からの各種小型家電廃棄物に含まれる貴金属類を保管・輸送コストの削減のため濃縮減容化する技術を開発することを目的とする。(図2)

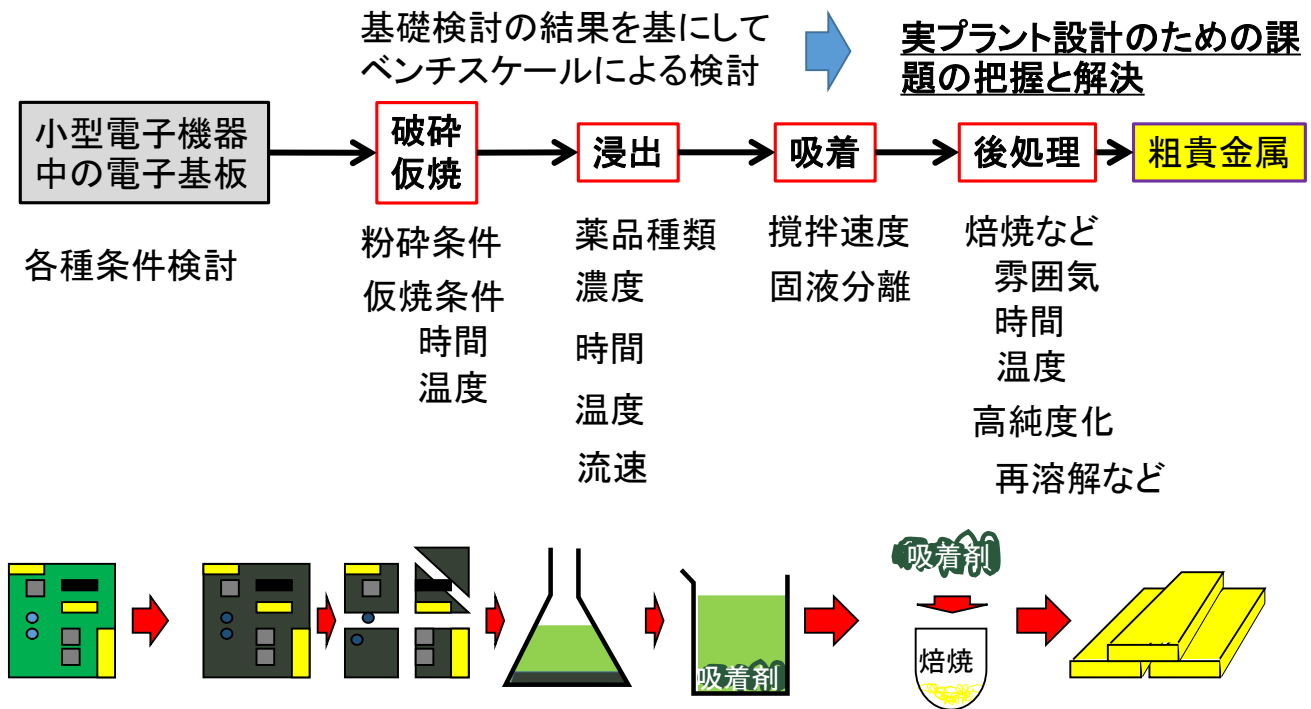


図2 本研究の概要

### 3. 研究方法

小型家電廃棄物等の電子基板に含有する金およびパラジウムなどの貴金属を対象に、粉碎、焙焼、浸出、ホタテガイ中腸腺廃棄物由来吸着剤を用いた吸着、後処理（焼却および再溶解および再沈殿生成など）工程からなる廃電子基板からの貴金属回収処理フローを組み立て、これらの各工程における処理条件を検討し、新規貴金属回収プロセスを構築する。具体的には各工程に関して、以下の各項目の検討を行った。

#### ① 廃小型家電からの貴金属類の浸出前処理方法検討

以降の酸などによる貴金属の浸出工程が効率的に行われるような粉碎、焙焼などの最適な前処理条件を検討する。

#### ② 廃電子基板からの貴金属浸出条件検討

粉碎焙焼後の電子基板類から酸により貴金属を浸出するにあたり、酸の種類や濃度、処理時間・温度などについて検討し、最適な条件を見だし、吸着時の悪影響が少なく、貴金属を高率に浸出する条件を決定する。

#### ③ 実規模での吸着を考えたベンチスケールでの吸着試験

数 kg 規模の廃電子基板からの溶出液を用いてバッチ法を中心による吸着濃縮試験を行う。攪拌速度や固液比、処理時間および固液分離法について検討し、最適な条件を見だし、実プラントにおいて最適な吸着プロセスを導く。

#### ④ 貴金属メタル回収条件の検討

吸着済みのホタテガイ中腸腺を用いて粗貴金属メタルとして回収する各種条件を決定する。具体的には貴金属を吸着した吸着剤を焙焼する各種温度、時間、雰囲気等について検討し、エネルギー消費を考慮しながら最適な条件を見出す。さらにホタテガイ中腸腺に含まれる酸化けい素を除くための再溶解処理など回収された貴金属の純度向上に関する検討も行い、最適金属回収条件を決定する。

#### ⑤ プロセス全体の検討

以上の検討結果を基にプロセス全体の整合性の検討を行う。

#### 4. 結果及び考察

- ① 電子基板の処理をしている事業所や粉碎器メーカーに対して技術調査を行い、電子基板の破碎には2軸型剪断破碎機が適していることが分かった。貴金属含有廃棄物としてパソコンワープロ等の廃電子基板を11kg入手し、2軸型剪断破碎機を用いて、2~3cm程度の粒度に粗粉碎を行った(図4-1)。



図 4-1 粗粉碎後の電子基板

- ② 電子基板を粉碎・分級し、1.18mm以下に調製し、仮焼温度と王水への金の浸出濃度との関係について検討を行った。王水による金の浸出率は、仮焼温度450℃以上において、ほぼ完全である事を確認した。(図4-2)。粗粉碎後450℃で仮焼し、浸出に用いる酸の種類、量、濃度、処理時間などを変えて浸出試験を行い、王水濃度1/2以上で約90%の浸出率である事を確認した。(図4-3)。

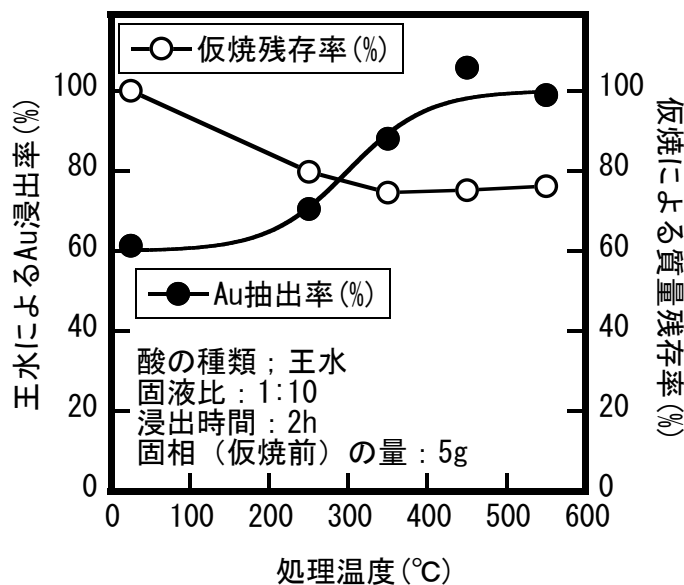


図 4-2 金の浸出率に対する仮焼温度の影響

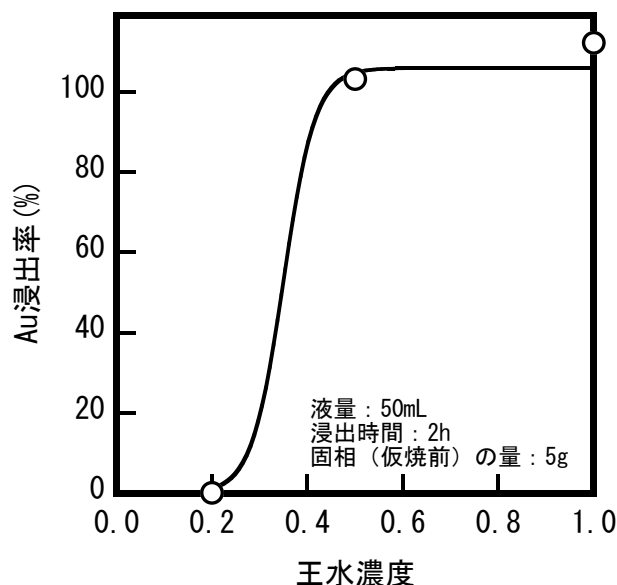


図 4-3 金の浸出率に対する王水濃度の影響

③ 電子基板から王水浸出した液を用いて吸着時の酸濃度の影響について調べた。次に、上記浸出条件の最適化により電子基板より王水浸出した液を用いて、ビーカースケールやベンチスケール(5L)で吸着試験を実施し、液固比や吸着剤の再使用、固液分離工程について検討した。吸着時の酸濃度は王水1/10以下にする必要があることが分かった。液固比の検討では100以下で金は80%以上吸着されることが分かった。また、吸着済みの吸着剤を再度電子基板浸出液で吸着処理を行ったが、吸着率は低下してしまうことが分かった。また、吸着剤を0.1M塩酸で洗浄し、微粒子を除去することにより、金吸着後の固液分離において自然沈降による処理が可能になり、吸着残液には金はほとんど残存していないことから、全量の遠心分離は不要であることが分かった(図4-4)。



図 4-4 電子基板王水浸出液と混合後の自然沈降した吸着剤

- ④ 洗浄後の吸着剤を700℃以上で焙焼することにより容易に有機物を分解除去可能であることが分かった。
- ⑤ 以上の工程の最適化により、約2kgの電子基板を用いて回収試験を実施した。電子基板全体から浸出工程で回収率約95%、吸着・洗浄工程で回収率約95%、全工程で含有する金の90%以上を回収可能であることが分かった。洗浄処理後、吸着剤の焙焼により金と銀の合計で36%、不純物として二酸化けい素約40%、

酸化りんを 9%含有する回収物が得られた。電子基板に多量に含まれる鉄や銅は酸化物として 5%以下に低減する事が可能となり、高い分離除去特性を示した。また、本プロセスを適用する事により、電子基板中の粗貴金属は、重量比にて約 1/1000 に 1000 倍濃縮することができた（表 4-1、4-2）。ふっ化水素酸で処理することによりけい素分は除去可能で純度を向上させることができるが、処理設備等への負担が大きいことから、実際にはけい素などの不純物を含有したまま、精錬所へ輸送するのが望ましいと考えられる。また、吸着剤調製用薬品および電子基板仮焼に係るランニングコストについて推算すると、100kg の電子基板を処理するのに 9800 円程度となることが分かった。

表 4-1 電子基板 2120g を処理したときのマスバランス

試料	量	Au濃度 mg/kgまたは	Au量 mg
原料	2119g	190	*
仮焼灰	1600g	250	390
浸出液	8200mL	46	380
浸出残渣	727g	22	15
吸着算液	40L	1.7	6.7
洗浄液	11L	0.93	10
吸着剤(湿)	370g	840	310
吸着剤(乾)	56.9g	0.55%	*
焙焼物	2.23g	14%	310

\* 計算による

表 4-2 得られた粗貴金属の組成

元素	濃度(%)	元素	濃度(%)
SiO <sub>2</sub>	36	ZnO	0.24
Ag	24	PbO	0.2
Au	13	TiO <sub>2</sub>	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.8	K <sub>2</sub> O	0.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	NiO	0.1
CO <sub>2</sub>	3.4	CaO	0.1
CuO	2.4	SrO	0.09
SnO <sub>2</sub>	1.7	ZrO <sub>2</sub>	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08
Br	1.4	MgO	0.06
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	MoO <sub>3</sub>	0.03
PdO	0.81	SO <sub>3</sub>	0.02
Cl	0.45	Na <sub>2</sub> O	<0.01

