

於:砂防会館

平成28年3月11日

環境省環境研究総合推進費 H27年度終了課題成果報告会

溶媒抽出技術を基盤とする電子機器廃パネルからの 環境保全型レアメタル循環システムの構築 (3K133005)

宮崎大学 馬場由成

研究体制

宮崎大学: 松下 洋一、菅本 和寛、大榮 薫
都城高専: 岩熊 美奈子

研究実施期間

平成25年度～平成27年度

累積予算額

46,764千円

研究開発目的

・都市鉱山で“国内埋蔵量”の多い Best 3

- ① 銀：60,000トン(同22%)
- ② 金：6,800トン(同16%)
- ③ インジウム：1,700トン(世界の現有埋蔵量の61%)(国家備蓄)

世界の埋蔵量：3000 t(可採年数：6年)

スマートフォン



・亜鉛精錬残渣からのIn, Gaの回収

- ・インジウム：50 - 100ppm
- ・ガリウム：20 - 30ppm



大型TV

・太陽電池廃パネル（端材・太陽電池不良品）

- ・インジウム：200 - 500ppm Zn, Cu, Se ...
- ・ガリウム：100 - 200ppm As, Cd, Zn,



太陽電池使用済
廃パネル

(2032年問題？ ⇔ FIT開始から20年)

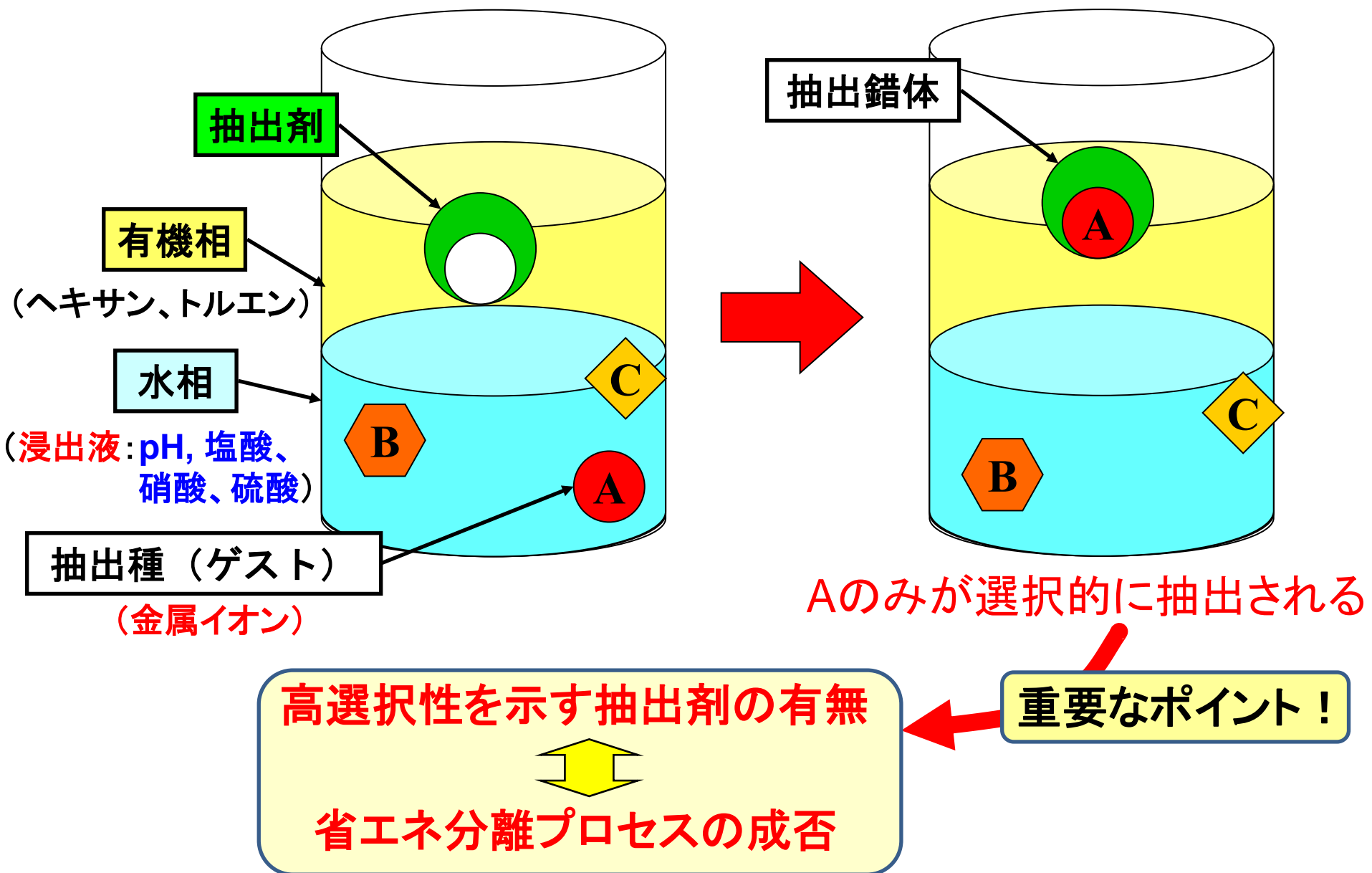
・本研究の回収・除去ターゲット金属

回収金属：In, Ga, Zn, Cu, (Mo, W, Co, Ce, Pt, Au, Pd, RE.)

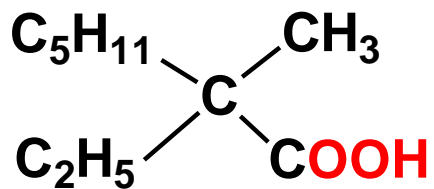
除去金属：Se, Cd, Sb, As, Bi, Hg (有害金属に注意！)

大量廃棄
80万 t/y

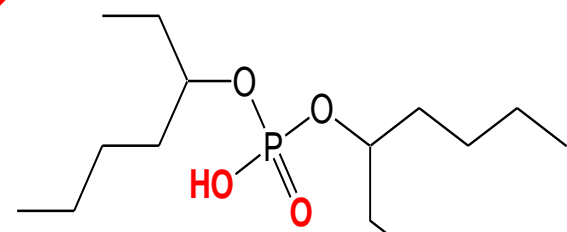
溶媒抽出技術(液-液抽出)



