

博士論文

有機王水を用いた使用済み電気・電子機器からの
環境調和型貴金属リサイクルプロセスの開発

吉村 彰大

有機王水を用いた使用済み電気・電子機器からの環境調和型貴金属リサイクルプロセスの開発

第1章 諸言

- 1.1 本章の目的
- 1.2 貴金属利用の現状
 - 1.2.1 消費、特に電気・電子機器向けの消費
 - 1.2.2 二次資源の重要性
- 1.3 物質フロー分析(Substance Flow Analysis, SFA)
 - 1.3.1 SFA について
 - 1.3.2 既存の Au に関する SFA
- 1.4 貴金属の既存のリサイクル手法
 - 1.4.1 リサイクルプロセスのフローおよび WEEE への前処理
 - 1.4.2 乾式法による WEEE からの貴金属回収
 - 1.4.3 湿式法による WEEE からの貴金属回収
 - 1.4.4 有機溶媒系の既存研究
 - 1.4.5 既存プロセスの特徴と課題
 - 1.4.6 WEEE に対する前処理
- 1.5 本研究の目的
- 1.6 本論文の構成
- 1.7 本章の引用文献

第2章 SFA による日本国内における小型電気・電子機器用途の Au の消費量・ストック量及び使用済み機器中の含有量の推計

- 2.1 本章の目的
- 2.2 手法
 - 2.2.1 分析対象
 - 2.2.2 分析手法
- 2.3 結果及び考察
 - 2.3.1 消費
 - 2.3.2 ストック量
 - 2.3.3 使用済み機器に含有される量
 - 2.3.4 原単位の変動を考慮した感度分析
- 2.4 結言
- 2.5 本章の引用文献

第3章 DMSO 中での各種金属の溶解・析出メカニズムの解析

3.1 本章の目的

3.2 手法

3.2.1 電気化学測定

3.2.2 熱力学計算による水溶液系における各種金属の電位-pH 図作成

3.3 結果および考察

3.3.1 電気化学測定

3.3.2 水溶液系における各種金属の電位-pH 図

3.3.3 DMSO および水溶液での Au および Cu の酸化還元電位

3.4 結言

3.5 本章の引用文献

第4章 ハロゲン化銅含有 DMSO を利用した貴金属の精錬プロセスの開発

4.1 本章の目的

4.2 手法

4.2.1 Au の溶解および析出実験

4.2.2 Au 以外の金属の溶解および析出実験

4.2.3 Au 析出粒子の粒径・形状制御

4.2.4 蒸留による溶媒再生実験

4.3 実験結果および考察

4.3.1 Au の溶解および析出実験

4.3.2 Au 以外の金属の溶解および析出実験

4.3.3 Au 析出粒子の粒径・形状制御

4.3.4 蒸留による溶媒再生実験

4.4 結言

4.5 本章の引用文献

第5章 精錬プロセスの設計及びコスト計算

5.1 本章の目的

5.2 手法

5.2.1 プロセス設計

5.2.2 コスト試算方法

5.3 結果

5.3.1 本精錬プロセスの Au 回収コスト

5.3.2 既存プロセスとのコスト比較

5.4 結言

5.5 本章の引用文献

第6章 総括

第1章 諸言

1.1 本章の目的

本章では、貴金属、特に金(Au)の消費やリサイクルに関する現状の整理を行う。また、ある物質に関する社会中のストック量や廃棄量の分析に有用な手法である物質フロー分析(Substance Flow Analysis, SFA)について述べるとともに、既存のリサイクルプロセスについて整理する。また、既存の SFA やリサイクルプロセスが解決すべき課題点を元に、本研究全体の目的、および本論文の構成を示す。

1.2 貴金属利用の現状

1.2.1 Au の消費、特に電気・電子機器向けの消費

Au を筆頭とする貴金属の需要には、宝飾品や投資対象、貨幣の他に、電気・電子機器(Electrical and Electronic Equipments, EEE)や機械部品向けなどの工業用途も含まれる。日本国内における Au の全体需要、通信機や機械向けなどの工業用途向けの需要、および工業用途が全体に占める割合をグラフ化したものを Fig. 1. 1 に示す[1]。現状では Au の需要、工業用途の消費共に減少傾向にあり、2014 年では、全体需要の 316 t に対して工業用途が 27.5 t であり、全体に占める割合は 8.7 % となっている。

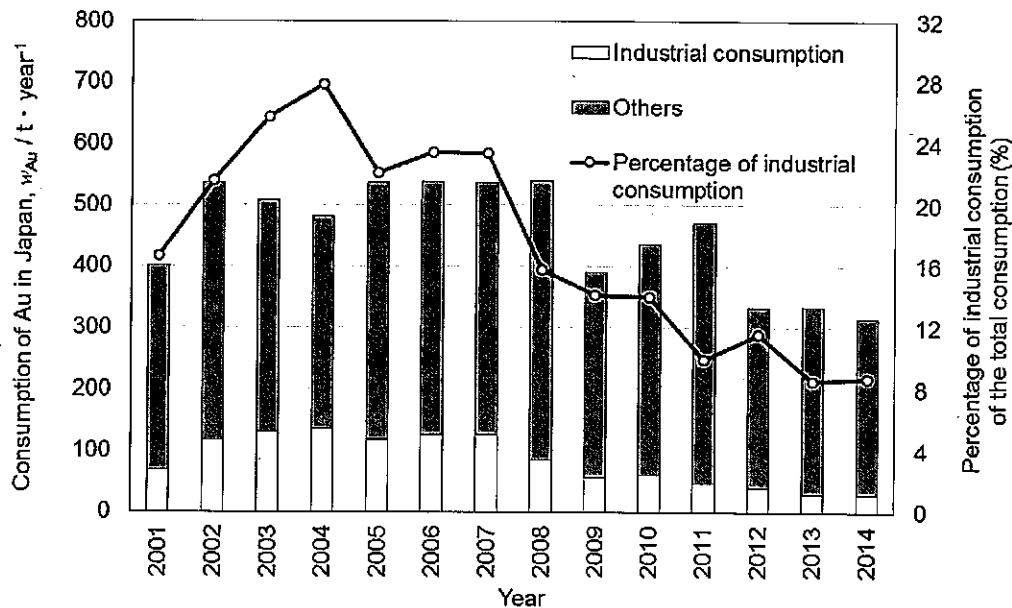


Fig. 1. 1 Consumption of Au and percentage of industrial consumption in Japan [1].

1.2.2 二次資源の重要性

貴金属の標準的な鉱石中の品位は数 ppm 程度であり、重量に換算すると鉱石 1 t あたりに数 g しか含有されていないことになる。このため、採掘・製錬に際して大きな環境負荷を伴う。一方、廃棄される EEE (Waste of EEE, WEEE) 中には、場合によっては数百 ppm

に達する濃度の貴金属が含まれていることもあり[2]、これらのリサイクル、いわゆる都市鉱山からのリサイクルという概念が提唱されている[3]。都市鉱山の利用により、天然資源消費と環境負荷の抑制が期待できる。

このような状況から、1998年には家電リサイクル法[4]が、2012年には小型家電リサイクル法[5]が公布され、様々なWEEEからAuなどの貴金属を含む素材回収が促進されている。EEEの製造や普及が進んでおり、かつ資源に乏しい我が国にとって、WEEEからの貴金属、特に配線材料などとして広く使われるAuの回収は重要な取り組みである。

Fig. 1. 2に、Au地金の原料別生産量の推移を示す[6]。2014年に日本国内において生産された地金は101.5tだったが、その内16.8tがスクラップ由来とされている。スクラップ源としてはWEEEの他に宝飾品などもあるが、この割合は増加傾向にあるため、今後はWEEEを含むAuの二次資源の重要性は高くなると考えられる。

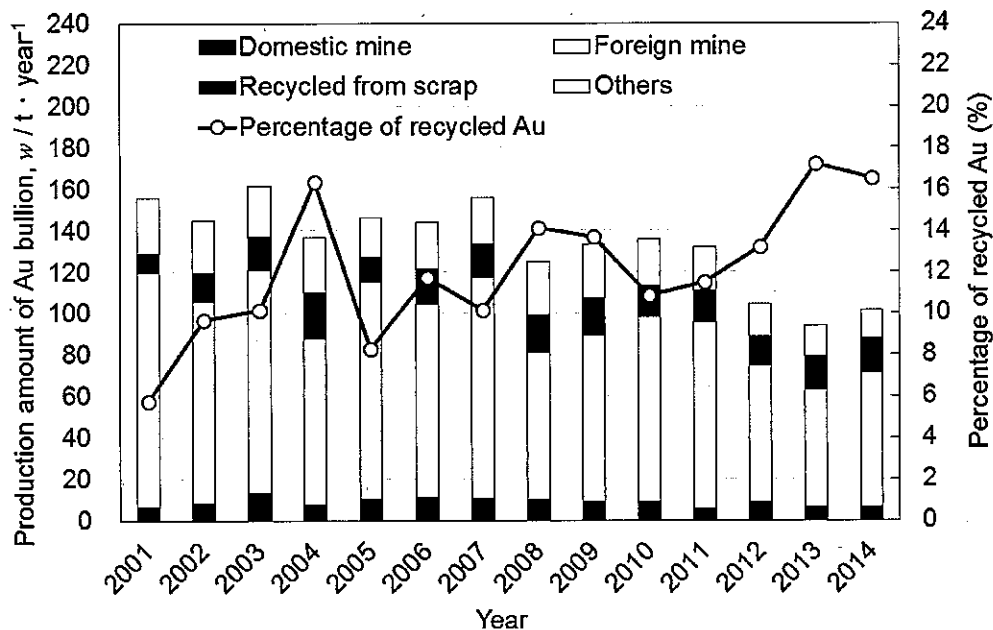


Fig. 1. 2 Production amount of Au bullion and percentage of recovered Au ingot in Japan [6].

1.3 物質フロー分析(Substance Flow Analysis, SFA)

1.3.1 SFAについて

WEEEをAuの二次資源として利用する場合、どの程度のAuがEEEに消費されているか、またそのEEEがどのように廃棄され、そのWEEE中にどの程度のAuが含有されているか、を評価する必要がある。このような社会における素材のフローの解析はマテリアルフロー分析(Material Flow Analysis, MFA)と呼ばれ、また素材中の特定の元素に着目した場合は物質フロー分析(Substance Flow Analysis, SFA)と呼ばれる。前者の例としては鋼材[7, 8]や銅[9]など、後者の例としては亜鉛[10]、インジウム[11]などに対して分析が行われた事例がある。

1.3.2 既存の Au に関する SFA

Au をはじめとする貴金属に関しては、日本国内の消費・ストックに関して、原田らの既往研究がある[12]。この研究では、産業連関表などを用いたトップダウン法という手法を用いて概数の把握を主目的とした推計を行っている。その結果、日本国内におけるストック量を 6,800 t と推計し、世界全体の蓄積量の 16.4 % 程度に達すると結論付けている。また、このストック量とリサイクル量を比較することでリサイクル率を推計し、Au など貴金属のリサイクルが効率的に進んでいないと指摘している。

ただし、当該研究では使用中のストック(In-use stock)と WEEE 中の含有量(Used stock)の区別がなされていないために、実際に二次資源として利用できる Used stock がどの程度かは明らかになっていない。また、産業連関表を用いて単純に工業用途向けに投入された Au 量を積算しているだけであり、EEE ごとの製品使用年数を考慮していないなど、先に述べたとおり概算にとどまっている。このため、より精密な推計が必要と示唆されている。

一方、WEEE 中の詳細な Au 含有量については、ドイツやアメリカにおける WEEE の発生、およびそれに伴う Au、およびパラジウム(Pd)の物質フローに関する研究がおこなわれている[13]。当該研究では、各製品の貴金属含有量や寿命などを考慮した分析を行っている。その結果、2007 年に発生した WEEE に含有される Au は、ドイツで $2,152 \pm 104$ kg、アメリカでは $30,643 \pm 2,475$ kg であると推計している。また、回収プロセス、廃棄プロセス、リユースに流れていく重量は、ドイツではそれぞれ 512 ± 29 kg, $1,552 \pm 90$ kg, 88 ± 13 kg と推計され、アメリカではそれぞれ $4,503 \pm 375$ kg, $22,904 \pm 2,426$ kg, $3,326 \pm 638$ kg という推計結果が示されている。

当該研究は、本研究においても参考となる手法ではあるが、日本国内と諸外国では Au 地金の国内生産と輸入の割合や、各種製品の出荷割合なども異なるため、日本における二次資源量の評価は別途行う必要がある。

1.4 貴金属の既存のリサイクル手法

二次資源からの Au の回収手法については、Syed[14]や Khaliq ら[15]、Cui らの論文[16]に詳しくまとめられている。また、貴金属やレアメタルのリサイクル技術が成書としてまとめられている[17]。本項では、上記論文などであまり触れられていない WEEE に対する前処理について 1.4.1 で、乾式法や湿式法といった既存のリサイクルプロセスについて 1.4.2, 1.4.3 で整理、解説する。また、近年研究の進む有機溶媒を利用した手法についても 1.4.4 で整理、解説する。

1.4.1 リサイクルプロセスのフロー

家電リサイクル法ではエアコン、テレビ、冷蔵庫、洗濯機が対象とされている[4]。一方小型家電リサイクル法では、資源性や分別のしやすさなどの観点から、携帯電話や PHS、パソコン、デジタルカメラなどが指定されている[5]。小型家電については、有用な金属が

含有された状態で埋め立て処理されるなど、有効活用されないまま廃棄されやすいことから、先の4家電からは区別されている。

前述の通り、WEEE 中には Au をはじめとする貴金属が含有されているが、部位によってその品位は大きく異なる。例えば携帯電話の場合、機器全体に対する Au の含有率は 300 – 500 ppm 程度であるのに対し、基板に対する含有率は 1600 ppm に達することもある。一方、液晶中では 20 – 250 ppm, その他の部位では 70 – 140 ppm 程度にとどまる[18]。また高橋らの既存研究[19]では、フレキシブル基板中の Au 濃度が比較的高いことが確認されている。このため、実際に WEEE から Au などを含む貴金属を回収する場合は、含有率の高い基板などの部品をあらかじめ分離するなどの前処理が必要となる。ただし、近年では Au の消費量、および EEE 向けの Au 消費割合が全体的に減少傾向にあることが明らかになっている[1]。これらをあわせて考えると、今後のリサイクルにおいては、前処理による貴金属成分の濃縮がより重要になると考えられる。

Fig. 1.3 に、回収された WEEE の前処理から素材リサイクルまでのフローを示す。なお実プロセスでは、あるリサイクルプロセスで処理された際に発生する廃棄物についても、貴金属など含有濃度によっては有価物として別プロセスで処理される場合もあるが、本フロー図ではそれらをまとめ、図中の”Material recycling”としている。また、廃液処理や廃棄物処理については本フロー図に示していない。

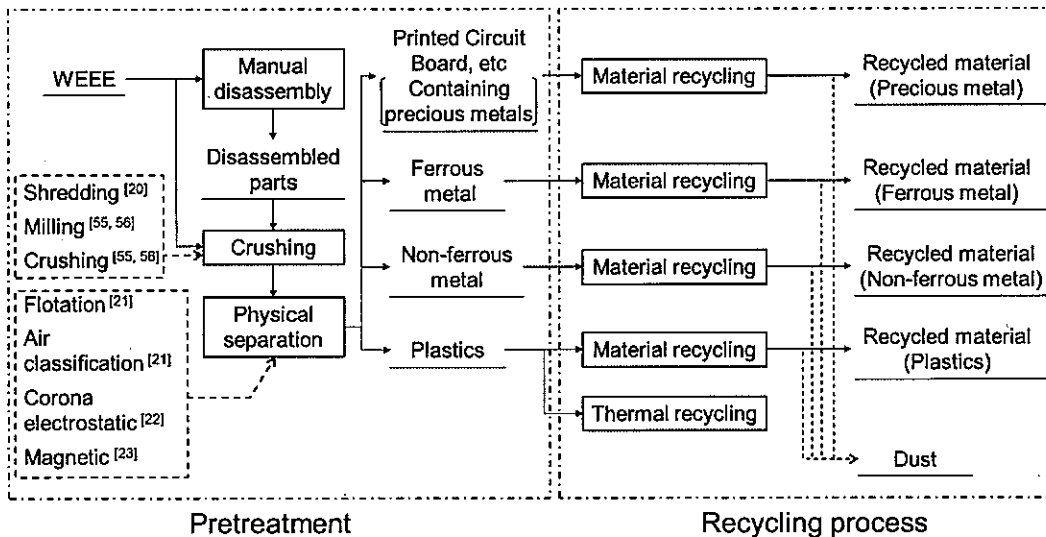


Fig. 1.3 Flow of the pretreatment and recycling process of WEEE.