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

- ① 金属回収処理事業所等への聞き取り調査より、電子基板の破碎には滑らずに破碎可能な、2軸型剪断破碎機が適していることが分かった。
- ② 粉碎した電子基板により仮焼温度と王水への金の浸出濃度との関係について検討を行った。450℃以上で王水浸出によりほぼ完全に金が浸出できた。450℃仮焼電子基板を対象に、浸出に用いる酸の種類、量、濃度、処理時間などを変えて浸出試験を行い、金の約90%の浸出が可能な条件を得た。
- ③ 上記浸出条件により電子基板から王水浸出した液を用いて、ベンチスケールで吸着試験を実施した。吸着剤を0.1M塩酸で洗浄し、予め微粒子を除去することにより、金吸着後の固液分離において自然沈降による処理が可能で、処理装置のコストを押し上げる全量の遠心分離は不要になった。
- ④ 洗浄後の吸着剤の有機物の分解除去条件を検討し、最適処理温度を得た。金銀の合計で36%のばい焼物を得た。
- ⑤ 以上の工程の最適化により構築した新規プロセスにより、廃電子基板約2kgを処理し、浸出工程で回収率約95%、吸着・洗浄工程で回収率80%以上、全工程としては含有する金の約80%を回収可能であることが分かった。洗浄処理後、吸着剤の焙焼により金と銀の合計で36%、不純物として二酸化けい素約40%、酸化りんを9%含有する回収物が得られた。電子基板に多量に含まれる鉄や銅は酸化物として5%以下に低減する事が可能となり、既存の研究による活性炭吸着に対して高い分離除去特性を示した。また、本プロセスを適用する事により、電子基板中の粗貴金属は、重量比にて約1/1000に1000倍濃縮することが可能となった。また、吸着剤調製用薬品および電子基板仮焼に係るランニングコストについて推算すると、100kgの電子基板を処理するのに9800円程度となることが分かった。

### (2) 環境政策への貢献

電子基板全体から浸出工程で回収率約95%、吸着・洗浄工程で回収率80%以上、全工程で含有する金の約80%を回収可能で、金と銀の合計で36%含有する回収物が得られており、電子基板中の粗貴金属は、重量比にて約1/1000に1000倍濃縮することができた。また、ランニングコストの推算より、100kgの電子基板を処理するのに9800円程度となることが分かった。プラントの設置場所や既存の設備等の条件等で実際の処理に係るコストは大きく変動するが、現状の処理費用に対して特別多くの費用がかかるわけではないことが分かった。本手法は実処理プラントでも、特別な装置等も不要であり、地域ごとでの小規模な回収を想定していることから、廃棄小型家電等を収集している処理業者において、施設等のインシヤルコスト等大きな負担が要求されることもなく導入は容易で十分利用できると推察される。吸着剤の再利用による貴金属の濃縮が困難であることから、大幅な濃縮は難しく、中間処理費が上乘せされることになるが、使用している吸着剤の原料も道内で発生する廃棄物であるため、処理剤のコストは低減でき、廃電子基板に含まれる金、パラジウム等の高価な金属を非常に効率よく回収することができる。本プロセスは、地域ごとの回収・中間処理拠点などで排水処理設備等を有する処理場に設置した場合、運搬コストの削減と売却等の利益により、処理コストを回収できると考えられ、設備的にも経済的にも実現の可能性があると考えられる。

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果は、北海道内で発生するホタテガイ中腸腺廃棄物が原料であり、非常に高効率に電子基板等の貴金属を濃縮可能なプロセスであることから、運搬コストの削減と売却等の利益によって処理コストの一部が回収できると考えられ、中間処理拠点などで排水処理設備等を有する処理場に設置を提案するなど、行政的に活用が可能と考えられる。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

<査読付論文>

特に記載すべき事項はない

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 2015年5月18日 2015工業試験場成果発表会ポスター発表「廃電子基板からの貴金属浸出技術の開発」
- 2) 2015年9月8日 平成27年度資源・素材関係学協会合同秋季大会一般ポスター発表「電子基板からの湿式貴金属回収前処理としての仮焼および浸出処理の検討」
- 3) 2016年6月1日 2016工業試験場成果発表会口頭発表「ホタテガイ由来吸着剤による電子基板からの貴金属回収技術」
- 4) 2016年12月1日 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会 平成28年度分析分科会 第48回分析技術討論会 講演「ホタテガイ中腸腺を用いた廃電子基板からの貴金属回収」(工業系地方公設試験場対象 予想参加者数約100人 予定)3) 2016年6月1日 2016工業試験場成果発表会口頭発表「ホタテガイ由来吸着剤による電子基板からの貴金属回収技術」(予定)

## 7. 研究者略歴

研究代表者：富田 恵一

北海道大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了、理学修士、  
現在、地方独立行政法人北海道立総合研究機構工業試験場  
環境エネルギー部環境技術グループ主査(分析応用)

研究分担者

1) 若杉 郷臣

室蘭工業大学工学部卒業、  
現在、地方独立行政法人北海道立総合研究機構  
工業試験場環境エネルギー部環境技術グループ研究主任



## 3K142004 ホタテガイ中腸腺を用いた廃電子基板からの貴金属回収技術の開発

## [要旨]

北海道におけるホタテガイの生産量の増大とともに水産加工場から排出されるホタテガイ中腸腺は廃棄物として北海道だけでも年間 2 万トン以上発生している。このホタテガイ中腸腺は酸性下で貴金属類に対して強い吸着能と高度の選択性を有していることを見いだしている。ホタテガイ中腸腺の新たな活用策として小型家電廃棄物からの貴金属の回収への利用を目指して、小型家電廃棄物等の電子基板に含有する金およびパラジウムなどの貴金属を対象に、粉碎、焙焼、浸出、ホタテガイ中腸腺廃棄物由来吸着剤を用いた吸着、後処理（焼却および再溶解および再沈殿生成など）工程からなる廃電子基板からの貴金属回収処理フローを組み立て、これらの各工程における最適な処理条件を検討した。その結果、電子基板を粗粉碎後、450℃で仮焼し、液固比 5 倍の王水を 1/2 倍に希釈した液で浸出を行うことで電子基板に含まれる金の大部分が浸出されることが分かった。その後浸出液を王水 1/10 濃度まで希釈し、液固比 100 になるように調製済みホタテガイ中腸腺由来吸着剤を添加し、自然沈降と 0.1M 塩酸による繰り返し洗浄し、遠心分離することで、浸出液に多量に含まれる卑金属から貴金属が分離された。分離後の吸着剤を風乾後 700℃でばい焼することにより二酸化けい素を主な不純物とする粗貴金属が得られることが分かった。以上の処理条件より廃電子基板からの新規貴金属回収プロセスを開発した。これに従い約 2kg の電子基板からベンチスケールにて回収試験を行ったところ、工程全体での金の回収率は 80%、電子基板に対して質量で 1/1000 まで濃縮が可能で、得られた粗貴金属の貴金属含有量は金及び銀の合計 36%となった。

## 1. はじめに

北海道におけるホタテガイの生産量の増大とともに水産加工場から排出されるホタテガイ中腸腺（図 1-1、2）は廃棄物として北海道だけでも年間 2 万トン以上発生している。その一部は含有するカドミウムを除去・希釈し、飼料や堆肥等に利用されているが、多くは利用が進んでいない。既存の研究<sup>1)</sup>により、このホタテガイ中腸腺が図 1-3 で示すように酸性下で貴金属類に対して強い吸着能を有し、銅、鉛などのコモンメタルに対して、高度の選択性を有していることを見いだしており、ホタテガイ中腸腺の新たな活用策として小型家電廃棄物からの貴金属の回収へ使用できると考えられる。



図 1-1 ホタテガイ中腸腺





図 1-2 ボイルされたホタテガイ中腸腺

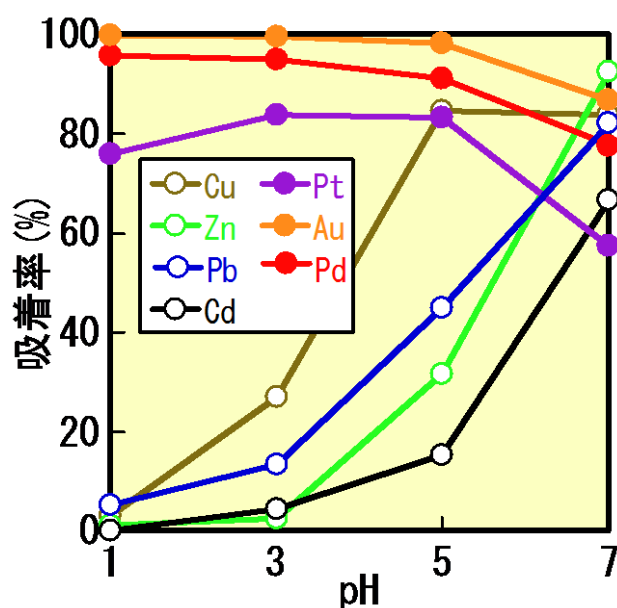


図 1-3 ホタテガイ中腸腺由来吸着剤による金属吸着特性

## 2. 研究目的

貴金属などの有価金属を含有する廃電子基板等の小型家電廃棄物は法整備とともに現在回収が始まっているが、一般廃棄物としてとりあつかわれている物に関しては、とくに北海道など面積が広く、金属精錬所から遠い地域では、回収・輸送コストなどの問題もあり回収されずに埋め立て処分されている量も多く、またその発生量も今後さらに増大すると試算されている。北海道内における貴金属及びレアメタル回収可能性推定量を道内での販売数、平均使用年数、平均重量、基板等の重量比や各元素の含有量<sup>2)</sup> から試算したものを表 2 に示す。

本研究では、ホタテガイ中腸腺の新たな高度利用法の開発を行う。すなわち、各種廃小型家電に比較的

高濃度に含まれ、採算可能と考えられる金およびパラジウムなどの貴金属に対して、ホタテガイ中腸腺を用いた分離回収プロセスに関する事業化に向けた応用研究を行い、精錬遠隔地からの各種小型家電廃棄物に含まれる貴金属類を保管・輸送コストの削減のため濃縮減容化する技術を開発することを目的とする。

表2 北海道内における貴金属及びレアメタル回収可能性推定量

品名	Au	Nd	Pd	Ta	W
携帯電話	19.7	0	1.5	9.6	66.2
デジカメ	11.9	0	0.6	100.2	4.2
液晶テレビ	14.7	0	0	0	0
プラズマテレビ	13.2	2.8	2.8	4.9	0
ビデオデッキ	0.3	0	0.6	0.2	0.1
DVDプレーヤー	2.7	0	0.1	0.1	0.1
HDD内蔵DVD	191	0	3.6	13.6	0.8

単位 kg/年

### 3. 研究方法

小型家電廃棄物等の電子基板に含有する金およびパラジウムなどの貴金属を対象に、粉碎、焙焼、浸出、ホタテガイ中腸腺廃棄物由来吸着剤を用いた吸着、後処理（焼却および再溶解および再沈殿生成など）工程からなる廃電子基板からの貴金属回収処理フローを組み立て、これらの各工程における処理条件を検討し、新規貴金属回収プロセスを構築する検討を行う。具体的には各工程に関して、以下の各項目の検討を行った。

#### ① 廃小型家電からの貴金属類の浸出前処理方法検討

以降の酸などによる貴金属の浸出工程が効率的に行われるような粉碎、焙焼などの最適な前処理条件を検討する。

#### ② 廃電子基板からの貴金属浸出条件検討

粉碎焙焼後の電子基板類から酸により貴金属を浸出するにあたり、酸の種類や濃度、処理時間・温度などについて検討し、最適な条件を見だし、吸着時の悪影響が少なく、貴金属を高率に浸出する条件を決定する。

#### ③ 実規模での吸着を考えたベンチスケールでの吸着試験

数 kg 規模の廃電子基板からの溶出液を用いてバッチ法を中心による吸着濃縮試験を行う。攪拌速度や固液比、処理時間および固液分離法について検討し、最適な条件を見だし、実プラントにおいて最適な吸着プロセスを導く。カラムの充填方法なども検討し、可能ならばカラム法についても検討する。

#### ④ 貴金属メタル回収条件の検討

吸着済みのホタテガイ中腸腺を用いて粗貴金属メタルとして回収する各種条件を決定する。具体的には貴金属を吸着した吸着剤を焙焼する各種温度、時間、雰囲気等について検討し、エネルギー消費を考慮し

ながら最適な条件を見いだす。さらにホタテガイ中腸腺に含まれる酸化けい素を除くための再溶解処理など回収された貴金属の純度向上に関する検討も行い、最適金属回収条件を決定する。

