

氏名(本籍)	細井 明(福島県)		
専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	工博甲第205号		
学位授与の日付	平成25年9月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科・専攻	工学資源学研究科(資源学)		
学位論文題名	乾式・湿式製錬技術を利用した廃電子基板からの金属リサイクルプロセスの開発		
論文審査委員	(主査) 教授 柴山 敦		
	(副査) 教授 大友 崇穂	(副査) 教授 後藤 猛	
	(副査) 教授 菅原 勝康		

## 論文内容の要旨

鉱物資源の大半を輸入に頼っている日本にとって、金属資源の安定確保は長年の課題であるが、国内から発生する廃電子基板に含有される金属の一部は、自然界に存在する鉱石品位より数十倍以上濃縮した状態にあり、重要なリサイクル原料として評価されている。これらの原料は主に非鉄製錬プロセスで処理され、含有する各金属をリサイクルしているが、複数のレアメタルは容易に酸化されスラグに移行しやすく、十分にリサイクルされているとは言い難い。本論文は、乾式・湿式製錬技術を利用した廃電子基板からの新たな金属リサイクルプロセスの開発を試みたものであり、緒論、本論2章並びに総括より構成されている。

### 第1章 緒論

廃電子基板の発生状況に加え、国内外での動きやリサイクル処理を行っている非鉄製錬の現状と課題を概説するとともに、その解決策として新たな金属リサイクルプロセスの開発の必要性を論じた。またリサイクル技術として、乾式法は塩化揮発法、湿式法は加圧酸浸出法の技術的有意性を示し、本論文の構成と意義について論考を加えた。

### 第2章 塩化揮発法を用いた廃電子基板に含有される各種金属の揮発挙動

廃電子基板を粉砕した粉砕基板と粉砕後に焼却を経た基板焼却灰の試料を用い、基板中の各金属の塩化揮発挙動を調査した。粉砕基板中の各金属の揮発挙動として、Cl<sub>2</sub>ガス流量及び反応時間の影響は少なく、加熱温度の上昇が揮発率を増大させることを確認した。800℃以上の加熱により、Cu、Pb、ZnやNi、Sbに加えAuの揮発率が90%以上になった。基

板焼却灰中の各金属の揮発挙動もほぼ同様な傾向を示すが、同じ加熱温度で両者を比較すると、粉碎基板に含まれる各金属の揮発率は基板焼却灰よりも大きな値を示した。この要因は、粉碎基板及び基板焼却灰に含まれる各金属形態の差異、粉碎基板に存在する基板樹脂由来の炭素の存在が要因になっていると考えられた。熱力学平衡計算により、純粋な金属と  $\text{Cl}_2$  ガスの塩化揮発反応並びに金属酸化物と  $\text{Cl}_2$  ガスとの塩化揮発反応をそれぞれシミュレーションした結果、純粋な金属を原系物質とする反応平衡定数の方が大きくなり、実験結果と整合性が取れていることを確認した。さらに  $\text{Zn}$  を例外とし、金属酸化物の塩化揮発反応は、炭素を加えることで反応平衡定数が大きくなることを明らかにした。以上、本章では、廃電子基板に含まれる各金属の塩化揮発が比較的低温領域から起こることを明示し、金属ごとの揮発分離性を理論的な考察を交えて論考した。

### 第3章 加圧酸浸出を用いた粉碎基板からの金属の浸出挙動と浸出液からの金属回収

粉碎基板を所定濃度の硫酸溶液とオートクレーブに投入し、含有金属の加圧酸浸出挙動を調べた。その際、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度、浸出時間、全圧、パルプ濃度、浸出温度を変えて調査した。基板に含有される金属のうち、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$  および  $\text{Co}$  については、90%を超える浸出率が得られ、その際の主要な条件は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1.0mol/L、浸出時間 0.5 時間、全圧 2MPa、パルプ濃度 100g/L、浸出温度 120°Cであった。これらの結果から、加圧酸浸出における各金属の浸出挙動を考察すると、酸素の加圧供給によって浸出液の  $\text{Eh}$  が上昇し、 $\text{Eh-pH}$  ダイアグラムで金属イオンが安定して存在できる領域に条件を付与しなければならないことが分かった。また、浸出速度の観点では、浸出温度の制御が重要な役割を果たし、浸出を促進するための主要因子として働いていることを明らかにした。さらに、浸出した各金属の分別・回収を行うために、中和分離、硫化及び溶媒抽出を用いた湿式分離工程の調査を行った。

具体的な手順として、まず  $\text{Eh}$  の高い浸出液から 3 価の  $\text{Fe}$  を中和分離後に  $\text{Cu}$  を硫化し回収した。 $\text{Zn}$  及び  $\text{Co}$  は、抽出剤 2-エチルヘキシルホスホン酸 2-エチルヘキシル ( $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ )を用いて抽出分離した。 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$  は、中和により水酸化物として分離し、 $\text{Ni}$  はキレート抽出剤のアセトフェノンオキシム ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ )を用いて分離した。最後に残る  $\text{Mn}$  は  $\text{pH}10.3$  に調整し水酸化物として回収した。以上、浸出液から分離した各金属の回収率は、 $\text{Fe}$  が 90~92%、 $\text{Cu}$  99.8%、 $\text{Zn}$  98%、 $\text{Co}$  88% (有機相への分配)、 $\text{Al}$  が 98%、 $\text{Cr}$  92%、 $\text{Ni}$  95% (有機相への分配)、 $\text{Mn}$  が 98%であった。また、浸出残渣には溶け残った貴金属のほか、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{SiO}_2$  等の硫酸塩や酸化物が含まれる。この種の残渣処理が既存の鉛製錬設備によって行われていることから、本研究で明らかにした湿式処理技術と既存製錬プロセスとの関連性について論述を加えた。さらに加圧酸浸出した溶液からの各金属の分別回収法は、第2章で得られた塩化揮発物の湿式回収工程にも、適用できることを概説した。以上、本章では、廃電子基板に含有される各種金属の高浸出率を示す加圧酸浸出条件の詳細を明らかにし、浸出された各金属を分別・回収する湿式分離プロセスの特徴とメカニズムを究明した。

