

臭化銅溶媒系を用いた 使用済み電子機器からの貴金属・ レアメタル回収システムの開発

課題番号： 3K133006

研究代表者： 東京大学工学系研究科 松野泰也

研究実施期間： 平成25－27年度

累積予算額： 10,769千円

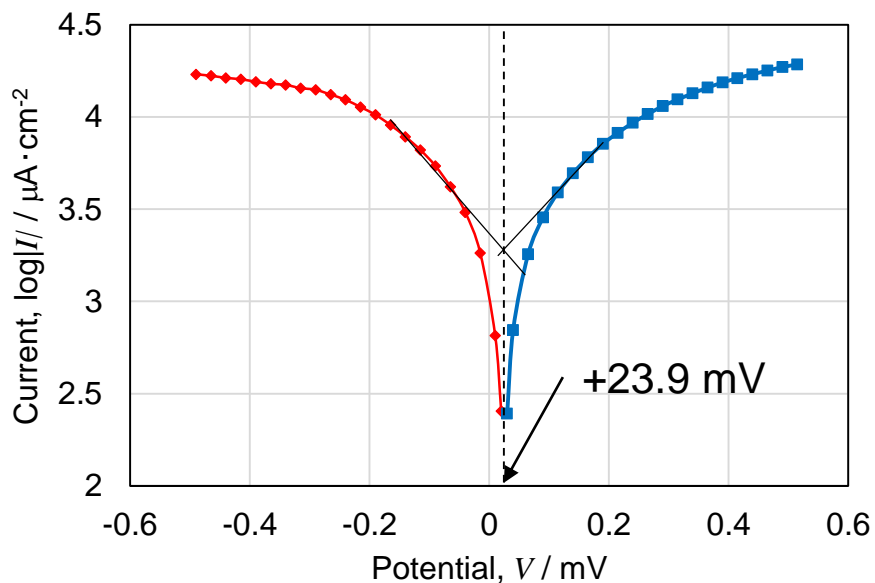
研究開発目的

1. 臭化銅含溶媒を用いた使用済み電子機器等から貴金属およびレアメタルの回収システムの構築する。
 - 操作条件が容易、経済的、環境負荷が小さいシステム
 1. 70℃前後の温度で操作可能、取扱が困難なガス状の劇物を使用しない
 2. 溶媒の繰り返し使用を可能とする(廃水を極力生じない)
 - 溶解/析出速度と量を最大化させる溶媒と溶質、最適な操作条件の探求。
2. 溶解と析出のメカニズムの解明
3. 使用済み電子機器等から貴金属およびレアメタルの回収を実施