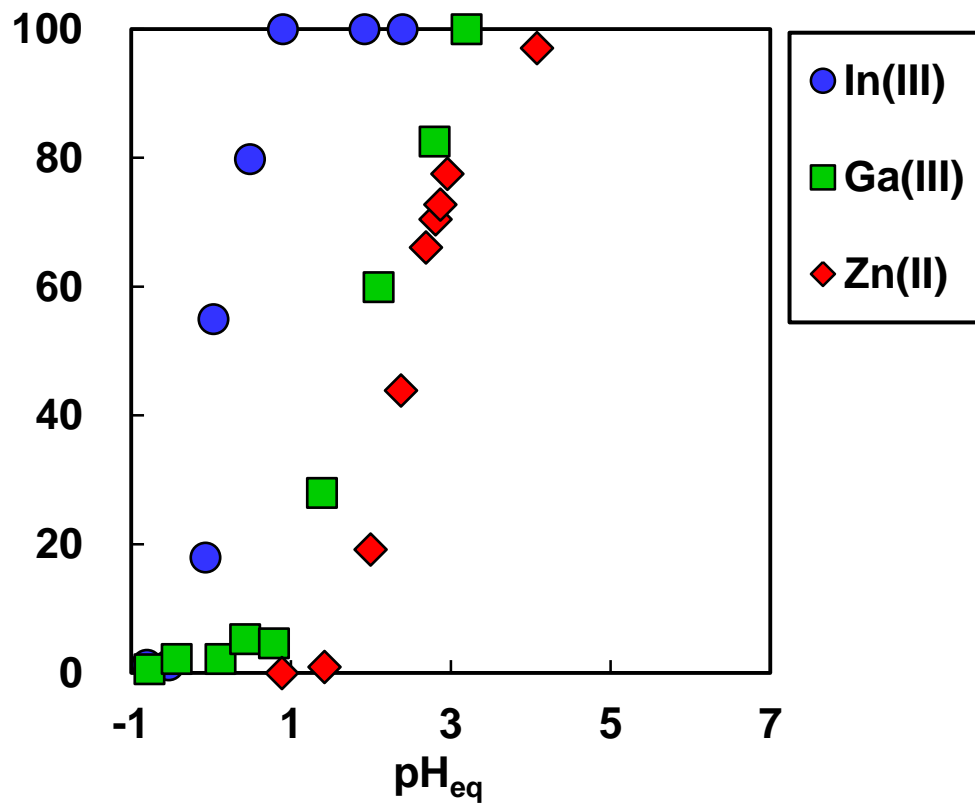
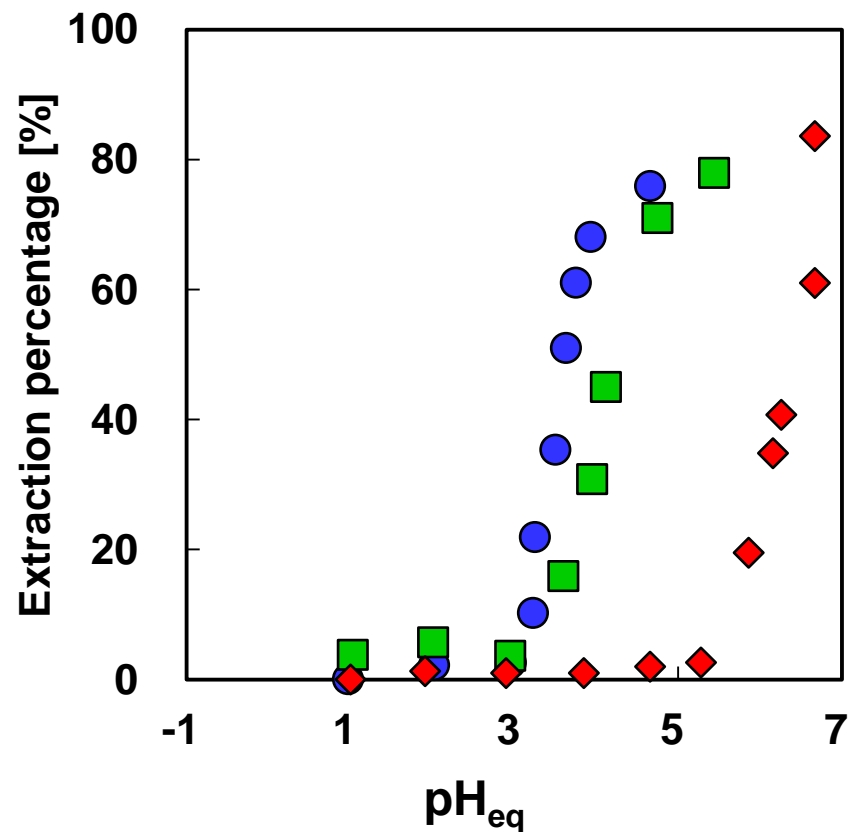
工業用抽出剤によるIn, Ga, Znの抽出選択性



