

平成25年度  
博士論文

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

秋田大学大学院工学資源学研究科  
資源学専攻

細井 明

## 目次

	頁
第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 廃電子基板等のリサイクル原料と集荷を含む関連法規等の動向	2
1.3 廃電子基板等の処理に関する乾式・湿式処理のプロセス	6
1.4 リサイクル原料の処理と回収の現状及び課題	9
1.4.1 乾式銅製錬の自溶炉-転炉方式によるリサイクル	9
1.4.2 乾式鉛製錬の電気炉方式によるリサイクル	11
1.4.3 湿式貴金属リサイクルの概要	13
1.4.4 湿式法及び乾式法によるZnのリサイクル	14
1.4.5 湿式法によるWのリサイクル	15
1.4.6 その他の乾式法による貴金属のリサイクル	15
1.5 塩化揮発法の特徴と課題	16
1.5.1 最近までの塩化揮発法に関する研究	16
1.5.2 塩化揮発法の現状操業と課題	18
1.6 廃電子基板の金属リサイクルへの塩化揮発法の適用	19
1.7 廃電子基板の金属リサイクルへの加圧酸浸出法の適用	20
1.8 本研究の目的	20
1.9 本論文の構成	21
参考文献	22
第2章 塩化揮発法による廃電子基板に含有される各金属の揮発挙動	25
2.1 緒言	25
2.2 実験方法	26
2.2.1 実験試料	26
2.2.2 実験手順	28
2.3 実験結果及び考察	30
2.3.1 主要金属の塩化揮発挙動に対する反応時間の影響	30
2.3.2 主要金属の塩化揮発挙動に対するCl <sub>2</sub> ガス流量の影響	32
2.3.3 粉碎基板を用いた塩化揮発実験	33
2.3.3.1 塩化揮発挙動に対する加熱温度の影響	33
2.3.3.2 粉碎基板を用いた塩化揮発後の残渣について	35
2.3.4 基板焼却灰を用いた塩化揮発実験	36
2.3.4.1 塩化揮発挙動に対する加熱温度の影響	36
2.3.4.2 基板焼却灰の塩化揮発後の残渣について	39
2.3.5 高温領域における昇華回収物の金属分布	40
2.3.6 塩化揮発後の反応管出口部の生成物	41
2.3.7 塩化揮発挙動結果の熱力学的平衡計算による考察	42
2.4 結言	54
参考文献	55

第3章 加圧酸浸出法による粉碎基板からの各金属の浸出挙動と浸出液からの金属回収	56
3.1 緒言	56
3.2 実験	57
3.2.1 実験試料	57
3.2.2 浸出の実験方法	59
3.2.2.1 浸出率に対する浸出液種の影響	59
3.2.2.2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液を用いた加圧酸浸出実験	60
3.2.3 浸出液からの各金属の分離・回収実験	63
3.3 浸出実験結果及び考察	64
3.3.1 浸出率に対する浸出液種の影響	64
3.3.2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液を用いた加圧酸浸出実験の結果	65
3.3.2.1 各金属の浸出率に対するH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度の影響	65
3.3.2.2 各金属の浸出率に対するH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度の影響に関する考察	67
3.3.3 各金属の浸出率に対する浸出温度の影響	68
3.3.4 各金属の浸出率に対する浸出時間の影響	70
3.3.5 各金属の浸出濃度及び浸出率に対する加圧条件の影響	72
3.3.6 各金属の浸出率に対するパルプ濃度の影響とその考察	76
3.3.7 最適条件での加圧酸浸出結果	79
3.3.8 浸出残渣の組成及び残渣処理について	81
3.4 各金属の分離・回収実験結果及び考察	83
3.4.1 加圧酸浸出した金属の回収	83
3.4.1.1 Fe の分離・回収	83
3.4.1.2 Cu の分離・回収	85
3.4.1.3 Zn の溶媒抽出	86
3.4.1.4 Co の溶媒抽出	86
3.4.1.5 Al 及びCr の分離・回収	87
3.4.1.6 Ni の溶媒抽出	87
3.4.1.7 Mn の分離・回収	88
3.4.2 粉碎基板に含有される各金属の総合回収率	89
3.4.3 浸出液からの金属回収と中和分別法の応用	89
3.5 結言	92
参考文献	94
第4章 総括	96
参考文献	101
謝辞	102

## 第1章 緒 論

### 1.1 本研究の背景

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り、特にレアメタルやレアアースに関しては、産出地域が偏在するなどの理由から様々な対策が検討され、実施されている。例えば、パソコン、携帯電話やデジタルカメラ等は、電子機器の小型化および高性能化に伴い都市鉱山<sup>1)</sup>の代表的な資源となっており、それらに内蔵されている廃電子基板には貴金属に加え、Cuをはじめとするベースメタル、多くのレアメタルも含有されている。これらの廃電子基板に含有されている金属の一部は、自然界に存在する鉱石や浮選によって濃縮した精鉱原料の品位よりも数十倍以上に濃縮した状態にあり、リサイクル原料として評価されている。一般的な電子機器の廃電子基板に含まれる Au と Ag の含有量を両軸として、それらの含有量の評価例を Fig. 1.1 に示す。

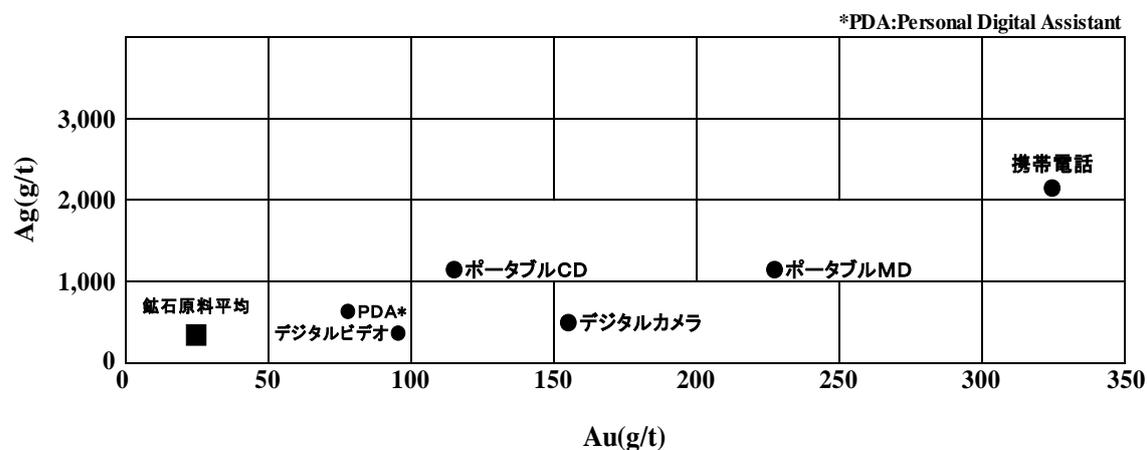


Fig. 1.1 都市鉱山 (Urban Mine) の評価例 (諸データは Dowa エコシステムからの提供)

Fig. 1.1 に示したように、鉱石原料の Au と Ag 含有量と比較して、一般的な電子機器の廃電子基板に含まれる Au と Ag の品位は、鉱石や精鉱の非鉄金属原料に比べて高いため、重要なリサイクル原料として期待が寄せられている。リサイクル原料の多くは銅製錬施設等で精鉱類と共に処理され、銅や貴金属等が回収されている反面、酸化されやすいレアメタルなど、原理的に回収が困難な金属は再生されることなく廃棄されている。

これらのリサイクル原料から、多くの含有金属が回収されることが可能となるリサイクルプロセスの最適化は、資源の少ない我が国だけでなく、世界的あるいは経済的な側面から見ても重要な課題<sup>2,3)</sup>である。

## 1.2 廃電子基板等のリサイクル原料と集荷を含む関連法規等の動向

世界各国で発生する廃電子基板やそれ以外のリサイクル原料<sup>4)</sup>などは、中国へと国境を越えて輸出されており、含有されている資源を十分に回収するために、人手による分別も行ないリサイクルされているとの調査報告<sup>5)</sup>がある。このようにリサイクル原料は資源需要が高く、人件費の安い国へと流れる傾向がみられる。近年、中国の沿岸地区等に存在する再資源加工区のリサイクル市場は、リサイクル原料の大幅な輸入量の増加によって急速な拡大を示している。

我が国では家電リサイクル法が1998年6月制定、2001年4月完全施行されて、有用資源のリサイクルが開始された。リサイクルの対象は冷蔵庫、エアコン、テレビ、洗濯機の4品目であり、ほぼ順調な集荷と分別によってリサイクルがなされており、2004年度から国内で集荷された4品目の実績台数についての統計報告<sup>6)</sup>がある。さらに日本の官民学の間では、世界的な資源循環型社会を目指すリサイクルの流れから、有用資源であるリサイクル対象を使用済小型家電機器(SDA:Small Domestic Appliance)にまで広げざるを得ないことなど、新たなリサイクルと適正処理の枠組み作りが望まれていた。

つまり、日本国内のリサイクルを推進するために、処理費を伴う有害廃棄物の集荷と処理、及び処理費を必要としない有価物を含有しているリサイクル原料の集荷と処理における定義や規定等に関する線引きが必要となっていた。使用済小型家電機器のリサイクルは、廃棄物かリサイクル原料かにより、国内における集荷・収集と処理の法的規制が大きく分かれることから、一歩踏み込んだ基準作りが必要であった。さらに、集荷対象物を全国から効率よく集荷する手法等にも解決すべき課題や問題があった中で、経済産業省、環境省及び大学と民間による多くの社会実験等も経て、ようやく2011年の半ばから、その基準作りが実現に向けて動きだした。最終的に、環境省は世界的な流れを考慮し、リサイクル対象品を使用済小型家電機器まで広げるとの決断を行い、45種類の品目をリサイクル対象に加える方針を示した。具体的には環境省等が主体となった委員会が、貴金属やベースメタル及びレアメタルなどの金属含有量の評価額として、70円/kg

以上になる使用済小型電子機器を新しくリサイクル対象品と決めて、2013年4月からリサイクルを開始させている。

一方、EUにおける使用済電子機器の廃棄量は、Waste Electrical and Electronic Equipment Directive (WEEE 指令；電気・電子機器の廃棄に関する欧州議会及び理事会指令)のプレス報告<sup>7)</sup>において示され、2005年において使用済電子機器類がEU全体で約600万tの排出があり、一人当たりで換算すると年間に14kgとなり、毎年3%~5%の増加が見込まれるため、2007年の年間廃棄量は一人当たり20kgに迫ると推定された。

我が国では、中村・白鳥等が廃電気・電子機器に含まれる金属量の分析や推定を行ない、未回収の金属量がどの程度なのか調査する目的で、2005年の経済産業省の統計値をベースに、かつ個別機器で発表されているデータ等も考慮して、廃棄される金属量を推定して報告<sup>8,9)</sup>している。この推計は国内に出荷された新製品の電気・電子機器が、使用を終えた旧製品と置き換えられ、旧製品が廃棄されることで廃電子機器になると仮定したものであり、機器ごとの台数に平均重量を乗じて求めた、EUでの実施カテゴリーに近い形で集計<sup>9)</sup>をしている。これによると、廃電子機器の全体量は約250万t/年で、国民一人あたりに換算した場合は、年間に19.4kgが排出されるとしている。機器群別の重量と平均含有率をもとに、これらの積算によって全体の金属含有量を算出し、現状でのリサイクル率も考慮して廃電子機器の廃棄金属量を推定すると、Cuの推計量は約110,000t/年、Pbは約10,000t/年となり、Snは約5,300t/年と報告されている。貴金属類やレアメタル類は、使用済小型家電機器においても含有量が多いため、それぞれ、数十t/年以上の廃棄量になるものと予想されている。

今までの金属リサイクルは、基本的に廃棄物の中からも有価金属を回収し、廃棄処理費用を少しでも削減するという考えで行われてきた。しかしながら、中村、白鳥、大和田及び柴田等の研究会によるRtoS (Reserve to Stock)「人工鉱床構想<sup>9)</sup>」では、循環リサイクルの全面的な見直しを行い、より多くのリサイクル原料からの金属回収を試みつつ、SDAの回収では保管 (Reserve) によって蓄積を可能とし、将来の原料 (Stock) にすることが必要と示している。今後も使用済小型家電機器を含む廃電子基板等のリサイクルを積極的に実施していく場合、これらのリサイクル原料は、既存の銅製錬所等で主体的に処理され、金属リサイクルが行われていくと考えられる。ただ、銅精鉱の酸化と溶解を連続して行う銅製錬所の処理設備に、リサイクル原料を装入、溶解して含有金属の回収を行う場合、Cuに対する親和力の高いAu、Agなどの貴金属の回収率は非常に高いが、Cuよりも酸化されやすい金属 (レアメタル等) は、酸化物としてスラグ成分と

なって廃棄されていることも事実である。従って、レアメタルなどの希少金属を回収するためには、銅製錬への投入前にレアメタル含有部分を分別しておくなどの方法が必要であり、これらの分離されたレアメタルを含む原料の工業的な処理と回収のできる技術が必要である。このように含有されているレアメタルの回収を行うためには、極めて重要な技術課題が存在していることが分かる。電気・電子機器製品中の貴金属及びレアメタルの統計値を Table 1.1 に示す。メタルを含有する電子機器の組成分析として携帯電話（化学分析 w%）及び部品の分析データを Table 1.2, Table 1.3 に示す。さらに、家電製品の電子基板 1 t に含まれる金属類の推定値<sup>9-11)</sup>を Table 1.4 に示す。Table 1.1 から廃電子機器製品中の貴金属、ガリウム及びインジウム量は、年間に数トンから数十トンであり、タンタルやビスマスは数百トン、希土類やコバルトに至っては数千トンになることが分かる。日本における使用済小型家電機器の排出量<sup>9)</sup>は、50 万トン/年を超えて、国民一人当たりでは 3.8kg になる。Table 1.2 に示したように、携帯電話に含まれる金属の主たるものは Cu であり順に、Al, Fe, Ni, Sn, Cr, Pb, Zn, Nd, Ta, W, Ag 及び Ti などが比較的多く含有されている。Table 1.3 にはタンタルコンデンサ、セラミックコンデンサ、液晶パネルの構成元素の含有量を示すが、廃電子基板全体の含有量の平均値と比較しても、レアメタルが多く含まれているデータとなっている。Table 1.2 と Table 1.4 から、携帯電話の主たる成分である Cu は 13w%~38w%であり、Al は 4w%~10w%, さらに、Sn は 1w%~4w%を占め、貴金属も数十 g/t から数千 g/t の含有量であることがわかる。

Table 1.1 廃電子機器製品中の貴金属及びレアメタル量<sup>9-11)</sup> (t/y)

金属類	廃電子機器の含有量		
	推計	国内消費	世界消費
プラチナ	1.4	43	205
パラジウム	5.3	49	205
ガリウム	39	144	175
インジウム	41	211	351
タンタル	172		1,511
コバルト	6,288	12,600	44,600
ビスマス	241	850	-
レアアース	1,930	-	84,000

Table 1.2 携帯電話に含有される貴金属，ベースメタル及びレアメタル量<sup>9-11)</sup> (w%)

携帯電話	Cu	Al	Fe	Si	Ni	Sn	Cr	Pb	Zn	Nd	Ta	W
(w%)	19	9	8	4	1	1	0.9	0.7	0.7	0.4	0.3	0.2
携帯電話	Ag	Ti	Mn	Pd	Mg	Ba	Au	Sb	Bi	Ca	Li	Co
(w%)	0.2	0.2	0.12	0.11	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01

Table 1.3 部品に含有される貴金属，ベースメタル及びレアメタル量<sup>9-11)</sup> (w%)

タンタルコンデンサ	Si	Ta	Mn	Sb	Br	Ag	Ti	Sn	Pb	
(w%)	34	33	24	2	2	2	1	1	1	
セラミックコンデンサ	Ba	Ti	Ni	Ag	Sn	Nb	Pb	Pd	Ca	Zr
(w%)	61	26	3	3	1	1	0.6	0.5	0.2	0.1
液晶パネル	Si	Sr	Ca	Ba	As	Fe	Zn	Sb	In	Ni
(w%)	46	24	11	10	2	2	2	0.5	0.1	0.1

Table 1.4 各家電製品の基板 1t に含まれる主要金属の推定含有量<sup>9-11)</sup> (g)

種類	Au	Ag	Pd	Cu	Pb	Bi	Sn	Al	Fe	Ba	Br
ゲーム機	206	1,115	37	130,000	12,000	1300	16,000	57,000	99,000	5,100	16,000
CDプレーヤー	37	387	1	130,000	17,000	110	18,000	80,000	100,000	1,400	12,000
VTR	39	795	81	150,000	22,000	10	27,000	41,000	49,000	1,600	16,000
デジタルカメラ	829	3,248	40	240,000	14,000	90	29,000	92,000	52,000	16,000	17,000
ビデオカメラ	176	2,846	758	140,000	31,000	40	40,000	74,000	45,000	6,000	21,000
携帯電話(06年製)	1338	4,207	104	380,000	860	1600	30,000	24,000	40,000	15,000	12,000
ノートパソコン	391	1,504	246	210,000	11,000	100	22,000	26,000	47,000	7,000	30,000
種類	Ni	Zn	Cr	Mn	Ga	In	Sb	Ta	W	Co	Ru
ゲーム機	9,300	16,000	540	15,000	11	8	2,600	83	110	5	1
CDプレーヤー	3,500	18,000	280	350	12	10	5,300	9	5	5	0.8
VTR	8,000	27,000	300	270	9	30	1,200	23	8	90	6
デジタルカメラ	13,000	9,100	5,400	3,500	13	8	1,400	7,000	290	130	6
ビデオカメラ	8,500	19,000	580	1,800	15	8	2,200	2,600	160	5	13
携帯電話(06年製)	23,000	13,000	7,000	1,000	140	40	400	650	4500	210	11
ノートパソコン	8,400	10,000	1,000	7,700	10	8	2,500	5,800	11	120	19

次に、各電子機器1千台中に含まれる電子基板量(kg)と主要金属の推定含有量<sup>9-11)</sup> (g)をTable 1.5に示すが、Table 1.4と同じデータからの算出値である。Table 1.4及びTable 1.5を参考にして、廃電子基板類に含有量の多い元素順列<sup>9-12)</sup>をTable 1.6に示した。Table 1.6の含有量ベースの順列は、Cu, Fe, Al, Sn, Br, Zn及びPb等になる。

これらの表は、多くのベースメタル、貴金属やレアメタルの全てを含有した廃電子基板が、有益な金属資源であることを改めて示していると思われる。

Table 1.5 各電子機器 1 千台中の電子基板量(kg)と主要金属の推定含有量<sup>9-11)</sup> (g)

種類	基板量 kg	Au	Ag	Pd	Cu	Pb	Bi	Sn	Al	Fe	Ba	Br
ゲーム機	242	50	273	9	31,900	2904	315	3,872	14,000	23,958	1,234	3,872
CDプレーヤー	220	8	86	0.2	28,800	3,740	24	3,960	17,700	22,000	308	2,640
VTR	780	31	622	63	117,400	17,160	8	21,060	32,100	38,220	1,248	12,480
デジタルカメラ	45	33	129	2	9,500	630	4	1,305	3,600	2,340	720	765
ビデオカメラ	260	46	740	197	36,400	8,060	10	10,400	19,200	11,700	1,560	5,460
携帯電話(06年製)	30	39	123	3	11,100	26	48	900	700	1,200	450	360
ノートパソコン	400	157	602	99	84,000	4,400	40	8,800	10,400	18,800	2,800	12,000

種類	基板量 kg	Ni	Zn	Cr	Mn	Ga	In	Sb	Ta	W	Co	Ru
ゲーム機	242	2,251	3,872	131	3,630	3	2	629	20	27	1	0
CDプレーヤー	220	770	3,960	62	77	3	2	1,166	2	1	1	0
VTR	780	6,240	21,060	234	211	7	23	936	18	6	70	5
デジタルカメラ	45	585	410	243	158	1	0	63	315	13	6	0
ビデオカメラ	260	2,210	4,940	151	468	4	2	572	676	42	1	3
携帯電話(06年製)	30	690	390	210	30	4	1	12	20	135	6	0
ノートパソコン	400	3,360	4,000	400	3,080	4	3	1,000	2,320	4	48	8

以上、経済産業省と大学及び民間を中心とした、使用済小型家電機器や廃電子基板の集荷に関する多くの試み<sup>13-15)</sup>や諸施策が実施された中、専門家である大学の諸先生方の冷静かつ強力な指導があつて、前述の環境省によるリサイクル原料基準等の見直しがなされたものと思われる。

Table 1.6 廃電子基板類に含有量の多い元素順列<sup>9-12)</sup> (w%)

金属	Cu	Fe	Al	Sn	Br	Zn	Pb
含有量(w%)	20.12	7.19	3.59	3.27	-	2.78	2.09
金属	Ba	Mn	Sb	Ag	Cr	Ta	Au
含有量(w%)	-	-	-	-	-	-	-
金属	Bi	Pd	W	Co	In	Ga	Ru
含有量(w%)	-	-	-	-	-	-	-

### 1.3 廃電子基板等の処理に関する乾式・湿式処理のプロセス

現在の貴金属やレアメタルの回収方法について Table 1.7 に示す。廃電子基板等の処理方法とその特徴ならびにプロセス比較を記載し、現状におけるプロセスの課題や回収可能な元素と回収困難な元素についても個人的見解を含めて記載している。Table 1.7 の内容は、銅製錬工程において廃電子基板の処理が多くなされているが、銅製錬の特徴

は前述したとおりである。鉛製錬での酸素ポテンシャルは、銅製錬工程のポテンシャルよりもより低い状態で維持されて操業されており、貴金属やベースメタルに加え、一部のレアメタルも酸化されにくく、Pb と親和力のあるレアメタルは回収が可能となる。

Fe を用いた乾式法による PGM(Precious group Metals)の回収では、トランプメタル以外の貴金属類やレアメタル、レアアースなど一部の金属の回収が可能であるものの、廃電子基板の処理に使用された例はない。

塩化揮発法は、含有されている貴金属やベースメタルに加え、レアメタルの塩化揮発温度が低い等の特徴を持つが、廃電子基板等の処理に用いられた報告は見られない。湿式での剥離的な化学洗浄方式は、元来貴金属の回収を目的とした小規模の都市型のプラントであり、分別した部材からの回収に用いられているが、比較的大きな規模での混合処理やレアメタルの回収は、不向きな面も多いため利用範囲が限定されている。

高温高压を利用する加圧酸浸出法は、現状、Au などを含む鉱石や  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$  などを含む金属の精鉱を直接オートクレーブ(高温加圧容器)で、加圧酸浸出を行って、Cu, Zn, Ni を浸出して回収する方法や、Au や Pb,  $\text{SiO}_2$ などを浸出残渣に未浸出のままで残した後に、別処理を行って目的の Au 等を回収するなどの利用実績がある。

しかしながら、廃電子基板を対象とした加圧酸浸出による含有金属の浸出を試みた報告は非常に少ないのが現状である。

Table 1.7 廃電子基板等の処理に関する一般的な乾式・湿式処理の特徴，プロセスの比較と課題

廃基板等 (E-Waste) に含まれる元素	処理法 (製錬法)	主な方式	主なる処理	回収法の特徴	主な回収可能元素	一般的 回収率	金・銀回収時における相対 コスト比較 (銅製錬の回収を基準100と した試算比較)	現状と課題 & 今後のアプローチ
Na, Mg, Al, Si, S K, Ca, Ti, Cr, Mn Fe, Co, Ni, Cu Zn, Ga, As, Se Br, B, Sr, Zr, Nb Mo, Ru, Rh Pd Pt, Au, Ag Cd In, Sn, Sb Te Ba, Ta, W, Ir Pb, Bi, Nd, Sm Gd, Dy などレアメタルを含め 40種類以上の元素を 含有	乾式処理	銅製錬での 回収方式	Matte溶錬での溶解 銅を吸収母体とした含有 メタルの分離・回収 (貴金属 処理工程の利用)	比較的酸素ポテンシヤ ルの高いところでの回収	Cu, Ni, Bi, Se, Te Au, Ag, Pt, Pd, Rh Ru, Ir その他数種	98%以上 (~85%)	Au = 100 Ag = 100	基本的なプロセス(銅製錬工程)は既に実用化され広く使わ れている。 酸化されやすい元素の回収に難点があり、前処理での対応 が必要と考えられる。現時点でのリサイクルプロセスでは最 も確実な処理といえる。
		鉛製錬での 回収方式	鉛溶錬工程での粗鉛への吸 収後、精製工程での 含有 メタルの分離・回収 (貴金属処理工程の利用)	銅製錬から比較すれ ば、酸素ポテンシャルは 低く、酸化しやすいメタ ルの回収も可能となる	Pb, Sn, Sb, Bi, Tl Au, Ag, Pt, Pd, Rh Ru, Ir, Ni, As その他数種	98%以上 (~70%)	Au > 100 Ag > 100 (銅製錬に比べると積極的な 回収ではないのでコスト面 はやや課題)	基本的なプロセス(鉛製錬工程)は既に実用化され広く使用 されている。 分離回収の技術力も必要で改善点は多いが、前処理での対 応が一方案である。
		鉄を利用した 主にPGM materialの回 収	鉄を吸収母体とした含有メタ ルの分離・回収(白金族回 収)	酸素ポテンシャルは乾 式法では一番低いが、 銅の混入などを嫌うのが 特徴	貴金属類などの回 収に有効 ■Cu, Sn, As, Sb, Biなどのトラ ップメタルの回収は 不可能	99%以上	Au > 100 Ag > 100 (回収対象としての考え方か ら推測。コスト面は銀の方が 高コスト)	既に実用化されているが回収メタルに制限がある。規模も比 較的小規模で、既知の含有物からの回収が主となる(原料 が限られている)。現段階で基板等のレアメタル回収に適用 されている訳ではない。
		塩化揮発で の回収方式	塩化カルシウム等による含 有元素の塩素揮発現象を利 用した前処理 & 分離・回収	1000°C程度の反応温度 にて回収される方式で、 エネルギー的には、比較 的安い方式である	Cu, Cd, Pb, Ni, Zn Bi, Au, Te, Rh, Pd Co その他数種	95%以上 (~70%)	Au = 100 (に近いと推測) Ag = 原則回収不可	産廃処理・有価物回収で一部使用されているが、レアメタル の回収・リサイクル法として実用化されている訳ではない。現 在、研究開発が期待されており、廃基板類に含有されるメタ ルの回収増につながる可能性がある。既存製錬工程の前処 理として利用するなど技術的に期待されている。
	湿式処理	洗浄方式で の回収方式 (製錬売鉱 除)	硝酸・王水&シアン溶解 (湿式) & 分離・回収	メッキ品などの廃材やス クラップからの回収を 行っているが、小規模で あるものの、工程が少な いこともあり回収率は高 い	Au, Ag, Pt, Pd, Ga In その他数種	99%以上 (~90%)	Au > 100 (銅製錬に比べると単位量当 たりの金回収コストは高くな る) Ag > 100	既に広く使用されている。レアメタルや貴金属を含むリサイク ル原料を主な対象に、都市部等でも事業化されている。小規 模、高品位リサイクル品からの貴金属類回収にメリットがあ り、洗浄スラッジや洗浄後の銅スクラップは、銅製錬所へ売却 することが必要となる。メタル再生に要する時間は最短であ る。
		高圧浸出で の回収方式	オートクレーブを使用した酸 化・高圧酸浸出と分離・回収	黄鉄鉱等の酸化による 硫酸生成原料や鉱山廃 滓(尾鉱)などの利用及 びフェリックによる酸化 (硫酸酸性)浸出を利 用。浸出された各メタル イオンの分離・回収手法 が多種	Au, Ag, Cu, Ni, Co Pt, Pd, Zn, Pb Mn, Cd, Bi その他数種	90%以上 (~50%)	Au > 100 Ag > 100 (回収技術が未確立なため どちらも推測。コスト面は課 題)	鉱石処理での実績はあるがレアメタルのリサイクルとしては 実用化されていない。一般的な湿式処理では溶解しないメタ ル種を浸出できる可能性があり、高温高圧における酸化と酸 浸出は、浸出促進が期待できるなど新しい処理法と考えられ る。課題は浸出元素、未浸出元素の分離回収とプロセス化、 多段処理の組み立て。基板類等の前処理・濃縮と組み合わせ が必要かもしれない。

## 1.4 リサイクル原料の処理と回収の現状及び課題

銅製錬所のリサイクル原料は、使用済の電子部品、リードフレーム、廃電子基板等に加え、古銅類や銅含有合金など多種にわたる。これらのリサイクル原料は、銅製錬プロセス内の溶錬工程で、自溶炉もしくは転炉において溶解処理されている。自溶炉では、Cuマットとスラグが生成され、廃電子基板に含有の貴金属やCuとレアメタルの一部金属は、Cuマットに濃縮・回収されて転炉工程に送られ、酸化処理を経た後に粗銅であるCuアノードの成分として電解工程に送られる。その後、Cuアノード中のCu成分を電気分解によって電気銅として回収する際に、これらの貴金属や一部のレアメタルは、電解槽内で分離されて泥状の電解スライムとなり、貴金属精製工程においてAu, Ag, Pt, Pd及びIr等の金属として回収される。Seなどのレアメタルはさらに処理が加えられ、金属として回収されている。小坂製錬（株）では複雑銅精鉱を主体原料として、廃電子基板等も積極的に集荷し、リサイクル原料として自溶炉及び転炉等において溶解処理を行ない、Cuを主体としたベースメタルや貴金属及びレアメタルの回収が進められている。ここでは溶錬工程で溶解される種々の原料中のベースメタルや貴金属、レアメタル等が実際に粗銅やダスト及びスラグにどのように分配しているのかを示し、既存の乾式銅製錬におけるリサイクルの実績の一例として論述を加える。また、小坂の鉛溶錬設備である鉛電気炉において、リサイクル原料等を還元溶融した際に、同様な原料中のベースメタルや貴金属及びレアメタル等が粗鉛やスラグにどのように分配しているのかを示し、乾式鉛製錬のリサイクル技術の一例として論述を加える。

### 1.4.1 乾式銅製錬の自溶炉-転炉方式によるリサイクル

廃電子基板等のリサイクル原料は、主に乾式銅製錬所や乾式鉛製錬所にて処理されてリサイクルが行われている。リサイクル原料に含有されている各金属の回収状況を把握する目的から、銅精鉱と共にリサイクル原料が処理されていた小坂銅製錬での自溶炉-転炉を用いた金属リサイクルの状況について、主な処理金属の粗銅 (Blister Cu) , スラグ (Slag) 及びダスト (Dust) への分配について調査した結果を用いて概説する。乾式銅製錬 (自溶炉及び転炉) の主な処理金属の分配挙動例を Fig. 1.2 に示す。Fig. 1.2 から Au, Ag 及び Cu は、それぞれ 95%, 93% 及び 90%の割合で粗銅に濃縮していることが分かる。この図には記載のない Pt, Pd, Ir 及び Rh なども、概ね Au 及び Ag と同様な挙動を

示す。次に、Se、Te 及び Ni は、それぞれ 65%、60% 及び 52%の割合で粗銅へ分配している。Se 及び Te は、Cu アノードから Cu の電解精製工程で電解スライムとして回収後、貴金属工程他を経て金属として回収される。Ni は Cu アノードの電解工程で電解液に溶解するため、電解液に溶存する Ni 溶解量が液温度によって異なることを利用して、電解液を冷却することで硫酸ニッケル水和物を晶出させて分離している。Se、Te 及び Ni のスラグへの分配率は、29%、24%、39%と比較的大きな値となっている。Te は 1,390°Cでの蒸気圧が 101.3kPa であるため、ダストへの分配率が 17%程度と高くなっている。

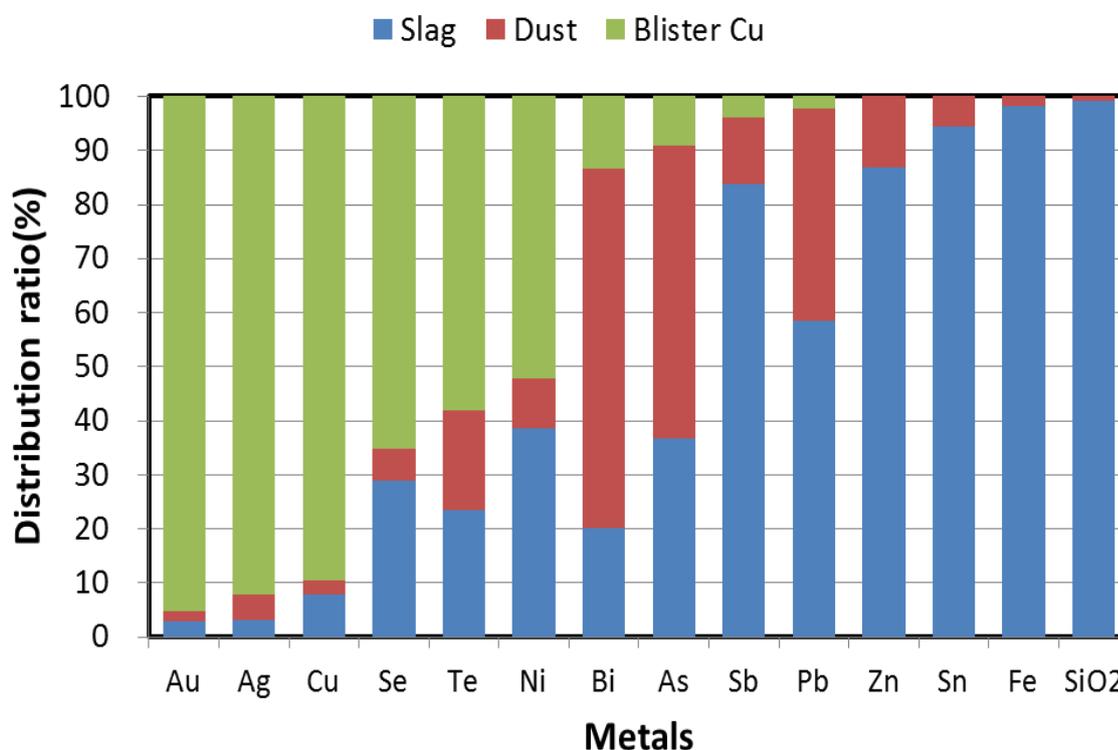


Fig. 1.2 小坂銅製錬での各金属の粗銅、ダスト、スラグへの分配結果

(諸データは小坂製錬からの提供)

Bi、As 及び Sb は同族の金属であるが、これらの金属の挙動に差異が見られる。Bi はスラグへ分配率が 20%、67%がダストへと揮発し、粗銅への分配率は 13%と低く、回収率が低いことが分かる。As はスラグに 37%、ダストに 54%、粗銅に 19%が分配する。

Sb は、Bi、As と異なり、84%がスラグに分配しており回収は不可能である。次に、Pb は 59%がスラグに分配するが、38%がダストとして揮発し、排ガス処理設備で捕集された後に、Pb 溶錬工程で処理されて粗鉛になる。Zn は 87%がスラグに分配し、約 13%はダス

トとして揮発するが、排ガス処理設備で捕集後に煙灰（ダスト）湿式処理工程で水酸化亜鉛として回収され、亜鉛製錬所に送られて電気亜鉛となる。また、Snは95%がスラグに分配している。Fe及びSiO<sub>2</sub>は、ほぼ全てがスラグに固定されている。Co, Cr, Mn及びAlに関しての記載はないが、銅製錬の溶錬工程で処理された場合、これらの金属はほぼ100%スラグに分配されてしまい、回収の対象とはならない。リサイクルを行う観点から銅製錬の自溶炉-転炉方式を使用した際の主たる金属の分配挙動を見ると、酸化しにくい貴金属が回収の主体であり、CuのほかAu, Ag, Pd, Ir及びRhなどの貴金属類が90%以上の回収率を示している。自溶炉のスラグに入り易い金属類は、酸化物を生成する標準反応自由エネルギー変化の $\Delta G_f^0$ 値が、Cuが酸化してCu<sub>2</sub>Oになる場合の標準反応自由エネルギー変化の $\Delta G_f^0$ 値よりも、大きなマイナス値を示す金属である。Cuの $\Delta G_f^0$ 値より大きいマイナス値を示す金属を順に示せば、Bi, Pb, Ni, Sn, In, Fe, Znに加え、Co, Cr, Mn及びAlなどであり、これらの金属は自溶炉内で酸化物を形成し、スラグ成分として分離されている。処理原料中の含有量の少ないSe, Te及びNiなどは50%程度が粗銅に分配することから、前述のように、銅電解工程を経て回収がなされている金属である。これ以外のレアメタルについては、酸化されてスラグ成分となるため、一般的に、経済的に優位な回収は難しく、実質的に回収されている例は少ない<sup>16)</sup>。

