

平成23年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業

総合研究報告書

塩化揮発と湿式処理を利用した廃基板等レアメタルの
高効率・低エネルギー回収プロセスの開発
(K22024, K2329)

平成24年3月

秋田大学 (研究代表者) 柴山 敦
(共同研究者) 菅原勝康
加藤貴宏
高崎康志
細井 明

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成 22 年度～平成 23 年度)

所 管 環境省

国庫補助金 25,902,000 円 (平成 22 年度～平成 23 年度の総計)

研究課題名 塩化揮発と湿式処理を利用した廃基板等レアメタルの高効率・低
エネルギー回収プロセスの開発 (K 2 2 0 2 4, K 2 3 2 9)

研究期間 平成 22 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日

代表研究者名 柴山 敦 (秋田大学)

共同研究者名 菅原勝康 (秋田大学)

加藤貴宏 (秋田大学)

高崎康志 (秋田大学)

細井 明 (秋田大学)

目次・構成

1. はじめに	1
2. 研究報告（要旨）	3
【英語概要】	11
【研究発表・成果公表】	12
<u>第1部</u> 塩化揮発と湿式処理による廃電子基板からの金属回収法の検討	
1. 緒言	14
2. 実験方法	15
3. 結果と考察	23
4. 結言	63
<u>第2部</u> 塩化揮発法による電子基板中レアメタル及び貴金属の分離回収と揮発条件の検討	
1. 緒言	65
2. 実験方法	66
3. 結果と考察	67
4. 結言	74
3. おわりに・謝辞	76

執筆分担

1. はじめに（環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要版）

柴山 敦

2. 研究報告（要旨）

柴山 敦・菅原勝康・加藤貴宏・高崎康志・細井 明

- 第1部 塩化揮発と湿式処理による廃電子基板からの金属回収法の検討

柴山 敦・高崎康志・細井 明

- 第2部 塩化揮発法による電子基板中レアメタル及び貴金属の分離回収と揮発条件の検討

菅原勝康・加藤貴宏

3. おわりに・謝辞

柴山 敦

1. はじめに

(環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要版)

- ・研究課題名・研究番号=塩化揮発と湿式処理を利用した廃基板等レアメタルの高効率・低エネルギー回収プロセスの開発 (K 2 2 0 2 4, K 2 3 2 9)
- ・国庫補助金精算所要額 (円) =25,902,000 (平成 22 年度～平成 23 年度の総計)
- ・研究期間 (西暦) =2010～2011
- ・代表研究者名=柴山 敦 (秋田大学)
- ・共同研究者名=菅原勝康 (秋田大学)、高崎康志 (秋田大学)、加藤貴宏 (秋田大学)
細井 明 (秋田大学)

○研究目的

金属リサイクルは、主に銅・鉛製錬など既存の製錬プロセスによって行われるが、一部のレアメタルは工程内残渣になるなど全ての金属がリサイクルされている訳ではない。本研究では、これら未回収レアメタルのリサイクルを目的に、廃電子基板を主な対象とする、乾式と湿式処理を組み合わせた低エネルギー型リサイクルプロセスの開発を目指す。乾式処理には塩素ガスなどを用いた塩化揮発法を利用し、温度・雰囲気でのレアメタルの揮発分離挙動を明らかにする。また、熱力学平衡計算あるいは速度解析によるレアメタルの揮発データを蓄積する一方、レアメタルを含む揮発成分 (塩化物として回収) は各種溶液を用いた溶解や沈殿分離などの多段回収によって選択的な分離を行う。本研究では、温度・ガス制御による塩化揮発挙動の解明並びに主なメタル毎の揮発条件と湿式分離プロセスを用いたレアメタル回収プロセスの基礎フローを構築する。

○研究方法

本研究では、実験試料として使用済み電子基板を 100 μ m 以下に粉碎した“粉碎基板”と、700 $^{\circ}$ C で焼却した“基板焼却灰 (同じく 100 μ m 程度)”を用い、研究初期は現有の小型管状電気炉によって、両試料の揮発挙動の差を比較した。本試験では、Cu、Pb、Zn 等のベースメタルのほか Ni、Co、Ta、Au などのレアメタルを対象に、揮発回収された金属の分布率の検討ならびに塩素ガス流量、加熱時間、加熱温度の影響を調べた。さらに塩素化の進行と揮発回収物、残留物の評価を行うため、温度毎の X 線回折分析データを検証し、塩素化と揮発温度の影響について検討を行った。次いで、フェノールフタレインを 400 $^{\circ}$ C 窒素雰囲気下で蒸し焼きにした炭素源を用い、還元雰囲気下での揮発挙動あるいは加熱温度による影響を調べ、特定元素 (貴金属・レアメタル) の揮発特性について検討を行った。これらの揮発現象の理論的解釈を行うために、熱力学平衡計算ソフトを使ったシミュレーションを行い、塩素化と揮発温度の依存性を熱力学データに基づいて

検証し理論的な考察を行った。また、塩化揮発試験より回収された揮発物は、各種の水溶液に溶解できるか調査し、溶解度の差による分離回収の可能性を調べた。実験には、各種金属塩化物の試薬を混合し調製（実際の揮発物を参考）した模擬揮発物を使用し、各種溶媒に対する溶解性を比較した。さらに、未溶解物の評価を行なうため X 線回折分析データを検証し、残留物の形態と組成について検討を行なった。また、溶解液からの金属回収法として、中和沈殿法、硫化沈殿法、溶媒抽出法を適用し、多段湿式処理による液中金属の分離挙動を調査した。これら複数の湿式工程を組み合わせ、対象レアメタルの回収率 90%以上を目標とするリサイクルプロセスの開発を行った。

○結果と考察

粉碎基板に対する塩化揮発は Cu、Ni 等の揮発が 500°C 付近から始まり、800°C での揮発率が 90% に達するなど温度依存性が明瞭に確認された。一方、基板焼却灰では、粉碎基板に比べほぼ全ての金属の揮発開始温度が高温側にシフトした。基板焼却灰に炭素源を添加した試料を塩素気流中で加熱すると、Ni、Co、Ta は 600°C 付近から揮発し 1000°C では揮発率が各々 95、77、99 % となり、Au と Pd は 95 %、70 % になった。反応管に析出した揮発物の形態分析から、揮発物には Cu が 39.6wt.% と比較的多く含有しており、Cu や Au 等一部の金属は基板中初期品位に比べ 1.1~3.0 倍程度濃縮していることが確認された。揮発物を想定し作製した模擬揮発物の溶解試験では、純水に対する Au、Ta、Sb の溶解率がきわめて低く、その 90%以上を未溶解物として分離できた。また、模擬揮発物を純水で溶解した純水溶解液に対し硫化沈殿法と溶媒抽出法を適用することで、硫化沈殿として Cu、Pd を回収し、硫化後液中の Fe、Al、Pb 等を有機相に移し Co、Ni を水相に残す湿式多段回収フローを構築できた。

○結論

塩素揮発では、Cu などの揮発が 500°C 付近から始まり、700°C で 90%以上の揮発率を示し、Au、Ni、Co は 800°C で 80%以上、Sb は 300°C で 90%以上が揮発するなど、各種金属の温度依存性を明らかにできた。また、揮発した金属の多くはその 60%程度が反応管出口付近で回収でき、揮発物中の金属は塩化物を形成していることが確認された。湿式回収法では、揮発物を純水に溶解させることで、Au、Sb、Ta を未溶解物として回収することができ、純水に溶解した Cu や Pd は NaHS の添加によって、硫化物に濃縮回収することができた。さらに、硫化後液に残留した Fe、Al、Pb、Co、Ni を抽出剤 D2EHPA によって溶媒抽出し、Fe 等を有機相に移し、Co と Ni を水相に残す湿式多段回収フローを構築した。以上、低温域での揮発現象を利用した塩化揮発と湿式処理による分離回収工程を具体化し、銅は捕集液と合わせ回収率が 95%に達するほか、Ta 83%、Au 73%が回収されるなど低エネルギー型新規リサイクルプロセスにつながる有用な技術開発を行なうことができた。

2. 研究報告（要旨）

1. 緒言

本研究では、塩素ガスを利用した塩化揮発法に着目し、電子基板からのレアメタルなど有価金属の分離・回収を目的に、加熱温度などの揮発条件が主要金属の揮発挙動にどのような影響を与えるか調査し、回収条件の検討と熱力学平衡計算にもとづく理論的な考察を行った。また、塩化物として回収した揮発成分については、湿式の多段処理により金属の選択的な分離が可能か分離試験を行い、回収プロセスとしての可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1. 塩化揮発試験

2.1.1. 実験試料

本実験に使用した試料は、パソコンや産業基板を粉碎し、粒径を 100 μm 以下にした“粉碎基板”と、粉碎ならびに 700 $^{\circ}\text{C}$ で焼却を行った後、同じく粒径を 110 μm 以下に調整した“基板焼却灰”を用いた（小坂製錬株式会社提供）。また、炭素源による効果と特定元素の揮発挙動を調べる実験においては、粉碎基板を窒素気流中、400 $^{\circ}\text{C}$ で熱分解した“熱分解試料”を使用した。実験試料の元素分析値を Table 1、粉碎基板および基板焼却灰の XRD パターンを Fig. 1 に示す。主成分は Cu や Fe、Zn といったベースメタルであり、次いで Ni や Sb、Co などのレアメタルが比較的多く含まれていた。また XRD パターンより、粉碎基板では Cu や Sn といった金属が検出されたのに対し、基板焼却灰ではそれら金属が酸化物の形態で検出された。

2.1.2. 実験手順

実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。アルミナボートに実験試料 1g を乗せ、高純度アルゴン雰囲気下(100mL/min)で所定温度(500 \sim 900 $^{\circ}\text{C}$)まで加熱した。所定温度到達後、アルゴンガスから塩素ガスに切り替え、塩素化反応を進めた(1 時間)。加熱時に発生する揮発成分はイオン交換水を満たした水封瓶(以後捕集液)を用いて捕集し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)により定量分析を行った。石英ガラス管の出口付近に固体で残留し回収された揮発物およびアルミナボート上の残渣は XRD による解析に加え、酸溶解後、イオンクロマトグラフィー(ICS-3000)および ICP-OES により定量分析した。特定元素 (Ni, Co, Ta, Au, Pd) と炭素源に着目した塩化揮発試験には、基板焼却灰と熱分解試料の 2 つを使用した。また、炭素による揮発促進効果を調査するため、フェノールフタレインより調整した固体炭素を基板焼却灰に添加し、塩化揮発試験を行った。

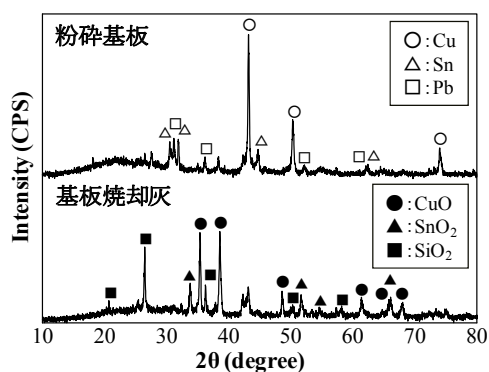


Fig. 1 粉碎基板および基板焼却灰の XRD パターン

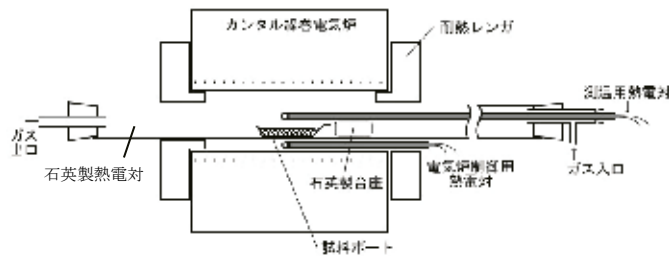


Fig. 2 実験装置（横型管状電気炉）の概略図

Table 1 実験試料の元素分析値 (ICP-OES, unit:[wt.%], ※[ppm])

	Cu	Fe	Al	Pb	Zn	Ni	Sb	Au [※]	Pd [※]	Ag [※]
粉碎基板	13.4	2.8	1.3	0.9	1.8	0.4	0.4	160	140	486
基板焼却灰	20.4	3.1	1.6	1.3	1.3	0.6	0.4	430	270	1020
熱分解試料	15.4	1.4	—	2.0	8.7	0.5	—	140	160	—
	Ta [※]	Cr [※]	Ti [※]	Mn [※]	Co [※]	W [※]	SiO ₂ ¹⁾	CaO ¹⁾	C ²⁾	Br ³⁾
粉碎基板	990	1700	2068	742	1830	104	35.5	9.1	22.9	3.9
基板焼却灰	1900	710	1969	1036	3190	100	32.0	8.5	—	—
熱分解試料	1120	2000	—	—	2320	—	—	—	12.7	—

1)XRF, 2)HCN レコーダー, 3)自動燃焼付き IC

2.2. 湿式処理法を利用した揮発物からの金属回収法の検討

2.2.1. 各種溶媒を用いた金属分離試験

2.2.1.1. 実験試料

揮発物溶解試験には、各金属塩化物の試薬を混合調製した模擬揮発物を用いた。なお模擬揮発物は、粉碎基板 1g を揮発した際に回収される揮発物中金属の 10 倍量を初期条件とし各種分離試験を行なった。

2.2.1.2. 実験手順

模擬揮発物 6g に純水、3M-塩酸またはアセトン 10mL を加え室温で 30 分攪拌した。攪拌後、溶解液をろ過し、ろ液を ICP-OES により分析した。溶媒にアセトンを用いた場合は、攪拌後、ドラフト内で一晩静置し乾燥させ、塩酸、硝酸および過酸化水素水を用いて酸溶解を行った。酸溶解後、溶解液をろ過し、ろ液を ICP-OES により分析した。

2.2.2. 硫化および溶媒抽出を用いた純水溶解液からの金属回収試験

2.2.2.1. 実験試料

揮発物を純水で溶解した溶液（以後純水溶解液）を実験試料とし、各種湿式処理法による金属回収条件の検討を行った。純水溶解液の組成を Table 2 に示す。純水溶解液は Cu や Fe 等のベースメタルを高濃度で含有しており、次いで Ni や Cr などのレアメタルを多く含んだ酸性溶液である。硫化試験（硫化物沈殿）には水酸化ナトリウム (NaHS)、溶媒抽出試験には抽出剤としてジ-2-エチルヘキシルリン酸(D2EHPA)を用いた。

2.2.2.2. 実験手順

硫化試験では、純水溶解液 10mL に NaHS/Cu が 0.05~2.50 となるように NaHS を加え攪拌しながら一晩静置した。一晩静置後ろ過し、ろ液を ICP-OES により分析した。溶媒抽出試験では、純水溶解液 10mL に抽出剤 (D2EHPA) をケロシンで 10vol% となるよう希釈した有機溶媒を加え、抽出後の pH が 1~6、有機相と水相の比(O/A 比)が 2 となるように攪拌しながら 4M-NaOH を加えて抽出を行った。抽出後一晩静置し、有機相と水相を分離した。分離後の水相の金属濃度を ICP-OES により分析した。

Table 2 模擬試料を純水に溶解した際の液組成(unit:[mg/L]) (pH:2.00, Eh:564mV)

Cu	Al	Fe	Zn	Pb	Ag	Au	Pd
10285	1875	930	693	461	3.18	0.5	3.78
Ni	Sb	Ta	Cr	Mn	Co		
315	40.3	—	84.6	58.29	8.97		

3. 結果と考察

3.1. 主要元素の塩化揮発試験

3.1.1. 加熱温度の影響

Fig. 3 に粉碎基板、Fig. 4 に基板焼却灰を用いた場合の加熱温度と各金属の揮発率の関係を示す。粉碎基板および基板焼却灰のいずれの場合においても、加熱温度に伴い揮発率が上昇することがわかった。基板焼却灰を使用した場合(Fig. 4)、Cu, Ni および Co は 500°C 付近から揮発率が増加し始め、900°C で 70% 以上の揮発率を示した。Au, Sb は 300°C 付近から揮発が始まり、700°C で 80% 以上が揮発する結果となった。粉碎基板を使用した場合(Fig. 5)、基板焼却灰に比べ Au と Ni を除いた各金属の揮発が低温側から始まる傾向が見られた。これは、基板焼却灰中の金属が酸化物の形態をもつことや、炭素の存在が影響したと考えられる。

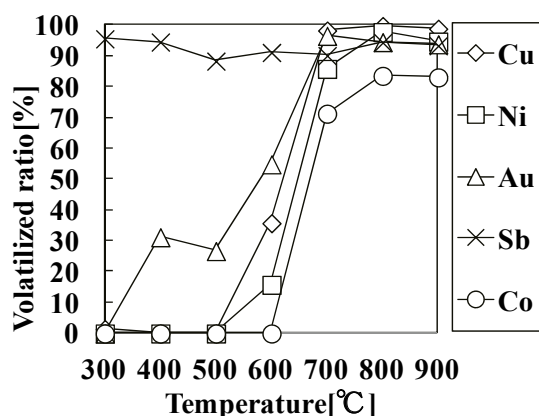


Fig. 3 粉碎基板における加熱温度と揮発率の関係

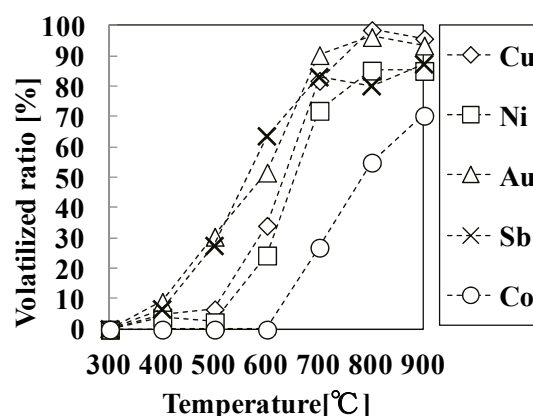


Fig. 4 基板焼却灰における加熱温度と揮発率の関係

〔実験条件 (Fig. 3 および Fig. 4) : 加熱温度 300~900°C、反応時間 1hour、塩素ガス流量 100mL/min〕

3.1.2. 塩化揮発後の各金属の分布率

Fig. 5 に粉碎基板、Fig. 6 に基板焼却灰を 900°C で処理した際の主要金属の分布率を示す。分布率とは、反応管出口付近の揮発物(Volatilized Products)および捕集液(Trap)、アルミナボート内の残渣物(Residue)として回収した各金属の割合(配分)を示したものである。粉碎基板(Fig. 5)では残渣中に金属が殆ど残っていないのに対し、基板焼却灰(Fig. 6)ではその割合が僅かに増加した。また、揮発した金属の多くはその 60%程度が反応管で回収できることがわかった。反応管内で最も多く回収された理由は、揮発成分が電気炉内の加熱部から反応管出口付近に到達した時点で急冷され、析出したことが原因と考えられる。

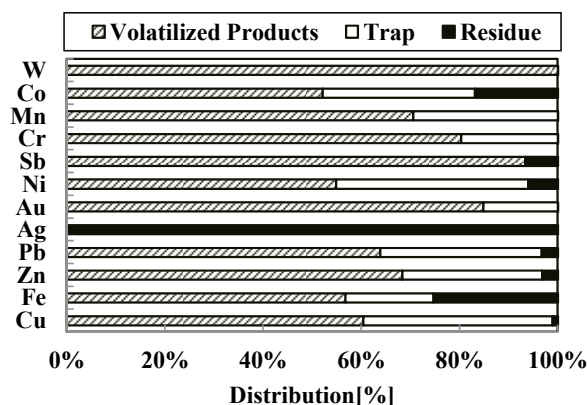


Fig. 5 粉碎基板における各金属の分布率

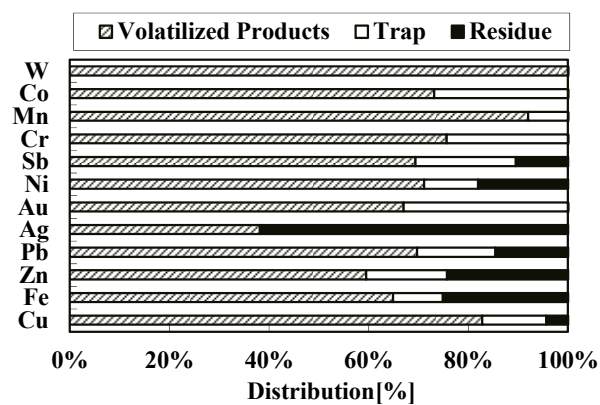


Fig. 6 基板焼却灰における各金属の分布率

[実験条件 (Fig. 4 および Fig. 5) : 加熱温度 900°C、反応時間 1hour、塩素ガス流量 100mL/min]

3.1.3. 特定元素 (Ni, Co, Ta, Au, Pd) と炭素源に着目した塩化揮発試験

3.1.3.1. 基板焼却灰の塩素化におけるレアメタル及び貴金属の揮発挙動

焼却試料を 1000°C で熱処理した場合のレアメタル及び貴金属の放出挙動を Fig. 7 に示す。全ての元素に関して 800°C までは揮発は僅かであり、800~1000 °C の温度域で揮発が進行することが確認された。還元剤として炭素を加えた場合、Fig. 8 に示すように、Au について 400 °C、その他の元素について 600°C までに急激に放出が進行することがわかる。熱力学平衡計算ソフト“FactSage 6.1”を用いた計算によると Au 以外の成分は 1000°C の熱処理において酸化される可能性がある。そのため、炭素の添加により塩化還元揮発が起こって揮発温度が低下したと考えられる。

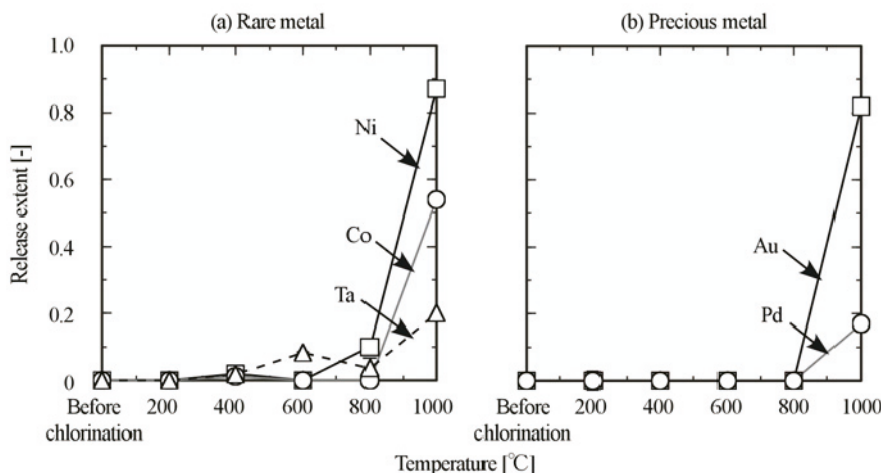


Fig. 7 基板焼却灰中の塩素化における(a)レアメタル(b)貴金属の揮発挙動

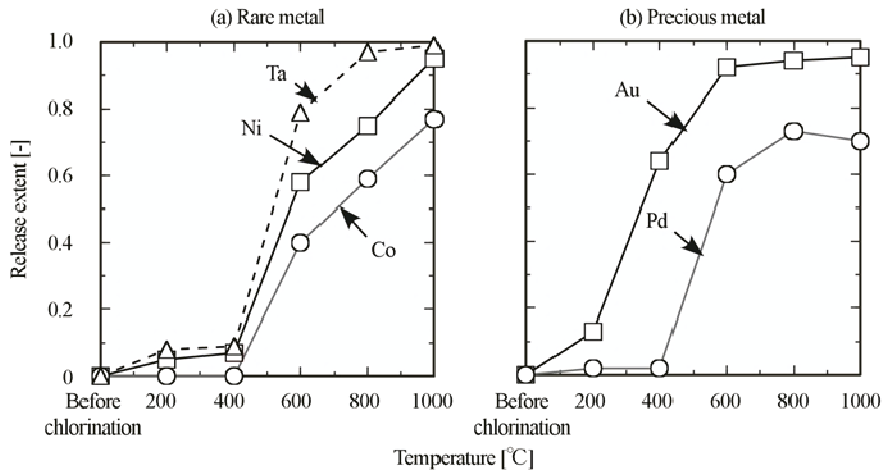


Fig. 9 熱分解試料の塩素化における(a)レアメタル(b)貴金属の揮発挙動

3.1.3.2. 熱分解試料の塩素化におけるレアメタル及び貴金属の揮発挙動

Fig. 9 に熱分解試料を塩素気流中で熱処理した時のレアメタル及び貴金属の揮発挙動を示す。各元素の揮発温度域は、Ta、Au、Ni、Co、Pd の順に低く、試料の前処理として熱分解を行うことによって処理温度の差を利用した分離が可能であることが確認された。Ta の揮発温度域は、炭素添加焼却試料の場合よりも低く、また、Au の揮発が終了する温度は炭素添加焼却試料よりも 200 °C 高温側に移行することが確認された。一方、Ni、Co、Pd の揮発温度域は焼却灰の場合と同様であり、酸化状態の違いはそれら元素の塩化揮発挙動に影響を及ぼさないことが示された。

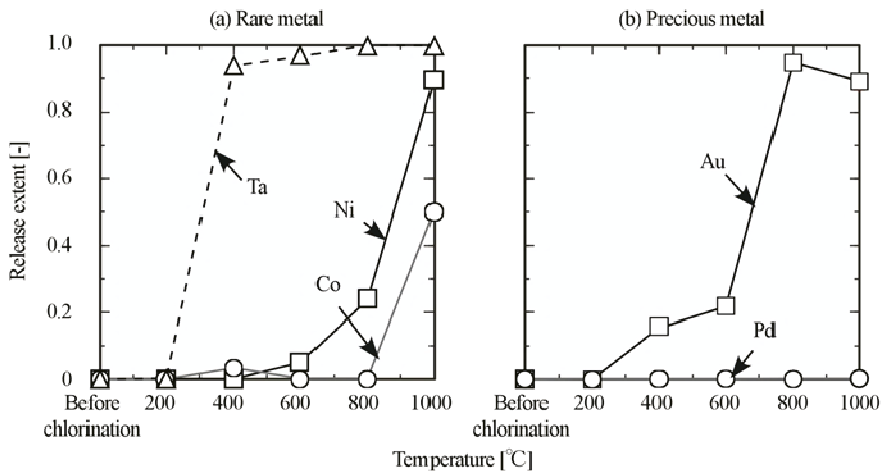


Fig. 9 熱分解試料の塩素化における(a)レアメタル(b)貴金属の揮発挙動

3.1.4. 反応管内に析出した揮発物の組成

粉碎基板を加熱温度 900°C で処理した際の揮発物の XRD パターンおよび主要金属の組成を Fig. 10、Fig. 11 に、揮発物中の各金属の品位および濃縮比を Table 3 に示す。揮発物には、Cu が 39.4wt.% と高品位で含まれ、Ni や Cr も比較的多く含まれていた。また、揮発物中の Cl 含有率が約 54% であることから、反応管内に析出した金属は金属塩化物を形成していると考えられた。また、廃電子基板中に含まれていた初期品位に比べ Cu、Au、Ag、Ni、Mn、W は、1.1~3.0 倍程度濃縮されていることがわかった。

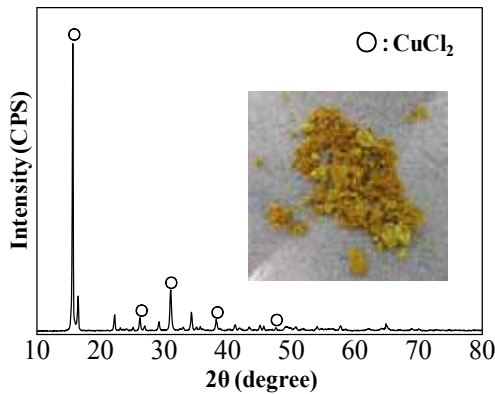


Fig. 10 揮発物の XRD パターン

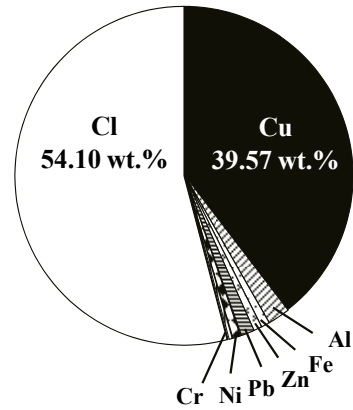


Fig. 11 揮発物中の主要金属の組成

[実験条件 (Fig. 10 および Fig. 11) : 塩素源:塩素ガス, 加熱温度:900°C, 反応時間:1h, ガス流量:100mL/min]

Table 3 揮発物中の各金属の品位と濃縮比

	Cu	Al	Fe	Zn	Pb	Ag	Au	Pd
品位(wt.%)	39.57	2.14	0.81	0.80	1.27	0.06	0.03	0.004
濃縮比	2.95	0.76	0.61	0.87	0.71	1.25	1.47	0.73
	Ni	Sb	Ta	Cr	Mn	Co	W	Cl
品位(wt.%)	0.74	0.04	0.02	0.31	0.08	0.01	0.01	54.10
濃縮比	1.77	0.10	0.16	1.82	1.13	0.31	1.12	—

3.2. 湿式処理法を利用した揮発物からの金属回収法の検討

粉砕基板を塩素ガスにより塩化揮発した場合、揮発した金属成分は反応管内に最も多く存在し、一部の金属については高品位で含有していることが確認された。そこで、揮発物中金属の分離・回収を目的に、湿式法を利用した金属分離試験を行った。

3.2.1. 各種溶媒を用いた金属分離試験

文献等の調査から、各金属塩化物の溶媒に対する溶解度に大きな差が見られたため、溶解度の差を利用した金属分離条件の検討を行った。揮発物溶解試験には、各金属塩化物の試薬を混合調製した模擬揮発物を用いた。結果を Fig. 12 に示す。どの溶媒を用いた場合も、Ta 以外の金属は比較的高い溶解率を示した。純水を用いた場合、他の金属種に比べ、Au、Sb の溶解率は極めて低かった。このことから純水を用いて揮発物を溶解すれば、揮発物中の Au, Sb, Ta の約 95%を分離回収できると考えられる。

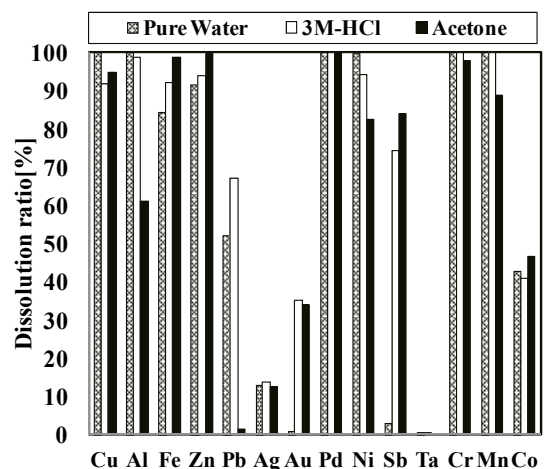


Fig. 12 各溶媒に対する金属塩化物の溶解率

3.2.2. 硫化および溶媒抽出を用いた純水溶解液からの金属回収試験

純水を用いて揮発物を溶解することにより、揮発物中の Au、Sb および Ta を分離回収できた。そこで、揮発物を純水で溶解した溶液（以後純水溶解液）を実験試料とし、各種湿式処理法による金属回収条件の検討を行った。湿式処理法としては、溶媒抽出法、硫化物沈殿法を用いた。

3.2.2.1. 硫化沈殿法を利用した純水溶解液からの金属回収試験

NaHS 添加量に対するベースメタルおよび貴金属、レアメタルの液中残存率を Fig.13、Fig. 14 に示す。Fig. 13 から、Cu は NaHS 添加量の増加に伴い液中残存率が低下する傾向が見られ、NaHS/Cu=1.5 のとき 90%以上が沈殿することがわかった。Pd は NaHS/Cu=0.05 のとき、Ag は NaHS/Cu=1 のとき 99%以上が沈殿した。その他の金属は、NaHS/Cu=1.5~2 の間で沈殿する傾向が見られた。このことから、NaHS/Cu=1.5 で、Cu、Ag および Pd の 90%以上を分離回収できる可能性が示唆された。

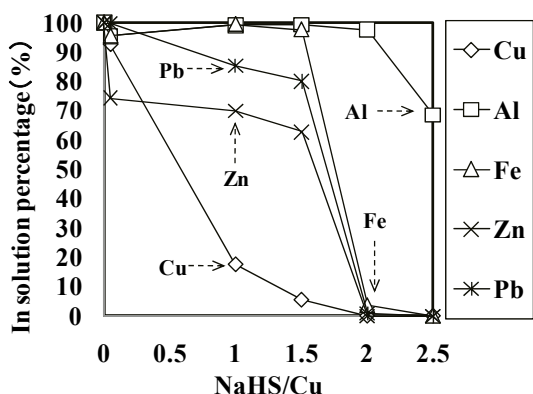


Fig. 13 NaHS 添加量と液中残存率の関係
[ベースメタル]

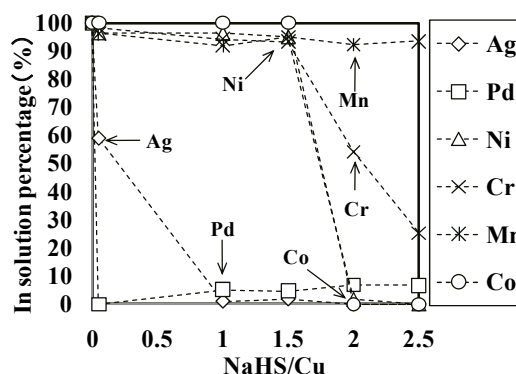


Fig. 13 NaHS 添加量と液中残存率の関係
[貴金属及びレアメタル]

3.2.2.2. 溶媒抽出法を利用した純水溶解液からの金属回収試験

有機溶媒 D2EHPA を用いた場合の pH とベースメタルの抽出率の関係を示す Fig. 15 に、Fig. 16 には pH と貴金属およびレアメタルの抽出率の関係を示す。有機溶媒 D2EHPA を使用した場合、多くの金属は抽出後 pH の上昇に伴い抽出率が上昇する傾向が認められた。Fe、Zn、Al、Pb は pH 1.1 から抽出されはじめ、pH 4 で 85%以上が抽出できた。また、Ni および Co は、pH 4 から抽出されはじめ、pH 5~6 の間で急激に抽出率が増加した。以上のことから、有機溶媒 D2EHPA を用いて pH 4 で溶媒抽出を行い、有機相にベースメタル抽出することで、Ni および Co を 95%以上分離できると考えられる。