回収された小型家電を含む WEEE は機械破碎され、その際に得られた破砕片は物理選別かけられる[20]。また、可能な場合は手解体などにより品位の高い部位が取り出されることもあり、その後機械破碎後物理選別かけられる。得られた破砕片は、樹脂については浮遊選別や風力選別などの重量選別[21]に、金属については静電選別[22]や磁力選別[23]にかけることによって、大まかに各種樹脂類、鉄系、非鉄系などに分類される。またこのような物

理選別を伴わない場合でも、金属の破砕片の場合、元素によってサイズ別に分類した破砕片への含有率が異なることが指摘されている。例えばパソコンを破砕した破砕片の場合、アルミニウム(Al)は多くが 6.7 mm 以上の破砕片に含有されるが、他の元素は 5 mm 未満の破砕片に多く含有されることが指摘されている[24]。

以上の選別により、WEEE は基板などの貴金属を多く含む部位、鉄系素材、非鉄系素材、樹脂などへと大まかに分類され、それぞれ再資源化工程を経てリサイクルされる。樹脂の場合はサーマルリサイクルという形で、燃料の代用として熱源にされることもある[25]。前処理後、回収品は素材メーカーなどに売却され、その売却額と処理費用との差額が利益となる。

前述の解体・分解の段階で素材ごとに詳細に分類されていれば、素材としての価値が上がるため回収品の売却額も増大するが、素材同士が混合している場合は売却額が低下することになる。解体方法としては、大きく分けて機械解体と手解体に分類される。一般的に、機械解体の場合は人件費を抑えつつ短時間で大量の処理が可能であるが、様々な素材が混在するなど回収品の価値は下がる。一方手解体では、部品ごとの回収が可能となるなど素材の回収性は向上するが、解体に時間がかかり、人件費の増大要因にもなる。

環境省は、トルコにおいて手解体のみで操業されている WEEE の前処理工程に、機械破砕を導入する場合の採算シミュレーションを行っている[26]。その結果、デスクトップパソコンについては機械破砕の導入により、売却額が減少するという結果が得られている。これは、従来部品として売却されていた電源なども破砕対象となり、価格が減少したことに起因する。逆に電話交換機については機械破砕の導入で利益が増大しているが、これは解体後の基板の売却などを最適化したことに起因する。

また広島県で行われたモデル事業においては、回収した WEEE を全て手解体する場合、品位によって手解体と機械破砕を使い分ける場合、全てを機械破砕する場合という条件で事業性の評価が行われている[27]。その結果、回収品の売却価格がそれぞれ 149 円、139 円、92 円となり、手解体の割合を増やすことで回収品を高品位化できることが確認されている。

Fig. 1.4 に、上記で説明した解体価格、回収品の売却額、および利益の模式図を示す。なお、ここでは解体時のコスト、解体によって得られる回収品の価格、およびこれらの差額による利益のみを考えることとする。

機械解体が多くを占める場合、回収品の価格、解体コスト共に小さいために利益は小さい。手解体の割合が増大することで素材ごとに高精度に分類出来るため、回収品の品位・価格が上昇し利益が増大するが、過度に適用すると解体コストが増大し、利益が減少する。このため、実際の解体では双方を適切に用いる「ベストミックス」が行われている[28]。

なお、上記以外にも様々な取り組みがなされているが、それらについては 1.4.6 で詳述する。

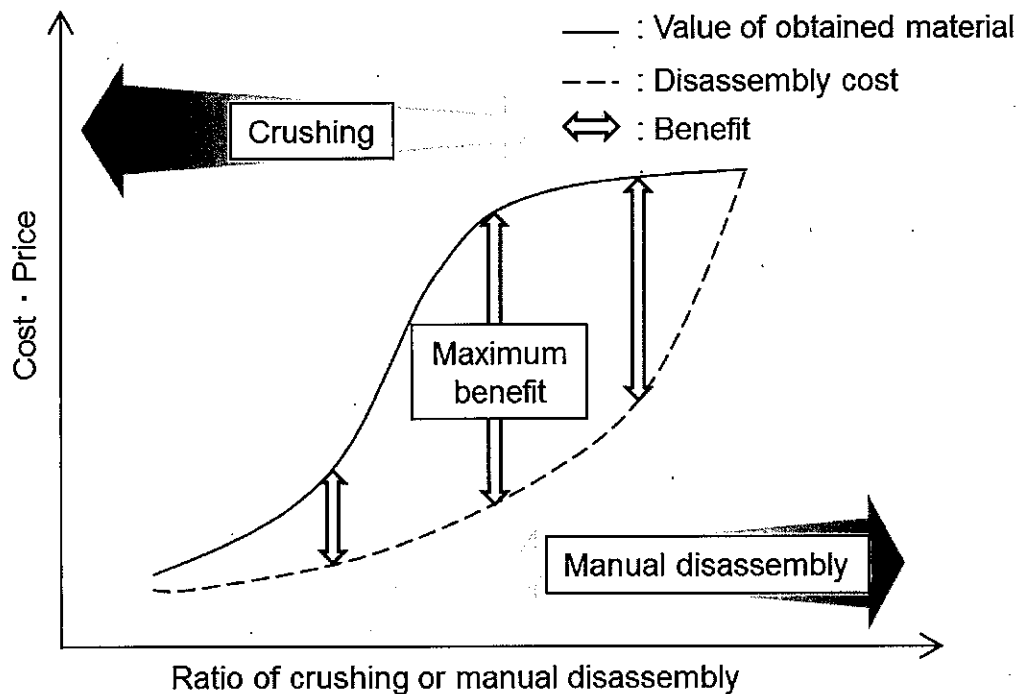


Fig. 1. 4 Schematic illustration of the change of benefit by the recycling.

1. 4. 2 乾式法による WEEE からの貴金属回収

乾式法では、鉛(Pb)や Cu の製錬過程に WEEE を投入し、これらの金属や電解精錬時に得られるスライムから貴金属を回収する手法がよく知られている[15]。Fig. 1. 5 に、Pb の製錬プロセスを利用した WEEE からの貴金属リサイクル[15, 29]、および Cu の電解精錬時に発生したアノードスライムからの貴金属リサイクル[30]について、各プロセスの一例をフロー図に示す。

Pb の製錬過程を利用する場合は、WEEE を鉱石や他の物質(黄鉄鉱や石灰、シリカなど)と共に高炉に投入する。この際、WEEE 中の樹脂をコークスの代用とできることが特長となる。WEEE 中に含有される成分の内、Cu は浮滓として除去され Cu の製錬プロセスで処理される一方、Au などの貴金属成分は粗 Pb に含有される。含有される貴金属の分離・回収には、Zn の投入によるパークス法が利用される。この際、貴金属は Zn と不溶性の金属間化合物を形成して溶融 Pb 上に浮遊し、分離・回収される[29]。

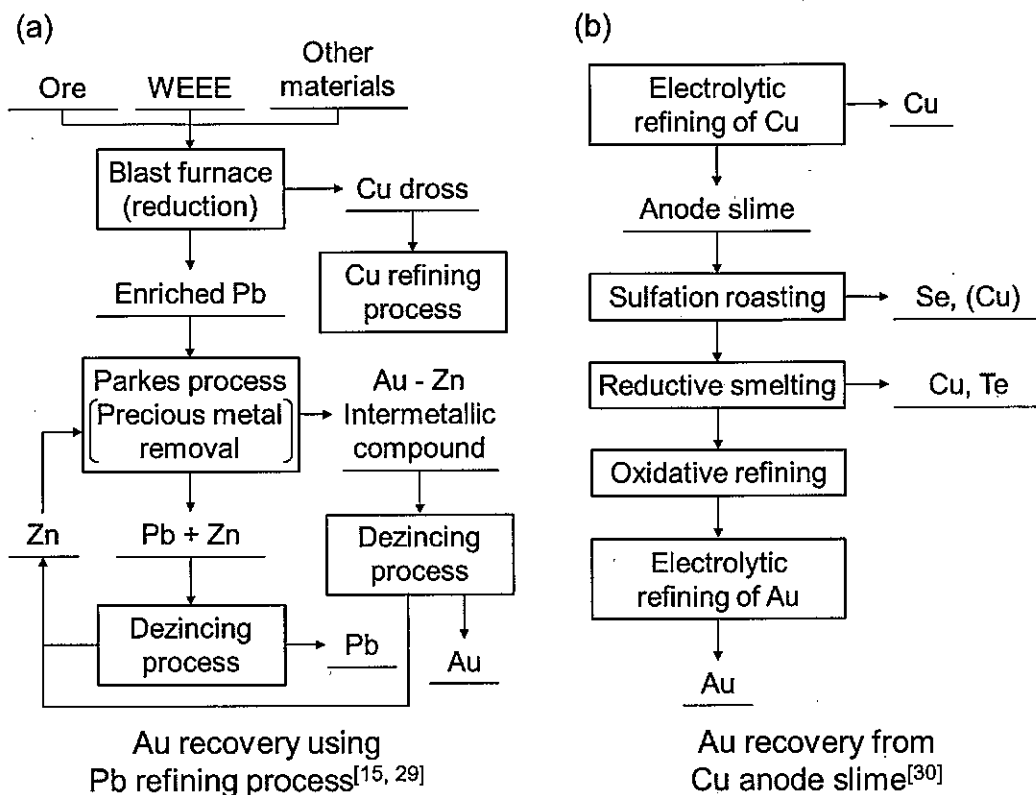


Fig. 1. 5 Flow of pyrometallurgical Au recovery process of (a): using Pb refining process [15, 29] and (b): recovery from anode slime of Cu refining [30].

Cu の製錬過程を利用する場合、WEEE は鉱石からの製錬と同様のルートに投入される。WEEE 中の貴金属は粗 Cu に含有され、粗 Cu の電解精錬時にスライムとして分離される。一方、WEEE 中に含有される多くの他の元素(鉄(Fe), Pb, スズ(Sn), Zn)などは製錬過程において酸化され、スラグや排気中に分離・除去される。スライムは 600 – 800 °C で硫酸や O₂ と共に焙焼され、セレン(Se)など蒸気圧の高い不純物を除去する。その後、酸化鉛(PbO)などと共に 1200 – 1300 °C で還元溶解する。この段階で Au や Ag は Pb と合金を作り、スライム中に含有されていた Cu やニッケル(Ni)など、多くの不純物がスラグに含有され除去されるが、一部は Pb–Au–Ag 合金に含有される。次に、酸素、あるいは空気を吹き込みながら 1200 – 1300 °C で酸化溶解することでさらに不純物を除去し、最終的に電解精錬で Au を回収する[30]。先述の Pb 製錬を利用する手法と比較すると、ヒュームの発生が少ないなどの点からより環境負荷の小さいリサイクル手法と言える[15]。

上記のような理由から、乾式法による商業的リサイクルはかつて製錬が行われていた地域で操業されることが多い。例としては、Rönnskär に所在する Cu 製錬施設を利用した Boliden 社によるプロセス[31]などが挙げられる。また、ISASMELT と呼ばれる縦型炉を利用したリサイクルプラントが稼働しており、大量の EEE を利用・消費する米国[32]や、

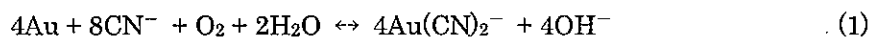
ベルギーで操業されている Umicore 社の Umicore プロセス[33]で運用されている。特に Umicore プロセスは、貴金属について世界最大の処理量を誇るとされている。一方日本国内では、小坂製錬が WEEE からの貴金属の回収を所有する Cu 製錬設備を利用して行っている[34, 35]他、JX では乾式法と湿式法を組み合わせ、他の事業所で発生した中間生産物など様々な原料から貴金属やレアメタルを含む多種類の金属を回収する、HMC (Hitachi Metal Recycling Complex)法が操業されている[36]。他にも自社で製錬設備を持つ企業で、乾式法によるリサイクル事業が行われている[37]。

製錬プロセスを利用した乾式法の特長としては、既存の製錬施設を利用でき、また主産物である Pb や Cu など、ベースメタルの副産物として貴金属を得られることが挙げられる。問題点としては、WEEE の投入によりダイオキシンなどの有害物質が発生しうするため、境外流出を防止するための設備が排気系などに必要なことや、微細粉末や排気に起因する健康問題などが挙げられている[15]。また、Cu 製錬プロセスを利用する場合、樹脂由来の炭素が硫酸(H₂SO₄)の製造工程に混入し、Cu 製錬における重要な副産物である H₂SO₄ の品位を低下させる場合があるため、この点について留意が必要とされている[37]。さらに、既存の製錬設備を利用するために拠点が少なく、施設の性質上都市部から離れた地域に立地する。また、日本国内では新規の開山なども見込めないため新設も難しい。一方、WEEE の主な発生源が人口密集地帯であることから、処理に際して長距離の輸送が必要となり、これに起因するコストや環境負荷が発生することも問題点として考えられる[15]。

1.4.3 湿式法による WEEE からの貴金属回収

湿式法では、さまざまな溶媒を利用して貴金属を溶解させた後、溶解した貴金属を析出させ回収する。溶媒としては広く水溶液が用いられているが、近年では有機溶媒を用いた手法も研究されている。溶液中の Au を析出させる方法としては、亜鉛(Zn)などのイオン化傾向が高い金属の投入による置換析出(セメンテーション)、吸着、溶媒抽出法などが挙げられる。