VA 10
工業用抽出剤

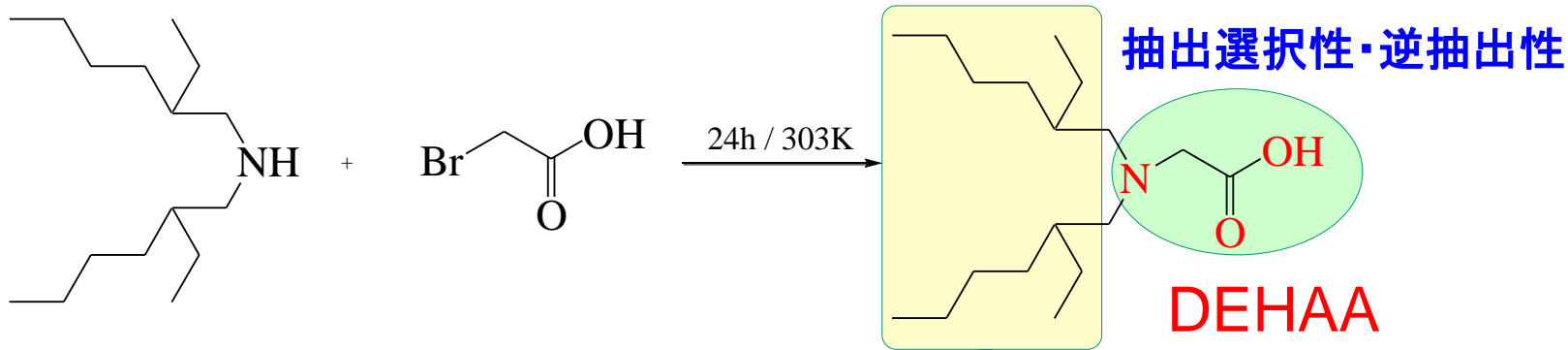


D2EHPA
工業用抽出剤

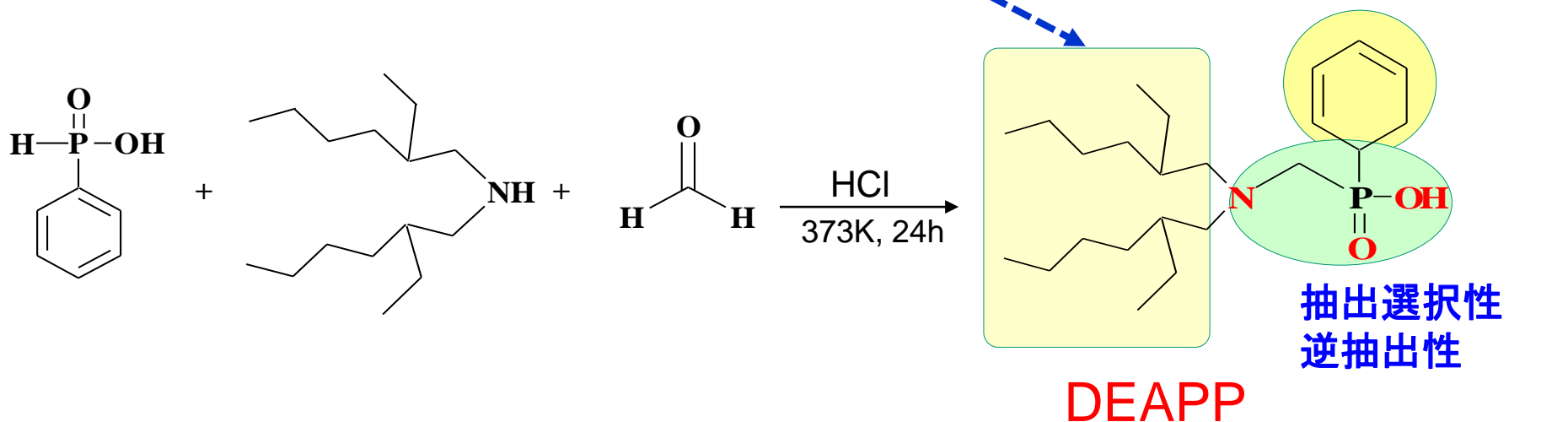


新規抽出剤を合成するための分子設計指針

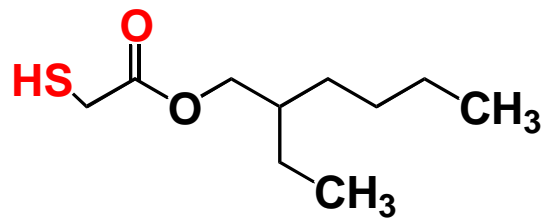
<カルボン酸系抽出剤>



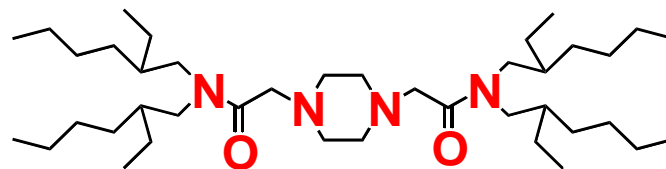
<リン酸系抽出剤>



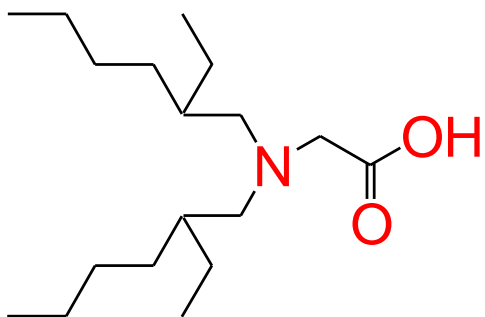
本研究で選抜された抽出剤の構造式



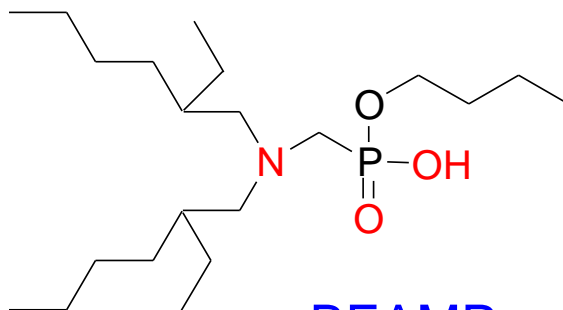
EHTG



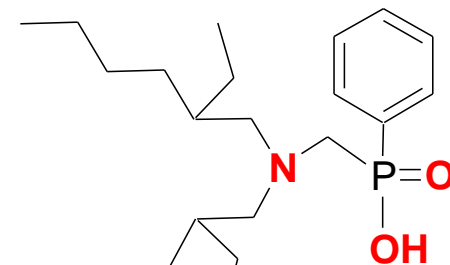
DDCMP



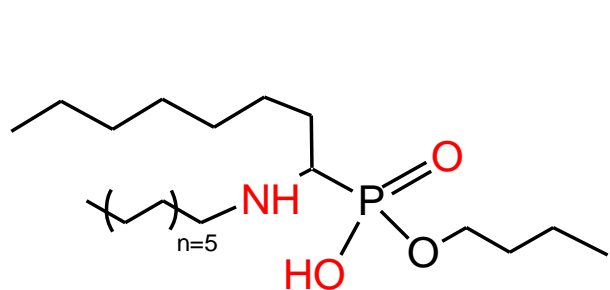
DEHAA



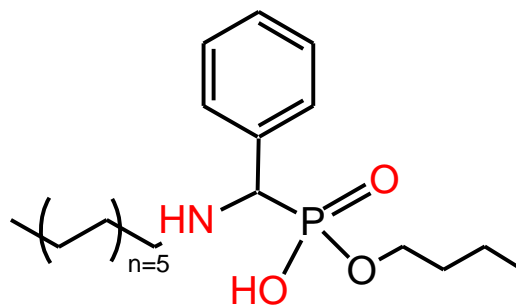
BEAMP



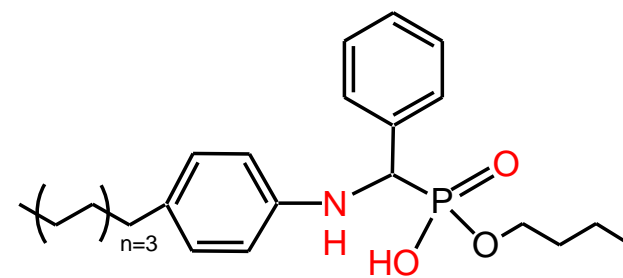
DEAPP



DAOPM



DAPMP



OAPMP

溶媒抽出法による抽出選択性・抽出平衡

抽出実験

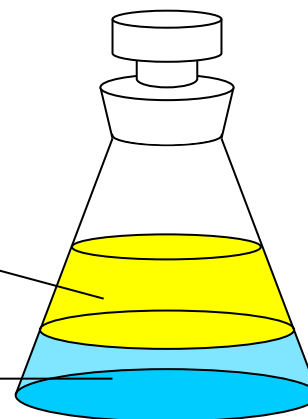
Organic phase

0.05 mol dm⁻³ extractant dissolved in toluene (volume:15cm³)

Aqueous phase

1 × 10⁻³ mol dm⁻³ metal (15cm³)

- pH (1M NH₄NO₃)
- HNO₃, H₂SO₄, HCl



Shaken at 303K, 24h

初期金属濃度および平衡後の水相金属濃度は原子吸光光度計およびICP発光分析装置を用いて測定した。

Distribution ratio: $D = C_{\text{org}} / C_{\text{aq}}$

Extraction percent: $E \% = C_{\text{org}} / C_{\text{init}} \times 100$

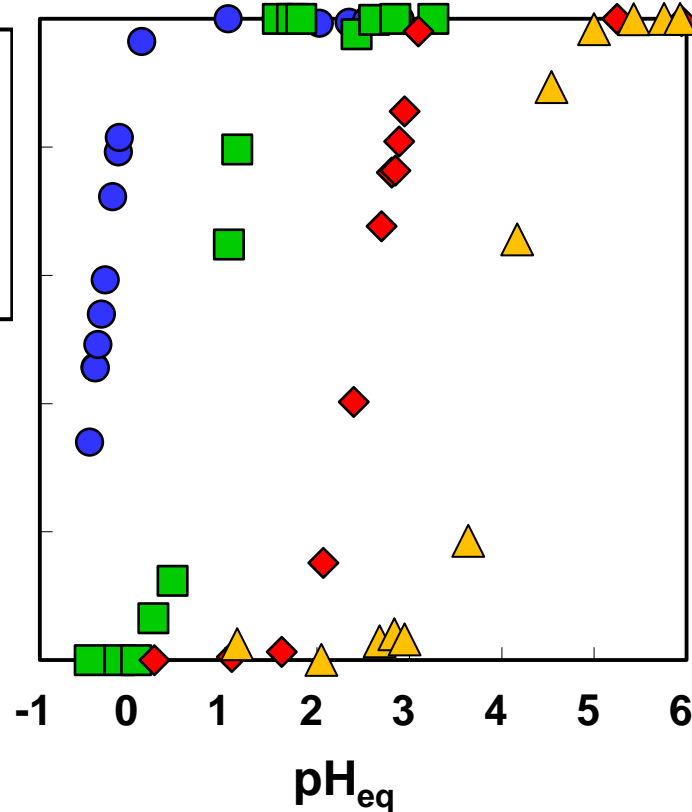
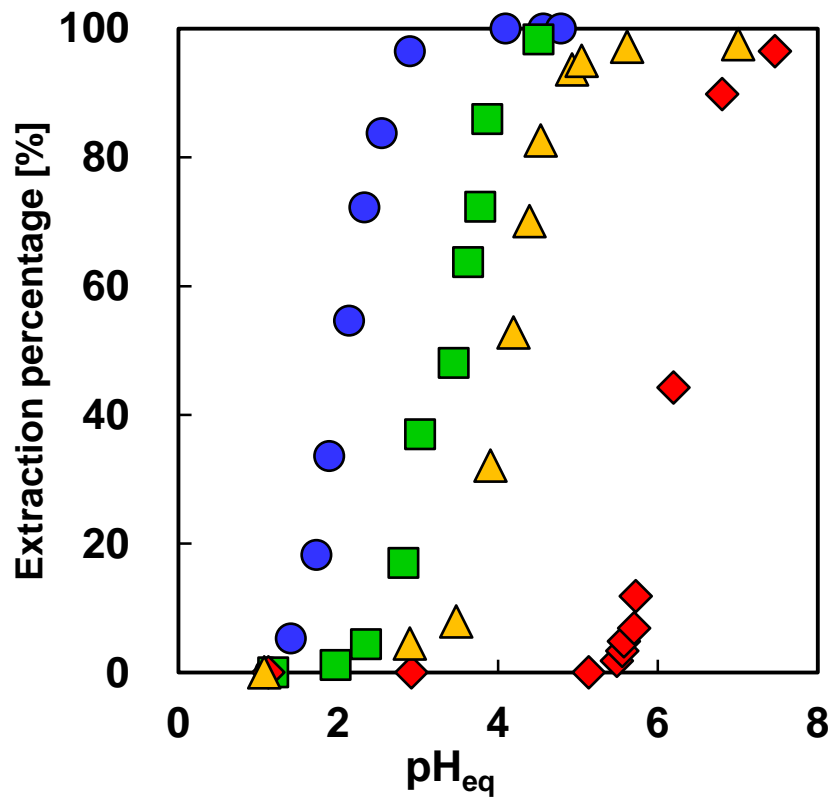
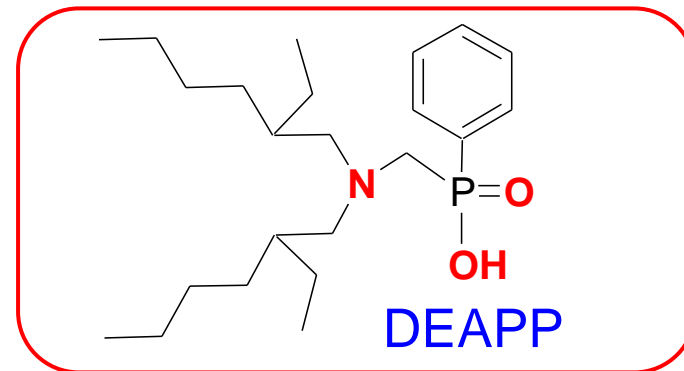
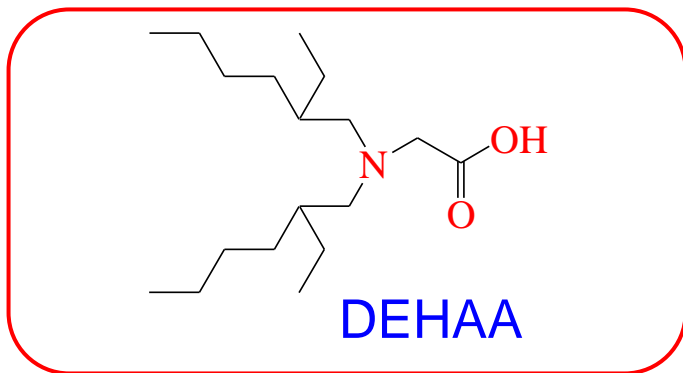
$$(C_{\text{org}} = C_{\text{init}} - C_{\text{aq}})$$