#### ⑤プロセス全体の検討

以上の検討結果を基にプロセス全体の整合性の検討を行う。

仮焼処理など試料の加熱には ADVANTEC 電気マuffle 炉 FUM302PA-JD40A0301 に廃棄ユニットを付けて使用した。高温でのばい焼はモトヤマ SUPRE-C SC-2025H 型超高速昇温炉を使用した。溶液の攪拌には少量の場合、マグネチックスターラー、多量の液ではスリーワンモーター-BL-300 型に羽根長さ 80mm、厚さ 20mm の PTFE 製羽を取り付けて使用した。

各種分析には以下の装置を使用した。ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) による定量分析および半定量分析は島津製作所 ICPS-8100 型シーケンシャル ICP 発光分光分析装置、ICP 質量分析法による半定量分析はアジレント 7700x 型、蛍光 X 線分析法による半定量分析 (ファンダメンタルパラメータ法) は RIGAKU PRIMUS II 型波長分散型蛍光 X 線分析装置を使用した。試薬類は特に断らない場合は、特級以上のグレードのものを使用した。分析には電子工業用 EL グレードや原子吸光分析用試薬を用いた。純水は YAMATO AUTOSTILL WA710 により製造したものを使用した。湿式分析にはその純水をオルガノ LABPURE ULTRA によりさらに精製した超純水を用いた。

湿式分析には、ホタテガイ中腸腺、浸出液等は硝酸、必要に応じて過酸化水素水、過塩素酸、塩酸、ふっ化水素酸を追加して加熱分解後、溶液での金の安定性を確保するため塩酸、硝酸混酸に溶解し、定容後測定した。なお、湿式分析に関しては、電子基板は極めて多くの種類の元素を含む<sup>3)</sup> ことから、試料の分解に不可欠なマトリックス組成を参考に分解処理を行い、分析を実施した。

## 4. 結果及び考察

### (1) 廃小型家電からの貴金属類の浸出前処理方法検討

まず、電子基板の粗粉碎方法について調査を行った。実際の回収処理を行っている事業所や産業廃棄物破砕機のメーカーに聞き取り調査を行った結果、パソコンやキーボードに使用されている電子基板はガラス繊維に樹脂を含浸させたもので、電子部品も多く実装されており、ジョークラッシャーや手動折り曲げによる粉碎では滑りが生じて破砕が困難なことが分かった。2 軸型の剪断破砕機は互いに反対方向に回転する刃で噛み込みながら滑らずに破砕されるので、2cm 程度まで比較的容易に破砕可能であることが分かった。パソコンのマザーボード (CPU 用アルミニウムフィンを除いたもの)、キーボードの基板などを中心に約 11kg の廃電子基板を調達し、以下の試験に用いた。粉碎機と粉碎前後の電子基板を図 4-1-1~4-1-3 に示す。

次に、粗粉碎後の電子基板をクロムスチール製振動ミルで <1.18mm まで粉碎し、温度条件を変えてアルミナるつぽで仮焼し、仮焼物に対して王水を用いて金を浸出させ、浸出した金を ICP 発光分光分析法により定量することで最適仮焼温度の検討を行った。

表 4-1-1 に、XRF での分析結果を示す。樹脂を含むことから炭素が多く、基板の強化のためガラス繊維が使用されていることから、けい素、アルミニウムも検出された。また、難燃剤と思われる臭素が検出された。重金属類については銅、すず、鉄、鉛が 1%以上含まれており、金は検出されたがこの分析法では感度が十分ではなく精度が悪いが 0.01%程度含有していることも分かった。本試料について、ふっ化水素酸および過酸化ナトリウムによるアルカリ融解処理を行って完全溶解し、ICP 発光分析法により金を定量して固体濃度に換算すると 130mg/kg であり、これを基準に浸出率等を計算した。ただし、部品が実装されたままの

廃電子基板の場合、特定の元素が非常に狭い領域に存在すると考えられ、XRF に使用される 10g 程度の試料では試料の均一性が十分に保証できないことに注意が必要である。特に、粒度が大きな試料に関してはバラツキがあると考えられる。次に表 4-1-2 に 550℃ 仮焼後の電子基板の XRF 分析値を示す。仮焼後の試料は炭素含有量が大きく減少しており、樹脂等の有機物が少なくなっていることが分かる。また、仮焼前の電子基板に含まれていた臭素と塩素の濃度も減少しており、熱処理による揮散がみられた。

次に、仮焼温度を変化させ、残存する灰を王水で浸出させた時の試験フローと浸出率を、それぞれ図 4-1-4 と図 4-1-5 に示す。また、250℃ と 450℃ 処理後の試料の写真を図 4-1-6 に示す。処理試料の昇温は特に吸排気を行わないマッフル炉を用いて行った。試料の自燃による温度上昇を防ぐため、常温から各温度まで 3h の設定、定温での維持時間は 5h とし、その後自然放冷により常温に戻した。

これより、熱処理をしなくても、1.18mm 以下まで粉碎した電子基板に含まれる金の約 6 割は王水により浸出されるが、効率よく浸出するには 450℃ 以上の温度で仮焼処理をする必要があることが分かった。これは電子基板に含まれる金は樹脂にモールドされている部分もあり、樹脂中の金は酸との接触がしづらいため反応しなかったのが、仮焼処理により樹脂が除かれ、電子基板に含有している金が完全に溶解したと考えられる。これに対して、250℃ 処理では処理後の試料の色も黒く、浸出率も十分ではないことから有機物がまだ残存していると考えられる。



図 4-1-1 2 軸型剪断破碎



図 4-1-2 電子基板



図 4-1-3 粗粉碎後の電子基板

表 4-1-1 電子基板の組成

C	25.7 %	Zn	0.60
O	31.1	Br	3.8
F	0.11	Sr	0.04
Mg	0.30	Zr	0.01
Al	9.4	Ag	0.05
Si	10.8	Sn	1.7
P	0.11	Sb	0.24
S	0.09	Ba	0.24
Cl	0.36	Au	0.01
K	0.04	Pb	1.1
Ca	5.7		
Ti	0.17		
Cr	0.12		
Mn	0.03		
Fe	1.4		
Ni	0.23		
Cu	6.5		

表 4-1-2 550°C仮焼物の組成

C	1.4 %	Cu	14.5
O	36.6	Zn	1.3
F	0.16	Br	1.0
Na	0.15	Sr	0.06
Mg	0.48	Zr	0.02
Al	11.2	Ag	0.07
Si	16.8	Sn	2.8
P	0.15	Sb	0.34
S	0.12	Ba	0.35
Cl	0.19	Au	0.01
K	0.06	Pb	1.4
Ca	8.4		
Ti	0.22		
Cr	0.16		
Mn	0.03		
Fe	1.7		
Ni	0.27		

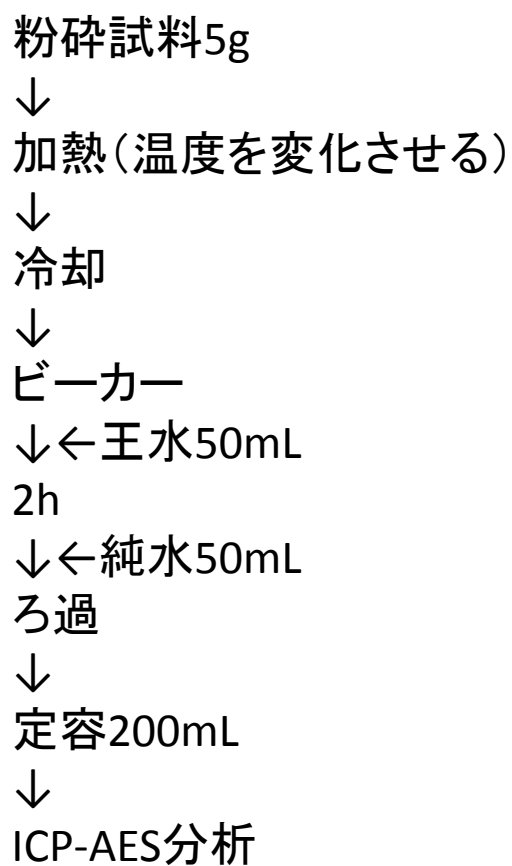


図 4-1-4 王水浸出率に対して仮焼温度の影響の試験フロー



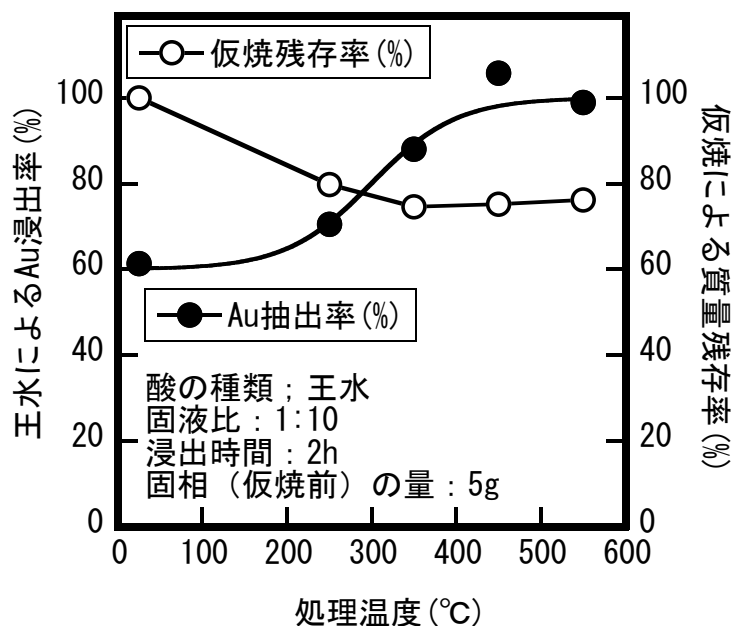


図 4-1-5 金の浸出率に対する仮焼温度の影響

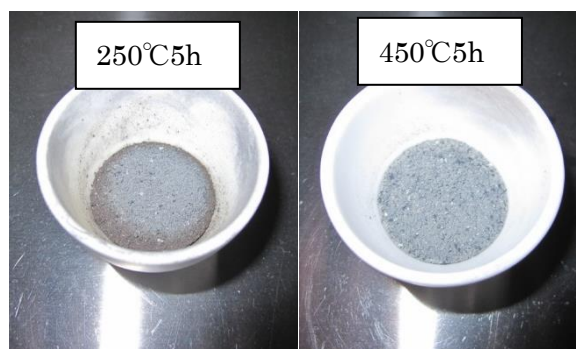


図 4-1-6 仮焼処理後の電子基板

## (2) 廃電子基板からの貴金属浸出条件検討

各種浸出条件を変化させて、電子基板仮焼物から金を酸浸出させ最適処理条件の検討を行った。図 4-2-1 にフローを示す。図 4-2-2 に示すように、硝酸単独でも約 60%の金浸出が可能だが、王水では 90%が浸出された。硝酸のみで通常は溶解しない金が浸出されているのは、仮焼後もわずかに残っている塩素や臭素（塩化物および臭化物として存在している可能性が高いと考えられる）が硝酸により酸化され、塩素や臭素となり金を酸化溶解している可能性があるが、詳細は不明である。

次に、仮焼物に対して王水の量を変化させて浸出率の変化について調べた結果について図 4-2-3 に示す。固相に対しての重量体積比で 1:2 より酸の量が多い場合は金を約 90%浸出可能であることが分かった。しかし、最低限固液の接触に必要な液量に近く、浸出が不安定になると考えられるので、安全を見て 1:5 が望

ましいと考えられる。また、王水濃度を変化させた試験では、図 4-2-4 に示すように王水を 1/2 倍に希釈した液では十分な浸出率が得られたが、それ以下では急激にほとんど浸出されなくなった。これは王水による酸化力が急激に弱くなるのと酸が不足するためと考えられる。以上の検討結果から、浸出率の得られた中で浸出力が最も弱いと考えられる条件である処理において、仮焼物 (<1.18mm) を王水 1/2 希釈液、固液比 1:2 で 30 分間浸出したときでも 94% の浸出率が得られた。