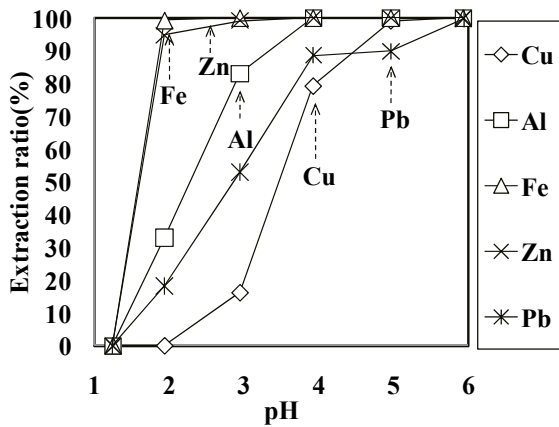


Fig. 15 pHとベースメタル抽出率の関係

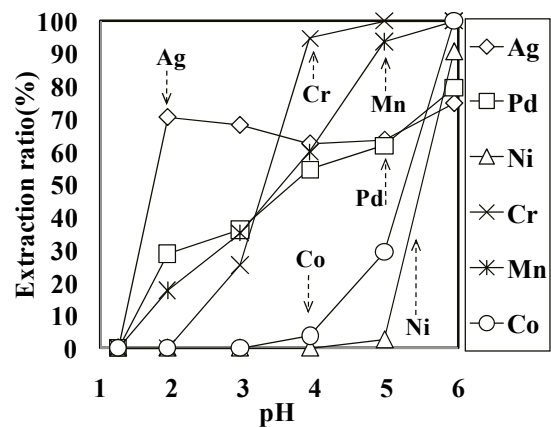


Fig. 16 pHと貴金属およびレアメタル抽出率の関係

[実験条件 (Fig. 15 および Fig. 16) : 平衡 pH:1~6、溶媒濃度:10vol%、O/A 比:2]

4. 結言

塩素気流中で基板を加熱した際の塩化揮発の諸現象について、レアメタルなど有価金属の揮発挙動並びにガス導入による雰囲気の影響を明らかにすることができた。また、塩化揮発は既存の製錬プロセスに比べ低温域で反応が進行するため、必要な熱エネルギーの低減を果たすことが可能で、湿式処理法と組み合わせることで高効率な金属回収プロセスの構築が期待できる。本研究における廃電子基板からの金属回収フローの一例を Fig. 17 に示す。以上、低温域での揮発現象を利用した塩化揮発と湿式処理による分離回収工程を具体化し、銅は捕集液と合わせ回収率が 95% に達するほか、Ta 83%、Au 73% が回収されるなど低エネルギー型新規リサイクルプロセスにつながる有用な技術開発を行うことができた。

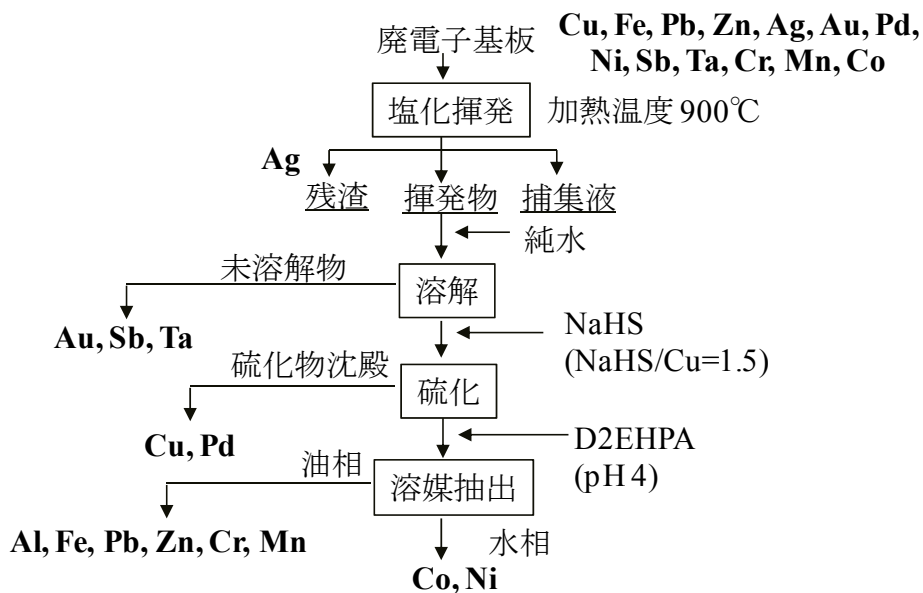


Fig. 17 本研究における廃電子基板からの金属回収フローの一例

【英語概要】

- ・ 研究課題名 = 「Process development for rare-metal recovery from printed circuit board wastes by using chlorination-volatilization and hydrometallurgical treatment」
- ・ 研究代表者名及び所属 = Atsushi SHIBAYAMA (Akita University)
(共同研究者) Katsuyasu SUGAWARA (Akita University),
Yasushi TAKASAKI (Akita University),
Takahiro KATO (Akita University), Akira HOSOI (Akita University)
- ・ 要旨 (200 語程度) =
For the recycle of valuable metals contained in the printed circuit board wastes (PCBW), the effect of temperature on Chlorination-Volatilization to investigate of metals under chlorine gas flow was performed. The experimental sample used was powder of two types: crushed PCBW (*Sample1*) made from PC and industrial machines, and crushed-burned PCBW (*Sample2*) made from Sample1. The principal element in Sample1 and Sample2 was copper, about 13wt% and 20wt% respectively. Sample1 composed of pure metals such as copper, tin and lead. In comparison, Sample2 consisted of oxide metals such as copper oxide, tin dioxide and silicon dioxide. The two samples were heated at predefined temperatures (ranging from 300°C to 900°C) in chlorine gas. Chlorine gas flow into furnace was set at a rate of 100mL/min.
As a result, copper in Sample1 began to volatilize at 600°C and completely emitted at 700°C by the Chlorination-Volatilization process. While in Sample2, copper started to volatilize at 600°C and reached 100% emission at 800°C. For Sample1, zinc finished volatilizing at 500°C, while for Sample2, zinc volatilization reached only about 80% (maximum). Also, lead, nickel and titanium showed similar results. Consequently, it transpires that volatilization rate of Sample2 is higher than Sample1 and the temperature dependence was verified for copper, lead, zinc, nickel, antimony, titanium and chromium. In fact, volatilization rate of these metals increased with the temperature. This result reflects the difference between pure metal and metal oxide, as Sample2 was burned before Chlorination -Volatilization test. Moreover, chlorination reaction may be accelerated by reductive atmosphere because Sample1 contains carbon component. In this study, the volatilization behavior of some valuable metals in PCBW by chlorine gas was observed. Further improvement in rate of volatilization can be achieved by optimizing experimental conditions.
- ・ キーワード (5 語以内) = Chlorination-Volatilization, Printed Circuit Board Wastes, Rare-metals, Volatilization Behavior

【研究発表・成果公表】

1. 国内学会発表

- (1) 伊藤康孝, 高崎康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法による廃電子基板焼却物からの有価金属の回収に関する基礎的研究, 資源・素材学会 東北支部 平成 22 年度春季大会 講演要旨集 p.36 (2010)
- (2) 細井 明, 伊藤康孝, 蛭田賢一, 高崎康志, 柴山 敦: 塩化揮発法による基板焼却灰からの有価金属の回収に関する基礎的研究, 資源・素材学会 2010 秋季大会 (福岡)大会プログラム p.79 (2010)
- (3) 蛭田賢一, 菊池聖哉, 高崎康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法による廃電子基板中の有価金属の揮発挙動, 資源・素材学会平成 23 年度春季大会(2011)
*但し上記大会自体は東日本大震災のため中止となる。
- (4) 渡辺勝央, 蛭田賢一, 伊藤康孝, 高崎康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法による廃電子基板中の有価金属の揮発挙動, 資源・素材学会 東北支部 平成 23 年度春季大会 講演要旨集 p.67 (2011)
- (5) 渡辺勝央, 蛭田賢一, 伊藤康孝, 高崎康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法による廃電子基板からの有価金属の回収と揮発挙動の調査, 資源・素材学会 2011 秋季大会 (堺) 大会プログラム p.47 (2011)
- (6) 渡辺勝央, 高崎 康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法を用いた廃電子基板中の有価金属の揮発挙動と回収条件の検討, 資源・素材学会 東北支部 平成 23 年度秋季大会 研究発表講演会講演要旨集 p.15 (2011)
- (7) 渡辺勝央, 高崎康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法を利用した廃電子基板からの金属回収, 資源・素材学会 2012 春季大会(東京) 大会講演集 p.395-396 (2012)
- (8) 森 広介, 望月友貴, 菅原勝康, “Nd-Fe-B 磁石からの希土類元素の分離回収プロセスの開発”, 化学工学会宇都宮大会, PD103, p.66 (2010 年 8 月於宇都宮)
- (9) 加藤貴宏, 望月友貴, 村上賢治, 菅原勝康, “金属二次資源からの亜鉛の揮発分離”, 化学工学会宇都宮大会, C208, p.24 (2010 年 8 月於宇都宮)
- (10) 楡木悠介, 加藤貴宏, 村上賢治, 菅原勝康, “塩化揮発による電子基板中レアメタル及び貴金属の回収”, 第 13 回化学工学会学生発表会, C05, p.43 (2011 年 3 月於秋田)
- (11) 加藤貴宏, 村上賢治, 菅原勝康: “電子基板中貴金属及びレアメタルの塩化揮発に及ぼす前処理の影響”, 化学工学会札幌大会 (札幌), A120, 2011
- (12) 渡辺 勝央, 高崎 康志, 細井 明, 柴山 敦: 塩化揮発法を利用した廃電子基板からの金属回収と揮発挙動の調査, 環境資源工学会 第 127 回例会, P11 (2011 年 11 月 山形)

2. 国際会議発表

- (1) Katsuyasu Sugawara, Takahiro Kato, Kenji Murakami, Yuuki Mochizuki, and Takuo Sugawara, "Zinc recovery from molten fly ashes", *Preprints of 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress*, 10349, (2010, Oct., Taipei)
- (2) T. Kato, Y. Niregi, K. Murakami, and K. Sugawara : Recovery of precious and rare metals from printed circuit boards by chlorination, 6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE'11, Beijing, China), A-25, 2011
- (3) A. Shibayama, A. Hosoi, K. Hiruta, Y. Takasaki, T. William, T. Kato and K. Sugawara: Volatilization behavior of valuable metals in electronic substrate waste by chlorination-volatilization, *Proceedings of the 50th Conference of Metallurgists (COM2011, Montreal QC, Canada)*, p.127-136

3. 論文発表

細井 明, 蛭田賢一, 高崎康志, 柴山 敦 : 塩化揮発法を利用した廃電子基板からの金属回収と揮発挙動の検討, *日本金属学会誌*, 第 76 巻, 第 2 号, p.155-163(2012)

【関連する研究成果発表】

望月友貴, 森 広介, 菅原勝康 ; 塩化揮発法による Nd-Fe-B 磁石からの希土類元素の分離, *化学工学論文集*, 第 37 巻, 第 1 号, pp.70-77, 2011

(注) 本研究課題によって得られた直接的な成果ではないが、研究遂行上、関連したテーマとして取り組んだ研究成果である。

4. 特許

- (1) 菅原勝康, 村上賢治, 加藤貴宏 : 金属元素の分離方法及び分離装置, 特開 2011-74408
(注) 関連テーマとしての研究成果

5. その他, 関係する成果発表物

- (1) 菅原勝康, "光学ガラスからの希少元素の選択的分離回収技術の開発", *JST イノベーションフォーラム 2010* (2010 年 12 月於仙台国際センター)
- (2) 菅原勝康, "希土類磁石に含まれるレアメタルの分離精製技術", *イノベーション・ジャパン 2010・大学見本市*, (2010 年 9 月於東京国際フォーラム)

第 1 部 塩化揮発と湿式処理による廃電子基板からの金属回収法の検討

担当：秋田大学

柴山 敦・高崎 康志・細井 明

1. 緒言

近年、電子機器の高性能化に伴い、電子基板には銅などのベースメタルをはじめレアメタルを含む多くの有用金属が使用されており、金属によっては天然鉱石の数十倍から数百倍の品位で含有するなど有用なリサイクル原料として期待されている。現在、使用済み電子基板中の金属は、乾式法では銅製錬や鉛製錬の原料の一部として受け入れられ、湿式法では酸溶解後、セメンテーションや電解法などによって主に貴金属の回収が行われている。しかし、これらの代表的な方法でも金属によっては回収率が低く、原理的に回収困難な金属を中心に十分なりサイクルが行われているとは言い難い。一方で、塩素源を使用し金属の揮発温度を低下させる塩化揮発法は、既存の製錬プロセスに比べ低温域で反応が進行し、湿式処理との組み合わせが可能なため有効なりサイクルプロセスとして期待されている。

本研究では、塩化揮発法を利用した効率的な金属回収プロセスの構築を目的に、加熱温度をはじめ、ガス導入による雰囲気の影響や基板中金属の揮発挙動について調査を行った。また、塩化物として回収した揮発成分については、湿式の多段処理により金属の選択的な分離が可能か分離試験を行い、回収プロセスとしての可能性を検討した。

2. 実験方法

2-1. 実験試料

2-1-1. 塩化揮発試験

試験に用いた試料は、“粉碎基板”と“基板焼却灰”の2種類である（いずれも小坂製錬(株)提供）。粉碎基板はパソコンや産業機械に使用された実装基板をカッタータイプの破砕機で粒径を $100\mu\text{m}$ 以下に粉碎したものである。基板焼却灰は実装基板を 2mm 角程度まで破砕し大気雰囲気下で 400°C まで焼却後、さらに 700°C で1時間焼却し振動ロッドミルで粒径を $110\mu\text{m}$ 以下に粉碎したものである。Fig. 1に実験試料の外観、Fig. 2にXRDパターンを示す。Fig. 2より、粉碎基板はCu, Sn, Pb、基板焼却灰はCuO, SnO₂, SiO₂が主成分であることが確認された。Table 1に実験試料の化学組成を示す。実験試料中の金属量は、試料を酸溶解後、ICP発光分光分析装置(ICP-OES)およびXRFを用いて測定した。CやBrに関しては同大学・菅原らの分析結果を引用した数値であり、それぞれ自動燃焼付きICとHCNレコーダによって求められた。試料中には、CuやZn, Pb等のベースメタルに次いで、SbやNi, Co等のレアメタルが比較的多く含まれていた。



Fig. 1 実験試料の外観 [左：粉碎基板、右：基板焼却灰]

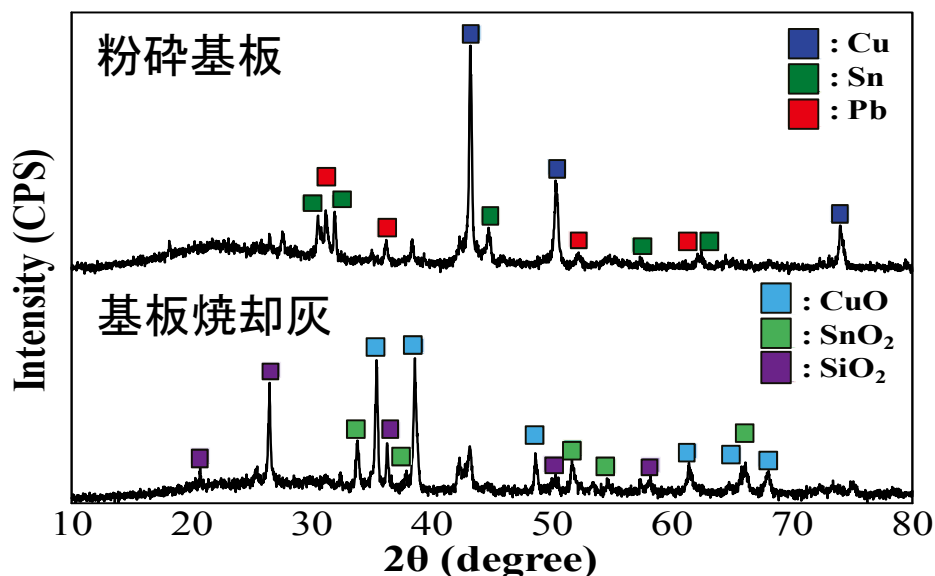


Fig. 2 実験試料のXRDパターン

Table 1 実験試料の化学組成 (unit [wt.%] ※[g/t])

	Cu	Fe	Ca	Pb	Zn	Ni	Al	Sb	Au [※]	Pd [※]
粉碎基板	13.4	2.8	4.2	0.9	1.8	0.4	1.3	0.4	160	140
基板焼却灰	20.4	3.1	5.3	1.3	1.3	0.6	1.6	0.4	430	270
	Ta [※]	Cr [※]	Co [※]	Ti [※]	Mn [※]	W [※]	Ag [※]	SiO ₂ ¹⁾	C ²⁾	Br ³⁾
粉碎基板	990	1700	1830	2068	742	104	486	35.5	22.9	3.9
基板焼却灰	1900	710	3190	1969	1036	100	1020	32	—	—

1) XRF、2) HCN レコーダ、3) 自動燃焼付き IC

2-1-2. 湿式処理法を用いた金属回収法の検討

塩化揮発試験の結果から、揮発した金属は揮発後の残渣、捕集液、反応管内の析出物のうち、反応管内で最も多く回収できることが確認されたため、揮発物を対象に各種溶媒を用いた溶解試験を行った。溶解試験の実験試料には、実際の揮発物を参考に各種金属塩化物を混合し作製した模擬揮発物を使用した。なお、模擬揮発物は粉碎基板 1g を塩化揮発した際に回収される揮発物中金属の 10 倍量を初期条件として作製した。Table 2 に模擬揮発物の作製に使用した金属塩化物の試薬を示す。また、各種湿式法を利用した金属回収試験（中和沈殿法、還元析出法、硫化沈殿法、溶媒抽出法）には、模擬揮発物を超純水（18MΩ・cm）で溶解した純水溶解液を用いた。純水溶解液の外観を Fig. 3、純水溶解液の組成を Table 3 に示す。純水溶解液は Cu や Fe 等のベースメタルを高濃度で含有しており、次いで Ni や Cr などのレアメタルを多く含んだ塩酸酸性溶液（pH : 2.0, Eh : 564mV [vs. SHE]）である。

なお、溶解試験の溶媒には超純水、アセトン、3M-HCl の 3 種類を使用した。また、中和試験には中和剤として 4M-NaOH を使い、還元析出法には、還元剤として 10vol%ヒドラジンを使用した。硫化試験の硫化剤は、イオン交換水で溶解した NaHS 水溶液とした。溶媒抽出試験には、抽出剤としてリン酸系抽出剤の Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid(D2EHPA)、2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester(PC-88A)およびオキシム系抽出剤の 5-dodecyl salicylaloxime(LIX 84-I)、5, 8-diethyl- 7-hydroxydodecan- 6-oxime (LIX 63)を用い、希釈剤としてケロシンを使用した。なお、溶媒抽出を行う際の pH 調節剤には 4M-NaOH を使用した。

Table 2 模擬揮発物の作製に用いた金属塩化物試薬

金属名	Cu	Al	Fe	Zn	Pb	Ag	Au
試薬名	CuCl ₂	AlCl ₃ ・6H ₂ O	FeCl ₃ ・6H ₂ O	ZnCl ₂	PbCl ₂	AgCl	AuCl ₃ ・xH ₂ O
金属名	Pd	Ni	Sb	Ta	Cr	Mn	Co
試薬名	PdCl ₂	NiCl ₂ ・6H ₂ O	SbCl ₃	TaCl ₅	CrCl ₃ ・6H ₂ O	MnCl ₂ ・4H ₂ O	CoCl ₂



Fig. 3 純水溶解液の外観

Table 3 模擬試料を純水に溶解した際の液組成(unit:[mg/L]) (pH:2.00, Eh:564mV)

Cu	Al	Fe	Zn	Pb	Ag	Au	Pd
10285	1875	930	693	461	3.18	0.5	3.78
Ni	Sb	Ta	Cr	Mn	Co		
315	40.3	—	84.6	58.29	8.97		

2-2. 実験方法

2-2-1. 塩化揮発試験

Fig. 4 に実験装置の概略図、Fig. 5 に実験フローを示す。実験試料 1g を乗せたアルミナボートを電気炉内に入れ、Ar ガス(100mL/min)で置換し、試料加熱部から電気炉をずらして所定温度(300, 400, 500, 600, 700, 800, 900°C)まで予熱した。所定温度後、試料加熱部に電気炉を移動させ、Ar ガスから Cl₂ ガス(100, 200, 300mL)に切り替えて、所定の時間(1, 2, 3 時間)保持した。加熱時に発生する揮発成分はイオン交換水を満たした水封瓶(以後捕集液)を用いて捕集した。反応終了後、Ar ガスに切り替え室温まで冷却し、アルミナボート上の残渣を回収した。塩化揮発後の捕集液は、適宜希釈し ICP-OES を用いて定量分析を行った。また、石英反応管ガス出口部分に析出物が確認されたため、XRD による解析に加え、硝酸および王水を用いて酸溶解し、ICP-OES およびイオンクロマトグラフィー(以下 IC と記載)を用いて定量分析した。アルミナボート上の残渣は、XRD による解析に加え、硝酸または王水を用いて 150°C で 2 時間加熱溶解した後、ICP-OES を用いて金属濃度を分析し、次式(2-1)式を用いて揮発率 V_M を算出した。

$$V_M = \left(1 - \frac{M_R}{M_S}\right) \times 100 \quad \dots (2-1)$$

式(2-1)中の M_R は反応後の残渣中に含まれる金属重量(g)、 M_S は反応前の試料に含まれる金属重量(g)である。なお、Ar ガス雰囲気下における揮発試験では Cl₂ ガスの流入は行わず、所定温度到達時点を反応開始とした。また、塩素源として CaCl₂ を用いた場合は、粉碎基板 1g、CaCl₂ 1g および活性炭 1g(基板中金属と塩素の mol 量は等量)をボートに乗せ所定温度(500, 600, 700, 800, 900°C)まで加熱した後、Ar ガス流量を 50, 100, 200mL/min として揮発試験を行った。

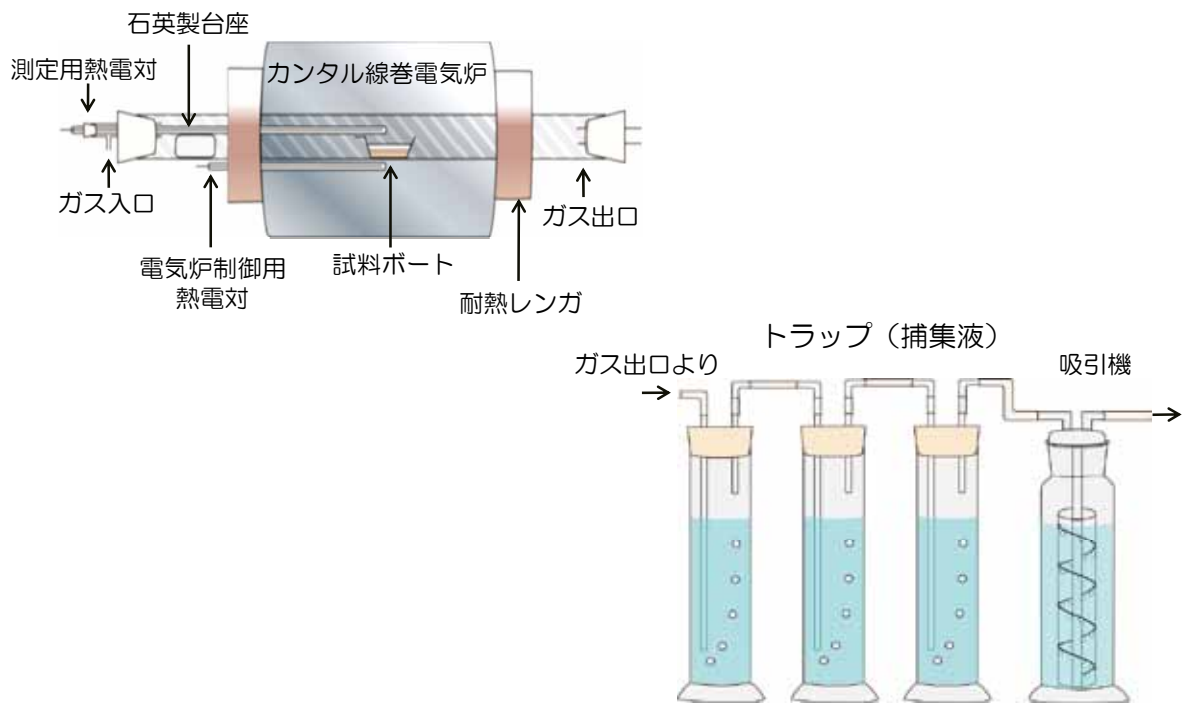


Fig. 4 実験装置の概略図

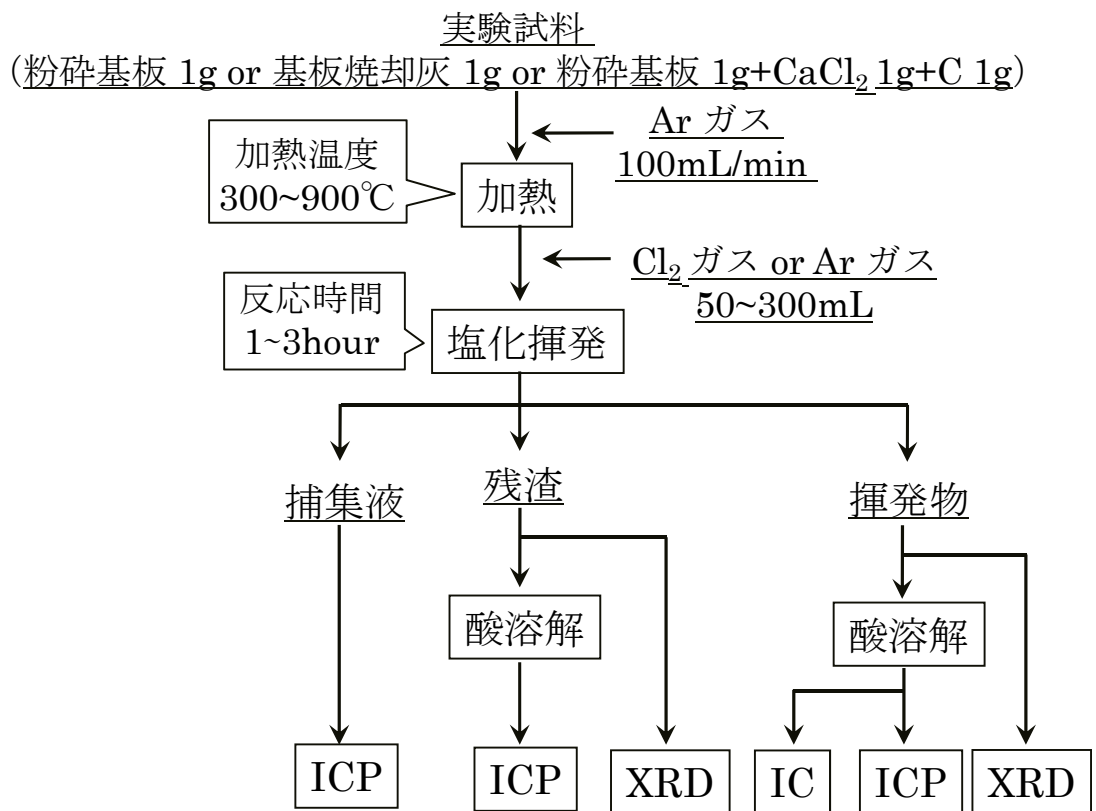


Fig. 5 実験フロー図

2-2-2. 湿式処理法を用いた金属回収法の検討

模擬揮発物溶解試験の実験フローを Fig. 6 に示す。溶解試験の溶媒には、超純水、3M-HCl、アセトンそれぞれを使用した。模擬揮発物 6.7g をビーカーに入れ、各種溶媒 10mL を加えて室温で 30 分攪拌(250rpm)した。攪拌にはマグネティックスターラーを使用した。攪拌後、溶解液をろ過し、ろ液を ICP-OES により定量分析した。ろ過後の残渣は、X 線による解析に加え、酸溶解後、ICP-OES により定量分析した。溶媒にアセトンを用いた場合は、攪拌後ドラフト内で一晩静置し乾燥させ、王水と過酸化水素水を用いて酸溶解を行った。酸溶解後、溶解液をろ過し、ろ液中の金属濃度を ICP-OES により分析して次式 (2-2) より各溶媒に対する金属塩化物の溶解率 D_M を求めた。

$$D_M(\%) = \frac{M_L}{M_S} \times 100 \quad \dots (2-2)$$

式(2-2)中の M_S は投入した金属塩化物試薬中の金属重量(g)、 M_L は溶解後の液中の金属重量(g)である。

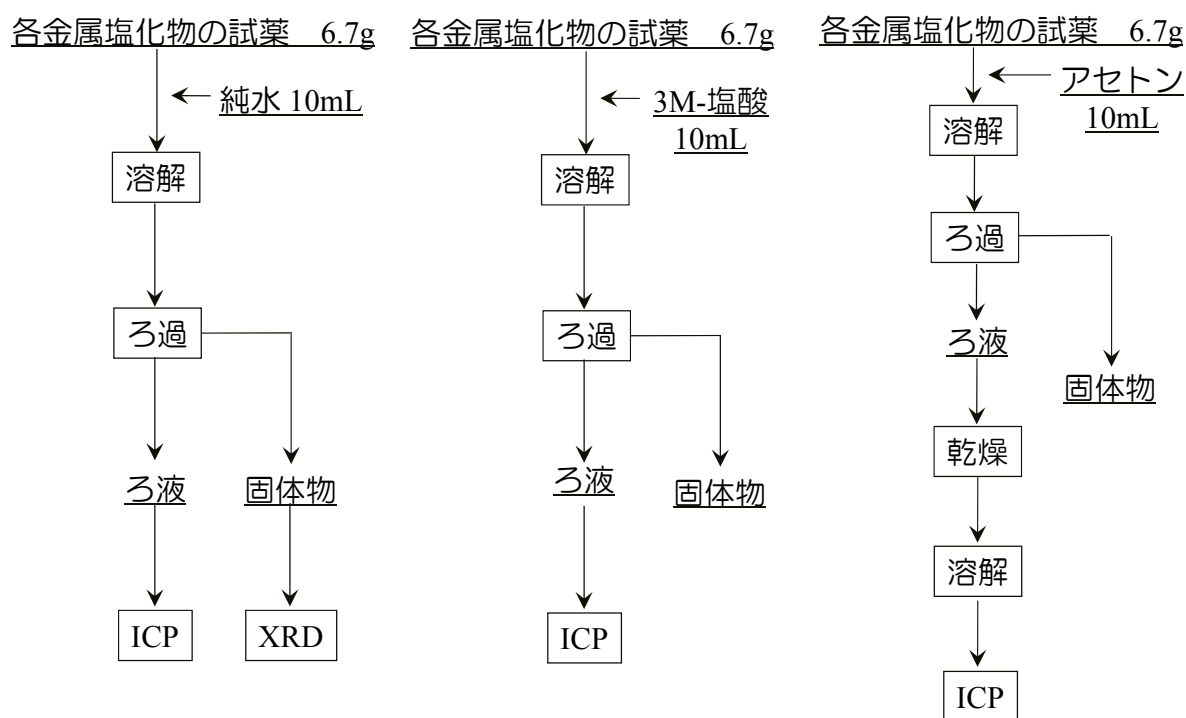


Fig. 6 各種溶媒を用いた模擬揮発物溶解試験フロー

中和沈殿法および還元析出法を用いた金属分離試験の実験フローを Fig. 7 に、硫化沈殿法および溶媒抽出法を用いた金属分離試験の実験フローを Fig. 8 に示す。中和試験は、純水溶解液 10mL をビーカーに入れ、pH が 2~11 となるよう 4M-NaOH を滴下しながら 300rpm で攪拌した。攪拌後一晩静置し、再度 pH を測定して中和後液をろ過した後、適宜希釈した。ろ液中の金属濃度を ICP-OES により定量分析し、次式 (2-3) により各金属の液中残存率 R_M を求めた。

$$R_M (\%) = \frac{M_A}{M_I} \times 100 \quad \dots (2-3)$$

式(2-3)中の M_I は中和前の純水溶解液中に含有する金属重量(g)、 M_A は中和後の液中の金属重量(g)である。

また、還元試験は還元後の Eh が -100~560mV となるよう 10vol% ヒドラジンを添加し、硫化試験は S/Cu 比が 0.05, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 となるよう NaHS 水溶液を添加した。溶媒抽出試験は、純水溶解液 10mL と抽出剤をクロシンで 10vol% に希釈した溶液(希釈有機溶媒)20mL をビーカーに入れ(O/A 比 2)、抽出後の pH が 1~6 となるよう、ビュレットを用いて 4M-NaOH を滴下し行った。なお、抽出率は次式(2-4)により求めた。

$$Extraction (\%) = \frac{[M]_{org.}}{[M]_{aq,0}} \times 100 = \left(\frac{[M]_{aq,0} - [M]_{aq.}}{[M]_{aq,0}} \right) \times 100 \quad \dots (2-4)$$

式(2-4)において、 $[M]_{aq,0}$ は初期水相中金属重量、 $[M]_{aq.}$ は実験後水相中金属重量、 $[M]_{org.}$ は実験後有機相中金属重量である。