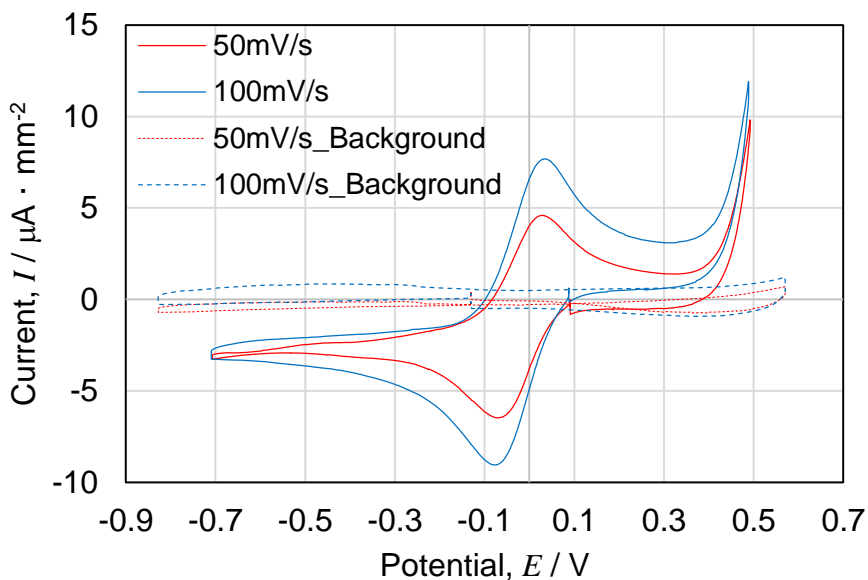
研究体制

- 研究代表 東京大学 松野泰也
 - 臭化銅溶媒系を用いた使用済み電子機器からの貴金属・レアメタル回収システムの構築
- 研究分担者： 東京大学 高井まどか
 - 貴金属・レアメタルの溶解および析出のメカニズムの解析