次に、仮焼電子基板の金の浸出に対する粒度の影響について検討した。粒度の影響の検討においては、試料の偏析の影響が非常に大きいと考えられるため、仮焼後、<1.18mm まで振動ミルで粉碎した試料は 5g で浸出試験を行ったが、電子基板を 2cm に粗粉碎して仮焼し、そのまま浸出した場合とカッターミルおよびコーミルで仮焼物を解砕したものを浸出した場合については 75g で試験を行った。これは、試料の偏析は単位重量あたりの粒子の個数の平方根に反比例して小さくなり、粒子の質量は直径の 3 乗に比例すると考えると、同程度の偏析にするためには最大粒径の比の 3/2 乗になると考えられ、最大粒径が 1.18mm と 20mm では 5g に対して 349g 程度となるが、規模が大きくなりすぎるため、ある程度の偏析を容認して実験を行った。また、粒度の大きな樹脂を十分に酸化させるため仮焼時間は 45h とした。その結果、図 4-2-5 に示したように、電子基板仮焼物の王水浸出時の粒度を変化させた場合、粒度が小さい方が浸出率は高いが、その差は小さく、粗粉碎のみ(最大粒径は約 20mm)でも浸出率 80% (<1.18mm の浸出率に対して 87%) が得られた。これより、粗粉碎のみでも金は王水に十分浸出されることが分かった。仮焼後の写真を図 4-2-6 に示す。また、浸出後の試料は、図 4-2-7 に示すようにガラス繊維が主たる残存物であることが分かった。

**仮焼粉碎試料3.86g(元の質量5g相当)**

↓

**ビーカー**

↓ ← **酸**

↓ **酸の種類や量を変化**

**放置浸出(0.5hと2h)**

↓ ← **純水で希釈**

↓ **ろ紙へのダメージを防ぐ**

**ろ過**

↓ ← **適量の酸添加**

**定容200mL**

↓

**ICP-AES分析**

図 4-2-1 浸出条件検討フロー

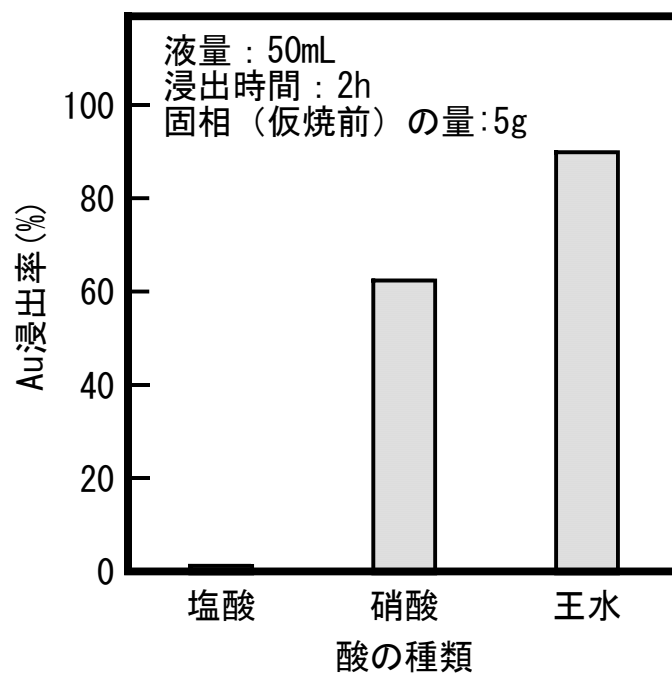


図 4-2-2 金の浸出に対する酸の種類の影響

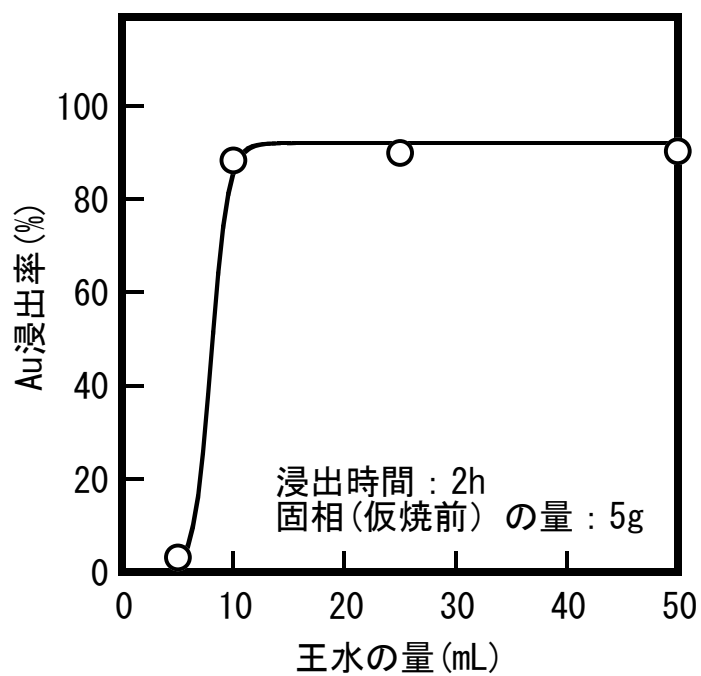


図 4-2-3 金の浸出に対する王水の量の影響

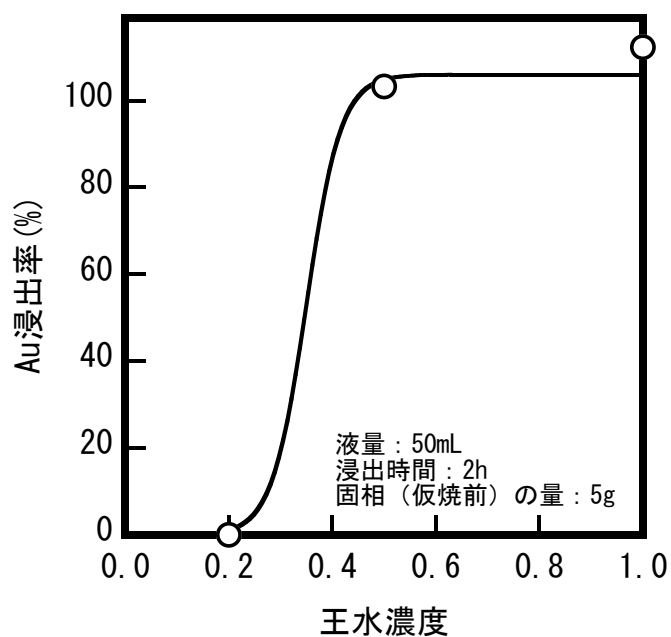
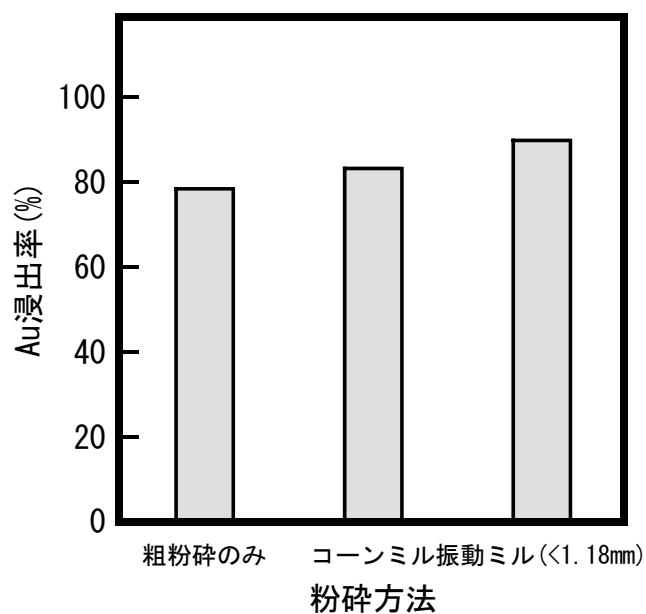


図 4-2-4 金の浸出に対する王水濃度の影響



酸の種類 : 王水  
固液比 : 約1:10  
浸出時間 : 2h  
固相 (仮焼前) の量 :  
97g (粗粉碎のみ及びコーンミル、5g (振動ミル<1.18mm))

図 4-2-5 金の浸出に対する仮焼物粉碎方法および粒度の影響

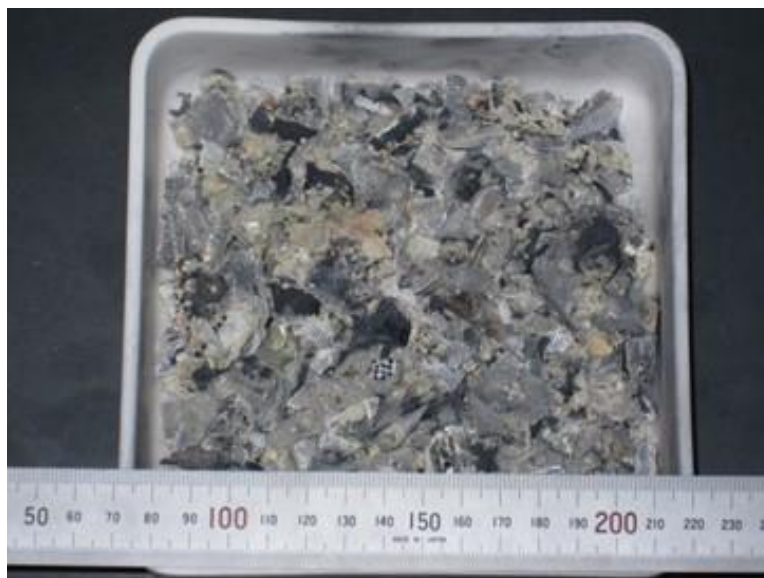


図 4-2-6 粗粉碎のみで仮焼した電子基板



図 4-2-7 粗粉碎のみで仮焼した電子基板の王水浸出後

### (3) 実規模での吸着を考えたベンチスケールでの吸着試験

ホタテガイ中腸腺は強酸下で貴金属に対し強い吸着能があるが、そのメカニズムについては明らかにされていない。類似のバイオマスによる金属吸着研究<sup>4)</sup>としては柿渋による還元吸着が報告されているが、これは水溶性であるため不溶性にするため調製には重合処理が必要である。また、リグノフェノールによる吸着<sup>4)</sup>が検討されているが、単金属についても吸着性があることから貴金属の分離に使用するには選択性が乏しい。キトサンやセルロースをアミノ化したものでは強酸下で白金、金、パラジウムに対して選択的に吸着する<sup>4)</sup>などホタテガイ中腸腺と類似した挙動を示すが、銅についてもある程度の吸着能を有するため、電子基板等銅を多量に含む場合には利用が困難と考えられる。ホタテガイ中腸腺ではペプシンで含有するタンパク質を分解したものによる吸着試験や各金属を吸着させた後、可溶化してサイズ排除クロマトグラフィーとICP質量分析装置を組み合わせ金属を吸着した高分子の分子量の推定などを行っている<sup>1)</sup>が、これらバイオマスの吸着は還元によるメタルとしての析出など一部明らかにされているメカニズムもあるが、現象論的な検討が多く、確定的な吸着メカニズムは不明である。

本試験でも、実試料を念頭に吸着率への酸濃度の影響、吸着剤との固液比、再使用についての本吸着剤の挙動を、ビーカースケールで検討した。

固液分離には遠心分離が適しているが、ベンチスケールや実規模での場合、強酸性下の多量のスラリーの固液分離を遠心分離器で行うのは強酸に耐える材質でなおかつ高速回転する部品を使用する必要があるため装置コストを考えると困難であることから、遠心分離操作を極力使用しない固液分離について検討した。カラム法についても可能であれば検討する予定であったが、得られた吸着剤をカラムに充填する場合、カラム内容積が大きくなると充填剤の表面積に対して体積の比率が大きくなり、より目詰まりが起りやすくなることから、カラム法によって液固比を上げる検討は困難と判断しバッチ法の検討のみとする事とした。

なお、本試験で使用したホタテガイ中腸腺由来吸着剤は北海道内浦湾沿いの水産加工場からボイルされて排出され冷凍保存されたものを解凍して既報<sup>1)</sup>に準じて図 4-3-1 に示す方法で調製した。実際の脱脂作業（最初の遠心分離工程後）と最終的に得られた吸着剤 343.52g のうち 50g の写真をそれぞれ図 4-3-2、図 4-3-3 に示す。



調理用家庭用プロペラ式ミキサー

←ボイルホタテガイ中腸腺500g

←エタノール500mL

粉碎(5回に分けて)

ポリびん

←塩酸25mL

混ぜてから遠心分離

3000rpm、10min(3つに分けて)

固相

←塩酸(1+9)150mL×3

混ぜてから遠心分離

3000rpm、10min(3つに分けて)

固相

3回  
繰り返す

ポリびんに移し、冷蔵庫保管343.52g回収

図 4-3-1 ホタテガイ中腸腺由来吸着剤調製方法



図 4-3-2 ホタテガイ中腸腺由来吸着剤調製(脱脂操作後)