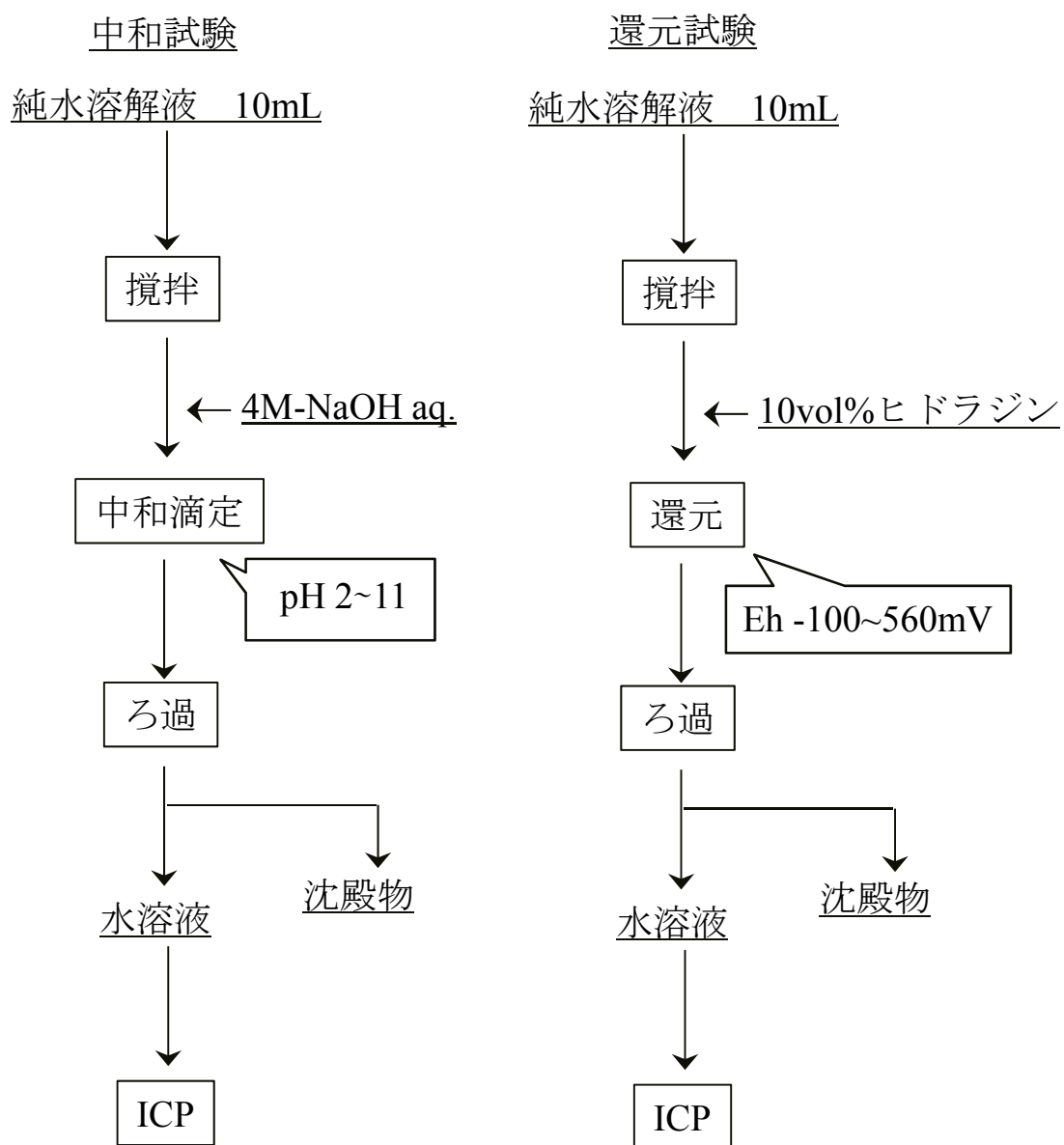


Fig. 7 中和沈殿法および還元析出法を用いた金属分離試験の実験フロー

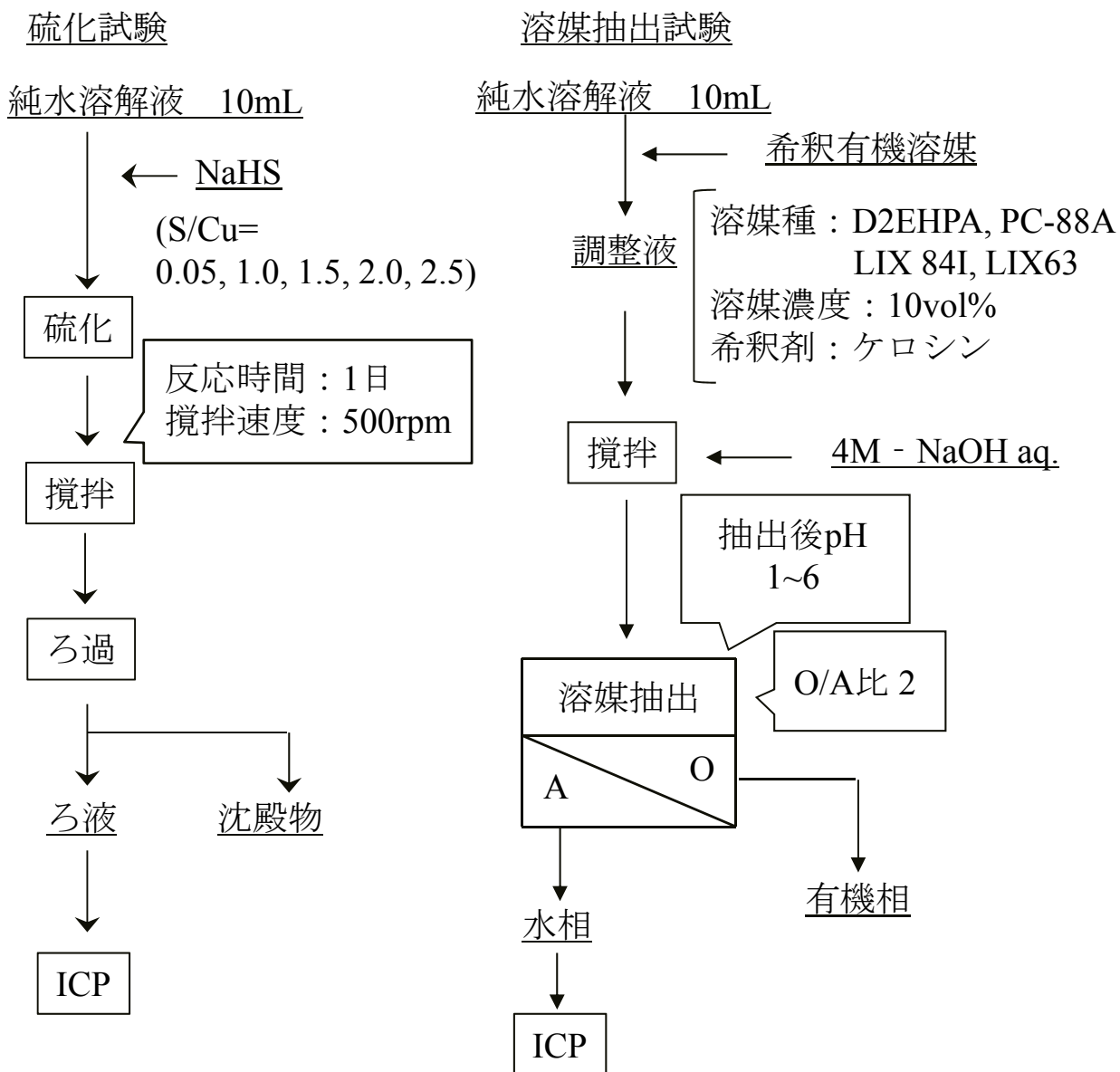


Fig. 8 硫化沈殿法および溶媒抽出法を用いた金属分離試験の実験フロー

3. 結果と考察

3-1. 塩化揮発試験

廃電子基板の揮発試験では、基板中の有用金属の回収および揮発挙動の調査を目的に、温度条件による各金属の揮発挙動を調査した。また、平衡計算によるシミュレーションを行うなど、熱力学的な理論考察を行った。加えて、不活性ガス雰囲気下や固体塩素源を用いた場合の各金属の揮発挙動について調査を行った。

3-1-1. Ar ガス雰囲気下における揮発試験

はじめに、試料中成分が揮発に与える影響について調査するため、予備試験として Ar ガス雰囲気下における揮発試験を行った。なお、実験試料には粉碎基板を使用した。

3-1-1-1. 加熱温度の影響

Fig. 9 に Ar ガス雰囲気下における加熱温度とベースメタルの揮発率の関係を、Fig. 10 に Ar ガス雰囲気下における加熱温度と貴金属およびレアメタルの揮発率の関係を示す。Fig. 9 および 10 より、Pb や Cr は加熱温度の上昇に伴い揮発が進行する傾向が見られ、900℃において 80%程度の揮発率を示した。また、この温度域において、Sb 約 50%、Au 約 80%の揮発が確認された。これらの金属の揮発は、粉碎基板中に含まれている Br の影響だと考えられる。一方、主要金属である Cu や、レアメタルの Ni, Co、貴金属の Ag は、加熱温度によらず揮発率が 0 から 30%程度と不活性ガス雰囲気では揮発しにくいことが見出された。

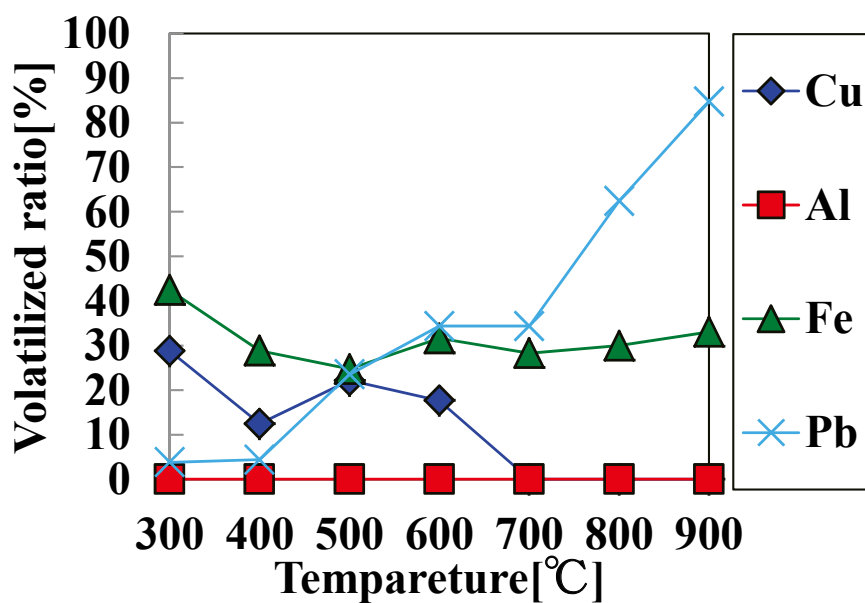


Fig. 9 加熱温度とベースメタルの揮発率の関係
 [加熱温度：300~900°C、反応時間：1hour、Ar ガス流量：100mL/min]

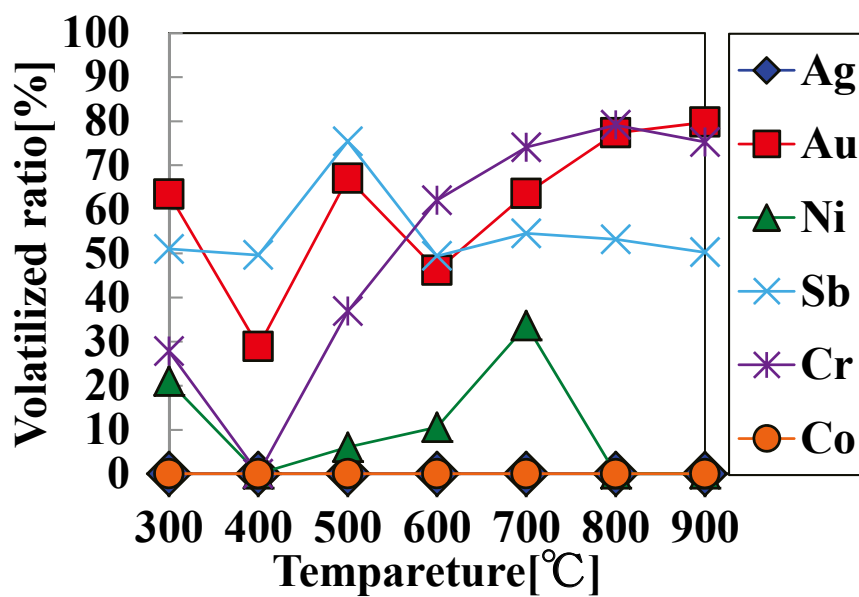
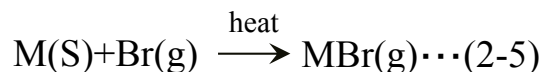


Fig. 10 加熱温度と貴金属およびレアメタルの揮発率の関係
 [加熱温度：300~900°C、反応時間：1hour、Ar ガス流量：100mL/min]

3-1-1-2. 熱力学平衡計算によるシミュレーション

Ar ガス雰囲気下における揮発試験を行った結果、Pb や Cr など一部の金属について加熱温度に伴いの上昇に伴い揮発率が増加する傾向が確認された (Fig. 9 および 10)。これは、基板中金属が基板中臭素と反応し、臭素化合物を生成し(式 2-5)、低温域で揮発したものと考えられる。



なお、M は基板中の金属、Br は臭素、MBr は金属臭化物を示す。

そこで、Br 雰囲気下における粉碎基板中の主要金属の揮発挙動について、熱力学平衡計算ソフト“STABCAL”を用いた揮発シミュレーションを行った。結果を Fig. 11 に示す。Fig. 11 より、計算を行った全ての金属は加熱温度の上昇に伴い揮発率が増加する傾向が確認された。Cu, Pb は 500°C、Ni, Co, Cr は 600°C 付近から揮発が始まり、900°C 以上では全ての金属が揮発するという計算結果が得られた。また、Pb を例にとり、Br 量を 1.5mol, 2mol と変化させて計算を行ったところ (Fig. 12, Fig 13)、Br 量が増加すると比較的低温から揮発する割合が増加することが見出された。このことから、Fig.9、Fig. 10 で示したように、不活性ガス中で金属の揮発率が低いのは、粉碎基板中の Br 含有量が 3.9wt% と少なかったことが原因と考えられる。

以上の結果より、粉碎基板由来の元素のみでは有用金属を効率的に揮発させるのは困難であることが見出された。

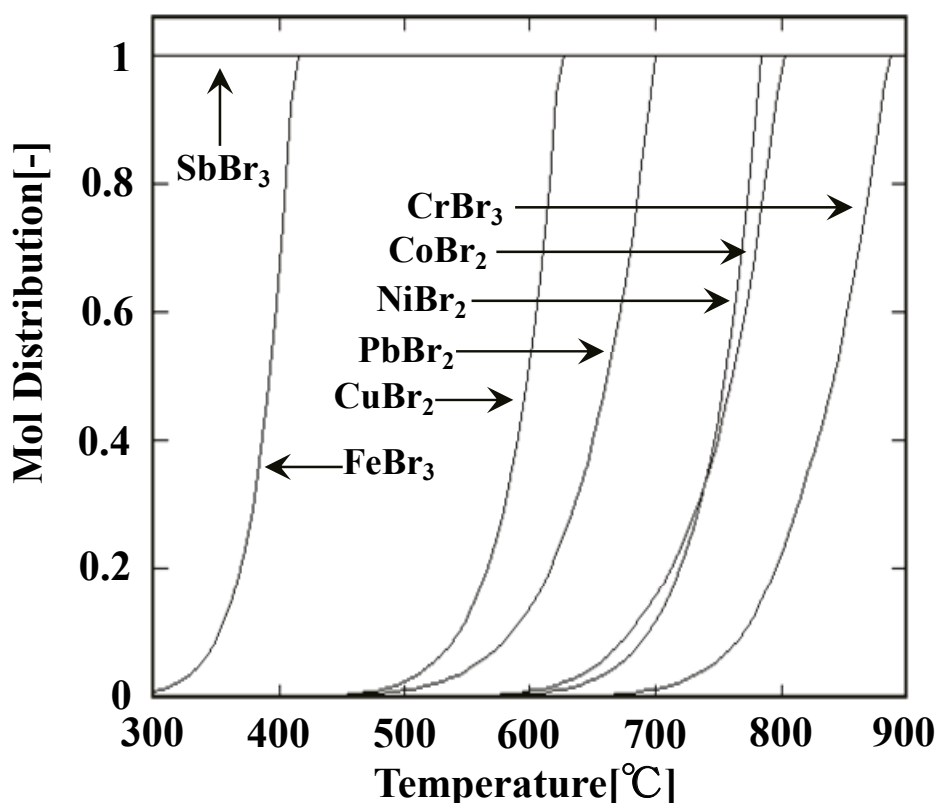


Fig. 11 熱力学平衡計算によるシミュレーション結果
[Cu, Fe, Pb, Ni, Sb, Cr, Co 1mol : Br 20mol]

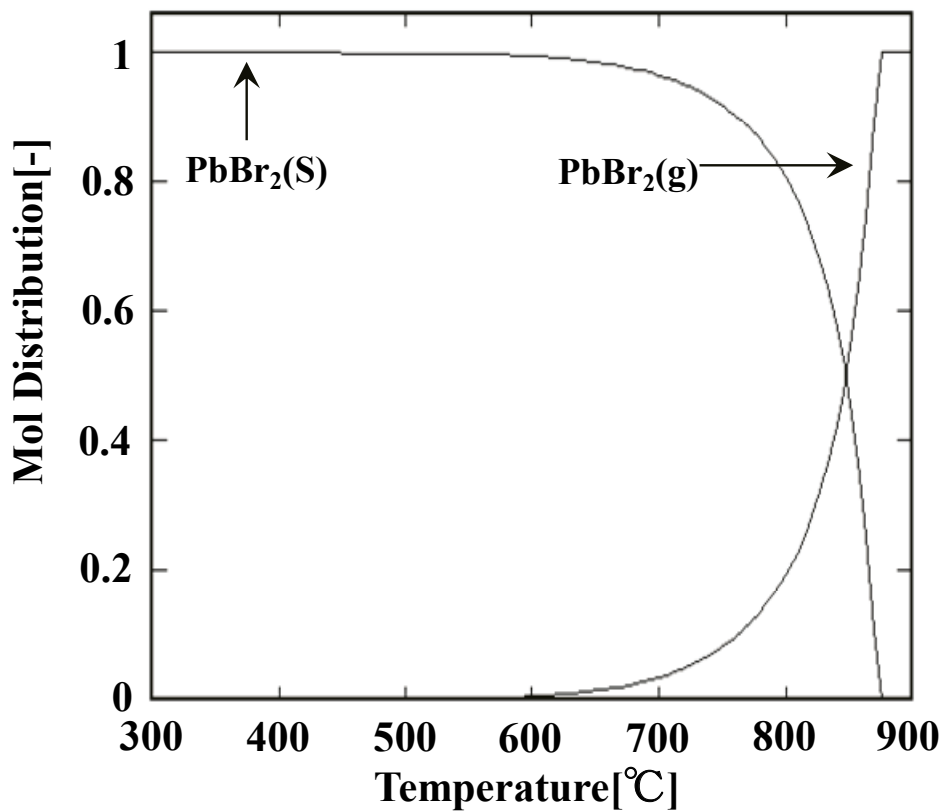


Fig. 12 Pbに着目した熱力学平衡計算によるシミュレーション結果
[Pb 1mol : Br 1.5mol]

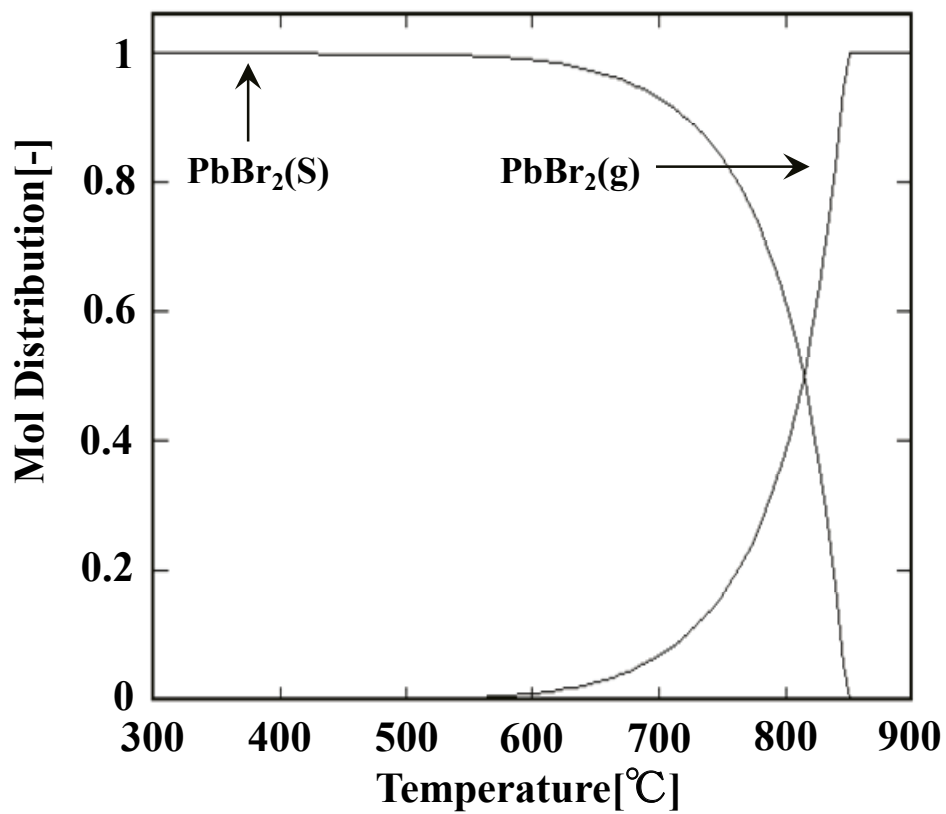


Fig. 13 Pbに着目した熱力学平衡計算によるシミュレーション結果
[Pb 1mol : Br 2mol]

3-1-2. Cl₂ ガスを用いた塩化揮発試験

Ar ガス雰囲気下における揮発試験の結果から、基板由来の元素のみでは有用金属を効率的に揮発させるのは困難であった(Fig. 9 および 10)。そこで、Cl₂ ガスを用いた塩化揮発を試み、基板中有用金属の揮発挙動について調査を行った。なお、実験試料には粉碎基板および基板焼却灰を用いた。

3-1-2-1. 反応時間を変化させた場合の主要金属の揮発挙動

Fig. 14 に粉碎基板、Fig. 15 に基板焼却灰を用いた場合の反応時間変化における主要金属の揮発挙動を示す。Fig. 14、Fig. 15 より、多くの金属において反応時間に伴う揮発率の大きな変化は確認されなかった。これは、本条件下での塩素化揮発反応は比較的進行し、1 時間の加熱で十分な反応が起きているためと考えられる。本研究では、反応時間を 1 時間と固定して実験を行った。

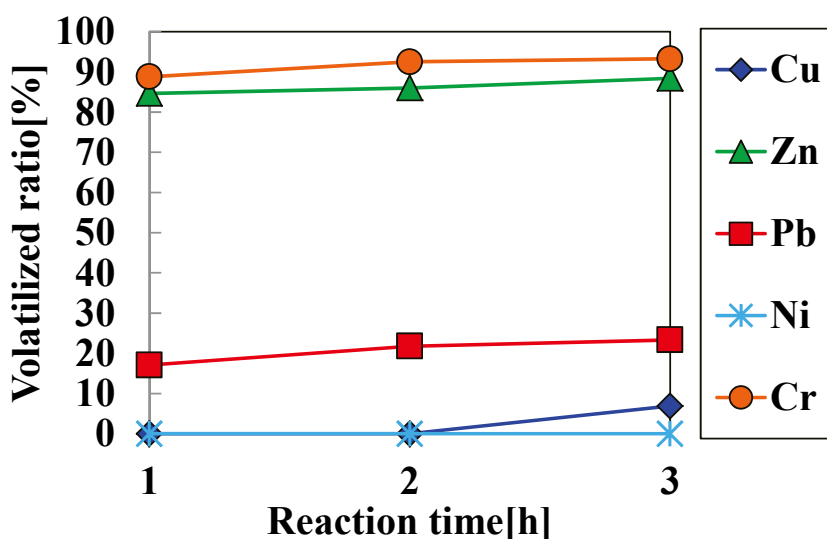


Fig. 14 反応時間変化における粉碎基板中の主要金属の揮発挙動
[加熱温度：500°C 反応時間：1~3hour Cl₂ ガス流量：100mL/min]

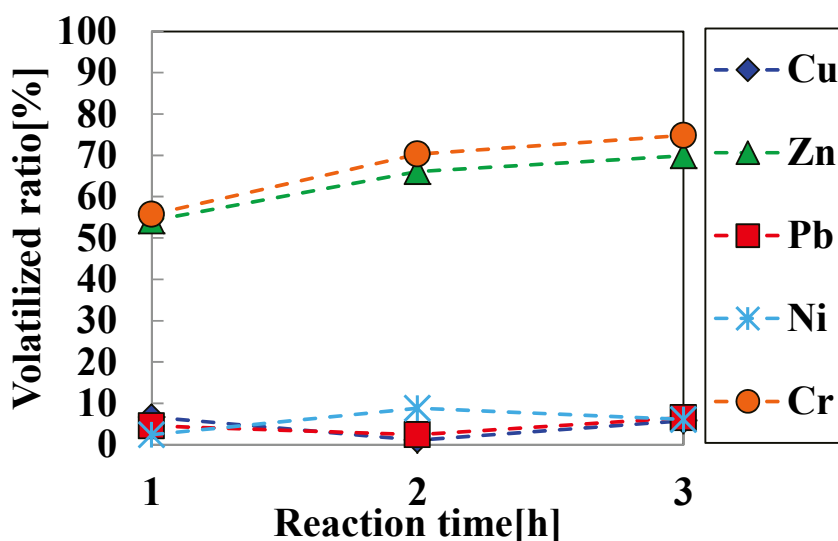


Fig. 15 反応時間変化における基板焼却灰中の主要金属の揮発挙動
[加熱温度：500°C 反応時間：1~3hour Cl₂ ガス流量：100mL/min]

3-1-2-2. Cl₂ ガス流量を変化させた場合の主要金属の揮発挙動

Fig. 16 に粉碎基板、Fig. 17 に基板焼却灰を用いた場合の Cl₂ ガス流量変化における主要金属の揮発挙動を示す。Fig. 16、Fig. 17 より、多くの金属において Cl₂ ガス流量に伴う揮発率の変化は見られず、ほぼ一定の値を示した。しかし、Cu や Ni、Pb は Cl₂ ガス流量 200mL/min において、揮発率の低下が見られた。これは、試料の分析結果から各金属含有量のばらつきが比較的高かったことが原因と考えられ、Cl₂ ガス流量が主要金属の揮発率に与える影響は少ないと考えられる。そこで、本研究では塩素ガス流量を 100mL/min と固定して実験を行った。

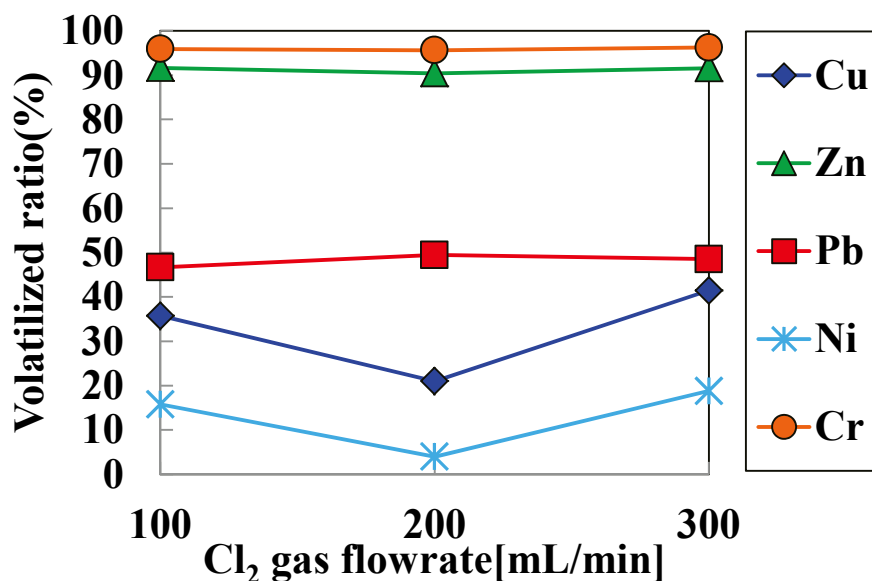


Fig. 16 塩素ガス流量変化における粉碎基板中の主要金属の揮発挙動
[加熱温度：600℃ 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100~300mL/min]

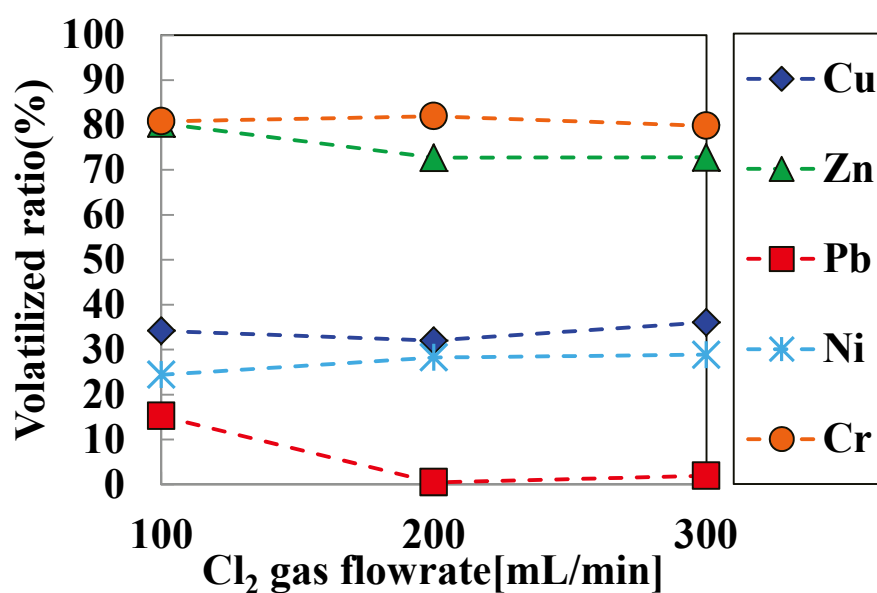


Fig. 17 塩素ガス流量変化における基板焼却灰中の主要金属の揮発挙動
[加熱温度：600℃ 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100~300mL/min]

3-1-2-3. 加熱温度を変化させた場合の廃電子基板中金属の揮発挙動

3-1-2-3-1. 基板焼却灰を用いた場合の揮発挙動

Fig. 18~20 に、基板焼却灰を用いた場合の加熱温度変化における基板中金属の揮発挙動を示す。Fig. 18~20 から、多くの金属において加熱温度に伴い揮発率が上昇する傾向が確認された。主要金属である Cu, Pb, Ni は 500℃付近から揮発率が上昇し、900℃で 80%以上が揮発した。Au, Zn, Cr, Sb は 300℃から揮発する傾向が見られ、900℃で 75~95%の揮発率を示した。

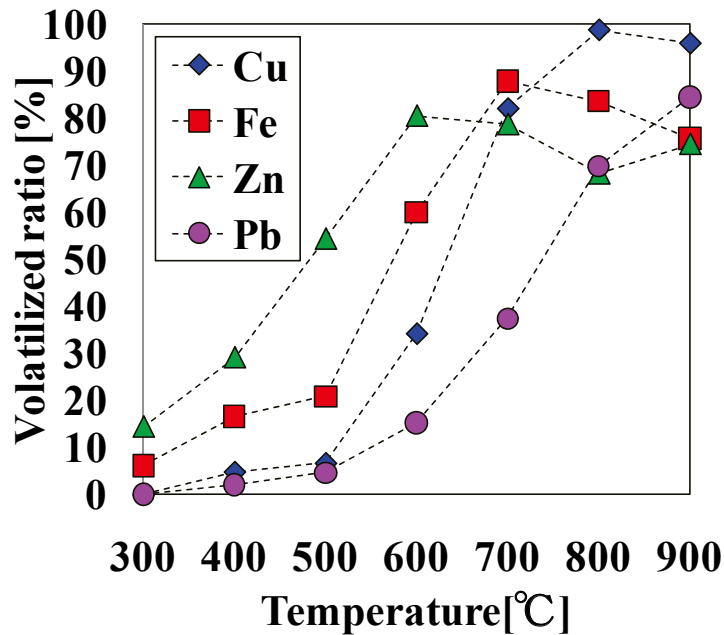


Fig. 18 基板焼却灰における加熱温度と揮発率の関係（ベースメタル）
[加熱温度：300~900℃ 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100mL/min]

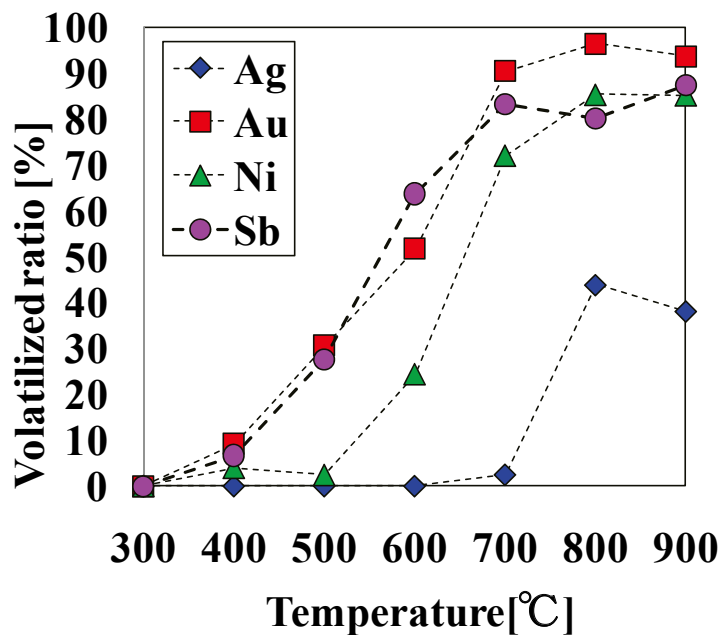


Fig. 19 基板焼却灰における加熱温度と揮発率の関係（貴金属およびレアメタル）
[加熱温度：300~900℃ 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100mL/min]