## 第4章 総括

乾式・湿式製錬技術を利用した廃電子基板からの金属リサイクルの技術的可能性として、塩化揮発法の有意性と技術的な特徴を論じ、加圧酸浸出では金属浸出の理論的考察と浸出メカニズムを明らかにするとともに、多段回収法の提案を行った。さらに、本章では、乾式・湿式プロセスの比較に加え、多段回収法の特長を論考することにより、既存の非鉄製錬技術と組み合わせた、金属リサイクルプロセスの開発に資する新たな知見と技術的展望について総括を行った。

## 論文審査結果の要旨

鉱物資源の大半を輸入に頼っている我が国にとって、金属資源の安定確保は長年の課題である。その重要な対策としてリサイクルの推進が期待されているが、廃電子基板をはじめ主なリサイクル原料の多くが非鉄製錬プロセスで処理され、製錬工程内で金属別に回収されている。ところが複数のレアメタルは極めて酸化されやすく、廃棄物となるスラグに容易に分配されるため十分にリサイクルされているとは言い難い。そこで本論文では、乾式・湿式製錬技術を利用した廃電子基板からの金属リサイクルプロセスの開発を目的に、塩化揮発法と加圧酸浸出法を利用した新たなリサイクル技術の可能性を検討した。本論文は緒論、本論2章並びに総括によって構成されている。

第1章は緒論であり、廃電子基板の発生状況に加え、金属リサイクルを担う非鉄製錬技術の現状と課題を概説し、レアメタルを中心に新たなリサイクルプロセスの必要性を論じた。また本研究で注目した乾式プロセスの塩化揮発法と湿式処理の加圧酸浸出法について技術的有意性を示し、本論文の構成と意義を論じた。

第2章では、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条件を調査した。塩素ガスを用いた塩化揮発では、加熱温度に伴って揮発率が上昇し、800℃以上になるとCu, Pb, Zn, Ni, Sb および Au の揮発率が90%以上に達した。また、揮発物や揮発残留物の形態分析から揮発挙動を推察したほか、主な金属の濃縮比など揮発反応に伴う物質収支を明らかにした。一方、基板を粉砕した試料と焼却した試料では、粉砕基板の方が揮発率は総じて大きくなった。この理由を考察すると、粉砕基板及び基板焼却灰に含まれる金属形態と樹脂成分由来の炭素の影響が考えられた。そこで金属単体と金属酸化物が塩素ガスあるいは炭素共存下でどのような揮発反応を起こすのか、平衡状態や塩素-酸素分圧をもとに熱力学的手法を用いて考察を行った。その結果、炭素が共存した方が塩化揮発反応が起きやすく、塩素化反応の平衡定数が大きくなると塩化物生成と揮発反応が促進することを明らかにし、実験結果との整合性を確認した。

第3章では、粉砕基板をオートクレーブに投入し、各種金属の加圧酸浸出挙動を調べた。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度、浸出時間などの条件を調査した結果、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度 1.0mol/L、浸出時間 0.5

時間、全圧 2MPa、パルプ濃度 100g/L、浸出温度 120°Cの条件下で Cu, Al, Fe, Zn, Ni, Mn および Co については 90%を超える浸出率が得られた。また加圧酸浸出を行う場合には、浸出液の電位を上昇させ、Eh-pH 状態図で金属イオンが安定に存在する領域に条件を制御することが重要であった。また浸出速度の観点では、浸出温度が浸出を促進する際の主要因子として働いていることを明らかにした。

次いで浸出液中の各金属の回収を行うために、中和および硫化処理、溶媒抽出を用いた湿式分離法を調査した。具体的な手段として、まず 3 価の Fe を中和分離し Cu を硫化物として回収した。Zn 及び Co は、抽出剤(C16H35O4P)を用いた溶媒抽出により両者を分離抽出した。Al, Cr は水酸化物として回収し、Ni はキレート抽出剤(C8H9NO)を用いて分離した。最後に Mn は溶液をアルカリ側に調整し水酸化物として回収した。浸出液からの金属回収率は、Fe が 90~92%、Cu 99.8%、Zn 98%、Co 88% (有機相への分配)、Al 98%、Cr 92%、Ni 95% (有機相への分配)、Mn は 98%であった。本章では廃電子基板に含まれる各種金属の加圧酸浸出条件を明らかにし、浸出液から分別・回収する湿式分離プロセスの特徴とメカニズムを究明した。

第 4 章は総括であり、本研究で得られた内容を総括するとともに、乾式・湿式製錬技術を利用した金属リサイクルの可能性を論じ、新しいリサイクルプロセスの提案を行った。

以上、本研究では、廃電子基板を対象とするリサイクルプロセスについて、塩化揮発法と加圧酸浸出法を利用した金属回収方法を究明し、熱力学を基礎とする平衡計算と溶液化学の観点から各種条件の影響や分離機構について論考を重ねた。これら研究成果は金属製錬、資源リサイクルの実用技術として重要な知見であり、工学的意義と役割は極めて大きい。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。