#### 1.4.2 乾式鉛製錬の電気炉方式によるリサイクル

リサイクル原料に含有されている各金属の回収状況について把握する目的で、Pbのリサイクル原料を主に処理している小坂鉛製錬における金属リサイクルの状況を調査した。

小坂鉛溶錬工程における主な金属の分配挙動例としてFig. 1.3に示し、乾式鉛溶錬におけるリサイクルの状況を概説する。

Fig. 1.3から、銅溶錬工程とは異なる分配挙動であることが分かる。PbはCuよりも酸化し易い金属であることから、より還元性の強い雰囲気において鉛原料を還元溶錬し、粗鉛を製錬していることが主なる要因である。実際に、PbとZn及びそれに随伴するレアメタルや貴金属などの製錬を行っている八戸製錬所のISF炉（Imperial Smelting Furnace）を使用したPbとZnの同時還元溶錬とベルギー国ホボケン製錬所の溶鋳炉によるスラグやPb含有物等の還元溶錬の処理金属の分配挙動<sup>17)</sup>は、小坂の鉛電気炉における主な金属の分配挙動と比較しても、ほぼ大差がないことが分かる。小坂鉛電気炉にお

ける金属の分配挙動の結果は、Fe スパイス (Fe Speiss) の存在に特徴がある。Fig. 1.3 に示すように Au, Pd, Ag 及び Bi については、全て 96%以上が粗鉛に分配されている。

Sb, Pt 及び Sn は粗鉛にそれぞれ 90%, 78%及び 70%の割合で分配している。As の 80% が Fe スパイスに分配して、Fe と As のスパイスが生成され、再溶解し難い安定した As の固定化が図られている。Ni も Fe 系金属であるため、Fe スパイスに 54%が分配している。Fe スパイスへの Pt の分配率は他の貴金属と比較して、少し高めであることが分かる。Pb 相に分配して回収されやすいレアメタルは Sn, Cd 及び Te であり、62%以上の分配を示している。スラグ相に分布する金属は Se, Tl, P, Zn, Fe 及び  $\text{SiO}_2$  である。鉛電気炉で処理された Cu は、35%が Cu マットで銅製錬に送られて再処理されるが、粗鉛中に分配した 50%は、粗鉛の冷却が進むにつれ Cu ドロス (Cu Dross; 粗銅) として粗鉛から分離される。

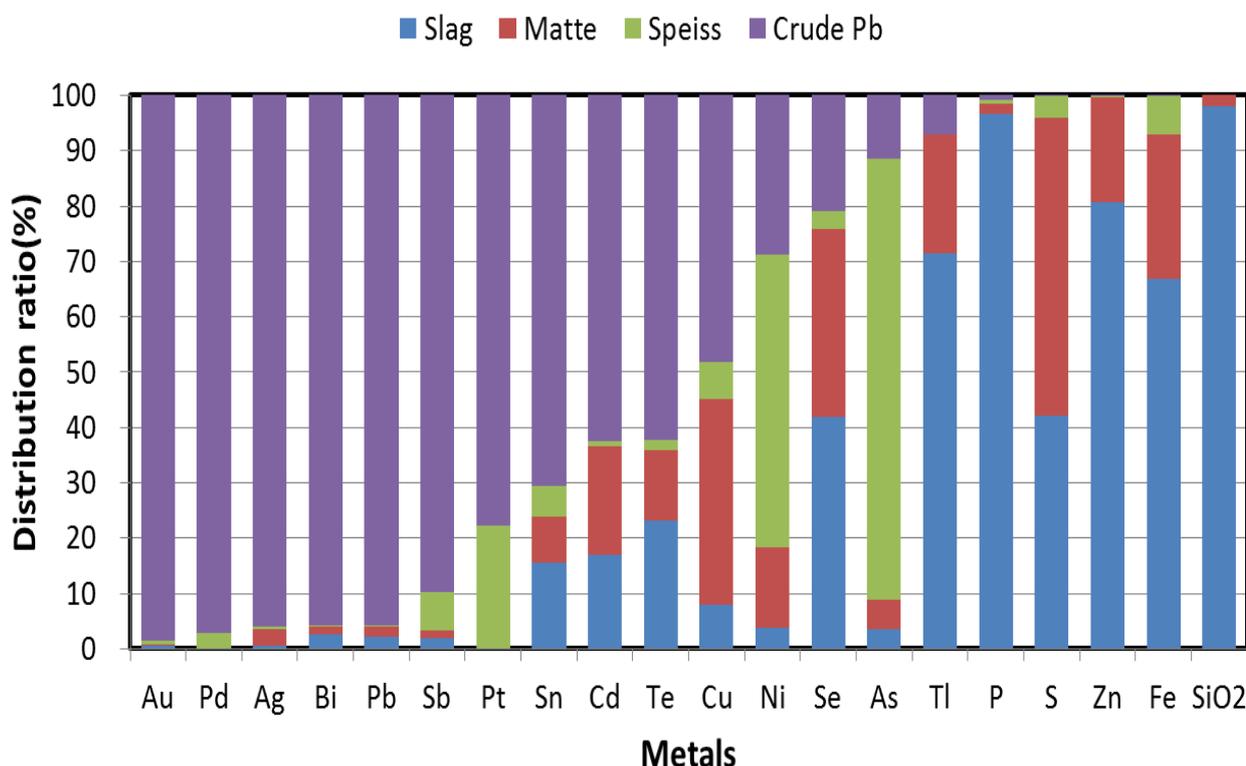


Fig. 1.3 小坂鉛製錬での各金属の粗鉛、スパイス、スラグへの分配結果

(諸データは小坂製錬からの提供)

鉛電気炉が操炉される酸素ポテンシャルは、銅製錬の自溶炉に比較して  $10^{-3}$  程度低いレベルにあり、その結果、レアメタルの酸化が進み難いため、レアメタルがスラグに分配する比率は低下している。つまり、Sb 及び Sn は自溶炉において Cu マット (Cu Matte)

溶錬時に、それぞれ、80%~90%程度が酸化されてスラグ成分となるが、鉛電気炉で処理された場合は、粗鉛中に比較的高い割合で共に金属として溶存することが可能である。

このような分配状況を把握すると、レアメタルなどの希少金属を含め回収率を増大させる為の一手段としては、製錬所の溶錬設備で処理する前に、レアメタルが含有されている廃電子機器のパーツを分別回収するなどの前処理技術等が必要であり、さらに分離後のレアメタルの処理技術等が求められていることが分かる。

#### 1.4.3 湿式貴金属リサイクルの概要

貴金属回収プロセスの一例として、Fig. 1.4 に三井串木野鉱山における貴金属回収の工程<sup>18)</sup>を示す。メッキ廃液、酸やアルカリの廃液から電解採取や酸化還元処理、中和処理を行って、Au、Ag、Cu 及び Pd などの回収がなされている。シアン液による貴金属の溶解分離回収では、溶解反応の起きないステンレス等の分別・回収が可能である。串木野鉱山は古くからの創業で、シアン溶液を使用して Au や Ag の選択溶解を行ってきており、処理対象物としては、貴金属スクラップや廃電子基板とメッキ廃液等である。

また、王水やシアン溶液を使用したリサイクル事業では、メッキ不良品からの湿式洗浄事業としても進められ、Au 量として 4t/年と、大量のリサイクル回収量を達成している大手事業者も見受けられる。この方式は、大量に発生している廃電子基板の直接的処理による貴金属回収には利用されておらず、分別後の選択的な貴金属の回収に利用されているケースが見受けられる。

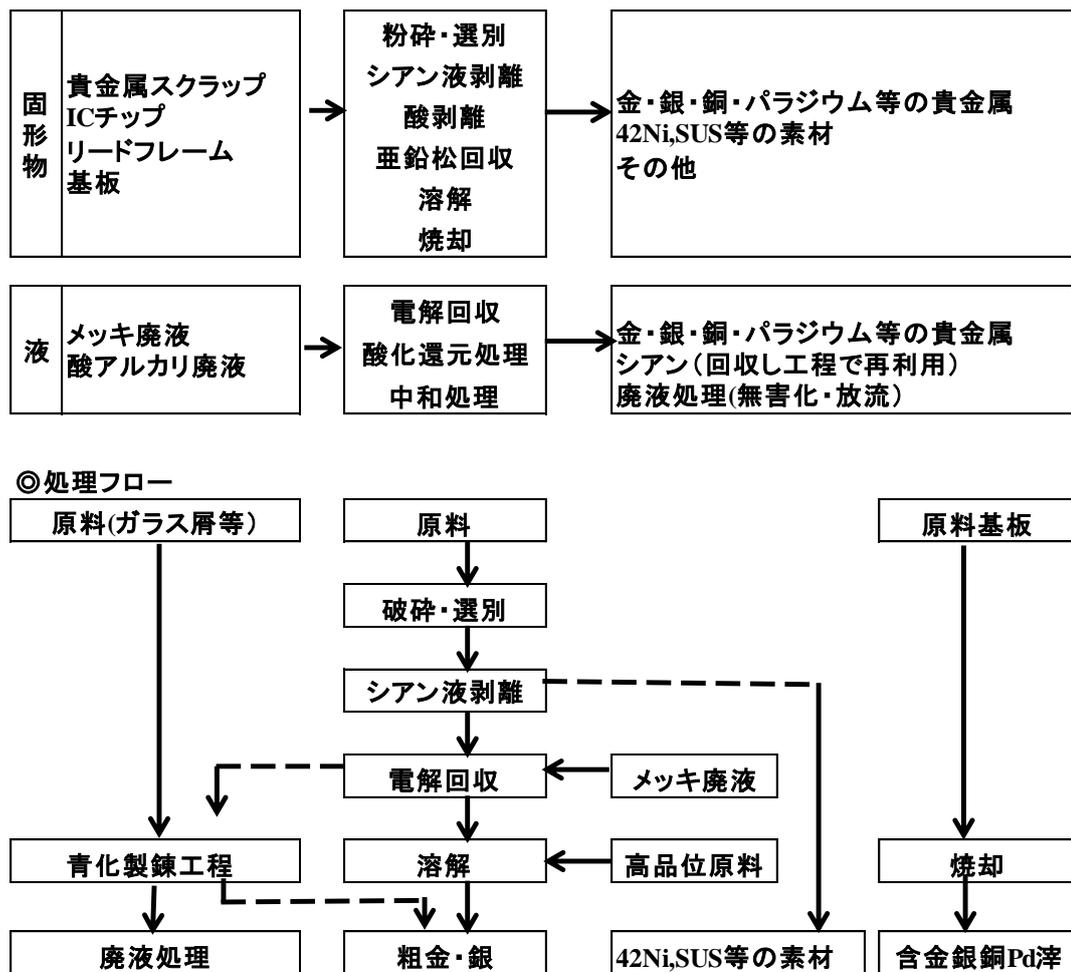


Fig. 1.4 三井串木野鉱山（株）における貴金属回収工程<sup>18)</sup>

#### 1.4.4 湿式法及び乾式法によるZnのリサイクル

秋田ジンクリサイクリング（株）では、ZnメッキされたFeから分離された粗酸化亜鉛を主なりサイクル原料として、Znの湿式リサイクルを行なっている。これらのリサイクル原料を酸性溶液で溶解後、溶媒を用いた抽出と逆抽出を行って $ZnSO_4$ を含有する溶液からZnを回収し、最終的には隣接の飯島製錬所で電気亜鉛としてリサイクルを行っている。

八戸製錬（株）では、Pb及びZnを同時に製錬する技術を持つISP法（Imperial Smelting Process）を使用した乾式法によって多種のZnリサイクル原料を処理してリサイクルが進められている。ZnやPbの製造原料であるZn及びPbの硫化精鉱や酸化鉱等に、石灰石や珪砂等の溶剤を加え、ペレタイザーにて造粒を行った後、上向き通風焼結機にて脱硫焼結した焼結鉱を製造する。また、ZnやPb二次原料である粗酸化亜鉛、亜鉛滓等の酸化鉱物に所内発生のカス（ドロ）を混合して加熱成形したホットブリケットを製造し、脱硫焼結した

焼結鉍と約750°Cに予熱したコークスと共にISFに装入し、除湿された1,000°C程度の熱風を羽口から吹き込み、還元溶錬を行う方法である。ZnはISF炉から揮発して排ガスとしてコンデンサーに入り、スプラッシュされたPbに吸収された後に、このPbの冷却によって晶出し、Pbから分離されて回収される。廃電子基板等も粉砕してリサイクル原料として処理され、貴金属の回収に積極的に利用されているが、乾式鉛製錬方式であるためレアメタルの回収能力は元素的にも限られている。

#### 1.4.5 湿式法によるWのリサイクル

湿式リサイクルの特徴的な事例としてタングステンのリサイクル手法を概説する。三菱マテリアル株式会社のグループ会社である日本新金属株式会社（秋田市）では、国内で唯一のタングステン製錬工場を持ち、主に湿式法を使用したWのリサイクル回収が実施され、炭化タングステン(WC)の中間原料であるパラタングステン酸アンモニウム(APT)粉末を製造している。タングステン鉱石あるいは超硬スクラップから最終製品である炭化タングステン粉末まで、一貫して生産することにより、高品質な製品を短納期で提供する体制を整えて、レアメタル資源であるタングステンのスクラップ回収事業に取り組んでいる。Wを含有する超硬工具スクラップは、WCの製造工程で酸化焙焼を行い、酸化物としてタングステン鉱石の粉砕したものと混合した後、アルカリ浸出を行って $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液にする。その後Wのイオン交換を行って $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液に変換し、不純物を除去してからAPTとして結晶化させている。このAPTの化学式は $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であり、600°Cで仮焼・分解することで酸化タングステンが残る。これを水素で還元することにより単体のWの粉末を得て、さらに炭化をおこなってWC粉末を製造している。ここでのリサイクル金属はWに限られている。

#### 1.4.6 その他の乾式法による貴金属のリサイクル

貴金属の回収に特化した乾式法は、セラミックでモールドされたものからの貴金属の回収や自動車用触媒のようにコーゼライトに担持されたPt, Pd及びRhの回収に適用<sup>19)</sup>され、スラグ成分の溶解には電気炉等が用いられている。日本ピージーエム(株)は、自動車廃触媒および石油廃触媒からの白金族金属の回収<sup>20)</sup>を行っており、使用済み触媒と担体成分に合わせたフラックスに、溶媒とするCuや銅酸化物と還元剤を混合し、溶

解・還元して溶融銅に白金族金属を吸収させた後、溶融銅を一部酸化して銅酸化物として分離している。これらの白金族金属は残った溶融銅側に分配され、日本ピージーエムへの共同出資社である田中貴金属工業（株）にて、Cuと分離されて精製される。この乾式濃縮工程は回収コストも比較的安く、回収率も高いことに加え、湿式法に比べて回収期間が短いなどの特徴を有している。リサイクル原料が、固形物で貴金属の含有量が少なく、酸・アルカリによって容易に浸出し難い場合は、このようなCuなどの溶融金属に吸収させて濃縮する乾式回収法が利用されている。この方式による廃電子基板の処理実績はないと思われる。

## 1.5 塩化揮発法の特徴と課題

以上、述べたように乾式、湿式処理にも多様な回収法が用いられ、個別のリサイクルが行われているが、複数のレアメタルの回収が同時に行い得る等の点で課題が残っている。既存の非鉄製錬所の回収方式よりもさらに多種の含有メタルやレアメタルの回収が可能で、既存プロセスのレアメタル回収における根本的な課題を解決し、実収率の高いリサイクルの実現に向けた新たなプロセスが必要である。その中の一つに特殊製錬に位置付けられる塩化揮発法があり、技術的にもリサイクルへの応用が期待される。塩化揮発法の特徴は、少ないエネルギーの使用によって比較的低温からも多くの金属、あるいは金属酸化物や金属硫化物も揮発分離が可能なことである。この観点から廃電子基板に含有されている各金属の揮発挙動を調査し、リサイクル技術としての展開を論考する必要があると判断した。まず、塩化揮発法に関する研究や調査の歴史は大変長いこともあり、まずは既往研究の痕跡を辿り主な成果と動向を整理することにした。

### 1.5.1 最近までの塩化揮発法に関する研究

低温からの揮発分離の可能な塩化揮発法に関する最近までの研究や実操業報告は概ね次のようである。塩化揮発の研究としては、Varley<sup>21)</sup>等及び Barrett<sup>22)</sup>の研究があり、Pohle-Croasdale 法による実験室及び工場規模での Au, Ag, Cu, Pb, Zn 等を含む鉱石の塩化揮発に関する試験結果を報告している。硫黄分の存在は、塩化揮発に影響を与えないことを示し、良好な揮発結果を得るためには、鉱石と塩化物の混合物をロータリーキルンの中で出来るだけ早く反応温度に達し得るよう加熱することが必要で、その加熱温

度は約 1,050°Cであることを示している。1952 年にフィンランドの Imatra に Vuoksenniska 法(ポクセニスカ法)を行う塩化揮発のパイロットプラントが、処理量 90t/日で建設されたものの、工場の操業コストが高い理由で1年半後に閉鎖されている。

ルルギ社 (Frankfurt) は硫酸焼鉍のペレットを造粒し、乾燥後に堅型炉に装入して炉の加熱帯下部より  $\text{Cl}_2$  ガスを吹き込み、ペレットの焼成と塩化を同時に行なう方法を考案した。この様にポクセニスカ法の改善を行い、揮発した非鉄金属の塩化物を含有する排ガスの洗浄・冷却及び塩化物の回収をスクラバー洗浄塔と湿式電気集塵機を用いて行っている。

日本における硫酸焼鉍に対する塩化製錬の試みとして、明治 25 年 (1892 年) の日本鉍業会誌 93 号, 94 号に今泉嘉一郎による別子銅山産含銅硫化鉄鉍の焼鉍の脱 Cu に関する報告<sup>23)</sup>がある。別子銅山においては、Cu 品位が 5w%以上の粉鉍を酸化焙焼浸出法で処理して、Cu を沈殿銅で回収していたが、浸出残渣に 2w%~4.5w%の Cu が未浸出で残り、未回収のまま廃棄されていた。この浸出残渣に食塩を加えて焙焼し、Cu を浸出分離する Longmaid-Henderson 法に着目した報告であり、この塩化焙焼により Cu 成分が良好に分離されることから、塩化揮発法が有効な分離方法として再認識された。その後、硫酸焼鉍を製鉄原料としての利用する検討がされ始めた 1952 年頃から、焼鉍中の脱銅方法の研究は盛んになっている。小倉製鋼 (株) 小倉製鉄所の石部功は、鉄粉鉍と Cu を 0.33w% 含む硫酸焼鉍粉の焼結の際に  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  または  $\text{MgCl}_2$  等を添加・混合し、酸化雰囲気中で 1,000°C以上に加熱、Cu を塩化揮発させながら同時に焼鉍粉を焼結<sup>24)</sup>させた結果、最大 60%の脱銅率が得られたと報告している。同和鉍業(株)は尼ヶ崎製鉄所と共同し、1958 年 10 月より尼ヶ崎選鉍場にてシャフト炉を使い、微粉焼鉍の処理策としてポクセニスカ法を用いて塩化揮発試験を実施している。佐野等は焼鉍の乾式脱銅に関する基礎的研究を発表<sup>25)</sup>し、続いて焼鉍の流動化塩化焙焼に関する中間試験の報告<sup>26)</sup>を行なっている。

岡元等は硫酸焼鉍、銅転炉カラミ、湿式製錬滓等に  $\text{CaCl}_2$  を添加して、ペレットとして焼成<sup>27)</sup>して Cu, Pb, Zn, Ag 及び Au を塩化揮発させている。同和鉍業(株)が尼ヶ崎選鉍場で始めた塩化揮発法の試験は、2年後の 1961 年 1 月には 50t/日処理の中規模試験の実施に進展している。1961 年 2 月、黒鉍随伴硫化鉄鉍の完全活用を目指す塩化揮発ペレット法の実現のため、同和鉍業(株)と八幡製鉄(株)が主体となった光和精鉍(株)が創立され、戸畑工場の建設を行なった。同和鉍業と八幡製鉄の共同研究により、操業トラブルの多いシャフト型焼成炉方式をロータリーキルン方式に変え、安定した操業の遂行に成功している。光和精鉍(株)の大久保安威は 1966 年 7 月、戸畑工場の概要について日本鉍

業会誌に発表し、また、1967年11月のシカゴで開催されたAIME (The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers) の学会で、“硫化鉄鉱の完全利用”についての概要を報告し、その後塩化揮発ペレット法に関する研究<sup>28)</sup>をまとめている。1964年に八木等は、“塩化焙焼法による硫酸滓からの脱銅<sup>29)</sup>”について報告している。塩化剤としてCaCl<sub>2</sub>、NaCl、さらし粉;Ca(ClO)<sub>2</sub>等を添加し、ペレットを作成し、各種塩化剤と脱銅との関係を調査した結果、Ca(ClO)<sub>2</sub>を用いた塩化が脱Cuも容易と記載している。塩化揮発の基礎反応や理論については、1963年吾妻等による“選択塩化焙焼の理論<sup>30)</sup>”、矢沢、亀田等による“塩化揮発法に及ぼす加熱方法の影響<sup>31)</sup>”、1964年江島、亀田等による“塩化揮発法に関する基礎的実験の報告；塩化カルシウムの酸化反応について<sup>32)</sup>”等がある。矢沢等は“硫酸滓の塩化揮発焼結法における2～3の問題”で硫化鉄鉱からの分離回収と熱力学的検討<sup>33)</sup>を行なっている。最近ではレアアースの金属間化合物を含む混合物からレアメタルを塩化揮発によって回収を行う報告<sup>34)</sup>や集焼却灰からの重金属を塩化揮発による高効率な分離・回収と減圧下におけるCu、Pb、Znの塩化揮発に関する研究<sup>35)</sup>も報告されている。さらに、コンデンサスクラップからのTaの回収に関する研究報告<sup>36-38)</sup>や塩化揮発技術を用いる分離技術に関する研究、熔融フライアッシュからのZn、Pbの塩化揮発に関する研究報告<sup>39)</sup>も見られ、レアメタルの塩化揮発に関する特許取得<sup>40)</sup>や研究報告<sup>41,42)</sup>も行われている。

### 1.5.2 塩化揮発法の現状操業と課題

塩化揮発法は光和精鉱(株)のほか、米国、チリ、ルーマニア及び中国で採用されており、そのロータリーキルン炉は稼働中である。光和精鉱(株)の操業等から塩化揮発における金属の挙動の概要は、Cu、Au、Ag、Pt、Pd、Hg、Pb及びZnが揮発し易く、還元性雰囲気ではMn、Co、Ni、Sn及びTiも揮発し易いと推察できるが、これらの金属の塩化揮発に関する挙動が詳細に把握されていない等の課題は残っている。

同和鉱業(株)尼ヶ崎選鉱場ではシャフト炉を採用し、光和精鉱戸畑工場でもシャフト炉でスタートしているが、その結果、Cu、Zn、Pb、Au及びAg等の金属の揮発反応は通気性や熱交換率が良いため比較的良好な結果が得られたものの、脱硫や硫酸化合物の分解による排ガス処理の面で操業的課題が残り、ロータリーキルン方式に変更している。

ロータリーキルン方式による塩化揮発は、処理鉱物の層厚が薄いことから揮発反応への影響も少なく、水分の多いガスの使用は塩化揮発に好結果をもたらす、塩素源である

CaCl<sub>2</sub>の無効分解も少なくなっており、その消費量は大きく減少している。光和精鉱（株）の現状操業の概要<sup>43,44</sup>を見ると、ペレット原料製造設備であるペレタイザーに5w%前後のCaCl<sub>2</sub>を添加しており、装入された原料はキルン内部の反応により、投入側から酸化物、塩化物、揮発気化と変化している。また、キルン内の温度は塩化揮発後の排出部付近で1,250°C前後となり、キルン内雰囲気は、O<sub>2</sub>濃度が6~10%、CO<sub>2</sub>濃度が10%以上、N<sub>2</sub>濃度が81%程度、CO濃度がppmオーダーである。キルン排出部は、600°C程度で塩化物が固化するので閉塞の予防や操業上の注意も必要である。塩化揮発物を含む排ガスは冷却塔（増湿塔）に入り、スプレーによって80°Cまで断熱冷却される。この冷却排液はCaCO<sub>3</sub>でpH4まで中和後、Fe材を用いた置換によってCuが回収される。冷却排液からの金属回収は、脱Cu後の溶液にCaCO<sub>3</sub>を添加してpHを上昇させてFeを除き、さらに、CaCO<sub>3</sub>の添加によって水酸化亜鉛を沈殿させて回収している。回収溶液に溶けるAu、Pt及びPdなどは少なく、Fe材を用いたCu置換時に少量の置換沈殿が見られるが、貴金属は主に冷却塔のPbSO<sub>4</sub>澱物に濃縮されて回収されている。重金属類等の中和澱物の分離が最終処理として行われる。断熱冷却された排ガスは、乾きガスとなる所定温度に昇温された後に活性炭が充填された除害塔に導入され、DXN（ダイオキシン）含有レベルを排出基準以下に低減されて排出されている。

## 1.6 廃電子基板の金属リサイクルへの塩化揮発法の適用

塩化揮発法の研究報告に目を向けると、ハロゲンガスの固定化において熱分解法を利用する研究<sup>45,46</sup>や、CaCl<sub>2</sub>添加によりペレット化した廃棄物から有価金属を回収する事例を商業的規模で論じた論文<sup>47,48</sup>も発表されている。現在報告されている主な論文を見ると、都市ごみの溶融飛灰に含まれる重金属の揮発挙動<sup>49,50</sup>に関する研究やアーク炉ダストの塩化揮発に関する熱力学的解析<sup>51</sup>、塩素源としてポリ塩化ビニルを利用したアーク炉飛灰ダストの処理<sup>52</sup>やポリ塩化ビニルによるIn酸化物からのIn回収に関する研究<sup>53</sup>、さらに、CaCl<sub>2</sub>の熱分解におけるガス中の湿度と重金属の揮発挙動<sup>54</sup>などの報告がある。

また、その他の研究として、黄銅鉱精鉱の低温塩化揮発<sup>55</sup>に関する研究やコンデンサスクラップからのTaの分離回収<sup>56</sup>に関する研究などが報告されているものの、これらの多くは特定の金属に特化したものであり、ベースメタルやレアメタル及び貴金属を多く含む廃電子基板に塩化揮発法を適用した研究報告は皆無に近い。本研究では廃電子基

の金属リサイクルを推進するために、低温からの揮発挙動とその挙動に影響を与える因子やその特性について調査し、これらの挙動に対する論理的考察を行うことにした。

### 1.7 廃電子基板の金属リサイクルへの加圧酸浸出法の適用

リサイクルに関する既往の研究では、高温域での反応を利用した乾式法に加え、浸出・溶媒抽出や電解など各種分離工程を組み合わせた湿式処理の研究<sup>57)</sup>が広く行なわれている。湿式処理に関しては、鉱石等の浸出に加圧酸浸出が利用<sup>58)</sup>されるなど、リサイクルへの展開を含め技術的な可能性に期待が持てる。しかしながらこの方法は、金属の酸化反応の速さや浸出率の改善などに期待が持てるものの、資源リサイクルへの応用として使用済み電子基板に利用された研究報告は極めて少ないのが現状である。本研究では廃電子基板の金属リサイクルを推進するために、酸素を加圧供給できるオートクレーブを用いて粉碎基板に含まれる各金属の浸出挙動を調査すること、さらに浸出溶液から各浸出金属の具体的な分別回収方法と回収プロセスの構築を目的に実験を行った。

### 1.8 本研究の目的

本研究は、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行うことを目的としている。乾式法では低温から揮発挙動を示す塩化揮発法を選択した。廃電子基板を粉碎した粉碎基板と粉碎後に焼却工程を経た基板焼却灰の2種類の試料を対象に、基板中の主要金属や貴金属、レアメタルの塩化揮発挙動について調査した。具体的には各種金属の分離と回収を目的に、 $Cl_2$ ガス流量あるいは加熱温度の揮発反応に及ぼす影響を調査し、熱力学平衡計算ソフトを用いて理論面からの考察を行い、各金属の揮発特性について調査した。さらにその結果をもとに、金属リサイクルプロセスの技術の応用と将来的な可能性についても検討を行った。

湿式法では、廃電子基板中の金属の浸出挙動、あるいは資源リサイクルへの応用や展開を目的とした研究報告例が極めて少ないことから、新たな金属リサイクルプロセスを開発するために加圧酸浸出法を選択した。本研究では酸素を加圧供給できるオートクレーブと廃電子基板を粉碎した粉碎基板を使用し、各含有金属の浸出率に対する浸出条件の影響を調査して考察している。さらにベースメタルやレアメタルの回収を可能とする浸出液からの選択的な多段の金属回収方法について調査を行ない、これらの調査結果をも

とに、金属リサイクルのプロセス技術として今後の応用と展開についてもその可能性を検討した。

## 1.9 本論文の構成

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章は緒論であり、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し、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に注目し、両者の技術的有意性と研究の意義を示した。

第2章では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について示している。廃電子基板を粉砕した粉砕基板及び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。揮発結果をもとに、Cu, Fe, Zn, Pb, Ni 等の金属及び金属酸化物との  $\text{Cl}_2$  ガスの塩化揮発反応に加え、金属酸化物の塩化揮発反応に強い影響を示す元素に関しても熱力学平衡計算によるシミュレーションを行い、理論的な考察を重ねた。

第3章では加圧酸浸出を用いた粉砕基板の金属の浸出挙動と浸出液からの金属回収方法を調査し、浸出条件の具体化と多段プロセスの構築を行った。また、加圧酸浸出における各金属の浸出挙動を考察し、粉砕基板の浸出においては酸素の加圧供給の必要性を示し論理的な考察を加えた。また、浸出した各金属の分別・回収を行うため、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結果を示した。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示し、第2章で得られた塩化揮発物の湿式回収にも適用でき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章は総括である。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について、塩化揮発法の利用の可能性を総括し、さらに、加圧酸浸出法では金属浸出の理論的考察に加え、浸出金属の多段回収方法の開発を行った。また、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も論述した。

最終的には、本研究の成果をもとに、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をまとめ結言とした。

## 参考文献

- 1) M. Nanjyo: Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 43, No.2 (1988) p239-251
- 2) F. Yoshida: Journal of MMIJ, 126 (2010) p166-171
- 3) C. Hagelüken and C. E. M. Meskers: HazWasteManagement, Conference D4.1 (Oct.2008)
- 4) Brett H. Robinson: Science of the Total Environment, 408 (2009) p183-191
- 5) A. Hosoi: MERIJ, 137 (2007) p1-85
- 6) 一般財団法人家電製品協会家電リサイクル年次報告ホームページ
- 7) EU Press Release MEMO/05/248, Brussels, 11 July (2005)
- 8) T. Shiratori and T. Nakamura: Journal of MMIJ, 122 (2006) p325-329
- 9) T. Shiratori and T. Nakamura: Journal of MMIJ, 123 (2007) p171-178
- 10) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Material Flow of Mineral Resource, (2005); (in Japanese)
- 11) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation: Metal Mining Data Book, 2005
- 12) M. K. Jha et al.: Minerals & Metals Review, 5(May 2010) p50-53
- 13) S. Karino, T. Shiratori and T. Nakamura: Journal of MMIJ, 125 (2009) p547-554
- 14) T. Shiratori: Journal of MMIJ, (2008), Proc. C21-2
- 15) T. Shiratori, H. Mokuzei and T. Nakamura: Journal of MMIJ, 126 (2010) p103-106
- 16) C. Hagelüken: ERZMETALL, 59 (2006) p152-161
- 17) C. Hagelüken: Proc.EMC-2005, 1 (2005) p307-323
- 18) 田中正幸: Journal of MMIJ, 123 (2007) p675-677
- 19) 山下善久: 自動車技術, 14 (1994) p16-26
- 20) 若松直敏, 前田吉彦, 井上洋: Journal of MMIJ, 43 (1996) p 42-48
- 21) Thomas Varley, E. P. Barrett, C.C. Stevenson and Robert H. Bradford: U.S. Bur. Mines.Bulletin, 211(1923) p 1-99
- 22) Barrett. E.P: Degree of Metallurgical Engineer; Rolla. Mo. 1924
- 23) 今泉嘉一郎: 日本鉱業会誌 93号 (明治25年11月号) p511-519, 94号 (明治25年12月号) p545-569
- 24) 石部 功: 日本特許 第217824号 昭和30-4506
- 25) 佐野幸吉, 岡嶋和久: 鉄と鋼 ( I ) 第44年第8号 (1958) p859-865, ( II ) 第45年第6号(1959) p595~600, ( III ) 第47年第6号(1961) p795-800
- 26) 岡嶋和久, 井上道雄, 佐野幸吉: 鉄と鋼 ( I ) 第47年第9号(1961) p1137-1143, ( II ) 第47年11号(1961) p1577-1582

- 27)岡元敬蔵, 椎田安昭, 田中良司: 九州鋁山学会誌 27(1958) p290-297
- 28)大久保安威: 塩化揮発ペレット法に関する研究,東京大学, 1970, 博士論文
- 29)八木貞之助, 溝口敬一: 九州鋁山学会誌第32号10号964 (1964) p336-341
- 30)吾妻 潔, 後藤倍音, 斉藤幸七: 昭和38年度合同秋季大会 分科会資料 (日本鋁業会誌) (1963) p18-94
- 31)矢沢 彬, 亀田満雄: 昭和38年度合同秋季大会 分科会資料 (日本鋁業会誌) (1963) P25-29
- 32)江島辰彦, 亀田満雄: 東北大学選鑛製錬研究所彙報 20巻1号(1964) p29-40
- 33)矢沢 彬, 亀田満雄: 日本鋁業会誌, 81(1965) p35-41
- 34) K. Murase, K. Machida, G. Adachi: Journal of Alloys and Compounds, 217 (1995) p218-225
- 35)中山勝也: 塩化揮発法による焼却灰からの重金属の高効率分離・回収, 名古屋大学, 2007, 博士論文
- 36) K. Mineta and T. H. Okabe: J. Physics and Chemistry of Solids, 66(2005) p318-321
- 37) K. Mineta, T. H. Okabe: Proc. International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry-XI (2003).
- 38) T. H. Okabe, R. Matsuoka, and O. Takeda: Proc. EWAS2004,1(2004) p893-902
- 39) R. Nonaka, K. Sugawara and T. Sugawara: The Society of Chemical Engineers, 30(2004) P715-720
- 40)菅原勝康, 菅原拓男, 野中利瀬弘: 塩化揮発法によるレアメタルの分離精製方法, 特開 2008-222499
- 41) H. Takahashi, K.Sugawara and R. Nonaka: The Society of Chemical Engineers, 34(2008) p527-532
- 42) T. Kato, Y. Niregi, K. Murakami, K. Sugawara: Proc.APCRE'11 (2011) A-25
- 43) S. Kido: Journal of MMIJ, 123(2007) p772-775
- 44)光和精鋁技術部情報 (2010,12)
- 45) W. J. Hall and P. T. Williams: Resources, Conservation and Recycling 51 (2007) p691-709
- 46) J. Molto, R. Font, A. Galves and J.A. Conesa: J. Anal. Appl. Pyrolysis 84 (2009) p68-78
- 47) S. Kido: Journal of MMIJ, 123 (2007) p284-290
- 48) K.Takai: *KANKYO JOUKA GIJUTU*, 8(2009) p30-35
- 49) S.Rio, C.Verwilghen, J.Ramaroson, A.Nzihou and P.Sharrock: Journal of Hazardous Materials, 148(2007) p521-528
- 50) C.C.Y. Chan and D.W. Kirk: Journal of Hazardous Materials B64 (1999) p75-89
- 51) C.A.Pickles: Journal of Hazardous Materials 166 (2009) p1030-1042