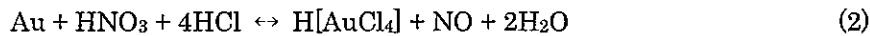
代表的な溶解剤としては、シアン化物や王水、ハロゲン、チオ尿素・チオ硫酸などが挙げられる[14]。Au の場合、シアン化物による溶解は以下に示す式(1)で進行する。



シアン化物による溶解は古くから行われており、高効率、低コストという特長がある。また、Au や銀(Ag)を選択的に溶解するため、回収された使用済み機器の母材などを損なわずに貴金属のみを回収する、ということも可能である。この特長から、例えば触媒表面の貴金属のみを溶解・回収し、母材を再度利用するといった場合に適用される[17]。しかしながら、日本ではシアン化合物として毒物指定されるなど極めて毒性が強いため、取り扱いの難しさや、系外への流出による環境負荷が問題視されている。日本国内では、串木野精

錬所において青化法を利用し、鉱石やリサイクル原料から Au の回収を行っている[38]。利用されたシアンについては、廃液に H₂SO₄ を添加することでシアン化水素ガスとして分離・回収され、再度 Au の溶解に利用される。

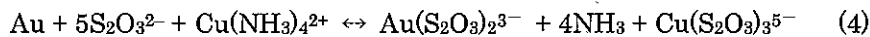
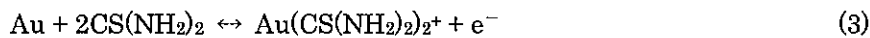
王水は濃塩酸(HCl)と濃硝酸(HNO₃)を 3 : 1 の体積比で混合させた溶液のことを指す。酸化剤としての HNO₃、および Au と錯体を形成する塩化物イオン(Cl⁻)が共存することにより、Au は王水中で錯体([AuCl₄]⁻)を形成し、また白金(Pt)も錯体([PtCl₆]⁻)を形成して溶解する[17]。Au が溶解する際の反応を以下に示す。



一方、Ag は Cl⁻ と反応して水に不溶性の AgCl を形成するため溶解が進行しない。このため、Ag を多く含有する WEEE を処理する場合には、予め HNO₃(aq) で溶解・除去しておくことが望ましい。王水を利用する手法の特長としては、シアン化物による溶解よりも溶解速度が速いことが挙げられるが、他の元素が共存する場合その元素も酸化・溶解されることや、他元素の酸化により [AuCl₄]⁻ が還元され金属 Au として析出してしまうことが問題として考えられる。また Au 溶解時に窒素酸化物ガス(NO_x)が発生するため、スクラバーなどの設備が必要となる。

王水と同様酸化剤と錯体形成剤の共存による Au との反応を利用する手法としては、臭素(Br₂)やヨウ素(I₂)を利用する手法が提案されている他[14]、HCl に Cl₂ ガスを吹き込みながら溶解する手法[17, 39]が利用されている。後者については、溶解力は王水に劣るものの、系に HNO₃ が存在しないため反応後の脱硝が不要という特長がある他、王水中に硝酸銀などが存在していた場合、白金系元素がニトロシル錯体やニトロ錯体を形成して析出による回収時に影響を及ぼすことから、WEEE に含有される元素に合わせて適切な溶剤が選択、適用される[39]。

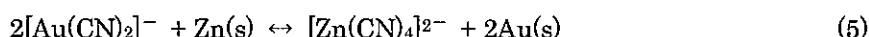
チオ尿素((NH₂)₂CS)や銅アンミン錯体が存在する条件下でのチオ硫酸(S₂O₃²⁻)による溶解は、シアン化物などを用いない溶解法として利用される[16]。(NH₂)₂CS を利用して Au を溶解する際の反応を式(3)に、S₂O₃²⁻ を利用して Au を溶解する際の反応を式(4)にそれぞれ示す。



シアン化物や王水と比較すると、(NH₂)₂CS や S₂O₃²⁻ の毒性が低いこと、Fe など他の金属に対する反応性が低いことなどが本手法の特長として挙げられる。一方で、シアン化物に比べて(NH₂)₂CS の価格が高いこと、量論比的な必要量が多くなること、溶解後の Au の

回収についてまだ改良の余地があることなどが問題点として挙げられる。

溶解した貴金属を水溶液から分離・回収する手法としては、先述の通りイオン化傾向の高い金属や還元剤によるセメンテーション、溶媒抽出、吸着、電解法などが挙げられる。セメンテーションにより析出を行う場合、Zn[39, 40]やAl[41]などのH₂より卑な金属を投入する他、ヒドラジン[42, 43]やアスコルビン酸[44]を用いる場合がある。以下に、Znを用いてシアンによって溶解したAuを析出させる場合の反応式を示す[39]。



また、ヒドラジンによる[AuCl₄]⁻の還元は、以下の反応で進行する[42]。



他の金属元素や還元剤による還元・析出は、溶媒・溶質の変化を伴うため使用した溶媒が必ず廃液となり、そこからの溶媒や溶質の再生・回収[38]や廃液処理が必要となる。このことが、湿式法のコスト高、高環境負荷の要因となっている。

溶媒抽出は、有機溶媒層と水溶液層という2層間における金属イオンの分配の差を利用し、水溶液層から有機溶媒層に金属イオンを抽出する手法であり、濃度がg/L程度の溶媒への適用に有利である[45]。溶媒の種類によって選択性を持たせられるため、例えばWEEEを処理した溶媒中に、Pdや白金(Pt)などAu以外の複数の貴金属が溶解している場合、この溶媒抽出による分離が行われることがある[46-48]。

吸着法では、イオン交換樹脂や活性炭に貴金属イオンを吸着させる。吸着されたイオンは、溶離操作によって回収されるが、吸着が強固な場合は溶離液を大量に消費するため、吸着した樹脂や活性炭の焼却によって回収される[17]。

電解法では、含有される貴金属イオンを還元することで析出させ回収する[17, 39, 49]。めっき工程で発生した廃液に対してこの手法を適用すると、廃液の発生、および廃液中に含有される金属を減少させられ、工程全体の効率が向上する。ただし、回収効率は溶媒中のイオン濃度に大きく依存し、特に約100 mg/L以下の溶媒から回収する場合は電流効率が悪化する。この問題を解決するため、様々な電解装置が実用化されている[49]。

これらの回収法は、溶液中の貴金属イオンの濃度によって適性が異なるため、適宜使い分けがなされる[17, 40]。

商業的には、先述の串木野精錬所における青化法による回収の他[38]、田中貴金属によるシアン化物や王水を利用した回収[39]が操業されている。また、自社で製錬設備を持つ各社において、湿式法を利用した貴金属の回収事業が行われている[37]。

湿式法の特長としては、乾式法に比べて小規模な設備でも操業が可能な点があげられる。そのため、乾式法に比べて人口密集地帯近辺における事業所設置が乾式法に比べて容易で

あり、WEEE の輸送に起因するコストや環境負荷を軽減できる。一方、廃液の発生は避けられず、また使用する薬品に危険なものが多いため、系外への流出などを防止する必要がある。このようなことから乾式法に比べて処理コストが高い点も問題として挙げられる。また、効率化のための微細化処理(破碎など)を行う際に貴金属のロスが発生する点[15]も問題点として挙げられる。

1. 4. 4 有機溶媒系の既存研究

1. 4. 3 で紹介した手法は全て水溶液を用いた手法であり、他に有機溶媒を用いた手法がある。身近な事例を挙げれば、 I_2 とヨウ化カリウム(KI)などをエタノールに溶解させた溶媒(ヨードチンキ)が Au を溶解することは古くから知られている[50, 51]。ヨードチンキ中に含有される I_2 は、KI が共存することで溶媒であるエタノール中で以下のような反応により、安定な I_3^- イオンを形成する。



Au は、(8)式で生成した I_3^- イオン、および KI の分離によって生成した I^- と、以下の反応により錯体を形成して溶解する。



溶解した Au は、電気メッキの手法を用いることで Cu 板などの表面に析出させることで回収できる[51]。この手法は、身の回りにあるものを使って Au の溶解・析出が可能であることや、手法として容易で危険性が低いことなどの特長がある。

有機溶媒中におけるハロゲンを用いる事例としては、他に中尾らがアセトニトリル中に I_2 、テトラエチルアンモニウムヨード($[NEt_4]I$)を溶解させた溶媒を利用した研究を行っている。この溶媒は、高温(80 °C)では Au を溶解し、低温(20 °C)にすると溶解した Au の一部を析出させることが見出されている[52]。この際の溶解は、(7)式および(8)式で進行する。この手法の特長としては、温度による Au 錯体の溶解度の差を利用することで、セメンテーションなどの手法を用いることなく、溶解した Au を容易に回収できる点にある。

また Lin らは、塩化チオニル($SOCl_2$)とピリジン(C_5H_5N)の混合溶媒が、Au や Ag, パラジウム(Pd)を高速で溶解することを見出している[53]。この系において、Au は Cl^- と錯体である $[AuCl_4]^-$ を形成して溶解したとされている。また、この系における Au の溶解速度は $0.3 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、シアン($0.004 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)や I_2 ($0.16 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)による溶解速度を上回るとしている。一方、溶媒に C_5H_5N とジメチルホルムアミド(DMF)の混合物を利用した場合、Pd の溶解が進行しないことが確認されている。このことから、最初に C_5H_5N と DMF の混合溶媒を用いて Au のみを溶解させ、その後 C_5H_5N と $SOCl_2$ の混合溶媒を利用して

Pd を溶解させる、という手法をとることで、複数種類の貴金属を含む WEEE から各貴金属を選択的に溶解・回収が可能とする手法が提案されている。Lin らはこれを有機王水 (Organic Aqua Regia) と命名し、貴金属リサイクルへの適用を提案している。

Raisanen らは、4-メルカプトピリジン(4-Mercaptopyridine (4-PS), C_5H_5NS)が溶解したメタノール(CH_3OH), エタノール(C_2H_5OH)中で、Au を溶解させる研究を行っている[54]。この系では、溶媒中に O_2 が存在する条件下において Au が 4-PS と錯体を形成し、 $Au(I)$ として溶解することを明らかにしている。上記の溶解は $22\text{ }^\circ\text{C}$ で進行することが確認されているが、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ に保持した状態で Cu^{2+} イオンを添加すると、溶解量が増大することも確認されている。

有機溶媒を利用したプロセスでは、乾式法に比べて高コストであることや廃液の処理を厳重に行う必要があるなど、先述した湿式法全体の問題点を共有する。また、溶媒にアセトニトリルのように毒性や発火性が強く、かつ蒸気圧が高いものを用いる場合が多い点が、有機溶媒特有の問題点として挙げられる。

1.4.5 既存プロセスの特徴と課題

1.4.2 で述べた乾式法、および 1.4.3 で述べた湿式法について、以下に特徴と課題をまとめる。

- (1) 乾式法では、既存の製錬設備を利用し、鉱石などの一次原料と二次原料を同時に処理することでリサイクルを行うため、Cu や Pb の副産物として貴金属を回収できる。ただし、WEEE の主な発生源が人口密集地域である一方、既存設備はいずれもこういった場所から遠いため、設備への運搬に際してコストや環境負荷が発生する。また、効率向上のため多くの事業所は大規模な設備を有して操業しており、新規参入のハードルは高い。
- (2) 湿式法では、溶媒や溶質を選択することでさまざまな二次資源に対応できるほか、小規模な設備でも運用が可能のため新規参入が容易である。一方で、廃液の処理に必要なコストが高いなどの課題がある。

1.2.1 で述べたとおり、現状では Au の需要、工業用途の消費が減少傾向にある。今後 WEEE から Au などの貴金属を回収する場合、経済性の観点から既存プロセスを適用できなくなる可能性があり、より効率的なプロセスが必要となる。

1.4.6 WEEE に対する前処理

1.4.1 で述べたとおり、WEEE では部位によって含有される貴金属の濃度に大きな差がある。また、1.4.2 や 1.4.3 で述べた手法で処理する場合、混在する他元素による影響がある。貴金属とレアメタルやベースメタル、あるいは金属と樹脂の混在を防ぐため、様々な解体手法や前処理が提案されている。例えば原田らは、破砕機による WEEE の解体や、ミルによる選択的な破砕を行っている[55, 56]。破砕機を用いて WEEE を解体すると、外装の樹脂などが破砕され、内部の基板など比較的強度のある部品は原形をとどめたまま分離される。そのため、破片のサイズ差を利用して高品位部と低品位部を容易に選別できるため、回収品の価格向上、選別コストの低減を見込める。また、ミルによる破砕の特長としては、シュレッダーで大まかに破砕した破砕片をミルでさらに破砕することで、剥離しやすい配線部のめっきや粉砕しやすいセラミック製の IC チップが細かく破砕される一方、樹脂やゴム、基板などの部品が比較的大きな破片として残存することにより、特に配線に使用されている Au などの貴金属を濃縮できる点にある。得られた破砕片については破砕機の時と同様、サイズによる分類で貴金属を高濃度に含有する部位を容易に回収できる。これらの手法により、効率よく回収品中の Au 品位を上昇させられる。

基板からの部品除去、素材ごとの分離については、他に熔融塩を利用した手法が提案されている。Riedewald らは、塩化リチウム(LiCl)と塩化カリウム(KCl)の共融塩を利用した基板の処理を行っている[57]。当該研究では、450–470 °C に維持した LiCl と KCl の熔融塩中に基板を投入することで、ハンダ、およびハンダで基板上に実装されていた部品を同時に分離している。また、融点と比重の差を利用することで、位置ごとに素材ごとの分類を可能としている。具体的には、容器中の上から熔融塩のみの層、熔融塩中に Cu やガラス繊維を含む層と続き、底部には熔融ハンダが溜まりその中に固体の Au が沈む、という結果が得られており、処理後の分別も容易であるとしている。

また Flandinet らは、水酸化カリウム(KOH)と水酸化ナトリウム(NaOH)の共融塩を利用して、基板から貴金属を分離する実験を行っている[58]。当該研究では、300 °C で熔融させた KOH-NaOH 中に基板を投入することで、基板の構成素材であるガラス繊維、エポキシ、樹脂などが分解されて粉末状となり、金属成分は箔や線として残存するという結果が得られている。このため、樹脂やガラスと金属を容易に分離できるとしている。従来の熔融炭酸塩を用いる手法では操業温度が高く(850 °C 程度)、この系を利用することでより容易に操業できる点が特長として挙げられる。

また、取り出された基板への処理として、半導体の熱活性を利用した樹脂の分解手法が提案されている[59]。酸化クロム(Cr_2O_3)や酸化チタン(TiO_2)などの半導体を 350–500 °C 程度まで加熱すると、熱活性化により電子が励起し、正孔が生成する。熱活性化した状態の半導体と、ポリカーボネートなどの高分子樹脂が接触すると、高分子中にラジカルが発生する。このラジカルが高分子中を移動してゆくことで、低分子である水(H_2O)や二酸化炭素(CO_2)へと分解できる。当該文献中では、 Cr_2O_3 による繊維強化プラスチックや基板に含

