

# 金属リサイクル技術における本格研究 省電力型銅リサイクルプロセスの開発

## 新しい銅リサイクルプロセス

銅は鉄、アルミニウムに次いで大量に使われている金属であるため、あまり知られていませんが、資源的にはそれほど豊富な金属ではありません。また、使用量が膨大であることから代替も難しく、効率的なリサイクルシステムの確立が最も必要とされる金属の一つです。

銅の最大の用途は電線ですが、それ以外にも自動車、家電や電子機器などに広く使われています。このうち、電線は構造が単純でリサイクルシステムもほぼ確立しているといわれていますが、それ以外の製品に使われる銅は不純物となる雑多な金属、プラスチック、ガラスなどと混在している場合が多く、構造も複雑であることからリサイクルは比較的困難です。そのため、一部は乾式法で回収されていますが、残念ながら埋め立て処分やスクラップ輸出などへ回る分も大量にあるのが現状です。

そこで、このリサイクル率を向上させるために、私たちは図1に示すような湿式銅リサイクルプロセスの研究を行っています。まず、銅廃棄物をアンモニアと二価の銅イオンを含む溶液に浸漬<sup>しんせき</sup>します。すると、溶液中の二価銅イオンが銅を酸化し、いずれも一価の銅イオンとして溶解します。銅とともに

に溶解した不純物は溶媒抽出などの技術で溶液中から除去し、高純度の一価銅イオンの溶液にします。この溶液を電解すると、陰極では一価銅イオンが還元されて金属銅が得られます。一方、陽極では一価銅イオンが二価銅イオンに酸化され、二価銅イオンを大量に含む溶液が得られますので、これを最初の浸出工程に循環再利用します。このプロセスの特長の一つは電解の消費電力が少ないことで、これは通常二価銅イオンから回収するところを一価の銅イオンから銅を還元するので必要な電流量が半分で済む上、電圧も下げられるためです。また、溶液のpHを約10にしてあるので、最初の浸出工程においてアルミニウムや鉄、スズなどの大部分の不純物が溶解せず、銅に対して高い選択性があること、後段の浄液工程で不純物を十分に除去することにより、高純度の銅回収が見込めることなども重要な点です。

## プロセスの開発

このプロセスの開発を進めるにあたり、まず消費電力の削減に取り組みました。この場合、消費電力は電流効率と電解電圧によって決まり、電解電圧は、浴抵抗および電極の内部抵抗に関する分、理論分解電圧と各電極における過電圧に

大きく分けられます。その中でも特に過電圧と浴抵抗が重要であることがわかりました。一方、あまりに消費電力削減を優先させると生産性や回収される銅の平滑性が低下することなどもわかってきましたので、これらに与える浴組成や電流密度などの影響を系統的に調べ、ある程度の生産性や品質を保持しながら従来法の1/4程度まで省電力化できる条件を絞り込みました。

次に、このプロセスの二つ目の特長である不純物の分離にかかわる研究を行いました。熱力学データから、例えばプリント配線基板に含まれる金属のうち、最初の浸出工程で銅以外に溶解するのは亜鉛やマンガン、ニッケルなどに限られ、さらに、亜鉛やマンガンは電解採取の段階では析出しないため、析出電位が銅と比較的近いニッケルのみ注意が必要であろうというのが当初の予想でした。しかし、実際に廃プリント配線基板の破砕品を用いてこのプロセスによる銅回収を試みたところ、大筋では予想どおりでしたが、ニッケルはほとんど溶解せず、代わりに鉛が異常に溶解することがわかりました。ただし、これは浄液工程で除去することができ、回収された銅中の不純物濃度は電気銅と呼ばれる市販の銅の基準値以下になることがわかりました(図2赤)。これは廃棄物から高純度の銅を直接回収できる可能性を示しています。

もう一つ興味深い結果が、図1の浸出工程で得た溶液を電解採取に直接用いた実験から得られました。浄液工程を経ないため、図2に青で示したように回収した銅には鉛が大量に含まれていましたが、それ以外の不純物濃度は依然として電気銅の基準値以下でした。この結果は、鉛に特化した除去技術があれば毎回溶媒抽出を行わなくても比較的高純度の銅を回収できることを示唆しています。そこで、鉛の挙動に着目してさらに研究



独立行政法人 物質・材料研究機構のポスドクを経て、2004年に入所。入所以来、電気化学を基礎としたリサイクルおよび製錬プロセスの開発を行っています。対象は銅を始めとしてシリコン、タングステン、希土類などで、溶媒も水溶液(室温)から溶融塩(1000℃)までさまざまですが、地道な研究を積み重ねつつ所内外の連携を進め、技術を育てていきたいと考えています。

大石 哲雄 (おおいし てつお)

tetsuo.oishi@aist.go.jp

環境管理技術研究部門

金属リサイクル研究グループ (つくばセンター)