- 52) G.Lee and Y.J.Song: Minerals Engineering 20(2007) p739-746
- 53) K.Park, W.Sato, G.Grause, T.Kameda and T.Yoshioka: Thermochimica Acta, 493(2009) p105-108
- 54) G.Fraissler, M.Jöller, T.Brunner and I.Obernberger: Chemical Engineering and Processing, 48(2009) p380-388
- 55) K. A. Smith and I. Iwasaki: Mineral and Metallurgical Processing, 2(1985) p42-47
- 56) K.Mineta and T.Okabe: Journal of MMIJ, 121(2005) p284-290
- 57) Y.J. Park and D.J. Fray: Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) p1152-1158
- 58) Weir: U.S. Patent Number: 4,606,763

## 第2章 塩化揮発法による廃電子基板に含有される各金属の揮発挙動

### 2.1 緒言

現在、廃電子基板は重要なリサイクル原料として評価されている。廃電子基板の多くは銅製錬施設で処理されて有価金属の回収がなされているが、酸化されやすいレアメタルなど、処理された金属の一部はスラグに混入し、その回収は現行の技術では経済的に困難な面もあり、再生されることなく廃棄されている。リサイクルに関する既往の研究では、高温域での反応を利用した乾式法や浸出、溶媒抽出や電解など各種の分離工程を伴う湿式処理の研究<sup>1)</sup>等が行われている。本研究では、塩化物が低沸点で揮発する点に特徴を持つ塩化揮発法に着目し、現行の製錬法では回収できない金属等の塩化揮発挙動を調査した。ハロゲンガスを固定化したプラスチック材料の熱分解法を利用する研究<sup>2,3)</sup>や、ペレット化した添加  $\text{CaCl}_2$  による塩化揮発を行う、廃棄物から有価金属を回収する事例を商業的規模で論じた論文<sup>4,5)</sup>が発表されている。塩化揮発法の特徴は、比較的低温において多くの金属あるいは金属酸化物や金属硫化物を揮発分離できる点にあり、この特徴を利用したレアメタルの新たなリサイクル技術として利用することが期待される。

報告されている主な論文は、都市ごみの溶融飛灰に含まれる重金属の揮発挙動に関する研究<sup>6,7)</sup>やアーク炉ダストの塩化揮発に関する熱力学的解析<sup>8)</sup>、塩素源としてポリ塩化ビニルを利用したアーク炉飛灰ダストの処理<sup>9)</sup>や、ポリ塩化ビニルによる In 酸化物からの In 回収<sup>10)</sup>に関する研究等がある。さらに、 $\text{CaCl}_2$  の熱分解におけるガス中の湿度と重金属の揮発挙動<sup>11)</sup>、黄銅鉍精鉍への低温塩化揮発に関する研究<sup>12)</sup>やコンデンサスクラップからの Ta の分離回収に関する研究<sup>13)</sup> などもある。塩化揮発法は高沸点の金属を低沸点の塩化物として、低エネルギーで揮発・回収することができる特徴を有しており、Table 2.1 に電子基板中に含まれる主要金属およびその塩化物の沸点を示す。この表から明らかのように、各金属を塩化物に変換することにより沸点が大幅に低下することから、塩化揮発のプロセスは省エネルギーの観点から有利である。上述の多くの研究報告内容を見てみると、ベースメタル、レアメタルや貴金属を多量に含む廃電子基板を対象にした塩化揮発に関する研究報告は皆無に近い。ここでは廃電子基板を粉末状に粉砕した金属を多く含有する粉砕基板と、粉砕後に焼却した金属酸化物が大半の基板焼却灰の 2 種類の試料を対象に塩化揮発挙動を調査した。また、熱力学平衡計算によるシミュレー

シオンを行い、塩素化と揮発反応に関する平衡定数の算出並びに気相中の塩素-酸素分圧の関係から各金属の揮発挙動について理論的な考察を行った。

Table 2.1 各金属および塩化物の沸点(°C) (Calculated by HSC Chemistry5.1)

金属	Cu	Zn	Pb	Fe
沸点(°C)	2,569	906	1,748	2,858
塩化物	CuCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>
沸点(°C)	813	733	954	666

金属	Ni	Sb	Ag	Au
沸点(°C)	2,858	2,107	2,167	2,854
塩化物	NiCl <sub>2</sub>	SbCl <sub>3</sub>	AgCl	AuCl
沸点(°C)	970	252	1,595	942

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 実験試料

本実験に使用した試料は、廃電子基板をせん断式粉碎機及び衝撃式破碎機を用いて粉碎し、106  $\mu\text{m}$  の篩で篩分けした粒径 106  $\mu\text{m}$  以下の粉碎基板と、2mm まで粉碎後 400°C で 1h、さらに 700°C で 1h の焼却を行った後に、粒径を 110  $\mu\text{m}$  以下に調整した基板焼却灰である。実験試料の元素分析値を Table 2.2 に示すように、試料の主成分は Cu, Fe 及び Zn といったベースメタルに、Sn や Ni, Sb などのレアメタルが比較的多く含まれ、Au をはじめとする貴金属も銅精鉱などと比較して大変多く含まれている。廃電子基板の粉碎基板および基板焼却灰の試料の写真を Fig. 2.1 に示したが、色合いが白く感じられる粉碎基板と黒っぽい茶色の基板焼却灰である。また、Fig. 2.2 の X 線回折の解析結果、粉碎基板では Cu や Sn などの金属が検出され、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。他にも Sb, Ni などの金属の複合酸化物の回折線とある程度の一致も見られたが、確実な特定には至らなかった。

Table 2.2 実験試料の元素分析値 (ICP-OES, unit:[w%], \*[g/t])

	Cu	Sn	Fe	Al	Pb	Zn	Ni	Sb
粉碎基板	13.4	2.9	2.8	1.3	0.9	1.8	0.4	0.4
基板焼却灰	20.4	0.9	3.1	1.6	1.3	1.3	0.6	0.4

	Au*	Pd*	Ag*	Cr*	Ti*	Co*	SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	CaO <sup>1)</sup>
粉碎基板	160	140	486	1,700	2,068	230	35.5	9.1
基板焼却灰	430	270	1,020	710	1,989	272	32.0	8.5

1)XRF



Fig. 2.1 廃電子基板試料 (左：粉碎基板 右：基板焼却灰)

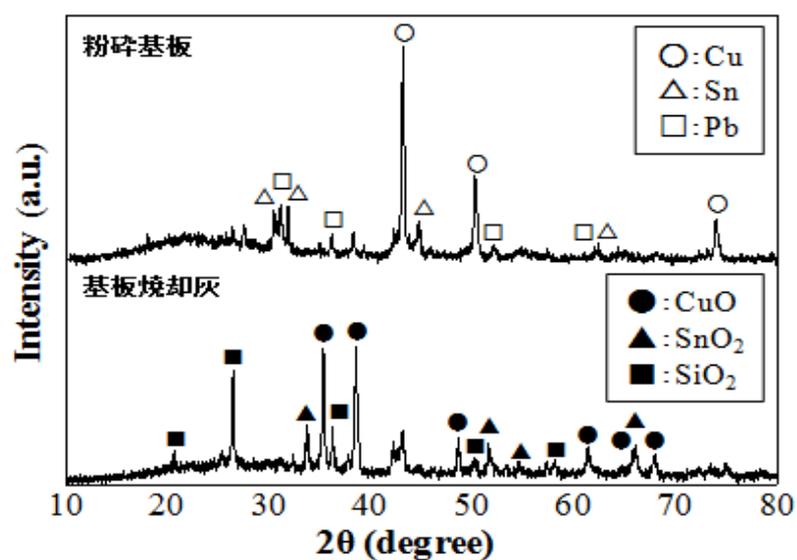


Fig. 2.2 粉碎基板及び基板焼却灰の X 線回折による解析結果

## 2.2.2 実験手順

Fig. 2.3 に実験フロー図, Fig. 2.4 に実験装置 (横型管状電気炉) の概略図, Fig. 2.5 に捕集装置の概略図を示す。実験手順は, 試料 1g をアルミナボート (ニッカトー製 SSA-H; W20×H13×L102mm) に入れ, 内径 26mm 長さ 1,000mm の石英製反応管内に移し, Ar ガス雰囲気下 (100mL/min) で所定温度まで加熱する。所定温度到達後, Cl<sub>2</sub> ガスに切り替えて塩素化反応を進めるとともに, 加熱時に発生する揮発成分は水封瓶 (イオン交換水) を用いて捕集した。加熱終了後の反応管内生成物及び捕集液は前処理後, ICP 発光分光分析装置 (SII SPS5510) を用いて定量分析を行った。実験の詳細手順は, 試料を 1g 入れたアルミナボートを石英反応管内の所定位置に置き, 反応管内を高純度 Ar ガス (100mL/min) で 10 分間置換を行う。この時, 電気炉は試料加熱部から離れた位置にあり所定温度まで予熱しておき, Ar ガス置換後に電気炉を所定位置 (試料加熱部) に移動させて所定温度まで加熱する。所定温度に到達後, 直ちに所定流量の Cl<sub>2</sub> ガスに切り替える。Cl<sub>2</sub> ガスに切り替えた時点を反応開始時間とする。所定時間加熱後, 直ちに電気炉を移動させ, 系内に流すガスを高純度 Ar ガス (100mL/min) に切り替える。その後室温近くまで試料を冷却させた後, アルミナボートを取り出し, すぐに重量を測定する。アルミナボート上に残った試料 (揮発残渣) は, X 線回折 (JEOL JDX-3530) による解析と化学分析を行う。化学分析の前処理は揮発実験後の試料を 0.1g 量り取り, 硝酸または王水を 30mL 加え, 150°C で 2h 加熱後 100mL にメスアップして ICP 発光分光分析装置による定量分析を行う。揮発実験後, 捕集装置のイオン交換水は 250mL にメスアップして, また反応管内の揮発生成物は王水にて溶解洗浄した後に, 250mL にメスアップして ICP 発光分光分析装置により分析を行う。

なお, 揮発率を求める揮発率計算式を式 (1) に示した。

揮発率 =  $V_M$  [%], 反応後の残渣に含まれる金属重量 =  $M_R$ , 反応前の試料に含まれる金属重量 =  $M_S$  とした場合の揮発率は, 次式で示される。

$$V_M = (1 - M_R/M_S) \times 100 \quad \dots \dots (1)$$

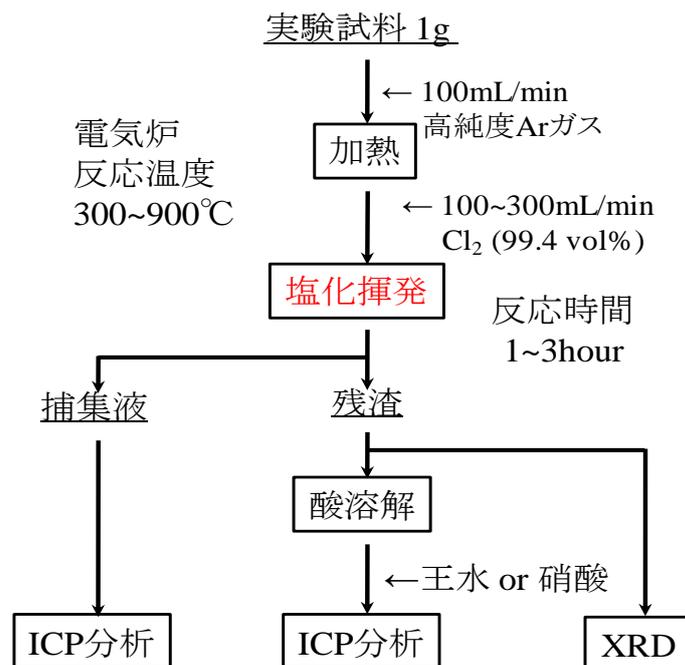


Fig. 2.3 実験フロー図

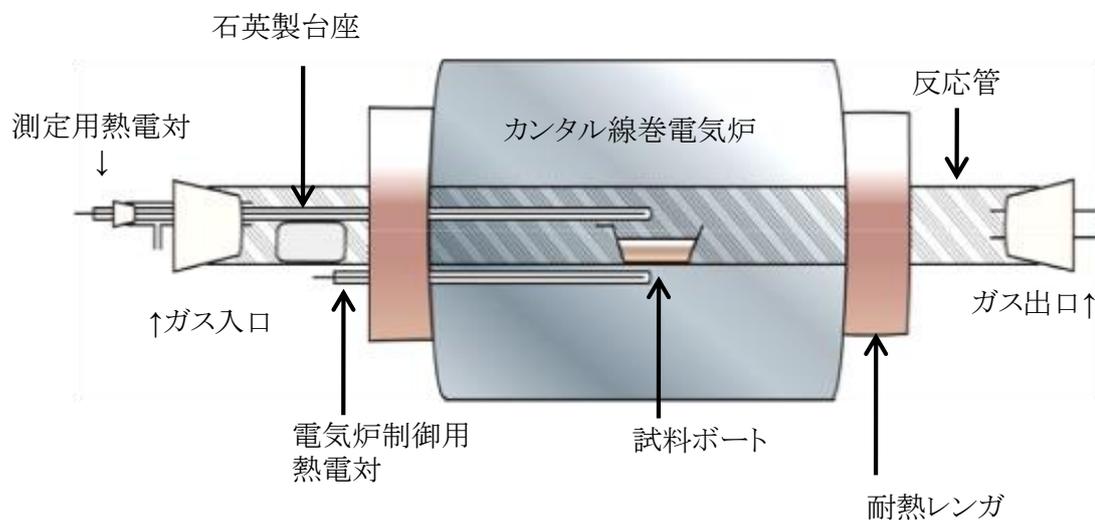


Fig. 2.4 塩化揮発実験装置概略図

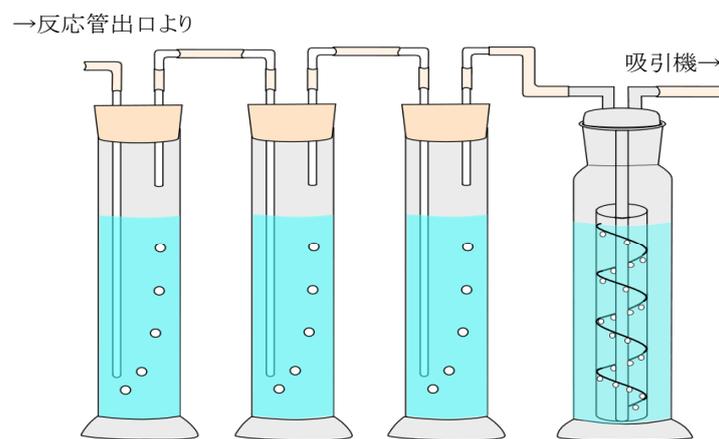


Fig. 2.5 捕集装置概略図

## 2.3 実験結果及び考察

### 2.3.1 主要金属の塩化揮発挙動に対する反応時間の影響

Cl<sub>2</sub>ガス流量 100mL/min, 反応温度 500°Cとした際の粉碎基板の主要金属の揮発挙動に対する反応時間の影響について Fig. 2.6 に示し, 基板焼却灰の主要金属の揮発挙動に対する反応時間の影響について Fig. 2.7 に示す。Fig. 2.6 及び Fig. 2.7 の結果から, 反応時間が 1h の Zn, Cr 及び Fe の揮発率は, 粉碎基板を用いた実験の値が, 基板焼却灰を用いた値と比較して高くなった。さらに, 反応時間を延長させたが, 各金属の揮発率はそれほど増加していない。この結果, 反応時間による各金属の揮発率の変化はないと判断し, 本調査では反応時間を 1h に固定して実験を進めた。

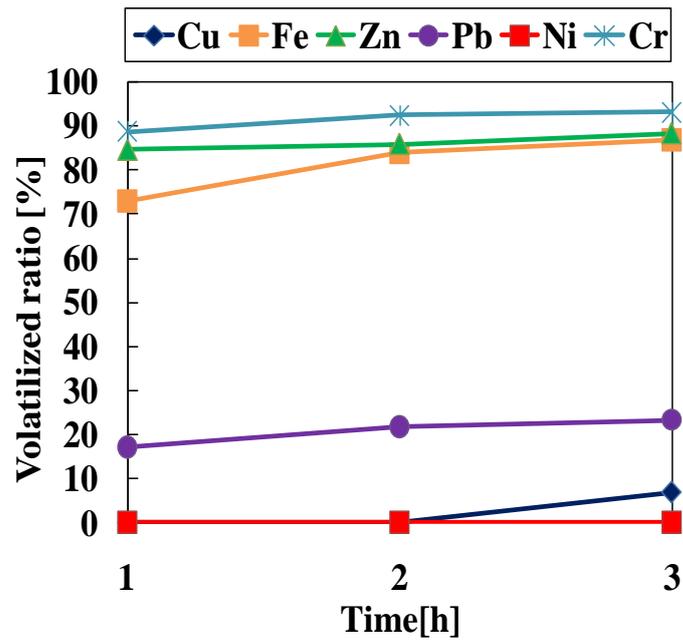


Fig. 2.6 粉碎基板における揮発率に対する反応時間の影響  
(Cl<sub>2</sub>ガス流量 100mL/min, 反応温度 500°C)

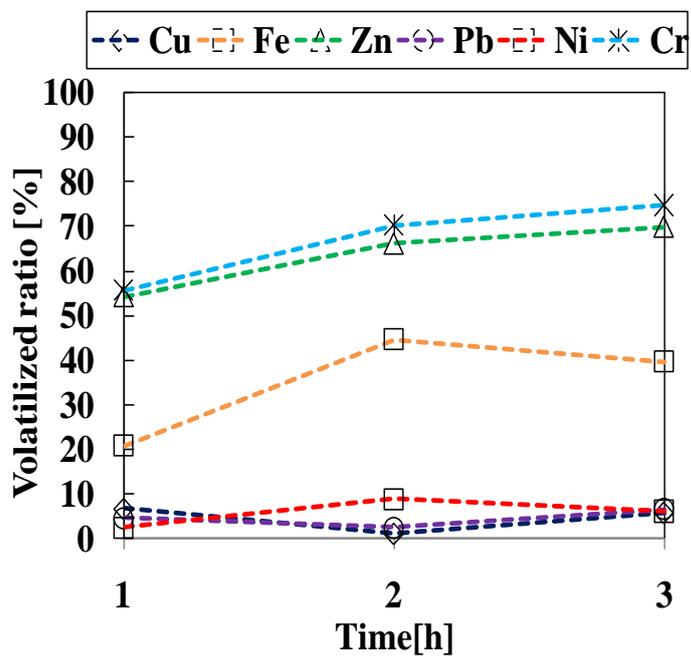


Fig. 2.7 基板焼却灰における揮発率に対する反応時間の影響  
(Cl<sub>2</sub>流量 100mL/min, 反応温度 500°C)

### 2.3.2 主要金属の塩化揮発挙動に対する Cl<sub>2</sub> ガス流量の影響

Fig. 2.8 に粉碎基板, Fig. 2.9 に基板焼却灰を用いた場合の塩素ガス流量の変化による主要金属の揮発挙動を示す。Fig. 2.8 及び Fig. 2.9 に示すように反応温度 600°Cにおいて, Cl<sub>2</sub> ガス流量を 100mL/min から 300mL/min に変化させた場合でも, それぞれ Zn, Cr, Fe の各金属の揮発率は比較的高い値を示しており, その揮発率に大きな変化は見られずにほぼ一定の値を示している。ただし, 200mL/min において Cu, Ni, Pb の揮発率に低下が見られた。この要因としては, 実験に用いた試料の分析結果から各々の金属含有量のばらつきが比較的高かったことが要因かと考えられる。この結果, Cl<sub>2</sub> ガス流量による主要金属の揮発率に与える影響は少ないと思われ, 調査では Cl<sub>2</sub> ガス流量 100mL/min に固定して実験を進めた。

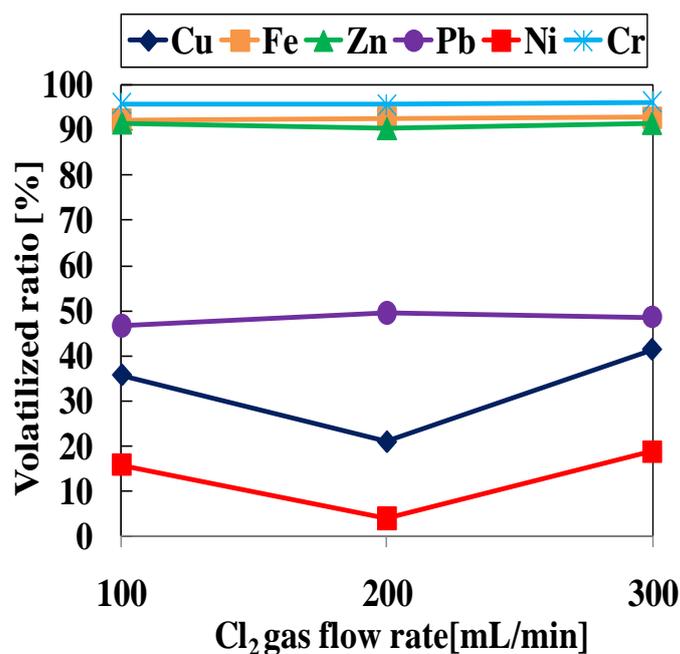


Fig. 2.8 粉碎基板における揮発率に対する Cl<sub>2</sub> ガス流量の影響  
(反応時間 1h, 反応温度 600°C)

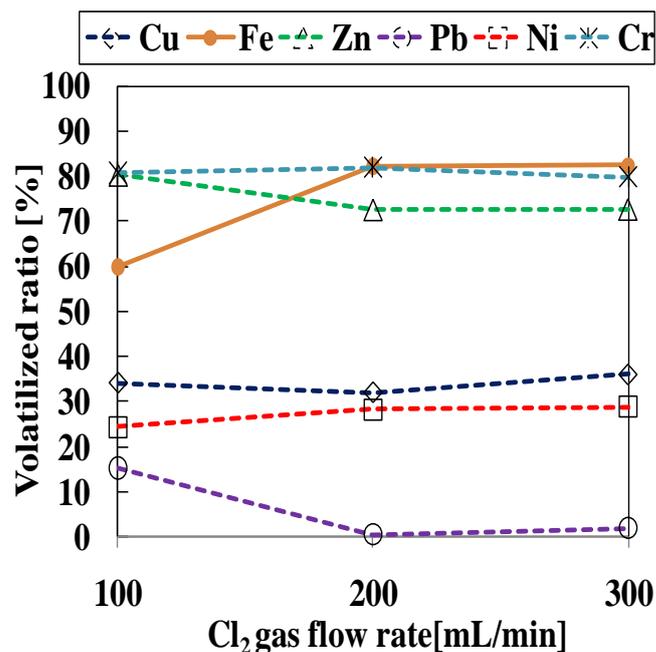


Fig. 2.9 基板焼却灰における揮発率に対する Cl<sub>2</sub> ガス流量の影響  
(反応時間 1h, 反応温度 600°C)

### 2.3.3 粉碎基板を用いた塩化揮発実験

#### 2.3.3.1 塩化揮発挙動に対する加熱温度の影響

反応時間及び Cl<sub>2</sub> ガスの流量による影響の実験結果を踏まえ、以降に述べる実験結果の条件は、反応時間を 1h, Cl<sub>2</sub> ガス流量を 100mL/min に固定している。Fig. 2.10 から Fig. 2.12 に粉碎基板を用いた場合の含有金属の揮発率に対する加熱温度の影響を示す。

粉碎基板中の Cu, Fe, Zn 及び Pb の揮発率の加熱温度の影響を Fig. 2.10 に示す。Fe 及び Zn は 400°C 程度から揮発するが、Cu, Pb の揮発は 500°C 付近から観察される。粉碎基板中の Au, Ag, Ni, Sb の揮発率に対する加熱温度の影響を Fig. 2.11 に示す。Au は 400°C 付近から揮発し、Ni は 600°C 付近から揮発が観察される。Sb は 300°C から 90% 以上の高い揮発率を示し、他の金属とは特異な挙動である。Ag の揮発は 900°C でも観察されない。粉碎基板中の Ti, Cr, Co 及び Zr の揮発率に対する加熱温度の影響を Fig. 2.12 に示す。Ti, Cr 及び Zr は 400°C 付近から揮発が観察される。Co の揮発率は 700°C 付近から大きくなっている。Ag を除くほぼすべての金属において、500°C~600°C の温度領域から塩化揮発挙動が確認され、700°C~900°C の高温領域において、80% 以上の高い揮発率が得られた。

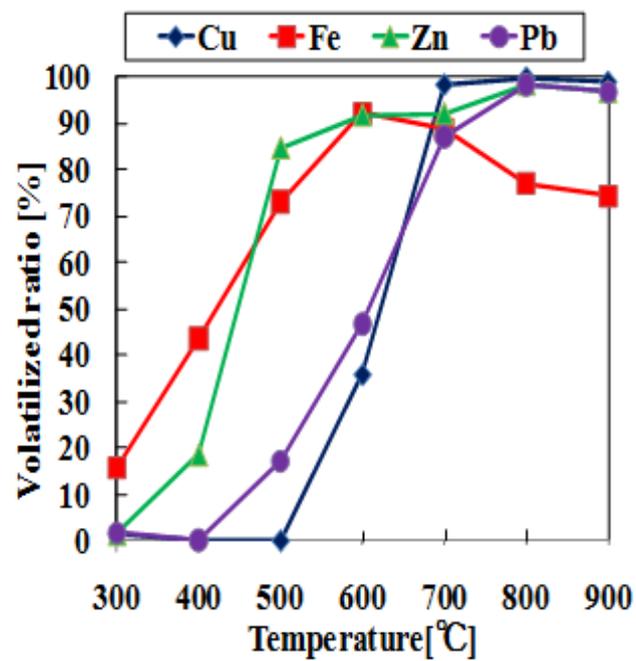


Fig. 2.10 粉碎基板における揮発率に対する温度の影響  
(反応時間 1h,  $\text{Cl}_2$  ガス流量 100mL/min)

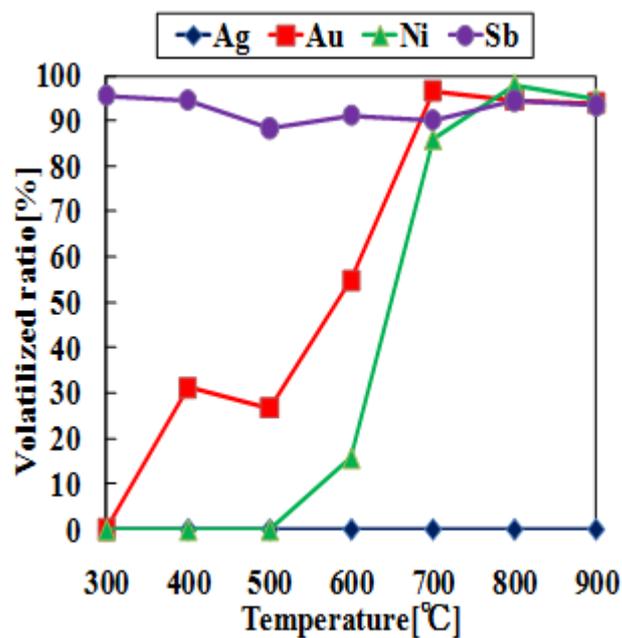


Fig. 2.11 粉碎基板における揮発率に対する温度の影響  
(反応時間 1h,  $\text{Cl}_2$  ガス流量 100mL/min)

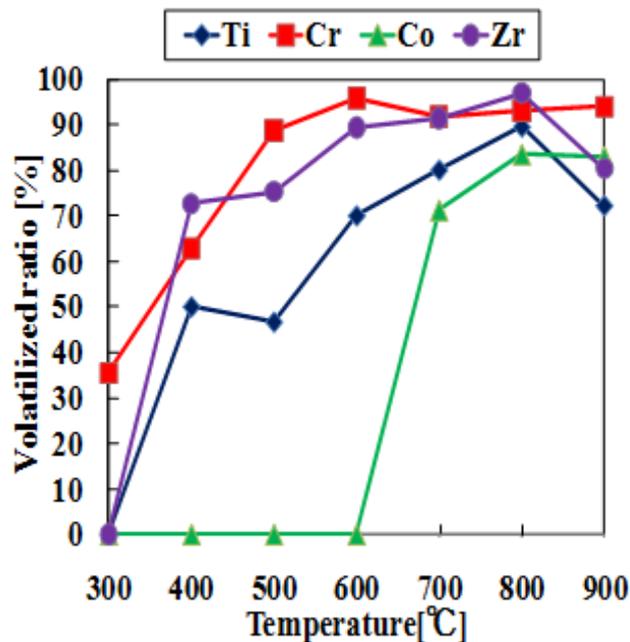


Fig. 2.12 粉碎基板における揮発率に対する温度の影響

(反応時間 1h,  $\text{Cl}_2$  ガス流量 100mL/min)

### 2.3.3.2 粉碎基板を用いた塩化揮発後の残渣について

粉碎基板を用いて塩化揮発実験を行った後の、アルミナボートに残った試料の X 線回折の解析結果を Fig. 2.13 に示す。塩化揮発後の残渣は 600°C 以下で  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{PbCl}_2$  等のピークが検出される。700°C 以上になると  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$  のピークが消えて  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  のピークが検出される。なお、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は使用した  $\text{Cl}_2$  ガス中の水分の含有量がほぼ 20ppm 以下であること、水和物が 110°C に昇温されると無水物になることから、揮発実験の終了後に冷却されて X 線回折装置を用いて分析する間に、大気中の水分を吸収して生成したものと考えられる。X 線回折の解析結果からは、粉碎基板を用いた実験において、X 線回折に現れている  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のピークが 700°C 以上で消えており、Cu の塩化揮発が終了したと推察される。

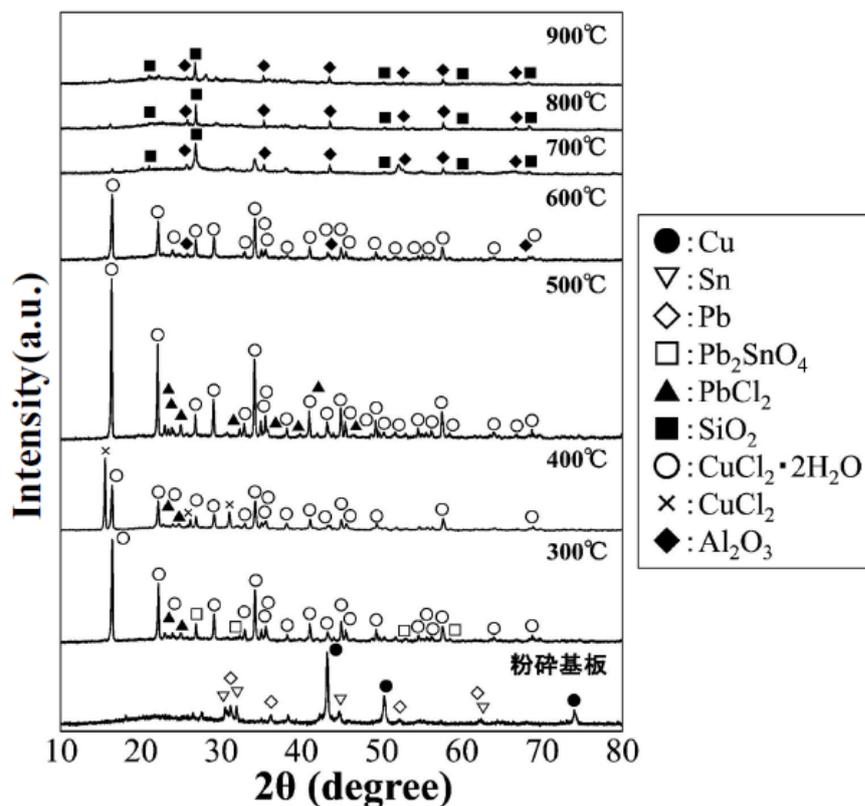


Fig. 2.13 粉碎基板を用いた塩化揮発後の残渣の X 線回折の結果

### 2.3.4 基板焼却灰を用いた塩化揮発実験

#### 2.3.4.1 塩化揮発挙動に対する加熱温度の影響

基板焼却灰の各金属の揮発率に対する加熱温度の影響を調査した結果を述べる。Cu, Fe, Zn 及び Pb の金属の揮発に対する加熱温度の影響を Fig. 2.14 に示す。Fe 及び Zn の揮発は 400°C 付近から観察されるが、Cu 及び Pb の揮発は 500~600°C 付近から観察される。基板焼却灰中の Au, Ag, Ni 及び Sb の揮発に対する加熱温度の影響を Fig. 2.15 に示す。Au 及び Sb の揮発は 400°C 付近から観察され、Ni の揮発は 600°C 付近から観察された。粉碎基板の Sb の揮発は 300°C から 90% 以上の揮発率を示したが、基板焼却灰中の Sb 揮発は 400°C 付近から見られ、温度の上昇によって Sb の揮発率は増加している。Ag の揮発は、800°C で観察されているが、温度依存性は十分に把握できなかった。基板焼却灰中の Ti, Cr, Co 及び Zr の揮発率への加熱温度の影響を Fig. 2.16 に示す。Cr の揮発は 300°C 付近から観察される。Ti の揮発は 600°C 付近から観察される。その他の金属は 700°C 以上で揮発が観察される。Fig. 2.14 から Fig. 2.16 によって、温度上昇に伴い全ての金属

酸化物の揮発率が増加していることが確認される。300℃～500℃では多くの金属酸化物において高い揮発率を得ることは困難であるものの、600℃～700℃から揮発率も増加し、800℃～900℃における高温領域において、ほぼ、70～80%以上の高い揮発率が得られた。

基板焼却灰中のSbが80%以上の高い揮発率を示すのは、700℃以上の温度域であった。

前節の粉碎基板の各金属の揮発率と、本節の基板焼却灰の各金属酸化物の揮発率の加熱温度の影響を同一加熱温度で比較すると、粉碎基板の各金属の揮発率のほうが概ね高い数値を示している。

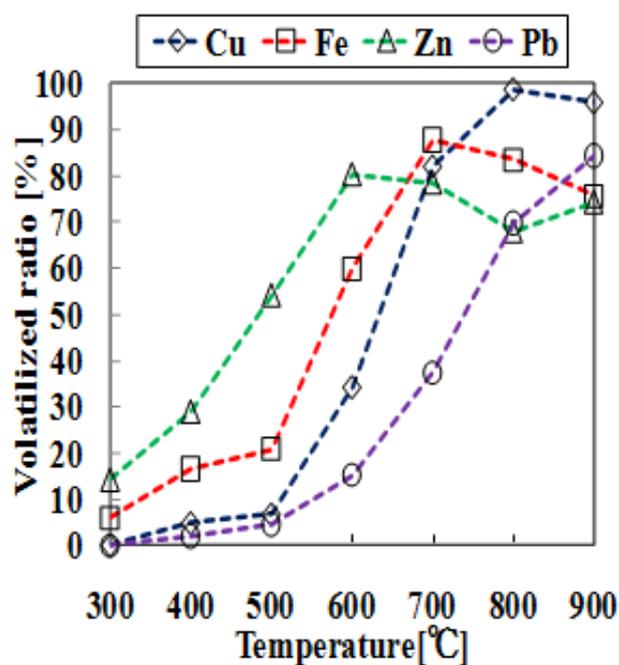


Fig. 2.14 基板焼却灰における揮発率に対する温度の影響

(反応時間 1h, Cl<sub>2</sub> ガス流量 100mL/min)

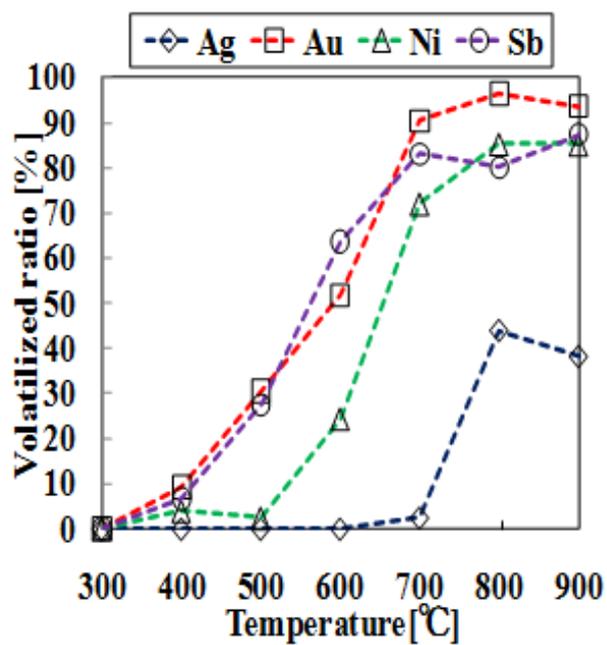


Fig. 2.15 基板焼却灰における揮発率に対する温度の影響  
(反応時間 1h,  $\text{Cl}_2$  ガス流量 100L/min)