有される高分子の分解、および太陽光発電パネルの解体による素材の回収と、TiO₂による高分子の分解が紹介されている。本手法の特長としては、高分子自体の分解熱を利用して温度を維持できるためにエネルギー消費が少ない点、金属などの部品は残存するため、非金属を金属から容易に分離出来る点が挙げられる。さらに、最終的に H₂O や CO₂ まで分解できることからダイオキシンなどの発生を考慮する必要がないため、比較的低い温度で処理が可能であり、かつ管理も容易であるという特長がある。

樹脂に対する処理法としては、他にジメチルスルホキシド(Dimethyl sulfoxide, DMSO)が樹脂を溶解する性質を利用した手段も提案されている[60]。当該研究中では、90 °C に加熱した DMSO 中に破碎した廃基板を投入し、臭素(Br)を含有するエポキシ樹脂を溶解させ廃基板を分解できること、またその際にガラス繊維や Cu 箔など、素材ごとに分離・回収できることが示されている。この際に利用された DMSO には溶解した樹脂成分が含有されているが、蒸留によって DMSO のみを分離・回収でき、溶媒として再利用が可能であることも示されている。

1.5. 本研究の目的

以上のような状況から、本研究ではより効率的な WEEE からの貴金属回収のため、主な発生源である人口密集地域においても運用が可能で、かつ新規参入が容易な湿式法を利用した新規プロセスの開発を行う。具体的には、以下の研究を行う。

まず、日本国内における小型 EEE 向けの Au について SFA を行い、消費、ストック、使用済み機器中の含有量を推計することにより、WEEE の二次資源としての利用可能性を評価する。次に、DMSO を溶媒に、ハロゲン化銅を酸化剤に利用した、既存手法に比べてコスト・環境負荷の小さなプロセス開発を行う。DMSO は湿式法で広く利用されている王水やシアン化物などに比べ、毒性などが低いため利用や管理が容易であるという特徴を持つ。また DMSO 中では、溶解した 2 価の銅イオン(Cu²⁺)と 1 価の銅イオン(Cu⁺)が安定的に存在すること[61]、さらにハロゲンが共存する条件下で Au が溶解することを利用している。このハロゲン化銅含有 DMSO を用いた Au の溶解・析出実験を様々な条件下で行い、溶解・析出の両面での最適条件の探索を行う。さらに、実操業時に必要となる前処理などを含めたプロセス設計、およびそのコスト試算を行って既存プロセスと比較することで、本プロセスの新規プロセスとしての有効性について評価する。

1.6. 本論文の構成

本論文は、日本国内における WEEE 由来の Au を現行のプロセスよりさらに効率的に回収するべく、新規プロセスの開発を試みたものであり、諸言、本論4章および総括により構成されている。

第1章である諸言では、WEEE を資源として有効活用するための SFA について、国内外の研究の概説、およびそれらの課題点を指摘することで必要性を論じた。また、現状行われているリサイクルプロセスについて概説し、それらの特長、課題点を整理することで、新規リサイクルプロセスの必要性について論じた。

第2章では、日本国内における EEE 向けに利用される Au について SFA を行う。具体的には、様々な EEE についての Au 含有量の原単位、生産数や販売数を利用し、日本における EEE 向けの Au の消費量、ストック量、および WEEE 中の含有量について推計を行い、WEEE の二次資源としての利用可能性について評価を行う。

第3章では、有機溶媒を用いたリサイクル実験に先立ち、電気化学測定による有機溶媒中での各種金属の腐食電位、および銅イオン($\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$)の平衡電位の測定を行う。また、熱力学計算ソフトを利用して、水溶液系における上記電位の計算をあわせて行うことで、それぞれの系における各種金属と Cu イオンの酸化還元電位の貴卑を明らかにする。特に Au と Cu イオンとの貴卑関係から、有機溶媒と水溶液系を利用した新規リサイクルプロセスについて、電気化学的な裏付けを行う。

第4章では、第3章で示された結果を元に、実際の Au の溶解・析出実験を行う。まず純金属である細線について実験を行い、温度や溶質濃度などを変化させることで、溶解の最適条件を評価する。また Au 以外の元素に対しても同様の手法を適用して Au の回収への影響を評価し、事前処理の必要性などを評価する。

第5章では、これまでの結果をもとにプロセス設計・評価を行う。第4章で得られた結果を元に、WEEE への前処理などを含めたプロセス設計を行い、コスト試算もあわせて行う。同時に既存の手法についてもコスト評価を行い、先述の試算結果と比較することで、本研究で開発した新規リサイクルプロセスの有効性を評価する。

最終的には、本研究で開発したプロセスを元に、廃液などの発生しづらい新規プロセスに関する知見、展望をまとめ、第6章の総括とする。

本章の引用文献

- [1] Agency of Natural Resource and Energy, Ministry of Economy, Trade and Industry, Survey of Precious Metals Distribution, Au (2001–2014)
- [2] T. Shiragase: A. Takata, *Journal of Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, **20** (2009), 217–230
- [3] M. Nanjo: *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University*, **43** (1988), 239–251
- [4] Ministry of Economy, Trade and Industry:
http://www.meti.go.jp/policy/it_policy/kaden_recycle/case1/case1_01.html (accessed 2015–10–31)
- [5] Ministry of Environment:
http://www.env.go.jp/recycle/recycling/raremetals/attach/gl_collect140228.pdf (accessed 2015–10–31)
- [6] The Metal Mining Foundation: *Bulletin “Kozan”*, **739** (2015) p. 41
- [7] T. Wang, D. B. Muller and T. E. Graedel: *Environ. Sci. and Technol.* **41** (2007) 5120–5129
- [8] H. Hatayama, I. Daigo, Y. Matsuno and Y. Adachi: *Environ. Sci. and Technol.*, **44** (2010) 6457–6463
- [9] T.E. Graedel, D. van Beers, M. Bertram, K. Fuse, R.B. Gordon, A. Gritsinin, A. Kapur, R. J. Klee, R. J. Lifset, L. Memon, H. Rechberger, S. Spatari, and D. Vexler: *Environ. Sci. and Technol.*, **38** (2004), 1253–1261
- [10] I. Daigo, S. Osako, Y. Adachi and Y. Matsuno: *Resources, Conservation and Recycling*, **82** (2013) 35–40
- [11] A. Yoshimura, I. Daigo and Y. Matsuno, *Materials Transactions*, **54** (2015) 102–109
- [12] K. Halada, K. Ijima, M. Shimada and N. Katagiri, *J. Japan Inst. Metals*, **73** (2009) 151–160
- [13] P. Chancerel: Doctoral thesis at the Technische Universität Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz, “Substance flow analysis of the recycling of small waste electrical and electronic equipment, An assessment of the recovery of gold and palladium” (2010)
- [14] S. Syed: *Hydrometallurgy*, **115–116** (2012), 30–51
- [15] A. Khaliq, M. A. Rhamdhani, G. Brooks and S. Masood: *Resources*, **3** (2014), 152–179
- [16] J. Cui and L. Zhang: *J. of Hazardous Materials*, **158** (2008), 228–256
- [17] T. Yoshida: *Kikinzoku Rare metal no recycle gijutsu shusei*, (NTS Inc., Tokyo, 2007), pp. 40–49

- [18] Ministry of Environment:
http://www.env.go.jp/recycle/recycling/raremetals/conf_ruca/h22/h22_ref03.pdf (accessed 2015-10-31)
- [19] K. Takahashi, J. Nakamura and Y. Matsuno: *Journal of Life Cycle Assessment*, Japan 8 (2012) 73-77.
- [20] Ministry of Environment:
https://www.env.go.jp/recycle/recycling/raremetals/H20_main.pdf (accessed 2015-10-31)
- [21] J. Hopewell, R. Dvorak and E. Kosior: *Phil. Trans. R. Soc. B* 364 (2009), 2115-2126
- [22] K. Huang, J. Guo and Z. Xu: *J. of Hazardous Materials* 164 (2009), 399-408
- [23] Y. J. Park and D. J. Fray: *J. of Hazardous Materials* 164 (2009), 1152-1158
- [24] J. Cui and E. Forssberg: *J. of Hazardous Materials B*, 99 (2003), 243-263
- [25] L. Tange and D. Drohmann: *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2005), 35-40
- [26] Ministry of the Environment, Japanese Waste Management and Recycling Industry,
https://www.env.go.jp/recycle/circul/venous_industry/pdf/env/h24/07_2.pdf (accessed 2015-10-31)
- [27] Official site of the Hiroshima prefectural government, Recycling society section:
<https://www.pref.hiroshima.lg.jp/uploaded/attachment/113442.pdf> (accessed 2015-10-31)
- [28] CSR of TOSHIBA ENVIRONMENTAL SOLUTIONS CORPORATION,
<http://www.toshiba-tesc.co.jp/csr/pdf/env15.pdf> (accessed 2015-10-31)
- [29] J. R. Parga, J. L. Valenzuela, G. G. Muzquiz and F. K. Ojebuoboh: *JOM* 53 (2001), 19-21
- [30] A. Chen, Z. Peng, J. Y. Hwang, Y. MA, X. Li and X. Chen: *JOM*, 67 (2015), 493-502
- [31] L. Theo: *Proceedings of the 1998 IEEE International Symposium*, 42-47
- [32] G. R. F. A. Flores, S. Nikolic and P. J. Mackey: *JOM* 66 (2014), 823-832
- [33] C. Hagelüken: *World of Metallurgy*, 59 (2006), 152-161
- [34] C. Izumikawa: *RESOURCES PROCESSING* 45 (1998), 146-155
- [35] N. Wakamatsu, Y. Maeda and H. Inoue: *RESOURCES PROCESSING* 43 (1996), 156-162
- [36] R. Miyabayashi: *Manufacturing & Technology*, 64 (2007), 86-90
- [37] Ministry of Economy, Trade and Industry:
http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/h17fy/170921-4_r-one_3.pdf (accessed 2015-10-31)
- [38] M. Tanaka: *J. of MMIJ*, 123 (2007), 675-677
- [39] A. Okuda: *J. of MMIJ*, 123 (2007), 737-740
- [40] J. Shibata and A. Okuda: *Shigen to Sozai*, 118 (2002), 1-8

- [41] H. Arima, T. Fujita and W. T. Yen: *Materials Transactions*, **43** (2002), 485–493
- [42] C. L. Chiang: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **239** (2001), 334–341
- [43] B. H. Junga, Y. Y. Parka, J. W. Anc, S. J. Kimc, T. Tranb and M. Jm Kim: *Hydrometallurgy*, **95** (2009), 262–266
- [44] D. V. Goia and E. Matijevic: *New J. Chem.*, **22** (1998), 1203–1215
- [45] T. Yoshida: *Kikinzoku · Rare metal no recycle gijutsu shusei*, (NTS Inc., Tokyo, 2007), p. 194
- [46] T. Yoshida: *Kikinzoku · Rare metal no recycle gijutsu shusei*, (NTS Inc., Tokyo, 2007), p. 80
- [47] P. A. Riveros: *Hydrometallurgy*, **24** (1990), 135–156
- [48] K. N. Vidhate, U. P. K. Shaikh, B. R. Arbad and M. K. Lande: *J. of Saudi Chemical Society*, **19** (2015), 54–58
- [49] N. Hongo: *Kikinzoku no kagaku*, (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K., Tokyo, 1985), pp. 291–293
- [50] Y. Nakao: *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **32** (1993), 619–620
- [51] H. Takagi and N. Seki: *Chemical education*, *The Chemical Society of Japan*, **50** (2002), 698–699
- [52] Y. Nakao and K. Sone: *Chem. Commun.*, (1996), 897–898
- [53] W. Lin, R. Zhang, S. Jang, C. Wong and J. Hong: *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (2010), 7929–7932
- [54] M. T. Raisanen, M. Kemell, M. Leskela and T. Repo: *Inorg. Chem.*, **46** (2007), 3251–3256
- [55] “Production of “Urban Ore” from Used Electronic Equipment without Human Intervention”, National Institute of Materials Science, <http://www.nims.go.jp/eng/news/press/2008/11/p200811260.html> (accessed 2015–10–31)
- [56] K. Halada: *J. of JSMCWM*, **22** (2011), 33–40
- [57] F. Riedewald and M. Sousa–Gallagher: *MethodsX* **2** (2015), 100–106
- [58] L. Flandinet, F. Tedjar, V. Ghattac and J. Fouletier: *J. of Hazardous Materials* **213–214** (2012), 485–490
- [59] J. Mizuguchi, S. Suzuki, M. Kaneko and H. Takahashi: *Materials Transactions*, **56** (2015), 1615–1625
- [60] P. Zhu, Y. Chen, L. Wang, G. Qian, W. J. Zhang, M. Zhou and J. Zhou: *Environ. Sci. and Technol.*, **47** (2013), 2654–2660
- [61] M. Chaudhry and I. Persson: *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **90** (1994), 2243–2248

第2章 日本国内における小型電気・電子機器用途のAuの消費量・ ストック量及び使用済み機器中の含有量の推計

2.1. 本章の目的

第1章で述べたとおり、使用済み機器を都市鉱山として有効利用するためには、Auの採掘、製錬から製品への消費、製品の廃棄に至るまでのフローを明らかにする必要がある。現状では2009年に報告された原田らの既往研究がある[1]が、この研究は産業連関表などを用いた概数の把握を目的としており、製品毎のAuの消費量の原単位や製品使用年数を考慮していないなど、より精密な推計が必要と示唆されている。

そこで本章では、日本国内を対象に、特に小型電気・電子機器リサイクル法の適用対象とされるEEEについて、物質フロー分析(Substance Flow Analysis, SFA)を用いてAuの消費量、ストック及び使用済み機器中の含有量を推計し、その結果から、使用済み小型電気・電子機器に由来するAuのリサイクルポテンシャルを評価することを目的とした。

2.2. 手法

2.2.1. 分析対象

本研究では、小型電気・電子機器リサイクル法のガイドライン[2]において特定対象品目とされる製品の内、製品1台当たりのAuの使用原単位が相対的に大きく、また使用済み機器の廃棄に起因するAuの排出量が大きいものを対象とした[3]。分析の対象とした各機器をTable 2.1に示す。これらの値を利用し、該当製品に関するAuの消費量、ストック量及び使用済み機器に含有される重量を解析した。

2.2.2. 分析手法

SFAには、大きく分けてトップダウン手法とボトムアップ手法がある[4]。トップダウン手法は、対象とする物質の各製品への投入量を経年的に把握することで、各年における社会中のストック量、廃棄量を推計する手法である。一方、ボトムアップ手法は、対象となる物質を含有する製品について、製品の含有量(原単位)に生産量を乗じて消費量を推計し、また原単位に社会中に存在する製品総数を乗じてストック量を推計する手法である。

各製品へのAuの消費量は、統計により明らかとなっていないため、本研究では、ボトムアップ手法により対象製品における1984年から2012年までのAuの消費量を推計した。具体的には、各製品に含有されるAuの原単位を、機械統計[5]より引用した各品目の生産量に乗じて推計した。原単位については各種文献より得た。Table 2.1に出典と共に示す。

Table 2. 1 Average lifetime, Au content, shape parameter and scale parameter of the small EEEs analyzed in this research.