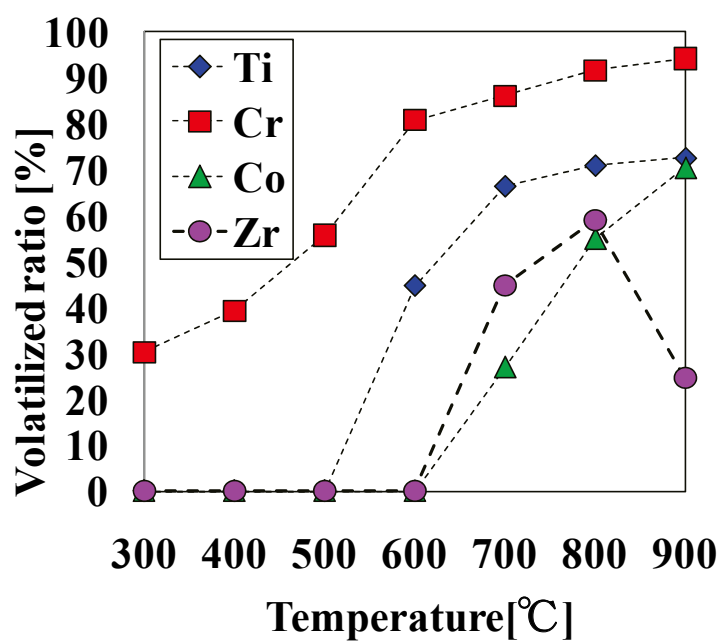


Fig. 20 基板焼却灰における加熱温度と揮発率の関係 (レアメタル)
 [加熱温度：300~900°C 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100mL/min]

Fig. 21 に、各加熱温度における塩化揮発後の残渣の XRD 解析結果を示す。Fig. 21 から、400~700°C付近では主に $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが確認された。これは、本来残渣中の形態は CuCl_2 であるが、XRD 分析時に、大気中の水分を吸収し水和物として同定されたと考えられる。一方、700°C以上では $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが消え、 Al_2O_3 や SiO_2 のピークが顕著となった。この結果から、700°C以上で十分な揮発が起こっていると推察できる。揮発試験の結果と XRD の分析結果を比較すると、700°C以上で Cu はほぼ 100%揮発するという分析結果の確認をとることができた。また、Cu は 400°C付近までは酸化物として存在しているが、400~600°Cの間では CuCl_2 であった。このことから、Cu は塩化物を形成し揮発したと考えられる。

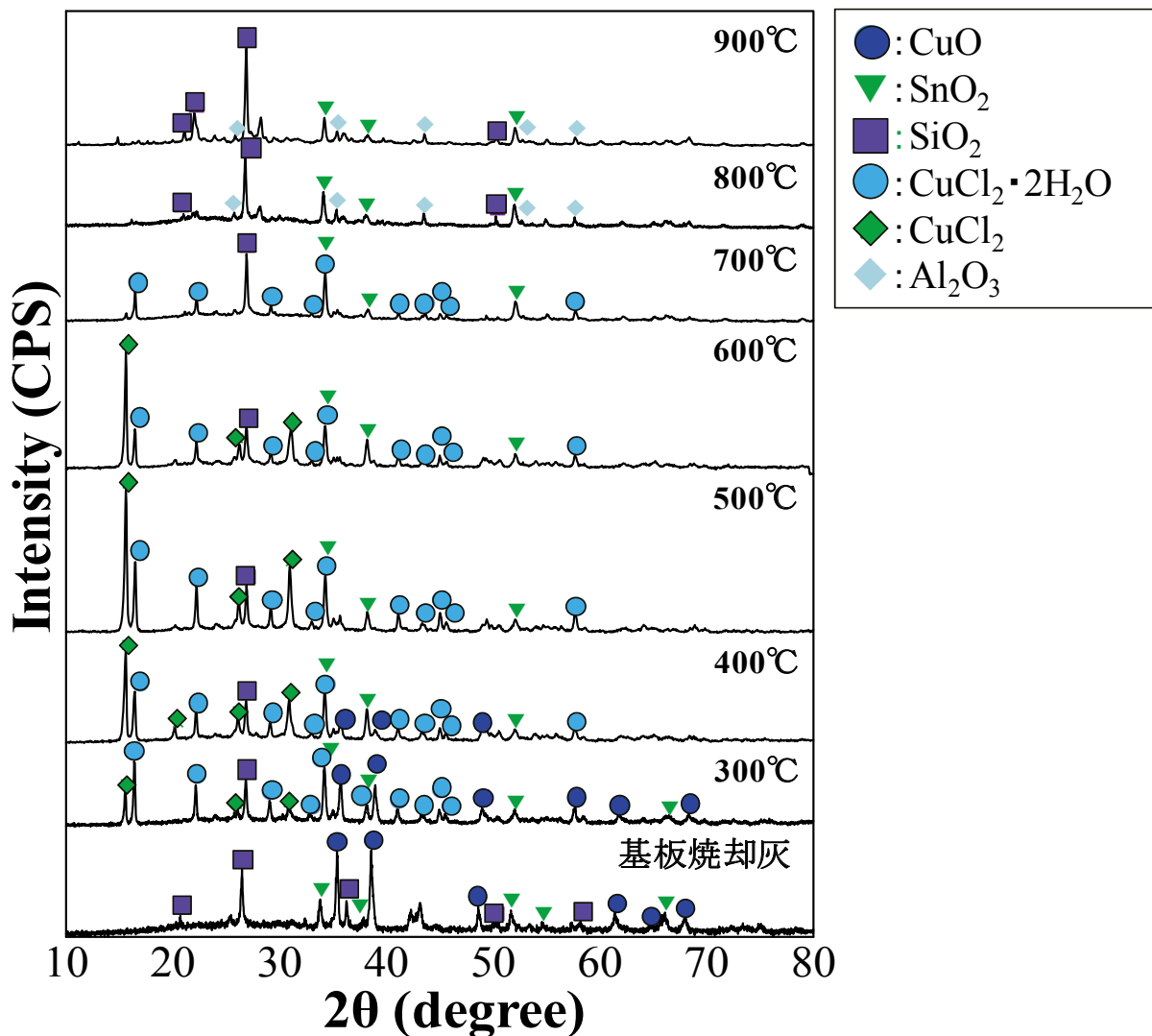


Fig. 21 各加熱温度における揮発後残渣の XRD パターン
 [加熱温度：300~900°C 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100mL/min]

3-1-2-3-2. 粉碎基板を用いた場合の揮発挙動

Fig. 22~24 に、粉碎基板を用いた場合の加熱温度変化における基板中金属の揮発挙動を示す。Fig. 22~24 より、Ag 以外の金属において、基板焼却灰を用いた場合と同様に、加熱温度の上昇に伴い揮発率が増加する傾向が確認された。Cu, Ni, Co は 500~600 付近から揮発率が増加し始め、800~900℃の間で 80%以上の揮発率を示した。また、Cr や Au は低温側から揮発する傾向が見られ、特に Sb は 300℃で 90%以上の揮発率を示した。

粉碎基板と基板焼却灰を使用した場合を比較すると、粉碎基板に含有している金属の方がより低温側から揮発する傾向が確認された。粉碎基板中の金属の方が低温側から揮発が進行する原因としては以下の 2 点が考えられる。1 つは、粉碎基板中の金属形態が純粋な金属で存在していることである。基板焼却灰中の Cu は 400℃付近まで酸化物として存在する(Fig. 21)が、粉碎基板中の Cu は 300℃で塩化物となっている(Fig. 25)。このことから、純粋な金属は酸化物に比べ塩化し易く、低温側からの揮発を促進したと考えられる。2 つ目に、粉碎基板中に含まれる炭素分や Br が影響した可能性が考えられる。粉碎基板中の炭素分により反応管内が還元雰囲気になり、基板中に酸化物として含有している金属を純粋な金属に還元させることで金属が塩化し易くなり揮発率が増加したと考えられる。実際に、炭素の影響を論じた報文には、 $C-MO_2-Cl_2$ (M: 金属) の活性化複合体を形成することで塩素化反応が進行しやすいことが述べられるなど、基板中の炭素は少なからず揮発現象に影響している明らかになっている。また、Ar ガス雰囲気における揮発試験の結果から (Fig. 9 および 10)、一部の金属について揮発が確認されたため、Br と反応し揮発が促進したと考えられる。

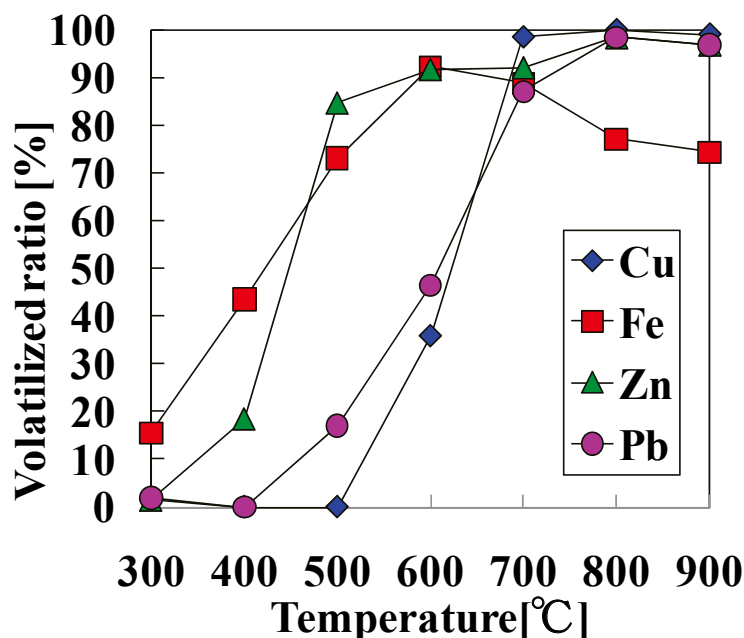


Fig. 22 粉碎基板における加熱温度と揮発率の関係 (ベースメタル)
[加熱温度: 300~900℃ 反応時間: 1h Cl₂ ガス流量: 100mL/min]

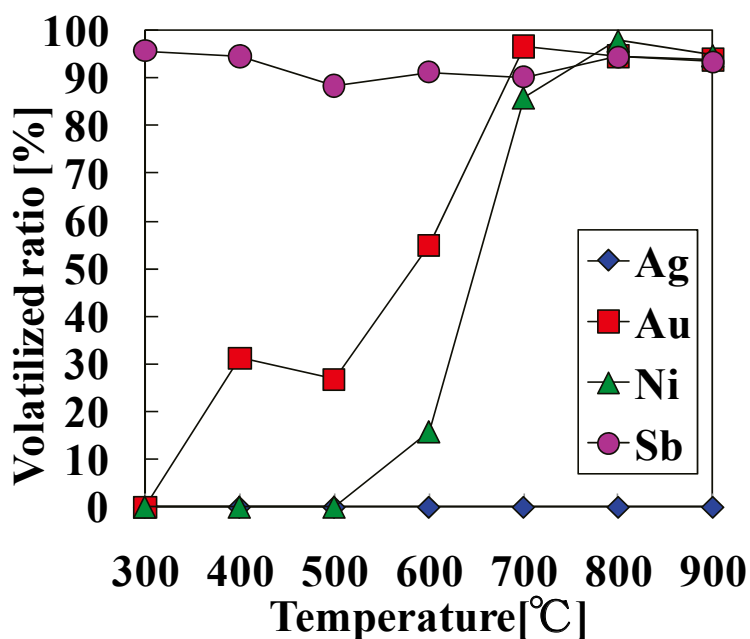


Fig. 23 粉砕基板における加熱温度と揮発率の関係（貴金属およびレアメタル）
 [加熱温度：300~900°C 反応時間：1h Cl₂ガス流量：100mL/min]

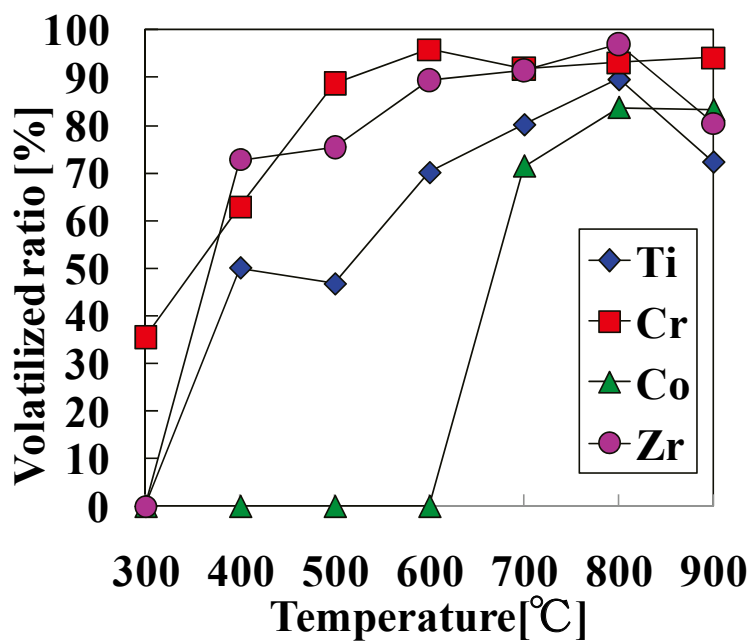


Fig. 24 粉砕基板における加熱温度と揮発率の関係（レアメタル）
 [加熱温度：300~900°C 反応時間：1h Cl₂ガス流量：100mL/min]

Fig. 25 に、各加熱温度における塩化揮発後の残渣の XRD 解析結果を示す。Fig. 25 から、300~600°C付近では主に $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが確認された。これは、本来残渣中の形態は CuCl_2 であるが、XRD 分析時に、大気中の水分を吸収し水和物として同定されたと考えられる。一方、700°C以上では $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが消え、 Al_2O_3 や SiO_2 のピークが顕著となった。この結果から、Cu は 700°C以上でほとんど揮発していると推察できる。ICP-OES と XRD の分析を比較すると、700°C以上で Cu はほぼ 100%揮発するという分析結果が確認された。

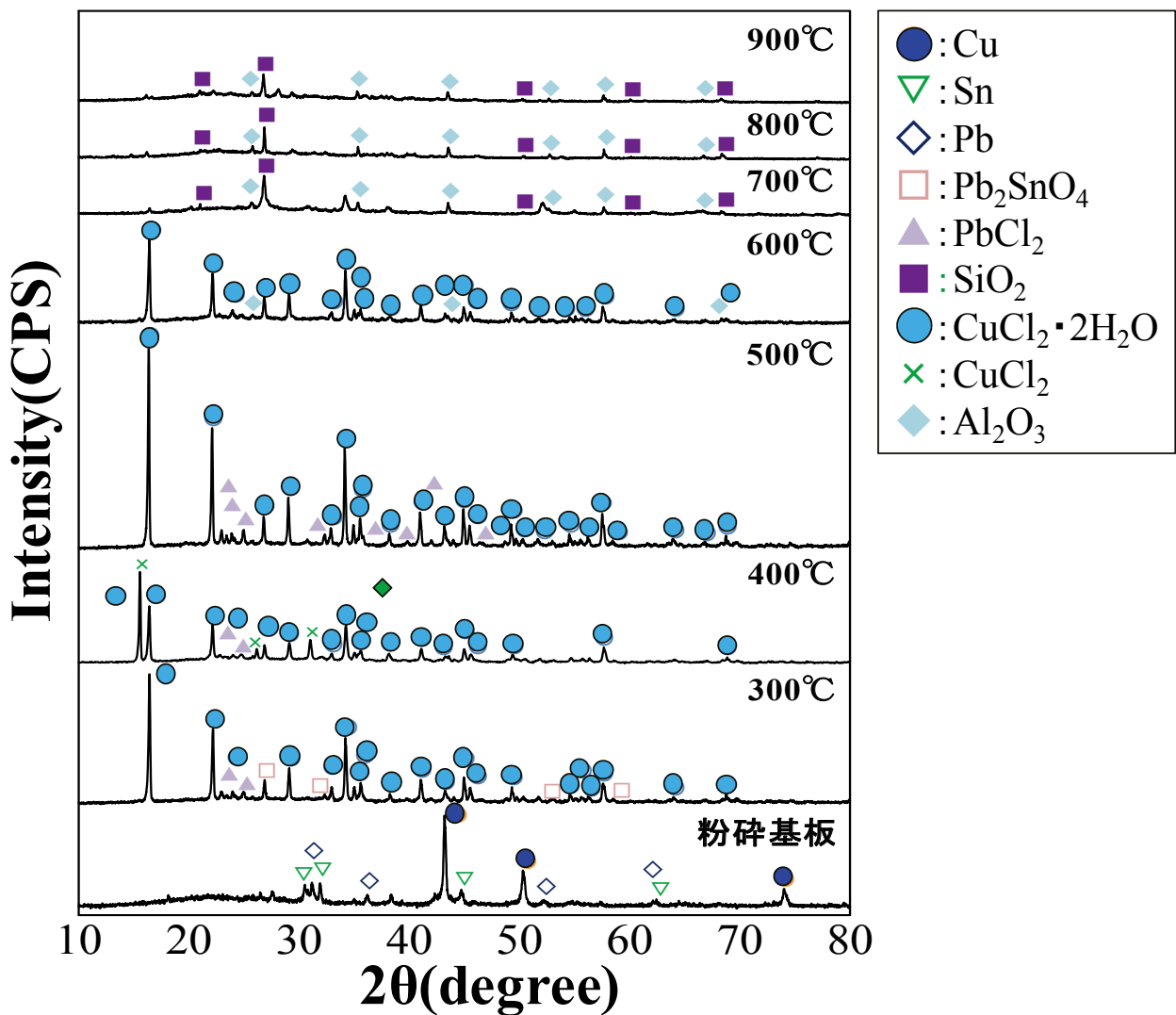


Fig. 25 各加熱温度における揮発後残渣の XRD パターン
 [加熱温度：300~900°C 反応時間：1h Cl_2 ガス流量：100mL/min]

3-2-1-4. 塩化揮発後の反応系内における主要金属の分配率

Fig. 26-28 に、基板焼却灰を 700°C、800°C、900°C の高温領域で処理した場合の反応系内における主要金属の分配率を示し、同様に Fig. 29-31 に粉碎基板の結果を示す。分配率とは、各金属の分配を、反応管内析出物、捕集液およびアルミナポート内の残渣物としてそれぞれ示したものである。Fig. 26-31 より明らかなように、塩化揮発後の揮発成分は反応管内で最も多く回収できる。反応管で最も多く回収された理由は、揮発成分が電気炉内の加熱部から反応管出口付近に到達した時点で急冷され、析出したためと考えられる。本研究における実験条件では、多くの金属においてその 60% 程度を反応管出口付近で回収することができた。

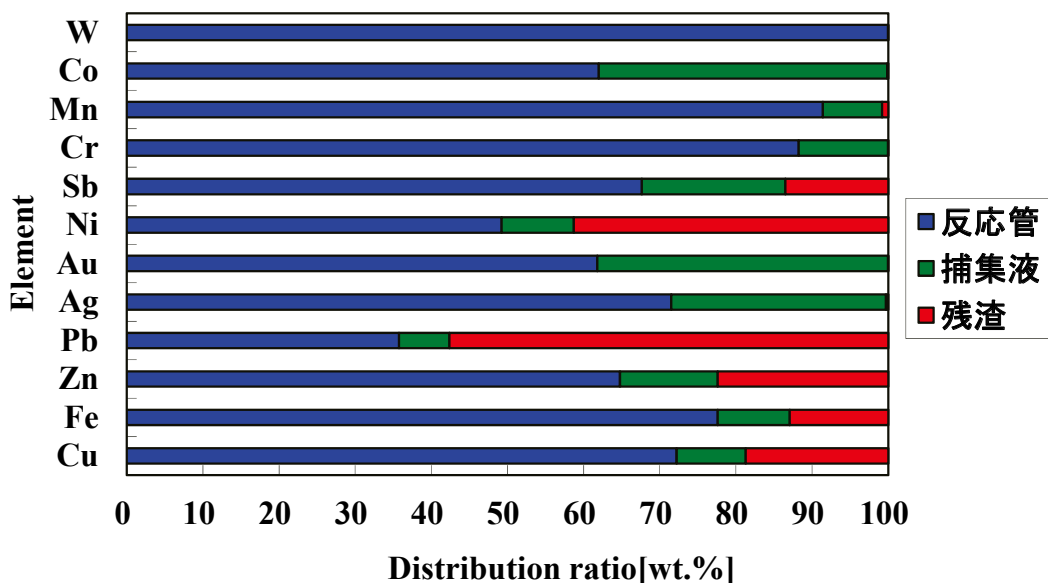


Fig. 26 基板焼却灰における塩化揮発後の分配率
[加熱温度：700°C 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100mL/min]

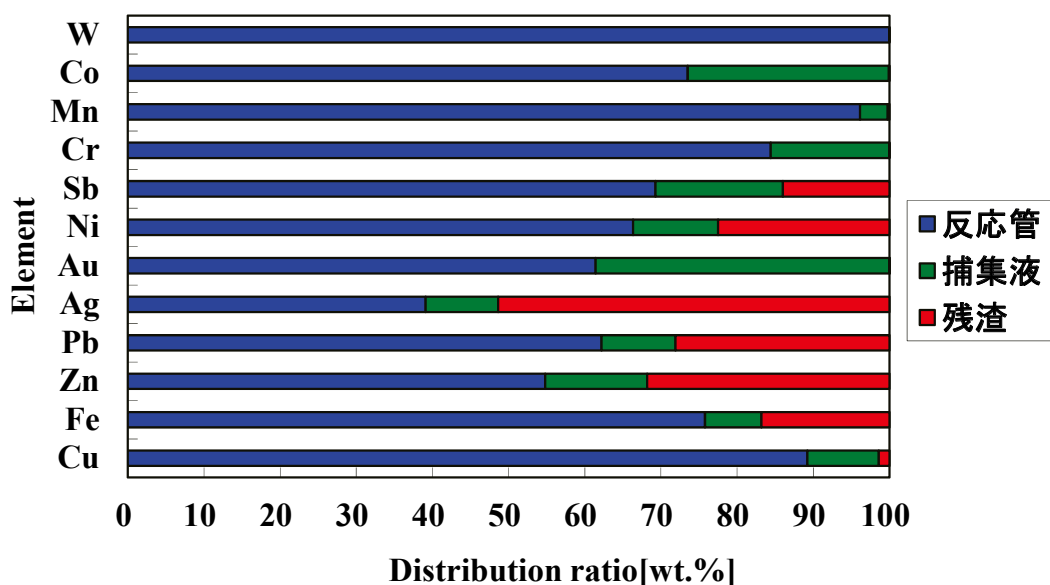


Fig. 27 基板焼却灰における塩化揮発後の分配率
[加熱温度：800°C 反応時間：1h Cl₂ ガス流量：100mL/min]

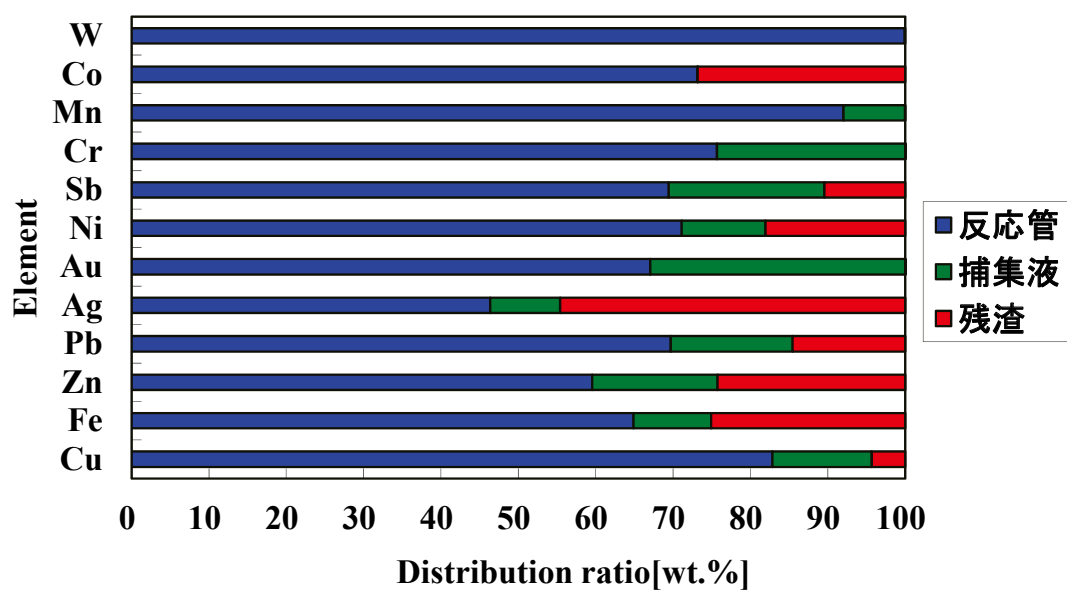


Fig. 28 基板焼却灰における塩化揮発後の分配率
 [加熱温度：900°C 反応時間：1h Cl₂ガス流量：100mL/min]

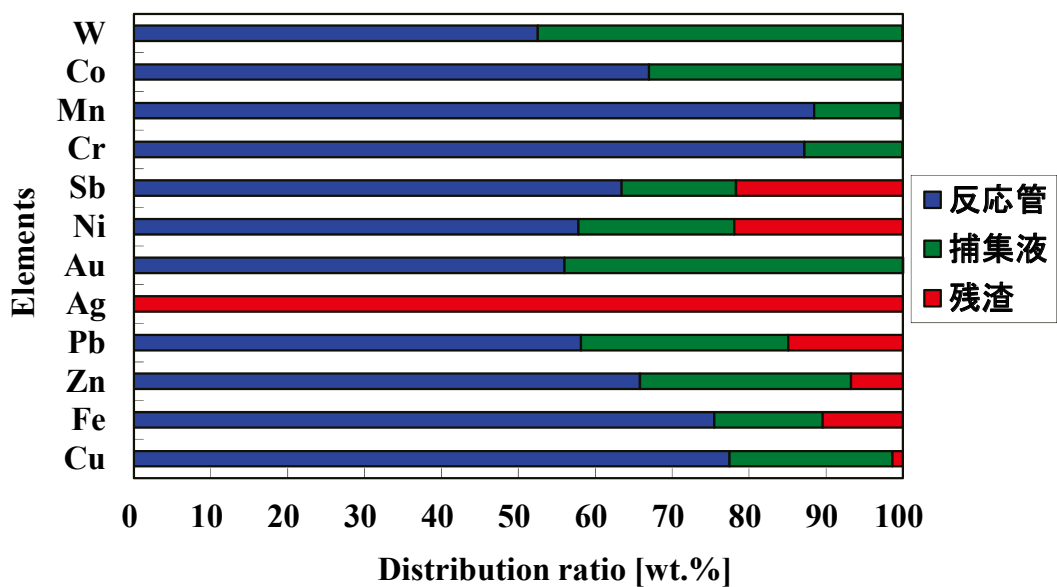


Fig. 29 粉碎基板における塩化揮発後の分配率
 [加熱温度：700°C 反応時間：1h Cl₂ガス流量：100mL/min]

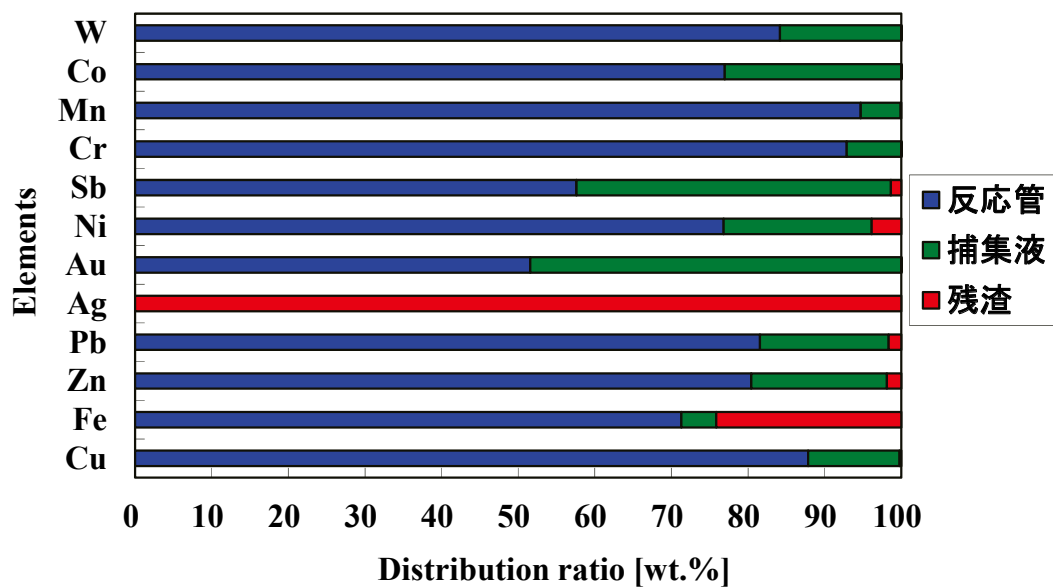


Fig. 30 粉碎基板における塩化揮発後の分配率
 [加熱温度：800°C 反応時間：1h Cl₂ガス流量：100mL/min]

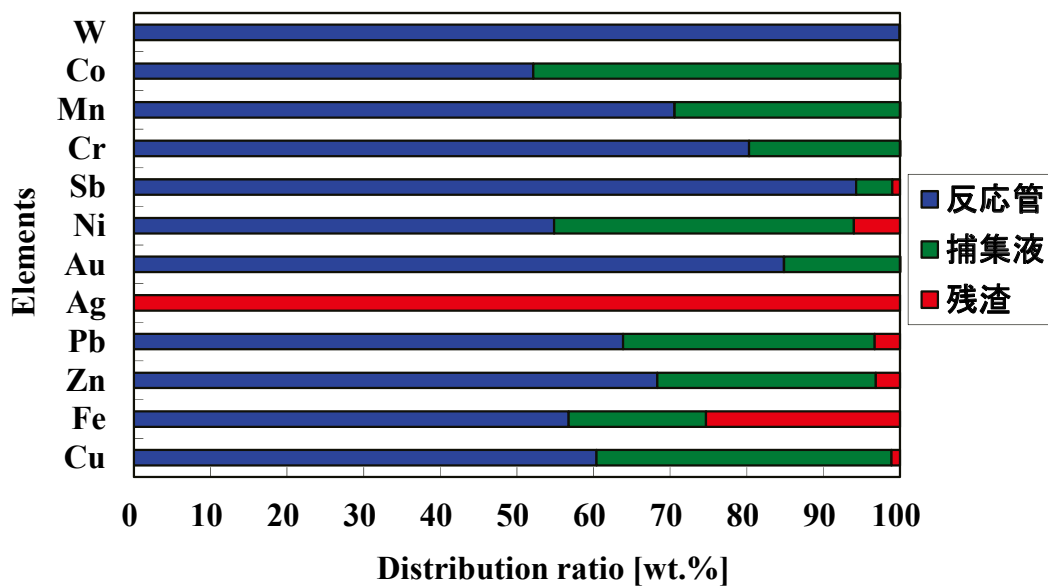


Fig. 31 粉碎基板における塩化揮発後の分配率
 [加熱温度：900°C 反応時間：1h Cl₂ガス流量：100mL/min]

3-1-2-5. 熱力学平衡計算による塩化揮発シミュレーション

基板中に含まれる金属の中で比較的含有量の多いCu, Fe, Zn, Pb、貴金属およびレアメタルのAg, Ni, Sb, Cr, Mn, Coを対象に、熱力学平衡計算ソフト“STABCAL”を用いて塩素雰囲気下における熱力学平衡計算を行った。各元素の試料中形態を純粋な金属と仮定し、各金属 1mol:塩素ガス 10mol、温度領域 300~1000°Cの条件で計算を行った結果を Fig. 32、Fig. 33 に示す。Fig. 32、Fig. 33 より、計算結果からほとんどの金属は、300~400°Cの低温域では固体の塩化物として存在しやすく、温度上昇に伴い塩化物の気体となりやすい。Fe, Zn は 300~400°Cの低温から塩化物が揮発し、Cu と Cr は 500~600°C付近、Pb, Ni, Co, Mn は 600~700°C付近から塩化物として揮発する。特に Sb は 300°Cにおいても、塩化物として揮発しやすいことが明らかである。一方、Ag は加熱温度によらずほとんど揮発しないことが確認された。

塩素ガスを用いた揮発試験の結果を比較すると (Fig. 22~24)、Cu, Fe, Zn, Pb, Sb, Co は平衡計算によるシミュレーション結果と類似した揮発挙動を示した。このことから、基板中金属はほとんどが塩化物として揮発し、反応管で確認された揮発物は金属塩化物であると考えられる。

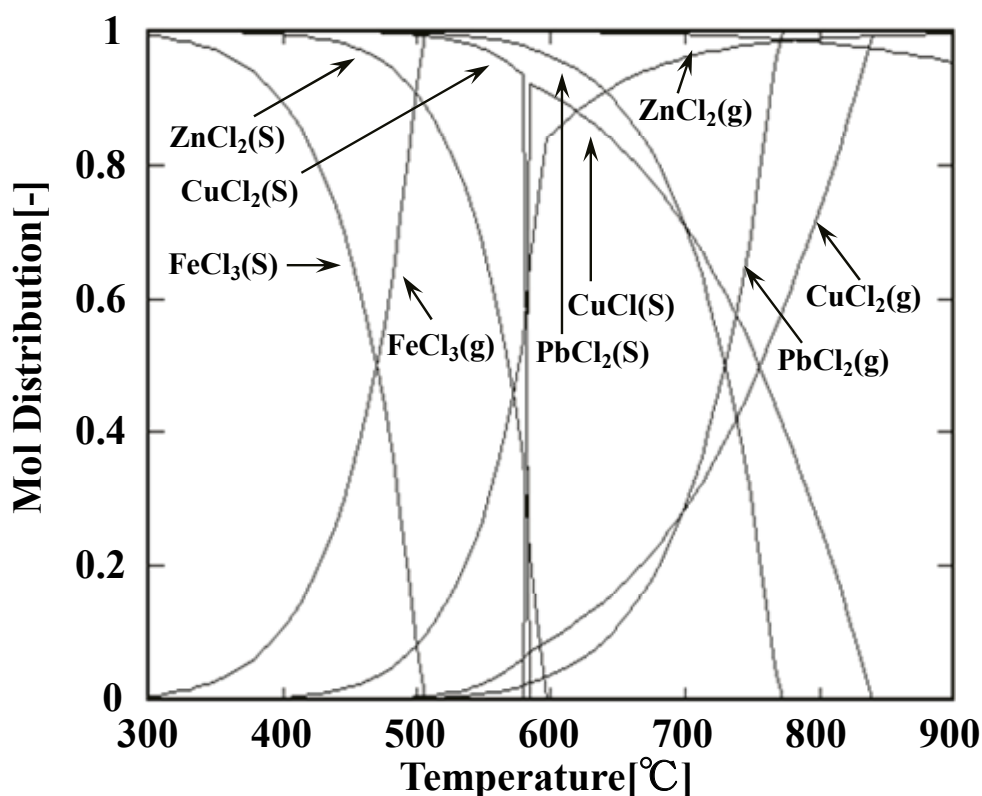


Fig. 32 熱力学平衡計算によるシミュレーション結果
[Cu, Fe, Pb, Zn : 1mol Cl₂ gas : 10mol 温度領域 : 300~1000°C]