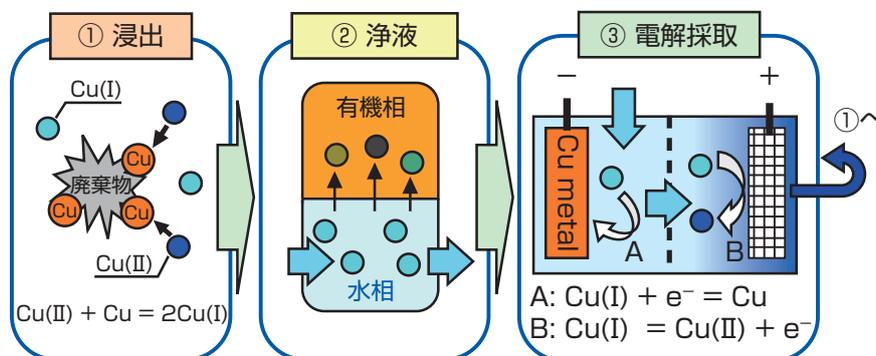


図1 銅リサイクルプロセスの模式図

を進めました。先述のように、このプロセスで用いる溶液のpHは約10で、これは鉛の溶解度が極小となる条件であり、最も安定的な二価の鉛イオンでも $10^{-6}$  M程度の溶解度といわれています。実際にアンモニアを含まないpH 10付近の溶液で測定しても同程度の値を示しましたが、pHを保ちつつアンモニア濃度を増加させると鉛の溶解度が $10^{-3} \sim 10^{-4}$  M程度まで上昇することがわかりました。確証を得るには至っていませんが、おそらくアンモニアと錯体を形成しているものと考えています。この場合、浸出工程で鉛の溶解を抑制するにはアンモニア濃度を下げることが有効ですが、肝心の銅の溶解度も下がってしまうので、平衡関係にあるもう一つのイオンであるフリーの鉛イオン濃度を下げる方法を考えました。すなわち、鉛と難溶性の塩を形成するイオンとしてリン酸塩を導入することで鉛の溶解をある程度抑制でき、それが最終的に高純度な銅を得るのに十分なレベルであることを確認し、プロセスのさらなる簡略化と低コスト化が見込めるようになりました。

ところで、ここまでの研究はバッチ式でかつピーカーレベルの試験であり、実際のプラントで同等の数値が得られる確証はありませんでした。そこで次のステップとして、より実用性の高いフロー

タイプのセルを試作し、さらに、それを大型化しても期待どおりの電流効率や省電力性が得られることを実証しました。電極サイズは10 cm角で、実機の100 cm角程度とはまだ開きがありますが、ある程度実用が見えるところまで到達できたと考えています。

### 今後の展開

基礎的な研究も引き続き行っていますが、現在はプロセスの評価に重点を置いて研究を進めています。湿式法では排水処理が一つの課題ですが、このプロセスでは電解液を繰り返し利用することが可能です。しかし、長く使う

ほど不純物の蓄積や組成の変化が起り、何らかの対策が必要となります。そこで、実際に廃棄物を用いて浸出、浄液、電解採取のサイクルを繰り返す行い、その際の銅および不純物の挙動、溶液組成の変化などを調べています。また、銅のように大量に使われている金属のリサイクルに関しては特に環境負荷の評価が重要ですし、実用化を目指す上で経済性の評価も不可欠です。これについては安全科学研究部門の研究者の協力を得て研究を進めています。これら一連の研究を通じて、このプロセスの実用化を目指しています。

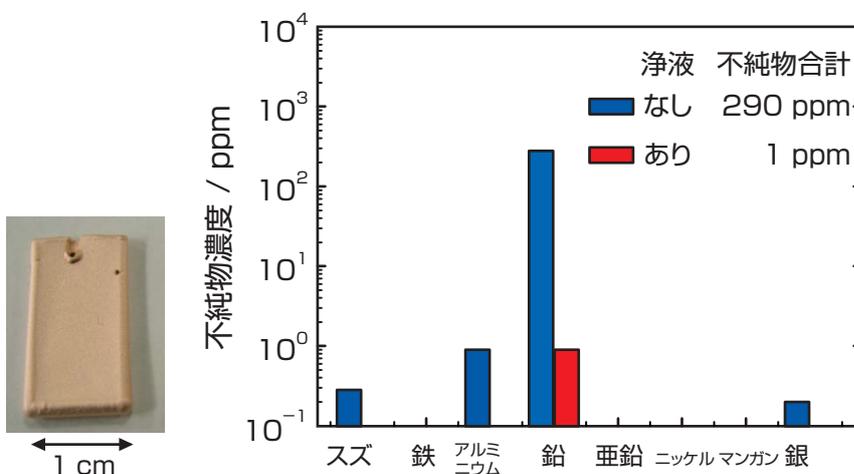


図2 このプロセスにより回収した銅と不純物の分析例