Details of EEEs	Average lifetime,	Au content,	Shape	Scale
	t_{Av} / year	w_{Au} / mg · unit ⁻¹	parameter	parameter
Desktop PC	6.7 [6]	143 [6]	4.8 [6]	8.4 [6]
Laptop PC	7.4 [6]	150 [6]	2.2 [6]	7.4 [6]
Mobile phone, PHS	2.29 [7]	Depend on the year[15]	3.1 [7]	2.56 [7]
Smart phone	2.29 [7]	Depend on the year[15]	3.1 [7]	2.56 [7]
Digital still camera	4.3 [8]	45.9 [9–11]	3.1 [8]	4.8 [8]
Digital video camera	6.5 [8]	96.6 [9–11]	3.1 [8]	7.27 [8]
Equipment for car	9.85 [12]	53.2 [9–11] (Navigation), 6.12 [4] (Others)	4.0 [12]	10.9 [12]
Stereo audio system	14 [13]	344 [4]	3.3 [13]	15.6 [13]
Portable CD player	8.3 [8]	7.6 [9–11]	3.1 [8]	9.28 [8]
Portable MD player	9.4 [8]	12.8 [9–11]	3.1 [8]	10.5 [8]
Mobile audio (flash memory)	10.2 [8]	5.9 [9–11]	3.1 [8]	11.4 [8]
Mobile audio (HDD memory)	8.7 [8]	11.6 [9–11]	3.1 [8]	9.73 [8]
Portable game device	10.2 [8]	8.0 [9–11]	3.1 [8]	11.4 [8]
Electronic dictionary	10.2 [8]	16.9 [9–11]	3.1 [8]	11.4 [8]
Telephone set	10.2 [13]	13.5 [4]	1.54 [13]	11.3 [13]
Fax machine	10.2 [13]	32.3 [4]	1.54 [13]	11.3 [13]
Video home system	10.1 [13]	3.26 [4]	1.86 [13]	11.4 [13]
DVD player	10.1 [13]	78.9 [4]	1.86 [13]	11.4 [13]

なお、携帯電話・スマートフォンについては小型電子機器の中でも1台あたりのAuの含有量が大きく、かつ生産台数が他の機器に比べて大きいとされ、原単位の経年変化が分析結果に及ぼす影響が他の機器より大きいと考えられた[14]。そのため、これらについては原単位の経年変化を含めた解析を行い、Auの消費量、ストック量および使用済み機器中の含有量の精緻化をはかった。まず既存研究[15]を元に、1996年から2007年までの各年におけ

る携帯電話の基板中に含有される Au の重量の平均値を得た。また、2007–2012 年に生産された携帯電話およびスマートフォンに関しては、使用済みの機器を入手・解体し、基板 (Printed circuit board, PCB)・フレキシブル基板を採取後、酸溶解した上で、基板中の Au の含有量を ICP-AES で分析した。この結果を元に、1996 年から 2012 年までの Au の含有量の経年変化を得た。なお、1995 年以前、及び 1997 年については、1996 年の値を適用した。本論文での、Au の含有量の推計対象とした各年の携帯電話・スマートフォンの数を Table 2. 2 に示す。

Table 2. 2 Sample numbers of feature phone and smart phone analyzed in this work.

Year	Feature phone	Smart phone	Note
1996	2	–	Data were obtained from [15].
1997	–	–	–
1998	2	–	Data were obtained from [15].
1999	5	–	Data were obtained from [15].
2000	9	–	Data were obtained from [15].
2001	14	–	Data were obtained from [15].
2002	22	–	Data were obtained from [15].
2003	25	–	Data were obtained from [15].
2004	26	–	Data were obtained from [15].
2005	26	–	Data were obtained from [15].
2006	11	–	Data were obtained from [15].
2007	4	–	Data were obtained from [15].
2008	4	–	2 data were obtained from [15], 2 samples were investigated in this work.
2009	3	1	All samples were investigated in this work. All samples were investigated in this work (Feature phone).
2010	2	4	2 data were obtained from [15], and 2 samples were investigated in this work (Smart phone).

Au のストック量及び使用済み機器中の含有量に関しては、各製品に含有される Au の原単位を、各年における各製品の残存数及び廃棄数に乗じて計算した。製品の残存率はワイブル分布に従うとした[16]。なお、ワイブル分布とは次式で示される分布であり、製品の投入後の残存率がどのような形態を示すかを求められる。

$$f(t) = \frac{m}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1} \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\eta}\right)^m \right\} \quad (1)$$

なお式(1)において、 μ は平均使用年数、 m は形状係数、 η は尺度係数と呼ばれるパラメータであり、これらによって製品の残存率が変化する。なお、 μ は m と η を用いて以下の式で与えられる。式中の Γ 、はガンマ関数であることを表す。

$$\mu = \eta \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad (2)$$

分布の計算に必要な平均使用年数及びパラメータは各種文献より得た。Table 2.1に示す。なお、携帯電話については使用後の製品の多くが退蔵されるということが知られており[17]、平均使用年数と退蔵年数を合わせた年数の経過後、廃棄されると考えるべきである。ただし、本研究においては日本国内におけるリサイクルポテンシャルを評価することを目的とし、使用済み機器中に含有されるAuの重量を推計・評価することとした。

上記の方法により、1984年から2012年の各年におけるAuの消費量、ストック及び使用済み機器中の含有量を推計した。

なお、消費量、ストック、使用済み機器中の含有量の各項目において、特に影響の大きい品目であるデスクトップPC、ラップトップPC、デジタルカメラ、オーディオに関しては、前出のTable 2.1に示した文献以外についても調査を行い、含有量の最大値、最小値を設定した上で、感度分析を実施した。デスクトップPC、ラップトップPCについては、それぞれ文献値[18]から全重量における基板重量の割合、および基板中のAu濃度を利用して機器全体に対するAu濃度を推計し、別文献[4]における機器重量の平均値からAu重量を推計した。デジタルカメラに関しては、文献値[19]から複数の個体について機器全体に対するAu濃度が得られたため、別文献[4]の機器重量を利用してAu重量を推計した。オーディオについては、別文献から原単位[20]が得られたため、それを利用した。携帯電話については、先述のとおり原単位の経年変化を評価しているため、この中での最大値と最小値を利用し、同様の解析を行った。

本分析を行った際の各機器のAu重量の幅をTable 2.3に示す。

Table 2.3 Maximum and minimum amount of Au content in EEE.

Details of EEEs	Maximum	Au content used for	Minimum
	amount,	the original estimation,	amount,
	$w_{Max} / \text{mg} \cdot \text{unit}^{-1}$	$w_{Org} / \text{mg} \cdot \text{unit}^{-1}$	$w_{Min} / \text{mg} \cdot \text{unit}^{-1}$
Desktop PC	361 [18]	361 [18]	150 [4]
Laptop PC	265 [18]	265 [18]	143 [4]
Digital still camera	82.7 [19]	45.9 [9–11]	38.1 [4]
Mobile phone, PHS	57.1	Depend on the year	16.5
Stereo audio system	598 [20]	344 [4]	344 [4]

2.3. 結果及び考察

2.3.1. 消費

(1) 小型電気・電子機器向けの Au 消費量の推移

日本国内における、小型電気・電子機器向けの Au 消費量の推移を推計した結果を Fig. 2.1 に示す。

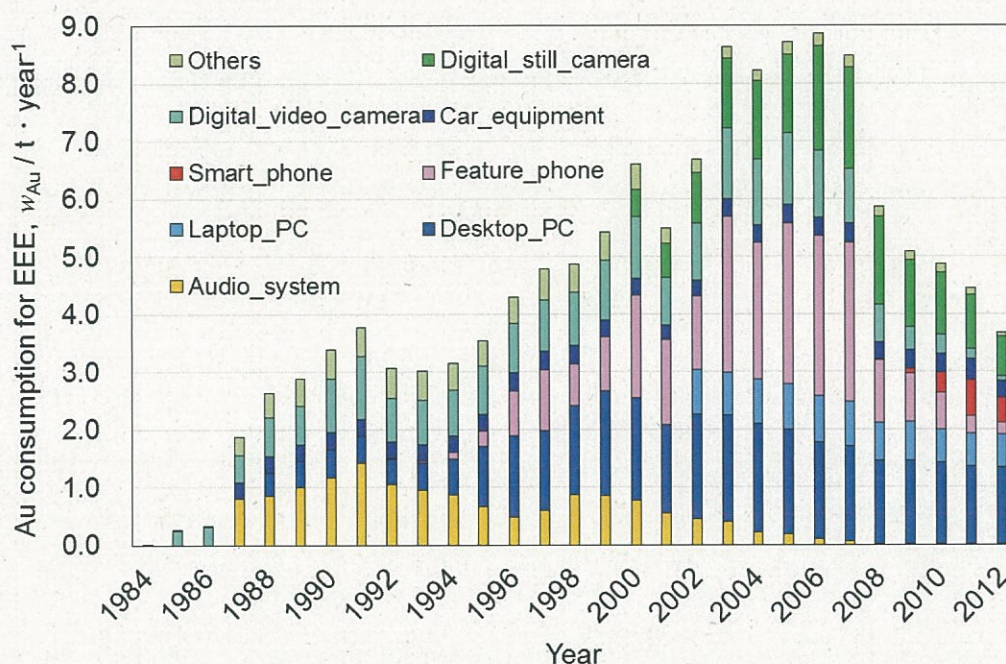


Fig. 2. 1 Consumption of Au for EEE from 1984 to 2012.

主な消費用途は年代によって異なるが、1990年代前半はオーディオ、後半はパソコン、2000年代以降は携帯電話が主な消費用途であることが推計された。消費量は2006年まで増大し8.87 tとなり、以降減少するという結果が示された。特に、2007年から2008年にかけて、8.48 tから5.87 tへと大幅な減少が見られた。この減少量は、各用途における消費量の減少に起因するが、特に携帯電話(図中黒で示した部位)の消費量が2.75 tから1.09 tへと減少したことが大きな要因になったと考えられる。この点は次項において詳述する。

なお貴金属流通統計では、2012年に日本国内で電気通信機・機械部品用に消費されたAuは38.4 tとなっている[21]。それに対して本研究での結果では、2012年度の消費量の推計値が3.68 tとなった。統計値と本研究での推計値が大きく異なるのは、本研究における推計対象が小型電気・電子機器の製品中に最終的に含有されている重量のみであり、製品製造時の歩留まりが検討できていないこと、また大型家電や産業用途機械向け等のその他の需要が存在することに起因する。

(2) 携帯電話向け Au の消費量の推移

携帯電話・スマートフォンに使用されている基板について、1996年から2012年にかけての Au 含有量平均値の経年変化を Fig. 2. 2 に示す。図中、●が携帯電話の基板中に、△がスマートフォンの基板中に含有される Au の量を示す。

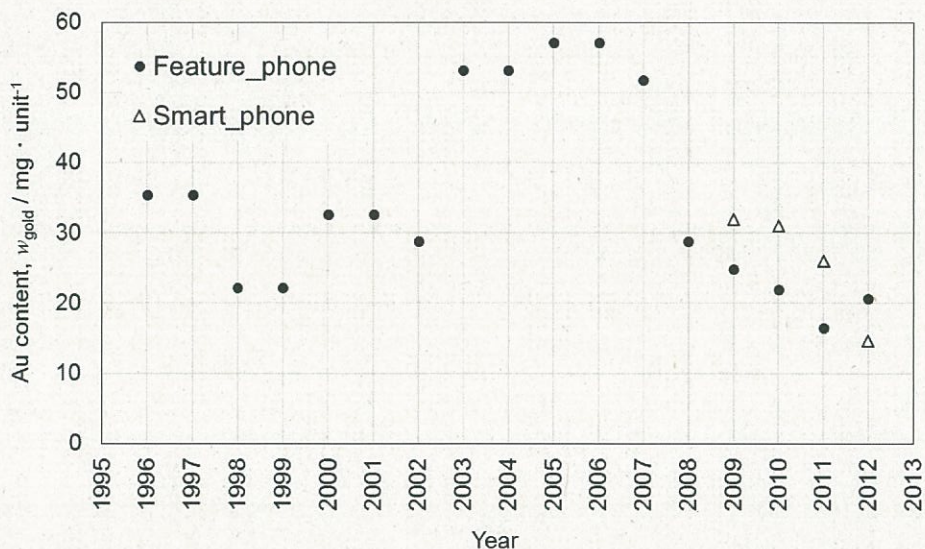
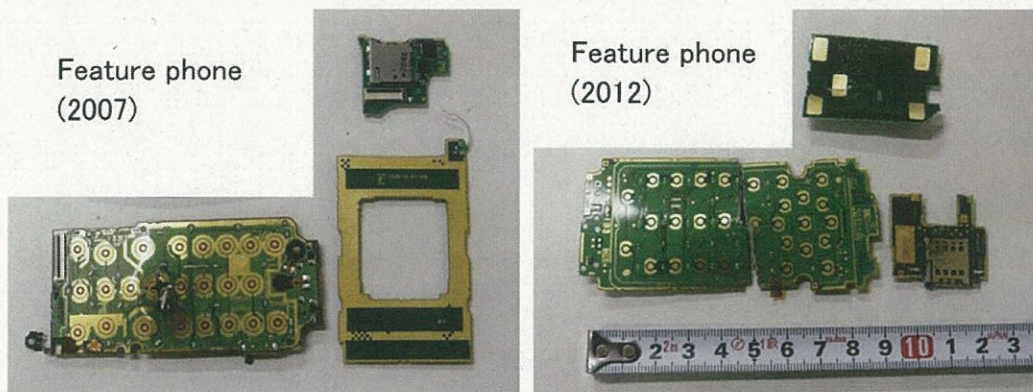


Fig. 2. 2 Average Au content in PCB of mobile phone and smart phone in 1996-2012.

基板中の Au 重量は 2006 年をピークとし、2007 年以降は減少し、特に 2007 年から 2008 年にかけての減少幅が大きいことが示された。スマートフォンに関して、結果の得られた 2009 年以降、減少していることが分かった。Fig. 2. 3 に、2007 年に発売された携帯電話、及び 2012 年に発売された携帯電話とスマートフォンを解体した際に得られた基板の写真を示す。

(a)



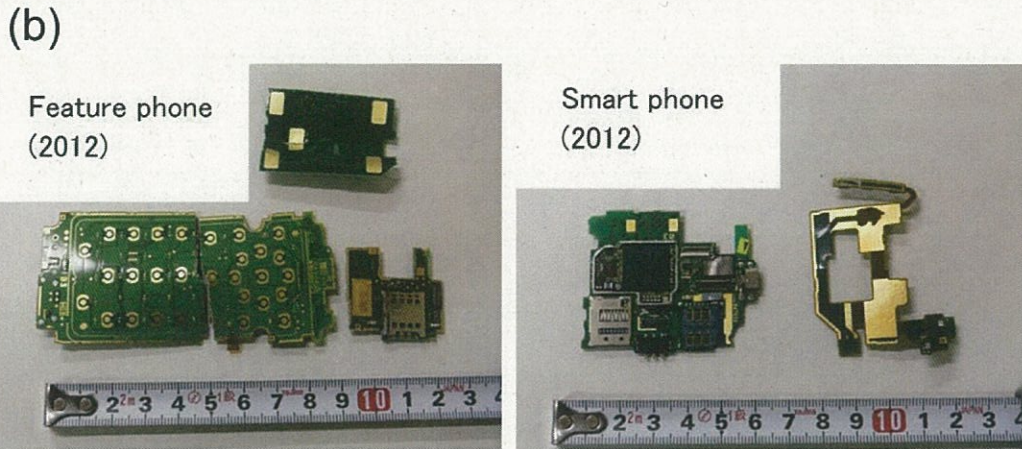


Fig. 2. 3 PCBs of (a): feature phones produced in 2007 and 2012 and (b): feature phone and smart phone produced in 2012.