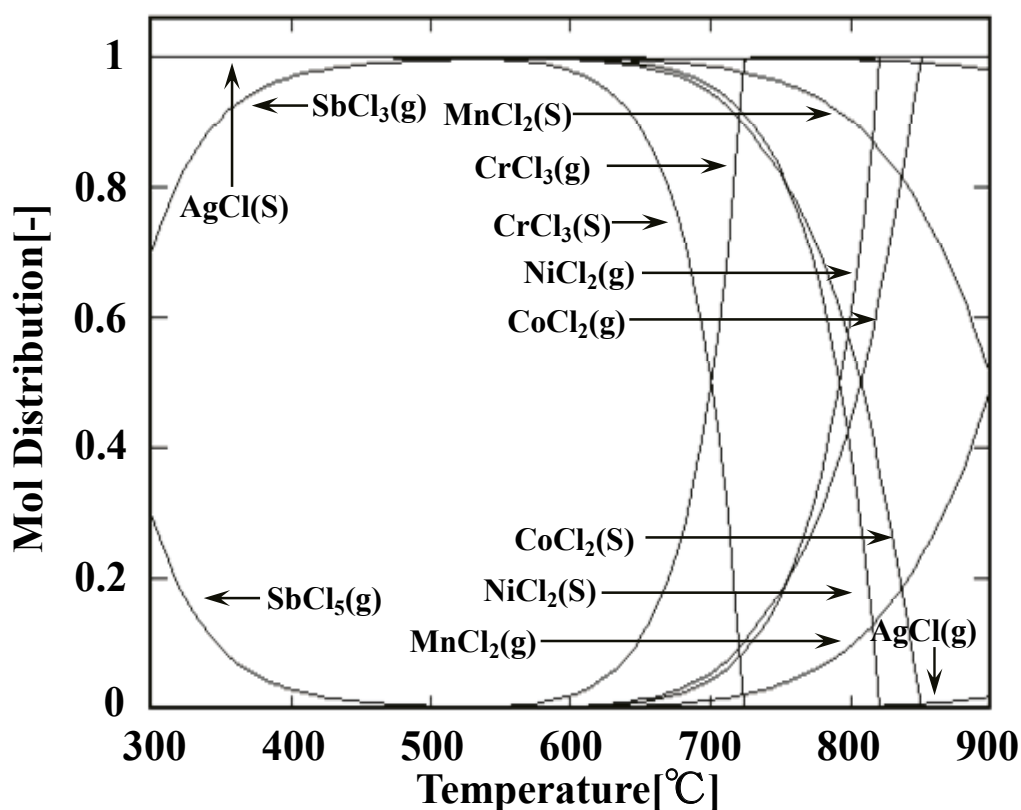


Fig. 33 熱力学平衡計算によるシミュレーション結果
 [Ag, Ni, Sb, Cr, Mn, Co : 1mol Cl₂ gas : 20mol 温度領域 : 300~1000°C]

3-1-2-6. 塩化揮発後の反応管内生成物の組成

先の3-1-2-4.で述べたように、揮発した金属塩化物の多くが反応管内に析出していることが確認された。そこで、反応管内に析出した揮発物の化学組成を調査した。実験試料は粉碎基板を使用し、実験条件は試料を2g、加熱温度を900°C、反応時間を1時間、Cl₂ガス流量を100mL/minとした。回収した揮発物は、XRDによる解析に加え、硝酸および王水を用いて酸溶解した後ICP-OESおよびICを用いて定量分析した。

Fig. 34 に塩化揮発実験後の反応管の様子、Fig. 35 に反応管に析出した揮発物の外観、Fig. 36 に揮発物のXRDパターン、Table 4 に揮発物中の各金属の品位と濃縮比（揮発物中の各金属品位/基板中の各金属の品位）を示す。Table 4 より、揮発物にはCuが39.4wt.%と高品位で含まれており、NiやCrも比較的多く含有していることが確認された。また、揮発物中のCl含有率が約54%であることから、基板中の金属は塩化物として揮発した後、反応管内に析出したと考えられる。また、廃電子基板中に含まれていた初期品位に比べCu、Au、Ag、Ni、Mn、Wは、1.1~3.0倍程度濃縮されていることがわかった。



Fig. 34 塩化揮発後の反応管の様子



Fig. 35 塩化揮発後に反応管に析出した揮発物の外観

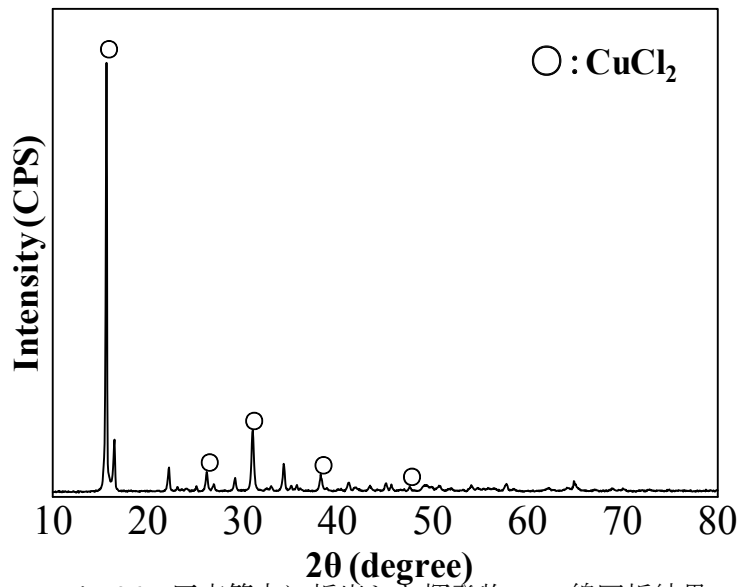


Fig. 36 反応管内に析出した揮発物の X 線回折結果

Table 4 揮発物中の各金属の品位と濃縮比

	Cu	Al	Fe	Zn	Pb	Ag	Au	Pd
品位(wt.%)	39.57	2.14	0.81	0.80	1.27	0.06	0.03	0.004
濃縮比	2.95	0.76	0.61	0.87	0.71	1.25	1.47	0.73
	Ni	Sb	Ta	Cr	Mn	Co	W	Cl
品位(wt.%)	0.74	0.04	0.02	0.31	0.08	0.01	0.01	54.10
濃縮比	1.77	0.10	0.16	1.82	1.13	0.31	1.12	—

3-1-3. CaCl₂ を塩素源として用いた塩化揮発試験

Cl₂ ガスを用いた塩化揮発試験および熱力学平衡計算によるシミュレーション結果から、廃電子基板に対し塩化揮発を適用することで、主要金属を塩化物として揮発させ、一部金属は初期品位に比べ濃縮できるなど、塩化揮発の有効性を確認できた。そこで、異なる塩素源を利用した電子基板中金属の塩化揮発が可能か調査を行った。本研究では、CaCl₂ を用いた塩化揮発試験を試み、基板中金属の揮発挙動について検討した。なお、実験試料には粉碎基板を用いた。

3-1-3-1. CaCl₂ の分解温度の調査

CaCl₂ を塩素源として使用するため、CaCl₂ の分解温度を TG-DTA を用いて調査した。試料には CaCl₂ 単独のもの、活性炭を C:CaCl₂=0.5:1, 1:1, 2:1 の割合で混合した混合試料を用いた。結果を Fig. 37 に示す。Fig. 37 より、100~200°C の間で重量減少が確認され、500~800°C の間で 2 段目の重量減少が確認された。一段目の重量減少は、分析前に CaCl₂ が大気から吸収した水分の蒸発であり、2 段目の重量減少が CaCl₂ の分解温度だと考えられる。また、活性炭添加量に伴い 2 段目の重量減少率が大きくなり、分解開始温度も低下する傾向が確認された。C:CaCl₂=1:1 と C:CaCl₂=2:1 では重量減少率と分解開始温度ともに明瞭な差異はないため、本研究では CaCl₂:C=1:1 を最適条件とし CaCl₂ と C を用いた塩化揮発試験を行った。

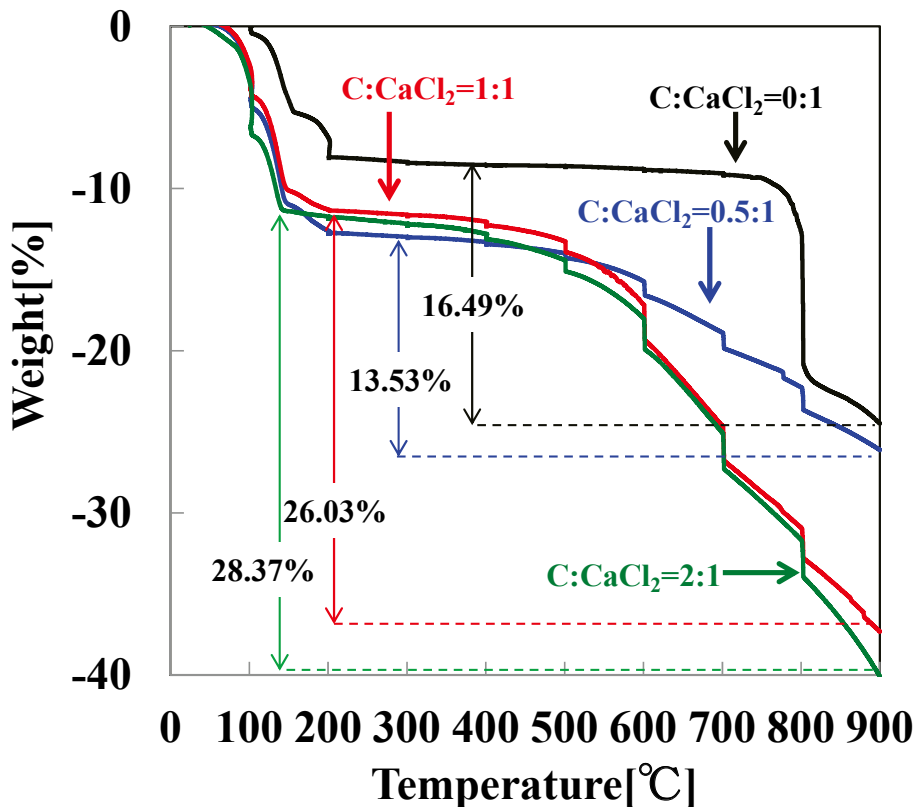


Fig. 37 CaCl₂ の熱重量変化
[Ar ガス流量：100mL/min、昇温速度：10K/min]

3-1-3-2. Ar ガス流量変化による揮発への影響

CaCl₂ の分解により発生した Cl₂ ガスの滞留時間を考慮し、温度一定の条件下で、導入する Ar ガス流量を変化させ揮発試験を行った。Fig. 38 に Ar ガス流量変化におけるベースメタルの揮発挙動を、Fig. 39 に貴金属およびレアメタルの揮発挙動を示す。Fig. 38 および 39 より、どの金属においても Ar ガス流量の変化による影響は少なく、ほぼ一定の揮発率を示すことがわかった。Zn や Cr、Au の揮発率は高く 60%~80%程度の揮発率を示したのに対し、Cu や Ni、Co の揮発率は 10%以下と低い値となった。よって、本研究では、Ar ガス流量を 50mL/min に固定し実験を行った。

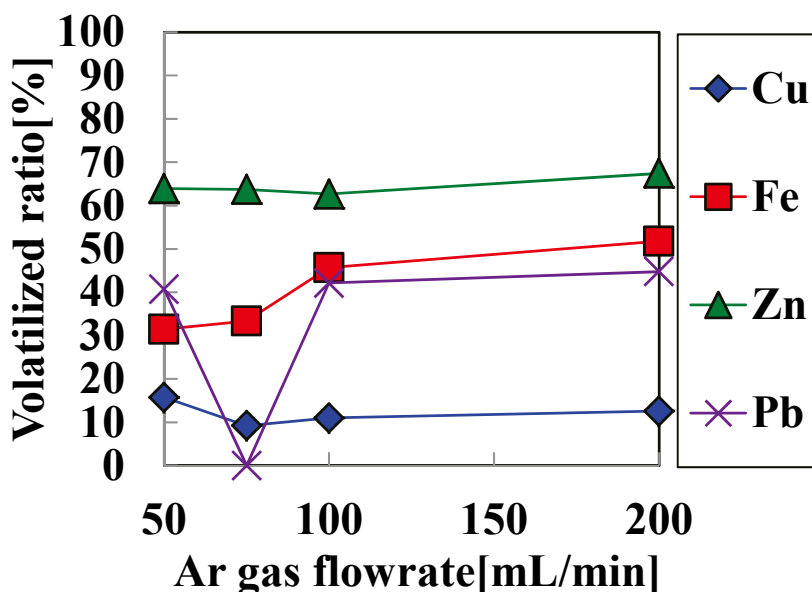


Fig. 38 粉砕基板中ベースメタルの揮発率と Ar ガス流量の関係
[加熱温度：700℃、反応時間：1h、Ar ガス流量：50~200mL/min]

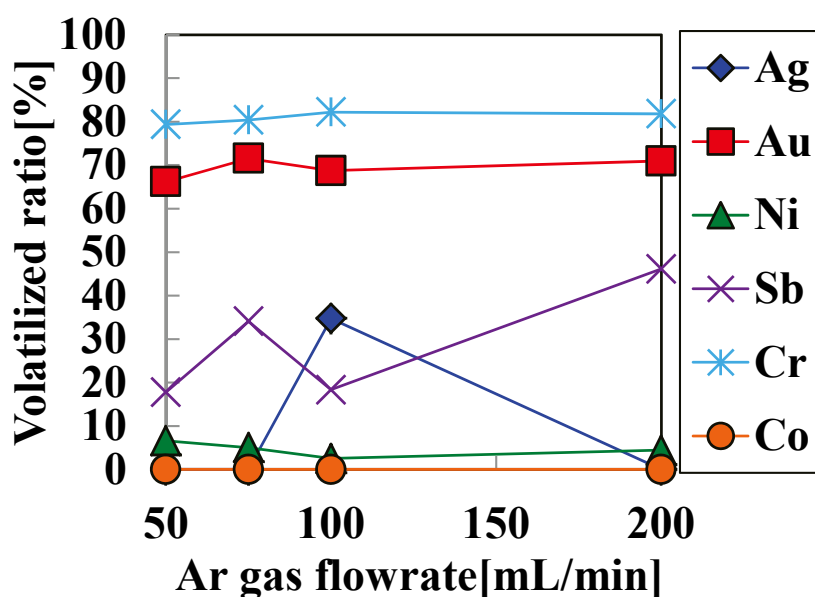


Fig. 39 粉砕基板中貴金属およびレアメタルの揮発率と Ar ガス流量の関係
[加熱温度：700℃、反応時間：1h、Ar ガス流量：50~200mL/min]

3-1-3-3. 加熱温度の変化による各金属の揮発挙動

Fig. 40 にベースメタルの揮発率と加熱温度の関係を、Fig. 41 に貴金属およびレアメタルの揮発率と加熱温度の関係を示す。Fig. 40 および 41 より、Zn と Cr は加熱温度の上昇に伴い揮発が進行する傾向が確認され、900℃では 70~85%程度の揮発率を示した。しかし、他の多くの金属は加熱温度上昇に伴う揮発率の増加は見られず、ほぼ一定の揮発率を示した。700~900℃の高温域においても、Pb, Au および Sb は約 50%、Cu, Ni, Co は 20%以下の揮発率となった。一方、塩素源として塩素ガスを使用した場合(Fig. 22~24)、700~900℃ではどの金属においても 80%以上の揮発率を示したことから、CaCl₂ は Cl₂ ガスに比べ反応性が低いことが確認された。

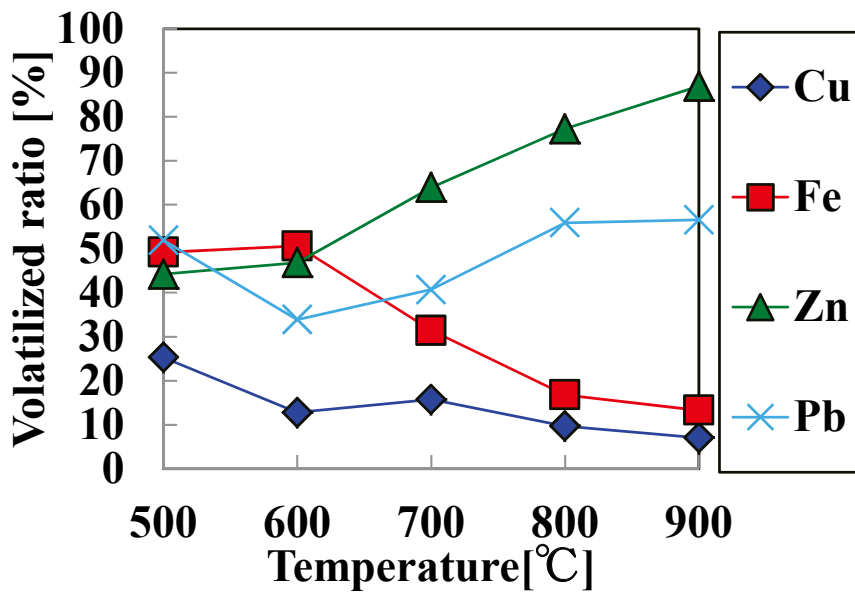


Fig. 40 粉砕基板中ベースメタルの揮発率と加熱温度の関係

[加熱温度：500~900℃ 反応時間：1h Ar ガス流量：50mL/min]

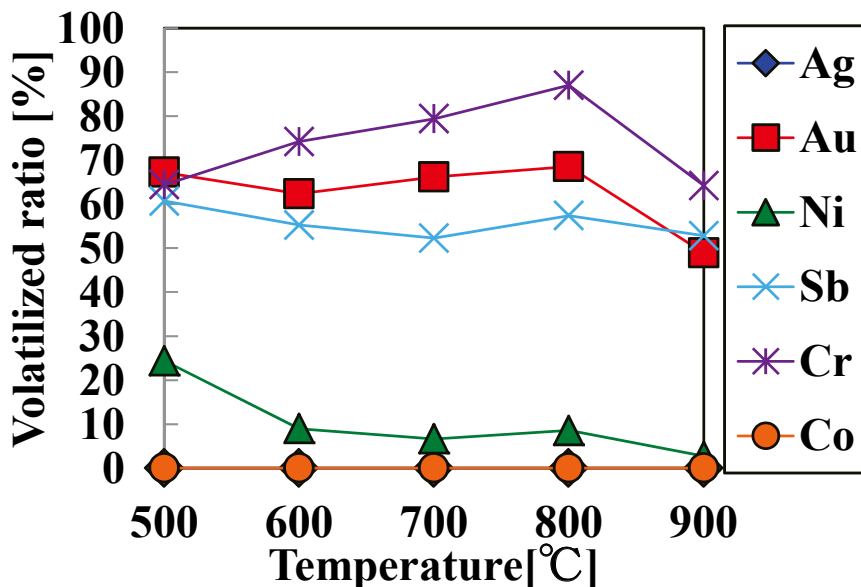


Fig. 41 粉砕基板中貴金属およびレアメタルの揮発率と加熱温度の関係

[加熱温度：500~900℃ 反応時間：1hour Ar ガス流量：50mL/min]

3-1-4. 塩化揮発試験まとめ

塩化揮発法を利用した廃電子基板中有用金属の回収および揮発挙動の調査を目的に、Ar ガス雰囲気下や各種塩素源を用いた揮発試験を行った。得られた知見を以下に示す。

(1) Ar ガス雰囲気下における揮発試験（実験試料：粉碎基板）

Pb や Cr は加熱温度に伴い揮発が進行する傾向が見られ、900℃の高温域において 80%程度の揮発率を示した。また 900℃では、Sb の約 50%、Au の約 80%が揮発した。一方、主要金属である Cu や、レアメタルの Ni, Co、貴金属の Ag は、加熱温度によらず 0 から 30%程度と Ar ガス雰囲気下ではほとんど揮発しないことがわかった。

(2) Cl₂ ガスを用いた揮発試験（実験試料：粉碎基板および基板焼却灰）

①加熱温度の影響

どちらの基板を用いた場合も、加熱温度の上昇に伴いほとんどの金属の揮発率が増加する傾向が確認された。粉碎基板を用いた場合、Cu, Ni, Co は 500~600 付近から揮発率が上昇し始め、800~900℃の間で 80%以上の揮発率を示した。Cr や Au は低温側からの揮発する傾向が見られ、特に Sb は 300℃で 90%以上の揮発率を示した。また、基板焼却灰に比べ、粉碎基板中金属の方がより低温側から揮発が進行する傾向が確認された。これは、基板焼却灰中の金属が酸化物の形態であることや、基板由来の C や Br の影響と考えられる。

②反応系内における塩化揮発後の主要金属の分配率

揮発した金属の多くは、その 60%程度を反応管で回収でき、その形態は塩化物として存在していることを確認した。

③塩化揮発後の反応管内生成物（揮発物）の組成

揮発物には Cu が 39.4wt.%と高品位で含まれており、Ni や Cr も比較的多く含有していることを確認した。また、廃電子基板中に含まれていた初期品位に比べ Cu、Au、Ag、Ni、Mn、W は、1.1~3.0 倍程度濃縮されていることがわかった。

(3) CaCl₂ を用いた塩化揮発試験

Zn と Cr は加熱温度の上昇に伴い揮発が進行する傾向が確認され、900℃では 70~85%程度の揮発率を示した。しかし、多くの金属は加熱温度上昇に伴う揮発率の増加は見られず、ほぼ一定の揮発率を示した。700~900℃の高温域においても、Pb, Au および Sb は約 50%、Cu, Ni, Co は 20%以下の揮発率となった。一方、塩素源として塩素ガスを使用した場合、700~900℃の温度域では、どの金属においても 80%以上の揮発率を示したことから、CaCl₂ は Cl₂ ガスに比べ反応性が低いことが確認された。

3-2. 湿式処理法を用いた金属回収法の検討

廃電子基板を対象とした塩化揮発試験の結果から、揮発した金属成分は反応管出口付近に最も多く存在しており、Cu, Au, Ni, Mn 等レアメタルを含む一部の金属については 1.1~3.0 倍程度濃縮していることが確認された。また、これら金属は熱力学平衡計算によるシミュレーションや、揮発物を酸溶解した後の IC および XRD による分析結果から、金属塩化物を形成していると考えられる。そこで、反応管に析出した揮発物からの金属の分離・回収を目的に、各種湿式法を利用した金属分離試験を行った。はじめに、各種溶媒を用いた揮発物溶解試験を行い、次いで中和沈殿法、還元析出法、硫化沈殿法、溶媒抽出法の 4 手法を用い溶解液からの金属分離回収法を検討した。加えて、純水溶解液を硫化した後の硫化後液に対し、中和沈殿法と溶媒抽出法を施し、多段湿式処理による各種金属の分離回収条件の検討を行った。

3-2-1. 各種溶媒を用いた揮発物溶解試験

文献等の調査から、各金属塩化物の溶媒に対する溶解度に大きな差が見られたため、溶解度の差を利用した金属分離条件の検討を行った。本試験に用いた溶媒は、純水、アセトン、3M-HCl の 3 種類とした。

3-2-1-1. 各種溶媒に対する金属塩化物の溶解率

Fig. 42 に模擬揮発物に含まれる金属塩化物の各溶媒に対する溶解率を示す。どの溶媒を用いた場合も、Cu, Al, Fe, Zn, Pd, Ni, Cr, Mn は 80%以上が溶解した。一方、Au, Sb, Ta は他の金属種に比べ、純水への溶解率が極めて低かった。このことから、純水を用いて揮発物を溶解すれば、揮発物中の Au, Sb および Ta の約 95%を固形残留物として分離回収できると考えられる。

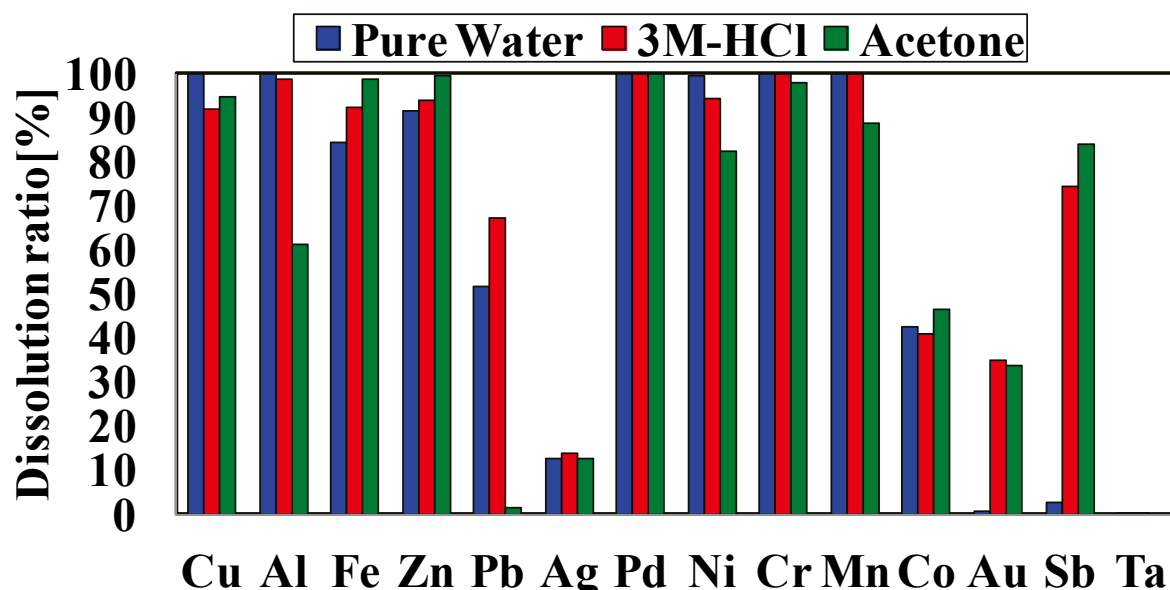


Fig. 42 各溶媒に対する金属塩化物の溶解度

3-2-1-2. ろ過後の残渣について

3-2-1-1 より、純水に模擬揮発物を溶解した場合、Au, Sb, Ta 等の金属は溶解せず、残留物として回収できる可能性が示唆された。そこで、純水に模擬揮発物を溶解した際に残留する固形物の化学形態や組成について調査を行った。純水に模擬揮発物を溶解した際の、ろ過後残渣の外観を Fig. 43 に示す。Fig. 43 より、残渣には白色と茶色の残渣が存在することが確認された。そこで、白色と茶色の残渣それぞれについて X 線回折を行い、結果を Fig. 44 および Fig. 45 に示す。Fig. 44 および Fig. 45 より、模擬揮発物を純水に溶解した際に残留する白色の固形物の主成分は PbCl_2 であり、茶色の固形物には Ta が含有していることが見出された。また、残留した金属は塩化物として存在することが確認された。Fig. 46 に、溶媒として純水を用いた際に残留する固形物（白色・茶色混合）の組成を、Table 5 に残留した固形物中の各金属の品位と濃縮比（残留した固形物中の各金属の品位/廃電子基板中金属の初期品位）を示す。Fig. 46 および Table 5 から、溶媒として純水を用いた際に残留する固形物には Pb が 48wt% と高品位で含有しており、次いで Ta や Sb が多く含まれている。また、残留物の主成分である Pb, Ag, Au, Sb, Ta, Co は、廃電子基板中に含まれていた初期品位に比べ、30～50 倍程度濃縮でき、特に Ta については 300 倍以上濃縮回収することができた。



Fig. 43 模擬揮発物を溶解した際のろ過後残渣の外観（溶媒：純水）

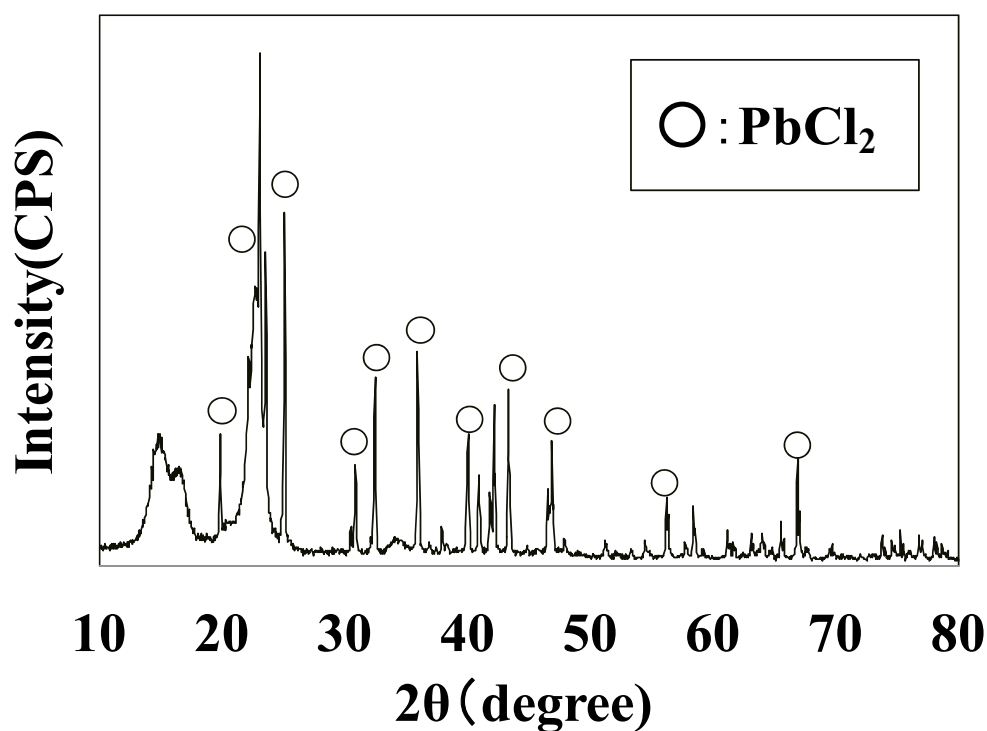


Fig. 44 白色残渣の X 線回折結果 (溶媒：超純水)

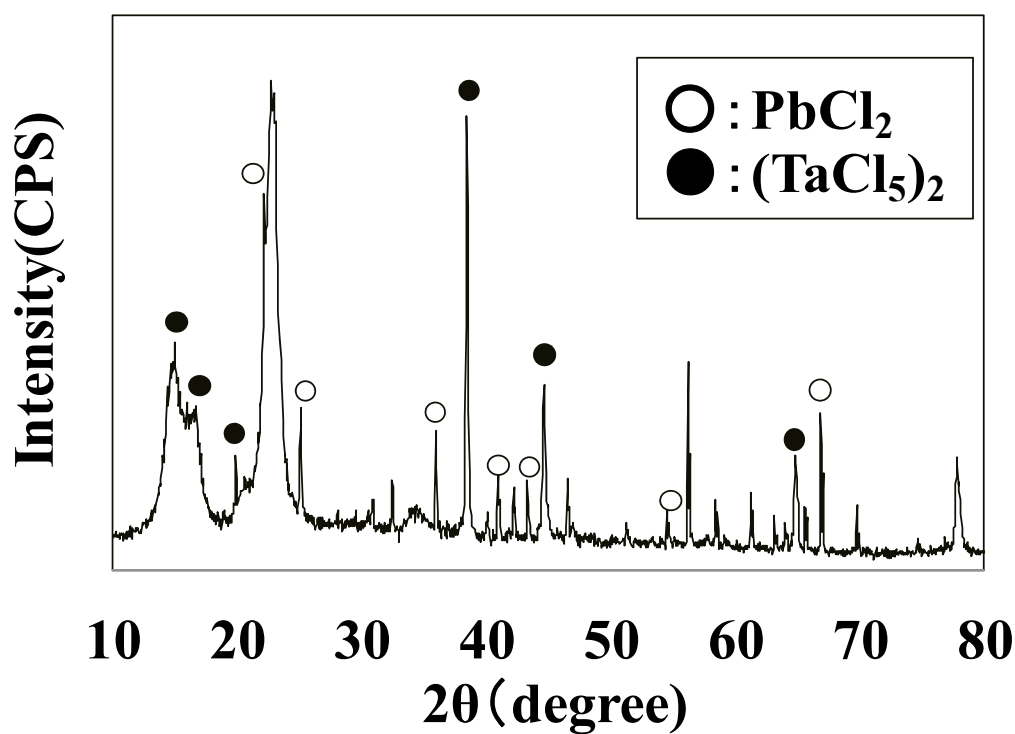


Fig. 45 茶色残渣の X 線回折結果 (溶媒：超純水)