電気化学測定によるメカニズムの解明



定常分極曲線測定によるAuの腐食電位

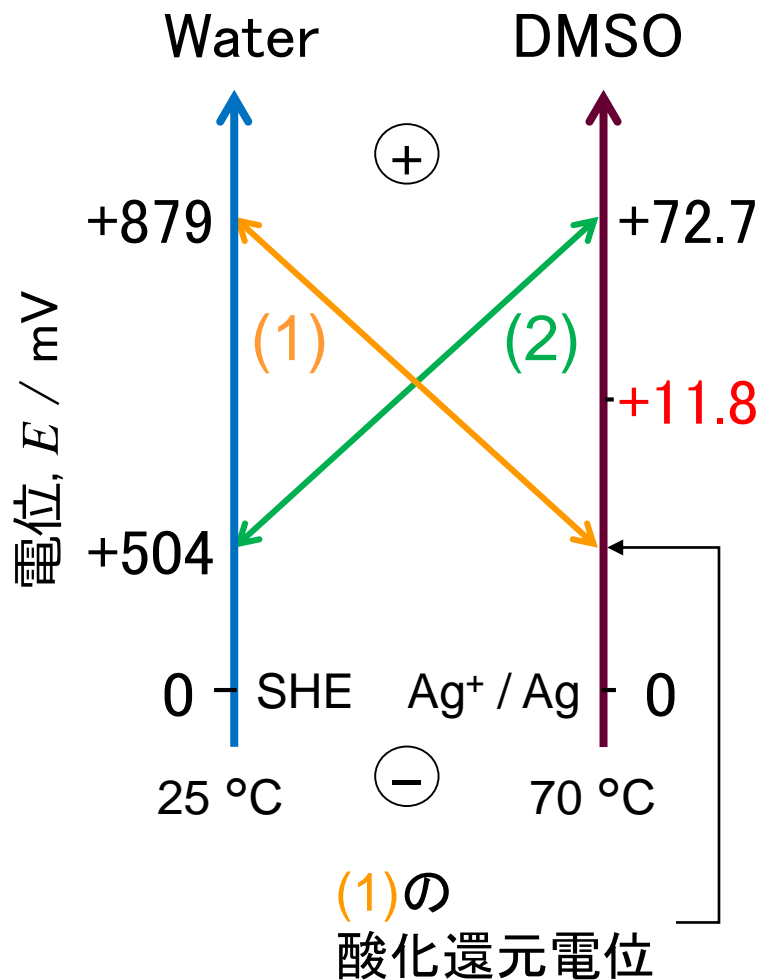


サイクリックボルタンメトリー(CV)による
平衡電位測定



本システムのメカニズム

水溶液中とDMSO中における二つの反応の酸化還元平衡電位の逆転を利用し、Auの溶解と析出の繰り返しが可能。

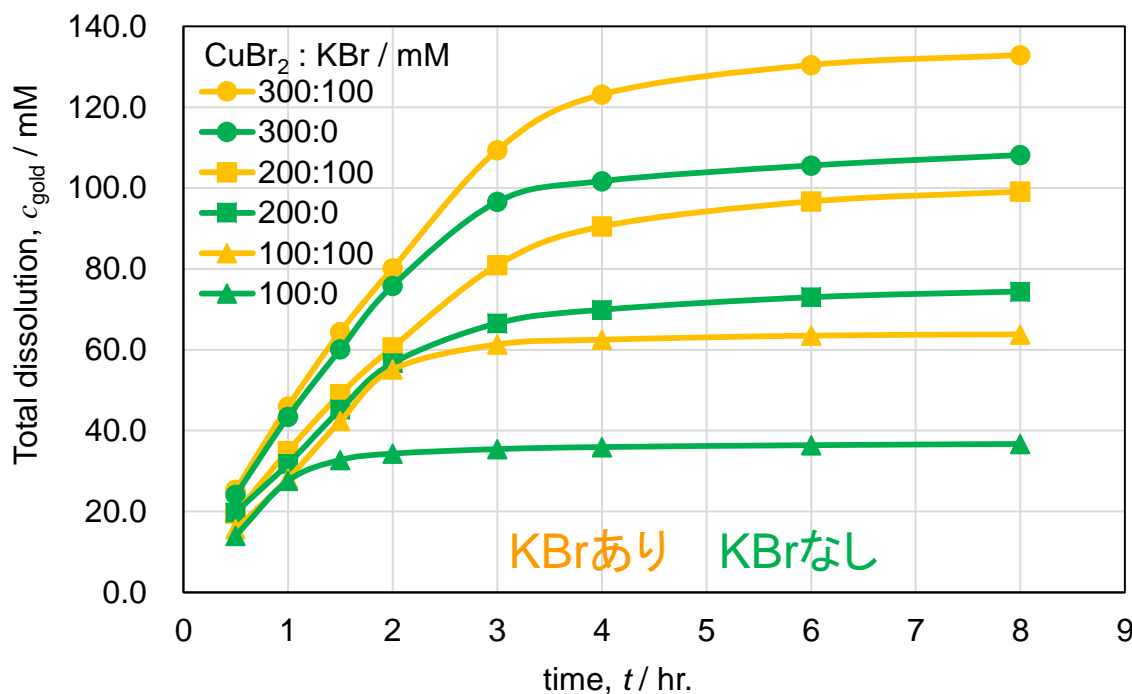


下記の反応が右に進行すれば
貴金属(金)が溶解



下記の反応が左に進行すれば
貴金属(金)が析出

金の溶解速度は有機溶媒系では世界最速を実現

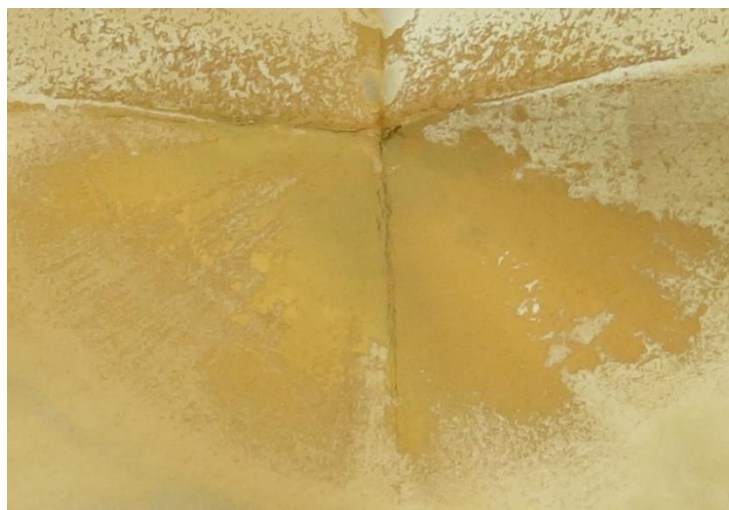


	金溶解速度, $w_{\text{gold}} / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$w_{\text{gold}} /$	備考
シアン化物	< 0.004		1)
ヨウ化物	< 0.16		1)
SOCl ₂ + Pyridine (3 : 1)	0.3		1)
CuBr ₂ (0.1 M) in DMSO	0.81		本実験
CuBr ₂ (0.3 M), KBr (0.1 M) in DMSO	1.47		本実験