C_{init} : Initial metal concentration [mol dm⁻³]

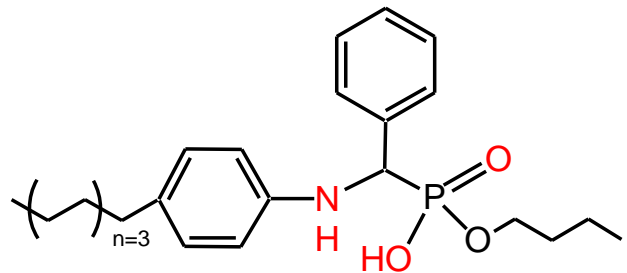
C_{aq} : Equilibrium metal ion concentration in the aqueous phase [mol dm⁻³]

C_{org} : Equilibrium metal ion concentration in the organic phase [mol dm⁻³]

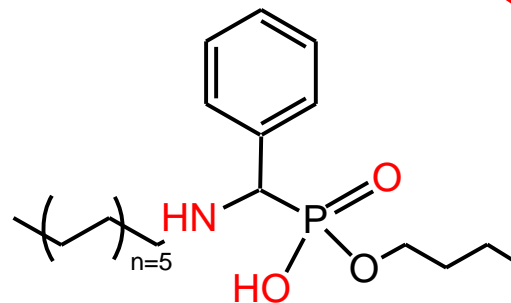
DEHAAによるIn, Ga, Zn, Cuの抽出選択性(NH₄NO₃)



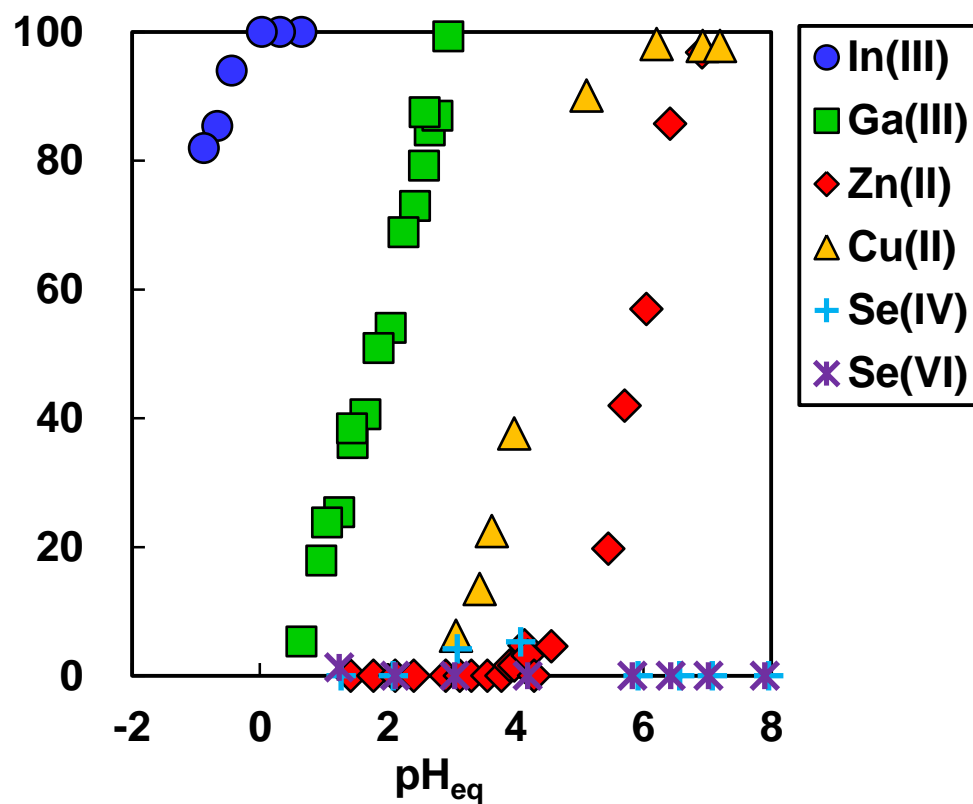
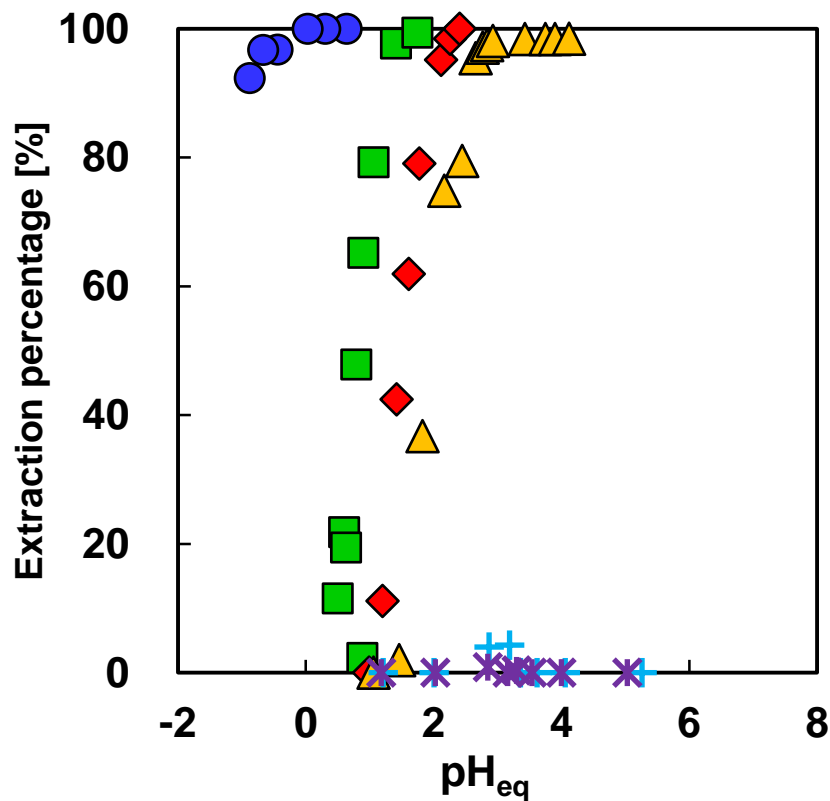
OAPMPとDAPMPによる In, Ga, Zn, Cu, Se の抽出選択性



OAPMP

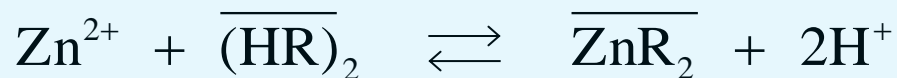
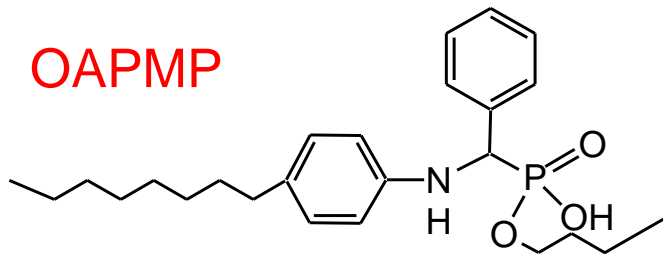


DAPMP

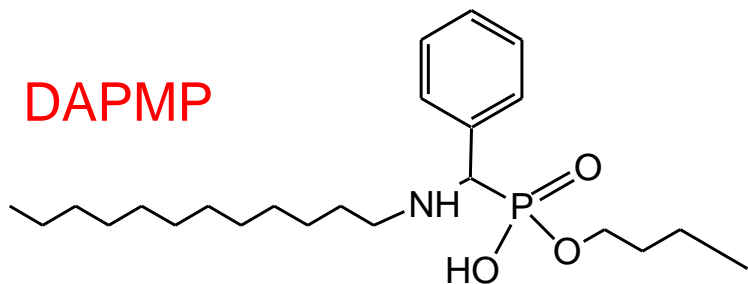


GaおよびZnの抽出平衡 (slope analysis)