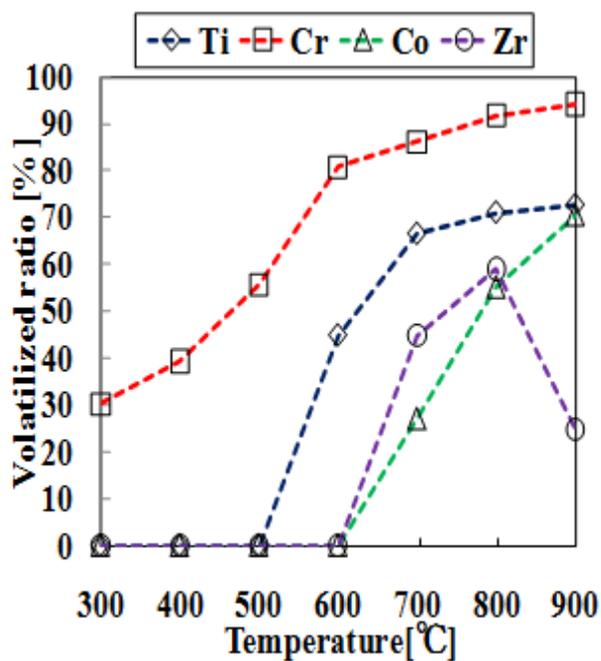


Fig. 2.16 基板焼却灰における揮発率に対する温度の影響  
(反応時間 1h,  $\text{Cl}_2$  ガス流量 100mL/min)

### 2.3.4.2 基板焼却灰の塩化揮発後の残渣について

基板焼却灰を使用した場合、塩化揮発後のアルミナボートに残った試料の X 線回折の解析結果を Fig. 2.17 に示す。基板焼却灰を使用した場合、塩化揮発後の残渣には 700°C 以下では主に  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のピークが検出されるが、800°C 以上になると  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のピークが消え、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  のピークが検出された。Cu は 800°C 以上で塩化反応によって、ほぼ 100% 近くが揮発したと考えられる。また、基板焼却灰中の Sn に着目すると、Sn は塩化物としての揮発温度が 626°C であるにも関わらず、 $\text{SnO}_2$  の形態で揮発しないまま残留していることが確認され、揮発後、塩化揮発反応管の比較的低温の出口部に固化していた揮発物の定量分析を行ったが、Sn の存在は分析上では確認できなかった。

その要因については、Sn が他の金属と複合酸化物を形成していることなどが考えられるが、明確な要因を解明するには至っていない。

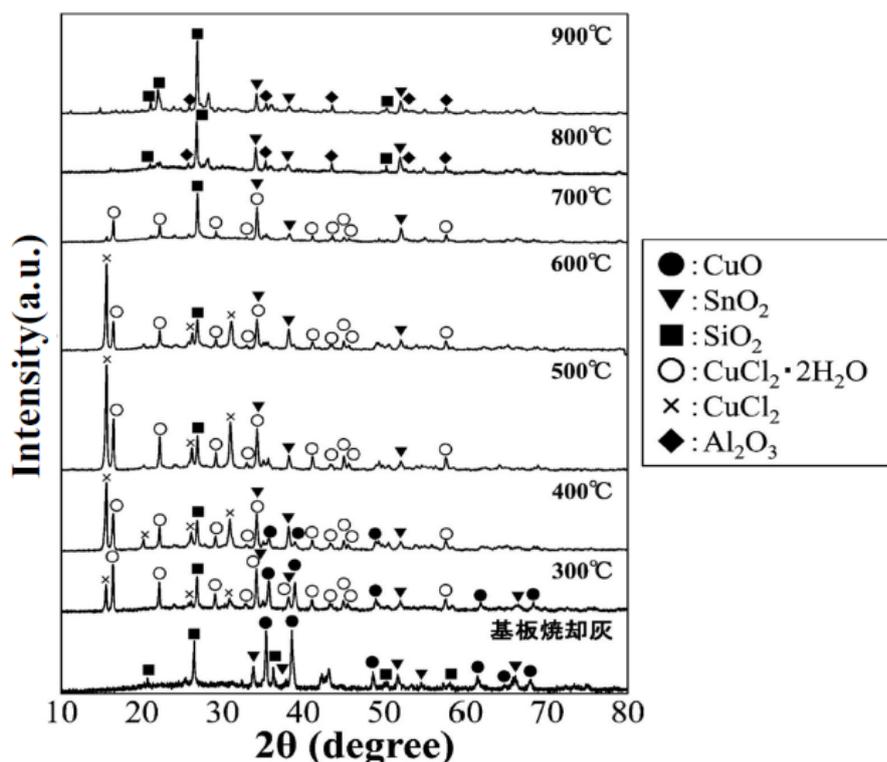


Fig. 2.17 基板焼却灰の塩化揮発後の残渣の X 線回折結果

### 2.3.5 高温領域における昇華回収物の金属分布

揮発終了後の金属がどのような割合で反応管、捕集液、残渣に分布して存在するか、900°Cの高温領域における塩化揮発後の各金属の分布率をFig. 2.18及びFig. 2.19に示す。

ただし、ここでは微量元素は測定による誤差が多いため、元素は基板中に比較的多く含まれているCu, Zn, Pb, Ni及びSbを選定している。この実験装置内での分布率は、反応管および捕集液から採集及び回収した揮発物と、アルミナボート内の揮発残渣物の合計を100w%にして、各金属が回収できた場所ごとの割合を示している。また、実験条件は反応時間1h, Cl<sub>2</sub>ガス流量100mL/minである。Fig. 2.18及びFig. 2.19より、塩化揮発後の揮発金属の多くが、反応管出口部の温度の低下している反応管内で固化していることが確認できた。また、粉碎基板と基板焼却灰の2種類の試料の揮発率を比較すると、アルミナボート内の揮発残渣に存在する割合の大小から、粉碎基板中の金属の方が残渣中に少なく、高い揮発率を示していることが分かる。粉碎基板では残渣中にNi以外の金属はほとんど残らないが、基板焼却灰ではCuを除いて比較的多く残存している。

この要因は含有金属の酸化物が複合酸化物等を形成しているか、酸化物が未反応のまま残留していると推察される。

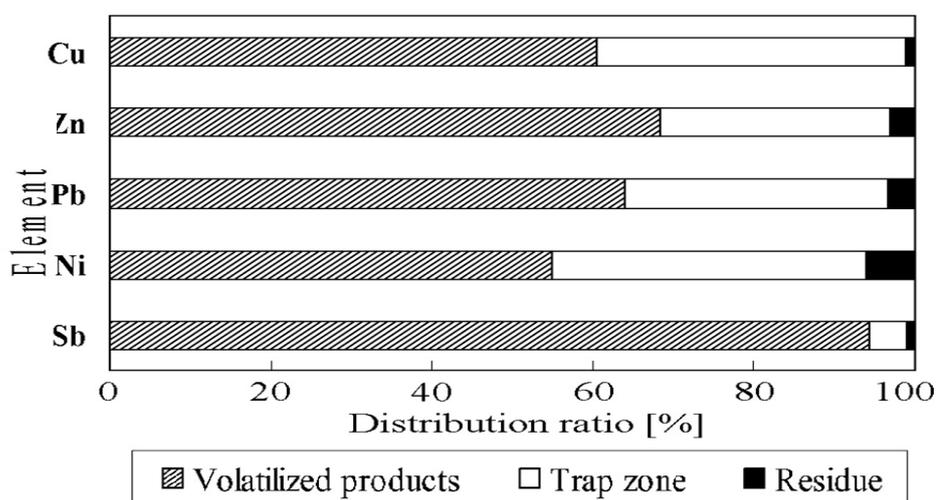


Fig. 2.18 粉碎基板における塩化揮発後の金属分布率(900°C)

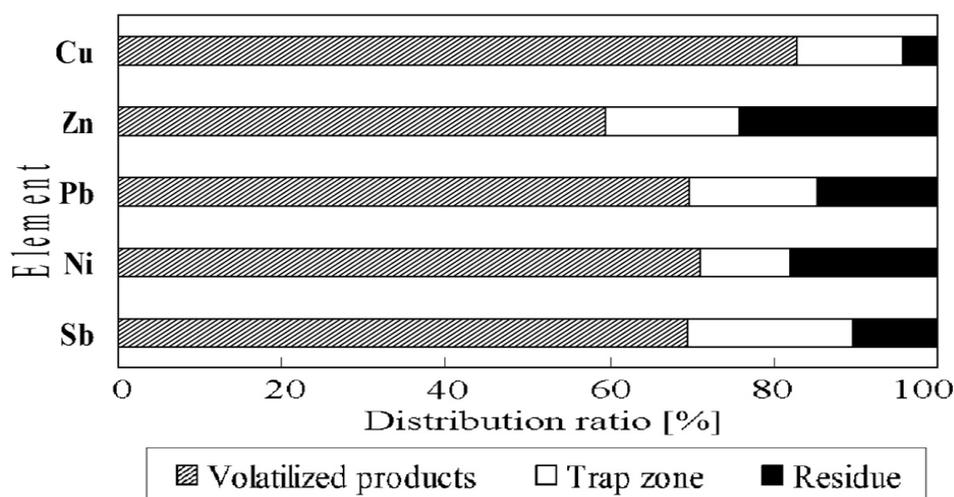


Fig. 2.19 基板焼却灰における塩化揮発後の金属分布率(900°C)

### 2.3.6 塩化揮発後の反応管出口部の生成物

塩化揮発実験終了後の揮発成分がどのような形態で反応管内に残留したのか確認するために、揮発後の固化物のX線回折による解析を行った。試料として粉碎基板を1g使用し、実験条件は反応時間を1h、Cl<sub>2</sub>ガス流量を100mL/min、反応温度は900°Cである。

Fig. 2.20 に反応管出口部の固化した揮発物写真を示し、Fig. 2.21 に反応管出口部の固化した揮発物のX線回折の解析結果を示す。Fig. 2.20 に示した写真は、無水CuCl<sub>2</sub>の黄色みがかかった色である。CuCl<sub>2</sub>のピークがX線回折の解析結果から検出されたことから、塩化揮発後に塩化物の形態で固化（析出）したものと示唆される。



Fig. 2.20 反応管出口部に固化（析出）した揮発物の写真

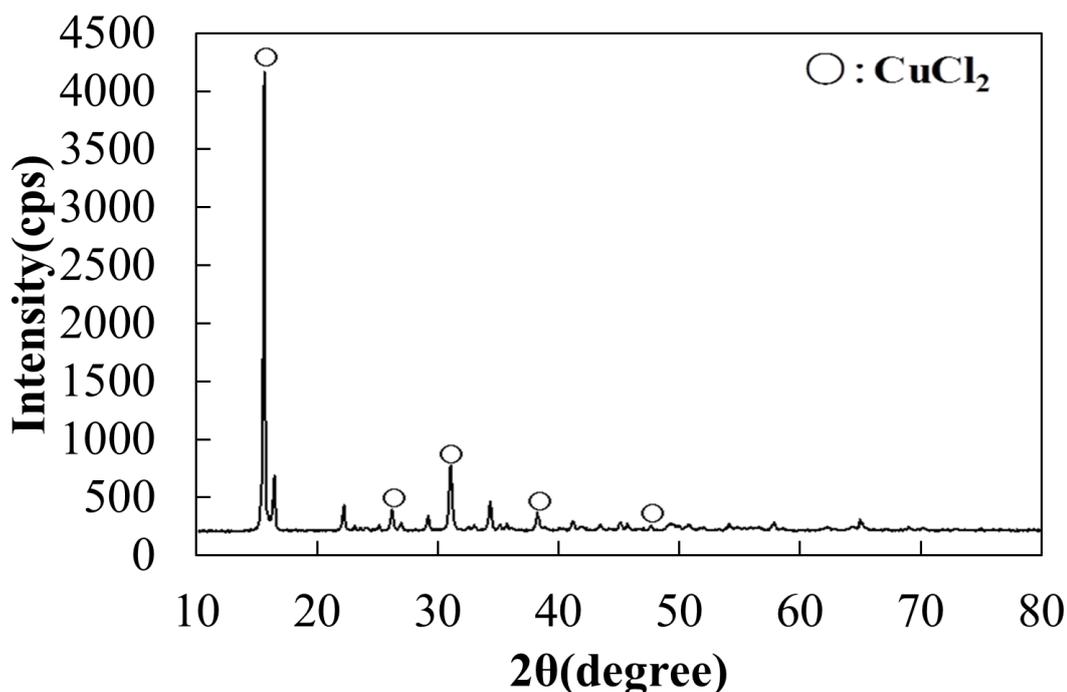


Fig. 2.21 反応管出口部の固化した揮発物の X 線回折の結果

### 2.3.7 塩化揮発挙動結果の熱力学平衡計算による考察

粉碎基板からの塩化揮発結果と基板焼却灰からの塩化揮発結果を比較すると、粉碎基板に含まれる金属の方が基板焼却灰に含まれる金属酸化物よりも、全体的に低温側で揮発することが示されている。粉碎基板に含まれる各金属は主に金属形態であり、Sb 等の酸化物形態の金属も存在しているため、粉碎基板からの揮発挙動は、金属からの塩化反応と酸化物からの塩化反応の 2 種類が考えられる。さらに、Sb の酸化物の塩化揮発挙動が、低温から高い塩化揮発率を示していることから、その他の影響因子も推察される。

ここで、熱力学平衡計算ソフト HSC Chemistry Ver5.1 (Outokumpu 社製) を用いて算出した基礎的なデータを用いて考察を行うことにした。反応時の標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G^\circ$ ) に関しては、 $\Delta G^\circ [\text{kJ/mol}] = -RT \ln k = -19.15T \text{Log}(k)$  と示される。一方、反応物 (A+B) = 生成物 (C+D) の反応系で考えると、反応平衡定数  $k$  は、反応物と生成物の活量又は mol 濃度で代用された  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  により、 $k = [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]$  で示される。

反応平衡定数  $k$  の対数  $\text{Log}(k)$  値がプラスの大きい数値の場合は、右辺の生成物 (C+D) の割合が増大し、マイナスの場合は反応生成物の割合が少ないことを意味する。以下の考察はこの理論を用いて進めている。Table 2.3 には各元素の塩化物の沸点を示す。

Table 2.3 の金属の塩化揮発の沸点は、それぞれの金属塩化物が固体から気体へと揮発する気化反応であり、反応平衡定数  $k$  は 1 と示されるため、 $\text{Log}(k)=0$  となる。この表からも  $\text{SbCl}_3$  の塩化揮発の沸点が低いことが分かる。次に、この計算ソフトを用いて金属からの塩化揮発と酸化物からの塩化揮発、さらに炭素が存在して酸化物との反応に寄与する場合の平衡定数  $k$  の  $\text{Log}(k)$  値を求めた。結果を Table 2.4 及び Table 2.5 に示す。

Table 2.4 には固体状態での各金属（単体）、金属酸化物及び各金属酸化物と炭素が共存する場合の平衡反応定数  $k$  から  $\text{Log}(k)$  値を算出した。また、Table 2.5 にはガス相として揮発する際の各金属、金属酸化物、金属酸化物と炭素共存系での  $\text{Log}(k)$  値を示している。

Table 2.3 各金属の塩化物の沸点と  $\text{Log}(k)$  値 (Calculated by HSC Chemistry5.1)

Temp.	300°C	500°C	700°C	900°C		
Metals	$\text{Log}(k)$	$\text{Log}(k)$	$\text{Log}(k)$	$\text{Log}(k)$	Reaction	B. Point (°C)
Sb	0.40	1.39	1.85	2.08	$\text{SbCl}_3=\text{SbCl}_3(\text{g})$	251
Sn	-3.29	-0.88	0.39	1.13	$\text{SnCl}_2=\text{SnCl}_2(\text{g})$	626
Fe	-3.22	-0.99	0.15	0.82	$\text{FeCl}_3=\text{FeCl}_3(\text{g})$	666
Zn	-5.01	-1.91	-0.21	0.85	$\text{ZnCl}_2=\text{ZnCl}_2(\text{g})$	733
Cu	-7.37	-3.16	-0.84	0.54	$\text{CuCl}_2=\text{CuCl}_2(\text{g})$	813
Au	-8.45	-4.22	-1.80	-0.25	$\text{AuCl}=\text{AuCl}(\text{g})$	941
Pb	-7.58	-3.47	-1.47	-0.25	$\text{PbCl}_2=\text{PbCl}_2(\text{g})$	954
Ni	-10.94	-5.62	-2.53	-0.53	$\text{NiCl}_2=\text{NiCl}_2(\text{g})$	970
Fe	-8.78	-4.31	-1.81	-0.56	$\text{FeCl}_2=\text{FeCl}_2(\text{g})$	1,027

Table 2.4 は、固体の金属とその酸化物が塩化反応を起こし、生成物は固相温度範囲にある場合の反応平衡定数  $k$  の  $\text{Log}(k)$  値を示しているが、金属と  $\text{Cl}_2$  ガスの反応が酸化物と  $\text{Cl}_2$  ガスの反応よりも  $\text{Log}(k)$  値が大きく、生成物の量が大きくなることを示している。また、金属酸化物に C（炭素）が存在した状態で、 $\text{Cl}_2$  ガスによる塩化反応への影響が現れる状況では、さらに反応平衡定数が大きくなり、より生成物が増える右辺への反応が進むことを示している。金属 Zn と  $\text{Cl}_2$  ガス、Zn 酸化物と C（炭素）が存在した状態での  $\text{Cl}_2$  ガスによる塩化揮発反応の平衡定数  $k$  から求めた  $\text{Log}(k)$  値も、ほぼ同じ程度で大きいことが示されている。

Table 2.4 各元素等の塩化反応の反応平衡定数 k から求めた Log(k) 値

(Calculated by HSC Chemistry5.1)

Temp.	300°C	500°C	700°C	900°C	
Elements	Log(k)	Log(k)	Log(k)	Log(k)	Reaction
Cu	12.26	7.27	4.48	2.78	$\text{Cu} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2$
CuO	2.86	1.49	0.81	0.47	$\text{CuO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
CuO	17.64	13.66	11.43	10.07	$\text{CuO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2 + \text{CO}(\text{g})$
Pb	24.98	16.57	11.99	9.06	$\text{Pb} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PbCl}_2$
PbO	10.21	6.98	5.45	4.49	$\text{PbO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PbCl}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
PbO	24.98	19.15	16.08	14.09	$\text{PbO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PbCl}_2 + \text{CO}(\text{g})$
Zn	30.03	20.52	14.96	11.35	$\text{Zn} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2$
ZnO	3.34	2.12	1.51	1.16	$\text{ZnO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
ZnO	18.11	14.29	12.13	10.75	$\text{ZnO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2 + \text{CO}(\text{g})$
Fe	24.36	16.45	11.88	9.23	$\text{Fe} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_2$
Fe	25.15	16.98	12.3	9.27	$\text{Fe} + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_3$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5.27	-3.83	-2.89	-2.23	$1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_3 + 3/4\text{O}_2(\text{g})$
FeO	18.46	14.17	11.72	10.48	$\text{FeO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_2 + \text{CO}(\text{g})$
Ni	19.83	12.72	8.57	5.86	$\text{Ni} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2$
NiO	2.86	1.34	0.47	-0.08	$\text{NiO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
NiO	17.63	13.51	11.1	9.51	$\text{NiO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2 + \text{CO}(\text{g})$
Sb	25.87	17.53	12.65	9.37	$\text{Sb} + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3$
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.48	0.41	0.14	$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3 + 3/4\text{O}_2(\text{g})$
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.7	18.73	16.34	14.53	$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3 + 3/2\text{CO}(\text{g})$
Sn	23.25	15.83	11.58	8.87	$\text{Sn} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2$
SnO	2.75	2.06	1.76	1.62	$\text{SnO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
SnO	17.52	14.23	12.38	11.22	$\text{SnO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2 + \text{CO}(\text{g})$
Au	-0.41	-1.16	-1.57	-1.8	$\text{Au} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{AuCl}$

Table 2.5 には、それぞれの金属が塩化物として気化した気相温度範囲における反応平衡定数 k の Log(k) 値を示した。この表を見ると、金属酸化物と炭素を含有した条件における塩化揮発反応平衡定数 k の Log(k) 値が最も高い値を示すことが分かる。次に、Fig. 2.23 には Cu 及び Pb の金属と酸化物の平衡定数 k の Log(k) 値の温度による変化と Fig. 2.24 には、Sb 及び Ni の金属と酸化物の平衡定数 k の Log(k) 値の温度変化を示した。

金属塩化物が固体から気体へと揮発する温度の平衡定数 k の Log(k) 値はゼロであり、これらの図において、それぞれの金属の平衡定数 k の Log(k) 値と温度との関係をプロットすると、固体状態から揮発点 (Boiling point) , さらに揮発が進行するという連続した曲線が得られる。Fig. 2.23 及び Fig. 2.24 には、固相温度範囲を実線で気相温度範囲は点線で示し、Table 2.3 で示す各相が変化する揮発点も併せて表示している。

Table 2.5 各元素等の塩化反応と塩化揮発時の平衡定数 k から求めた Log(k) 値

(Calculated by HSC Chemistry5.1)

Temp.	300℃	500℃	700℃	900℃	
Elements	Log(k)	Log(k)	Log(k)	Log(k)	Reaction
Cu	4.89	4.11	3.64	3.32	$\text{Cu} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2(\text{g})$
CuO	-4.51	-1.67	-0.04	1.01	$\text{CuO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
CuO	10.27	10.50	10.58	10.61	$\text{CuO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
Pb	17.39	13.09	10.53	8.82	$\text{Pb} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PbCl}_2(\text{g})$
PbO	2.62	3.51	3.98	4.25	$\text{PbO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PbCl}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
PbO	17.39	15.68	14.61	13.84	$\text{PbO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PbCl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
Zn	25.02	18.61	14.75	12.20	$\text{Zn} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{g})$
ZnO	-1.67	0.22	1.30	2.00	$\text{ZnO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
ZnO	13.10	12.39	11.93	11.60	$\text{ZnO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
Fe	15.58	12.14	10.07	8.67	$\text{Fe} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_2(\text{g})$
Fe	21.92	15.99	12.46	10.09	$\text{Fe} + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_3(\text{g})$
FeO	-8.49	-4.82	-2.73	-1.41	$1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3/4\text{O}_2(\text{g})$
FeO	9.68	9.86	9.92	9.92	$\text{FeO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
Ni	8.89	7.10	6.04	5.33	$\text{Ni} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{g})$
NiO	-8.09	-4.28	-2.07	-0.62	$\text{NiO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
NiO	6.68	7.89	8.56	8.97	$\text{NiO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
Sb	26.27	18.92	14.50	11.45	$\text{Sb} + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g})$
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	1.87	2.26	2.22	$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g}) + 3/4\text{O}_2(\text{g})$
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.10	20.12	18.20	16.61	$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g}) + 3/2\text{CO}(\text{g})$
Sn	19.97	14.95	11.97	10.00	$\text{Sn} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2(\text{g})$
SnO	-0.54	1.18	2.15	2.75	$\text{SnO} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
SnO	14.24	13.35	12.77	12.35	$\text{SnO} + \text{C} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
Au	-8.86	-5.39	-3.36	-2.05	$\text{Au} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{AuCl}(\text{g})$

これらの図表から、金属と Cl<sub>2</sub> ガスの反応、並びに金属酸化物と Cl<sub>2</sub> ガスの反応による塩化揮発反応では、金属と Cl<sub>2</sub> ガスの平衡定数 k の方がより大きい値を示しており、図示したグラフ (Fig. 2.23 及び Fig. 2.24) においても上部に位置することが分かる。塩化反応で右辺の生成物がより多くなる反応が優位であることを考えると、金属の塩化揮発反応が酸化物の揮発反応よりも低温域から起きることが推察される。特に、Sb の場合は金属酸化物として粉碎基板中に含まれており、この酸化物からの塩化揮発反応の平衡定数 k を比較すると、炭素の影響を受けた場合の値は、炭素の影響を受けていない場合の値よりも一桁大きい値を示している。この炭素の存在は、他の金属酸化物との反応においても同様に平衡定数値 k を増大させる影響を示している。

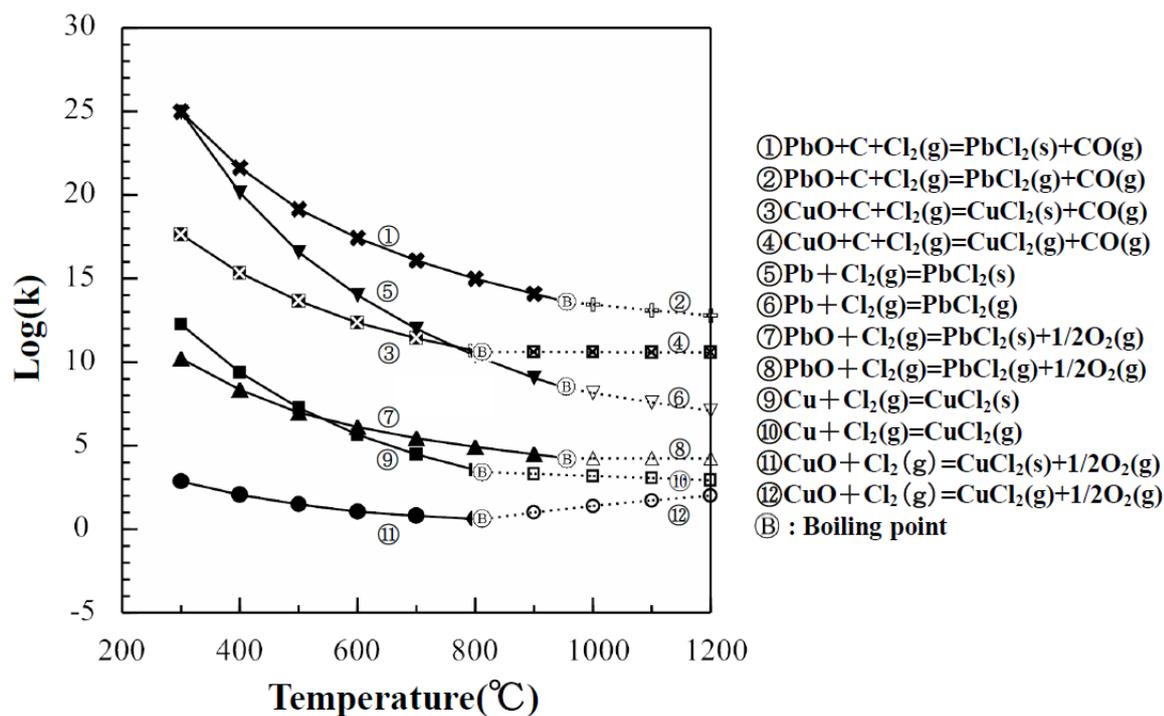


Fig. 2.23 Cu 及び Pb の金属と酸化物の塩化揮発反応の平衡定数 k の温度変化

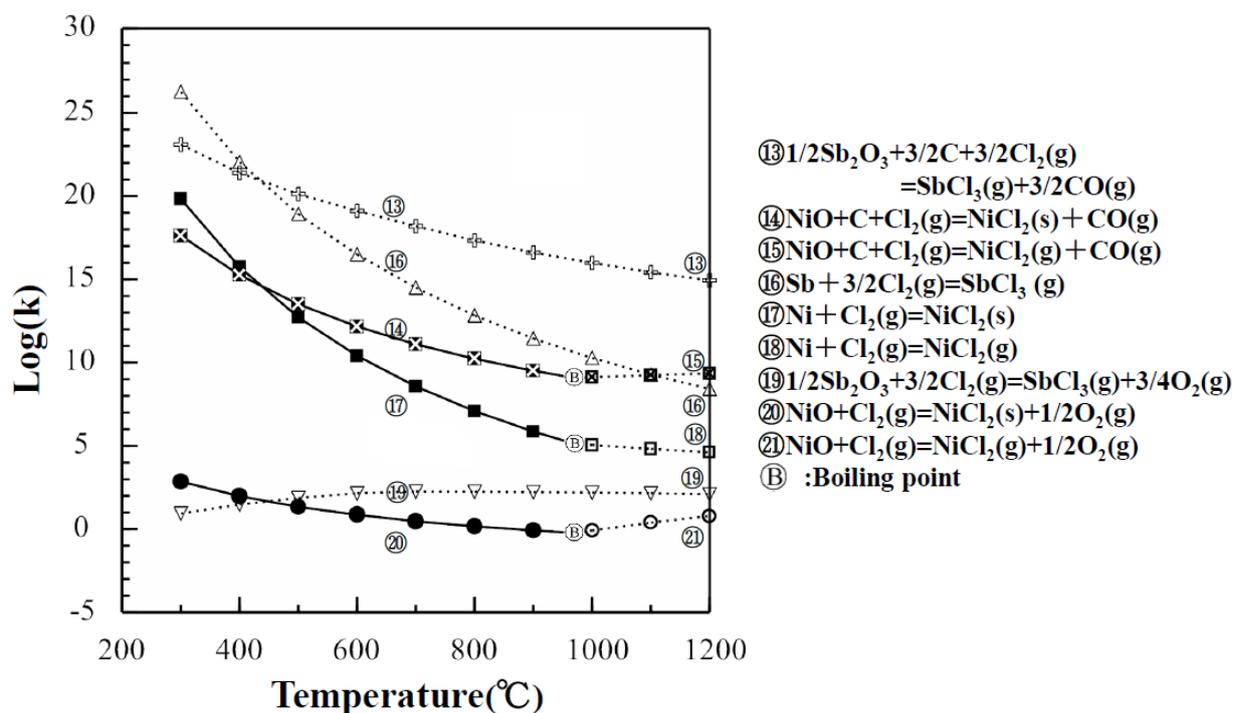


Fig. 2.24 Sb 及び Ni の金属と酸化物の塩化揮発反応の平衡定数 k の温度変化

Fig. 2.11 に示した粉碎基板中の Sb の塩化揮発実験の揮発率と温度の関係において低温域から高い揮発率を示したことは、Sb の酸化物の塩化揮発反応定数が大きいことを示し、熱力学計算ソフトが算出した値と整合していると推察される。過去に報告された論文には、炭素が塩化揮発に影響を与え、 $C-MO_2-Cl_2$  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との報告<sup>14-16)</sup>がある。本実験における粉碎基板中の炭素の影響は、揮発現象に少なからず影響を与えていることは明らかである。また、本実験では粉碎基板を Ar 気流(100mL/min)で 10 分間置換した後、所定温度まで加熱し、次いで  $Cl_2$  ガスを送気し塩化揮発反応を始めている。したがって、所定温度に達するまで、粉碎基板中の炭素は気化等が起きずに残留していると考えられ、この状況に誤りのないことを確かめた。粉碎基板を Ar 気流(100mL/min)で 10 分間置換した後、400°Cまで昇温した後に、100mL/min の流量の Ar 気流中で 1h 熱分解して直ちに冷却し、基板中に残る炭素残量を分析した結果を Table 2.6 に示す。粉碎基板には Br も含まれていることから、粉碎基板の C と Br の含有量及び Ar 気流中熱処理後の含有量を併せて示している。粉碎基板には、C と Br がそれぞれ 22.9w%及び 3.9w%含まれており、Ar ガスを通気した熱処理後でも、それぞれ 12.7w%、2.0w%と半分程度が残っていることが確認されている。このことから Sb の揮発挙動は、炭素の存在が塩化揮発反応に関与していると推測される。

Table 2.6 粉碎基板中の C と Br の分析値及び Ar ガス雰囲気中 400°C、1h の熱分解後の C と Br の分析値

	C <sup>1)</sup> (w%)	Br <sup>2)</sup> (w%)
粉碎基板	22.9	3.9
基板焼却灰	-	-
粉碎基板の熱処理後試料	12.7	2.0

1) CHN Corder

2) 自動燃焼装置付きIC; (Ar ガス中;400°Cで1h加熱)

また、Fig. 2.10 及び Fig. 2.14 に示された Fe の塩化揮発挙動を見ると、高温側で揮発率が低下しており、その要因を検討してみた。使用した  $Cl_2$  ガスは品質規格から純度 99.4vol%以上のものであるが、ガス中に酸素の混入があれば、高温域で Fe と酸素の反応によって一部の Fe の形態が変化する可能性が高いため、Table 2.7 に Fe の形態別の塩化反応の平衡定数  $k$  から  $\log(k)$  値を求めた。その結果、Fe が酸化すると揮発率が低下

する可能性を示す値が得られ、高温域における Fe の揮発率の低下の要因は、高温になると酸素ポテンシャルの影響が大きく、酸化物として安定しやすくなることが要因である可能性が高いことが推察された。

Table 2.7 Fe の形態変化による塩化揮発の平衡定数 k から求めた Log(k) 値

Reaction	Fe+3/2Cl <sub>2</sub> (g)=FeCl <sub>3</sub> (g)			
	FeO+3/2Cl <sub>2</sub> (g)=FeCl <sub>3</sub> (g) +1/2O <sub>2</sub> (g)			
	1/3Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3/2Cl <sub>2</sub> (g) = FeCl <sub>3</sub> (g) + 2/3O <sub>2</sub> (g)			
	1/2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3/2Cl <sub>2</sub> (g)=FeCl <sub>3</sub> (g) +3/4O <sub>2</sub> (g)			
Temp. °C	Log(k)	Log(k)	Log(k)	Log(k)
300	21.9	1.2	-6.1	-8.5
400	18.5	1.4	-4.5	-6.4
500	16.0	1.5	-3.4	-4.8
600	14.0	1.6	-2.5	-3.6
700	12.5	1.7	-1.9	-2.7
800	11.2	1.7	-1.3	-2.0
900	10.1	1.7	-0.9	-1.4

Fe の塩化揮発に関する考察において示したように、本研究では市販の Cl<sub>2</sub> ガスを使用した塩化揮発実験を行っているため、使用した Cl<sub>2</sub> ガスの純度と共存の気体を考慮した検討が必要と考えた。つまり、Cl<sub>2</sub> ガスの不純物として酸素が存在すると仮定した場合、酸素分圧の変化によって塩化物よりも酸化物が安定して存在する場合も考えられるため、熱力学計算ソフト HSC Chemistry Ver. 5.1 を用いて Sb-Cl-O 相平衡状態図を作図し、酸素分圧の影響について考察した。Fig. 2.25 に 300°C における Sb-Cl-O 系相平衡状態図、Fig. 2.26 には 900°C における計算結果を示す。また、図中には実験に用いた Cl<sub>2</sub> ガスの純度 (99.4vol%) を考慮して Cl<sub>2</sub> ガス以外の成分を酸素と仮定した場合の条件をプロットしている。具体的には、相平衡状態図の作成における条件として、Cl<sub>2</sub> 分圧は、 $\text{Log } P_{\text{Cl}_2} = \text{Log}(0.994) \doteq 0$ 、O<sub>2</sub> 分圧は  $\text{Log } P_{\text{O}_2} = \text{Log}(1 - P_{\text{Cl}_2}) \doteq -2.2$  として Cl<sub>2</sub> ガスに含まれる不純物をすべて O<sub>2</sub> と仮定して計算した。Fig. 2.25 に示した 300°C における Sb-Cl-O の相平衡状態図より、300°C においては、Sb が Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の酸化物の形態で存在している。この温度領域では O<sub>2</sub> が 1vol% 程度存在した場合、熱力学的に Sb は酸化物として安定である。ところが、炭素の存在などにより雰囲気酸素ポテンシャルが低下し P<sub>O<sub>2</sub></sub> が 10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup> 程度になると、Sb は塩化物として安定に存在することになり、低温においても塩化揮発が起きやすくな