1) Lin, et al., Angewandte Chemie International Edition, **49**, 2010, 7929–7932

pHを調整し析出させることで高純度の金を得られる

硫酸添加量, $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ / ml	金溶解量, w_{gold} / mg	金析出量, w_{gold} / mg	析出率 (%)
2.0	194.4	92.6	47.6
5.0	194.4	174.8	89.9
10	194.4	168.2	86.5
20	194.4	181.9	93.6
40	194.4	180.2	92.7

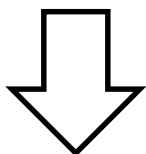


- ✓ 上表の最左欄は、DMSO溶媒10 mlに対する硫酸水溶液添加量を示す。
- ✓ pH調整によりCuの析出が抑制され、高純度のAuが析出。
- ✓ 回収率は1回の析出プロセスでの値。DMSOに残留した金は、溶媒の繰返し使用により回収可能。

その他の金属に関して(DMSO系)

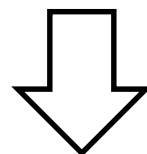
Au, Ag, Pd, Cu, Ni, Ti, W, Co, Ta, Zn, Sn, Cr

溶解しない

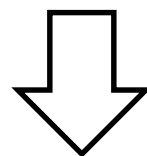


Cr, Ta, Ti, W

溶解する



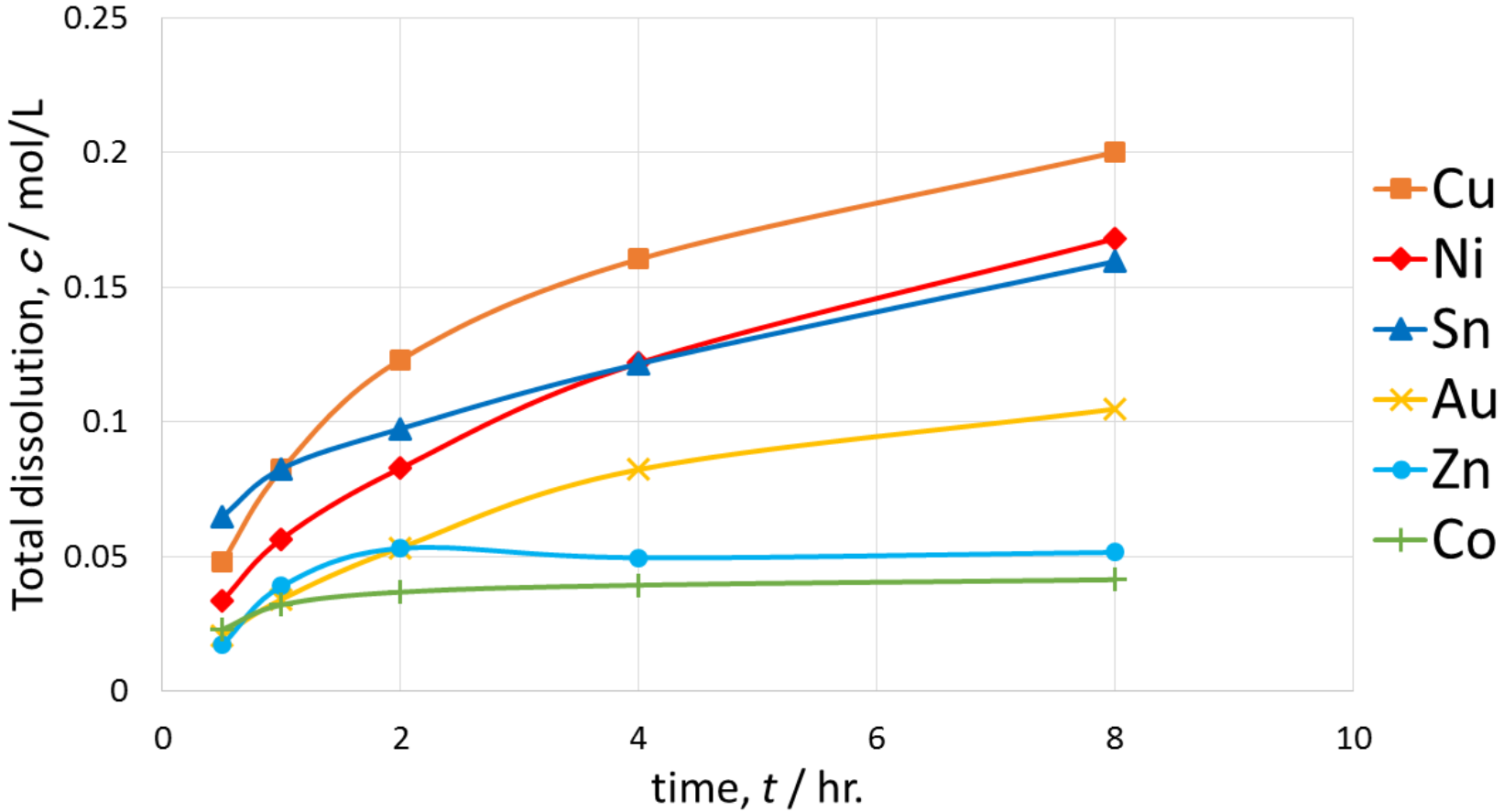