携帯電話同士を比較すると、2007年に発売された機種基板にはAuが41.0 mg含有されていたのに対し、2012年に発売された機種基板には20.7 mg含有されていた。Fig. 2. 3 (a)に示すそれぞれの基板同士を比較すると、2007年の機種ではAuの塗布面積が2012年の機種に比べて大きいことが目視でも確認できる。

一方、Fig. 2. 3 (b)に示す2012年に発売された携帯電話とスマートフォンを比較すると、基板中のAu含有量はそれぞれ20.7 mgと14.7 mgとなった。この重量差は、基板重量自体の差に起因すると考えられる。Fig. 2. 4に示すように、スマートフォンに使用される基板重量は、同年に発売される携帯電話に比べ小さい傾向が見られた。折り畳み式の従来の携帯電話では、表示部(液晶)とボタンによる操作部双方に基板が必要となるのに対し、スマートフォンではタッチパネルの導入により、基板の面積が減少したためと考えられる。

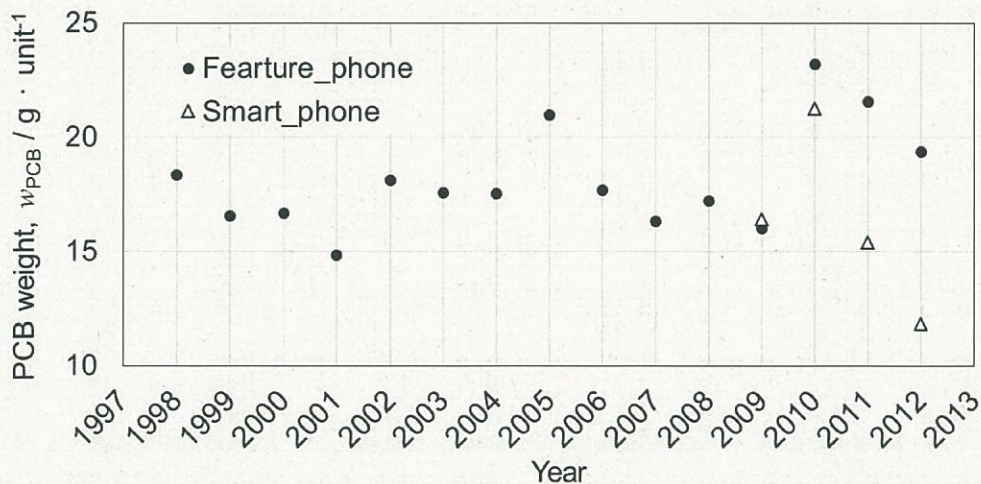


Fig. 2. 4 Average weight of PCB of mobile phone and smart phone in 1998-2012.

2.3.2. ストック量

Fig. 2.5 に、小型電気・電子機器に由来する Au のストック量の推移を示す。

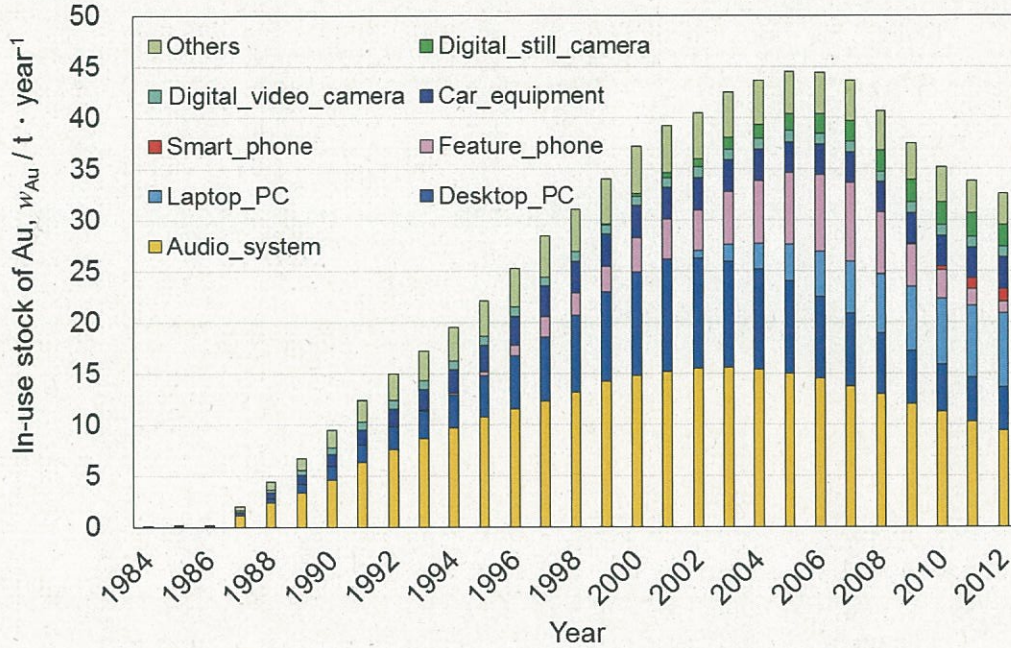


Fig. 2.5 Estimation result of in-use stock of Au in small EEE.

最大値は 2005 年の 44.5 t であり、以降は減少傾向に転じている結果が得られた。品目別では、当該年における消費量に占める割合によらず、どの年代においても家庭用オーディオが最大の割合を占めている。一方、携帯電話によるストック量は、2007 年に最大の 7.65 t となったが、2008 年には 6.03 t、2010 年には 2.71 t となり、2012 年には 1.08 t まで減少した。これは、各製品の平均寿命、および投入後の残存率の差に起因すると考えられる。

Fig. 2.6 に、本研究で推計の対象としたオーディオ、ノートパソコン、及び携帯電話に関して、製造後の残存率をグラフ化したものを示す。

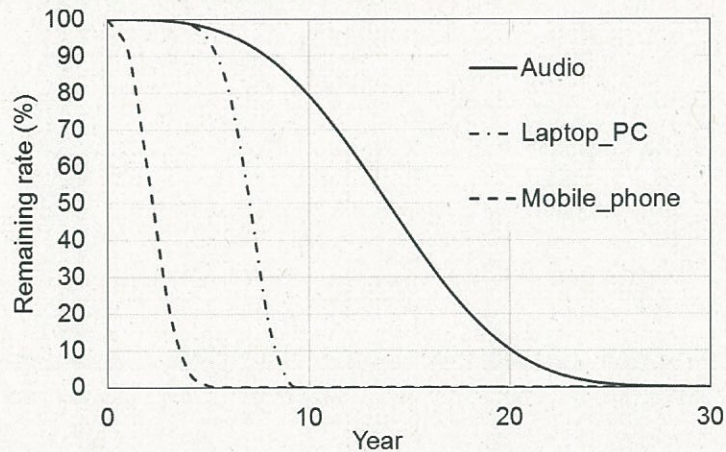


Fig. 2.6 Remaining rates of audio, laptop PC and mobile phone.

この図から分かる通り、携帯電話は製造直後から廃棄が発生し始め、残存率は急激に減少して5年後にはほぼ0となるのに対し、オーディオ、ノートパソコンは90%を維持している。またオーディオとノートパソコンについては、5年後まではほとんど差が見られないが、ノートパソコンはその後急激に残存率が下がり、10年経過後にはほぼ0となる一方、オーディオではなだらかな曲線を描き、10年経過時でも80%程度の残存率となる。これは、両者の形状パラメータ、及び尺度パラメータの差に起因する。

また、近年ではノートパソコンに由来するストック量が増加傾向にある。機械統計での統計が開始された2002年以降、この用途向けのAuの消費量が比較的一定の値で推移していること、及び平均使用年数が7.4年と比較的長いことが要因と考えられる。逆に、ノートパソコンの需要増大により需要量の減少したデスクトップパソコンについては、最大となった2001年以降、ストック量の減少が続いている。

2.3.3. 使用済み機器中の含有量

Fig. 2.7に、使用済みの小型電気・電子機器に含有されるAuの重量の推移を示す。

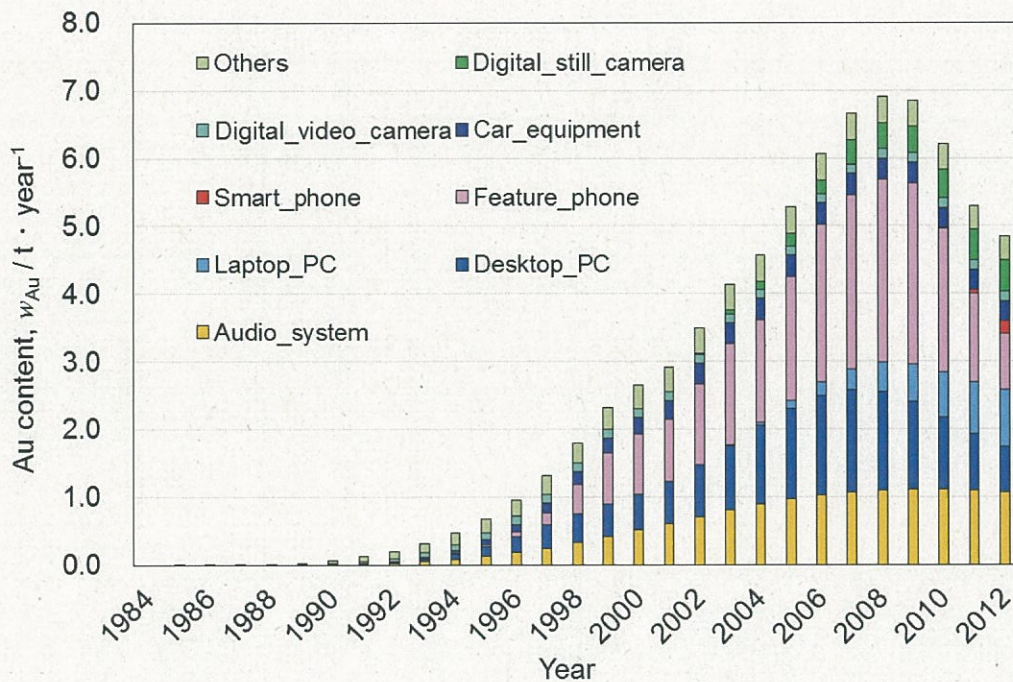


Fig. 2.7 Au content in end-of-life small EEE.

最大値は2008年の6.90 tであり、以降は減少傾向に転じているという結果が得られた。品目別に分析したところ、90年代はオーディオやデスクトップパソコンが多くを占めていたが、携帯電話が本格的に普及してきた1990年代末期以降から2009年にかけては、携帯電話が最大の割合を占めている。使用済み携帯電話に含有されるAuの重量は、2008年に最大値の2.71 tとなった後、2010年には2.12 t、2012年には0.83 tまで減少し、同年の

対象とした使用済み小型電気・電子機器に含有される Au の重量合計も 4.84 t まで減少している。また、ノートパソコンの統計開始以降は、使用済みノートパソコンに含有される Au の重量は増加を続けている。それに対し、デスクトップパソコンは、2007 年以降減少傾向が続いている。

2. 3. 2 で述べたとおり、寿命が長い製品は比較的社會中に長く残存するためストックへの影響が大きいため、逆に使用済み機器中の含有量への影響は小さくなる。一方、携帯電話のように寿命の短い製品は早い段階で廃棄が進むため、使用済み機器中の含有量への影響が大きくなる。携帯電話が 2010 年頃まで占める割合が大きいのはこの性質に起因する。

ただし、消費量の増減が比較的早く影響を及ぼすということでもあり、2007 年から 2008 年にかけての消費量の減少(2.75 t から 1.09 t)が、2009 年以降に見られる使用済み機器に含有される Au 量減少の要因と考えられる。

2. 3. 1 から 2. 3. 3 までの結果を比較すると、小型電気・電子機器向けの消費量及び使用済み機器中の含有量が比較的近い値となった一方、社會中のストック量が消費量、廃棄量の数倍あるという結果が得られた。今後は、消費、ストックおよび使用済み機器中の含有量のいずれも減少の傾向をたどると考えられるため、Au 以外の貴金属やレアメタルの回収も併せて行う必要があると考えられる。

また、本研究での使用済み機器中の含有量が、小型電気・電子機器に由来する消費量の推計値とほぼ同じ値となった。それゆえ、使用済み機器から Au を効率的に回収すれば、消費量の多くを賄えることが示唆された。しかしながら、現状では電気・電子機器由来の Au のリサイクル率は 40 %程度と見積もられており[22]、今後、使用済み機器からより効率よくリサイクルすることが重要である。

なお、実際には全ての WEEE が湿式法によりリサイクルされている訳ではない。企業へのヒアリングから、湿式法で WEEE を処理する場合、有価物として回収できる Au 品位の下限値は 100 ppm 程度とされている。Table 2. 4 に Au を 50 ppm 以上、および 100 ppm 以上を含有する製品を示す。現行では、表中二重線以下に示した製品が湿式法による回収対象とされていると考えられる。なお、引用文献[4]中ではデスクトップ PC 中の Au 品位が 44.5 ppm と計算されたが、現状でも湿式法による回収対象とされていること[23]、また他の EEE と比べても原単位が大きいことから、今回の推計では 50 ppm 以上、100 ppm 未満の製品として取り扱った。Fig. 2. 8 には、Au を 50 ppm 以上含む EEE、および 100 ppm 以上含む EEE のみを対象に、使用済み機器中の含有量を推計した結果を示す。(a)が 50 ppm 以上、(b)が 100 ppm 以上に限定した結果である。また、濃度を考慮しなかった場合(Fig. 2. 7 に示す結果)、および(a), (b)の総量を同一グラフ中で比較した図を Fig. 2. 9 に示す。

Table 2. 4 Au content in EEEs sorted by the concentration [3].