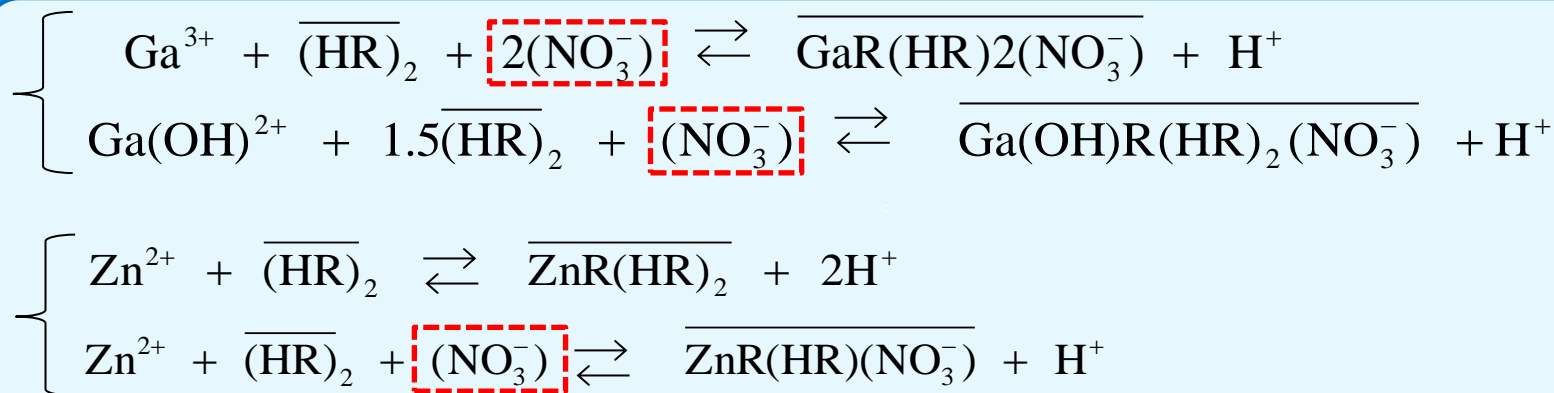
OAPMP



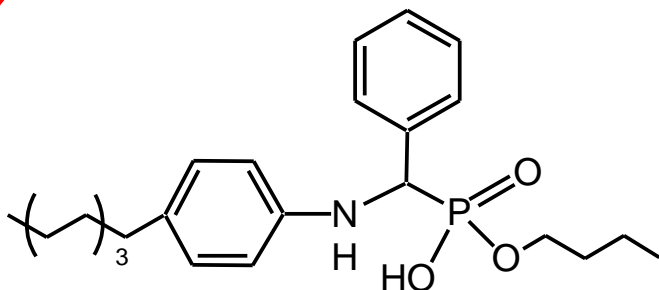
DAPMP



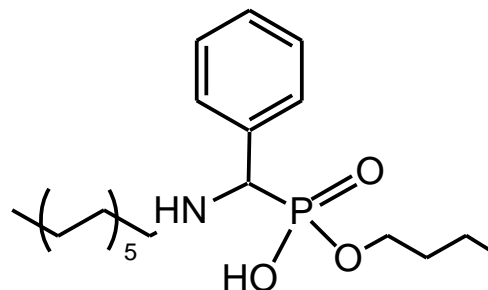
- 硝酸イオンが抽出に関与
- アミノ基が錯形成反応に関与



OAPMPおよびDAPMPに抽出された金属の逆抽出



OAPMP



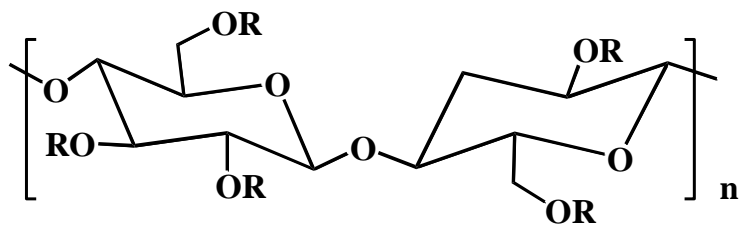
DAPMP

Stripping [%]

Stripping agents	OAPMP			DAPMP		
	In(III)	Ga(III)	Zn(II)	In(III)	Ga(III)	Zn(II)
1 N HCl	48.4	<u>100.0</u>	95.9	9.2	<u>96.4</u>	40.9
8 N HCl	<u>88.1</u>	0.0	<u>98.8</u>	<u>89.2</u>	0.0	<u>95.2</u>
1 N HNO ₃	0.2	<u>98.9</u>	<u>99.4</u>	0.2	<u>94.8</u>	<u>95.8</u>
8 N HNO ₃	31.4	<u>81.2</u>	<u>97.1</u>	18.1	77.9	<u>94.5</u>
0.1 N H ₂ SO ₄	0.0	-	-	80.8	-	-
0.3 N H ₂ SO ₄	0.0	-	-	<u>88.1</u>	-	-
0.5 N H ₂ SO ₄	0.0	-	-	72.8	-	-
1 N H ₂ SO ₄	1.7	<u>100.0</u>	<u>98.0</u>	77.7	<u>96.2</u>	<u>94.1</u>
3 N H ₂ SO ₄	33.7	-	-	65.5	-	-
8 N H ₂ SO ₄	43.2	86.2	<u>96.0</u>	33.9	85.9	<u>94.0</u>

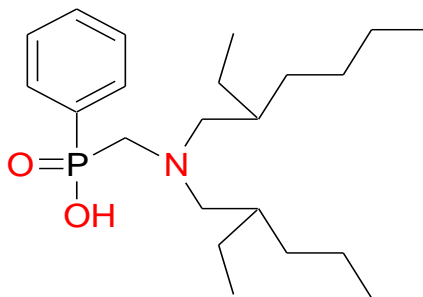
抽出剤/高分子包接膜の開発

抽出剤や可塑剤の漏れがない高機能性膜

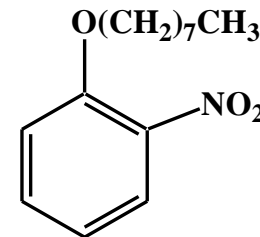


R=COCH₃ or H

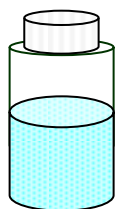
Cellulose Triacetate (CTA)
(疎水性高分子)



DEAPP (Carrier)
(特許申請中)



NPOE
(可塑剤)