Au, Ag, Pd, Cu, Ni, Co, Zn, Sn



pH調整にて分離

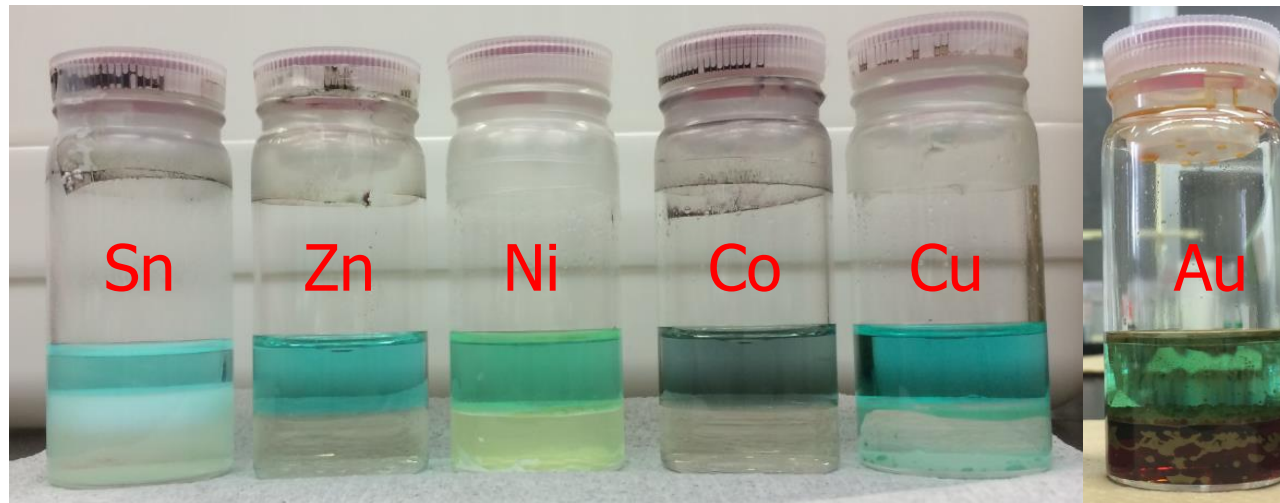
溶媒による金属の可溶性が異なり、
対象とする金属毎に最適溶媒がある。

より環境適合性の高い炭酸プロピレン(PC)を 溶媒に用いた場合 — 溶解実験結果



Agは溶解せず。

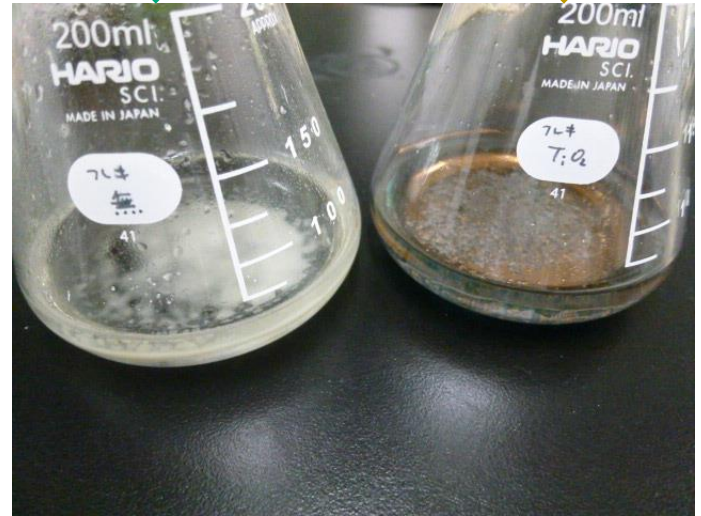
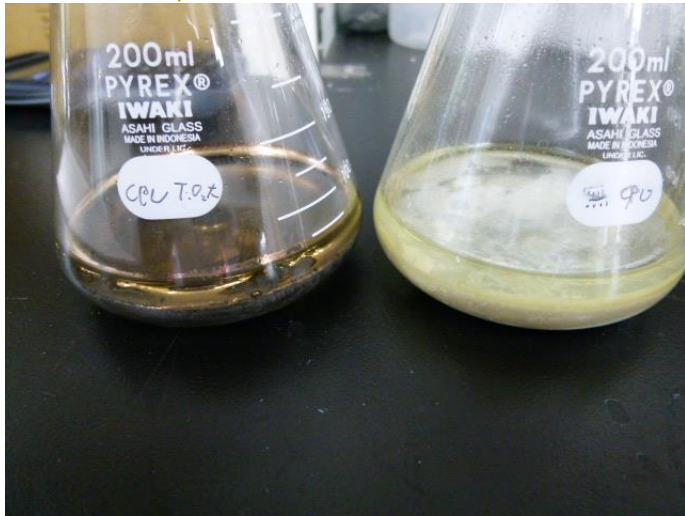
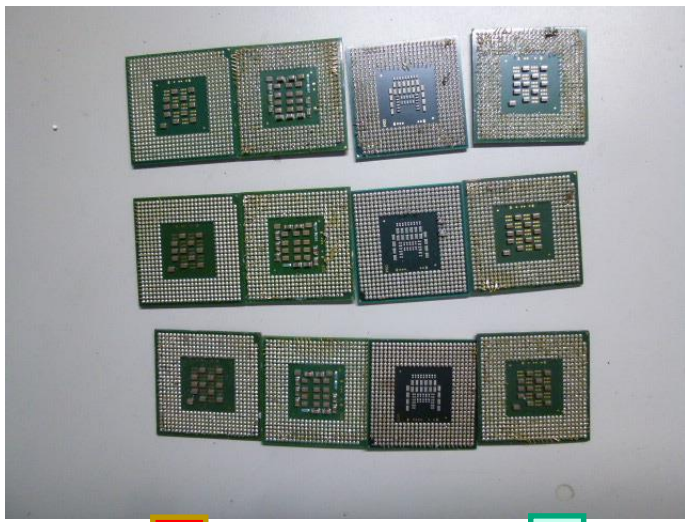
炭酸プロピレン(PC)を溶媒に用いた場合 溶解した金属の二層分離