ると考えられる。一方, Fig. 2. 26 に示した 900°Cにおける Sb-Cl-O 相平衡状態図より, 温度が比較的高い条件での塩素雰囲気下では, Sb は塩化物として存在する領域であると示されている。これらから Sb が酸化物として存在していても, 900°Cであれば酸素ポテンシャルが  $\text{Log } P_{\text{O}_2} = \text{Log } (1 - P_{\text{Cl}_2}) \approx -2.2$  と算出され, 塩化物の形で揮発できることが分かる。以上, 相平衡状態図を用いて推測した結果から, 基板焼却灰の Sb の揮発挙動は, 300°Cの低温領域においては Fig. 2. 25 に示したように酸化物形態からであり, C の存在がないため低温域での  $\text{Log } (k)$  値は低く, 温度の上昇によって徐々に塩化して揮発する他の金属の酸化物と同様な挙動を示すと考えられる。粉碎基板中の Sb の塩化揮発は, C が含まれているため  $\text{Cl}_2$  雰囲気下で酸素ポテンシャルが低下し, 低温領域から高い揮発率を示すものと推察できる。同様な計算を Cu 及び Ni についても行った。結果を Fig. 2. 27 及び Fig. 2. 28 に示す。Cu 及び Ni は 300°Cの低温域から塩化物の形態 ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ) として安定しており, 加熱温度の上昇によって揮発する割合が徐々に増え, 温度依存型の塩化揮発挙動を示すことが示唆される。Cu は Fig. 2. 10 及び Fig. 2. 14 の温度別にプロットされた揮発率の結果と, Ni は Fig. 2. 11 及び Fig. 2. 15 の温度別にプロットされた揮発率の結果から, 両金属ともほぼ差異の少ないことが示されている。Cu 及び Ni は, 金属と金属酸化物の金属形態の差による揮発率の差が, 加熱温度によってわずかに生じておるが, それ以外には揮発挙動に大きな差はないため, 金属の塩化揮発は炭素による酸素ポテンシャル低下の影響を受けにくいことを示唆していると思われる。

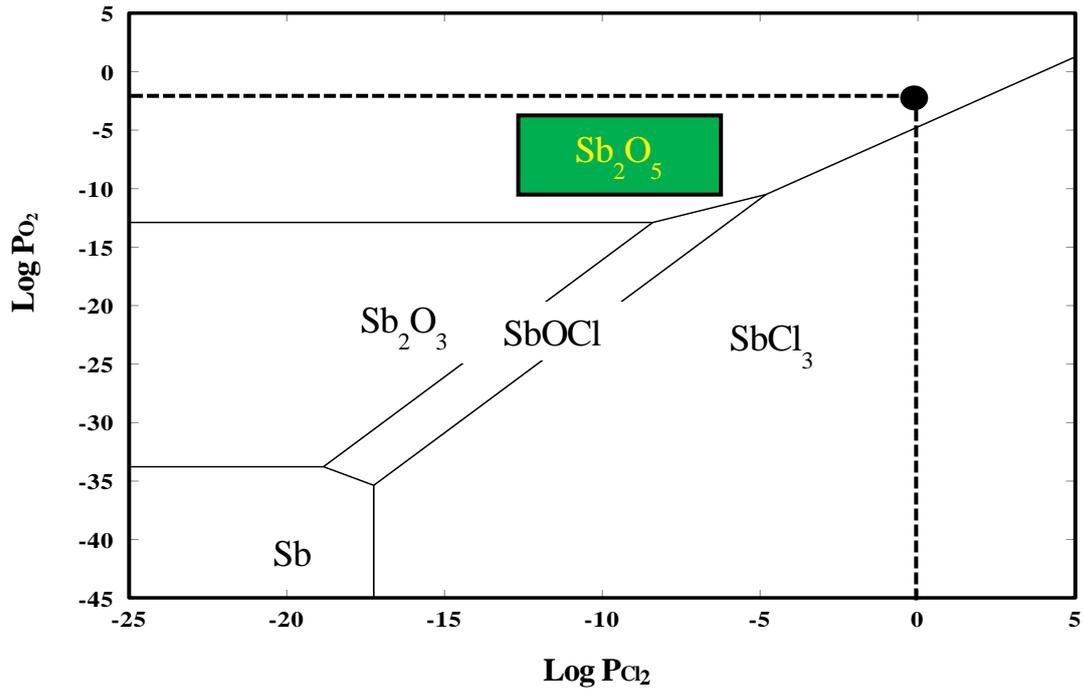


Fig. 2. 25 Sb-O-Cl の相平衡状態図 (300°C)

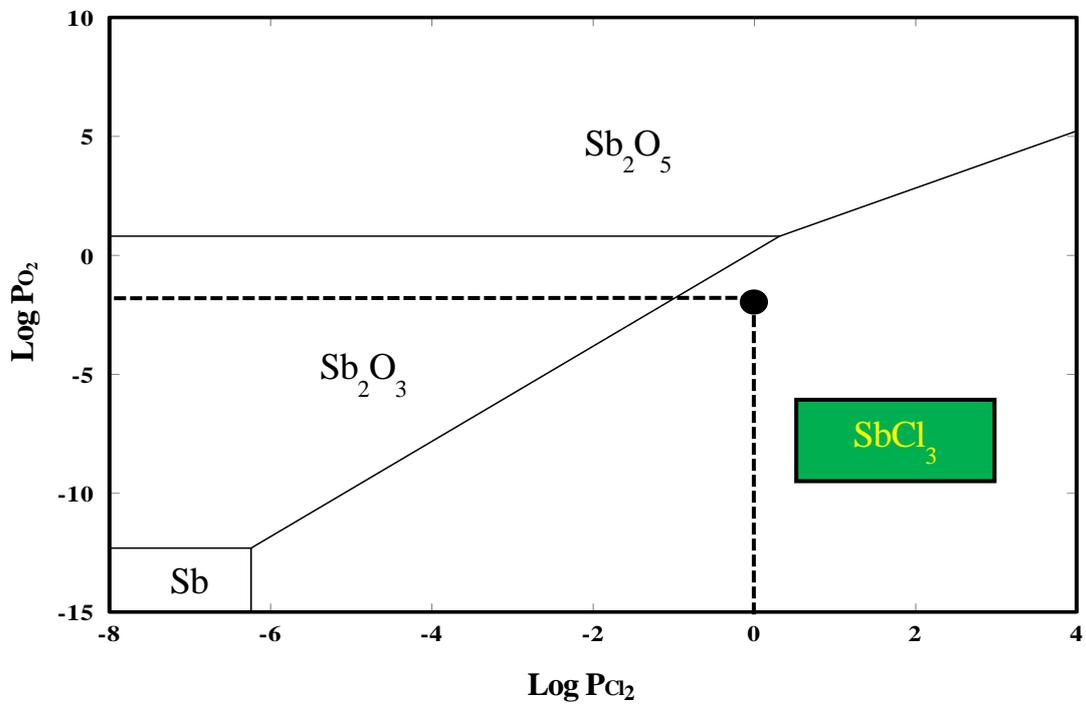


Fig. 2. 26 Sb-O-Cl の相平衡状態図 (900°C)

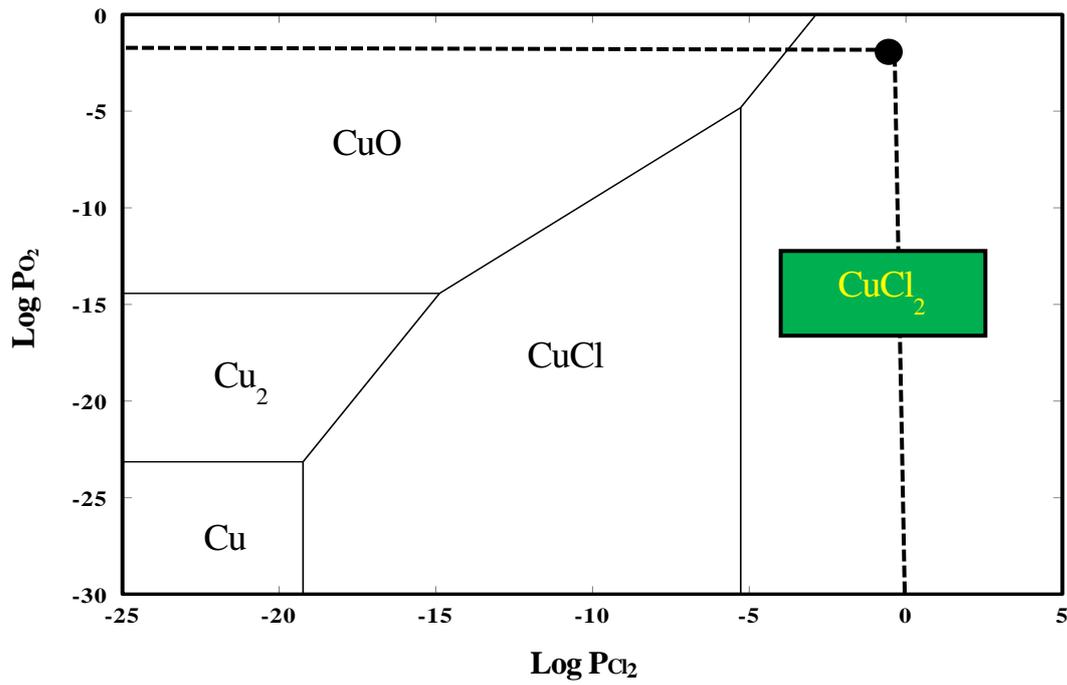


Fig. 2. 27 Cu-O-Cl の相平衡状態図 (300°C)

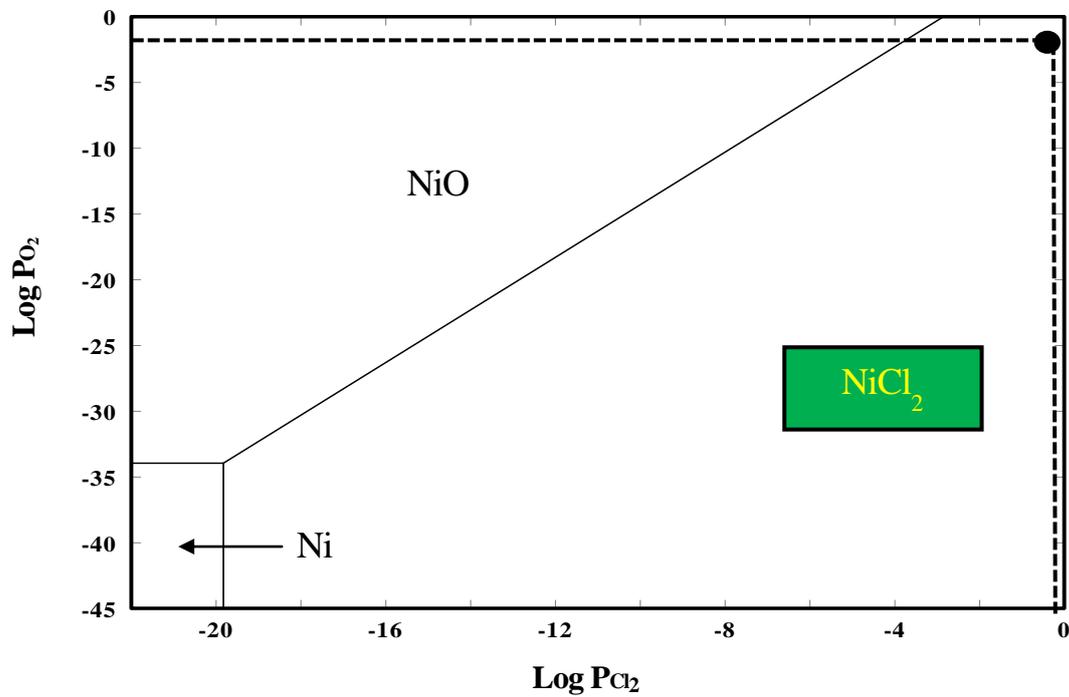


Fig. 2. 28 Ni-O-Cl の相平衡状態図 (300°C)

また、Table 2.8 に示した熱力学ソフト HSC Chemistry5.1 を用いて塩化物と臭化物の揮発温度を求めた値を参照すると、全体的に同一金属での臭化物は塩化物よりも低い沸点を示しているが、その他の報告例<sup>17)</sup>もある。

Sb が比較的低温から 90%以上の揮発率を示している要因として、粉碎基板由来の Br<sub>2</sub> ガスの影響を考察した。Table 2.9 に Cl<sub>2</sub> ガス雰囲気下、Br<sub>2</sub> ガス雰囲気下における Sb 酸化物、Sb 塩化物及び Sb 臭化物間の平衡定数 k の Log(k) 値を熱力学的計算ソフト HSC Chemistry 5.1 を用いて算出した。Log(k) 値から判断すれば、Sb の酸化物と Cl<sub>2</sub> ガスの反応、並びに Sb の酸化物と Br<sub>2</sub> ガスの反応の Log(k) 値を比較すると、前者の方が 300°C の低温領域においてもプラスの値を示すことから、右辺生成物の増大を予測できる。

Table 2.9 で示した酸化物が炭素の影響を受ける塩化揮発反応と Sb 酸化物が炭素の影響を受ける臭化揮発反応を見ると、それぞれ固体からの揮発反応であるにも関わらず、他の反応における平衡定数 k よりも、一桁大きい値を示している。しかしながら、Table 2.9 の最終行に示すように、臭化した Sb と Cl<sub>2</sub> ガスの反応における Log(k) 値から、Cl<sub>2</sub> ガス雰囲気下での揮発反応は、臭化物の形態でなく塩化物の形態で進むことが推察される。

Table 2.8 塩化物と臭化物の揮発温度 (HSC Chemistry5.1)

Chloride	Boiling Point(°C)	Bromide	Boiling Point(°C)
SbCl <sub>3</sub>	251	SbBr <sub>3</sub>	134
ZrCl <sub>4</sub>	332	ZrBr <sub>4</sub>	330
CrCl	580	CrBr	503
SnCl <sub>2</sub>	626	SnBr <sub>2</sub>	503
FeCl <sub>3</sub>	666	FeBr <sub>3</sub>	427
ZnCl <sub>2</sub>	733	ZnBr <sub>2</sub>	652
CuCl <sub>2</sub>	813	CuBr <sub>2</sub>	747
CrCl <sub>3</sub>	846	CrBr <sub>3</sub>	1,124
AuCl	942	AuBr	-
PbCl <sub>2</sub>	954	PbBr <sub>2</sub>	911
NiCl <sub>2</sub>	970	NiBr <sub>2</sub>	929

Table 2.9 Cl<sub>2</sub>ガス雰囲気下, Br<sub>2</sub>ガス雰囲気下における Sb 酸化物, Sb 臭化物及び  
Sb 塩化物間の反応平衡定数 k から求めた Log(k) 値 (HSC Chemistry 5.1)

Reaction	Temp.	300°C	500°C	700°C	900°C
$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g}) + 3/4\text{O}_2(\text{g})$	Log(k)	0.94	1.87	2.26	2.22
$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Br}_2(\text{g}) = \text{SbBr}_3(\text{g}) + 3/4\text{O}_2(\text{g})$	Log(k)	-5.42	-2.82	-1.45	-0.84
$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g}) + 3/2\text{CO}(\text{g})$	Log(k)	23.1	20.1	18.2	16.6
$1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3/2\text{C} + 3/2\text{Br}_2(\text{g}) = \text{SbBr}_3(\text{g}) + 3/2\text{CO}(\text{g})$	Log(k)	16.7	15.4	14.5	13.6
$\text{SbBr}_3(\text{g}) + 3/2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SbCl}_3(\text{g}) + 3/2\text{Br}_2(\text{g})$	Log(k)	6.36	4.69	3.70	3.06

以上から、本研究による各金属等の塩化揮発に関する実験及び調査結果と熱力学平衡計算ソフト HSC Chemistry5.1 によるシミュレーション結果は、着目した多くの金属の揮発挙動についてほぼ矛盾なく説明できることが明らかになった。さらに、Sb 等の酸化物と Cl<sub>2</sub>ガスによる塩化揮発反応は、C の存在が大きく関与し、塩化揮発物を生成させる上で低温域から影響を与えていることが推察され、平衡計算ソフトによるシミュレーション結果からも、塩化物などの反応条件等から推測される揮発挙動を実験結果と照らし合わせて論じることができたと判断される。

## 2.4 結言

塩化揮発法を用いた粉碎基板および基板焼却灰からの有価金属の塩化揮発挙動の調査を行った。反応温度による影響については、粉碎基板を使用した場合に、温度の上昇に伴い各金属の揮発率が増加していることから、揮発率が増加する温度依存性を確認することができた。全体的に 600°C から揮発率が増加する傾向が認められた。特に 700°C の温度にて Cu や Au がほぼ 100% 近く揮発し、その他にもほぼすべての金属が 80% 以上の高い揮発率を示した。また、基板焼却灰を使用した場合には、基板焼却灰でも粉碎基板と同様に、温度上昇に伴い全ての金属で揮発率が増加することを確認した。

揮発率は全体的に 600°C ~ 700°C 付近で増加し、800°C 以上で Cu がほぼ 100% 揮発するが、その他の元素は、Co, Ag 及び Zr を除いてほぼ 70% 以上の揮発率を示している。この調査から、500 ~ 700°C の同一温度において、粉碎基板中の金属の揮発率のほうが基板焼却灰中の金属酸化物よりも高くなる傾向が示された。熱力学計算ソフトによる金属の塩化反応平衡定数  $k$  からの  $\text{Log}(k)$  値は、金属酸化物からの塩化反応平衡定数  $k$  の  $\text{Log}(k)$  値よりも大きい結果が得られ、金属からの塩化が低温から起きやすいという実験結果と理論計算値の整合性が認められた。粉碎基板中の Sb の金属酸化物の揮発結果は、300°C で 90% 以上の揮発率を示し、低温域から高温域まで高い揮発率を示した。金属酸化物と炭素が存在する条件における熱力学計算ソフトの反応平衡定数  $k$  からの  $\text{Log}(k)$  値は、金属と  $\text{Cl}_2$  ガスの平衡定数よりも一桁程度大きく、また Sb-O-Cl の相平衡状態図による考察から、炭素の寄与によって酸素ポテンシャルが低下すれば塩化物の生成反応が大きく進むことから、炭素が関与した  $\text{Cl}_2$  ガスによる揮発反応が優位になると推察された。さらに、粉碎基板中の Ti, Cr 及び Zr も酸化物で存在している可能性が高く、Sb と同じように炭素の影響を受けた結果、低温領域から揮発率が 50% を超える要因になったと推察される。

次に、臭化化合物の  $\text{Cl}_2$  ガス雰囲気下における揮発について調査した結果、臭化化合物が比較的低温において塩化されることが熱力学計算ソフトによる平衡計算結果から推察され、 $\text{Cl}_2$  ガスの雰囲気下であれば塩化物として揮発しやすいと考えられる。

以上、粉碎基板からの塩化揮発調査によって、Sb は 300°C の低温域から 90% 以上の揮発率を示し、Cu, Pb, Zn 及び Au は 700°C 以上の加熱条件で 90% 以上の揮発率を示すほか、Ni, Ti 及び Cr のレアメタルの揮発率も 80% 以上の値を示すなど、含有金属の多くが塩化揮発によって回収可能であり、熱力学的考察からも新たな金属リサイクルプロセスとしての可能性が究明された。

## 参考文献

- 1) Y. J. Park and D.J. Fray: *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) p1152-1158
- 2) W. J. Hall and P. T. Williams: *Resources, Conservation and Recycling*, 51 (2007) p691-709
- 3) J. Molto, R. Font, A. Galves and J.A. Conesa: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84 (2009) p68-78
- 4) S. Kido: *Journal of MMIJ*, 123 (2007) p284-290
- 5) K. Takai: *KANKYO JOUKA GIJUTU*, 8(2009) p30-35
- 6) S. Rio, C. Verwilghen, J. Ramaroson, A. Nzihou and P. Sharrock: *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) p521-528
- 7) C.C.Y. Chan and D. W. Kirk: *Journal of Hazardous Materials*, B64 (1999) p75-89
- 8) C.A. Pickles: *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) p1030-1042
- 9) G. Lee and Y. J. Song: *Minerals Engineering*, 20(2007) p739-746
- 10) K. Park, W. Sato, G. Grause, T. Kameda and T. Yoshioka: *Thermochimica Acta*, 493(2009) p105-108
- 11) G. Fraissler, M. Jöller, T. Brunner and I. Obernberger: *Chemical Engineering and Processing*, 48(2009) p380-388
- 12) K. A. Smith and I. Iwasaki: *Mineral and Metallurgical Processing*, 2(1985) p42-47
- 13) K. Mineta and T. Okabe: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(2005) p318-321
- 14) R. Nonaka, K. Sugawara and T. Sugawara: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 30(2004) p715-720
- 15) R. Nonaka, K. Sugawara, T. Sugawara and Y. Enda; *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 31(2005) p278-284
- 16) H. Takahashi, K. Sugawara and R. Nonaka; *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 34(2008) p527-532
- 17) [www.mendcomm.org/download/turova/46e.pdf](http://www.mendcomm.org/download/turova/46e.pdf)

## 第3章 加圧酸浸出法による粉碎基板からの各金属の浸出挙動と浸出液からの金属回収

### 3.1 緒言

現在、廃電子基板は主に非鉄製錬プロセスで受け入れられ、含有する有価金属のリサイクル<sup>1-3)</sup>が行われているものの、乾式製錬におけるリサイクルでは、廃電子基板のレアメタルの含有濃度が低いうえに、酸化されやすくスラグに移行しやすい金属も複数存在するため、十分にリサイクルされているとは言い難い。現在、浸出・溶媒抽出や電解など各種分離工程を組み合わせた湿式処理の研究は広く行なわれており<sup>4,5)</sup>、その解決策の一手段として、廃電子基板に含有される金属のリサイクルを、浸出操作によって金属を溶液化し、目的とする金属を回収する湿式処理の応用が期待されている。

これらのことから本研究では、オートクレーブを用いた加圧酸浸出法に着目し、廃電子基板の浸出挙動等の調査を行った結果を報告する。

オートクレーブを用いた加圧酸浸出は、最近、Au 鉱石<sup>6)</sup>やCu マットの浸出<sup>7)</sup>に利用されるなどの報告があり、Zn 加圧浸出の実操業の報告<sup>8-11)</sup>や実操業に関連した浸出促進剤の添加による効果を述べた報告<sup>12)</sup>もある。また、浸出条件として浸出温度が 120°C～150°C、加圧酸素を加えた全圧力が 0.6MPa～2MPa の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中における多金属硫化物精鉱の加圧浸出動力学を論じた研究があり<sup>13)</sup>、黄鉄鉱中に閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄銅鉱、銀を含む多金属硫化物精鉱を浸出した場合、最適浸出条件での Zn の浸出率は 95%であったと報告している。また、硫酸第二鉄溶液中における閃亜鉛鉱の浸出速度と機構に関する研究<sup>14)</sup>において、反応速度は固体表面から酸化剤への電荷の移動速度が影響するとの報告がある。さらに、硫酸第一鉄を触媒とした硫酸溶液中における閃亜鉛鉱の直接浸出の速度論的研究<sup>15)</sup>では、浸出温度 120°C～160°C、酸素加圧による全圧力が 1MPa～1.37MPa で実験がなされ、Fe 等の重金属の添加が浸出速度の向上に有効であるとの報告もある。

その他に、閃亜鉛鉱の加圧浸出における動力学的研究<sup>16)</sup>及び硫酸水溶液による硫化亜鉛の加圧浸出の熱力学及び反応速度<sup>17)</sup>に関する報告などが見られる。オートクレーブを使用した加圧酸浸出の利点は、0.1MPa 以上の高圧酸素付加で浸出反応が行えるため、比較的高温での浸出による酸化反応の速さに加え浸出率の改善などが期待できる。しかしながら、資源リサイクルへの応用として廃電子基板に利用された研究報告<sup>18,19)</sup>は極めて

少ないため、本研究では廃電子基板に含有される各金属を効率的に回収することを目的として、酸素を加圧供給できるオートクレーブと廃電子基板を粉砕した粉砕基板を使用し、硫酸濃度、浸出温度、浸出時間、酸素圧力およびパルプ濃度等の浸出条件を変えて、各金属の浸出率を調査した。さらに浸出液からの選択的な金属回収を目的に、中和・加水分解、硫化処理及び溶媒抽出を利用し、それらを組み合わせた多段の金属回収方法について調査を行った。加圧酸浸出法による粉砕基板からの浸出挙動と浸出液からの金属回収についてその結果及び考察に加え、塩化揮発法で得られる塩化揮発金属の塩酸溶液からの回収方法について、本研究では模擬塩酸溶液を使用した回収に係わる基礎実験結果から示している。以上、本章においては基板中の金属の浸出メカニズムに加え、浸出液からの金属の分別回収方法についてその技術的可能性や展望についても論考を行ったのでその成果を報告する。

## 3.2 実験

### 3.2.1 実験試料

本研究で使用した廃電子基板の粉砕試料は、せん断式破砕機及び衝撃式破砕機を使用し、 $106\ \mu\text{m}$ の篩で篩い分けした篩下粉砕試料と、さらに篩上試料をSUS製ポットミル(1L)にSUS製 $\phi 20\text{mm}$ ボールを充填して300rpm, 1hの粉砕後、再度 $106\ \mu\text{m}$ の篩を用いて粒度調整をした試料を混合したものである。粉砕基板の写真をFig. 3.1に示すが、前章のFig. 2.1に示した実験試料とは、小坂製錬から提供を受けた時期が異なり、成分も少し異なっている。粒度分布測定装置(日機装株式会社製: MT3000 II For DMS2 湿式タイプ)による粒度分布をFig. 3.2に示す。平均粒径( $D_{50}$ )は $20\ \mu\text{m}$ であった。粉砕基板に含有されている各金属の含有量をTable 3.1に示す。 $\text{SiO}_2$ はXRFによる定量分析、炭素は元素分析装置(CHN Corder)による定量分析、それ以外は試料を硝酸溶解や王水溶解し、ICP発光分光分析装置(SII SPS5510)を用いて定量分析を行った。分析結果は、Cuが15.5%, Alが3.6%, Pbが2.1%含まれ、AuやAgなどの貴金属も含まれている。Fig. 3.3にはX線回折の解析結果を示した。粉砕基板の主要金属成分であるCu, Al及びPbなどは金属として存在していることが分かった。 $\text{SiO}_2$ 等は含有量が多いものの、明確なピークの確認ができていない。



Fig. 3.1 粉碎基板の写真

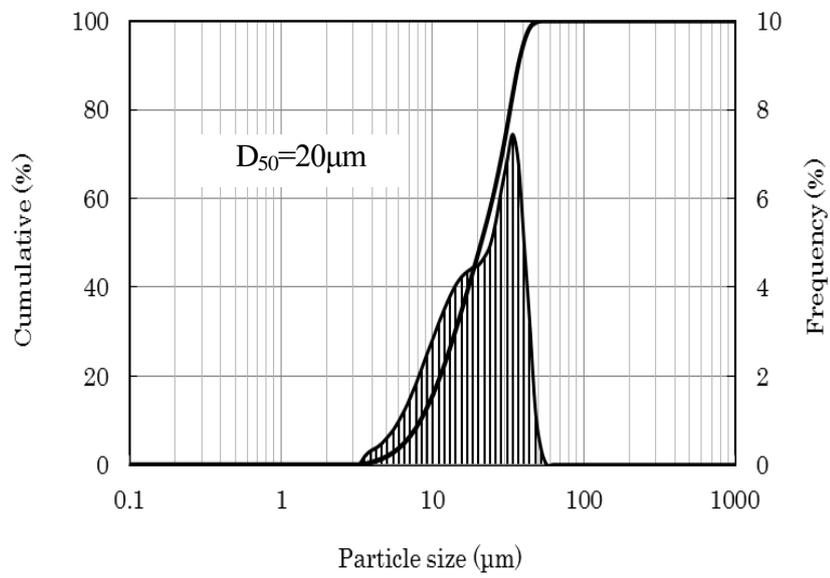


Fig. 3.2 粉碎基板の粒度分布

Table 3.1 粉碎基板主要成分含有量(ICP-OES, unit:[w%], [g/t])

Element	Content (w%)	Element	Content (w%)	Element	Content (g/t)
Cu	15.48	Ni	0.47	Au	227
Al	3.56	Cr	0.17	Ag	620
Pb	2.09	Sn	2.89	Mn	875
Fe	1.40	Sb	0.59	Co	286
Zn	1.05	Ca	4.30	SiO <sub>2</sub> <sup>※1</sup>	35.5w%
				C <sup>※2</sup>	19.4w%

※1: XRF Analysis; as Mineral

※2: CHN Corder

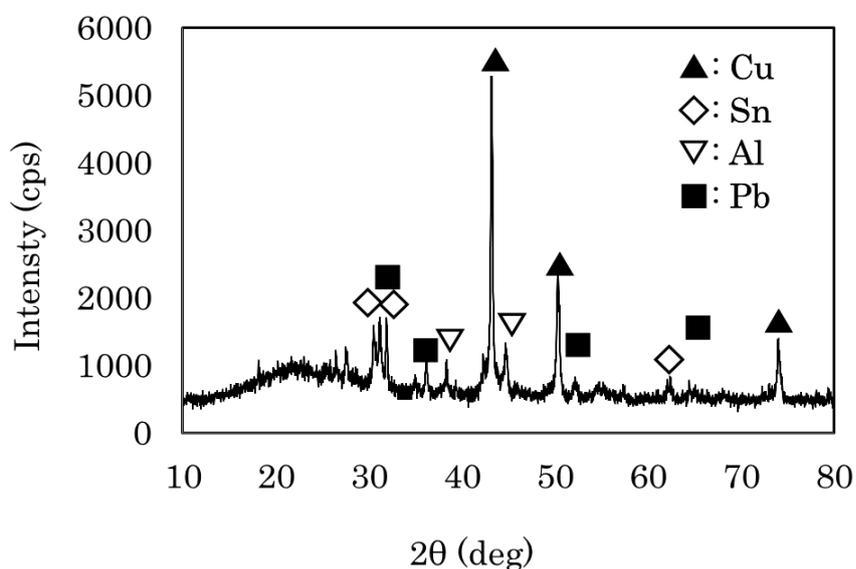


Fig. 3.3 粉碎基板のX線回折結果

### 3.2.2 浸出の実験方法

#### 3.2.2.1 浸出率に対する浸出液種の影響

各種酸浸出溶液を用いた粉碎基板のビーカーを用いて予備浸出実験を大気圧下で行った手順フロー図を Fig. 3.4 に示す。浸出液として H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl(各 1mol/L)を、容量 200mL のテフロンビーカーにそれぞれ 100mL を入れて、ホットスターラーを用いて 800rpm で攪拌を行いながら 70°C に加熱した後に、粉碎基板を 10g 添加し(パルプ濃度 100g/L), 1h の浸出実験を行った。浸出液はろ紙(アドバンテック製 5C)を用いてろ過し、ろ液を

ICP 発光分光分析装置で定量分析を行い、浸出残渣は X 線回折装置による解析および  $\text{HNO}_3$  及び王水による溶解後ろ過を行い、ICP を用いた浸出液の定量分析を行った。

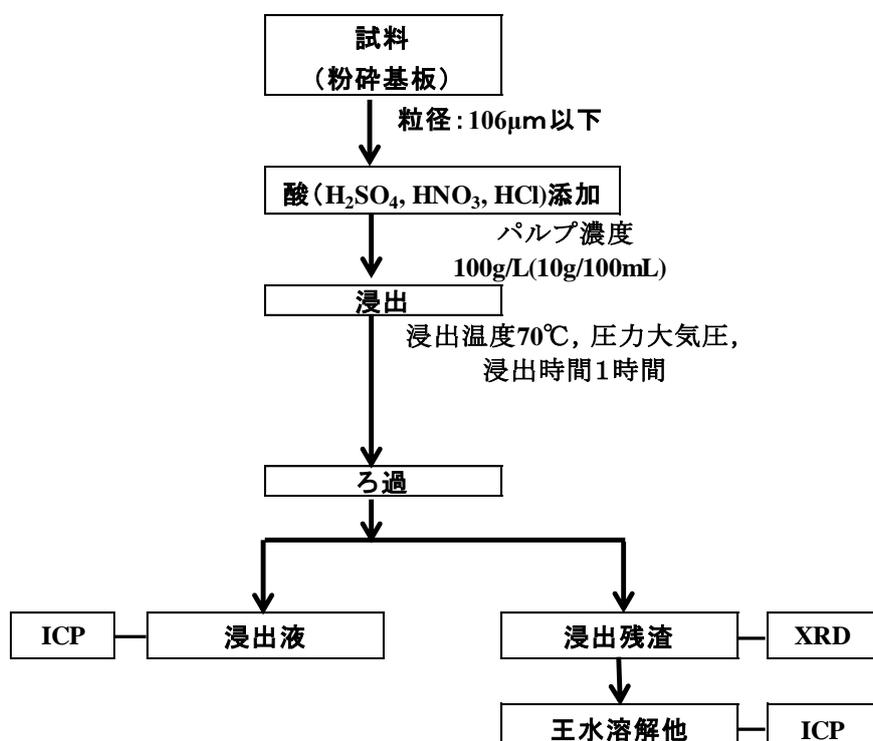


Fig. 3.4 予備浸出実験の手順フロー図

### 3. 2. 2. 2 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いた加圧酸浸出実験

この実験にはオーエムラボテック株式会社製(MMJ-300)の、容積 300mL の小型オートクレーブを用いた。装置概略図を Fig. 3.5 に示す。テフロン製の内装反応容器 (Reactor cell) を装入し、100mL の浸出液と 10g の粉碎基板を混合して、加圧酸浸出を行った。

工業的に加圧酸浸出法が利用される場合、浸出溶液は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が現実的であるとの判断から  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いている。浸出時の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度、浸出温度、浸出時間、加圧時の酸素圧と蒸気圧を含む容器内の全圧力 (以降、全圧と記載) 及びパルプ濃度を変化させて、粉碎基板に含まれる各金属の浸出率を調査した。実験条件は、浸出液の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度を 0mol/L ~ 1.0mol/L、浸出時間を 0.5h ~ 3h とし、容器内の全圧は加圧しない 0.33MPa から、酸素の加圧を行った全圧 2MPa ~ 4MPa である。浸出温度は 100°C ~ 180°C、パルプ濃度は 50g/L ~ 300g/L に変化させて浸出を行い、各種因子が各金属の浸出率に与える影響を調査した。

最終的には、各条件で得られた浸出結果を考慮し、最適条件による浸出実験を行った。

オートクレーブを用いた浸出実験フローを Fig. 3.6 に示し、以下に実際の操作概要を記載した。

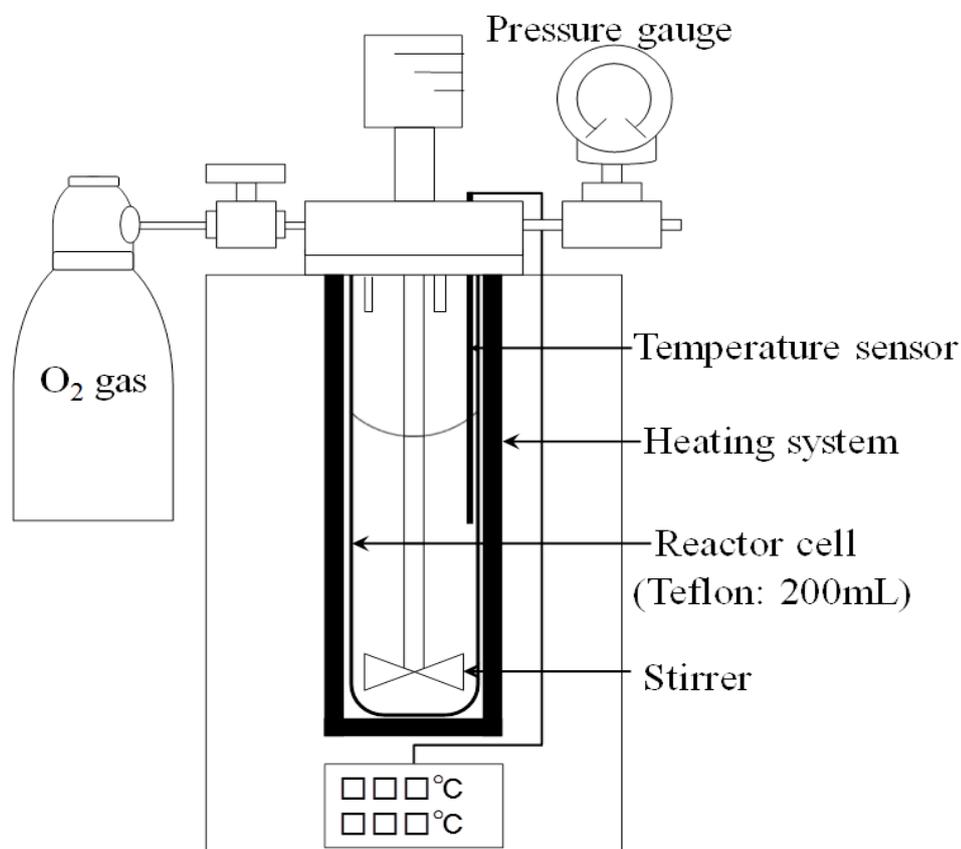


Fig. 3.5 小型オートクレーブの装置概略図

オートクレーブの使用方法を含めた手順は、まず、粉碎基板 10g を秤量してビーカーに粉碎基板と浸出液 100mL を入れて十分攪拌した後、浸出液の pH と液電位（以降、Eh と記載）を計測する。この試料をオートクレーブ実験用のテフロン反応容器に装入する。