Chloroform 10ml

CTA
+
Carrier/NPOE

Air-dried



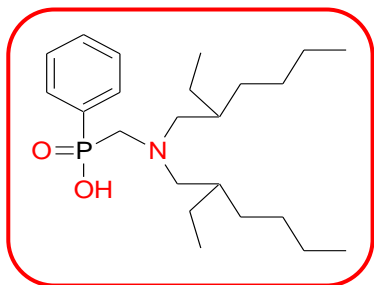
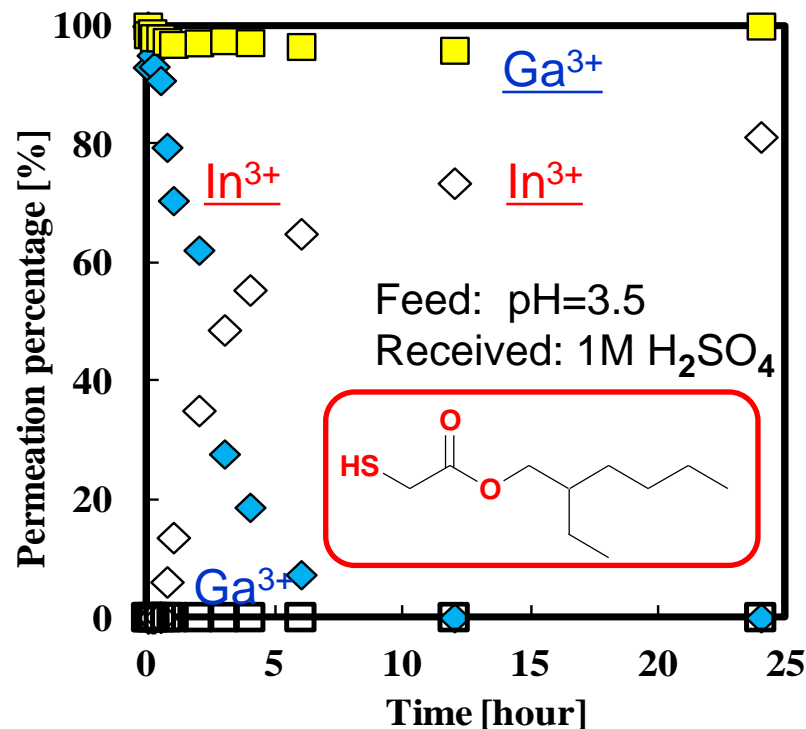
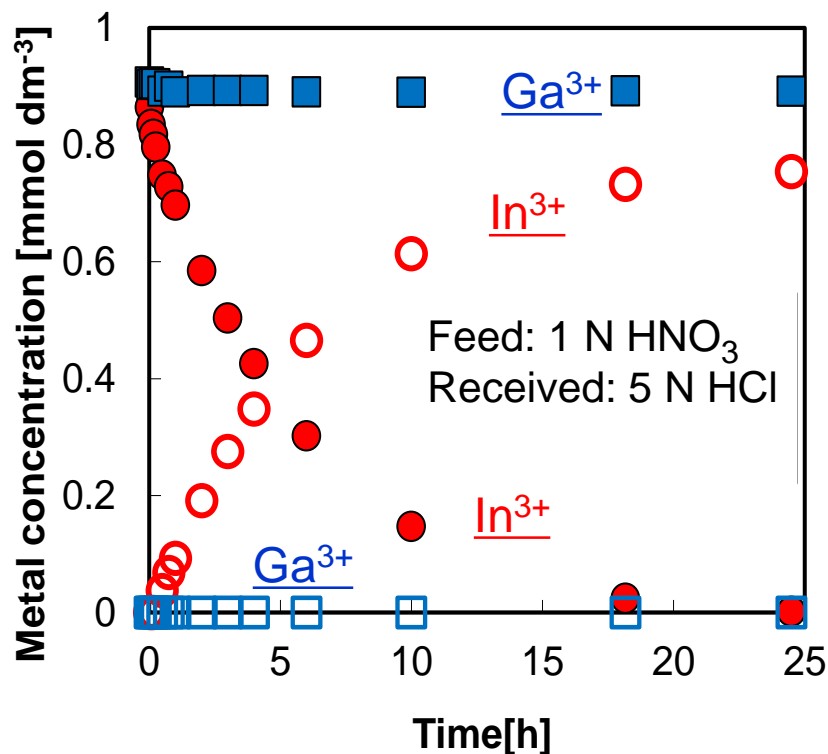
Peel off

Membrane



高分子/抽出剤のハイブリッド固体膜の調製

抽出剤-CTA包接膜を用いたIn(III)の選択的能動輸送

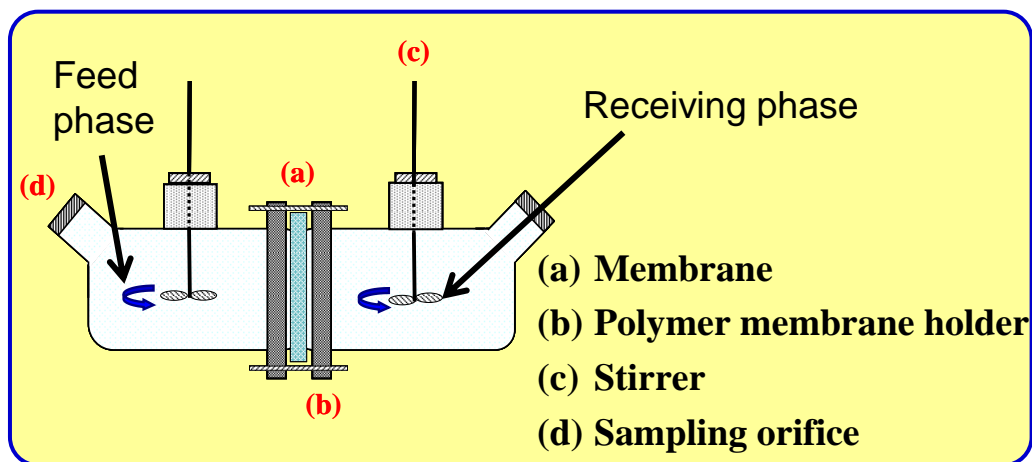


膜組成

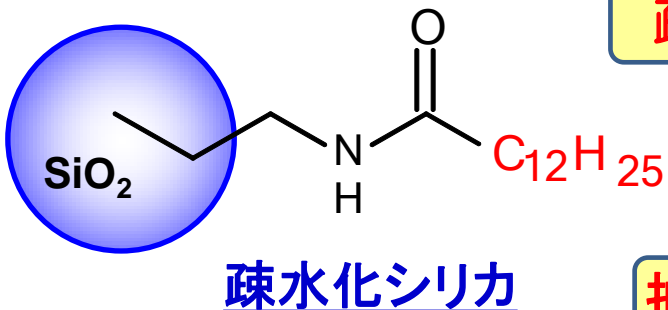
NPOE 50 wt%
 Extractant 25 wt%
 CTA 25 wt%

金属溶液

1 mM In + Ga

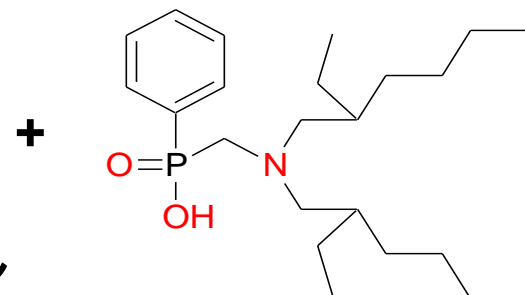
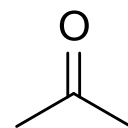


抽出剤/シリカハイブリッド吸着材の簡易合成法



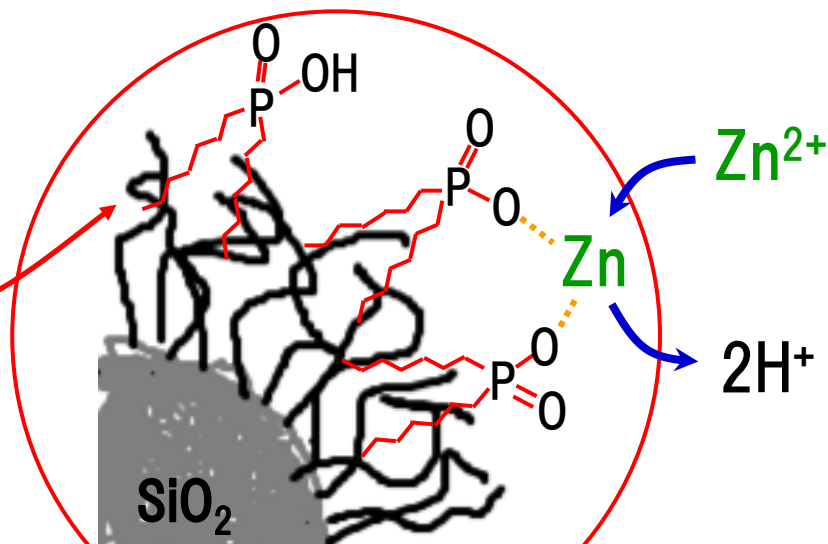
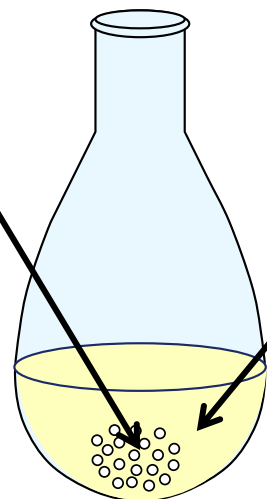
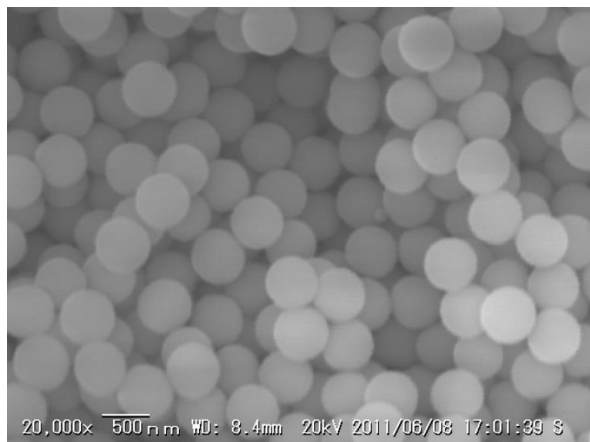
疎水性相互作用