貴金属のみ
を、他の金属
から効率的に
分離可能！

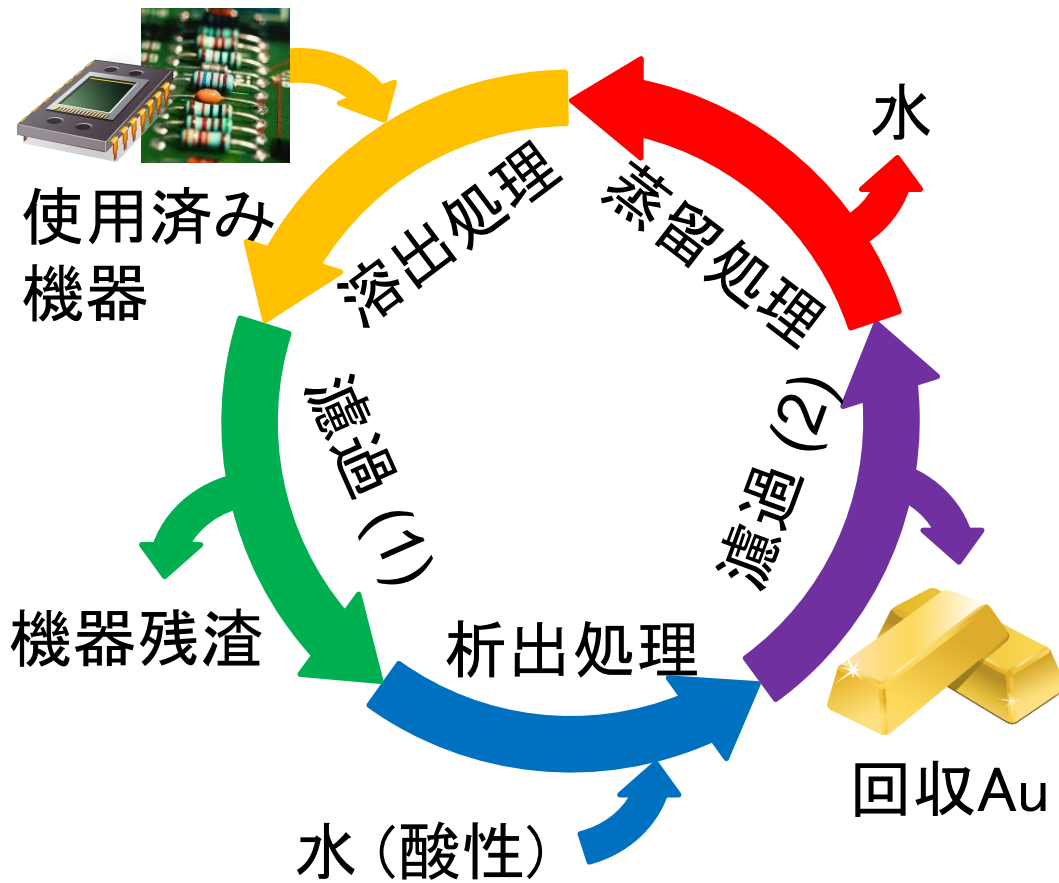
表 金属の各層への分配率(%)

金属	PC層(下層)	硫酸層(上層)	中間層(Snのみ)
Zn	9.39	90.6	—
Co	0.10	99.9	—
Ni	0.89	99.1	—
Sn	0.01	0.10	99.9
Pd	94.3	5.70	—
Au	97.9	2.08	—



赤矢印は触媒分解処理をした後、臭化銅含有炭酸プロピレンにて抽出。青矢印は前処理無し。

本研究により得られた主な成果



臭化銅有機溶媒系を用いる精錬システムは、

- 従来の手法に比べ、操作性に優れる。
- 環境負荷、コスト面で有利であり、効率的な回収が可能となる。回収強化につながる。
- 独創的な研究であり国際特許も出願
- さらなる発展性にも期待できる。