その後、テフロン反応容器をオートクレーブにセットし、金属パッキングをオートクレーブ上部にはめる。オートクレーブの攪拌機構の保護のために冷却水を流す。酸素の供給ラインの確認は、オートクレーブ側の  $O_2$  供給管が閉まっていることを確認した後、 $O_2$  ボンベ側の管を開きガス漏れがないか調べる。その後、温度センサーを攪拌機上部の細い穴にセットし、攪拌機のスイッチを入れて攪拌を開始し、回転数は 800rpm とする。

オートクレーブの電源を入れ、同時にストップウォッチで時間を計る。オートクレーブの設定温度を設定した後、一定時間毎にオートクレーブ内の温度を記録する。オートクレーブ内の温度が設定温度より 10℃低い状態、例えば、120℃、2MPa の全圧で加圧酸浸出する場合は、110℃の時点でオートクレーブ内に加圧酸素を入れて、加圧酸浸出試験のスタートとしている。反応設定温度よりも低いところで $O_2$ を供給する理由は、 $O_2$ の供給によりオートクレーブ内の液温が上昇するためである。その後、所定の試験時間において $O_2$ ポンベのバルブを調整し、オートクレーブ内の全圧を 2MPa に合わせて反応を進める。 $O_2$ を供給してから所定の試験時間が経過した後、 $O_2$ の供給および加温装置を止め冷却を開始する。この時、攪拌機は停止せず、外部から扇風機用いて反応管を冷す。オートクレーブ内の温度が 70℃程度まで冷却した後、ポンベと繋がっていない方の管を開きオートクレーブ内の圧力を下げる。攪拌機も停止して冷却後、オートクレーブ装置からテフロン製の反応容器を取り出し、ビーカーに浸出後の液を入れて、pH と Eh を計測後、この浸出液を吸引ろ過する。ろ紙上の残渣は乾燥後重量を測定する。ろ液は所定量にメスアップする。

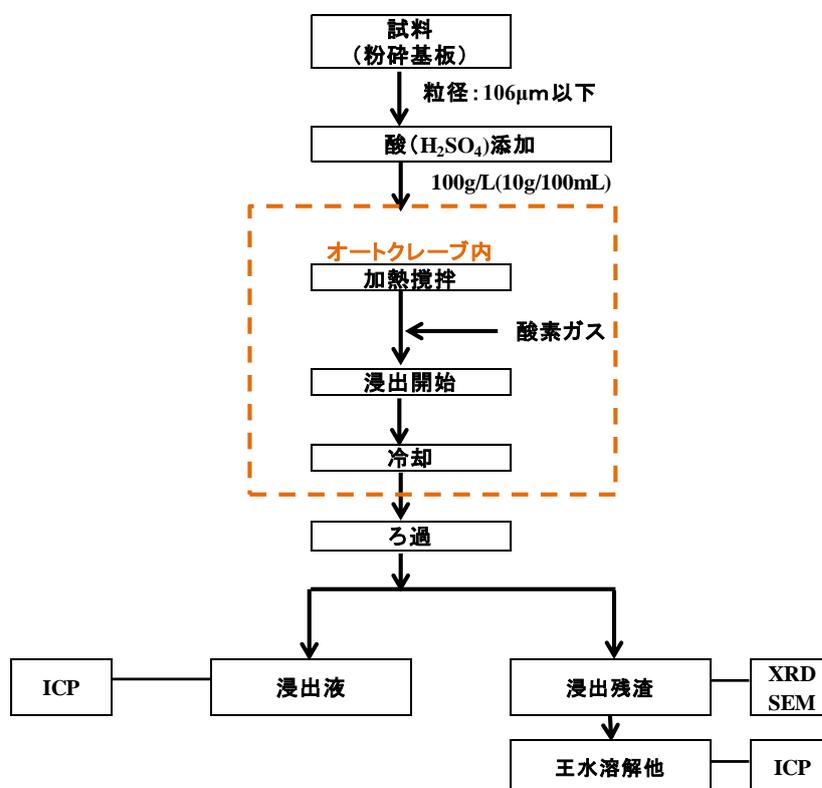


Fig. 3.6 オートクレーブを用いた浸出実験フロー図

### 3.2.3 浸出液からの各金属の分離・回収実験

粉碎基板を硫酸溶液中で加圧酸浸出し、得られた溶液を定性分析し、浸出液中の8種類の金属(Fe, Cu, Zn, Co, Al, Cr, Ni, Mn)を対象に分離・回収実験を行った。実験における、回収ステップと回収金属等について Table 3.2 に示す。

Table 3.2 回収ステップと回収金属等について

回収ステップ	浸出液	回収金属等
1	↓ 中和・脱鉄	→Fe(OH) <sub>3</sub>
2	↓ 硫化脱銅	→CuS
3	↓ Znの溶媒抽出	→Zn
4	↓ Coの溶媒抽出	→Co
5	↓ 中和・Al, Crの沈殿回収	→Al(OH) <sub>3</sub> , Cr(OH) <sub>3</sub>
6	↓ Niの溶媒抽出	→Ni
7	↓ 中和・脱Mn	→Mn(OH) <sub>2</sub>

実験は中和・加水分解に加え、硫化処理による沈殿分離と溶媒抽出を液温50°Cで行った。加圧酸浸出後の浸出液は、pHが0.92、EhはFeイオンが3価で存在する914mVである。

まず、Feの分離は、浸出液のEhを維持しながら粉末炭酸カルシウム(ナカライテスク製; CaCO<sub>3</sub>:純度99.5%)を用い、pHを2.8まで中和し、Feを水酸化物として沈殿回収した。

次に粉末水硫化ナトリウム(ナカライテスク製; NaHS:純度一級)を添加し、Cuを硫化してろ過・分離した。次に、Fe及びCuを分離・除去した溶液からZnを分離するため溶媒抽出を行った。溶媒抽出はビーカーに浸出液(水相)と抽出溶液(有機相)をいれ、マグネティックスターラーで攪拌し、pHを2.2に粉末炭酸カルシウムを用い調整し、抽出時もpHを維持しながら抽出を行った。抽出溶液は抽出剤と溶剤を体積比1:4で混合し、有機相と水相の割合は体積比1:2(以降O/A比)とした。本実験で用いた抽出剤は、大八化学工業製

の2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル (PC88A:  $C_{16}H_{35}O_4P$ ) であり、溶剤 (希釈剤) としてShell Chemicals 製のShellso1D70 (Distillates; petroleum) を用いた。

Coの分離は、粉末炭酸カルシウムを用いてpHを4.2に上げ、Znの溶媒抽出に使用した抽出溶液を用いた。AlとCrは、粉末炭酸カルシウム及び粉末水酸化カルシウム (ナカライテスク製;  $Ca(OH)_2$ : 純度97%) を用い、pHを6に中和調整して水酸化物の沈殿を生成させ、ろ過を行い分離した。続いて、Niの分離は溶媒抽出<sup>20)</sup>を行った。抽出剤はBASFジャパン (株) 製のキレート抽出剤であるアセトフェノンオキシム ( $C_8H_9NO$ ; LIX84I) を用い、溶剤はShellso1D70を用いて体積比1:4で混合した抽出溶液を作成した。浸出液とO/A比を1:10に混合した後、粉末水酸化ナトリウム (ナカライテスク製;  $NaOH$ : 純度96%) を添加・攪拌しpHを6.3に維持しながら、2回の抽出を行った。最後にMnの回収のために、粉末水酸化ナトリウムを用いて中和し、pHを10.3にあげて水酸化物を形成・沈殿させ、ろ過を行い分離した。

### 3.3 浸出実験結果及び考察

#### 3.3.1 浸出率に対する浸出液種の影響

1mol/L の  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  を使用した浸出液種の違いによる粉碎基板の浸出率への影響について、ビーカーを用いて調査した。試料 10g と浸出液 100mL をビーカー容器内で混合し、70°Cで1hの浸出実験を行った結果を Table 3.3 及び Fig. 3.7 に示す。Table 3.3 から、70°Cの  $H_2SO_4$  溶液による浸出では、Al の浸出率は 90%近い値を示し、Fe, Mn, Cr 及び Co は 60%の浸出率を示したが、Cu は浸出しないことが分かった。 $HNO_3$  溶液では、Cu が 80%近く、Zn の浸出率は 100%近くを示し、Fe 及び Pb は 60%程度の値を示しており、これらの浸出溶液の中では、比較的高い浸出率を示した。 $HCl$  溶液では Cu の浸出は確認されなかった。以上のことから、粉碎基板中のほとんどの金属は、大気圧下において十分な浸出率を得ることは困難であると推察された。

Table 3.3 浸出液中の金属濃度 (mg/L)

浸出液	Cu	Zn	Pb	Fe	Al	Ni	Cr	Mn	B	Co
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.0	320.0	19	828.0	3,093	80.0	101.0	57.0	376.0	17.0
HNO <sub>3</sub>	12,063	1,259	1,135	854.0	1,675	388.0	7.0	51.0	77.0	23.0
HCl	58	345.0	875.0	699.0	2,635	73.0	114.0	57.0	225.0	18.0

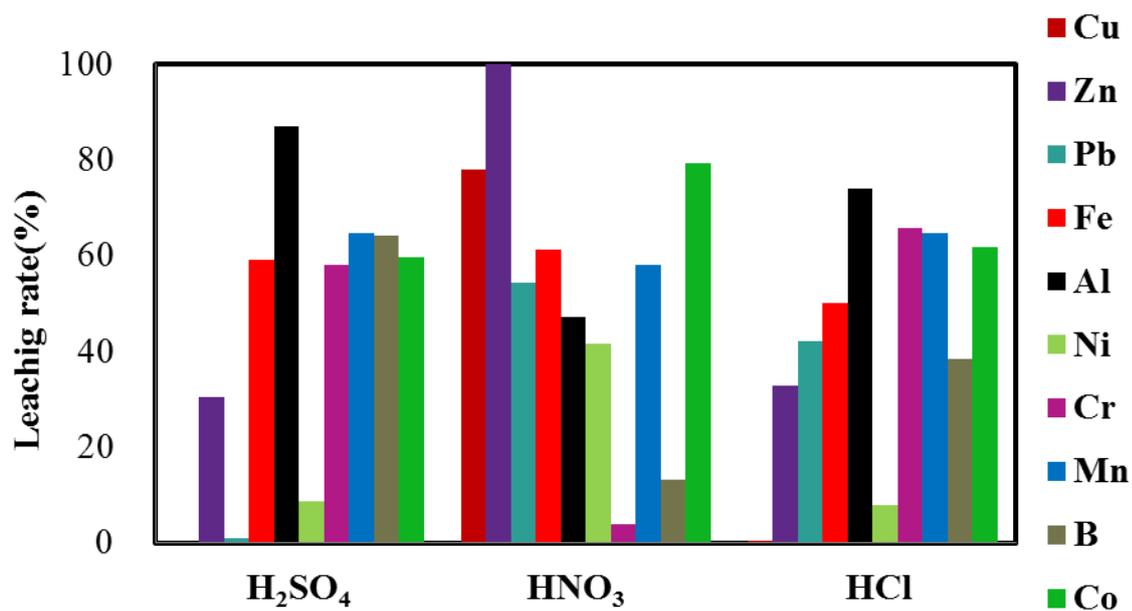


Fig. 3.7 浸出率に対する浸出液種の影響

(浸出液: 硫酸, 塩酸, 硝酸, 浸出温度: 70°C, 浸出時間: 1h)

### 3.3.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を用いた加圧酸浸出実験の結果

実験条件は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0~1.0mol/L, 浸出時間 0.5h~3h, 全圧 2MPa~4MPa, 浸出温度 100~180°C, パルプ濃度 50~300g/L とし, 浸出率に与える各種因子の影響を調査した。

#### 3.3.2.1 各金属の浸出率に対する H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度の影響

浸出率に及ぼす H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度の影響を調査した。実験では浸出液の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度を 0mol/L~1.0mol/L に変化させ, 浸出時間 1h, 浸出温度 180°C, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L の

条件で行った。浸出結果を Table 3.4, Fig. 3.8 及び Fig. 3.9 に示した。

Table 3.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度による浸出液中の金属濃度(mg/L)変化

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度 (Mol/L)	Au	Ag	Cu	Al	Pb	Zn	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
0	<0.01	<0.01	293	0	3	118	0	6	0	7	0
0.1	<0.01	<0.01	5,338	2	5	750	155	683	1	95	24
0.5	<0.01	<0.01	14,257	134	19	942	309	540	43	92	27
1.0	<0.01	<0.01	14,550	3,450	26	998	1,380	513	145	104	28

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度の上昇に伴い、浸出率が高くなる傾向が見られ、1.0mol/LのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いたとき、Cu, Al, Fe, Zn, Ni, Mn, Coは90%以上浸出した。この結果より、オートクレーブを使用することで、大気圧下における硫酸浸出よりも高い浸出率が得られ、オートクレーブを用いた加圧酸浸出の有効性が明らかになった。

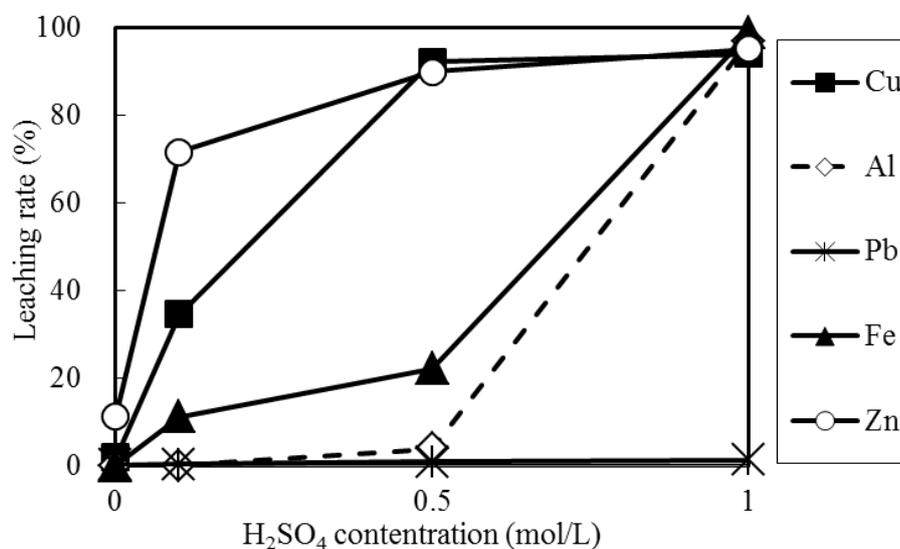


Fig. 3.8 主要金属の浸出率に与える硫酸濃度の影響

(浸出条件：浸出温度 180°C, 浸出時間 1h, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

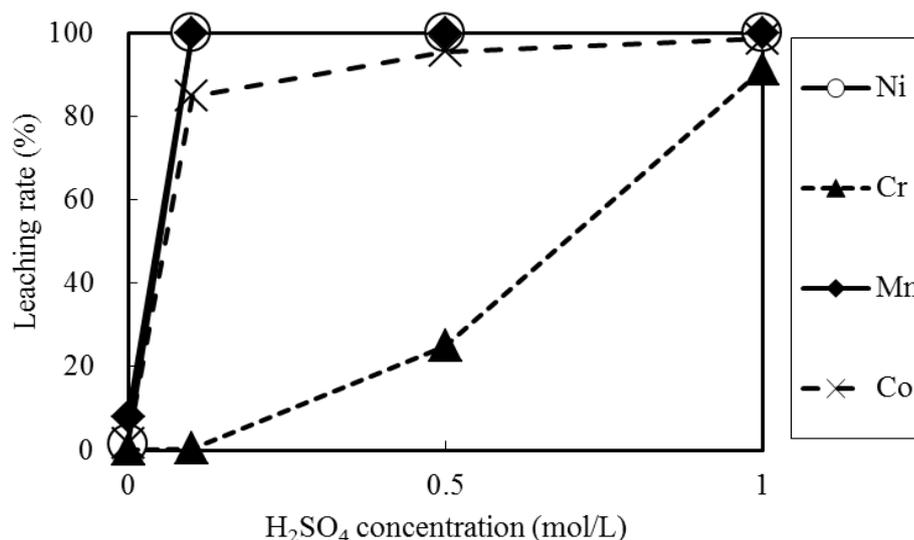


Fig. 3.9 レアメタルの浸出率に与える硫酸濃度の影響

(浸出条件：浸出温度 180°C，浸出時間 1h，全圧 2MPa，パルプ濃度 100g/L)

### 3.3.2.2 各金属の浸出率に対する H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度の影響に関する考察

Fig. 3.8 及び Fig. 3.9 に見られるように、Mn、Co、Ni、Zn は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度が低くても浸出されるが、Cu、Al、Cr 及び Fe の浸出率を上げるには 1mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度が必要であった。ここで、熱力学計算ソフト STABCAL を使い、粉碎基板に含まれている各金属量をそれぞれ浸出液中のモル濃度に換算して入力し、各 pH における mol 濃度 (298K) を求め、その結果を Fig. 3.10 に示した。Fe の 3 価の加水分解が起きる pH は、0.5 程度、Cr の加水分解の pH は 3.0 近くを示しており、加水分解等の反応が起きる pH の推定に利用できるデータである。このソフトはギブズ自由エネルギーデータを使用して平衡計算を行なったもので、NBS (現アメリカ国立標準技術研究所：National Institute of Standards and Technology) データを利用している。なお、本計算では水と各金属との平衡を計算しており、硫黄 (硫酸) は考慮していない。計算結果より、Al、Ni 及び Zn は比較的高い pH においてもイオンとして存在することが示されている。この図は、加圧酸浸出後の浸出液中から、浸出金属の回収における中和を行う際の水酸化物の生成条件の確認ができ、pH 制御の参考図として利用可能である。例えば、Cr 及び Al の含有量は 1mol/L より少なく、加水分解を示す pH 域と 1mol/L の含有濃度で作成される標準 Eh-pH 図の加水分解の生ずる領域とを比較した場合、金属イオン量が少ないことから加水分解の水素イオン濃度が低下するため、より高 pH 側に移動している。

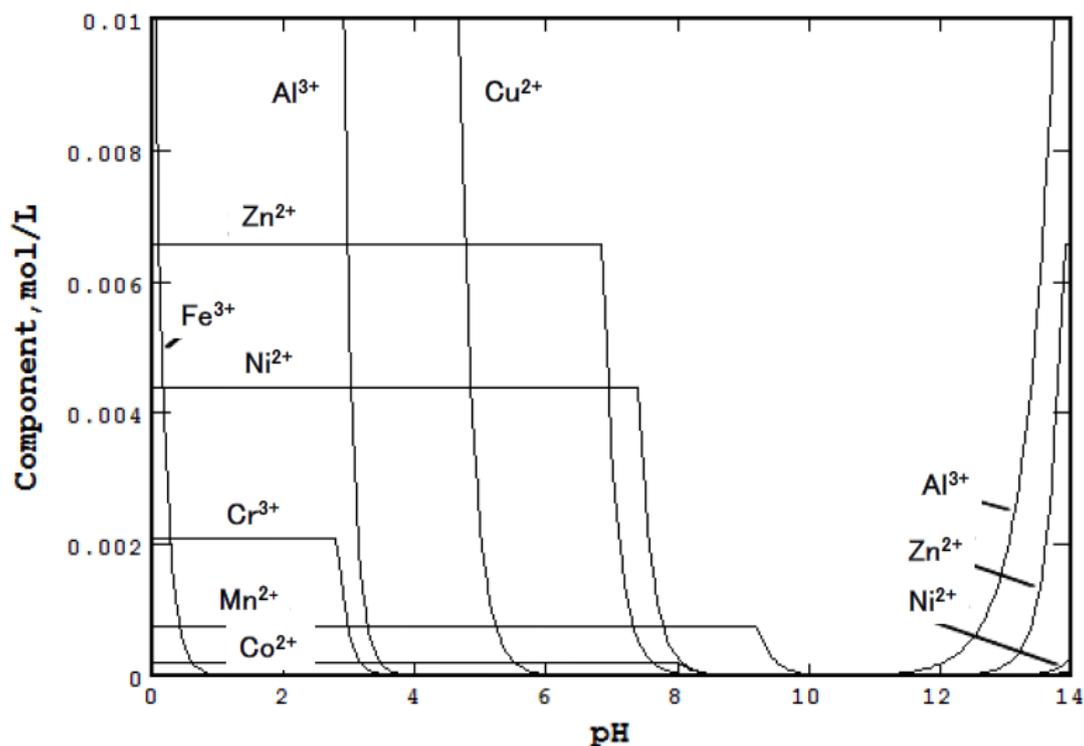


Fig. 3.10 粉碎基板中に含まれる各金属が100%浸出した場合の  
出液中のmol濃度とpHの関係（熱力学計算ソフトSTBCALを使用）

### 3.3.3 各金属の浸出率に対する浸出温度の影響

浸出挙動に対する浸出温度の影響を調査した。実験条件は、浸出温度 100°C~180°C, 浸出液 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, パルプ濃度 100g/L, 浸出時間 1h, 全圧 2MPa で行った。結果を Table 3.5 及び Fig. 3.11 と Fig. 3.12 に示す。浸出温度が上昇するほど、各金属の浸出率はほぼ上昇している結果であった。120°CにおいてCu, Zn, Al, Ni, Mn 及び Co は 90%以上の浸出率を示した。120°C以上になると浸出率はほぼ 100%に近く、一定の値を示すことから、最適な浸出温度は、概ね 120°Cであると判断した。

Table 3.5 各浸出温度における浸出液中の金属濃度(mg/L)

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度 1mol/L, 浸出時間 1h, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

温度(°C)	Au	Ag	Cu	Al	Pb	Zn	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
100	<0.01	<0.01	12,222	3,312	15	890	1,000	456	109	73	26
120	<0.01	<0.01	15,001	3,263	18	984	1,129	465	142	87	29
140	<0.01	<0.01	17,992	3,280	31	1,156	1,628	565	215	86	26
160	<0.01	<0.01	17,412	3,288	22	1,198	2,596	707	485	108	28
180	<0.01	<0.01	17,833	3,265	30	1,165	1,884	561	337	105	31

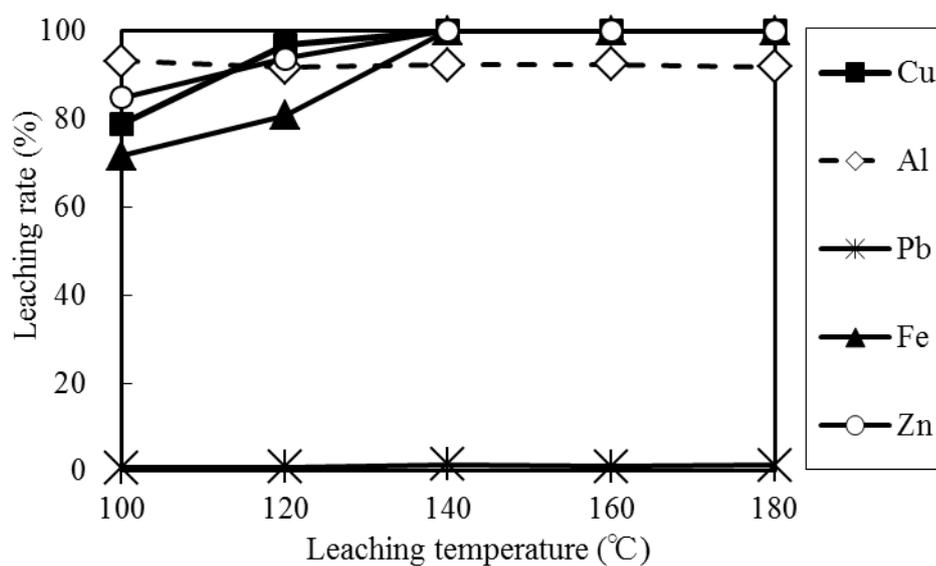


Fig. 3.11 主要金属浸出率に与える浸出温度の影響

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度 1mol/L, 浸出時間 1h, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

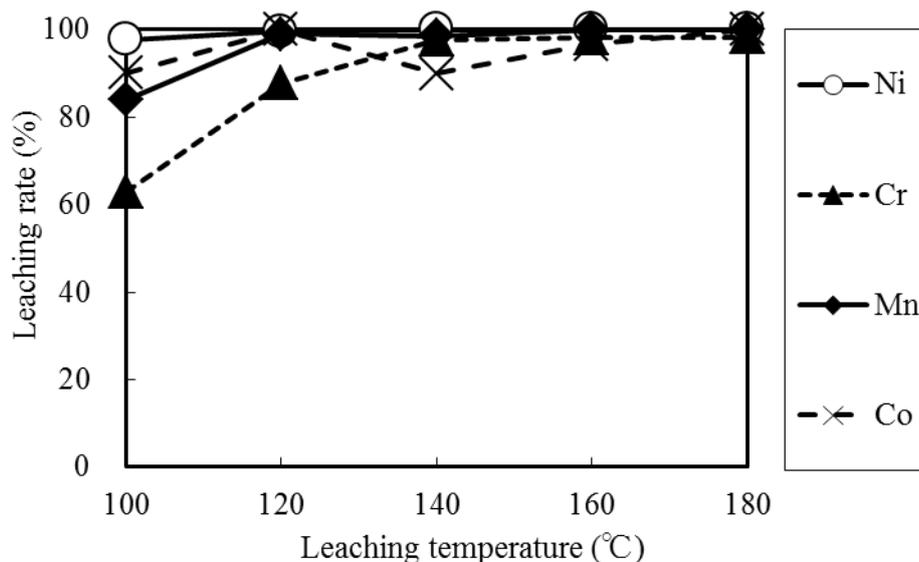


Fig. 3. 12レアメタルの浸出率に与える浸出温度の影響

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度 1mol/L, 浸出時間 1h, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

### 3.3.4 各金属の浸出率に対する浸出時間の影響

浸出時間の影響を調べるために、浸出時間 0.5h~3h,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度を 1mol/L, パルプ濃度 100g/L, 浸出温度 120°C, 全圧 2MPa で浸出実験を行った。その結果を Table 3.6 及び Fig. 3.13 と Fig. 3.14 に示す。各金属は、浸出時間 0.5h~1h で十分に浸出され、Cu, Ni, Mn 及び Co は 95%以上の浸出率を示した。浸出時間を 1h 以上にしても、浸出率の変化が少ないことから、浸出時間は 0.5h でも十分であると判断された。

Table 3.6 各浸出時間における浸出液中の金属濃度 (mg/L)

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

反応時間(h)	Au	Ag	Cu	Al	Pb	Zn	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
0.5	<0.01	<0.01	14,977	3,449	18	984	1,129	465	142	87	28
1	<0.01	<0.01	14,797	3,061	19	961	1,140	529	150	97	28
2	<0.01	<0.01	12,886	3,203	18	956	1,130	492	162	92	28
3	<0.01	<0.01	14,000	3,263	15	977	1,039	509	149	96	28

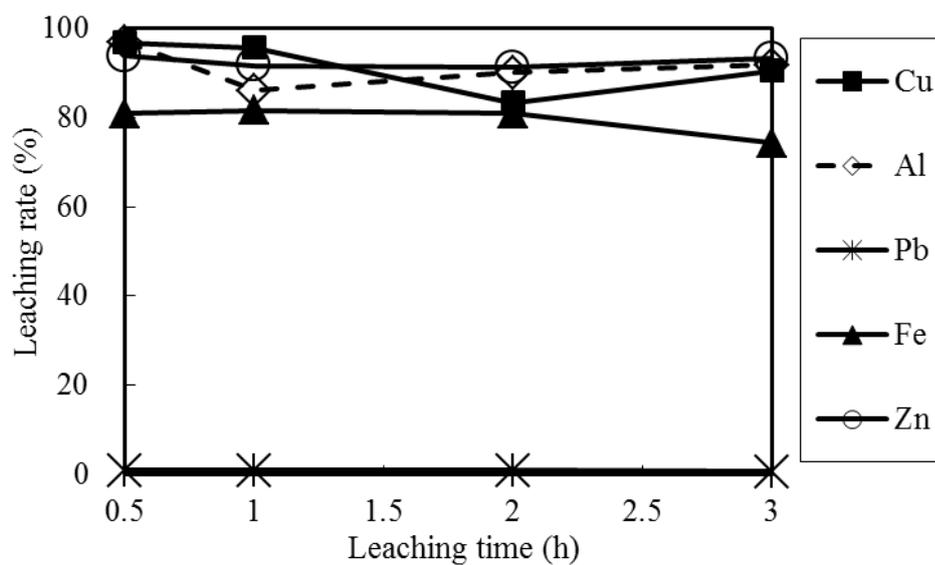


Fig. 3.13 主要金属の浸出率に及ぼす浸出時間の影響

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

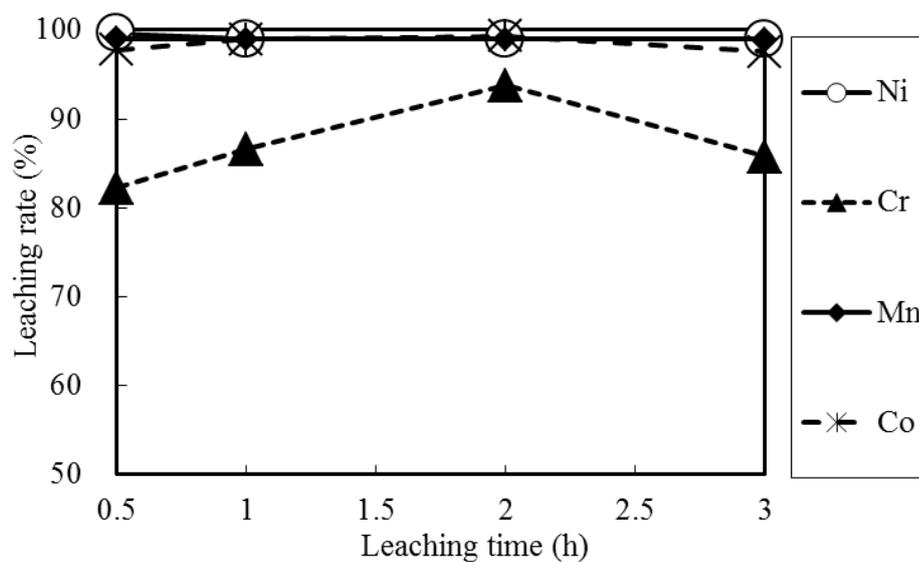


Fig. 3.14 レアメタルの浸出率に及ぼす浸出時間の影響

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

### 3.3.5 各金属の浸出濃度及び浸出率に対する加圧条件の影響

加圧酸素による容器内全圧の影響を調べるため、加圧酸素のない 120°C加温時の 0.33MPa(空気圧 0.13MPa と水蒸気圧 0.2MPa の合計である)の実験と酸素加圧を行った 2MPa, 3MPa 及び 4MPa の実験結果を比較した。その他の条件は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h 及びパルプ濃度 100g/L である。各金属の浸出濃度に及ぼす全圧の影響を Table 3.7 に、主要金属の浸出率に及ぼす全圧の影響を Fig. 3.15, レアメタルの浸出率に及ぼす全圧の影響を Fig. 3.16 に示す。酸素を加圧供給せずに、オートクレーブの蓋を密閉して、120°Cまで加熱した際の Cu の浸出率は 6%程度と低いが、全圧を 2MPa にすると Cu の浸出率は 97%に上昇する。また、全圧が 2MPa 以上にしても Cu, Al, Zn, Ni, Mn 及び Co の浸出率は高いままで変動が少ないことから、加圧条件は全圧として 2MPa あれば十分と推察される。酸素加圧の有無による浸出後の Eh 及び pH の数値データを Table 3.8 に示す。酸素加圧があると Eh は 0.96V と上昇し、酸素加圧がない場合は 0.46 V を示している。

Table 3.7 全圧の各金属の浸出濃度への影響

(浸出条件 : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, パルプ濃度 100g/L)

全圧(MPa)	Au	Ag	Cu	Al	Pb	Zn	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
0.33	<0.01	<0.01	898	3,361	5	859	1,320	424	170	83	27
2	<0.01	<0.01	15,001	3,263	18	984	1,129	465	142	87	29
3	<0.01	<0.01	15,346	3,247	19	1,011	1,281	463	173	85	29
4	<0.01	<0.01	15,008	3,399	23	1,002	880	451	123	86	30

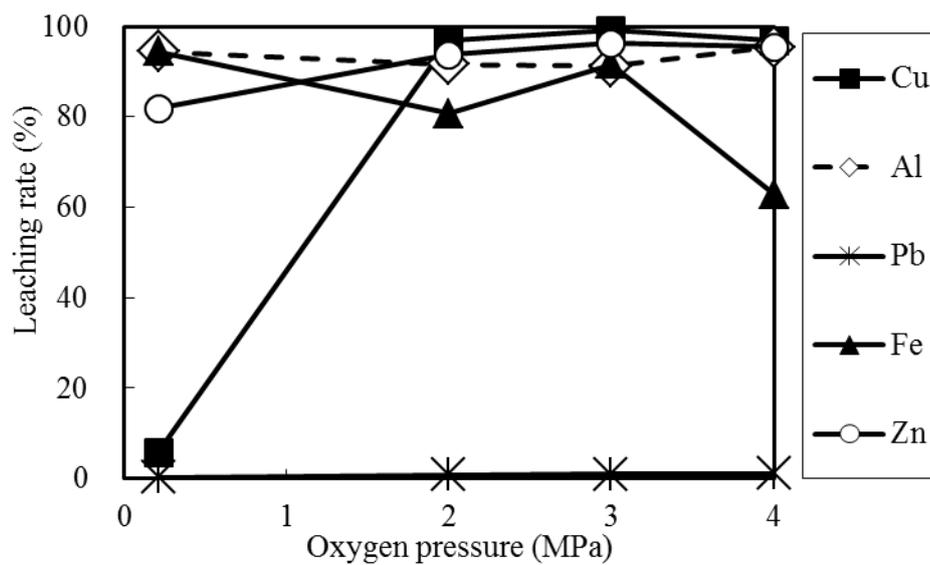


Fig. 3.15 主要金属の浸出率に及ぼす全圧の影響

(浸出条件:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, パルプ濃度 100g/L)

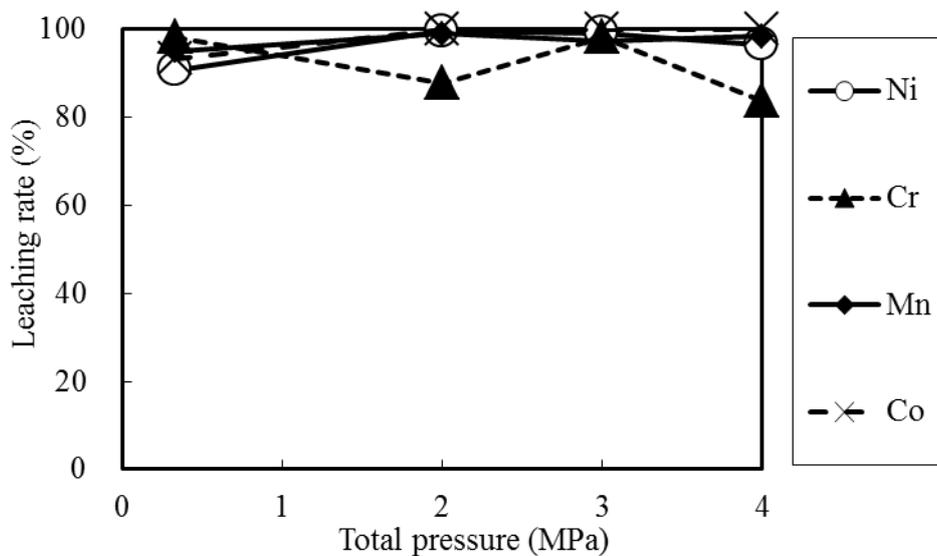


Fig. 3.16 レア金属の浸出率に及ぼす全圧の影響

(浸出条件:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, パルプ濃度 100g/L)