抽出剤の固定化



28°Cで
2 h 攪拌

アセトンの留去

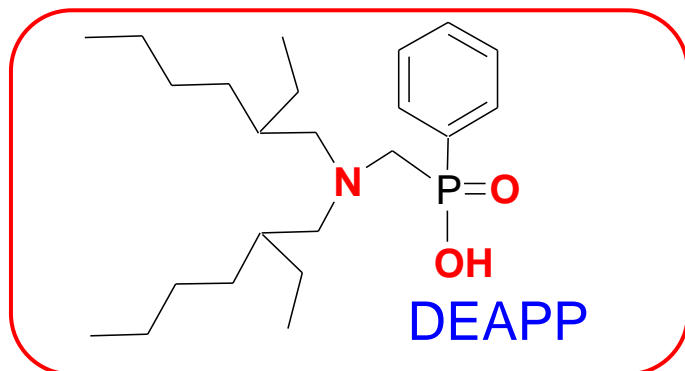


疎水性相互作用
による固定化



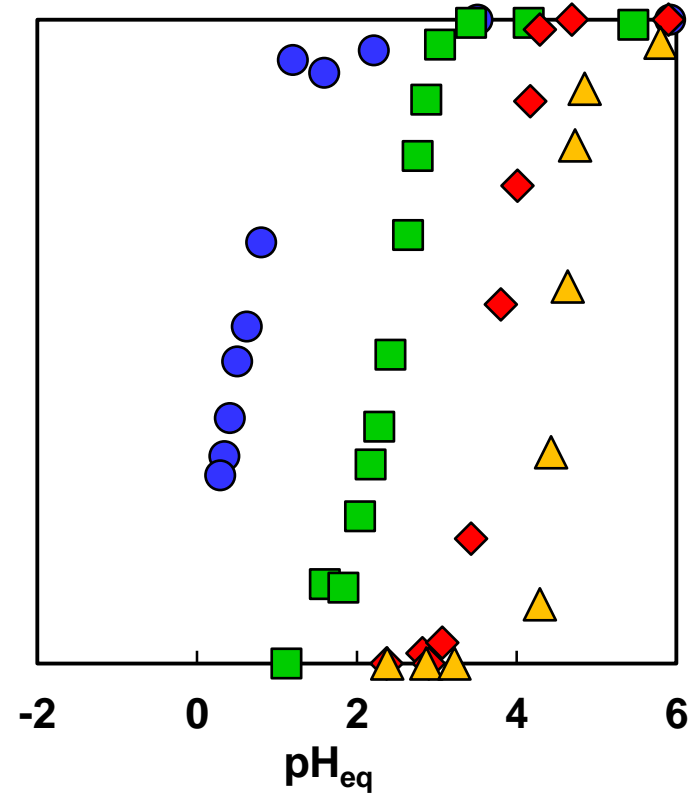
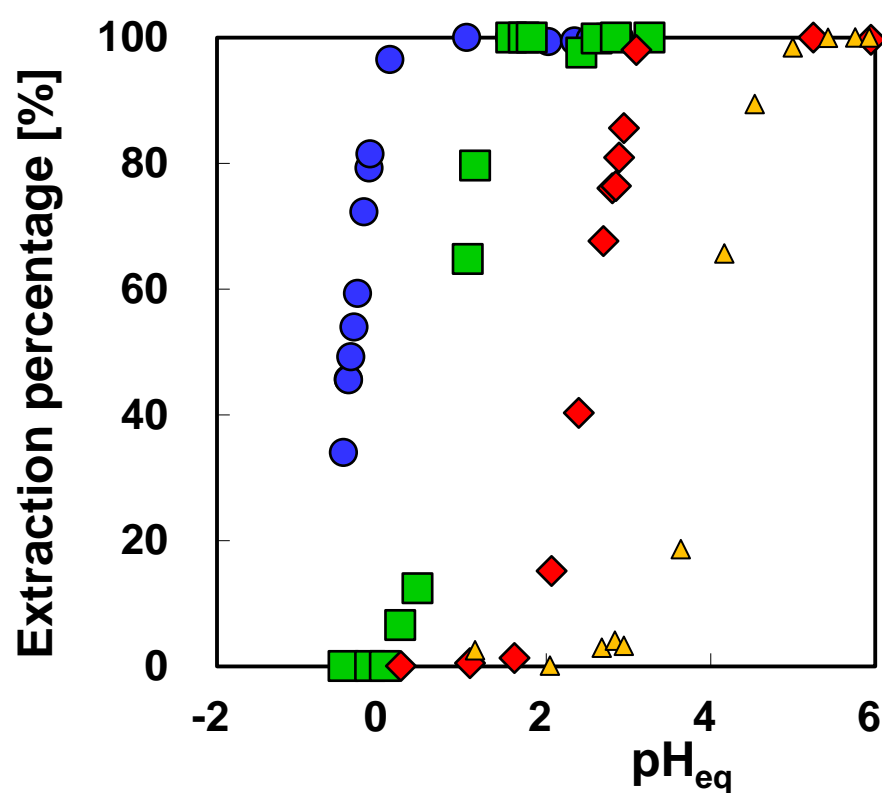
環境保全型のハイブリッド型吸着材

DEAPPを固定化したシリカによる金属イオンの吸着



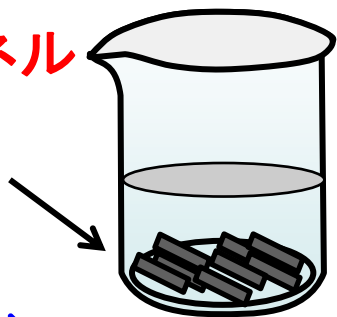
DANPS-DEAPP
(疎水性シリカ+抽出剤)

(固定化量が重要！)

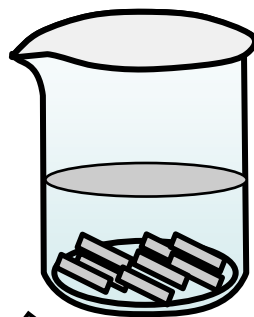


太陽光パネルからの金属の浸出（浸出方法）

太陽光パネル
の端材 5 g



24 h 攪拌

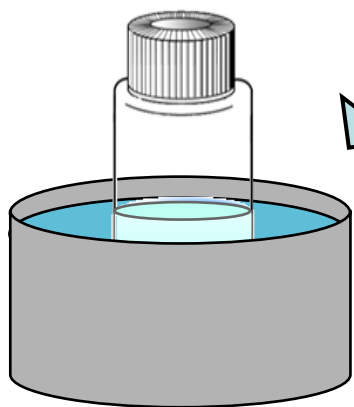


<浸出条件>

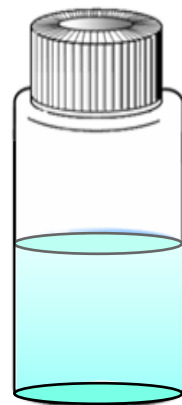
10 v% H_2O_2 + 0.1N HNO_3 or
1 N HCl or 8 N HCl = 50 ml

(In, Ga, Cu, Zn, Se:
ほぼ100%浸出)

濾過による
ガラスの除去



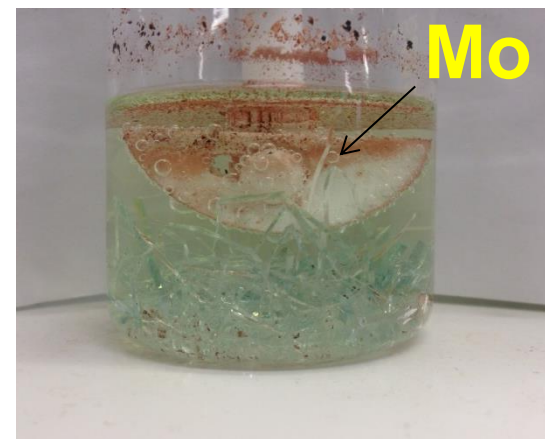
70°Cで過酸化水素を失活



廃パネル浸出液



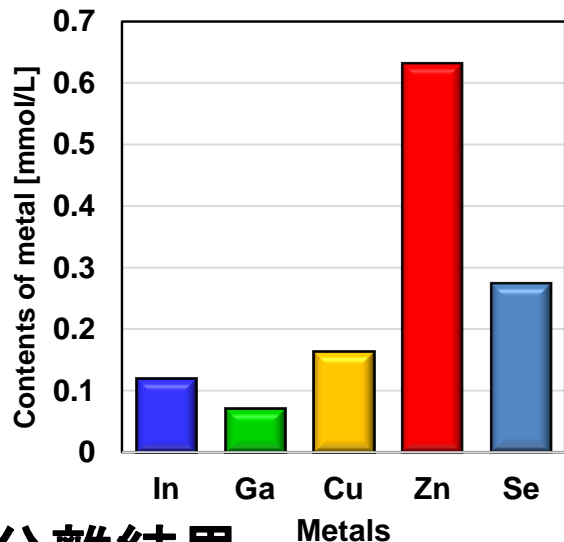
浸出前



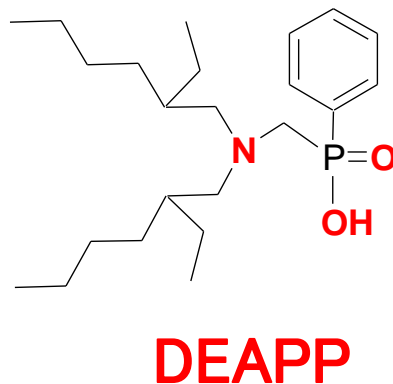
浸出後

実際の廃パネルからの浸出液からの金属の回収

浸出結果 (1N HNO₃)