図 4-3-3 得られたホタテガイ中腸腺由来吸着剤

### 1) 吸着に対する酸濃度の影響

金属回収事業所で試作された電子基板を王水で浸出した液を入手し、ICP-AESによる金の定量、ICP-AESによる主な元素の半定量分析を行うとともに、ホタテガイ中腸腺由来吸着剤で吸着試験を行い、酸濃度の影響について調べた。浸出液の分析結果を表 4-3-1-1 に示す。金の濃度のみ定量値で残りは半定量による分析値のため信頼性が低い。銅、すず、ニッケルなどは金の数 100 倍以上の濃度と考えられる。特に、銅は濃度が極めて高いことが分かった。吸着試験のフローを図 4-3-1-1 に示す。王水の希釈率と吸着率の関係を表 4-3-1-2 に示す。浸出液の希釈倍率で王水 1/4 より高い酸濃度では吸着率が 75%以下となり、同じ希釈率 1/2 では液固比を 100 から 20 に下げると吸着率は 22.8%から 44.2%に向上しているが、希釈率 1/4 まで希釈して液固比を 20 にまで低くして吸着剤を多く添加しても 73.4%と十分な回収率が得られなかった。また、王水原液および 1/2 希釈液ではホタテガイ中腸腺由来吸着剤の表面が溶解しているのが観察された。

吸着処理において、液固比を下げるのは貴金属回収に多量の中腸腺を必要とし、調製コストや後処理が煩雑になるなど限度があることから、吸着処理には王水 1/10 相当濃度まで希釈して行うのが望ましいことが分かった。

また、その条件では吸着処理時間を 30min としているが、これは固液分離にかかる時間と同様の時間で、吸着攪拌処理をこれ以上速くしても、固液分離の時間があるためあまり意味がないと考えられ、吸着速度は十分速いことが分かった。これは既報<sup>1)</sup>で検討した金のみ系の系と同様で、吸着速度には共存元素の影響は見られないことが分かった。

表 4-3-1-1 金属回収事業所で試作された  
電子基板王水浸出液

元素	mg/L
Au*	281
Cu	53000
Sn	14000
Ni	2100
Pb	990

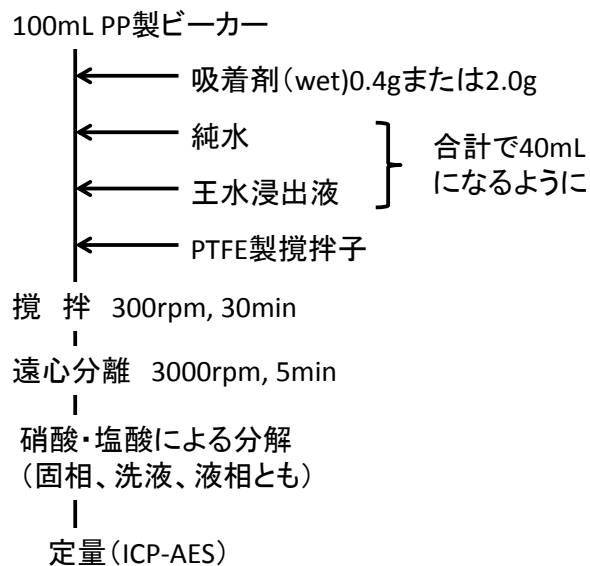


図 4-3-1-1 金属回収事業所で試作された  
電子基板王水浸出液でのホタテガイ中腸腺由来吸着剤による金吸着率試験フロー

表 4-3-1-2 金属回収事業所で試作された  
電子基板王水浸出液でのホタテガイ中腸腺由来吸着剤による金吸着率

王水希釈率	固相量 (g)	吸着率 (%)
1	0.4	34.6
1/10	0.4	85.0
1/2	0.4	22.8
1/2	2.0	44.2
1/4	2.0	73.4

## 2) 吸着に対する液固比の影響および0.1M塩酸による吸着後の吸着剤の洗浄の検討

吸着剤と電子基板からの浸出液の混合割合は処理コストに影響することから、最適な液固の比率についてビーカースケールで検討した。検討フローを図4-3-2-1に示す。大量の浸出液をごくわずかの吸着剤で処理できれば、濃縮率も向上し必要な吸着剤も少量ですむため後工程も規模を小さくすることができる。しかし、そのためには吸着剤が金に対して極めて高い分配比を有する必要がある。結果を図4-3-2-2に示す。既報<sup>1)</sup>で金のみを対象とした場合は、液固比50で試験を行った場合、金が10mg/L程度の濃度では吸着率は95%を超えているのに対して、本試験では液固比50でも90%程度であり、より多量の吸着剤を必要としている結果が得られた。これは、実際の電子基板には銅や鉄などの共存元素が数百倍以上の濃度で含まれている影響によると考えられる。液の濃度を1/20に希釈して同様の試験を行ったところ、金の回収率は90.8%に向上していることから、共存元素濃度が高い浸出液では液固比をさらに下げたほうが、吸着率が高くなることが分かった。しかし、吸着後の液量を考慮すると、実際の処理では回収率が80%以上になる液固比100程度が望ましいと考えられる。

また、液固比を100に固定して、吸着剤の量と液の濃度をともに半分にして吸着試験を行った結果、吸着率は66%まで低下した。固相に対する金の量は両者で変わらないことから、これは、固相の量が少なすぎて回収が十分回収されていないためであり、試験の規模を大きくすると改善されると考えられる。

次に、吸着処理後の吸着剤は水分を80%以上含んでおり、遠心分離等で含浸されている溶液を除去しても、固液分離は十分でない。そこで、電子基板浸出液を吸着させた吸着剤を0.1M塩酸で洗浄しその効果について検討した。処理フローを図4-3-2-3に示す。ICP発光分光分析法による半定量でいくつかの元素の半定量を行い、固相と液相との濃度比についてまとめた結果を表4-3-2-1に示す。固液比が大きい元素ほど、洗浄で溶液に溶出しにくい元素である。この結果より、金、りん、硫黄などは洗浄で除去されないのに対して、卑金属である鉄、鉛、銅などは容易に洗浄除去されることが分かった。けい素はこの分析では測定できないが、ホタテガイ中腸腺にはホタテガイの消化残渣である珪藻の死骸が多く含まれているため、塩酸洗浄しても二酸化けい素は除去されずに不純物として回収された貴金属に含まれると考えられる。

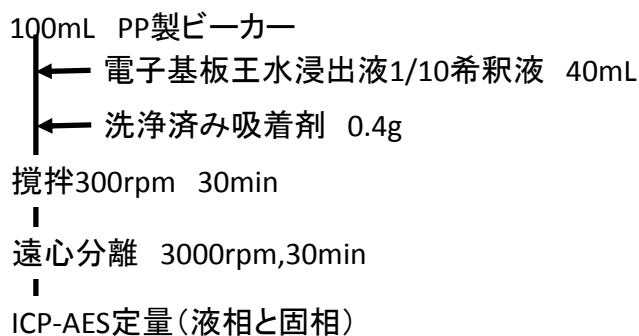


図 4-3-2-1 液固比の影響の検討フロー

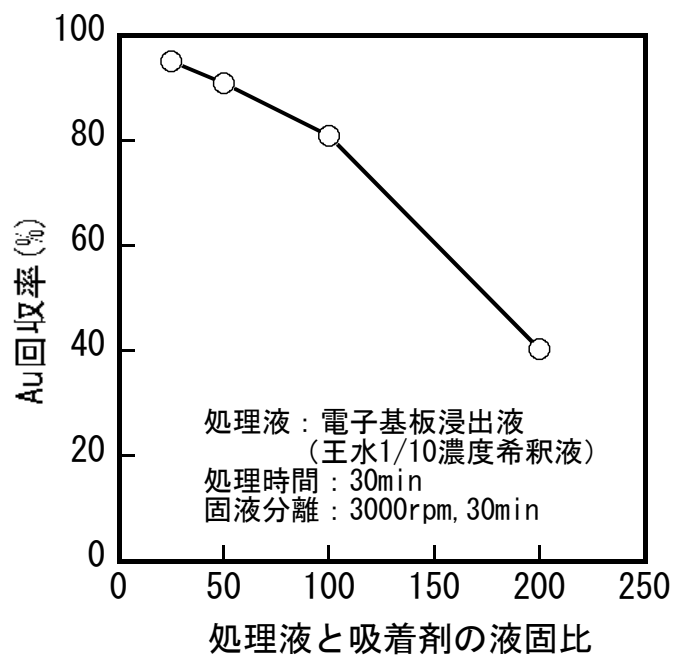


図 4-3-2-2 金の吸着率に対する液固比の影響

20L PP製バケツ

←電子基板浸出液希釈液5L

←ホタテガイ中腸腺由来吸着剤50g

攪拌、PTFE羽、200rpm、30min

サイフォンによる分離

固相

遠心分離

3000rpm、20min

固相

2.0g分取

100mL PP製ビーカー

←0.1M塩酸20mL

攪拌、PTFE攪拌子、300rpm、30min

遠心分離

3000rpm、10min

固相、液相とも分析

図 4-3-2-3 0.1M 塩酸による吸着済み吸着剤の洗浄による不純物検討フロー

表 4-3-2-1 吸着済み吸着剤を塩酸洗浄したときの各元素の分配

元素	濃度の固液比	元素	濃度の固液比
P	155	B	9
S	144	Mg	22
Fe	10	Ca	6
Br	15	Ni	3
Na	9	Zn	3
Al	4	Sr	21
Cu	3	Cr	4
Ag	83	Mn	3
Sn	74	Cd	15
Au	404	Ba	6
Pb	4		

### 3) 吸着済み吸着剤の再利用の検討

電子基板王水浸出液の吸着においてホタテガイ中腸腺由来吸着剤の金の吸着率が低下するのが、共存元素の影響のためか再確認するため、一度電子基板王水浸出液の吸着処理を行った吸着剤を希塩酸で洗浄し、含浸している高濃度の共存元素を除去してから、再度電子基板王水浸出液の吸着試験を行った。試験フローを図 4-3-3-1 に示す。ここでは既に一度電子基板王水浸出液の吸着処理を行った吸着剤として金濃度 214mg/kg 湿重量当たり（以下「-w」と表記する）の吸着剤を用いて再吸着と塩酸洗浄および3回目になる吸着試験を行った。吸着剤（固相）の濃度は工程の途中のものは分析不能のため、吸着後の液濃度を測定した。結果を表 4-3-3-1 に示す。この結果より、2回目の吸着時から吸着率は80%を割り込み、3回目では30%程度になっている。これより溶液からの金の回収には新しい吸着剤が必要であることが分かった。ただし、当初の金濃度 214mg/kg-w から 861mg/kg-w まで大きく増加していることも確認できたことから、向流法での回収プロセスの可能性があることが示唆された。また、途中で行っている 0.1M 塩酸洗浄ではほとんど金は溶出してこないことが確認できた。





図 4-3-3-1 3回吸着試験フロー

表 4-3-3-1 3回吸着試験結果

試料	濃度 (mg/Lまたは mg/kg-w)	Au量 ( $\mu$ g)	未吸着率 (%)
A	7.03	281	
B	214	85.6	
①	1.54	61.5	21.9
②	0.344	1.378	
③	5.07	203	72.2
固相	861	344	

#### 4) 固液分離の検討

装置コストを考慮し、遠心分離操作をなるべく少なくするため、固液分離について自然沈降による分離について検討した。王水濃度 1/10 になるように希釈した 5L の浸出液を用いて、そのまま 1 時間自然沈降処理を行い、ゴム管を用いてサイフォンで上澄みを分離し、上澄みを分析した結果、上澄みに 20% 金が残存していた。しかし、この液を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過した液について金を定量したところ、上澄みの濃度 0.35mg/L からろ過後 0.083mg/L まで約 1/4 に低下していた。これより、実際には液中の金は吸着剤に吸着しているが、細かい吸着剤は浮遊しており、それが液相として除かれるためロスが生じていると考えられる。

そこで、図 4-3-4-1 に示すように、予め吸着剤約 270g を 0.1M 塩酸 3L で 2 回洗浄し、微粒子を含む上澄みをあらかじめ廃棄して、微粒子の量を減らした再洗浄吸着剤を調製した。

再洗浄した吸着剤 50g を用いて、王水濃度 1/10 まで希釈した電子基板浸出液 5L に対して、吸着試験を行った。試験フローを図 4-3-4-2 に、サイフォンによる固液分離を行っているところを図 4-3-4-3~6 に示す。分析結果を表 4-3-4-1 に示す。これより、最終的に回収した吸着剤に金が約 95% 回収されており、残液には約 5%、洗浄に使用した 0.1M 塩酸(洗液も含む)に洗い出された金は 0.43% とわずかで、本方法により十分な回収が可能であることが分かった。