Table 3.8 加圧酸浸出液の Eh (V) と pH (例)

	Eh(V)	pH
酸素加圧あり	0.92	0.55
酸素加圧なし	0.46	0.60

次に、粉碎基板を浸出した後に残る浸出残渣中には、不溶性の含有物などが含まれているが、浸出時に酸素加圧をしていない加温のみの浸出と 2MPa, 3MPa と酸素加圧をしている条件で浸出を行った場合の、浸出残渣の X 線回折の解析結果を Fig. 3.17 に示す。

2MPa, 3MPa の全圧で加圧酸浸出した後の残渣の主成分は、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{PbSO}_4$  のピークが検出されるものの、Cu は浸出されて検出することができない。一方、 $120^\circ\text{C}$  の加温のみの残渣には、Cu がほとんど浸出されずに残っていることが示されている。

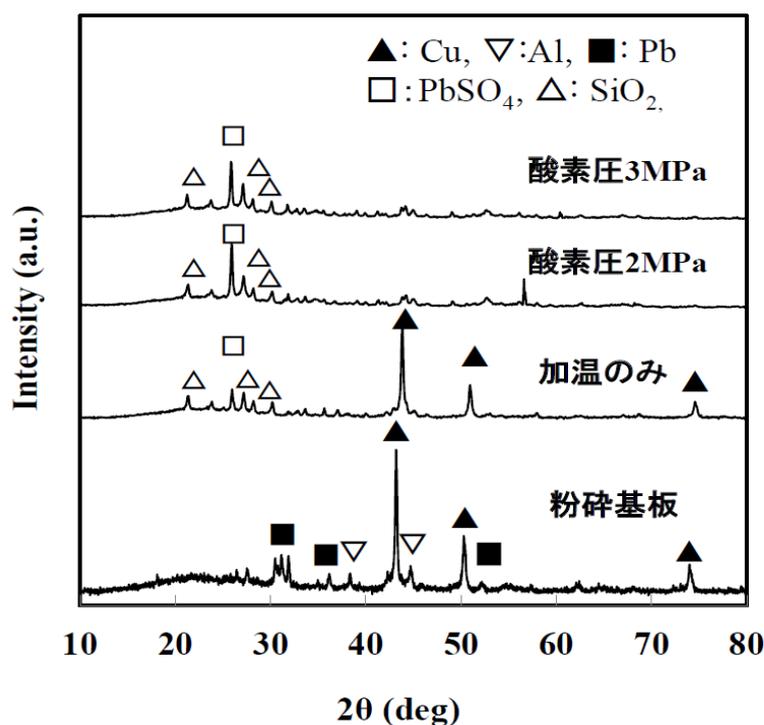


Fig. 3.17 粉碎基板の浸出における酸素圧の影響に関する X 線回折結果

Fig. 3.18 には、熱力学計算ソフト STABCAL で作成した  $25^\circ\text{C}$ , 0.1MPa における Cu- $\text{H}_2\text{O}$  系の Eh-pH 図に、Table 3.8 の pH および Eh の結果を書き加えたもので、加圧酸素の影響

響によって浸出液の Eh の領域が、Cu イオンの存在領域にあれば、酸化反応が進むことを示しているが、酸素加圧のない場合は、Cu の標準電極電位の 0.34V に近い 0.46V を示し、酸素の供給なしには Cu の浸出ができないことを示唆していると推察される。また、これらの Eh-pH 図から、浸出液の Eh を Cu がイオン化する領域に上昇させ、オートクレーブが O<sub>2</sub> 加圧雰囲気中にあることが浸出を進行させる条件であると推察される。

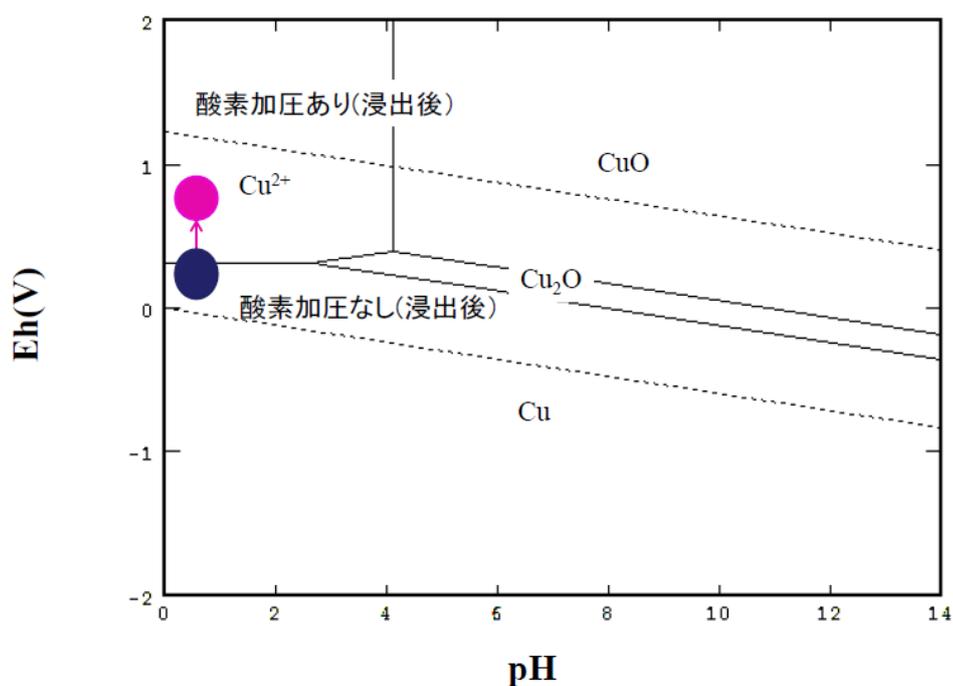


Fig. 3.18 25°Cにおける Cu-H<sub>2</sub>O 系 Eh-pH 図 (STABCAL で作成)

さらに、100°Cよりも低温域において O<sub>2</sub> を加圧する酸浸出を行った場合に、粉碎基板に含有されている Cu の浸出が起きるのか、また、酸素加圧のない場合に Cu の浸出挙動が見られるのかを確かめる浸出実験を行った。結果を Table 3.9 に示す。Table 3.9 は、低温 (70°C, 80°C) における加圧酸浸出と、酸素加圧をしない 100°C の浸出及び全圧 2MPa で 100°C とした場合の粉碎基板の浸出結果であり、70°C の浸出温度のもと、2MPa の全圧で 60min の浸出により 87.3w% の Cu が浸出した。冷却後、得られた浸出液の Eh は、0.654V であり、pH は浸出元液の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1mol/L の pH が -0.33 から 0.62 に上昇している。その他、条件を変えて実験を行ったが、大気圧下で密閉後、浸出液の液温を 100°C に上げ、浸出時間を 120min に延ばした浸出実験結果では、Eh が 0.429V と酸素を加圧供給した他の条件時の Eh よりも低く、Cu の浸出率は 1% に満たない結果となった。Fig. 3.18 に示した

Eh-pH 図を用いて考察すると、Cu イオンの存在する領域で浸出が継続されておらず、浸出率が極めて低い結果となったと推察される。

Table 3.9 低温における加圧酸素の浸出率に対する影響

オートクレーブの浸出条件		粉碎基板 100g/L, 浸出液100mL, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度: 1mol/L, 全圧; O <sub>2</sub> : 2MPa & O <sub>2</sub> 加圧なし								
各浸出実験条件		浸出温度(°C)	70		80		100			
		全圧(MPa)	2.0		2.0		2.0		O <sub>2</sub> 加圧なし	
		反応時間(min)	60		40		45		120	
浸出結果	浸出後の液条件	pH	0.62		0.58		0.47		0.18	
		Eh (V)	0.654		0.647		0.661		0.429	
粉碎基板分析値 (w%)		浸出金属	濃度(g/L)	浸出率(w%)	濃度(g/L)	浸出率(w%)	濃度(g/L)	浸出率(w%)	濃度(g/L)	浸出率(w%)
Cu	15.5	Cu	13.5	87.3	11.1	71.7	10.1	65.3	0.08	0.49
Zn	1.40	Zn	1.15	82.3	0.99	70.9	0.94	67.1	0.51	36.6
Ni	0.47	Ni	0.29	62.0	0.14	29.7	0.15	32.1	0.10	21.7

加圧酸素が浸出液中の Eh 値を上昇させて、金属 Cu の浸出を可能としていることを確認するため、酸素加圧のない大気圧下で、液電位を上げるために粉状次亜塩素酸カルシウム (Ca(ClO)<sub>2</sub>) を浸出溶液に添加して、粉碎基板中の Cu の浸出挙動を調査した。300mL のビーカーを用いて浸出液量は 200mL、浸出条件は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度 1mol/L、浸出時間 0.5h、パルプ濃度 100g/L、浸出温度を 70°C~75°C として、エアープンプにて空気を 300mL/min で供給し、マグネティックスターラーを用いて 300rpm で攪拌しながら Ca(ClO)<sub>2</sub> を添加して浸出実験を行った。浸出液の Eh を 0.480V まで上げるのに、10g/200mL と多くの Ca(ClO)<sub>2</sub> の添加を要したが、実験終了後の浸出液の Cu 濃度は 11.2g/L を示し、浸出率は 72.3% であった。この結果、浸出液の Eh が Cu イオンの存在領域までに上昇することが、Cu の浸出を可能にする付与条件と示唆されたものと推察する。

### 3.3.6 各金属の浸出率に対するパルプ濃度の影響とその考察

パルプ濃度 50g/L~300g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度を 1mol/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa で浸出実験を行った。結果を Table 3.10 及び Fig. 3.19 及び Fig. 3.20 に示す。

パルプ濃度 50g/L~100g/L では Cu, Zn, Ni, Mn 及び Co は高い浸出率を示すが、150g/L から浸出率が低下し、300g/L 以上ではさらに減少する傾向が確認された。比較的含有量の少ないレアメタルの浸出率は、Fig. 3.20 に示すように大きな影響を受けていない。

Table 3.10 各パルプ濃度における浸出液中の金属濃度(mg/L)

パルプ濃度 (g/L)	Au	Ag	Cu	Al	Zn	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
50	<0.01	<0.01	8,251	1,731	533	558	237	84	41	13
100	<0.01	<0.01	15,001	3,263	984	1,129	465	82	87	29
150	<0.01	<0.01	26,921	4,044	1,679	1,385	842	77	129	39
200	<0.01	<0.01	28,767	3,207	1,906	788	996	66	186	59
300	<0.01	<0.01	28,652	1,824	2,848	375	1,132	89	208	73

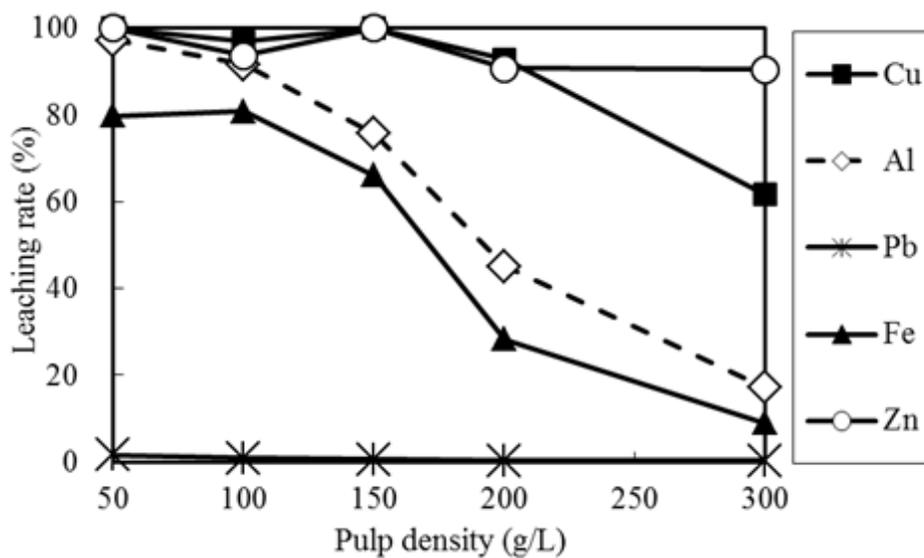


Fig. 3.19 主要金属の浸出率に与えるパルプ濃度の影響

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa)

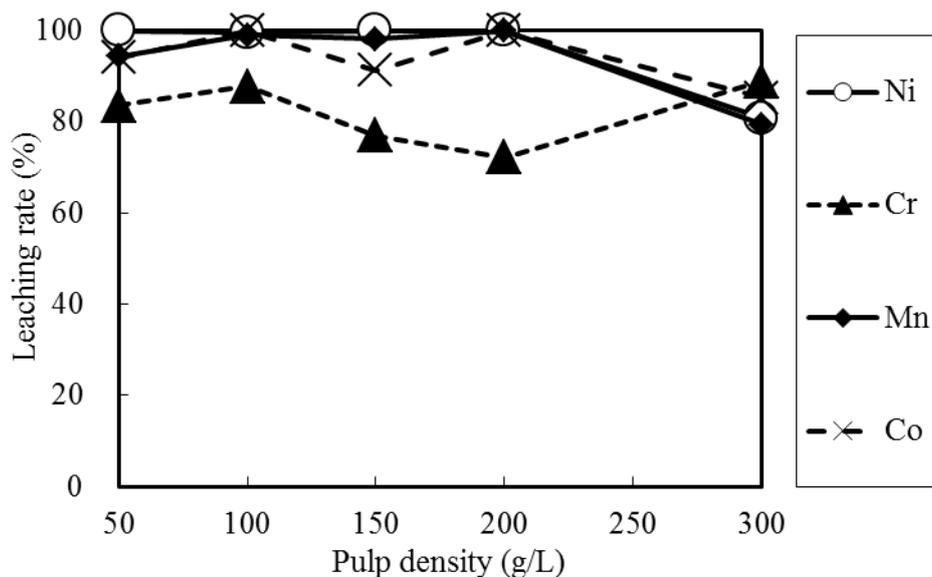


Fig. 3.20 レアメタルの浸出率に与えるパルプ濃度の影響

(浸出条件 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度 1mol/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa)

浸出率の低下の要因を確認するために、浸出溶液量を 1L とし、パルプ濃度ごとに各金属が硫酸塩として溶解する際、各金属の形態を加味して  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の消費量 (mol/L) を算出した。結果を Table 3.11 に示す。100g/L から 300g/L までのパルプ濃度における浸出に必要な  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量は、0.63mol/L, 0.94mol/L, 1.25mol/L, 1.91mol/L となった。パルプ濃度が 100g/L, 150g/L の場合、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度が 1mol/L でほぼ浸出を完了させることが可能である。200g/L になると  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量の不足が見込まれ、300g/L では必要量の約 55%しか投入されていないことが分かった。したがって、パルプ濃度の増加に伴い浸出率が低下する要因は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  量の不足が影響していることが示され、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加すれば浸出率は改善されることが考えられる。

Table 3.11 パルプ濃度を変化させた場合の粉碎基板中の金属等を浸出するために必要な硫酸量(mol/L) の算出値

粉碎基板中の金属		各含有金属の浸出に必要な硫酸量 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mol/L)								計算値からの硫酸消費量の見込み (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mol/L)
		Cu	Al	Pb	Fe	Zn	Ni	Cr	Ca	
含有量	(w%)	15.5	3.6	2.1	1.4	1.1	0.47	0.17	4.3	
浸出後の硫酸塩の組成		CuSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	PbSO <sub>4</sub> *	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O*	
パルプ濃度	100g/L	0.242	0.200	0.010	0.038	0.017	0.008	0.005	0.107	0.63
	150g/L	0.363	0.300	0.015	0.056	0.025	0.012	0.007	0.161	0.94
	200g/L	0.484	0.400	0.020	0.075	0.034	0.016	0.010	0.214	1.25
	300g/L	0.727	0.600	0.030	0.113	0.050	0.054	0.015	0.321	1.91

\* 沈殿生成

### 3.3.7 最適条件での加圧酸浸出結果

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度, 浸出時間, 浸出温度, 全圧, パルプ濃度について調べた結果, 安定した浸出を行える条件は浸出温度 120℃, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度は 1mol/L であると判断した。この条件下で浸出を行った結果を Fig. 3.21 に示す。粉碎基板に含まれる Cu, Ni, Mn, Co は 95%以上の浸出率を示した。

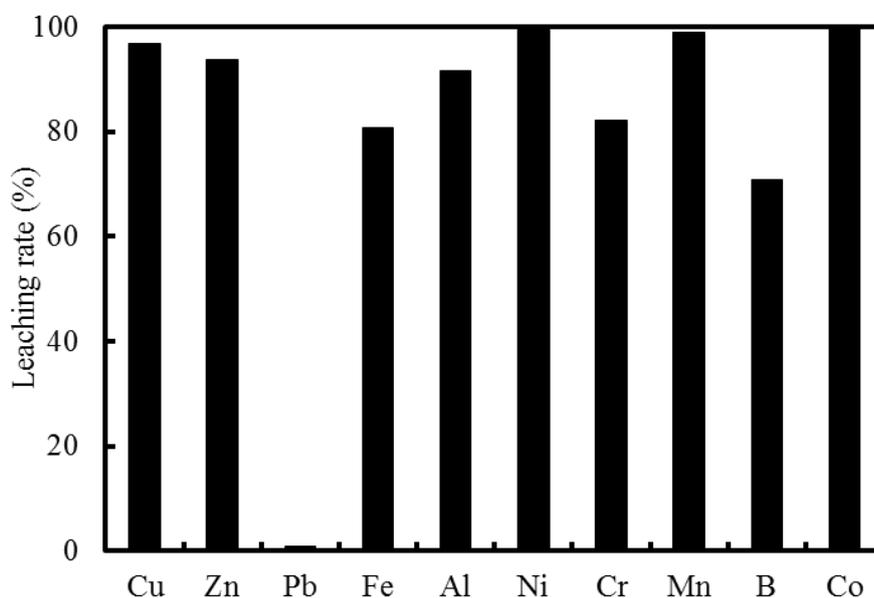


Fig. 3.21 最適な条件による各金属の浸出率

(浸出条件: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度 1mol/L, 浸出温度 120℃, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L)

また, Fig. 3.7 の 70°Cにおける 酸素加圧のない同一  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度で, 浸出時間 1h の実験での浸出率は, Fe:58%, Cu:0.1%, Zn:30%, Co:58%, Al:89%, Cr:56%, Ni:8%, Mn:63%であったのに対し, Fig. 3.21 に示した加圧酸浸出の最適条件での浸出率は Fe:80%, Cu:97%, Zn:94%, Co:100%, Al:92%, Cr:82%, Ni:100%, Mn:99%を示し, 浸出率の大きな差が認められる。加圧酸浸出による浸出液中の金属濃度を Table 3.12 に示す。粉碎基板の加圧酸浸出液は, Fig. 3.22 示すように濃い緑色を呈し, 各金属の浸出液中の含有量は, Cu は 15g/L, Al は 3.3g/L, Fe と Zn は約 1g/L が含まれている。レアメタルは Ni や Cr が比較的多く含まれ, Mn や Co も数十 mg/L 程度ではあるが含有されていることが確認できる。

Table 3.12 最適条件による浸出液中の各金属濃度 (mg/L)

Element	Content (mg/L)	Element	Content (mg/L)
<b>Cu</b>	<b>15,000</b>	<b>Ni</b>	<b>465</b>
<b>Al</b>	<b>3,263</b>	<b>Cr</b>	<b>156</b>
<b>Pb</b>	<b>18</b>	<b>Mn</b>	<b>87</b>
<b>Fe</b>	<b>1,129</b>	<b>Co</b>	<b>29</b>
<b>Zn</b>	<b>984</b>		



Fig. 3.22 粉碎基板の加圧酸浸出液 の写真

(浸出条件:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1mol/L, パルプ濃度 100g/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa)

### 3.3.8 浸出残渣の組成及び残渣処理について

浸出残渣の写真を図 3.23 に示す。浸出残渣に含有される Ag などの貴金属や他の金属等の含有量を確認するため、残渣を硝酸によって溶解を行うことに加え、王水による溶解と定量分析を行った。また、浸出残渣の溶解処理後の残渣は、重量法を用いて  $\text{SiO}_2$  の定量分析を行った結果を図 3.13 に示す。分析の結果、Cu, Zn, Ni, Mn 及び Cr は残渣中の含有量が極めて少なく、高浸出率が得られた加圧酸浸出の浸出結果と一致している。Pb, Sb, Sn 及び  $\text{SiO}_2$  が残渣に多く含まれていることが確認される。Sb と Sn に着目すると、オートクレーブによる浸出では浸出液の Eh が高いため、浸出液に溶けずに、それぞれ酸化物で沈殿して残渣に含まれていると推察される。その他の残渣に含まれる主な金属や成分は Au 及び Ag に加え、粉碎基板の Ca と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が反応した石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 及び基板樹脂成分に由来する炭素分である。



Fig. 3.23 粉碎基板の浸出残渣の写真

(浸出条件:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 1mol/L, パルプ濃度 100g/L, 浸出温度 120°C, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa)

本実験で得られる浸出残渣も鉛製錬工程において処理が可能<sup>21)</sup>であり、各含有金属を高収率で回収できると考えられる。参考までに、ベルギー国ユミコア製錬所の操業フローを図 3.24 に示す。この製錬所は Cu スクラップ、廃電子基板、また使用済みの Pb 電池ほか種々のリサイクル原料を処理し Cu, Pb, Ni のほか、貴金属やレアメタルなど多くの金属の回収を行っている代表的なリサイクル製錬所である。この製錬所では廃電子基板

の処理も行っており、レアメタルを含む多くの金属回収が行われている。貴金属の回収システムからは Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru 及び Ir が回収され、Pb の回収システムから Sn, Sb 及び Bi を、さらに、他の特殊な精製を加えることで In, Se 及び Te の回収が可能である。

Table 3.13 残渣中の金属含有量 (w%, g/t)

Element	Content (w%)	Element	Content (w%)
Cu	0.09	Mn	0.01
Al	0.03	Sb	0.59
Pb	2.55	Sn	3.62
Fe	0.66	Br	4.06
Zn	0.01	SiO <sub>2</sub> ※	37.5
Ni	0.01	Au(g/t)	182
Cr	0.01	Ag(g/t)	1,346

※ : Gravimetric analysis; as Mineral

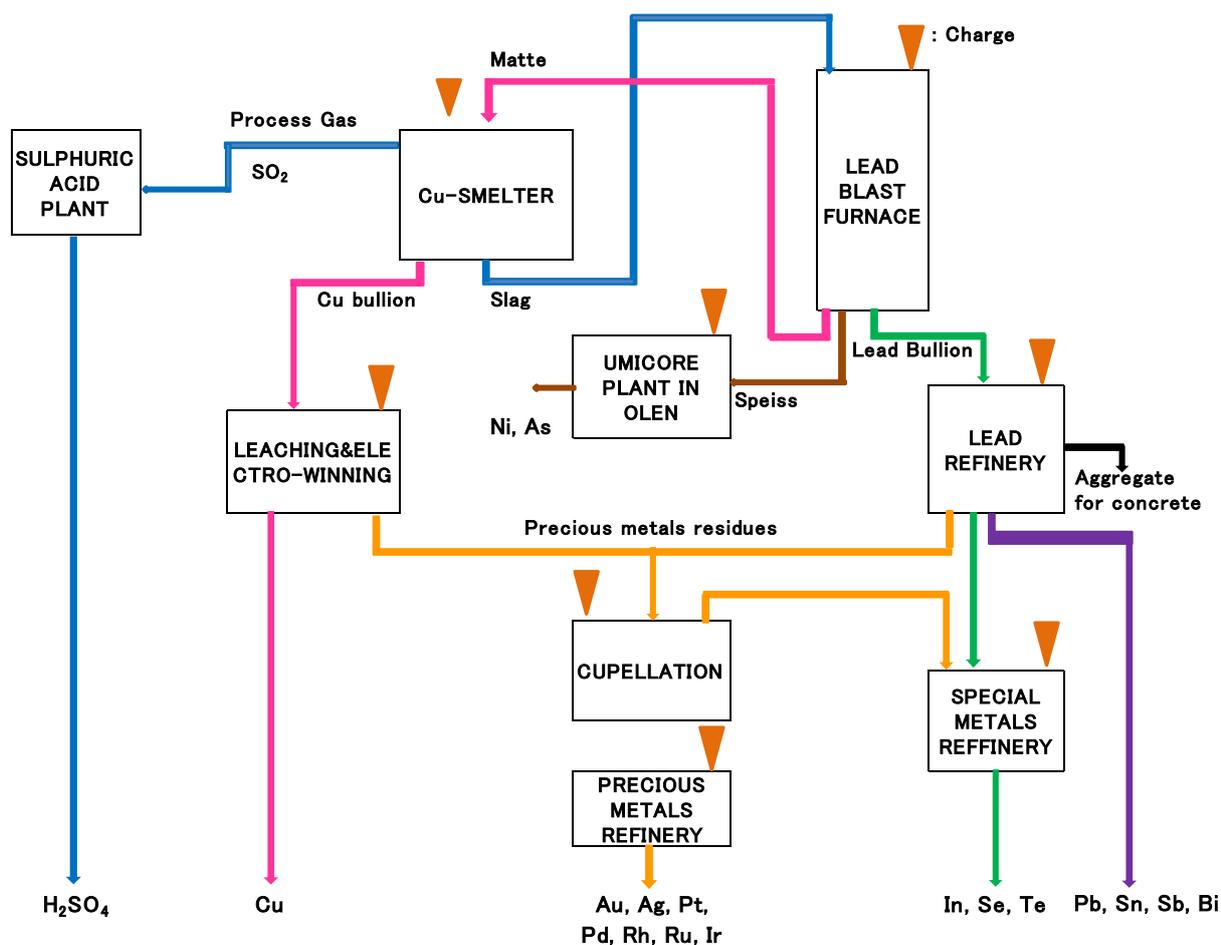


Fig. 3.24 ベルギー；ユミコア製錬所の処理と含有金属の回収フロー<sup>21)</sup>

### 3.4 各金属の分離・回収実験結果及び考察

#### 3.4.1 加圧酸浸出した金属の回収

分離・回収実験に用いた加圧酸浸出液の分析値を Table 3.14 に示す。この試料は、最適条件で粉碎基板を浸出して得られた浸出液と他の条件下で得られた浸出液を混合したものである。他の研究報告を見ると、水溶液からの有価金属の分離・回収には、中和による水酸化物の沈殿のほか溶媒抽出<sup>22-25)</sup>が多く利用されている。本研究では中和法や硫化法、溶媒抽出法を組み合わせる各金属の分離・回収を液温 50°Cにて試みた。浸出液の中和、加水分解を行う場合には、pH が 5 までは粉末炭酸カルシウムを用い、さらに pH を上げるには粉末水酸化カルシウム及び粉末水酸化ナトリウムを使用した。加圧酸浸出した浸出液の pH および Eh は、それぞれ 0.92 と 914mV であった。

Table 3.14 浸出液からの各金属の分離・回収を行った試験浸出液中の各金属等の溶解量 (g/L)

Element	Content (g/L)	Element	Content (g/L)
Cu	7.730	Mn	0.042
Al	1.210	Co	0.012
Fe	0.653	Br	0.032
Zn	0.429	Ca	0.465
Ni	0.258	SiO <sub>2</sub>	0.271
Ct	0.109	Mg	0.057

##### 3.4.1.1 Fe の分離・回収

Fig. 3.25 に Fe-H<sub>2</sub>O の Eh-pH 図を示す。加圧酸浸出した浸出液は、Fe が 3 価で存在する pH と Eh の領域に存在する浸出液であるため、この Eh を保持しながら Fe を Fe<sup>3+</sup>の水酸化物沈殿として回収することを目的に、Fe<sup>3+</sup>領域の Eh を維持しながら中和を行なった。

図中に示したピンクの丸印の条件にそって、浸出液の中和を行うことで、Fe を沈殿させることができる。中和剤は、粉末炭酸カルシウムを用いて中和<sup>26,27)</sup>を行った。Fe の価数が増えることを避けるため、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 20%希釈溶液を少量添

加して、浸出液の Eh を中和時に約 900mV 以下にならないように維持しながら、pH が 2.8 になるまで中和し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を沈殿生成させ分離・回収した。この時の Fe の除去率は 90% 程度、液中の残存 Fe 濃度は 50mg/L 程度になり、液中の Al 濃度はほとんど変化がなかったが、液中の Cr 濃度は少し低下する傾向が見られ、Cr の共沈があったと思われる。中和時の Eh の維持に  $\text{NaClO}$  の 20% 希釈溶液を使用した。添加を過剰にすると Eh の上昇が見られることから、Cr の沈殿生成が起きる可能性が高い点で注意を要する。

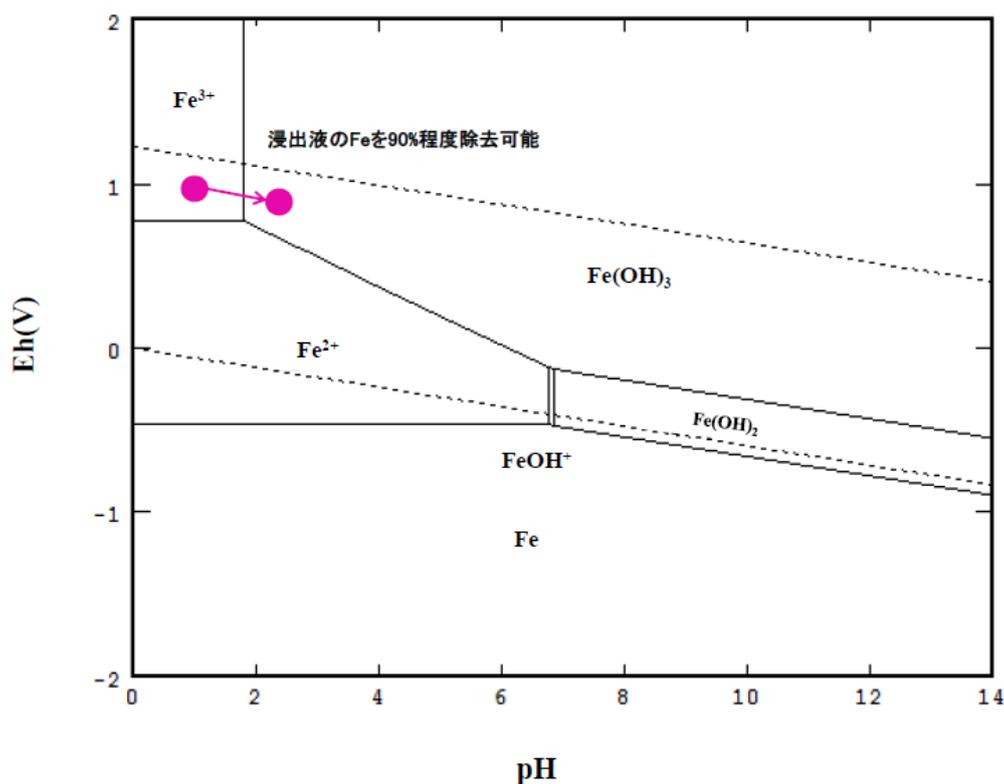


Fig. 3.25 Fe の Eh-pH 図

粉末炭酸カルシウムを使用して中和した際の Fe, Al, Cu 及び Cr の濃度変化を Table 3.15 に示す。pH が 2.8 になると Al, Cr の水酸化物の生成反応が起き始めるので、Fe の水酸化物に Al と Cr の水酸化物の混入を防ぐため、pH を 2.8 以上にならないように中和を行った。

Table 3.15 中和時の液中の溶存各元素の濃度分析結果(g/L)

試料名	Fe	Al	Cu	Cr
中和原液	0.69	1.21	7.71	0.10
中和后液; pH=2	0.67	1.21	7.71	0.09
中和后液; pH=2.8	0.05	1.20	7.69	0.09

### 3.4.1.2 Cu の分離・回収

一般的に溶液中の Cu を分離する方法として、硫化銅(CuS)を生成させ沈殿分離する硫化法があり、本実験では硫化剤として NaHS を用いた。実験では、Fe の分離・回収を行った後の浸出液を 5 倍に希釈し、希硫酸で pH を 2.1 に調整した。Cu の含有量に対し、モル比で 1.018 から 1.097 当量の NaHS を添加した。5 倍に希釈した理由は、浸出液の Cu 濃度が高い場合、NaHS が添加されて硫化銅が多量に生成し、Eh-pH 計の測定部位に付着して測定誤差が生じることを防ぐ対策と、S/Cu モル比を高い精度で把握したい為である。

NaHS 添加量と pH 及び Eh の変化を Fig. 3.26 に、Fig. 3.27 には NaHS 添加量と各金属の濃度変化を示す。両図より浸出液の Cu 含有量が低下するに従い、Eh は急速に低下することが分かった。硫化後に得られる黒色の沈殿物は、X 線回折の解析結果より、CuS であることが確認された。Cu の初期溶存量に対し、NaHS を 1.03mol 当量程度添加すると浸出液の Cu 濃度は数 mg/L まで低下し、Cu の回収率は 99.8% に達した。

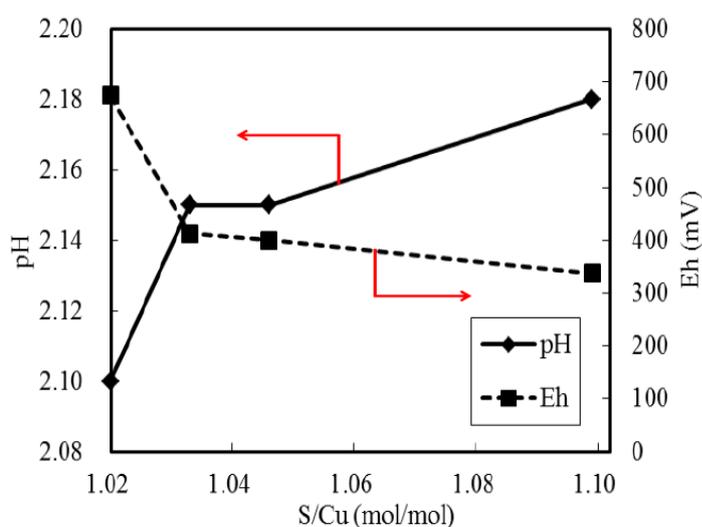


Fig. 3.26 Fe 除去後の脱 Cu 硫化反応時の S/Cu 比と pH 及び Eh 変化

浸出液中の Zn 等の硫化を防ぐためには、過剰な NaHS の添加は避ける必要がある。

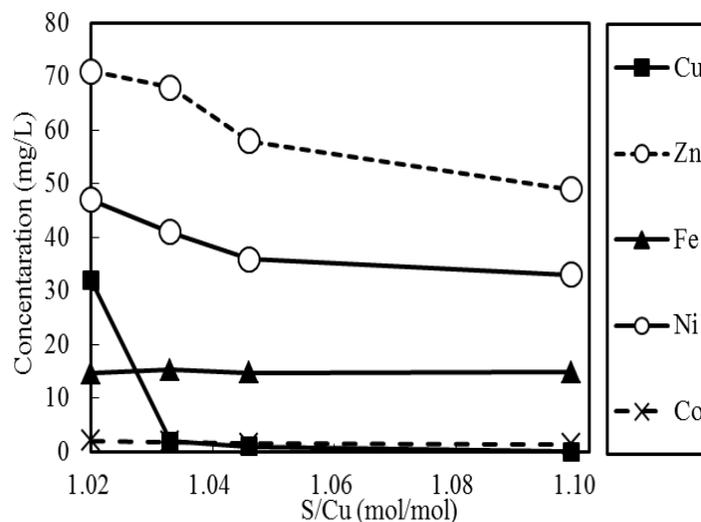


Fig. 3.27 脱 Cu 硫化反応時の各主要金属の濃度変化に与える S/Cu 比の影響

### 3.4.1.3 Zn の溶媒抽出

硫化後の浸出液のpHを少量の粉末炭酸カルシウムの添加によって、pHを2.2まで調整した。抽出剤には、PC88A(2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル： $C_{16}H_{35}O_4P$ )を、溶剤にはShell Chemicals製のShellsolD70を用いた。抽出剤と溶剤の体積比は1:4とした。