Details of EEEs	Au content, $w_{Au} / \text{mg} \cdot \text{unit}^{-1}$	Au concentration (ppm)
Desktop PC	361	44.2
Electric dictionary	7.8	58.4
Portable CD player	23.4	71.9
Mobile audio (HDD memory)	14.7	86.6
Mobile audio (flash memory)	9.4	118
DVC	33.5	119
Laptop PC	265	127
DSC	41.1	187
Portable MD player	24.6	218
Mobile phone, PHS	Depend on year	Over 100 ppm

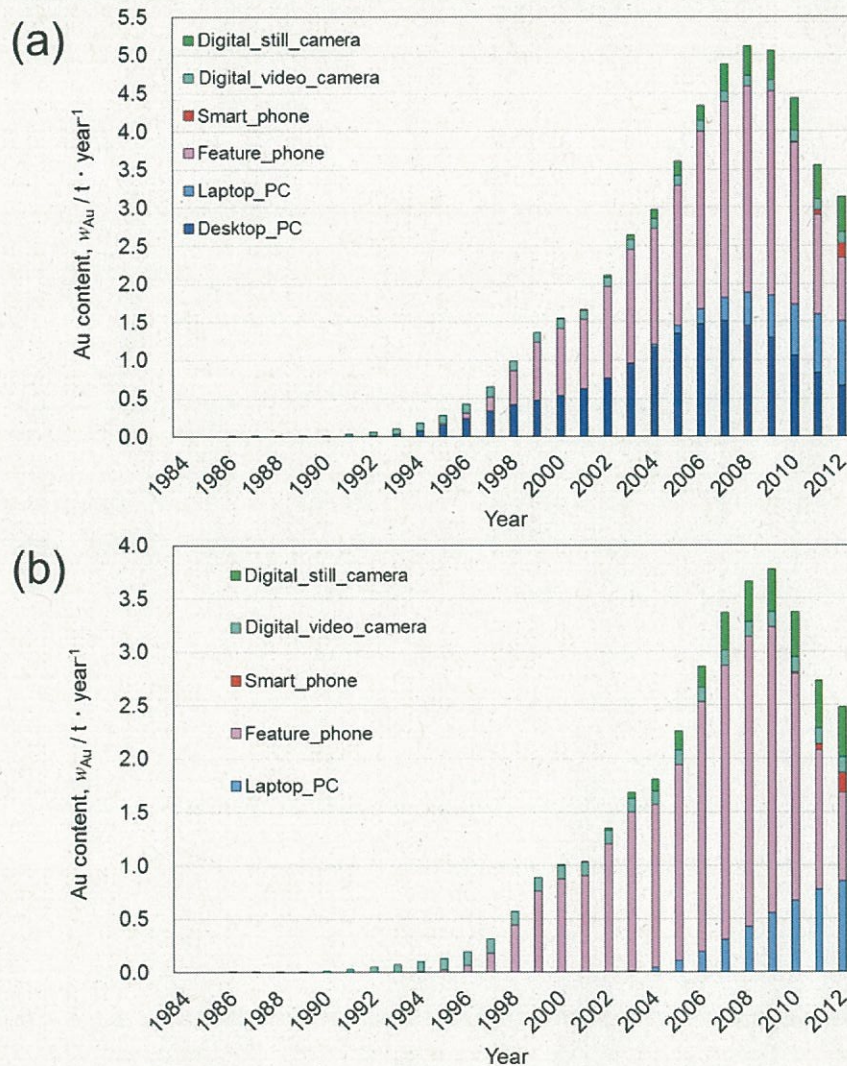


Fig. 2. 8 Change of Au content in end-of-life small EEE by the concentration, (a): 50 ppm and over, and (b): 100 ppm and over.

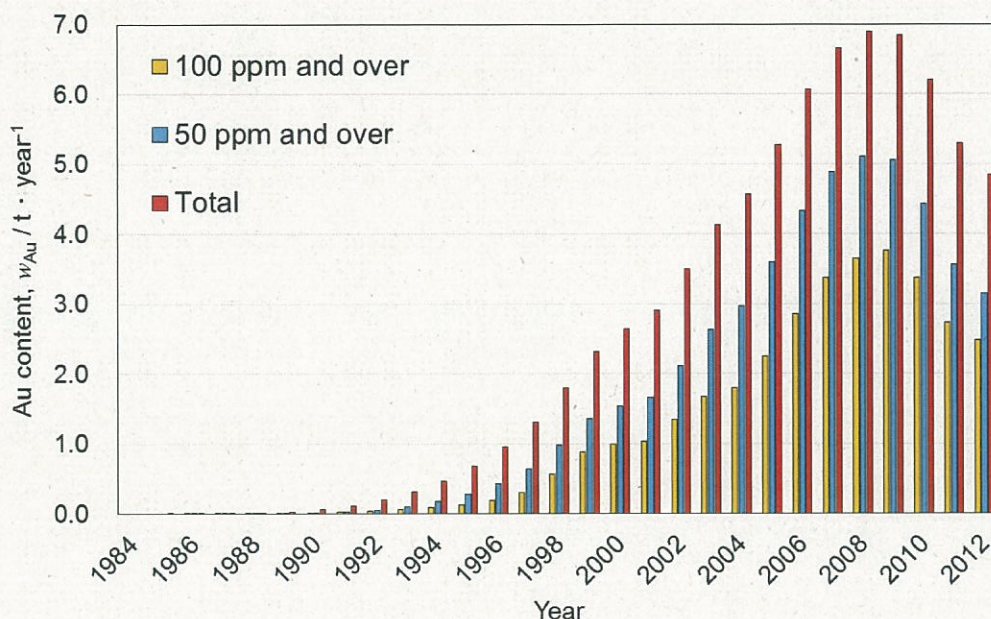


Fig. 2. 9 Comparison of estimation results shown in Fig. 2. 7 and Fig. 2. 8.

50 ppm 以上(Fig. 2. 9 中、水色)、および 100 ppm 以上(Fig. 2. 9 中、橙色)に限定した条件下において、使用済み機器中含存量の最大値はそれぞれ 5.11 t (2008 年)、3.77 t (2009 年)と推計された。濃度を限定しなかった場合の推計値(Fig. 2. 9 中、赤色)と比較した場合、50 ppm 以上に限定した場合の減少幅の最大値は 1.79 t (2008 年)、100 ppm 以上に限定した場合の減少幅の最大値は 3.29 t (2007 年)という推計結果となった。

先述の通り、現状では湿式法において有価物として回収できる品位の下限値は 100 ppm 程度とされており、この 3.29 t が既存の湿式法では回収できない量に相当し、現状では乾式法などの他のリサイクルプロセス、あるいは廃棄のフローへと流れていると考えられる。第 1 章の 1. 4. 5 で述べたとおり、乾式法での処理には運搬に伴うコストや環境負荷が発生するため、可能であれば湿式法での処理が望ましい。

また、50 ppm 以上、および 100 ppm 以上の推計結果を比較すると、最大で 1.51 t (2007 年)の差が出ると推計された。仮に 50 ppm 以上の Au を含有する WEEE に適用できる新規のリサイクルプロセスを開発できれば、この差が新規に湿式法で回収できるポテンシャルであると考えられ、Au のリサイクル時のコストや環境負荷を更に軽減できる可能性がある。

2. 3. 4. 原単位の変動を考慮した感度分析

Table 2. 3 に示した、原単位の最大値、最小値を用いて感度分析した結果を、Fig. 2. 10 – 12 に示す。Fig. 2. 13 と Table 2. 5 には、それぞれの推計値の比較を示す。

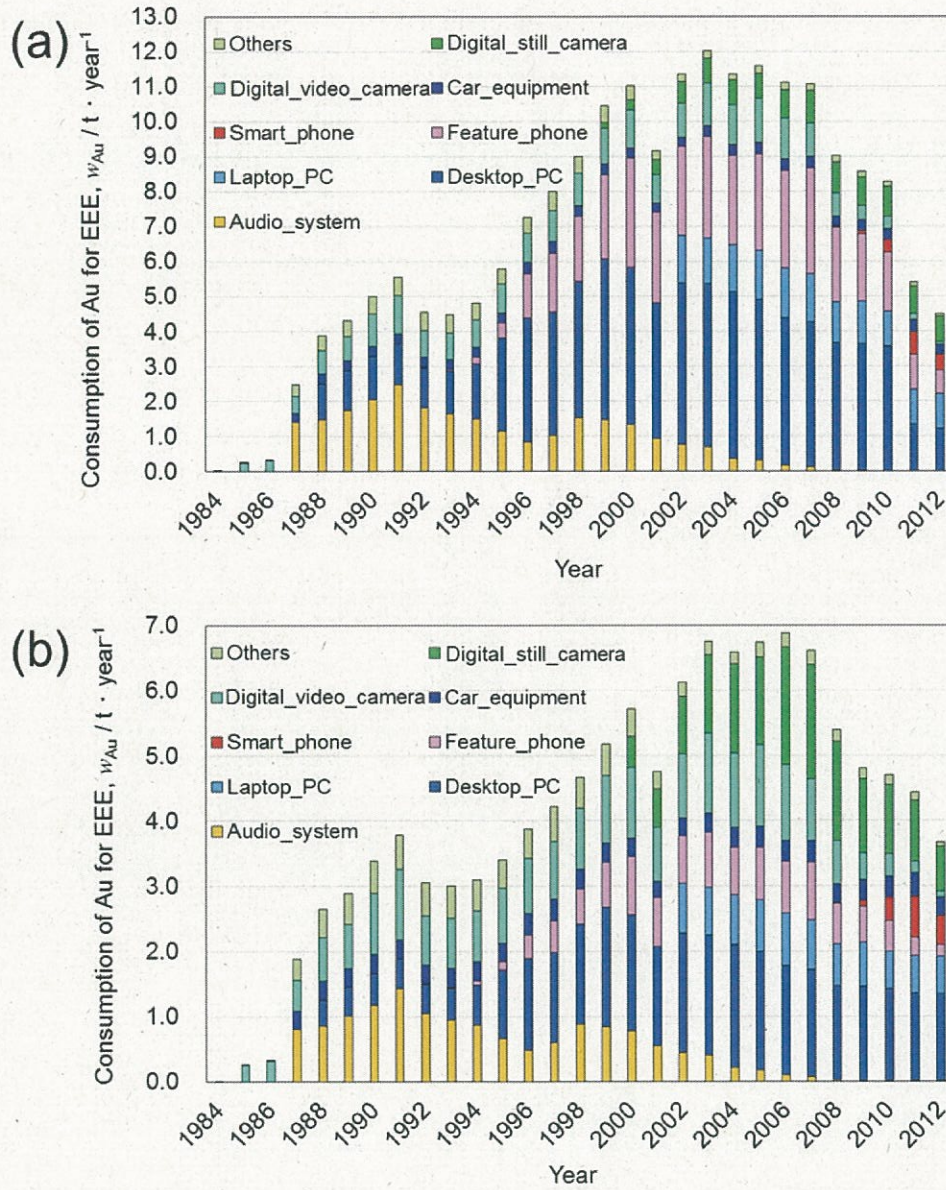


Fig. 2. 10 Estimation results of consumption of Au for EEE,

(a): maximum amount estimation and (b): minimum amount estimation.

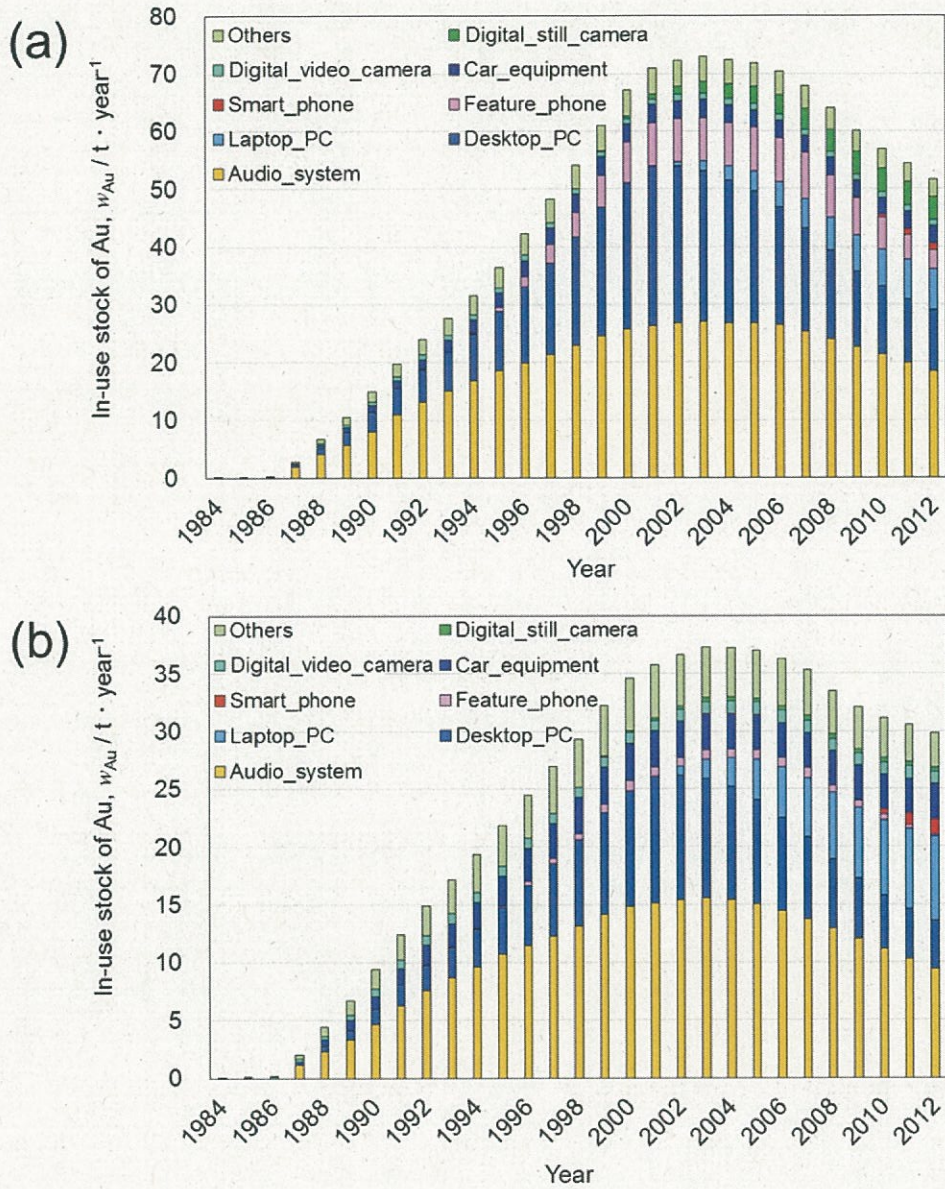


Fig. 2. 11 Estimation results of in-use stock of Au in small EEE,
 (a): maximum amount estimation and (b): minimum amount estimation.