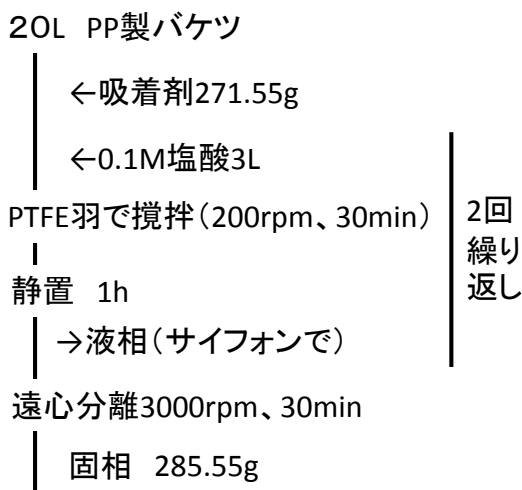


図 4-3-4-1 ホタテガイ中腸腺由来吸着剤再洗浄処理フロー

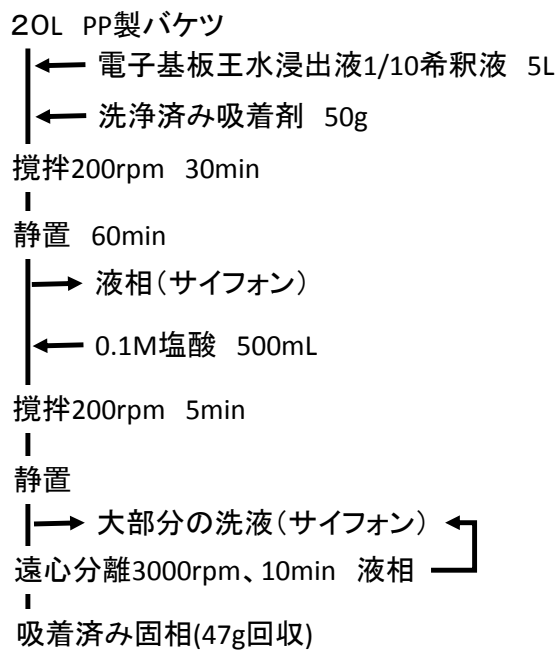


図 4-3-4-2 再洗浄済み吸着剤を用いた吸着試験フロー



図 4-3-4-3 再洗浄済み吸着剤を用いた固液分離 (吸着処理槽から上澄みを吸い取る)



図 4-3-4-4 再洗浄済み吸着剤を用いた固液分離（回収した上澄み）

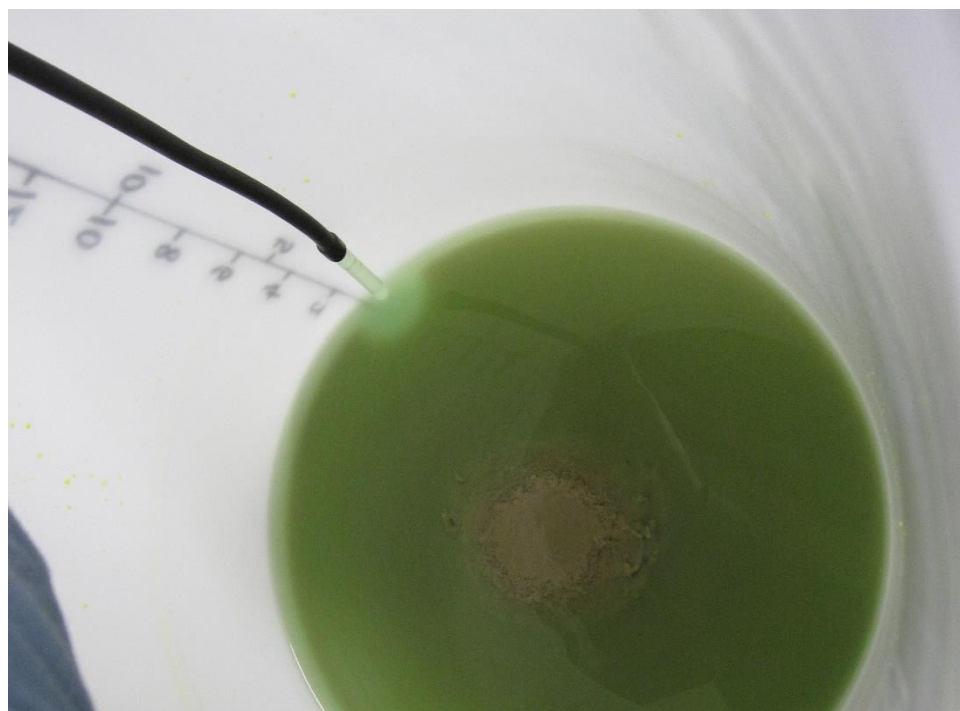


図 4-3-4-5 再洗浄済み吸着剤を用いた固液分離（上澄み回収終了直前で沈殿している吸着剤）



図 4-3-4-6 再洗浄済み吸着剤を用いた固液分離（分離された吸着剤）

表 4-3-4-1 再洗浄した吸着剤を用いての吸着試験結果

試料	金濃度mg/L またはmg/kg-w	量	金の量mg
浸出液(1/10王水濃度に希釈済み)	2.13	5L	10.56
回収後の浸出液	0.102	5L	0.52
洗浄後の0.1M塩酸	0.076	0.6L	0.05
吸着済みの吸着剤	214	46.87g	10.03

#### (4) 貴金属メタル回収条件の検討

吸着済みのホタテウロ約 30g を用いてばい焼試験を行った。結果を図 4-4-1 に示す。また、ばい焼前後の試料を図 4-4-2～6 に示す。600℃までのばい焼処理では、ばい焼物の色も黒く、それ以上の温度処理物に対して質量が大きい。700℃以上では質量も一定になり、色も緑色になっている。これより、ホタテガイ由来の有機物を完全に除くには 700℃以上の温度が必要であることが分かった。800℃でも性状は 700℃処理と変わらなかったが、ばい焼にかかるエネルギーおよび装置負荷を考えると 700℃処理が望ましいと考えられる。その後、(5) プロセス全体の検討で実施したベンチスケールによる試験で得た 1g

のばい焼物にふっ化水素酸を 20mL 加えて乾固してばい焼する(図 4-4-7)と質量が 0.37g 減少し、含まれる二酸化けい素をほぼ完全に除くことができた(走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型特性 X 線検出器による非破壊での測定によった)と考えられる。しかし、ふっ化水素酸を扱う設備等が必要になるため、実際には二酸化けい素を含む状態でも、電子基板に対して質量比で大きく濃縮できていることから、この形態で精錬所に送付するのが望ましいと考えられる。さらに、王水再溶解後乾固し、薄い塩酸酸性下でチオ硫酸ナトリウムを添加して加熱すると、硫化物イオンが生成して金は還元または硫化物、銀は硫化銀となり<sup>5)</sup>、沈殿をろ過後、ばい焼することによりアンチモン等の化合物である褐色の不純物は含まれているが図 4-4-8 に示す白色金属光沢を有する金銀合金を得ることができた。

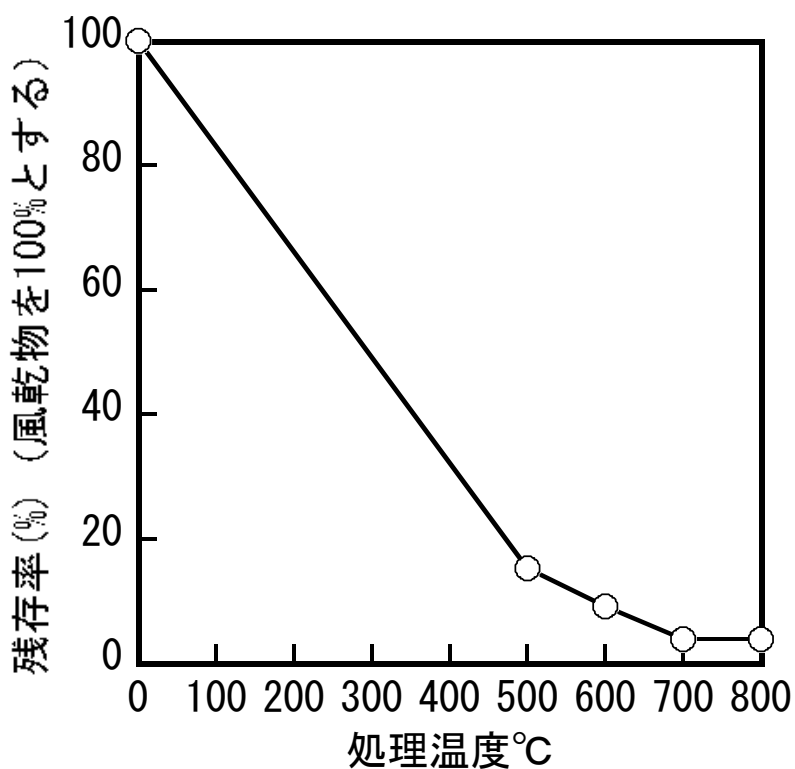


図 4-4-1 吸着剤のばい焼試験結果





図 4-4-2 吸着剤のばい焼試験(ばい焼前)



図 4-4-3 吸着剤のばい焼試験(500°C処理後)

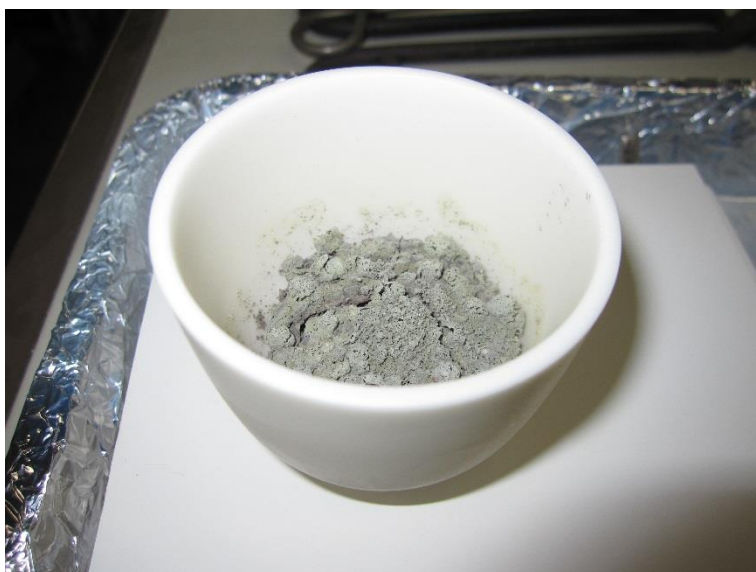


図 4-4-4 吸着剤のばい焼試験(600°C処理後)



図 4-4-5 吸着剤のばい焼試験(700°C処理後)





図 4-4-6 吸着剤のばい焼試験(800°C処理後)

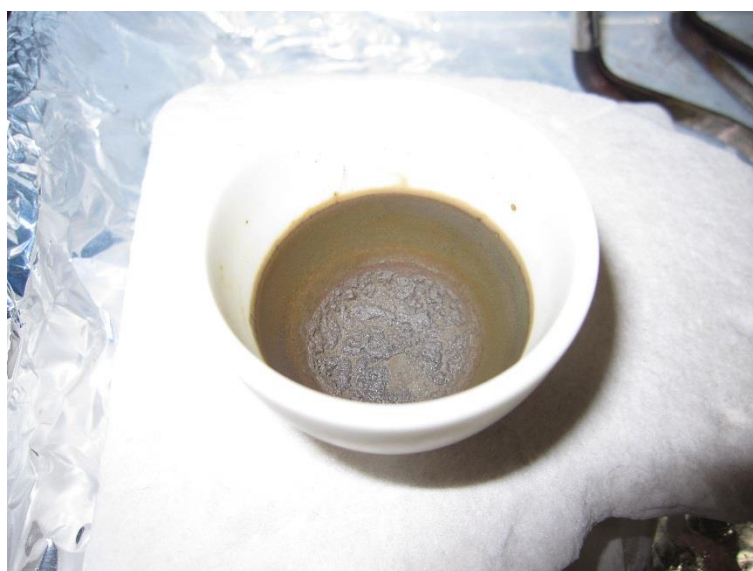


図 4-4-7 粗貴金属の吸着処理後ふっ化水素酸処理後



図 4-4-8 粗貴金属の再溶解後硫化物沈殿生成ばい焼後

#### (5) プロセス全体の検討

以上の検討結果を受けて450℃で仮焼した電子基板1600g(仮焼時の灰分75.5%から計算すると電子基板2119gに相当する)を用いて、ベンチスケールでの浸出処理およびホタテガイ中腸腺由来吸着剤(再洗浄済み)を用いて、貴金属の回収試験を実施した。実験のフローを図4-5-1に示す。浸出の工程の状況について図4-5-2～10に示す。0.1M塩酸による洗浄では金の再溶解はほとんどないことが分かったことから、吸着剤に含浸している卑金属をより除くため、洗浄回数を3回とした。浸出時の温度について、規模が少量の場合は溶解するときに発生する熱が逃げることから温度上昇はわずかであるが、このスケールで試験を行うと、溶解による熱が逃げにくいいため、液の温度は90℃以上になっていたことから、今回の試験ではPTFE製の反応容器を用いた。さらに規模の大きな実プラントレベルでは、温度上昇とともに急激な溶解に伴うガスの発生に注意する必要があることが分かった。一方、貴金属の溶解は、高温により急激に反応していることから、冷時の反応と同等か促進されていると考えられる。