抽出実験の液温は50°C、O/A比は河原らの報告<sup>28)</sup>と大八化学工業の技術紹介<sup>29)</sup>を参考に1/2とした。ビーカー内の混合液をマグネティックスターラーで攪拌し、浸出液のpHを2.2に維持するため、粉末炭酸カルシウムを添加して20分間の抽出を行った。浸出液の残存Znは9mg/L～10mg/Lで、Znの抽出率は約98%であった。

### 3.4.1.4 Co の溶媒抽出

Znの溶媒抽出を行った後液に、粉末炭酸カルシウムを添加してpHを4.2に調整し、Coの溶媒抽出<sup>30)</sup>を行った。使用した抽出剤と溶剤はZnの場合と同じでPC88AとShellsolD70を用いた。抽出実験の液温度は50°C、O/A比は1/2として行った。20分間の抽出を行うと、浸出液の残存Co量は2mg/L以下となり、Coの抽出率は約88%であった。

### 3.4.1.5 Al 及び Cr の分離・回収

浸出液から Co を分離した後の溶液に、粉末炭酸カルシウムを徐々に添加し、pH を 5.0 (粉末炭酸カルシウムで上げ得る pH の上限に近い) まで上げてから、粉末水酸化カルシウムを添加して pH を 6.0 に上げた。pH が 4.7 から水酸化物の生成がみられ<sup>31)</sup>、pH が 5 を過ぎると青味を帯びた白色沈殿物が生成した。浸出液を pH6.0 で 30 分間攪拌した後の浸出液の Cr 残存量は 20mg/L 以下になり、Al 残存量は 10mg/L 以下であった。反応終了後の浸出液の Eh は 430mV であった。この中和後液をろ過して Al(OH)<sub>3</sub> と Cr(OH)<sub>3</sub> の混合水酸化物を回収した。さらに、この両者を分離するには、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に溶解して、トリブチルホスフィン (C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>P ; TBP) を用いて、pH を変えて抽出することが可能である。詳細を示すと、PC88A を 30%、TBP を 10%に Shellso1D70 を 60%、それぞれ体積比率で混合した溶剤を作成し、O/A 比=1:2 にて pH を 3.0、温度 40°C とすると Al の抽出が可能<sup>32)</sup>であり、Cr の抽出も同様に O/A 比=1:2、pH が 5.5、温度は 40°C で可能であった。この方法による Al の溶媒抽出では、Al は 600mg/L から 10mg/L 以下に、Cr は、100mg/L から 10mg/L 以下になった。

### 3.4.1.6 Ni の溶媒抽出

Al 及び Cr を水酸化物として分離・回収した後の加圧酸浸出液に粉末水酸化ナトリウムを少量添加し、pH を 6.0~6.3 に調整後、河原ら<sup>28,33)</sup> と田中ら<sup>34,35)</sup> の論文を参考に Ni の溶媒抽出実験を行った。抽出剤には BASF ジャパン (株) 製のキレート抽出剤であるアセトフェノンオキシム (LIX84I) を、溶剤には Shellso1D70 を体積比 1:4 で混合し、液温は 50°C、O/A 比=1/10 として 2 回、抽出を行った。抽出実験はビーカー内の混合液の pH を、粉末水酸化ナトリウムを添加・攪拌しながら維持し、20 分間の抽出を行った。抽出実験後の浸出液の残存 Ni 量は 10mg/L となり、Ni の抽出率は約 95% に達した。

## 3.4.1.7 Mn の分離・回収

Ni を分離した浸出液に、さらに粉末水酸化ナトリウムを添加し、pH を 6.3 から 9.5 に調整すると、薄いピンク色の  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  が加水分解によって生成し、浸出液中に沈殿物が生成した。さらに中和を進め、pH を 10.3 に調整してろ過を行うと、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  の沈殿<sup>36)</sup>を回収できた。反応終了後の Mn 濃度は 1mg/L 以下で沈殿率は約 98% であり、Eh は 103mV を示した。

以上、浸出液からの浸出された金属を分別・回収する手法について、ここまでの 3.4 節に示した加圧浸出液からの浸出金属の回収に関するフローチャートを Fig. 3.28 に示す。各金属の分別回収が可能になれば、加圧浸出法の利用の可能性も高まるものと推察される。

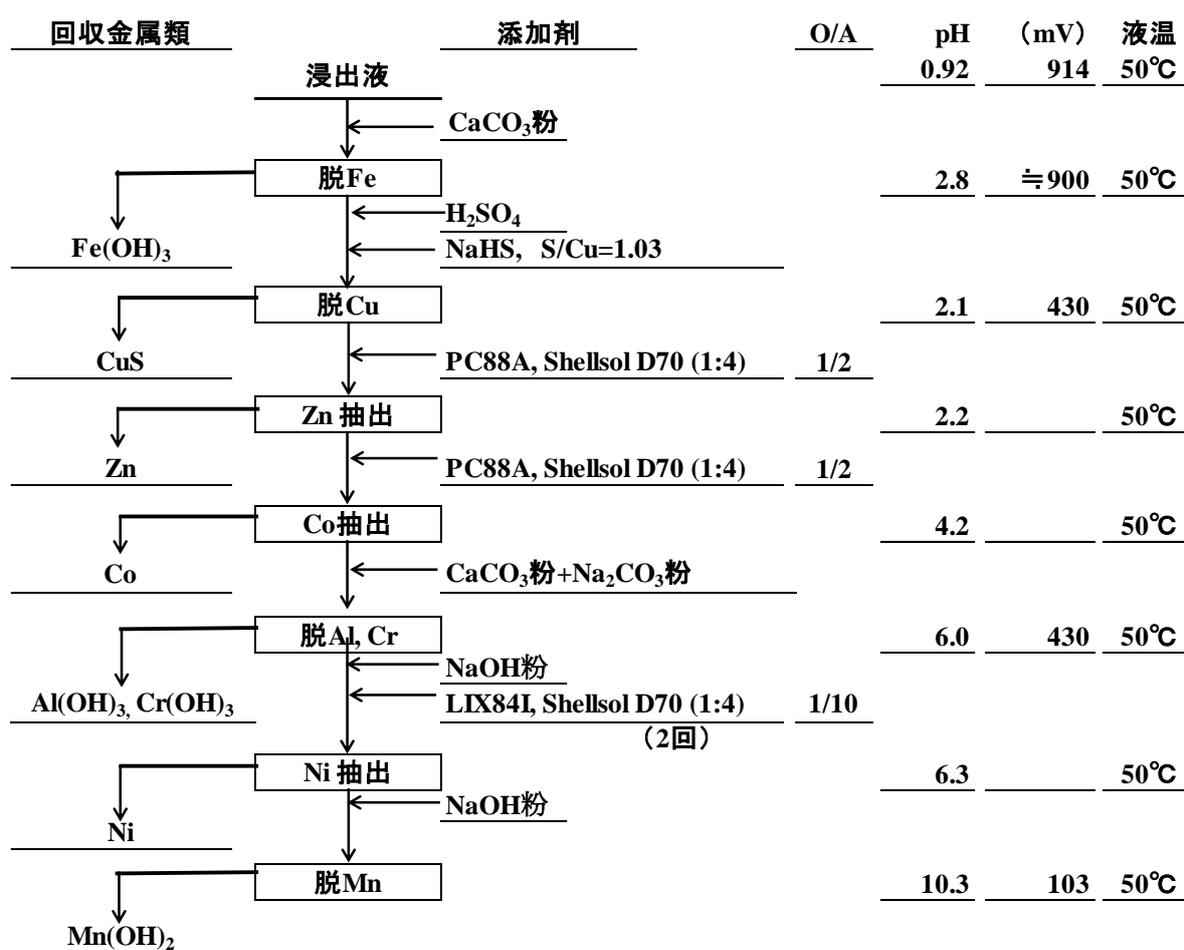


Fig. 3.28 浸出液からの浸出金属，分別・回収の詳細フローチャート

### 3.4.2 粉碎基板に含有される各金属の総合回収率

粉碎基板に含まれる各 8 種類の金属の含有量を 100%として回収率を算出した結果を Table 3.16 に示した。Cu については、基板から浸出液には 97%程度浸出されており、さらに液中から脱 Cu のために硫化反応を用いて分離した結果、浸出した Cu 量の 99.8%を硫化・分離回収ができた。加圧酸浸出と分別回収における回収率の工程ごとの回収率を掛け合わせて求められる Cu の総合回収率は、96.8%と比較的高い数値となった。同様な計算をしてみると、Fe は 72%、Zn は 92.1%、Co は 88%、Al は 90.2%、Cr は 75.4%、Ni は 95%、Mn は 97%となる。Cu の再利用には、銅製錬工程において電気銅として製品化される必要があり、銅製錬所における Cu 鉱から電気銅までの製品化率（推定値；98.5%）を考慮すると、粉碎基板に含まれる Cu は、電気銅として 95.3%程度がリサイクルされると推算される。

Table 3.16 加圧酸浸出と分別回収における回収率

	Fe	Cu	Zn	Co	Al	Cr	Ni	Mn
	%	%	%	%	%	%	%	%
廃電子基板からの浸出率	80	97	94	100	92	82	100	99
浸出液からの分別回収率	90	99.8	98	88	98	92	95	98
総合回収率	72.0	96.8	92.1	88.0	90.2	75.4	95.0	97.0

### 3.4.3 浸出液からの金属回収と中和分別法の応用

加圧酸浸出液の中和分別法が、前章にて報告した塩化揮発金属の回収に応用できる可能性について調査した。加圧浸出実験時の浸出液（硫酸溶液）と塩化揮発時の模擬液（塩酸溶液）の Al, Zn, Cr 等の含有量を同濃度に調整して中和実験を行い、両者の挙動を比較した。

最初に、粉碎基板の加圧酸浸出液を水酸化ナトリウム溶液（4mol/L）によって中和する実験を行った。粉末炭酸カルシウムで pH が 2.0 になるまで中和した後、4mol/L 濃度の水酸化ナトリウム溶液を用いて pH が 10.5 になるまで中和を行い、中和時に、中和液のサンプリングとろ過を行って分析サンプルを作成し、pH 及び溶液中の Al, Zn, Ni 及び Cr の濃度分析を行った。結果を Fig. 3.29 に示す。この図から、Al の水酸化物は、pH

が3を少し超えてから生成し始め、Al濃度はpHが6以上でほぼゼロになり、Crの水酸化物はpHが3.5付近から生成し、Cr濃度はpHが6以上でほぼゼロになっている。また、Znの水酸化物の生成はpHが4.2程度から認められる。

次に、塩酸模擬液の中和実験は、模擬液の組成を加圧酸浸出実験時の浸出液に含有される各金属濃度に合わせ、Alは1.21g/L、Znは0.43g/L、Crは0.11g/Lとして作成し、水酸化ナトリウム溶液(4mol/L)を添加して、この塩酸模擬溶液の中和を行なった。

中和時に、中和液のサンプリングとろ過を行って分析サンプルを作成し、pH及び溶液中のAl、Zn及びCrの分析を行い、これらの金属の濃度変化を測定した。結果をFig. 3.30に示す。Fig. 3.29及びFig. 3.30の両図を比較すると、両液中の金属の中和挙動はほぼ同じ傾向を示すことが確認された。また、pHを2.1にしたCuCl<sub>2</sub>の模擬溶液に、NaHSを添加して硫化を行なうと、CuSの生成が確認された。さらに、塩酸溶液中のZnとCoの溶媒抽出の条件を、加圧酸浸出の硫酸溶液からの溶媒抽出時と同じように調整してZn及びCoの溶媒抽出を行なうと、加圧酸浸出の硫酸溶液からの回収時とほぼ同じく、残存するZn及びCo量は、それぞれ10mg/L、2mg/Lとなった。ただし、溶媒抽出によるNiの回収実験は、溶媒抽出の解説書<sup>37)</sup>をなどへの記載や研究例が多いことから本研究では実施していない。

以上、中和、硫化、溶媒抽出の各分離工程が塩酸溶液にも同じように利用できることを考えると、加圧酸浸出溶液からの分離・回収法は、塩化揮発したガス成分や塩化揮発物の塩酸・塩化物溶液に対しても回収工程として、応用できる可能性が高いと推察される。

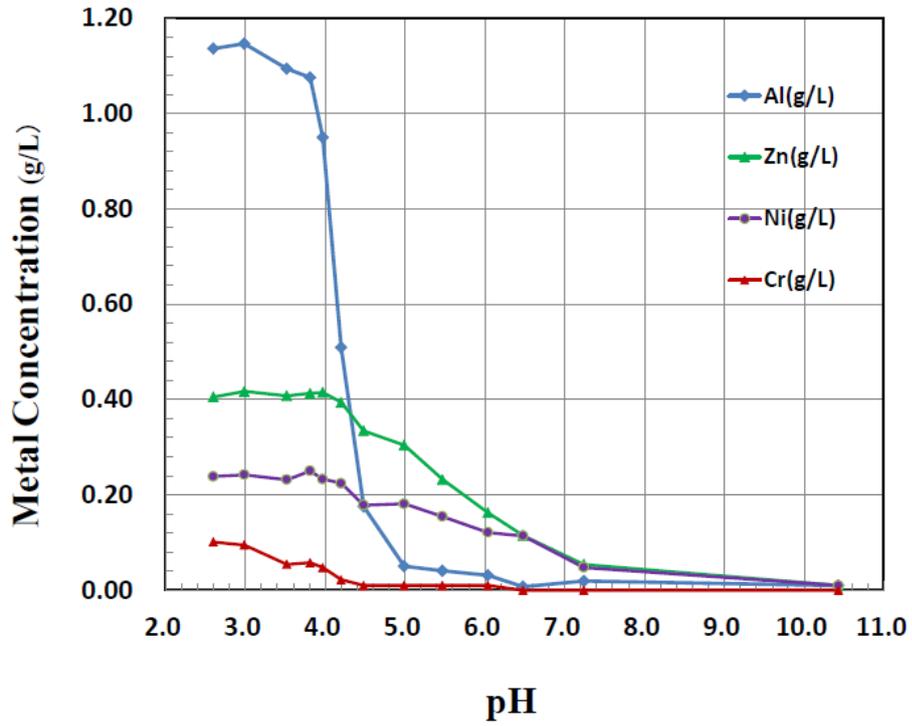


Fig. 3.29 加圧酸浸出液中のAl, Cr, Znの中和挙動

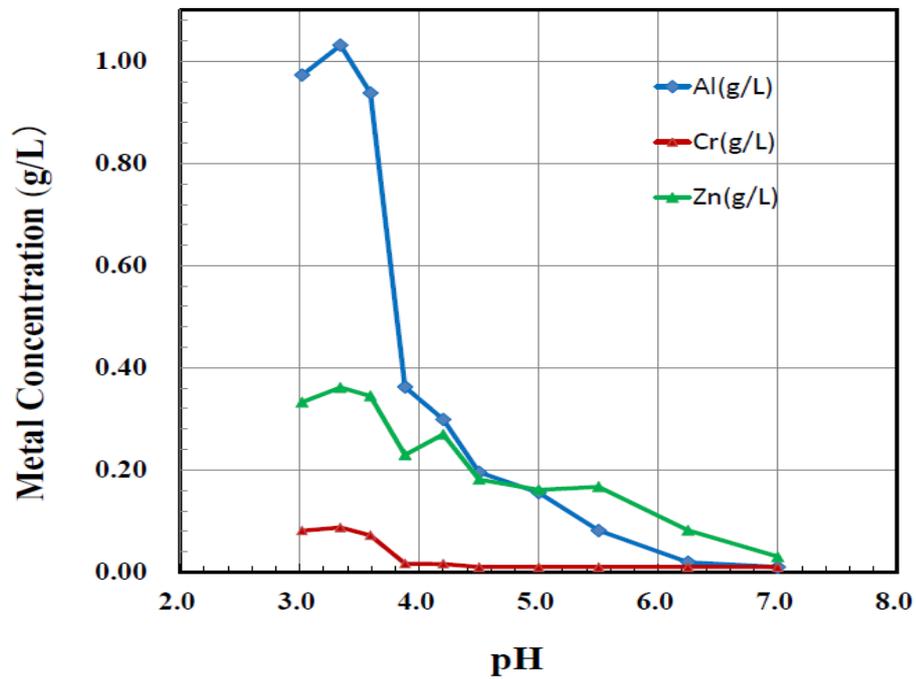


Fig. 3.30 塩化揮発塩酸模擬溶液中のAl, Cr, Znの中和挙動

### 3.5 結言

電子基板からの新たな湿式リサイクル技術の開発を目的に加圧酸浸出による浸出試験を行い、浸出液中の各種金属を回収するための多段分離プロセスについてもその可能性を調べた。その結果を、以下の通り要約する。

ビーカーを用いた常圧下、70°Cで $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ による浸出試験を行ったところ、粉碎基板中の金属の浸出は不十分で、例えば、Cuの浸出率は、 $\text{HNO}_3$ の場合に約80%に達するものの、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{HCl}$ の場合には浸出率が0.06%未満にとどまるなど、浸出は困難であった。一方、オートクレーブによる硫酸を加圧酸浸出は、上記の常圧下での浸出と比較して非常に高い浸出率が得られ、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度1.0mol/L、浸出温度120°C、浸出時間0.5h、全圧2MPa、パルプ濃度100g/Lの浸出条件においてCu、Ni、Mn及びCoの浸出率が95%以上に達するなど、効率的な浸出が可能であった。また、加圧酸浸出におけるCuの浸出挙動の調査結果から、Cuの浸出に必要な付与条件は加圧酸素によって浸出液のEhを上昇させ、Cuがイオン化するEh領域で維持することだと推察される。

次に、浸出液からの各種金属の分別回収試験では、中和分離、硫化及び溶媒抽出を用いた。浸出液から分離した各種金属の回収率は、Feが約90%、Cu 99.8%、Zn 98%、Co 88%（有機相への分配）、Alが98%、Cr 92%、Ni 95%（有機相への分配）、Mnが98%であった。加圧酸浸出後の浸出液のpHとEh値は、それぞれ0.92及び914mVであるため、3価で存在するFeを、粉状炭酸カルシウムを用いてpHを2.8まで中和すると水酸化物の沈殿が発生し、ろ過・分離ができた。次に、CuはNaHSを用いて硫化して回収した。Zn及び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、それぞれ、pHが2.2とpHが4.2で抽出した。AlとCrはpHを6.0まで中和して水酸化物として分離し、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pH6.2で2度の抽出を行った。MnはpHを10.3に調整後、水酸化物として回収した。

以上から、レア金属の回収率を向上させ得るプロセスとして加圧酸浸出法が廃電子基板の各金属を浸出するという観点で有効であることを示した。さらに、浸出液に含まれる各金属は多段の湿式分離を経て、個別に分別・回収が可能であることを示した。既存の非鉄製錬工程において回収率が不十分な一部のレア金属の回収についても、その回収が可能となる研究成果が得られた。

一方、2章で論じた塩化揮発挙動に関する報告に加え、塩化揮発において塩化物を回収した溶液から、塩化揮発金属の分別回収の可能性について調査を行った結果、加圧浸出

後の硫酸溶液と塩化物あるいは塩酸溶液中に存在する主な金属は、同じ手法を用いて回収できることが分かった。即ち、本章で述べた浸出液からの分離回収工程は、塩化揮発した後の金属回収工程に用いるなど、溶液からの金属回収に広く利用できる可能性があり、湿式分離プロセスあるいはリサイクル技術その有位性を明らかにした。

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を明らかにし、浸出した各金属を分別・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。このプロセスを既存の非鉄製錬工程に付加することによって、今まで回収が困難であったレアメタル等の回収が可能になるなど金属リサイクルプロセスの開発に貢献する新たな知見が得られたと言える。

## 参考文献

- 1) J. Cui, L. Zhang: *J Hazard Mater.* 158 (2008) p228-256
- 2) R. Widmer, H.O. Krapf, D. Sinha–Khetriwal, M. Schnellmann and H. Böni: *Environmental Impact Assessment Review*, 25 (2005) p436-458
- 3) Brett H. Robinson: *Science of the Total Environment*, 408 (2009) p183-191
- 4) Y. J. Park and D. J. Fray: *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) p1152-1158
- 5) Weir; U.S. Patent Number: 4,606,763
- 6) J. R. Parga, J. L. Valenzuela and G. T. Munive: 28<sup>th</sup> International Mining Convention of AIMMGM AC, (2009) p254-263
- 7) M. C. Ruiz, E. Abarzua, R. Padilla: *Hydrometallurgy*, 86 (2007) p131-139
- 8) E.Ozberk, W.A. Jankola, M. Vecchiarelli, B. D. Krysa: *Hydrometallurgy*, 39, No.1/3 (1995) p49-52
- 9) B. H. Johnston, B. N. Doyle: *SME-AIME Annu. Meet.*, (1986) p486-501
- 10) D'Odorico C.A.: *Pressure Hydrometallurgy-2004*, 34 (2004) p 913-927
- 11) Barth T.R., Hair A.T.C., Meier T.P.: *The Met Soc. of CIM* (1998) p 811-823
- 12) G.Owusu, D. B. Dreisinger, E.Peters: *Hydrometall. Proc. Milton E. Wadsworth Int. Symp.*, 4th (1993) p255-267
- 13) V.N.Misra: *Miner Process Extr Metall Rev*, 9 (1992) p 223-232
- 14) F. K. Crundwell: *Hydrometallurgy* 19, No.2 (1987) p 227-242
- 15) H.H. Haung, J.E.Bernal: *Proc Int Symp Electrochem Miner Met Process*, 8 (1984) p469-485
- 16) R.J. Jan, M.T. Hepworth, V.G. Fox: *Metall Trans B*, 7, No.3, (1976) p353-361
- 17) J.P. Corriou, R.Gely, P.Viers: *Hydrometallurgy*, 21, No.1, (1988) p85-102
- 18) A. Hosoi, T. William, Y. Takasaki and A. Shibayama: *Proc. EARTH2011*, (2011) p333-335
- 19) Manis K. Jha, Jae-chun Lee, Archana Kumari, Pankaj K. Choubey, Vinay Kumar, and Jinki Jeong: *JOM*, 63, No.8(2011) p29-32
- 20) M. Tanaka, M. Kobayashi, M.A.S. Alghamdi and K. Tatsumi: *Journal of MMIJ*, 117 (2001) p507-511
- 21) C. Hagelüken: *Proc. EMC-2005*, 1(2005) p307-323
- 22) J. Shibata: *Resources Processing*, 45 (1998) p105-108
- 23) T. Matumoto, I. Sugita and E. Nakagawa: *Journal of MMIJ*, 125 (2009) p223-226
- 24) S. Nishiyama: *Journal of MMIJ*, 105 (1998) p142-146
- 25) S. Nishiyama: *Resources Processing*, 45 (1998) p37-45
- 26) M. Taga and T. Nasu: *Tikyū no Kagaku to Kankyō*; Sankyo Syupan (1994) p57-58
- 27) J. Shibata, T. Watari and M. Niinae: *Resources Processing*, 45 (1998) p59-63

- 28) M. Kawahara and H. Toyohuku: Journal of MMIJ, 123 (2007) p45-49
- 29) Technical Introduction Report of PC-88A by Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.
- 30) Yamaguchi : Japanese Patent Number: 2008-231522
- 31) N. Takeno: Atlas of Eh-pH diagrams of Cr (LLNL/GWB); Intercomparison of Thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report, 419 (2005) p23-25
- 32) G. Bacon and I. Mihaylov: The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy, 102(2002) p435-443
- 33) A. Inoue and M. Kawahara: Journal of MMIJ, 113 (1997) p859-864
- 34) M. Tanaka, M. Kobayashi and T. Seki: Journal of MMIJ, 118 (2002) p751-755
- 35) Tanaka M. and Kobayashi M.: Trans Mater Res Soc Jpn, 29 (2004) p1771-1775
- 36) J. Shibata and S. Nishimura: Journal of MMIJ, 94 (1978) p815-821
- 37) T.Tanaka, H.Naganawa, S.Watanabe and H.Komano: Hyomen Gijutsu Commentary, (*Japanese*), 62(2011) p554-558

## 第4章 総括

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や精鉱の品位に比べ数十倍以上に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てスラグに移行しやすいため、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論じたものである。特に本研究では、乾式法である塩化揮発法に、湿式法では加圧酸浸出法に着目し、各金属を回収するための具体的な条件に加え、熱力学計算や溶液中の濃度計算をもとに金属回収のメカニズムや分離機構の究明を行った。

第1章では、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、その意義について論考を加えた。

第2章では、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を試料として用い、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に対する、 $\text{Cl}_2$  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。Cu, Pb, Zn や Ni, Sb に加え、Au の揮発率は  $800^\circ\text{C}$  以上に加熱すると 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、粉砕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い値を示した。この要因として、粉砕基板及び基板焼却灰に含まれる各金属形態の差異が要因と考えられることから、実験結果を理論的に考察するために、熱力学平衡計算によりシミュレーションを行った。その結果、金属と  $\text{Cl}_2$  ガスの反応平衡定数は金属酸化物と  $\text{Cl}_2$  ガスの値よりも大きい値を示し、さらに低温域から高い揮発率を示す粉砕基板の Sb に対しても、熱力学平衡計算によりシミュレーションを行った結果、金属酸化物と  $\text{Cl}_2$  ガスとの反応系に炭素が存在することで平衡定数は、金属と  $\text{Cl}_2$  ガスの反応平衡定数よりも大きくなることが分かった。つまり、基板に含まれる炭素が金属酸化物

を低温域から効率的に揮発させる要因になっており、多くの金属が高い揮発率を示す一因になっていることを究明した。本章では廃電子基板に含まれる金属の塩化揮発メカニズムを明らかにして、塩化揮発が比較的低温領域から起きることを示し、金属及び金属酸化物の揮発挙動を理論的な観点から解明した。

第3章では、廃電子基板を粉砕した粉砕基板からの加圧酸浸出による金属の浸出と浸出液からの金属回収方法を調査した。その結果、廃電子基板に含有される各金属の高い浸出率を示す加圧酸浸出条件の詳細を明らかにし、そのメカニズムについても論考を行った。さらに、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具体的条件を究明し、今まで回収が困難であったレアメタル等の回収を可能とする新たな手法の組み合わせを示した。粉砕基板に含有の金属のうちCu, Al, Fe, Zn, Ni, Mn及びCoについては、90%を超える浸出率が得られ、最適な浸出条件は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度 1.0mol/L, 浸出時間 0.5h, 全圧 2MPa, パルプ濃度 100g/L, 浸出温度は 120°Cであった。加圧酸浸出において各金属の浸出挙動が確認される付与条件は、Eh-pH 図において金属がイオンとして安定して存在する領域に保つ必要がある。次に、浸出した各金属の分別・回収は、中和分離、硫化及び溶媒抽出を用いて行った。具体的な手順として、Eh の高い浸出液から3価のFeを中和分離し、Cuを硫化して回収した。Zn及び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( $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ )を用いて分離した。AlとCrは中和により水酸化物で分離し、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。MnはpHを10.3に調整後、水酸化物として回収した。浸出液から分離した各金属の回収率は、Feが約90%, Cu 99.8%, Zn 98%, Co 88% (有機相への分配), Alが98%, Cr 92%, Ni 95% (有機相への分配), Mnが98%であった。また、浸出残渣には未浸出の貴金属のほか、Pbの硫酸塩、Sb及びSn等の酸化物及び $\text{SiO}_2$ 等が含まれる。この種の残渣を処理し、含有有価金属等の回収が既存の鉛製錬設備によって行われるなど、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も論述を加えた。

そして、本章では研究の総括を述べる。本研究では、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挙動とメカニズムを明らかにした。さらに多段回収法の特徴を論理的に総括し、既存のリサイクル技術に加えることで、多くのレアメタルが回収可能となるモデルを示すことができた。最後に本研究の成果を既存の非鉄製

錬技術と組み合わせ、レアメタルを含む 金属リサイクルプロセスの開発に資する新たな知見を含めた総括として、廃電子基板からの金属リサイクルプロセスの開発の成果を体系的に示すことにする。

まず、塩化揮発法を利用した廃電子基板からの金属リサイクルフロー図を Fig. 4.1 に示す。この図には塩化揮発法によって回収される、各金属の塩酸溶液からの回収処理を含めたりサイクルへの利用例を示している。塩化揮発を低温領域から開始し、Sb を揮発分離後に、中温領域から高温領域に温度帯を上げて塩化揮発を進める。この際の塩化剤は、 $\text{Cl}_2$  ガスに限らず  $\text{CaCl}_2$  他の素材の利用も可能だと推察される。

$\text{SbCl}_3$  は揮発ガスの回収トラップ後に、 $\text{NaHS}$  等を添加した硫化による回収も可能である。その他の金属の分離には、加圧酸浸出後の金属回収の方法が利用できる。また、図中の  $\text{AuCl}$  からの  $\text{Au}$  の回収は、銅製錬の貴金属回収工程における乾式及び湿式ステップを経て可能であるが、ジブチルカルビトール (DBC) で溶媒抽出後、希薄な塩酸で逆抽出し、最終的にはシュウ酸で還元して還元金 (粉状) として回収<sup>1)</sup>できることを付け加えておきたい。



Fig. 4.1 塩化揮発法を利用した廃電子基板からの含有金属のリサイクルフロー図

一方、加圧酸浸出を用いた廃電子基板からの金属リサイクルプロセスとして、廃電子基板の各金属を回収する新たなリサイクルフロー図を Fig. 4.2 に示す。加圧酸浸出によって浸出される各金属を浸出溶液から分別回収することを含め、本研究で得られた多段の分離・リサイクル工程を示した。この図で示す通り、これまでは非鉄製錬で回収が困難であったレアメタルなど、回収の幅をより広げ得る分離工程を具体的に描き、本研究で明らかにした新しい金属リサイクルプロセスの開発に資する技術的成果と知見をまとめている。

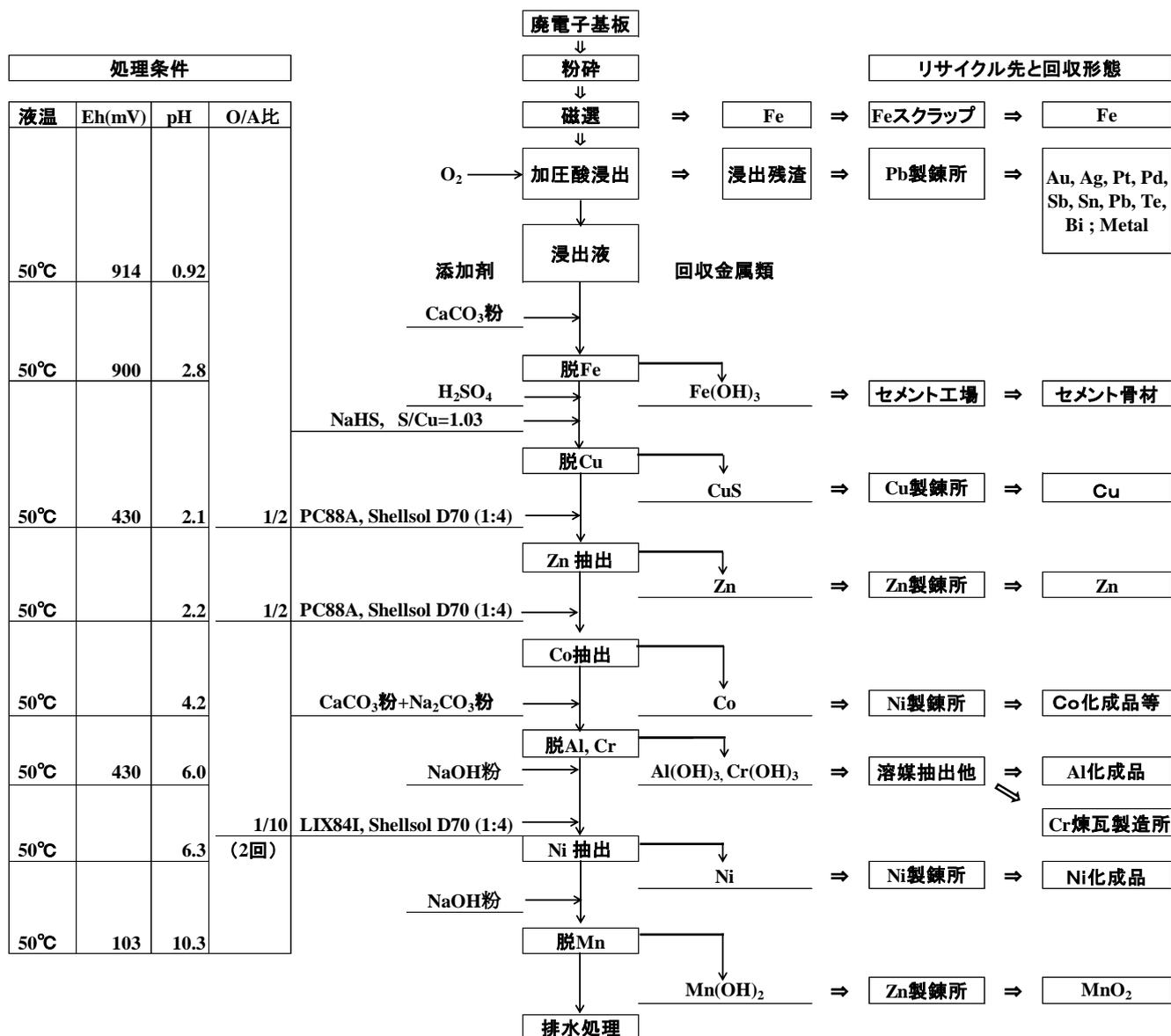


Fig. 4. 2 加圧酸浸出を利用した廃電子基板からの含有金属のリサイクルフロー図

参考文献

- 1) 浅野 聡：湿式法による銅電解スライムの貴金属分離プロセスの開発に関する研究  
東北大学，2008，博士論文

## 謝 辞

本研究は、秋田大学大学院工学資源学研究科資源学専攻における平成 25 年度博士論文として、論文審査主査を務めて頂きました秋田大学大学院工学資源学研究科環境応用化学専攻 柴山敦教授のご指導のもとに行われました。同教授からは、研究の円滑なる遂行にあたり高度な技術視点から大変丁寧なご指導を賜り、心から感謝と敬意を表します。

本論文の審査を通して多くの貴重なご助言を賜りました、論文審査副査を務めて頂きました大学院工学資源学研究科地球資源学専攻 大友崇穂教授、大学院工学資源学研究科環境応用化学専攻 菅原勝康教授、同 後藤猛教授に深謝し、心から敬意を申し上げます。

また、秋田大学国際資源学研究センター 高崎 康志准教授には、本研究を進める上で多くの学術のご指導を賜りましたことに対し心から敬意を表します。

本研究の調査・実験の推進等にご協力を頂いた、秋田大学大学院工学資源学研究科資源リサイクル工学研究室技術推進員の葛野榮一氏には、研究の実務に関する多くのご経験からの真摯なアドバイスと多くのアイデアを授かりましたことに対し心から御礼申し上げます。同じく芳賀一寿助教には寄附講座での実務を含め実験と研究の推進のため、数多くのご支援をお受けしたことに心から感謝申し上げますと共に、本研究を行うに際して実験上のご支援・ご協力を受け、多くの議論を積み重ねることができた本研究室の卒業生諸氏と在籍中の学生諸君にも心から感謝致します。

本研究の遂行に対して激励を賜りました秋田大学 吉村昇学長並びに DOWA ホールディングス (株) の 吉川廣和相談役、山田政雄代表取締役社長をはじめ、全面的なご支援を頂きました河野正樹前社長ほか関係の皆様及び DOWA メタルマイン (株) の関係の皆様へ心から感謝の意を表します。また、調査試料のご提供を頂き、かつ多大なご協力を頂きました小坂製錬 (株) の関係の皆様、技術的指導を賜りました秋田製錬(株)と秋田ジンクリサイクリング(株)の関係の皆様及び分析評価を丁寧に行って頂きました DOWA テクノリサーチ(株)の関係の皆様へ心から感謝の意を表します。

励ましを頂きました先輩諸氏、友人の皆さん及び父と家族の皆に心から感謝致します。

多くのご支援によって成りましたこの論文を、皆様への感謝の念を抱きながら、リサイクル推進について多くの議論を交わした親友 故 井上洋君 と 励ましつつ旅立ちました母 細井タケ子に捧げます。

平成 25 年 9 月 細井 明