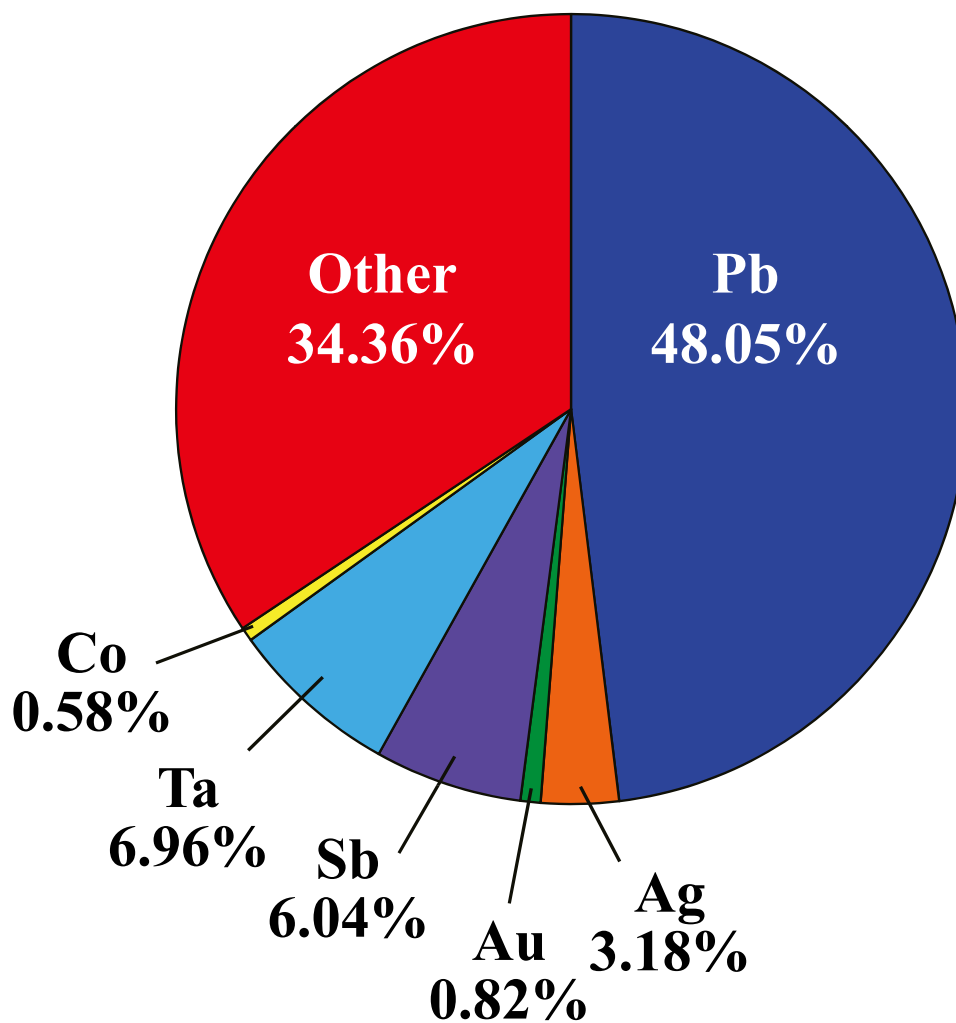


Fig. 46 残留した固形物の組成 (溶媒：超純水)

Table 5 残留した固形物中の各金属の品位と濃縮比

	Pb	Ag	Au	Sb	Ta	Co	Other
品位[wt.%]	48.05	3.18	0.82	6.04	6.96	0.58	34.36
濃縮比	35	50	27	142	324	54	—

3-2-2. 模擬揮発物を純水溶解した溶液からの金属回収法の検討

3-2-1.から、模擬揮発物を純水により溶解することで、Au, Sb, Ta を固形残留物として 95%以上分離できることがわかった。そこで、揮発物を純水で溶解した溶液（以後純水溶解液）を実験試料とし、各種湿式処理法による金属回収法の検討を行った。湿式処理法としては、中和沈殿法、硫化沈殿法、還元析出法、溶媒抽出法の 4 手法を用いた。

3-2-2-1. 中和沈殿法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

Fig. 47 に中和処理後のベースメタルの液中残存率を、Fig. 48 に貴金属およびレアメタルの液中残存率を示す。Fig. 47 および 48 より、どの金属も pH の上昇に伴い液中残存率が減少する傾向が見られた。Fe, Al は、pH 4~5 の間で 95%以上が沈殿し、Cu や Pb, Pd, Mn 等の他の金属種も 40~60%程度沈殿した。これは、Fe が Fe^{3+} で液中に存在しているため、 $Fe(OH)_3$ と共沈したと考えられる。このことから、 Fe^{3+} が存在すると中和沈殿法を用いた選択的な金属の分離回収は困難であることが考えられる。

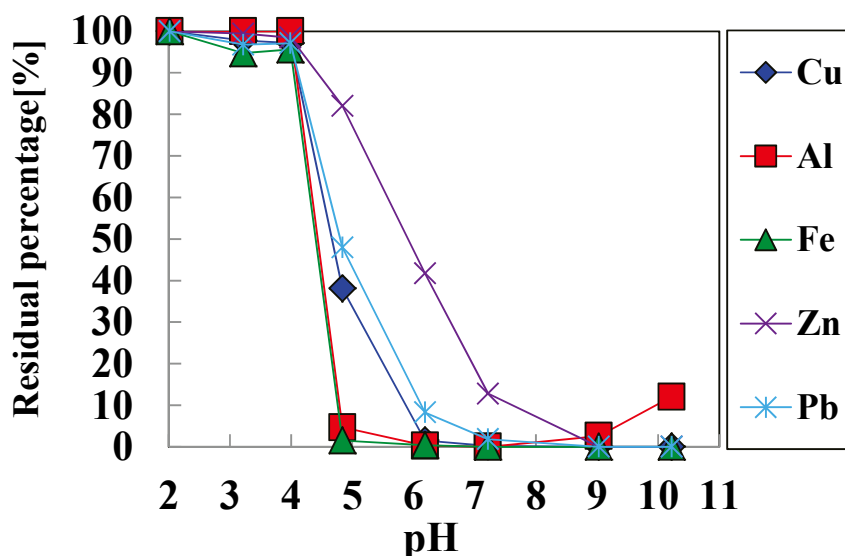


Fig. 47 中和後のベースメタルの液中残存率

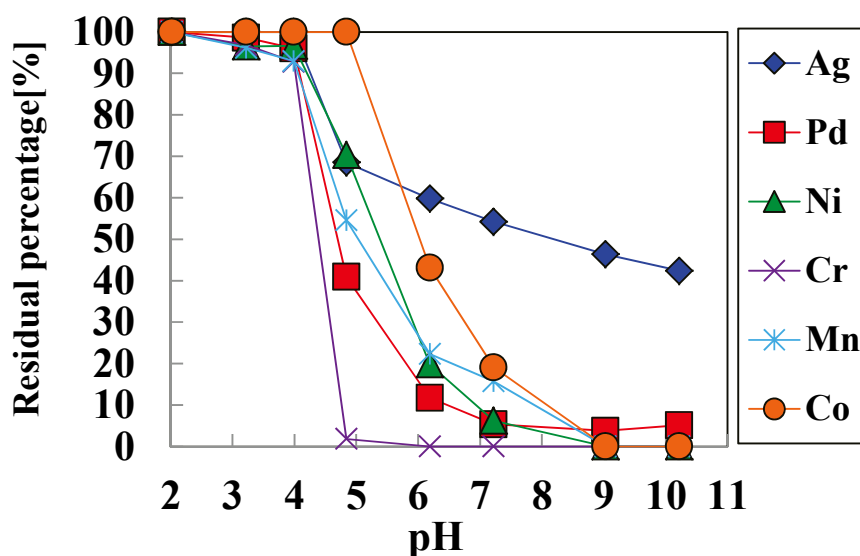


Fig. 48 中和後の貴金属およびレアメタルの液中残存率

3-2-2-2. 還元析出法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

Fig. 49 に還元処理後のベースメタルの液中残存率を、Fig. 50 に貴金属およびレアメタルの液中残存率を示す。Fig. 49 および 50 より、Fe, Mn, Co 以外の金属は電位(Eh)の低下に伴い液中残存率が低下する傾向が見られた。Cu, Pb, Ag, Pd は Eh が 300mV 付近から液中残存率が低下し始め、Ag, Pd は 200mV、Cu, Pb は -100mV で 10%以下の値となった。このことから、Eh 200mV で貴金属である Ag や Pd を固体として選択的に分離できることがわかった。

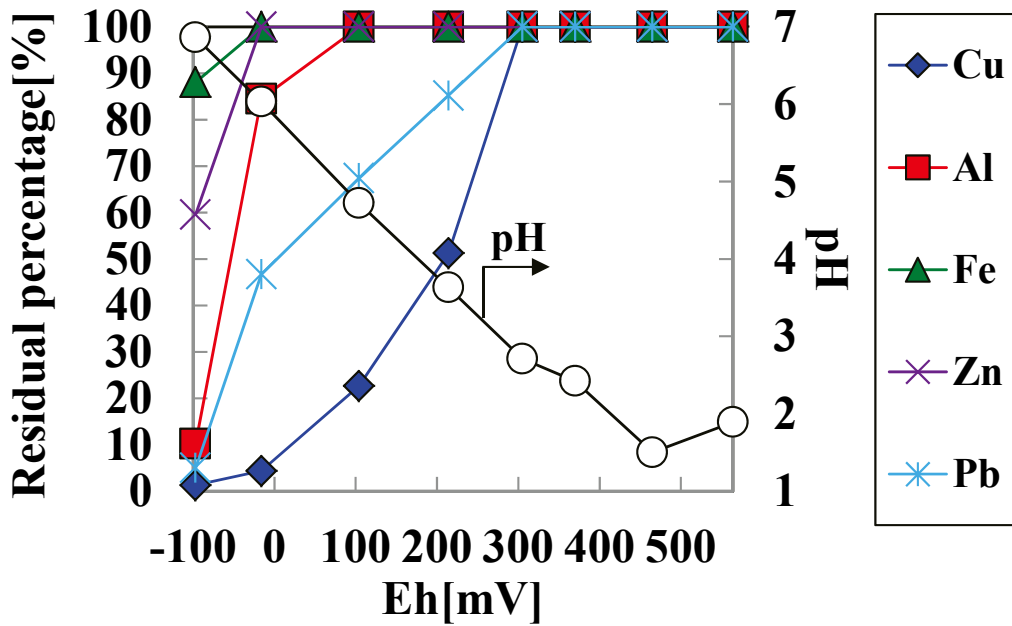


Fig. 49 還元後のベースメタルの液中残存率

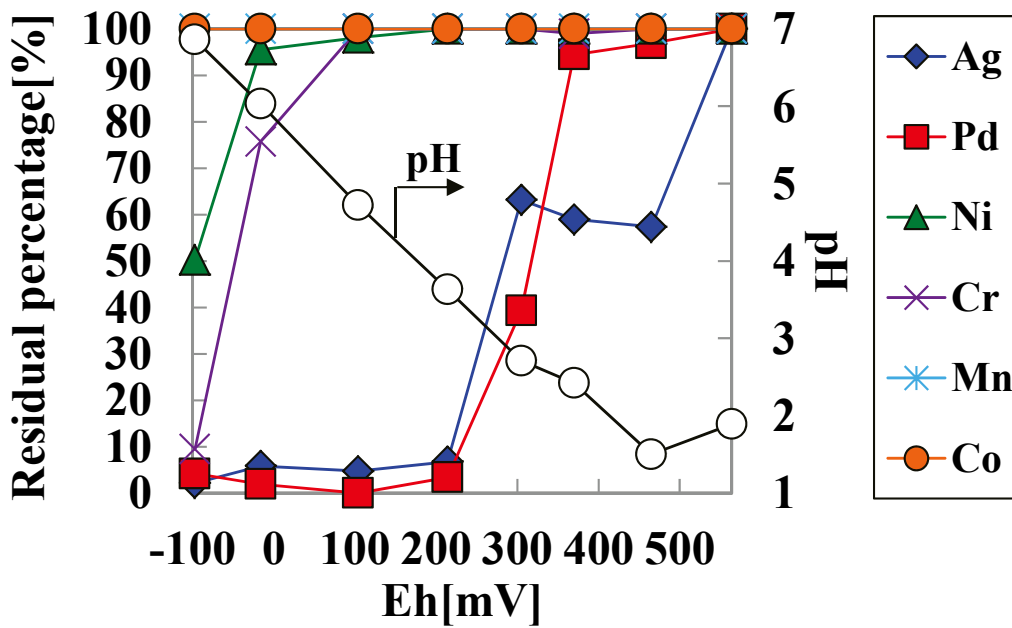


Fig. 50 還元後の貴金属およびレアメタルの液中残存率

3-2-2-3. 硫化沈殿法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

純水溶解液を硫化した後の各種金属の液中残存率について、Fig. 51 にベースメタル、Fig. 52 に貴金属およびレアメタルについてそれぞれ示す。Fig. 51 および 52 から、Cu は NaHS 添加量の増加に伴い液中残存率が低下する傾向が見られ、S/Cu=1.5 の条件において 90%以上が沈殿することがわかった。同様に Pd は S/Cu=0.05、Ag は S/Cu=1 の条件において 99%以上が沈殿した。また、Fe、Zn、Pb、Ni、Cr、Co は、S/Cu=1.5~2 の間で 70%以上が沈殿する傾向が見られた。このことから、S/Cu=1.5 で、Cu、Ag および Pd の 90%以上を分離回収できる可能性が示唆された。

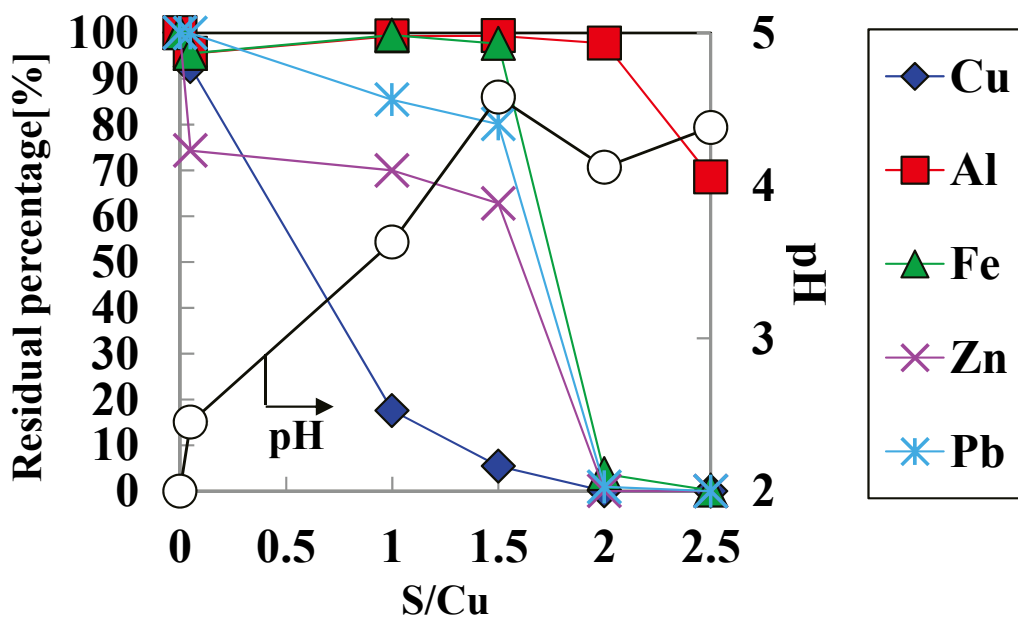


Fig. 51 硫化後のベースメタルの液中残存率

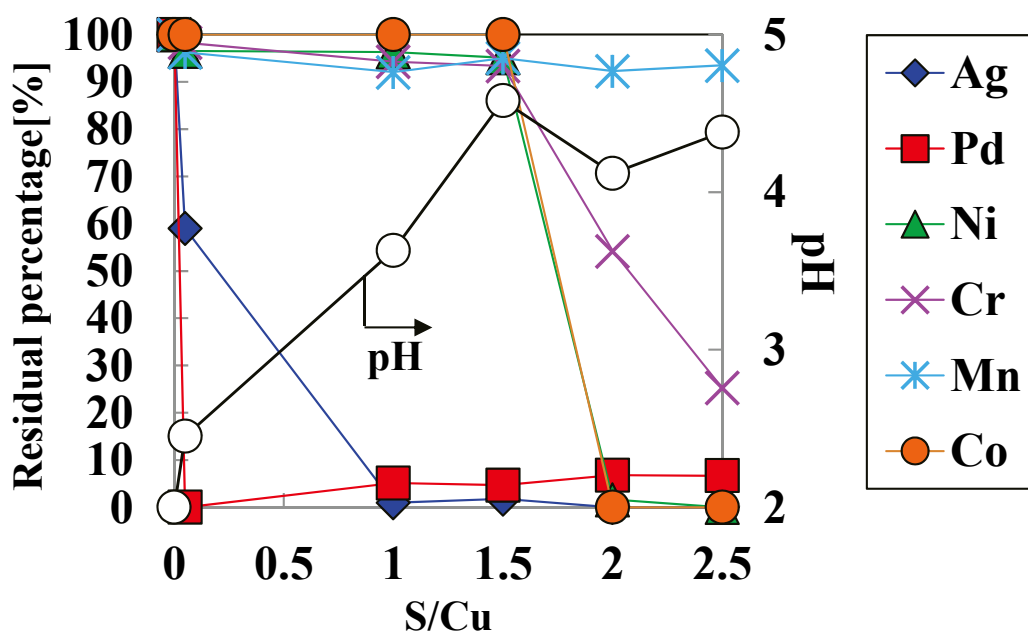


Fig. 52 硫化後の貴金属およびレアメタルの液中残存率

3-2-2-4. 溶媒抽出法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

3-2-2-4-1. 抽出剤 LIX 84I を用いた場合の各金属の抽出挙動

抽出剤 LIX 84I を用いた場合の純水溶解液中の各種金属の抽出率について、Fig. 53 にベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を、Fig. 54 に貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を示す。Fig. 53 および 54 より、Cu, Ag, Pd は pH 1~3 の間で急激に抽出され、pH 4 では 70%以上を抽出できることがわかった。また、Ni, Cr, Mn, Co は pH 3 付近から抽出されはじめ、pH 6 では 30~50%程度が抽出された。

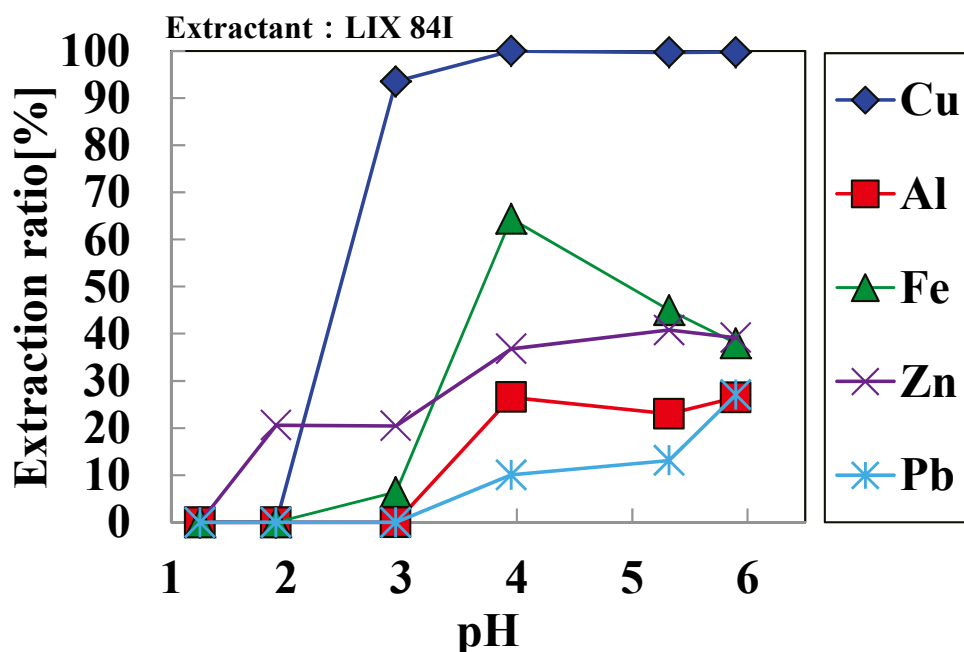


Fig. 53 純水溶解液中ベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係

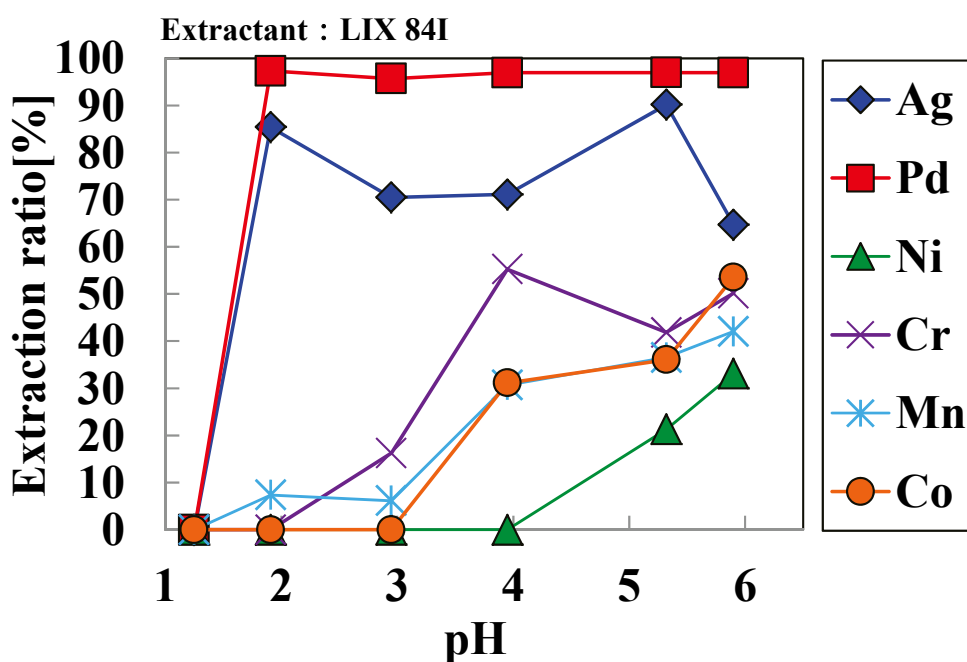


Fig. 54 純水溶解液中の貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係
 [実験条件 (Fig. 53 及び Fig. 54) : 抽出剤 LIX 84I、抽出後 pH 1~6、溶媒濃度 10vol%]

3-2-2-4-2. 抽出剤 LIX 63 を用いた場合の各金属の抽出挙動

抽出剤 LIX 63 を用いた場合の純水溶解液中の各種金属の抽出率について、Fig. 55 にベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を、Fig. 56 に貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を示す。Fig. 55 および 56 より、Cu は pH の増加に伴い抽出率が上昇し、pH 4 で 99%以上が抽出された。しかし、pH 4~5 で水相に沈殿が生じ、金属の抽出を行うことが出来なかった。

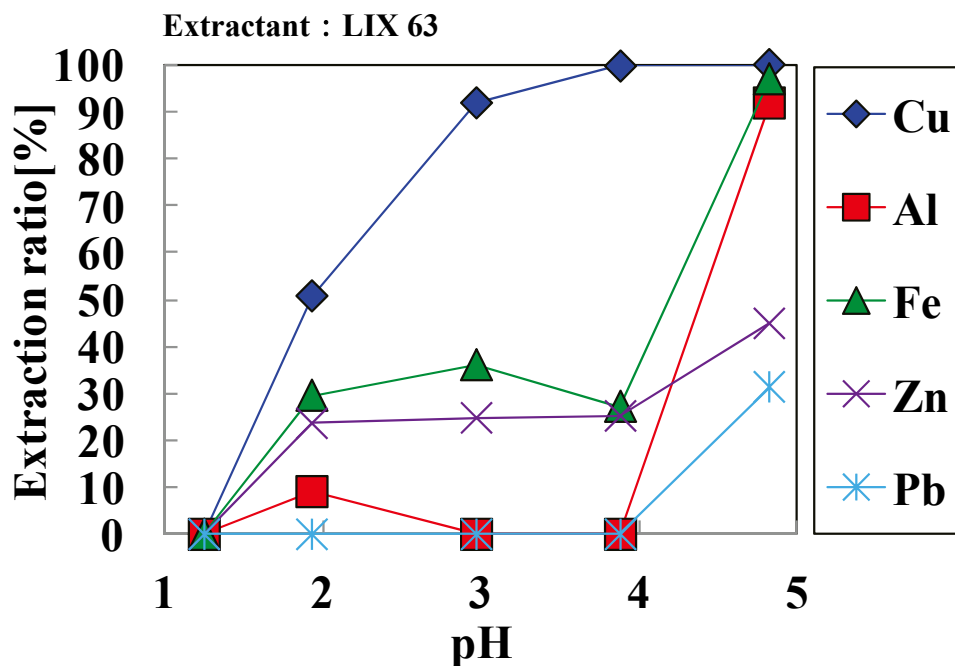


Fig. 55 純水溶解液中ベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係

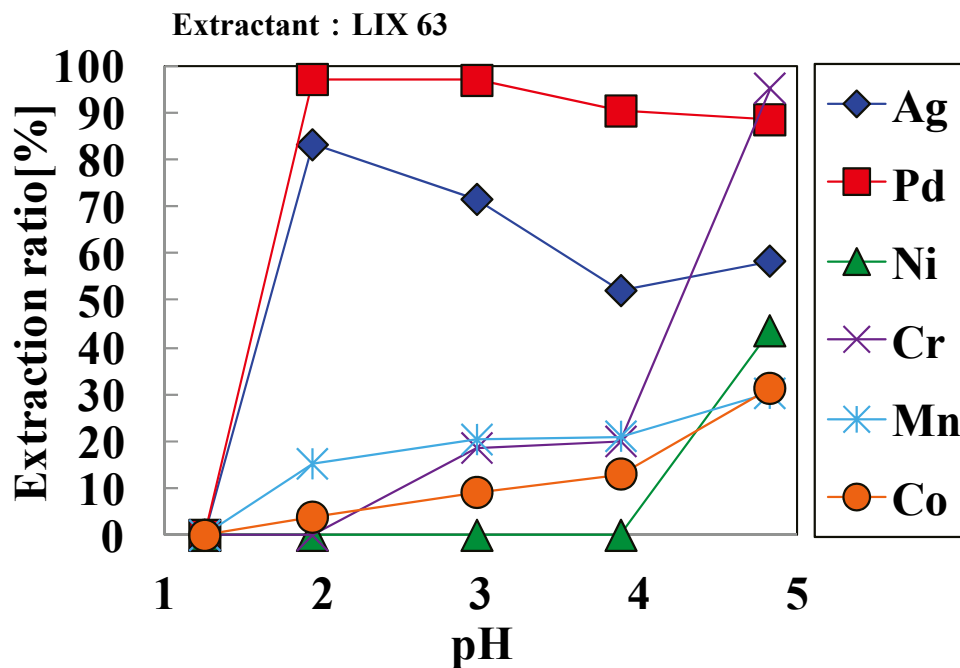


Fig. 56 純水溶解液中の貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係
 [実験条件 (Fig. 55 及び Fig. 56) : 抽出剤 LIX 63、抽出後 pH 1~6、溶媒濃度 10vol%]

3-2-2-4-3. 抽出剤 PC-88A を用いた場合の各金属の抽出挙動

抽出剤 PC-88A を用いた場合の純水溶解液中の各種金属の抽出率について、Fig. 57 にベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を、Fig. 58 に貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を示す。Fig. 57 および 58 より、液中金属は抽出後 pH の増加に伴い抽出率が上昇する傾向が確認された。Fe, Al, Zn は pH 2~3 で 95%以上、Cu, Pb およびレアメタルの Ni, Cr, Co は pH 3 付近から抽出されはじめ pH 6.5 で 95%以上が抽出される。以上から、抽出剤 PC-88A を用いた場合、pH 3 付近から多くの金属が同時に抽出されるため、金属の分離は困難であると考えられる。

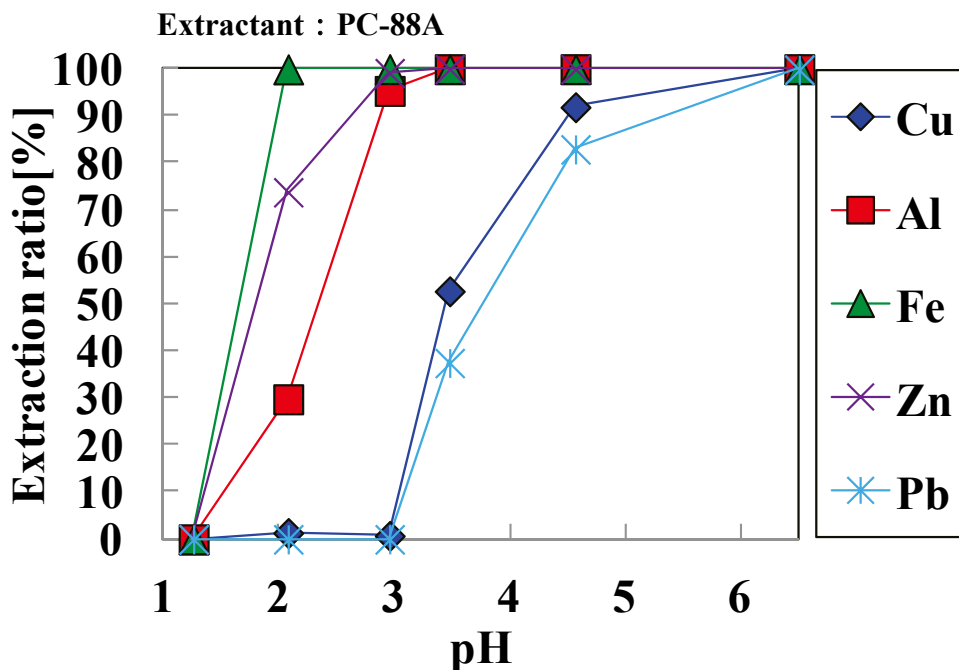


Fig. 57 純水溶解液中ベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係

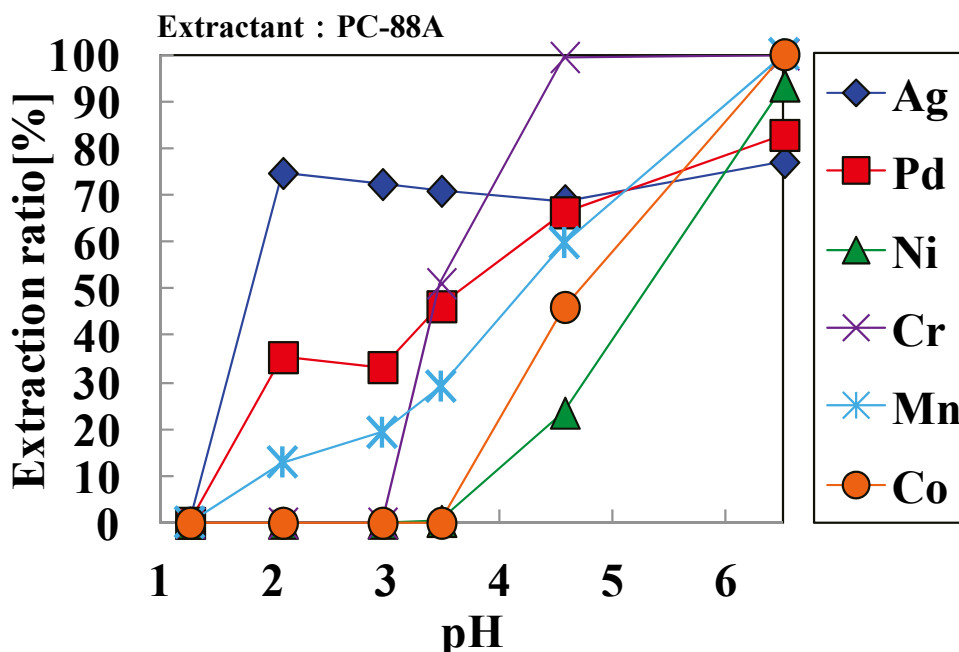


Fig. 58 純水溶解液中の貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係
 [実験条件 (Fig. 57 及び Fig. 58) : 抽出剤 PC-88A、抽出後 pH 1~6、溶媒濃度 10vol%]

3-2-2-4-4. 抽出剤 D2EHPA を用いた場合の各金属の抽出挙動

Fig. 59 に抽出剤 D2EHPA を用いた場合の純水溶解液中のベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を、Fig. 60 に貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を示す。Fig. 59 および 60 より、液中金属の多くは抽出後 pH の増加に伴い抽出率が上昇する傾向が認められた。Fe、Zn、Al、Pb は pH 1.1 から抽出されはじめ、pH 4 で 85%以上が抽出できた。また、Ni および Co は、pH 4 から抽出されはじめ、pH 5~6 の間で急激に抽出率が増加した。以上のことから、有機溶媒 D2EHPA を用いて pH 4 で溶媒抽出を行い、有機相にベースメタル抽出し取り除くことで、Ni および Co を 95%以上分離できると考えられる。

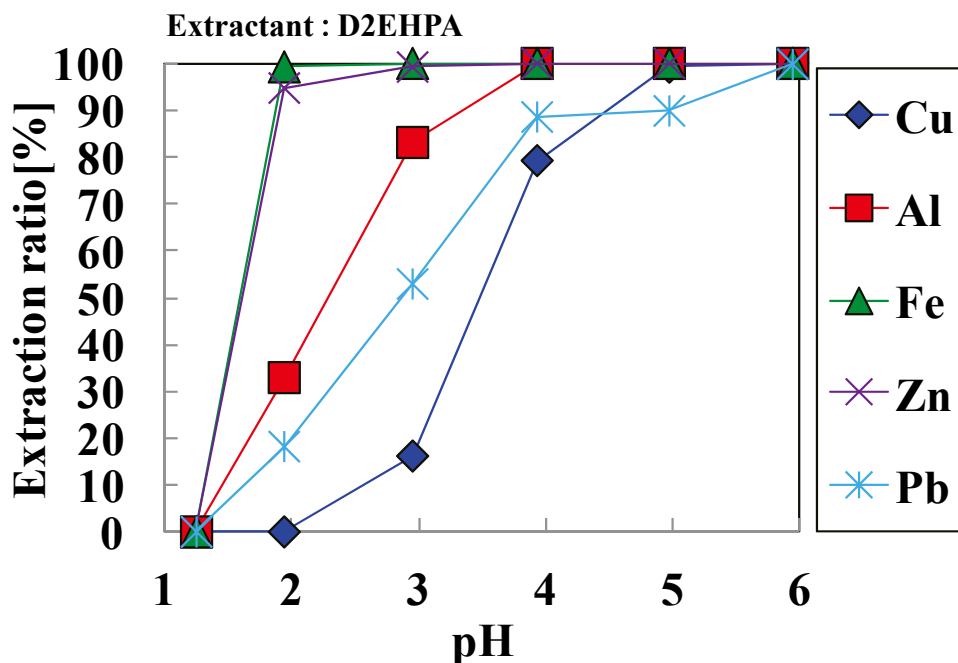


Fig. 59 純水溶解液中ベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係

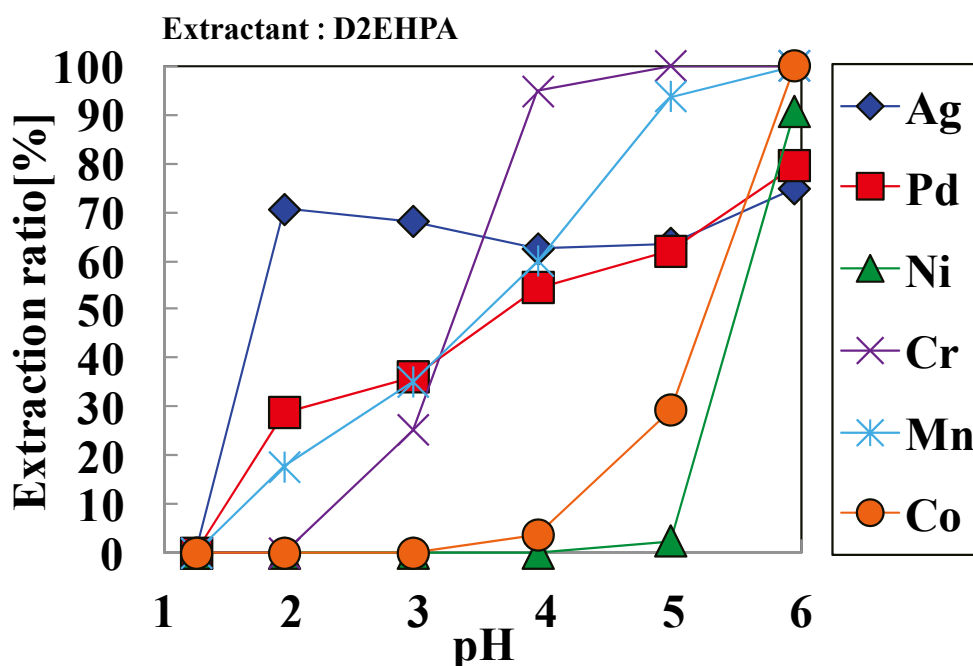


Fig. 60 純水溶解液中の貴金属およびレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係

[実験条件 (Fig. 59 及び Fig. 60) : 抽出剤 D2EHPA、抽出後 pH 1~6、溶媒濃度 10vol%]

