

【3K143003】電子機器廃棄物および処理残渣中のガリウムとインジウムの分離回収システムの構築（H26～H28）

國仙 久雄（東京学芸大学）

1. 研究計画

本申請の最終目標は、ソーラーパネルやLEDのような電子機器廃棄物中や低品位の残渣の酸浸出液から新規分離材により Ga と In の分離を行い、その後、電解法を用いたガリウムとインジウム金属の回収である。そのために湿式法を採用し、廃棄物の酸浸出液から Ga と In の相互分離を行う。また、分離の際に用いた酸溶液の再利用プロセスも併せて検討する。

I. モデル廃液中の妨害金属イオンの除去に関する検討

新規分離材の妨害金属イオンと考えられる 2 価遷移金属イオンの捕集挙動を明らかにすることが目標となる。使用済電子機器廃棄物から酸によって溶出する Ga と In 以外の妨害金属イオンと分離材の捕集挙動をバッチ法を用いて検討を行う。低品位廃液中からの選択的分離回収を視野に入れた実験を行う。

II. 新規分離材の設計と分離効率の向上に関する検討

シリカゲル上に化学結合させる溶媒抽出用の分離剤の合成を目標とする。現在用いている抽出用試薬との相違点はフェニル基の 5 位の置換基が塩素からアミノ基にかわりこの部位で、エポキシ基との化学結合を行う予定である。

III. 電解析出による金属の回収に関する検討

カラム法によって分離された In³⁺と Ga³⁺の個別電解析出の電解条件を明らかにする。具体的には、カラムから溶離した酸性溶液中の Ga³⁺または In³⁺のモデル廃液を作成して、それぞれの金属イオンを電解する最適条件を探索する。ここでは電流、電圧、電極、温度などの条件の詳細な検討を行う。

IV. 塩酸溶液の回収と再利用に関する検討

電解処理済みの溶離液である塩酸溶液中から不純物があれば、この除去法の検討を行う。具体的には課題Ⅲで達成される不純物が含有したと想定する溶離液から再利用可能な溶液を得る必要がある。この方策としてイオン交換法と電解法を選択し、金属イオンの除去を試みる。その後の溶離液の再利用に関する検討も併せて行う。

V. 回収塩酸を用いた金属イオンの溶離に関する検討

課題Ⅳで検討を行った、塩酸溶液の回収法で得られた塩酸を Ga³⁺と In³⁺のカラムからの溶離液として用いる。具体的には課題Ⅳで得られた塩酸を課題Ⅱで構築した分離系に導入することで、目的の達成を図る。

2. 研究の進捗状況

①分離材の合成と評価に関する検討事項

本研究で用いた新規分離材の一つは、吸着担時型分離材である。これはシリカゲル表面にアルキル鎖を表面修飾し、これに溶媒抽出で用いられる金属イオンへの選択性が高い抽出試薬を吸着担持させたものである。アルキル鎖は疑似有機溶媒相として働き、溶媒抽出と同様の捕集機構で金属イオンを捕集する。

本申請で用いた吸着担時型分離材に吸着させた抽出試薬は H2bbpen と呼ばれ、負二価 6 座配位子で、溶媒抽出実験の結果から Ga³⁺と In³⁺を酸性溶液から抽出することが可能である。これを、トルエン溶液に溶かし飽和溶液とし、ここにシリカゲル表面にオクタデシル基を化学結合させた疎水性シリカゲルを接触させることで H2bbpen を吸着担持させ、分離材を合成した。吸着担時型の分離材を合成する際に、再現性良く合成を行うことができるかどうか非常に重要である。この分離材を用いて、Ga³⁺、In³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Co²⁺および Ni²⁺の捕集能と溶液の pH の関係を検討した。

この捕集材を用いると Ga³⁺と In³⁺は酸性領域から 95%以上捕集されることがわかる。特に In³⁺は、

ほぼ定量的に捕集される。一方、想定される不純物は弱酸性から中性付近の pH で捕集される。この結果から、同程度の濃度の不純物が存在していても、この捕集材は想定した不純物を含む酸性溶液から Ga³⁺と In³⁺だけを捕集することができることがわかる。

化学結合型分離材の合成については、現在までに、H2bbpen にニトロ基を導入した化合物を合成した。化学結合させる場合の常法では、シリカゲルなどの担体に、末端にエポキシ基をもつアルキル鎖を表面修飾し、これと速やかに反応するアミノ基を導入した抽出試薬と反応させる。ここでは導入したニトロ基の還元を常法により、スズと塩酸を用いてアミノ基とし、これを有する抽出剤の合成を行う予定である。

②溶離液からの電解析出と溶離液の再利用に関する検討事項

本年度には Ga³⁺と In³⁺の電解電位の概要を把握することを目的として検討した。サイクリックボルタンメトリーによる解析の結果、詳細は明らかにできないが、In³⁺の電解析出は酸性側で行うことが良いことがわかった。また、Ga³⁺の電解析出は、酸性側では難しいことがわかった。このため、アルカリ側で電解電位を検討したところ、電解析出の可能性があることがわかった。同程度の濃度の Ga³⁺、In³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Co²⁺および Ni²⁺を含む酸性溶液中からカラムへ捕集後、カラム溶離液中に含まれると思われる不純物はほぼ無いと考えられ、そのまま再度溶離液として使用できると思われる。しかしながら、不純物濃度が高い場合の検討が必要となり、次年度に検討する。

3. 環境政策への貢献（研究代表者による記述）

本申請は使用済電気電子機器中からの有用金属である Ga と In の効果的な分離回収技術の開発である。これはレアメタルに含まれる Ga と In が含有した、使用済小型電子機器等の再資源化の促進に関する法律の施行に伴う環境管理を含めた、レアメタル回収技術の開発に貢献できる。

本申請でターゲットとする Ga と In は、持続可能な豊かで高度な社会生活を構築する上で必要不可欠な、使用済電気電子材料中に広く使われている。これらの元素は現在半導体、タッチパネル、LED およびソーラーパネルに使われており、我々の生活を豊かにしている。従って、これらの電子機器中のデバイスの需要は今後ますます伸び続けると考えられる。一方 Ga も In も限りある資源で、安定的供給への見通しは不透明のため、都市鉱山と呼ばれる国内の廃棄物中からのリサイクルが必要である。

現在も Ga と In では都市鉱山からの回収により、国内消費量の約半分を担っている。これは金属含有量の多い高品位の廃棄物からの回収によって得られた数値である。

国内に存在している都市鉱山中に低品位の Ga と In が含まれている場合、従来技術では不純物を含む廃液からの分離回収は困難である。申請者の開発した新規分離材は、使用済電気電子機器中の不純物と思われる 2 価遷移金属イオンと酸性領域では反応しないことをバッチ法で確認している。このため、本申請の手法を用いた場合、Ga³⁺や In³⁺に比べて高濃度に不純物が含有している低品位廃液中からも分離回収が可能である。このため、従来法では廃棄せざるを得なかった低品位廃液からも十分分離回収が可能で、資源の無駄を最小限に抑えることが可能となり、電子デバイス中の有用金属の再資源化が促進されると考えられる。加えて、Ga³⁺と In³⁺を相互分離する際に用いる高濃度の塩酸溶液の再利用も指向するため、酸性廃液の減量も可能となるため、環境負荷の減少も可能となる。

4. 委員の指摘及び提言概要

低品位の Ga、In の回収手法の開発を試みているが、実用性および経済的な見込があるとは思えない。分離剤の合成コストの削減および酸とアルカリの使用など実用化に際して検討すべき課題が多い。

5. 評点

総合評点： B