研究成果

- 特願2013-066833、特願2013-127085、松野泰也、高井まどか、ハロゲン化銅含有有機溶媒を用いた貴金属の回収方法
- PCT/JP2014/052415、松野泰也、高井まどか、ハロゲン化銅含有有機溶媒を用いた貴金属の回収方法(その後、韓国、中国に出願)
- A. Yoshimura et al., Novel recycling process of gold: Leaching of gold by DMSO solutions containing copper bromide and precipitation by water, *Hydrometallurgy*, 149 (2014) 177-182
- 吉村ら、臭化銅含有DMSO溶媒を用いた貴金属・レアメタル回収手法の開発、日本金属学会誌、79(2), (2015) 41-48
- K. Umehara and Y. Matsuno, Fundamental Studies on a Recycling System for Precious and Rare Metals Using a Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr_2 and KBr , *Materials Transactions*, 56(9), (2015), 1579-1584
- A. Yoshimura and Y. Matsuno, A novel process for the production of gold micrometer-sized particles from secondary sources, *Materials Transactions*, 57, (2016) in press
- 梅原 佳那、松野 泰也、臭化銅および臭化カリウム含有炭酸プロピレン溶媒を用いた貴金属およびレアメタルの回収システムに関する基礎研究、日本金属学会誌、80, (2016) in press

ご清聴ありがとうございました。

なお、本研究は、H28年度から「有機王水を用いた革新的貴金属・レアメタル回収システムの開発(3K162008)」として、実証化に向けて研究開発を進めさせていただくことが決まりました。

御礼申し上げます。

補遺1 既存の貴金属リサイクルシステム

乾式法

使用済み機器を銅(Cu)等の製錬過程に投入し、含有される貴金属を回収する。



大規模な設備が必要となり、立地等に制約がある。

湿式法

王水やシアン等で、使用済み機器から貴金属を溶出させ回収する。



小規模設備で操業が可能であるが、物質の取り扱いが難しく、廃液処理に伴う環境負荷が大きい。



使用済み機器発生源

使用済み機器は、主に人口密集地帯で発生すると考えられる。



オンサイトによるリサイクルの操業が望ましい。



湿式法で容易な操業が可能
かつ**環境負荷の小さい**
プロセスが望ましい

臭化銅含有有機溶媒を用いた貴金属・レアメタル回収プロセス

補遺2 湿式法に用いられる貴金属溶解剤

水溶液系

- ✓ 王水
- ✓ シアン化物

有機溶媒系 (Organic Aqua Regia)

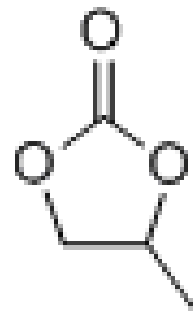
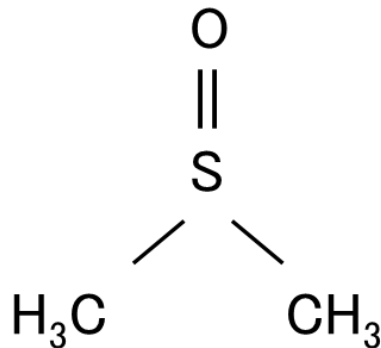
- ✓ ヨウ素、ヨウ化物、アセトニトリル(Nakao and Sone, 1996)
- ✓ SOCl_2 、ピリジン (Lin et al., 2010)

有機溶媒系の問題点

- ✓ 研究事例が少ない。
- ✓ 溶媒の沸点が低く、**毒性が大**。
- ✓ 貴金属の溶解速度が遅い。
- ✓ 廃液の発生により環境負荷大。

ジメチルスルフォキシド (DMSO)、炭酸プロピレン (PC)の特長

- ✓ 低毒性の非プロトン性極性溶媒。多くの無機物質を溶解する。
- ✓ 沸点は 189°C 、 242°C 。水と共沸せず、蒸留で分離可能



本研究では、溶媒にDMSOおよびPCを、酸化剤として CuBr_2 を用いる。