吸着処理および吸着剤風乾時の状況を図4-5-11～18に示す。本方法で全量処理した場合について計算を行ったマスバランスについて表4-5-1に示す。また、得られた粗貴金属の組成を表4-5-2に示す。これらの結果より、電子基板に含まれている金の約80%が回収可能で、原料に対する重量比として約1/1000まで貴金属を1000倍濃縮可能であることが分かった。

最後に、この処理におけるランニングコストについて検討した。廃棄物リサイクルに関する経済性については多くの報告がある(例えば、6-8)が、実際には廃棄物等回収費用や人件費、装置導入に関わるイニシャルコスト等は実際にプラントを設置する事業所により条件が大きく異なる。今回の試験を応用した場合に実際のプラント規模程度と想定される1バッチ100kgの廃電子基板処理について、本手法では必ず必要になると考えられる、吸着剤を調製するための薬品代および電子基板を仮焼するための燃料費について、おおむねの単価から計算を行った結果を表4-5-3に示す。本処理プロセスでは最低限必要なランニングコストは得られる金の価格に対して1～2割程度と考えられ、プラントの設置場所や既存の設備等の条件等で実際の処理に係るコストは大きく変動するが、現状の処理費用に対して特別多くの費用を要することはないことが分かった。本手法は実処理プラントでも、特別な装置等も不要であり、地域ごとの小規模な回収を想定していることから、廃棄小型家電等を収集している処理業者において、施設等

のイニシャルコスト等大きな負担が要求されることもなく導入は容易で十分利用できると推察される。本手法では吸着剤の再利用による貴金属の濃縮が困難であることから、大幅な濃縮は難しく、中間処理費が上乘せされることになるが、使用している吸着剤の原料も道内で発生する廃棄物であるため、処理剤のコストは低減でき、廃電子基板に含まれる金、パラジウム等の高価な金属を非常に効率よく回収することができる。本プロセスは、地域ごとの回収・中間処理拠点などで排水処理設備等を有する処理場に設置した場合、運搬コストの削減と売却等の利益により、処理コストを回収できると考えられ、設備的にも経済的にも実現の可能性があると考えられる。

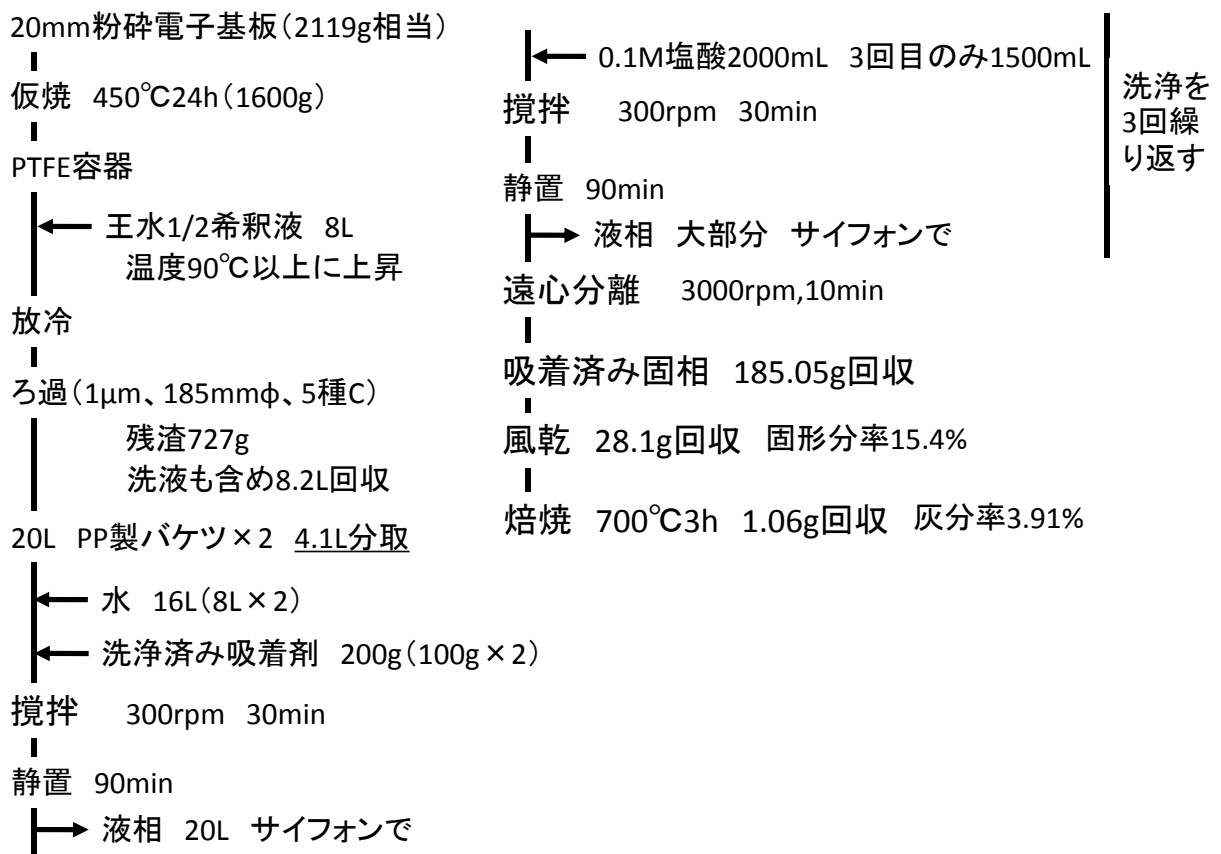


図 4-5-1 ベンチスケールでの処理フロー



図 4-5-2 浸出反応前の仮焼物



図 4-5-3 1/2 に希釈した王水(右)と浸出反応中の仮焼物

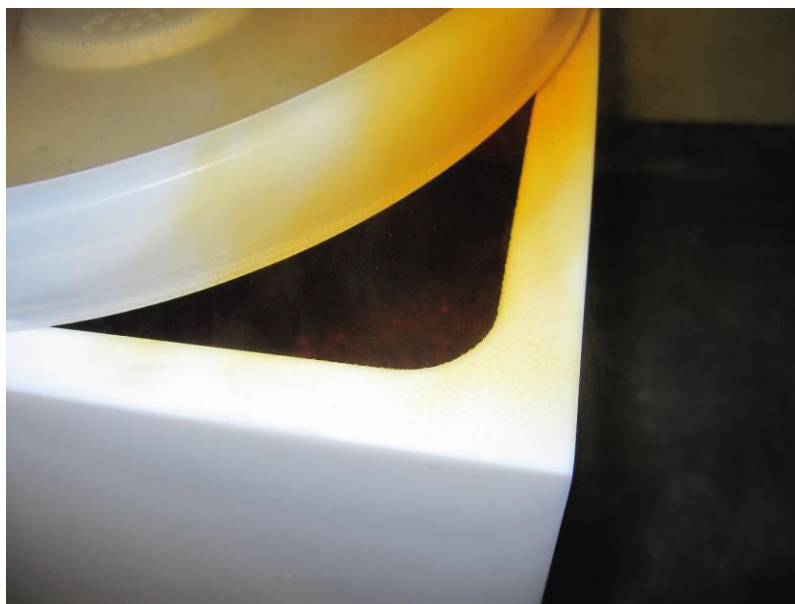


図 4-5-4 浸出反応で発生しているガス



図 4-5-5 浸出反応後の反応槽





図 4-5-6 浸出後の固液分離操作



図 4-5-7 浸出後の固液分離（浸出残渣）



図 4-5-8 得られた浸出液(固液分離後)



図 4-5-9 水洗浄後の浸出残渣



图 4-5-10 浸出残渣 (乾燥後)



图 4-5-11 吸着处理開始時





図 4-5-12 自然沈降後の固液分離



図 4-5-13 自然沈降による固液分離後の吸着剤



図 4-5-14 0.1M 塩酸で洗浄後(1回目)の吸着剤

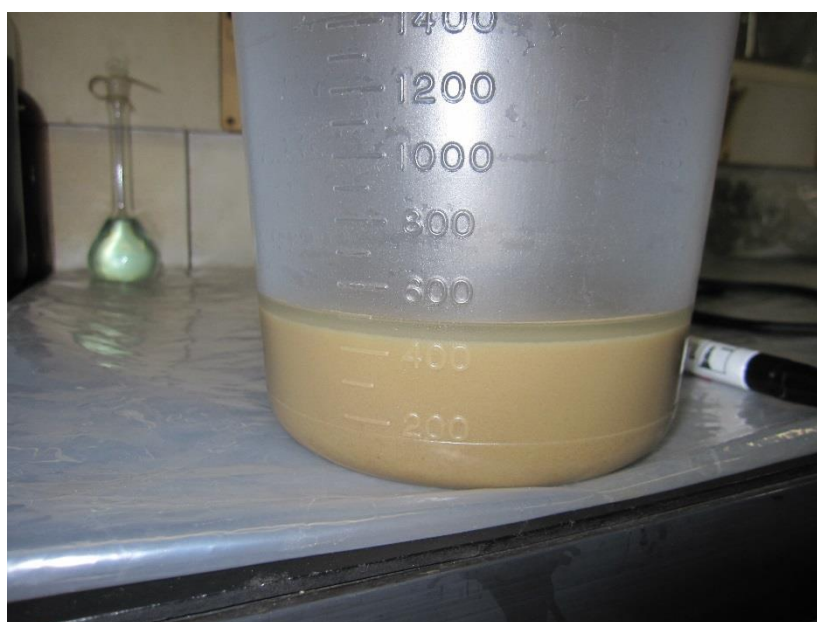


図 4-5-15 0.1M 塩酸で洗浄しサイフォンにより上澄みを除いた吸着剤



図 4-5-16 遠心分離後の吸着剤



図 4-5-17 回収された吸着剤(全量)



図 4-5-18 風乾後の吸着剤

表 4-5-1 ベンチスケール(約 2kg)での廃電子基板からの  
ホタテガイ中腸腺由来吸着剤による金の回収でのマスバランス

試料	量	Au濃度 mg/kgまたは	Au量 mg
原料	2119g	190	*
仮焼灰	1600g	250	390
浸出液	8200mL	46	380
浸出残渣	727g	22	15
吸着算液	40L	1.7	6.7
洗浄液	11L	0.93	10
吸着剤(湿)	370g	840	310
吸着剤(乾)	56.9g	0.55%	*
焙焼物	2.23g	14%	310

\* 計算による

表 4-5-2 得られた粗貴金属の組成 (XRF による)

元素	濃度(%)	元素	濃度(%)
SiO <sub>2</sub>	36	ZnO	0.24
Ag	24	PbO	0.2
Au	13	TiO <sub>2</sub>	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.8	K <sub>2</sub> O	0.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	NiO	0.1
CO <sub>2</sub>	3.4	CaO	0.1
CuO	2.4	SrO	0.09
SnO <sub>2</sub>	1.7	ZrO <sub>2</sub>	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08
Br	1.4	MgO	0.06
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	MoO <sub>3</sub>	0.03
PdO	0.81	SO <sub>3</sub>	0.02
Cl	0.45	Na <sub>2</sub> O	<0.01