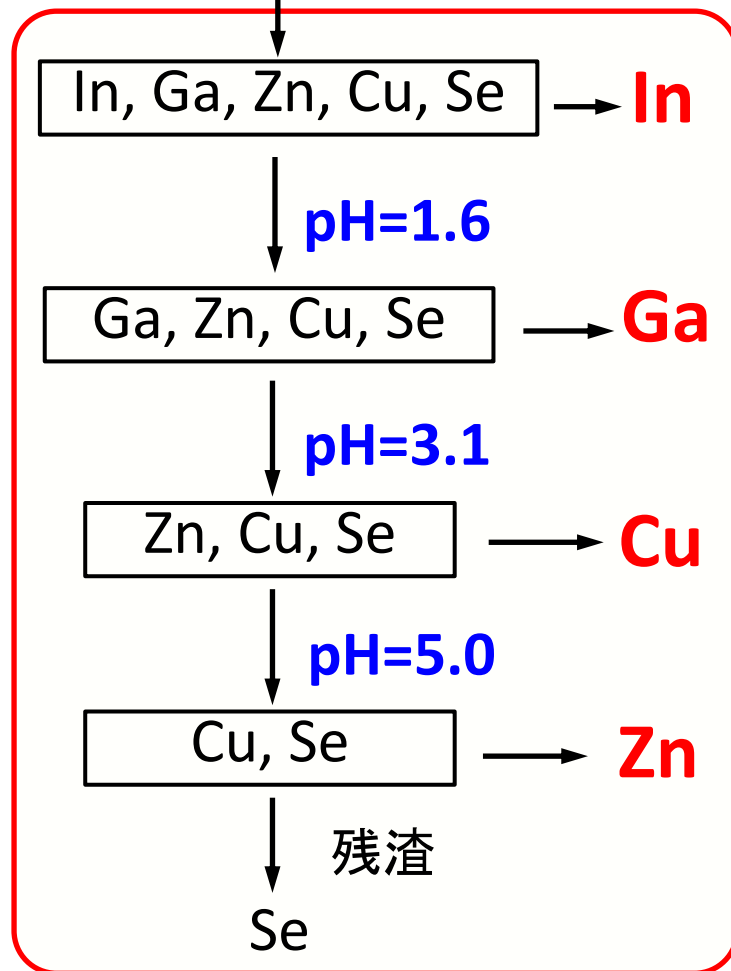


プロセス開発

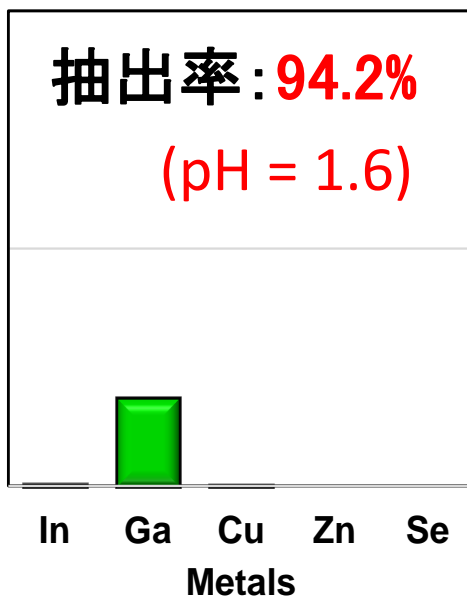
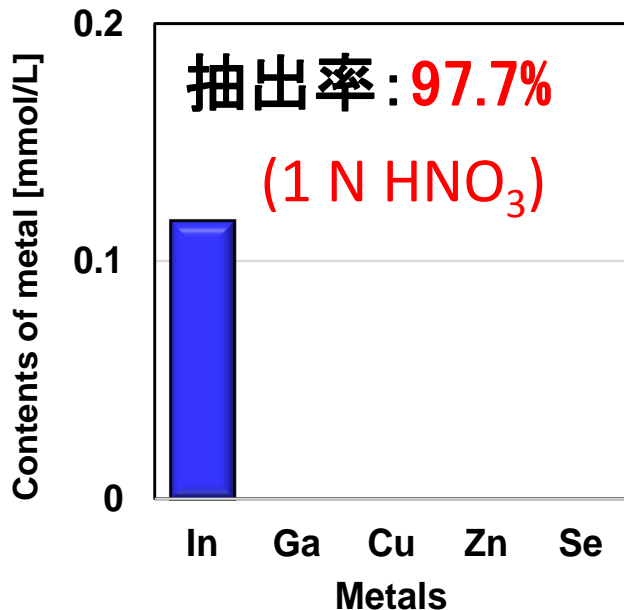


太陽光廃パネル

1 N 硝酸



分離結果



本研究で得られた成果(科学的意義・環境政策への貢献)

科学的意義

1. これまでに分離が困難であった大量のZnを含む精錬残渣から微量のIn, Gaを高選択的にワンステップで相互分離できる抽出剤を開発した。
2. 20 -25年後に大量に排出される太陽電池パネル(CIGS系)からのCu, In, Ga, Zn, Seを浸出液の酸の種類・濃度、pHを変化させるだけで相互分離できる抽出剤を開発し、本抽出剤は廃電子機器や廃パネルからの工業的分離プロセスへの応用が期待される。
3. 抽出剤を包接した高分子膜を開発し、今までにない高機能性(抽出剤の漏洩がなく、高選択的能動輸送)を発現することを実証した。包接膜については豪州のメルボルン大学との国際共同研究を展開している。
4. 抽出剤を疎水性相互作用により疎水性シリカ表面に固定化した吸着剤を創製し、本吸着材が抽出剤の機能(高い選択性・速い吸着速度・高吸着容量)をそのまま反映した吸着材として挙動することを見出し、パーフュージョンクロマト(空間速度 $>100 \text{ h}^{-1}$)への応用が期待される。

環境政策への貢献

- 廃棄物の低減化・有害元素除去
- 電子機器廃棄物の適正処理技術の確立
- 地域資源の利活用(太陽光発電廃パネル)
(不良品・端材)



- 廃棄物処理場の残余年数の延命
- 資源の安定供給・産業基盤の充実
- 機能性素材の開発・環境産業創出
- 中学・高校の環境教育への貢献



本研究で得られた主な成果(H25-H27)

① In, Gaの高選択的抽出剤のワンステップ合成法の確立 ⇒ 工業用抽出剤の開発

- 特許登録番号 第5317273号 金属イオンの抽出剤、及び抽出方法
 - 特許登録番号 第5429522号 アルキルピラゾールによる金属イオンの選択的回収
 - 特許登録番号 第5504575号 ホスフィン酸を配位子とするキレート抽出剤
 - 特許登録番号 第5761663号 アルキルアミノリン化合物及び金属抽出剤
 - 特許登録番号 第5818315号 金属の選択的抽出剤
 - 特許登録番号 第5854460号 ピペラジンアルキル誘導体を含有する金属の選択的抽出剤
 - 特許出願番号 2015-107846 アンチモンイオンの抽出剤及びアンチモンイオンの回収方法
- (株)ケミクレア (特許使用許可) ⇒ 和光純薬工業から数種類の抽出剤を販売

② CIGS系廃パネルからのIn, Ga, Zn, Cuを含む浸出液からpHを制御するだけで硝酸浸出液から選択的に相互分離できる連続分離プロセスを開発した (大谷化学工業(株)にて試験運転 ⇒ ワンステップでInの選択的分離・回収に成功)

③有機溶媒を殆ど使用しない高分子包接膜への応用を行い、In/Gaの混合溶液からInの選択的能動輸送を発現した ⇒ 膜による選択的分離・濃縮

④ シリカの表面に疎水性相互作用を利用して抽出剤の固定化に成功し、速い吸着速度を実現した ⇒ パーフュージョンクロマトへの実用化応用