3-2-3. 純水溶解液を硫化した硫化後液からの金属回収法の検討

純水溶解液に各種湿式処理法を用いた結果、硫化沈殿法を利用することで溶解液中の Cu, Ag, Pd の 90%以上を分離回収できることがわかった (3-2-2-3. Fig. 51 および 52)。そこで、純水溶解液を硫化した硫化後液に各種湿式法を用い、液中有用金属の回収の可能性について検討を行った。湿式処理法は、Ni と Co を液中に残存させ分離できると考えられる D2EHPA を用いた溶媒抽出法と、中和沈殿法の 2 手法とした。硫化後液の外観を Fig. 61、硫化後液の組成を Table 6 に示す。硫化後液中には、ベースメタルの Cu や Al が約 2000 mg/L と比較的多く含有しており、レアメタルである Ni や Co が含まれている塩酸酸性溶液である。なお、実験は、2-2-2. に示した手順と同様に行った。

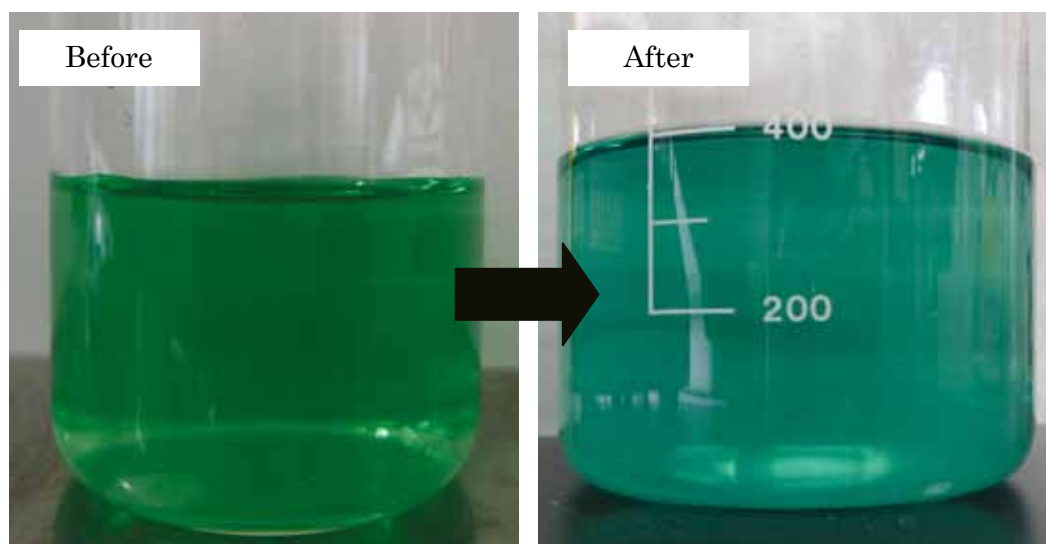


Fig. 61 純水溶解液と硫化後液の外観 (左：純水溶解液 右：硫化後液)

Table 6 硫化後液の組成 (unit:[mg/L]) (pH:3.56)

Cu	Al	Fe	Zn	Pb	Ag	Pd	Ni	Cr	Mn	Co
1833	1866	862.3	509.5	237.0	0.002	0	323.7	80.05	53.49	5.85

3-2-3-1. 中和沈殿法を利用した硫化後液からの金属回収法の検討

Fig. 62 に中和処理後のベースメタルの液中残存率を、Fig. 63 にレアメタルの液中残存率を示す。Fig. 62 および 63 より、どの金属も pH の増加に伴い液中残存率が減少する傾向が見られた。Fe, Al は、pH 4~6 の間で 95%以上が沈殿し、Cu や Pb 等の他の金属種も 40~70%程度沈殿した。これは、Fe が Fe^{3+} で液中に存在しているため、 $Fe(OH)_3$ と共沈したと考えられる。しかし、レアメタルの Ni は、pH 6 で 60%程度が、Co は約 100%が液中に残存していることが確認された。以上から、NaOH を使用した中和沈殿法を利用することで、Ni の約 60%、Co の 95%以上を液中に残し他の金属と分離できる可能性が示唆された。

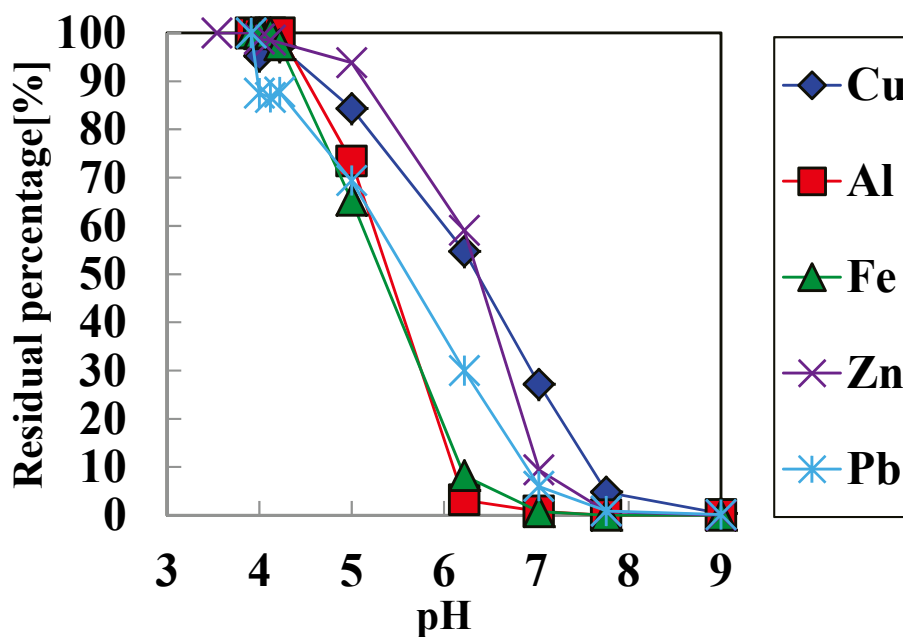


Fig. 62 中和処理後のベースメタルの液中残存率

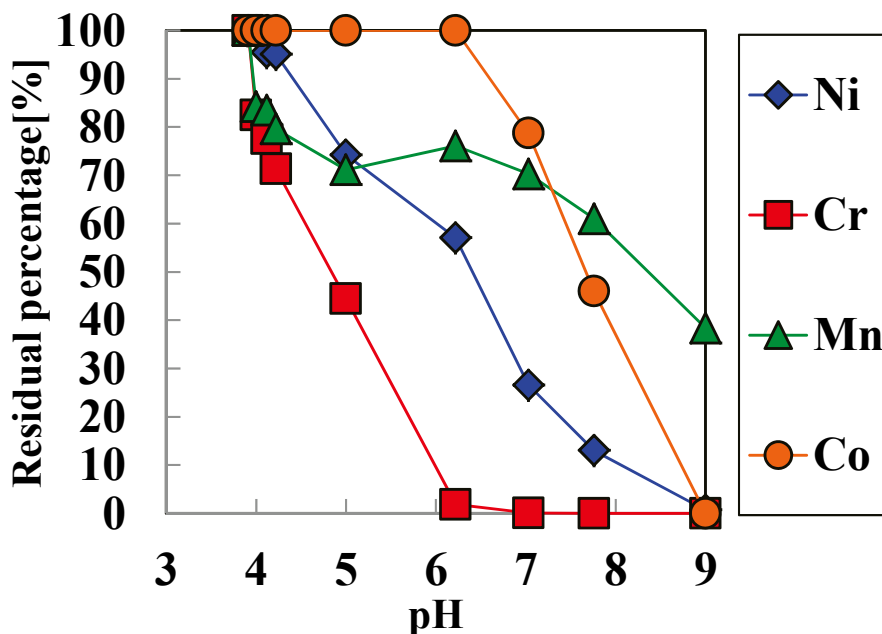


Fig. 63 中和処理後のレアメタルの液中残存率

3-2-3-1. 溶媒抽出法を利用した硫化後液からの金属回収法の検討

Fig. 64 に、抽出剤 D2EHPA を用いた場合の硫化後液中のベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を、Fig. 65 にレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係を示す。Fig. 64 および 65 より、液中金属の多くは抽出後 pH に伴い抽出率が上昇する傾向が認められた。Fe, Zn, Al, Pb は pH 1.6 から抽出されはじめ、pH 3 で 85%以上が抽出できた。また、Ni および Co は、pH 3.5 付近から抽出されはじめ、pH 4~5 の間で急激に抽出率が増加した。以上のことから、有機溶媒 D2EHPA を用いて pH 3.5 で溶媒抽出を行い、有機相にベースメタルを抽出することで、Ni および Co を 90%以上分離できると考えられる。

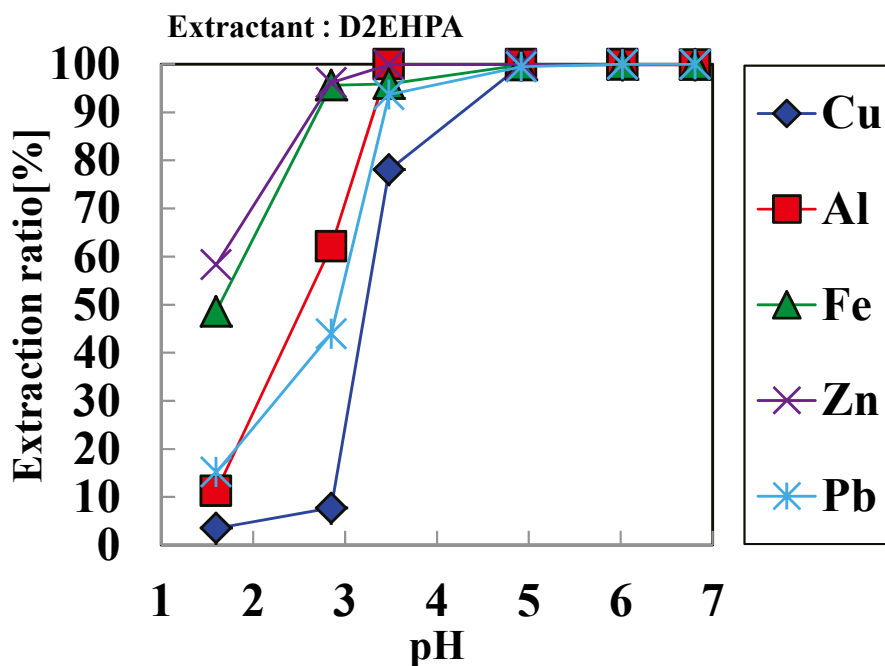


Fig. 64 硫化後液中ベースメタルの抽出率と抽出後 pH の関係

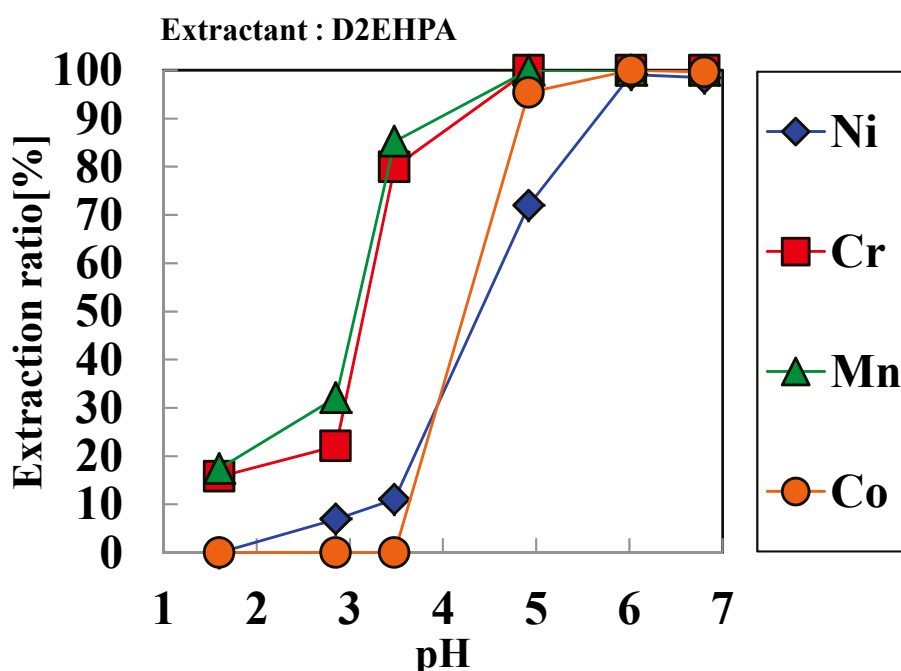


Fig. 65 硫化後液中のレアメタルの抽出率と抽出後 pH の関係

[実験条件 (Fig. 64 及び Fig. 65) : 抽出剤 D2EHPA、抽出後 pH 1~7、溶媒濃度 10vol%]

3-2-4. 湿式処理法を用いた金属回収試験まとめ

反応管に析出した揮発物からの金属の分離・回収を目的に、各種湿式法を利用した金属分離試験を行なった。各湿式処理を用いた金属分離試験の結果のまとめを Table 7 に、得られた知見を以下に示す。

(1) 各種溶媒を用いた揮発物溶解試験

揮発物を対象に各種溶媒を用いた溶解試験を行った結果、純水に揮発物を溶解させることで Au, Sb, Ta を未溶解物としてそれぞれ 30 倍、150 倍、300 倍程度濃縮し回収できることが見出された。

(2) 模擬揮発物を純水中に溶解した溶液からの金属回収法の検討

① 中和沈殿法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

Fe, Al は、pH 4~5 の間で 95%以上が沈殿し、Cu や Pb, Pd, Mn 等の他の金属種も 40~60% 程度沈殿した。

② 還元析出法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

Cu, Pb, Ag, Pd は Eh 300mV 付近から液中残存率が低下し始め、Ag, Pd は 200mV、Cu, Pb は -100mV で 10%以下の値となった。

③ 硫化沈殿法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

Cu は NaHS 添加量の増加に伴い液中残存率が低下する傾向が見られ、S/Cu=1.5 の条件において 90%以上が沈殿することがわかった。同様に、Pd は S/Cu=0.05、Ag は S/Cu=1 の条件において 99%以上が沈殿した。また、Fe, Zn, Pb, Ni, Cr, Co は、S/Cu=1.5~2 の間で 70%以上が沈殿する傾向が見られた。

④ 溶媒抽出法を利用した純水溶解液からの金属回収法の検討

抽出剤 D2EHPA を用いた場合、Fe、Zn、Al、Pb は pH 1.1 から抽出されはじめ、pH 4 で 85%以上が抽出できた。また、Ni および Co は、pH 4 から抽出されはじめ、pH 5~6 の間で急激に抽出率が増加した。

(3) 純水溶解液を硫化した硫化後液からの金属回収法の検討

① 中和沈殿法を利用した硫化後液からの金属回収法の検討

Fe, Al は、pH 4~6 の間で 95%以上が沈殿し、Cu や Pb 等の他の金属種も 40~70%程度沈殿した。これは、Fe が Fe^{3+} で液中に存在しているため、 $Fe(OH)_3$ と共沈したと考えられる。一方、レアメタルの Ni は、pH 6 で 60%程度が、Co は約 100%が液中に残存していることが確認された。

② 溶媒抽出法を利用した硫化後液からの金属回収法の検討

Fe, Z, Al, Pb は pH 1.6 から抽出されはじめ、pH 3 で 85%以上が抽出できた。また、Ni および Co は、pH 3.5 付近から抽出されはじめ、pH 4~5 の間で急激に抽出率が増加した。

Table 7 湿式法を用いた金属分離試験結果のまとめ

実験方法	試料	試薬	判断基準	実験条件	ベースメタル					貴金属			レアメタル						
					Cu	Al	Fe	Zn	Pb	Ag	Au	Pd	Ni	Sb	Ta	Cr	Mn	Co	
溶解試験		純水	溶解率	—	◎	◎	◎	◎	△	×	×	◎	◎	×	×	◎	◎	△	
		3M-HCl		—	◎	◎	◎	◎	○	×	×	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	△
		アセトン		—	◎	○	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	△
中和試験		4M-NaOH	液中 溶存率	pH 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	
				pH 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	
				pH 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	
				pH 5	◎	×	×	◎	△	○	—	△	○	—	—	×	△	◎	
				pH 6	×	×	×	△	×	○	—	×	×	—	—	×	×	△	
				pH 7	×	×	×	×	×	△	—	×	×	—	—	×	×	×	
				pH 9	×	×	×	×	×	△	—	×	×	—	—	×	×	×	
				pH 10	×	×	×	×	×	△	—	×	×	—	—	×	×	×	
還元試験		ヒドラジン	液中 溶存率	Eh 500	◎	◎	◎	◎	◎	△	—	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	
				Eh 400	◎	◎	◎	◎	◎	△	—	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	
				Eh 300	◎	◎	◎	◎	◎	○	—	△	◎	—	—	◎	◎	◎	
				Eh 200	△	◎	◎	◎	◎	×	—	×	◎	—	—	◎	◎	◎	
				Eh 100	×	◎	◎	◎	○	×	—	×	◎	—	—	◎	◎	◎	
				Eh 0	×	◎	◎	◎	△	×	—	×	◎	—	—	○	◎	◎	
				Eh -100	×	×	◎	○	×	×	—	×	△	—	—	×	◎	◎	
硫化試験	純水 溶解液	NaHS	液中 溶存率	NaHS/Cu =0.05	◎	◎	◎	◎	◎	△	—	×	◎	—	—	◎	◎	◎	
				NaHS/Cu =1	×	◎	◎	◎	◎	×	—	×	◎	—	—	◎	◎	◎	
				NaHS/Cu =1.5	×	◎	◎	◎	◎	×	—	×	◎	—	—	◎	◎	◎	
				NaHS/Cu =2	×	◎	×	×	×	×	—	×	×	—	—	△	◎	×	
				NaHS/Cu =2.5	×	◎	×	×	×	×	—	×	×	—	—	×	◎	×	
溶媒抽出		D2 EHPA	抽出率	EpH 2	×	×	◎	◎	×	○	—	×	×	—	—	×	×	×	
				EpH 3	×	◎	◎	◎	△	○	—	×	×	—	—	×	×	×	
				EpH 4	○	◎	◎	◎	◎	○	—	△	×	—	—	◎	○	×	
				EpH 5	◎	◎	◎	◎	◎	○	—	○	×	—	—	◎	◎	×	
				EpH 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—	○	◎	—	—	◎	◎	◎	
		PC-88A		EpH 2	×	×	◎	◎	×	○	—	×	×	—	—	×	×	×	
				EpH 3	×	◎	◎	◎	×	○	—	×	×	—	—	×	×	×	
				EpH 4	○	◎	◎	◎	×	○	—	△	×	—	—	△	×	×	
				EpH 5	◎	◎	◎	◎	◎	○	—	○	×	—	—	◎	△	△	
		LIX63		EpH 2	△	×	×	×	×	◎	—	◎	×	—	—	×	×	×	
				EpH 3	◎	×	×	×	×	○	—	◎	×	—	—	×	×	×	
				EpH 4	◎	◎	×	×	×	△	—	◎	×	—	—	×	×	×	
				EpH 5	◎	◎	◎	△	×	△	—	◎	△	—	—	◎	×	×	
				EpH 3	◎	×	×	×	×	○	—	◎	×	—	—	×	×	×	
LIX84I	EpH 4	◎	×	○	×	×	○	—	◎	×	—	—	○	×	×				
	EpH 5	◎	×	△	△	×	◎	—	◎	×	—	—	△	×	×				
	EpH 6	◎	×	×	×	×	○	—	◎	×	—	—	○	△	△				
中和試験		4M-NaOH	液中 溶存率	pH 4	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	◎	—	—	◎	◎	◎	
				pH 5	△	×	×	◎	×	—	—	—	△	—	—	×	◎	◎	
				pH 6	×	×	×	△	×	—	—	—	×	—	—	×	○	○	
				pH 7	×	×	×	×	×	—	—	—	×	—	—	×	○	△	
				pH 8	×	×	×	×	×	—	—	—	×	—	—	×	△	×	
溶媒抽出	硫化 後液	D2 EHPA	抽出率	EpH 2	×	×	△	△	×	—	—	—	×	—	—	×	×	×	
				EpH 3	×	◎	◎	◎	△	—	—	—	×	—	—	×	×	×	
				EpH 4	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	×	—	—	◎	◎	×	
				EpH 5	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	○	—	—	◎	◎	◎	
				EpH 6	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	◎	—	—	◎	◎	◎	
				EpH 7	◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—	◎	—	—	◎	◎	◎	

◎ : 80%以上、○ : 80~60%、△ : 60~40%、× : 40%以下

ピンク : 分離の可能な金属

3-3. 塩化揮発と多段湿式処理を組み合わせたプロセスの検討

揮発物を対象に、湿式処理法による金属の分離回収法を検討した結果 (Table 7)、揮発物を純水に溶解することで、Au, Sb, Ta の 90%以上を未溶解物として回収することができ、純水溶解液に硫化沈殿法を用いることで、Cu, Ag および Pd の 90%以上を硫化物として回収できることがわかった。また、硫化後液に抽出剤 D2EHPA を用いた溶媒抽出を施すことで、液中の Fe, Al, Zn, Pb, Cr, Mn を有機相に移し、Ni, Co を水相として回収できる可能性が示唆された。

本研究における廃電子基板からの金属回収フローの一例を Fig. 66 に示す。塩素ガスを導入し加熱温度 900°C の条件下で塩化揮発を行うと、Cu, Fe, Zn, Pb 等のベースメタル、Au, Pd 等の貴金属および Sb, Ta, Ni, Co 等のレアメタルを揮発物として回収でき、電気炉内には残渣として Ag が残留する。次に、反応管出口付近に析出した揮発物を純水で溶解することで、Au, Sb, Ta は水に溶解せず固形残留物として回収することができる。純水に溶解した Cu, Pd は、NaHS を用いた硫化処理によって硫化物沈殿が得られる。硫化後液中の Fe, Zn, Pb, Co および Ni については、D2EHPA を使用した pH 3.5 での溶媒抽出により Fe, Zn, Pb を有機相に抽出し、Co と Ni を水相として回収することができる。

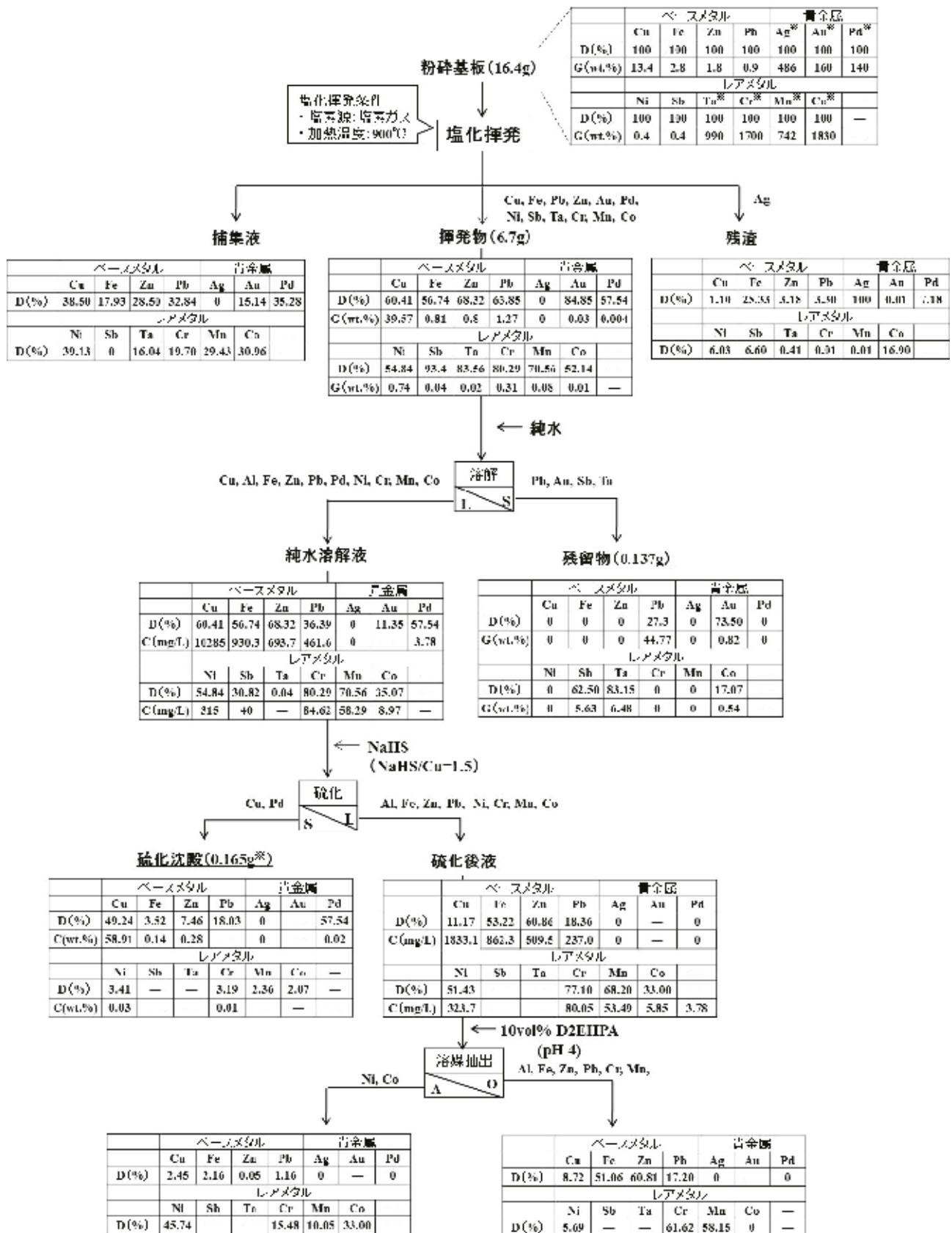


Fig. 66 塩化揮発と湿式処理法を用いた廃電子基板からの金属分離フローと物質収支

4. 結言

本研究では、塩化揮発と湿式処理を組み合わせた廃電子基板中レアメタルの高効率・低エネルギー型リサイクルプロセスの開発を目的に、レアメタルを含む各種金属の揮発挙動と湿式処理による回収条件の検討をした。得られた知見を以下に示す。

(1) 塩化揮発試験

Ar ガス雰囲気下における試験を行った結果、主要金属である Cu や、レアメタルの Ni, Co、貴金属の Ag は、加熱温度によらず Ar ガス雰囲気下ではほとんど揮発しないことがわかった。塩素源として CaCl₂ を用いた試験では、多くの金属において加熱温度上昇に伴う揮発率の増加は見られず、ほぼ一定の揮発率を示した。一方、Cl₂ ガスを用いた場合、Cu, Ni, Co は 800~900°C の間で 80% 以上の揮発率を示した。また、Cr や Au は低温側からの揮発し、特に Sb は 300°C で 90% 以上の揮発率を示した。このことから、塩素源として Cl₂ ガスを用いることで、廃電子基板中の金属はより効果的に揮発することが明らかとなった。また、揮発した金属成分は、その 60% 程度が反応管で回収でき、その形態は塩化物として存在していることを確認した。反応管内から回収した揮発物には Cu が 39.4wt.% と高品位で含まれており、Ni や Cr も比較的多く含有していた。また、廃電子基板中の初期品位に比べ Cu、Au、Ag、Ni、Mn、W は、1.1~3.0 倍程度濃縮されていることがわかった。

(2) 湿式処理法を用いた金属回収法の検討

揮発物を対象とし、各種溶媒を用いた溶解試験を行った結果、純水に揮発物を溶解させることで、廃電子基板中の初期品位に比べ Au, Sb, Ta を未溶解物としてそれぞれ 30 倍、150 倍、300 倍程度濃縮し回収できることがわかった。次いで、純水溶解液に中和沈殿法、硫化沈殿法、還元析出法、溶媒抽出法の 4 手法を用い金属回収法の検討を行った結果、硫化沈殿法では、Cu は NaHS 添加量の増加に伴い液中残存率が低下する傾向が見られ、S/Cu=1.5 の条件において 90% 以上が沈殿することがわかった。同様に、Pd は S/Cu=0.05、Ag は S/Cu=1 の条件において 99% 以上が沈殿した。また、硫化後液に対し D2EHPA を用いた溶媒抽出を pH 3.5 の条件において施すことで、液中の Fe, Al, Pb, Co, Ni から Fe 等を有機相に移し、Co と Ni を水相に残留させられることがわかった。

以上、低温域での揮発現象を利用した塩化揮発と湿式処理による分離回収工程を具体化し、Cu は捕集液と合わせ回収率が 95% に達するほか、Ta 83%、Au 73% が回収されるなど低エネルギー型新規リサイクルプロセスにつながる有用な技術開発を行なうことができた。

参考文献

- 1) Fenglin Yang and Vladimir Hlavacek : “Carbochlorination of Tantalum and Niobium Oxides: Thermodynamic Simulation and Kinetic Modeling” *Thermochimica Acta*, 311, 61-69, (1988)
- 2) J.Gonzalez, F.Gennari, A.Bohe, M.del C.Ruiz, J.Rivarola, D.M.Pasquevich “Chlorination of niobium and tantalum ore” *AIChE Journal*, vol. 45, No. 3, 581-589, (1999)
- 3) Fenglin Yang and Vladimir Hlavacek “Effective Extraction of Titanium from Rutile by a Low-Temperature Chloride Process” *AIChE Journal*, vol. 46, No. 2, 355-360, (2000)
- 4) 佐藤修彰, 竹中俊英, 南條道夫 “タンタルコンデンサスクラップの塩化处理 —レアメタルのリサイクルに関する研究(ix)—” 選鉱製錬研究所, 第1825号, 96-104, (1990)
- 5) 吾妻清, 後藤佐吉, 斉藤幸七 “選択塩素焙焼に関する研究” *日本鉱業会誌*, 72巻, 815号, 241-245, (1956)
- 6) 山口武晴, 中尾正英, 松井暢夫, 保坂秀人 “酸化銅鈳の処理について (第一報)” *浮選*, vol. 28, No3, 141-146, (1981)
- 7) 小林莊二 “産業廃棄物処理における塩化揮発法の適用” *浮選*, vol. 28, No3, 149-152, (1981)
- 8) R. Nonaka, K. Sugawara and T. Sugawara “*Kagaku Kougaku Ronbunshu*” 30, 715-720, (2004)
- 9) R. Nonaka, K. Sugawara, T. Sugawara and Y. Enda “*Kagaku Kougaku Ronbunshu*” 31, 278-284, (2005)
- 10) H. Takahashi, K. Sugawara and R. Nonaka “*Kagaku Kougaku Ronbunshu*” 34, 527-532, (2008)

第2部 塩化揮発による電子基板中レアメタル及び貴金属の分離回収と揮発条件の検討

担当：秋田大学
菅原 勝康・加藤 貴宏

1. 緒言

レアメタル及び貴金属は、電子部品材料、特殊鋼添加剤、超硬工具添加剤に広く用いられている。今後も燃料電池電極用 (Ni), スーパーアロイ (Ni, Co), Liイオン電池 (Co), 電子材料 (Au, Pd, Ta) 等の需要の伸びが予想される。しかしながらこれら元素は地域遍在性が非常に高く、特に近年その安定供給と価格の高騰に懸念が生じている。さらに Au や Ni は、それぞれ可採年数が 19 年及び 43 年と短く、循環利用技術の開発が大きな課題である¹⁾。近年、多くの先進国では、洗濯機、テレビ、コンピュータ、携帯電話、医療機器等の廃電気・電子機器を埋め立て処分せず、リサイクルすることが求められている。日本国内においても、2001年に施行された特定家庭用機器再商品化法によって、テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコンの再資源化が進められている。電子基板は、多くの電気・電子機器に使用されており、有機物及び無機物をそれぞれ 72% 及び 28% 含んでいる。この電子基板中の無機物に含まれる金属は、Cu, Pb, Sn 等のベースメタル, Ni, Co, Ta 等のレアメタル, Au や Pd 等の貴金属である。特に貴金属の含有量は数百 ppmw と高く、高品位鉱石の 10 倍以上である²⁾。しかしながら、電子基板は有機物、金属、ガラス繊維の不均一な混合物であるため、その中の金属を選択的に回収することは難しい。既存の非鉄製錬プロセスにおいて電子基板からの金属回収が行われているが、現状では処理される基板は発生量の一部であり、さらに回収可能な金属は銅及び金に限定されている。またレアメタルのような酸化され易い成分は回収されることなくスラグに移行して廃棄されている。これまでに王水、ドデカンチオール、水素化ホウ素ナトリウムを用いた湿式プロセスにより、電子基板から選択的に貴金属を分離できることが報告されているが³⁾、多段階の分離操作が必要であり、また廃液処理が問題となる。