表 4-5-2 試算した本プロセスのランニングコスト

電子基板100kg処理		単価 円	金額 円
吸着剤	18.86kg		
エタノール	27.4L	164.244	4500
塩酸	5.2L	11.603	60
王水	189L		
塩酸	141L	11.603	1636
硝酸	47L	40.85	1920
薬品代		合計	8117
仮焼燃料	41.9MJ		
A重油	28.2L	60	1692
総計			9809
参考			
回収	金 147g	5000	73500

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

- ① 金属回収処理事業所等への聞き取り調査より、電子基板の破碎には滑らずに破碎可能な、2軸型剪断破碎機が適していることが分かった。
- ② 粉碎した電子基板により仮焼温度と王水への金の浸出濃度との関係について検討を行った。450℃以上で王水浸出によりほぼ完全に金が浸出できた。450℃仮焼電子基板を対象に、浸出に用いる酸の種類、量、濃度、処理時間などを変えて浸出試験を行い、金の約90%の浸出が可能な条件を得た。
- ③ 上記浸出条件により電子基板から王水浸出した液を用いて、ベンチスケールで吸着試験を実施した。吸着剤を0.1M塩酸で洗浄し、予め微粒子を除去することにより、金吸着後の固液分離において自然沈降による処理が可能で、処理装置のコストを押し上げる全量の遠心分離は不要になった。
- ④ 洗浄後の吸着剤の有機物の分解除去条件を検討し、最適処理温度を得た。金銀の合計で36%のばい焼物を得た。
- ⑤ 以上の工程の最適化により構築した新規プロセスにより、廃電子基板約2kgを処理し、浸出工程で回収率約95%、吸着・洗浄工程で回収率80%以上、全工程としては含有する金の約80%を回収可能であることが分かった。洗浄処理後、吸着剤の焙焼により金と銀の合計で36%、不純物として二酸化けい素約40%、酸化りんを9%含有する回収物が得られた。電子基板に多量に含まれる鉄や銅は酸化物として5%以下に低減する事が可能となり、既存の研究による活性炭吸着に対して高い分離除去特性を示した。また、本プロセスを適用する事により、電子基板中の粗貴金属は、重量比にて約1/1000に1000倍濃縮することが可能となった。また、吸着剤調製用薬品および電子基板仮焼に係るランニングコストについて推算すると、100kgの電子基板を処理するのに9800円程度となることが分かった。

### (2) 環境政策への貢献

電子基板全体から浸出工程で回収率約95%、吸着・洗浄工程で回収率80%以上、全工程で含有する金の約80%を回収可能で、金と銀の合計で36%含有する回収物が得られており、電子基板中の粗貴金属は、重量比にて約1/1000に1000倍濃縮することができた。また、ランニングコストの推算より、100kgの電子基板を処理するのに9800円程度となることが分かった。プラントの設置場所や既存の設備等の条件等で実際の処理に係るコストは大きく変動するが、現状の処理費用に対して特別多くの費用がかかるわけではないことが分かった。本手法は実処理プラントでも、特別な装置等も不要であり、地域ごとの小規模な回収を想定していることから、廃棄小型家電等を収集している処理業者において、施設等のインシヤルコスト等大きな負担が要求されることもなく導入は容易で十分利用できるかと推察される。吸着剤の再利用による貴金属の濃縮が困難であることから、大幅な濃縮は難しく、中間処理費が上乗せされることになるが、使用している吸着剤の原料も道内で発生する廃棄物であるため、処理剤のコストは低減でき、廃電子基板に含まれる金、パラジウム等の高価な金属を非常に効率よく回収することができる。本プロセスは、地域ごとの回収・中間処理拠点などで排水処理設備等を有する処理場に設置した場合、運搬コストの削減と売却等の利益により、処理コストを回収できると考えられ、設備的にも経済的にも実現の可能性があると考えられる。

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果は、北海道内で発生するホタテガイ中腸腺廃棄物が原料であり、非常に高効率に電子基板等の貴金属を濃縮可能なプロセスであることから、運搬コストの削減と売却等の利益によって処理コストの一部が回収できると考えられ、中間処理拠点などで排水処理設備等を有する処理場に設置を提案するなど、行政的に活用が可能と考えられる。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

#### <その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 富田恵一、若杉郷臣：北海道立総合研究機構工業試験場報告 Vol. 315(2016 秋発行)「ホタテガイ由来吸着剤による電子基板からの貴金属回収技術」（予定）

### (2) 口頭発表（学会等）

- 1) 2015年5月18日 2015工業試験場成果発表会ポスター発表「廃電子基板からの貴金属浸出技術の開発」
- 2) 2015年9月8日 平成27年度資源・素材関係学協会合同秋季大会一般ポスター発表「電子基板からの湿式貴金属回収前処理としての仮焼および浸出処理の検討」
- 3) 2016年6月1日 2016工業試験場成果発表会口頭発表「ホタテガイ由来吸着剤による電子基板からの貴金属回収技術」
- 4) 2016年12月1日 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会 平成28年度分析分科会 第48回分析技術討論会 講演「ホタテガイ中腸腺を用いた廃電子基板からの貴金属回収」（工業系地方公設試験場対象 予想参加者数約100人 予定）

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

### (4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 2015年5月18日 2015工業試験場成果発表会ポスター発表「廃電子基板からの貴金属浸出技術の開発」にて初年度研究成果紹介（道内中小企業を中心に一般市民向け、総来場者数500人）
- 2) 2016年6月1日 2016工業試験場成果発表会口頭発表「ホタテガイ由来吸着剤による電子基板からの貴金属回収技術」にて研究成果紹介（予定）（道内中小企業を中心に一般市民向け、総来場者数602人）



- 3) 2016年12月1日 産業技術連携推進会議知的基盤部会分析分科会 平成28年度分析分科会 第48回分析技術討論会 講演「ホタテガイ中腸腺を用いた廃電子基板からの貴金属回収」(工業系地方公設試験場対象 予想参加者数約100人 予定)

#### (5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 2014年11月20日付け日経産業新聞(全国版)記事「ホタテ内臓で貴金属回収」
- 2) 2016年7月4日付け日刊産業新聞(全国版)記事「MONDY INTERVIEW ホタテガイを金属回収に利用」

#### (6) その他

特に記載すべき事項はない。

### 8. 引用文献

- 1) 富田恵一、若杉郷臣、高橋徹、長野伸泰：ホタテガイ中腸腺を用いた金属吸着材の試作、北海道立工業試験場報告 307(2008)p. 69-75
- 2) (株)エコニクス：北海道のレアメタル資源調査及びリサイクルに関する研究報告書(2009)
- 3) 貴田晶子、白波瀬朋子、川口光夫：使用済みパソコン中のレアメタル等の存在量と金属分析、廃棄物資源循環学会誌 20、(2009)p. 59-69
- 4) 井上勝利：バイオマス廃棄物の有効利用による有害金属の除去および有価金属の回収、Journal of MMIJ、123(2007)p. 59-67
- 5) 作田庸一、小野富三：原子吸光光度法による写真廃液中の銀の定量、北海道立工業試験場報告 278(1979)p157-160
- 6) 中村崇：小型家電のリサイクルー人工鉱床の展開ー、廃棄物資源循環学会誌 20、(2009)p. 70-76
- 7) 原田幸明：レアメタル類の使用状況と需給見通し、廃棄物資源循環学会誌 20、(2009)p. 59-69
- 8) 吉田文和：都市鉱山の経済学ーエレクトロニクス製品を中心にー、Journal of MMIJ、126(2010)p. 166-171



課題番号: 3K142004  
 ホタテガイ中腸腺を用いた廃電子基板からの貴金属回収技術の開発  
 研究代表者 富田恵一

廃電子基板に含まれる貴金属を回収するために、仮焼・酸浸出条件を検討し、ホタテガイ中腸腺由来吸着剤を用いた吸着・洗浄・焙焼からなる新たなプロセスを構築した。各工程における条件の最適化を行い、含有する金や銀などの貴金属を鉄、銅などの卑金属から高選択性かつ高効率に濃縮分離して回収する技術を開発した。これは、多量の卑金属共存元素を含む実廃電子基板溶出液から高度に選択的に貴金属を分離可能な技術である。

基礎検討の結果を基にして  
 ベンチスケールによる検討

▶

**実プラント設計のための課題の把握と解決**



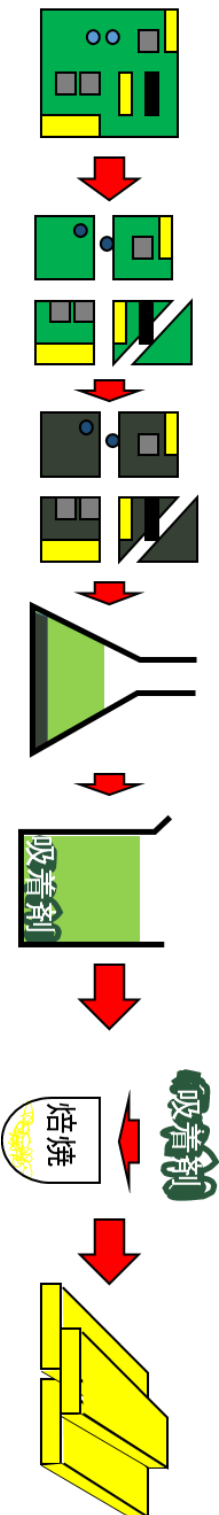
得られた  
最適処理条件

破碎:	王水 1/2	吸着:	30min	風乾処理	重量比:
2軸タイプ	液固比5	固液分離:	サイフォン	焙焼:	約1/1000
仮焼:	30min以上	と遠心分離	700°C、3h	金回収率:	>80%
450°C、24h	発熱(加温不要)	高純度化			

焙焼前の  
塩酸洗浄

吸着剤

貴金属含有率:  
約40%



[研究概要図]

[英文概要]

Development for Noble Metals Recycle Technique from  
Waste Printed Circuit Board Using Mid-Gut Gland of Scallop

Principal Investigator: Keiichi TOMITA

Institution:

Local Independent Administrative Agency Hokkaido Research Organization,  
Industrial Research Institute, Environment and Energy Research Division,  
Environment Technology Group, Chief for Analytical Chemistry

Nishi 11-chome, Kita 19-jo, Kita-ku, Sapporo-City, Hokkaido, 060-0819, JAPAN

Tel: +81-11-747-2936 / Fax: +81-11-726-4057

E-mail: [tomita-keiichi@hro.or.jp](mailto:tomita-keiichi@hro.or.jp)

[Abstract]

Key Words: Noble metal, Recycle, Recovery, Scallop, Adsorption, Printed circuit board, Waste, Mid-gut gland

In Hokkaido, scallop mid-gut gland that is discharged from the seafood processing factory a year more than 20,000 tons as waste with the increase in the production volume of scallops. The scallop mid-gut gland is found to have a high degree of selectivity and strong adsorption capacity for the noble metals in acid condition. Aiming to use to the recovery of noble metals from small devices waste from houses as a new usage of the mid-gut gland of scallops, to target the noble metals such as gold and palladium contained in the waste of printed circuit board, regarding precious metal recovery processing flow from the waste of printed circuit board consisted in grinding, roasting, leaching, adsorption using the adsorbent form the scallop mid-gut gland, and the post-processing (such as incineration and re-dissolving and re-precipitation), it was considered these optimum processing conditions in each step.

It was to obtain the optimum conditions such as follows. After coarsely crushed waste of printed circuit board, calcined at 450°C, most of the gold contained in the printed circuit board was leached with the solution obtained by diluting 1/2 the aqua regia to 1/2 under the conditions of the liquid-solid ratio of 5 times. Then leaching solution was diluted to aqua regia 1/10 concentration, was added to the adsorbent derived from scallop mid-gut gland so that the liquid-solid ratio of 100, settled in natural sedimentation and washed repeatedly by 0.1M hydrochloric acid, finally dehydrated by centrifugation, the noble metal from the base metal that is coexisted in the large amount of leachate have been separated. It was obtained that crude noble metal which is contained the silicon dioxide as the main impurities by roasting the adsorbent after separation at 700 °C after air drying. It was developed a novel noble metal recovery process from the printed circuit board waste. Under the conditions, the bench-scale recovery test from the printed circuit of about 2kg was carried out, 80% recovery rate of gold in the entire process, can be concentrated up to

1/1000 in mass to the printed circuit board , the resulting crude precious metal content of was 36 % in total of gold and silver .