本研究では、電子基板から Ta, Ni, Co を回収することができ、さらに Au や Pd 等の貴金属も低エネルギーで回収可能なプロセスを開発することを目的として、乾式でプロセスが簡単な塩化揮発法によるこれら元素の揮発分離特性を調べた。まず電子基板を焼却した試料 (焼却試料) を塩素気流中で熱処理し、レアメタルと貴金属の揮発分離特性に及ぼす処理温度の影響を調べた。次に還元剤存在下において Ta や各種酸化物の塩化揮発が促進されることが報告されていることから^{4,5)}、焼却試料への固体炭素添加の影響を調べるとともに、電子基板由来の炭素を利用する目的で基板を熱分解した試料 (熱分解試料) を用いた揮発分離実験を行った。さらにこれらレアメタル並びに貴金属の塩化揮発反応前後の物質収支を確認するために、固相、反応管析出物、並びに酸トラップへの分配挙動を詳細に調べた。

2. 実験方法

2-1. 実験試料

コンピューター及び産業機器に使用された電子基板を 100 μm 以下に粉碎した後、焼却及び熱分解したものを実験試料とした。焼却試料は、空気中にて 400 $^{\circ}\text{C}$ で 1h、次いで 700 $^{\circ}\text{C}$ で 1h 熱処理して調製した。熱分解試料は、窒素気流中、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 400 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、直ちに冷却して得た。それぞれの試料の元素分析値を Table 1 に示す。なお、炭素添加焼却試料は、固体炭素（炭素 90.7 wt.%）と焼却試料を重量比 1:1 で混合して調製した。

Table 1 Elemental analysis of printed circuit board, incinerated and pyrolyzed sample [dry basis]

Sample	Ni	Co	Ta	Au	Pd	Cu	Ca	Sn	Pb	Cr	Fe	Zn	C
	[ppmw]					[wt.%]							
Printed circuit board	4,380	1,830	990	160	140	16.5	4.2	2.8	1.8	1.8	1.5	1.0	22.9
Incinerated	7,220	3,190	1,900	430	270	23.8	5.3	0.9	1.7	0.9	1.9	1.7	—
Pyrolyzed	5,240	2,320	1,120	140	160	15.4	3.3	3.6	2.0	2.0	1.4	8.7	12.7

2-2. 実験方法

横型管状炉（いすゞ製作所製）を加熱装置として用い、内径 24 mm、長さ 1000 mm の合成石英管を炉に設置した。熱分解試料又は焼却試料をアルミナポートに入れ、反応管中央部に挿入した。塩素ガスを流量 100 ml/min で供給し、昇温速度 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、最高到達温度 200–1000 $^{\circ}\text{C}$ の条件で加熱を行った。設定温度に達し次第、窒素ガスに切り替え、保持することなく冷却して塩素化試料を得た。反応管内の凝縮物及び反応器出口にガス捕集用に設置した 5 mol/l 硝酸水溶液を、分析のために回収した。

塩素化前後の焼却試料及び熱分解試料、並びに反応管内の凝縮物中の金属元素の溶解は、寺島らの Au 分析法⁹⁾に従って王水及びフッ酸中で試料を加熱することにより行った。乾燥した試料 0.5 g をテフロンビーカーに入れ、王水 16 ml、48% フッ酸 16 ml を加えてテフロン製の蓋をしてホットプレートに設置した。115 $^{\circ}\text{C}$ で 30 min の加熱を行った後、温度を 150 $^{\circ}\text{C}$ に上げ蓋を外して蒸発乾固を行った。その残渣に王水 8 ml を加え、約 2 ml になるまで加熱して濃縮した。その後、3 mol/l 塩酸を 20 ml 加えて、5 min 間加熱し、固体を完全に再溶解した。得られた溶液及び硝酸水溶液中の Au, Pd, Ni, Co, Ta, 並びに共存元素を ICP 発光分析装置（セイコーインスツル製、SPS5510）により定量した。分解試料に含まれるレアメタルと貴金属のうち塩素化処理の後に固相に残留し、王水とフッ酸で抽出される成分を S (Solid) 成分、反応管内に凝縮した成分を D (Deposit) 成分、硝酸で捕集された成分を T (Trap) 成分とする。S 成分を抽出する過程で発生する炭素を多く含む不溶性残渣に含まれる金属は、空气中、500 $^{\circ}\text{C}$ で 2 h の灰化を行った後、王水にて再度抽出された。この処理により抽出される成分を C (Carbon) 成分とする。

3. 結果と考察

3-1. 焼却試料の塩素化におけるレアメタル及び貴金属の揮発挙動

焼却試料を 1000 °C で熱処理した場合のレアメタル及び貴金属の放出挙動を, Fig.1 に示す. 全ての元素について, 800 °C までの揮発は僅かであるが, 800 ~ 1000 °C の温度域で揮発が進行することが確認された. 焼却試料に還元剤として炭素を加えて塩素気流中で加熱した結果を Fig.2 に示す. これより Ta, Ni, Co の各元素とも 400 °C 付近から急激に揮発反応が進行していること, また Au は 200 °C 付近からそして Pd も 400 °C から著しく揮発率が増加することがわかった. Fig.1 に示した炭素未添加試料に比べて, Fig.2 の炭素添加試料ではきわめて低温から揮発が進行することが明らかになった. 電子基板中には, Ni, Co, Au, Pd が金属又は合金の形態で含まれ, Ta はコンデンサー用途で Ta₂O₅ の形態で存在すると推測される. 熱力学平衡計算ソフト FactSage 6.1 を用いた計算によると, Au 以外の成分は 1000 °C の焼却処理の段階で酸化されている可能性がある. そのため, 炭素の添加により, 塩化還元揮発が起こり揮発温度が低下したと考えられる. Ta の結果は, 野中らにより報告されている⁴⁾ 超硬工具等の合金スクラップからの W 及び Co 回収プロセスで発生した浸出残渣に (Ti, Nb, Ta, Fe)O₂ や CrTaO₄ の形態で含まれる Ta の塩化揮発及び塩化還元揮発の温度域と一致しており, 電子基板に含まれる Ta₂O₅ の揮発分離特性は複合酸化物と同等であることが示された. Au の揮発率は, 200 ~ 600 °C の温度域で顕著に増大した. Eisele らは, 塩素気流中における Au の揮発が 200 ~ 400 °C (Au₂Cl₆) と 600 °C 以上 (AuCl) の二つの領域で起こり, 鉄やスズの存在が Au の揮発を促進することを報告している⁷⁾. 熱分解試料には, 鉄とスズが金属の形態で 1.4 及び 3.6 % 含まれていることが低温において Au の揮発が促進されることの一因と推定される.

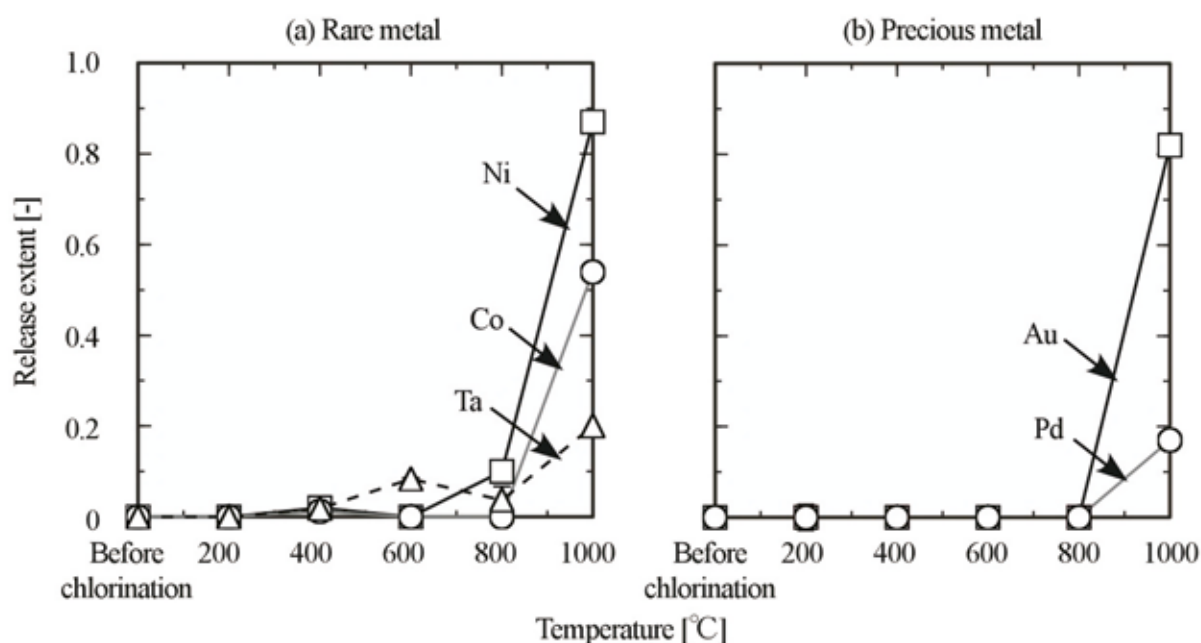


Fig.1 Release behavior of (a) rare and (b) precious metals during chlorination of incinerated sample.

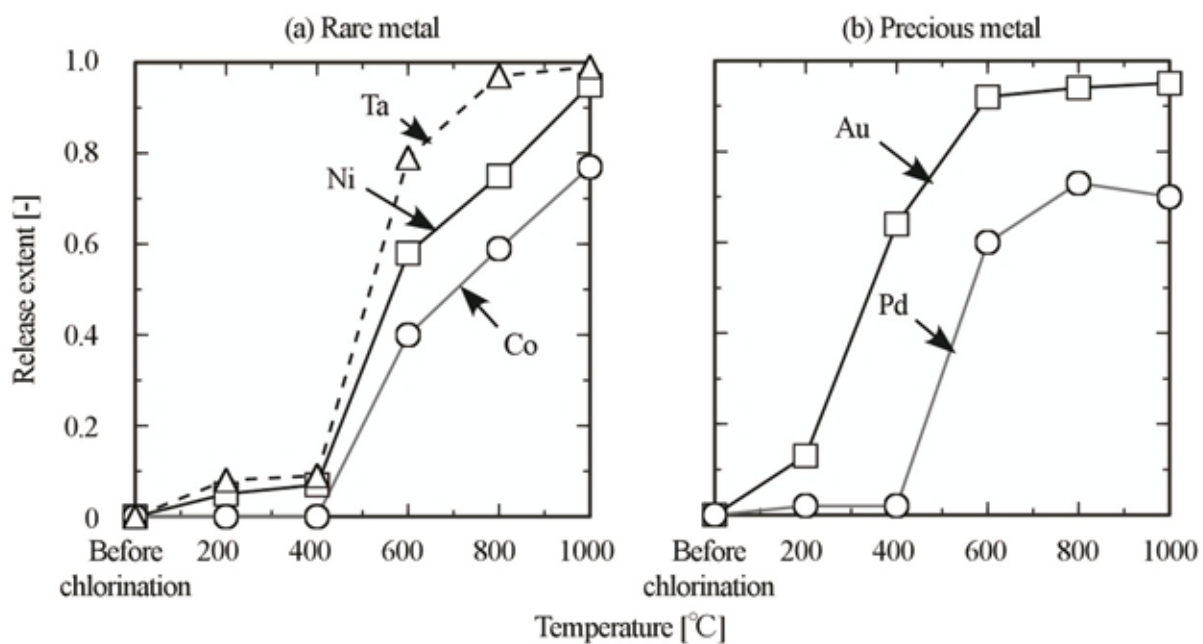


Fig.2 Release behavior of (a) rare and (b) precious metals during chlorination of mixture of incinerated sample and solid carbon.

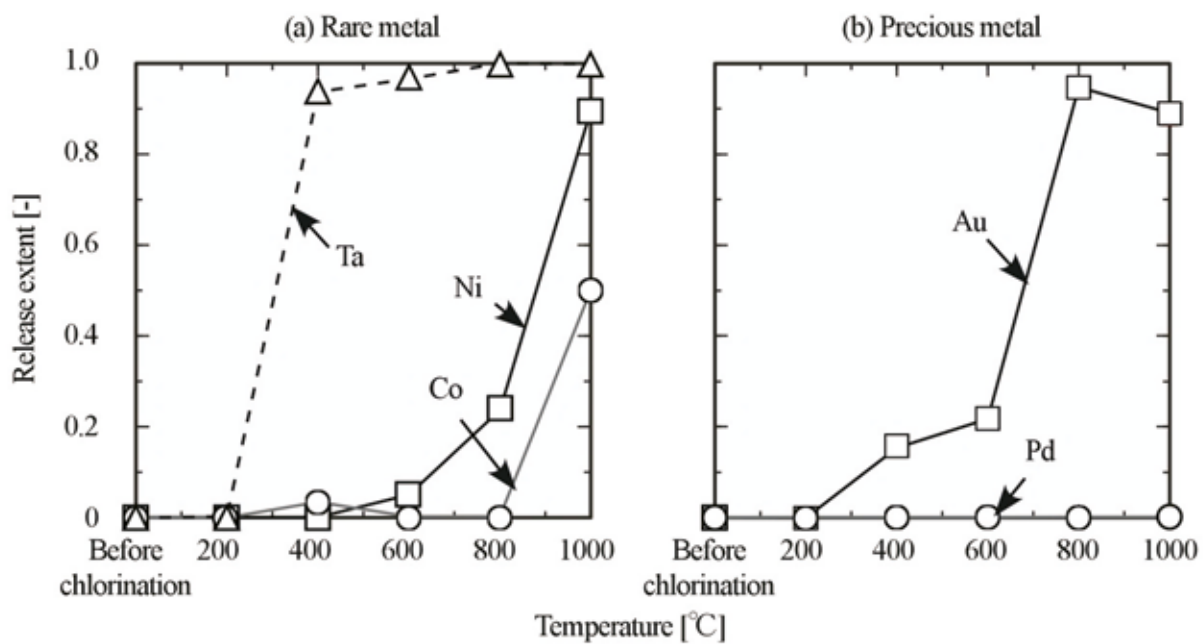


Fig.3 Release behavior of (a) rare and (b) precious metals during chlorination of pyrolyzed sample.

3-2. 熱分解試料の塩素化におけるレアメタル及び貴金属の揮発挙動

Fig.3 に、熱分解試料を塩素気流中で熱処理した時のレアメタル及び貴金属の揮発挙動を示す。400 °Cにおいて Ta の 9 割と Au の 2 割が気相に揮発していることが確認された。この温度は Fig.1 に示した焼却試料を塩素化した場合よりも低いことから⁶⁾、基板由来の炭素が還元剤として利用されたためと考えられる。Pd は 1000 °Cまで加熱しても揮発せず、また Ni と Co は 800 ~ 1000 °Cの温度域で揮発することがわかった。ここで Ta の揮発は、炭素添加焼却試料の場合よりも低く、これは Ta₂O₅ 粒子と電子基板のプラスチック由来の炭素が、効率良く接触しているためであると推測される。Au の揮発が終了する温度は、炭素添加焼却試料よりも 200 °C高温側に移行し、また Ni, Co, Pd の揮発温度域は焼却灰の場合と同様であることが確認された。

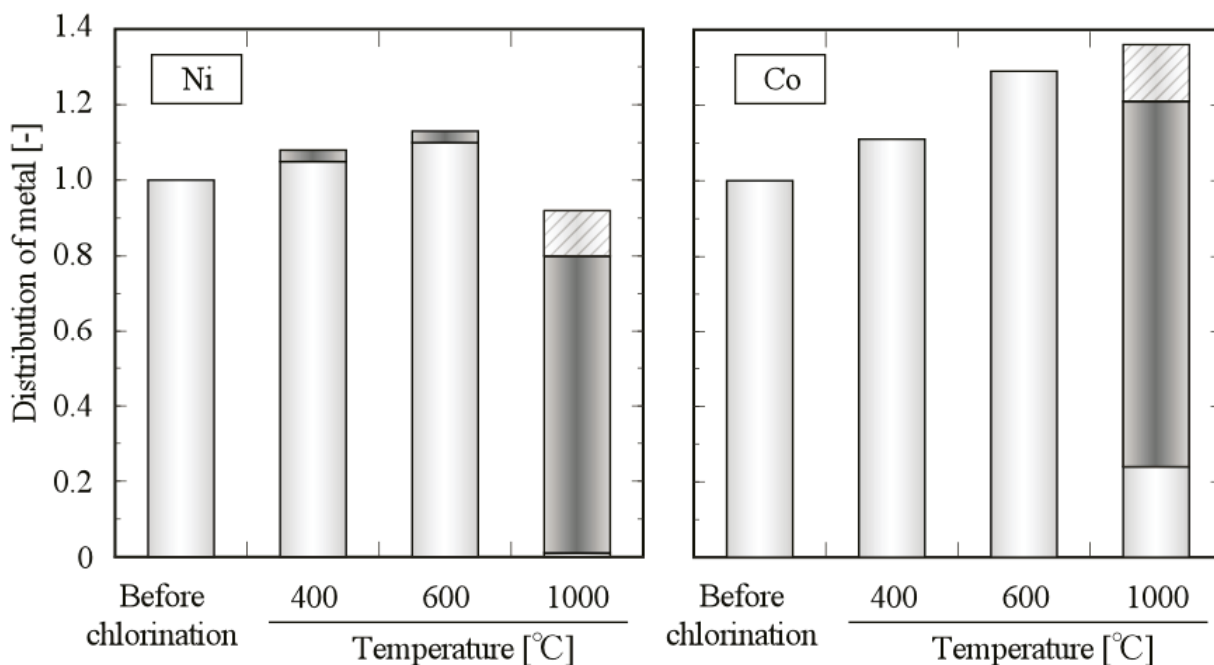


Fig.4 Distribution of Co into S, D, and T in chlorination.

□ : S, ■ : D, ▨ : T

3-3. 熱分解試料の塩素化におけるレアメタルの分配挙動

熱分解試料を塩素気流中で熱処理した場合の Ni 及び Co の固相 (S), 反応管析出物 (D) 並びに硝酸トラップ (T) への分配挙動を Fig.4 に示す. ここで縦軸の分配率は, 塩素化前の熱分解試料に含まれる Ni 並びに Co の含有量を基準とし, S, D, T 各成分へ移行した割合を示したものである. すなわち D 並びに T 成分が, 塩素化により固相から気相に移行した割合を示している. Ni は 600 °C まで S 成分として固相に存在し, その成分は 600 ~ 1000 °C において急激に減少しており, 揮発した Ni の 80 % が D 成分として回収されている. Co では, Ni と同様に 1000 °C で揮発した Co の大部分が D 成分の析出物に分配される結果が得られた. 但し, Co では高温になるにつれ, 分析値に大きな誤差が生じている. この一因としては, Co の初期の含有量が 1900 ~ 2600 ppmw と大きく変動していることが影響していると考えられるが, 分析方法も併せて今後の検討課題である.

Fig.5 に, 熱分解試料を塩素気流中で加熱した時の Ta の分配挙動を示す. 全 Ta 量の約 95 % が 400 °C の時点で気相に放出され, 1000 °C で全て気相中に揮発した. 揮発した Ta について, 400 °C で 50 %, 1000 °C で 60 % が反応管に析出し回収出来たが, 残りの 40 ~ 50 % の Ta が回収出来ていない.

次に熱分解試料を塩素気流中, 400 °C で加熱したときの, 反応管に析出する Ta 量の分布を Fig.6 に示した. 反応器中心部から反応ガス出口方向に向かって, 3 cm 毎にサンプリングした Ta 量について, 各場所での量と累積量を図に示した. また反応器内温度分布も併せ示した. 400 °C で揮発した Ta は中心から 30 - 36 cm の位置 (約 150 °C の温度域) と 47 - 50 cm の位置 (50 °C 以下) の温度域に多く凝縮していることがわかる. このことから熱分解試料の塩素化では, 二種類の Ta 形態が揮発していると考えられる. 野中らは, 超硬工具等の合金スクラップから W 及び Co を浸出した後の残渣に (Ti, Nb, Ta, Fe)O₂ や CrTaO₄ の形態で含まれる Ta, Nb 及び共存成分の塩化揮発挙動について調べ, 固体炭素を加えたときの凝縮物の表面分析の結果から, Ta の揮発形態が TaCl₅ であることを報告している⁴⁾. TaCl₅ の沸点は 240 °C と低いため, 凝縮が不十分の可能性があること, またトラップ水溶液に用いた硝酸に吸収されないことが, 本実験での低い Ta 回収率の原因ではないかと考えられる. そこで TaCl₅ の溶解度が高いエチルアルコールを捕集液として用いた実験を行ったところ, トラップ中に 29 % 分の Ta が捕集された. これらのことから凝縮し難く回収が困難な Ta 形態は TaCl₅ であると推測され, Ta を全量回収するためには, TaCl₅ を含む異なる形態の Ta の回収に留意する必要があるとあり, 今後回収法を検討する予定である.

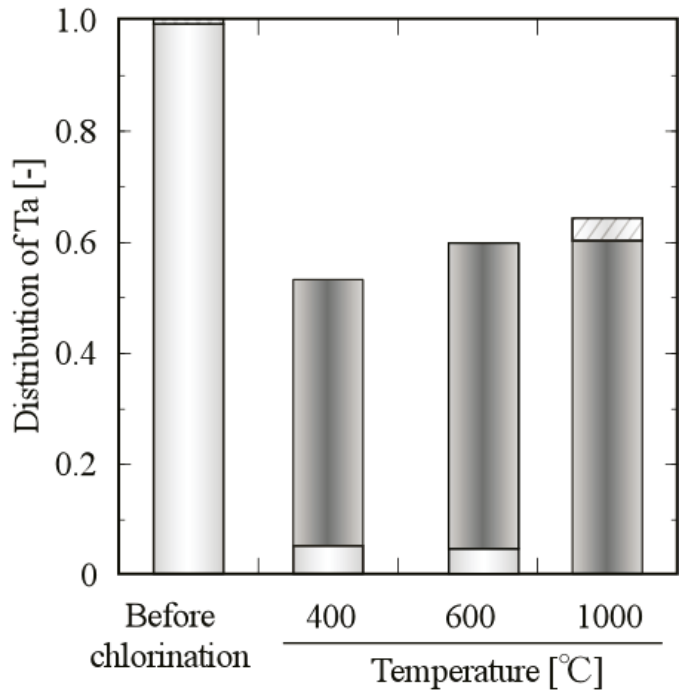


Fig.5 Distribution of Ta into S, D, and T in chlorination.

□ : S, ■ : D, ▨ : T

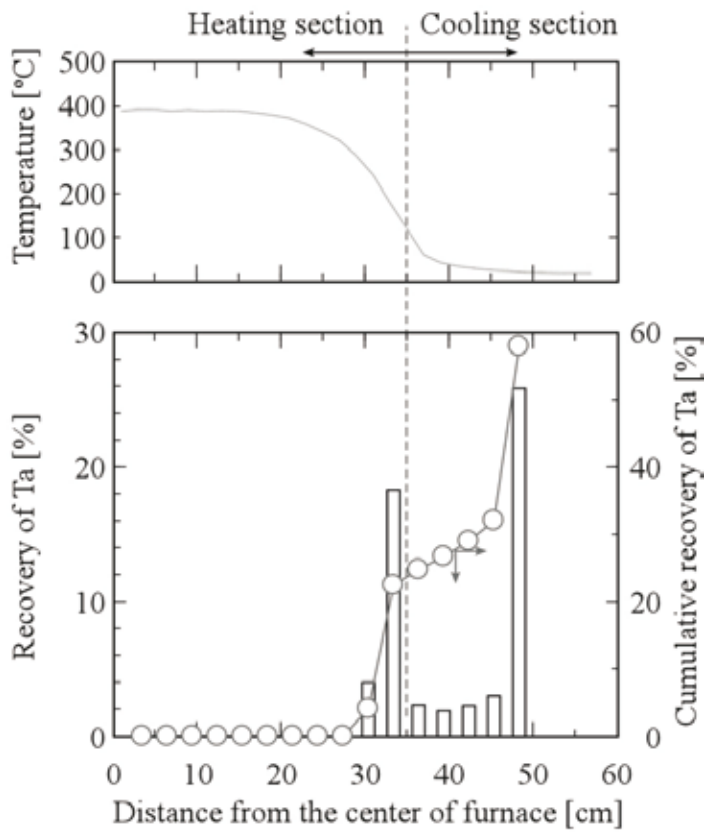


Fig.6 Recovery of Ta released in chlorination at 400°C.

3-4. 熱分解試料の塩素化における貴金属の分配挙動

Fig.7 に、熱分解試料を塩素気流中で加熱したときの Pd 及び Au の分配挙動を示す。Fig.7 (a) の Pd では 1000 °C までの塩素化では揮発は生じず、全て S 成分として固相に残留した。一方、Fig.7 (b) に示した Au では、フッ酸と王水に溶解する固相に残留する S 成分が 400 ~ 1000 °C にかけて減少する傾向を示した。また 400 及び 600 °C の処理で、S, D, T 成分の合計が 76 及び 61 % まで低下したが、1000 °C で処理すると Au の収率は逆に 86 % まで上昇するという結果が得られた。このことは、400 ~ 600 °C において、フッ酸及び王水を用いた溶解では抽出されない Au 形態が生成している可能性を示している。不溶性残渣には、基板由来の炭素が多く含まれることから、この残渣を空气中、500 °C で 2 h の灰化を行った後、王水にて抽出を行った。この処理で抽出された Au を C 成分として追加した結果を Fig.8 に示す。これより塩素化処理前後の Au の物質収支が大幅に改善されたことがわかる。炭素を除去した後にフッ酸及び王水に溶解する Au は熱分解試料中に 32 % 含まれ、400-600 °C の温度域で S 成分からの移行によりその割合は増加している。そして 1000°C までに C 成分の Au が揮発して D 成分に分配されることが明らかになった。また 600 °C までに S 成分の減少に伴い、D 成分が増加していることから、S 成分からの直接の揮発が生じていることが確認された。Au を揮発分離するためには 1000 °C の処理が必要であることがわかった。但しこの C 成分の生成及び消失と同様の挙動は、本実験では Au 以外の元素では未確認であるが、今後他元素についても分析法の改良も併せて詳細に検討する予定である。

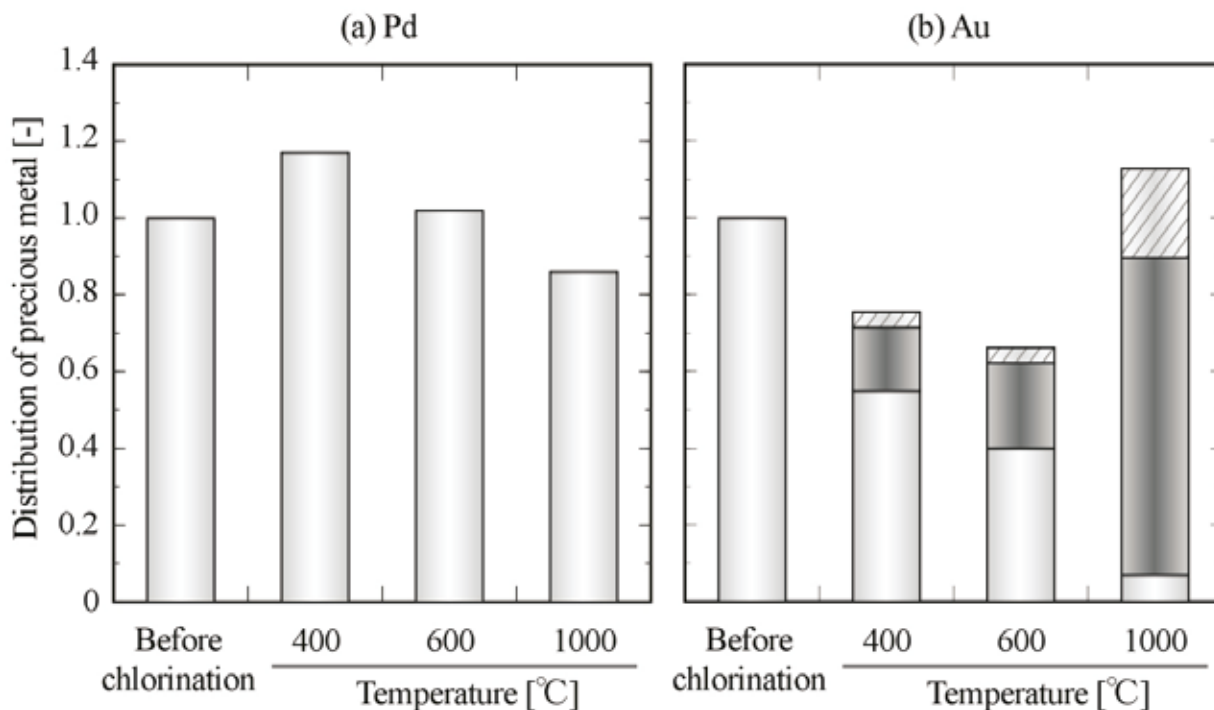


Fig.7 Distribution of (a) Pd and (b) Au into S, D, and T in chlorination.

□ : S, ■ : D, ▨ : T

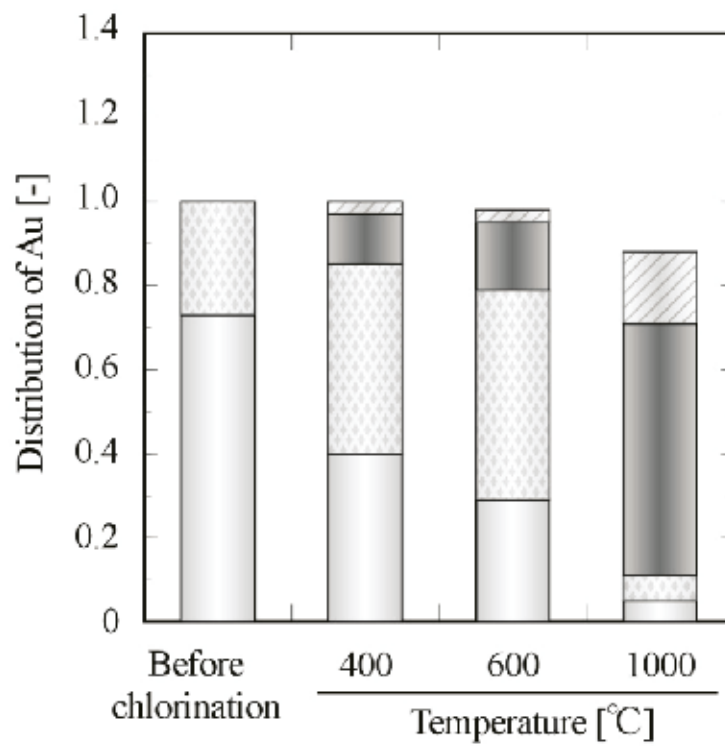


Fig. 8 Distribution of Au into S, C, D, and T in chlorination.

□ : S, □ : C, □ : D, □ : T

4. 結言

塩化揮発による電子基板中レアメタル及び貴金属の分離回収プロセスの開発を目的として、平成 22 年度は焼却試料と熱分解試料の塩素化における Ta, Ni, Co, Au, 並びに Pd の揮発挙動を調べた。その結果、焼却試料では 800 ~ 1000 °C において全ての元素が揮発するのに対して、熱分解試料においては Ta 及び Au の揮発が低温で促進されることが確認された。平成 23 年度は、熱分解試料を用いて塩素化前後における回収対象元素の物質収支を調べた。Ni と Co の揮発は 1000°C で起こり、それらの大部分は凝縮物に分配されることが明らかとなった。Ta の場合、95% が 400 °C で気相に放出され、その約半分が凝縮物に分配された。残りの Ta は、 TaCl_5 の形態として揮発している可能性が示された。Au は 400 から 600 °C において気相に直接放出される経路と、600 °C までに一度 C 成分に移行した後に気相に放出される経路で揮発が生じ、1000°C においては 60% の Au が凝縮物に分配されることがわかった。

参考文献

- 1) JOGMEC : メタルマイニングデータブック 2008
- 2) 阿部幸紀 : “TMS2008 での情報収集 (プリント基板リサイクル等に関して)”, *金属資源レポート*, **vol.38**, No.1, 93-100, 2008
- 3) Y. J.Park and D.J.Fray : “Recovery of high purity precious metals from printed circuit board”, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1152-1158, 2009
- 4) 野中利瀬弘, 船山齊, 菅原勝康 : “超硬スクラップ中タンタルとニオブの塩化揮発挙動”, *化学工学論文集*, **第 35 卷**, 第 4 号, pp.403-410, 2009
- 5) 望月友貴, 庄司剛章, 加藤貴宏, 村上賢治, 菅原勝康 : “超硬スクラップ中タンタルとニオブの塩化揮発挙動”, **第 37 卷**, 第 5 号, pp.454-459, 2011
- 6) 寺島滋, 谷口政碩 : “逐次溶解/黒鉛炉原子吸光法による地質標準試料中の金の分別定量”, *分析化学*, **第 48 卷**, 第 9 号, pp.847-854, 1999
- 7) J.A. Eisele et al., “Gold Transport by Complex Metal Chloride Vapors”, *Bureau of Mines Report of Inv.*, 1971

おわりに

電子基板からのレアメタル回収を目的に、塩化揮発と湿式処理を組み合わせたリサイクルプロセスの開発について研究を遂行した。

その結果、レアメタルなど有価金属の揮発挙動並びにガス導入による雰囲気の影響を明らかにすることができた。また、塩化揮発は既存の製錬プロセスに比べ低温域で反応が進行するため、必要な熱エネルギーの低減を果たすことが可能で、湿式処理法と組み合わせることで高効率な金属回収プロセスの構築が期待できる。

以上、低温域での揮発現象を利用した塩化揮発と湿式処理による分離回収工程を具体化し、銅は捕集液と合わせ回収率が95%に達するほか、Ta 83%、Au 73%が回収されるなど低エネルギー型新規リサイクルプロセスにつながる有用な技術開発を行なうことができた。

謝 辞

本研究は、平成22～23年度 環境省 環境研究総合推進費補助金によって実施した。本提案課題の採択並びに格別のご支援を頂いた環境省（大臣官房 廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課）の関係各位に心より感謝申し上げます。また、小坂製錬株式会社をはじめとするDOWAホールディングス株式会社の関係各位からは、本試験で使用した基板類をはじめ各種試料の提供と研究への助言など、有形無形のご支援をいただいた。ここに記し感謝の意を表する。