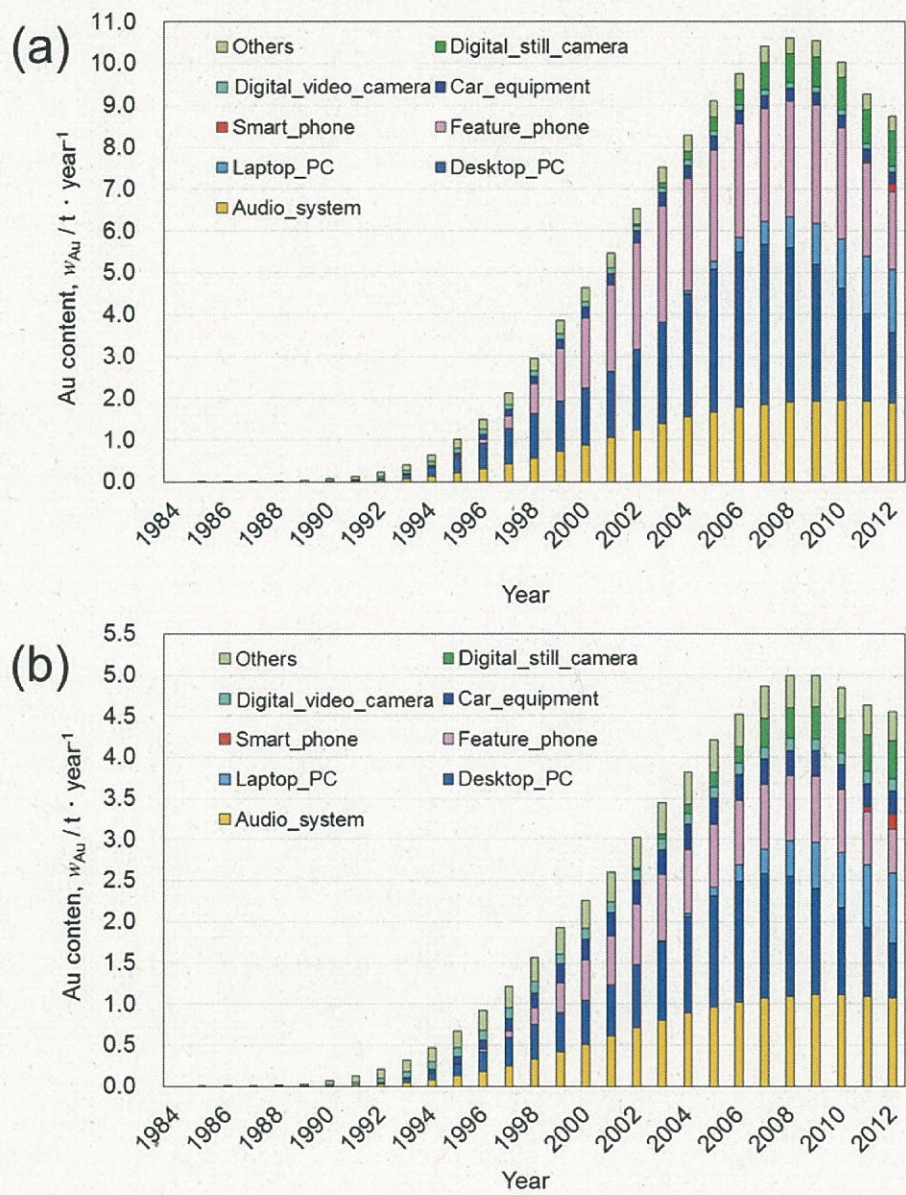


Fig. 2. 12 Estimation results of Au content in end-of-life small EEE,
 (a): maximum amount estimation and (b): minimum amount estimation.

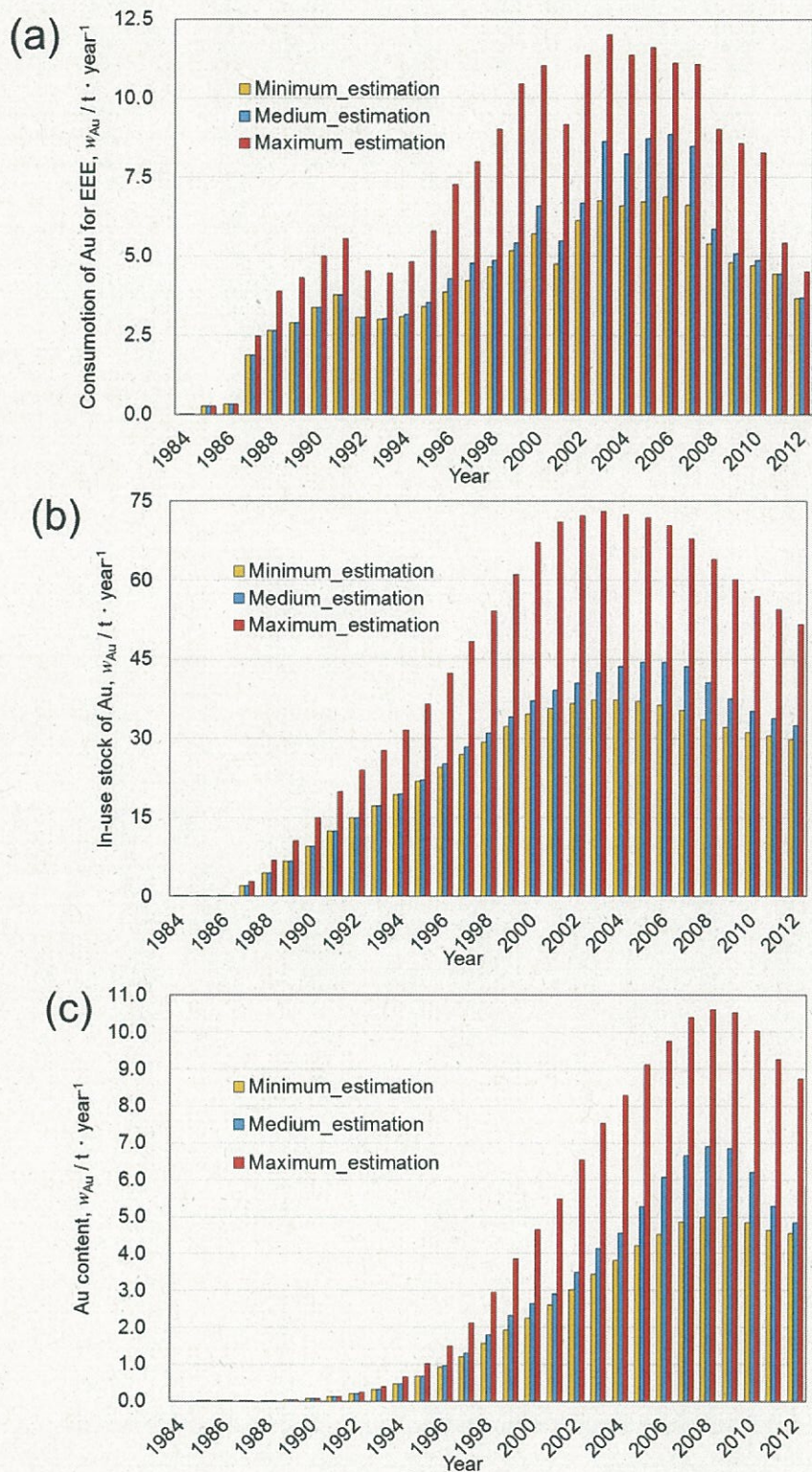


Fig. 2. 13 Comparison of estimation results of (a): Au consumption for EEE, (b): in-use stock and (c): content in end-of-life small EEE.

Table 2. 5 Comparison of estimation results of Au consumption for EEE, in-use stock and content in end-of-life small EEE.

	Estimation using [4, 6, 9-11, 15], $w_{Au} / t \cdot year^{-1}$	Maximum estimation, $w_{Au} / t \cdot year^{-1}$	Minimum estimation, $w_{Au} / t \cdot year^{-1}$
Consumption	8.87 (2006)	12.0 (2003)	6.89 (2006)
In-use stock	44.5 (2005)	73.0 (2003)	37.3 (2005)
Content in end-of-life small EEE	6.90 (2008)	10.6 (2008)	4.99 (2009)

EEE 向けの Au 消費量は、最大値を利用した推計(Fig. 2. 10 (a))で 12.0 t(2003 年)、最小値を利用した推計(Fig. 2. 10 (b))で 6.89 t(2006 年)となった。最大値が 2. 3. 1 の推計値(Fig. 2. 1, 8.87 t, 2006 年)を大きく上回った要因としては、2003 年頃の消費量の多くを占めるデスクトップ PC およびノート PC の原単位が大きくなったこと(それぞれ 150 mg → 361 mg, 143 mg → 265 mg)が挙げられる。最小値については、同時期の携帯電話の原単位が大きく減じた(57.1 mg → 16.5 mg)ことに起因する。

ストック量については、最大値を利用した推計(Fig. 11 (a))で 73.0 t(2003 年)、最小値を利用した推計(Fig. 11 (b))で 37.3 t(2005 年)となった。2. 3. 2 での推計値(Fig. 2. 5, 44.5 t, 2005 年)と最大値の差が大きいのは、デスクトップ PC やオーディオ(344 mg → 598 mg)など、ストックに影響の大きい製品中の原単位が大きくなったからであり、逆に最小値との差が小さいのは、寿命の短く影響が小さい携帯電話の原単位のみが小さいとして試算したことに起因する。一方使用済み機器中の含有量については、最大値を利用した推計(Fig. 12 (a))で 10.6 t(2008 年)、最小値を利用した推計(Fig. 12 (b))で 4.99 t(2009 年)と推計された。

消費量、ストック量、使用済み機器中の含有量のいずれの推計の最大値も、最大値を利用した推計と最小値を利用した推計の差が 2 倍程度になるという結果が得られた。

2. 4 結言

本章では、小型電気・電子機器向けの Au について、日本国内における消費、ストック、および使用済み機器中の含有量を推計した。その結果から、以下の結論が導かれた。

(1) 2000 年代以降は、携帯電話向けの消費が消費全体の最大の割合を占めた。ただし、2008 年に原単位が半減して以降は、コンピューターが占める割合が最大となった。

(2) オーディオによるストックが、ストック全体の多くの割合を占める。一方で、携帯電話が占める割合は小さい。また、使用済み機器中の含有量に占める割合は携帯電話が最大であった。これは、両者の使用年数の差、及び廃棄のされ方に起因する。平均使用年数が長く、使用開始から完全廃棄に至る全期間にわたって緩やかに廃棄が続くオーディオのような製品は、生産後も長く社会中に滞留するのに対し、平均使用年数が短く使用開始直後か

ら廃棄の進む携帯電話のような製品の滞留時間は短くなるため、前者は主にストックに影響を及ぼし、後者は使用済み機器中の含有量に影響を及ぼす。

(3) 最大の Au ストック量は 2005 年における 44.5 t であり、消費量の最大値 8.87 t(2006 年)、使用済み機器中の含有量の最大値 6.90 t(2008 年)を大きく上回った。この傾向は、EEE 中の原単位を変化させて行った最大値・最小値の推計でも変わらなかった。

(4) EEE 中の Au 品位が 50 ppm 未満、100 ppm 未満のものを除外して使用済み機器中の含有量を推計したところ、最大値がそれぞれ 5.11 t(2008 年)、3.77 t(2009 年)と推計された。また、両者の差は最大で 1.51 t(2007 年)と推計された。湿式法において、有価物として回収・処理できる下限値が 100 ppm 程度であるとされることから、この差は「50 ppm の WEEE を処理できるプロセスにとってのリサイクルポテンシャル」であるといえる。

(5) 消費量、ストック量、使用済み機器中の含有量について、原単位の変動を考慮した感度分析を行ったところ、消費量が 6.89 t から 12.0 t、ストック量が 37.3 t から 73.0 t、使用済み機器中の含有量が 4.99 t から 10.6 t の幅を取るという推計値が得られた。いずれも、原単位の変動により推計値に 2 倍程度の差がでるといった結果となった。

以上のことから、今後減少傾向が続くと予想される WEEE 由来の Au を湿式法でリサイクルする場合、より品位の低いものについても処理できる新規リサイクルプロセスの開発が重要であることが示唆された。

本章の引用文献

- [1] K. Halada, K. Ijima, M. Shimada and N. Katagiri: *J. Japan Inst. Metals*, **73** (2009) 151-160
- [2] Ministry of the Environment:
http://www.env.go.jp/recycle/recycling/raremetals/attach/gl_collect130306.pdf (accessed 2015-10-31)
- [3] Ministry of the Environment:
<http://www.env.go.jp/council/03haiki/y0324-05/mat02-2.pdf> (accessed 2015-10-31)
- [4] T. Hirado, I. Daigo, Y. Matsuno and Y. Adachi: *Tetsu to Hagane* **95** (2009) 96-101
- [5] Ministry of Economy, Trade and Industry, Economic and Industrial Policy Bureau, Research and Statistics Department: *YEARBOOK OF MACHINERY STATISTICS* (1984 - 2013)
- [6] M. Oguchi, T. Kameya, T. Tasaki, N. Tamai and N. Tanigawa: *Journal of the Japan Society of Waste Management Experts*, **17** (2003) 50-60
- [7] S. Murakami, J. Osugi, R. Murakami, A. Mukaida and H. Tsujimura: *Journal of Life Cycle Assessment Japan*, **5** (2009) 138-144

- [8] M. Oguchi, T. Kameya, T. Tasaki, N. Tanigawa and K. Urano: Journal of the Japan Society of Waste Management Experts, 18 (2007) 182-193
- [9] Tohoku Bureau of Economy, Trade and Industry, Mitsubishi Material, Research of possibility of 3R system:
http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/h18fy/180403-87_cjc/180403-87_k.pdf (accessed 2015-10-31)
- [10] Ministry of the Environment:
http://www.env.go.jp/recycle/recycling/raremetals/H20_main.pdf (accessed 2015-10-31)
- [11] Ministry of the Environment:
http://www.env.go.jp/recycle/recycling/raremetals/conf_ruca/05/ref03.pdf (accessed 2015-10-31)
- [12] T. Tasaki, M. Oguchi, T. Kameya and K. Urano, Journal of the Japan Society of Waste Management Experts, 12 (2001) 49-58
- [13] Homepage of National Institute of Environmental Studies: Lifespan database for Vehicles, Equipment, and Structures, http://www.nies.go.jp/lifespan/isic_search.php (accessed 2015-10-31)
- [14] K. Takahashi, J. Nakamura, and Y. Matsuno, Journal of life cycle assessment, Japan, 8 (2013) 73-77
- [15] K. Takahashi, J. Nakamura, K. Otabe, M. Tsuruoka, Y. Matsuno and Y. Adachi, Journal of Japan institute of Metals, 73 (2009) 747-751
- [16] M. Oguchi, T. Kameya, T. Tasaki, N. Tamai and N. Tanikawa: Waste Management Research 17 (2006) 50-60
- [17] S. Murakami: J of JSMCWM, 20 (2009), 237-244
- [18] M. Oguchi, S. Murakami, H. Sakanakura, A. Kida and T. Kameya: Waste Management 31 (2011), 2150-2160
- [19] Ministry of the Environment:
http://www.env.go.jp/recycle/recycling/raremetals/conf_ruca/h22/h22_ref03.pdf (accessed 2015-10-31)
- [20] Ministry of the Environment:
<http://www.env.go.jp/council/former2013/03haiki/y0324-06/mat03-3.pdf> (accessed 2015-10-31)
- [21] Agency of Natural Resource and Energy, Ministry of Economy, Trade and Industry, Survey of Precious Metals Distribution, Au (H24):
http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm005/xls/2012/stcam005_2012_gold.xls (accessed 2015-10-31)
- [22] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Mineral Resources Information:
http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/4.Au_20120619.pdf (accessed 2015-10-31)
- [23] DOWA ecosystem: <http://www.dowa-erc.co.jp/pro/handing.html> (accessed 2015-10-31)

第3章 DMSO 中での各種金属の溶解・析出メカニズムの解析

3.1. 本章の目的

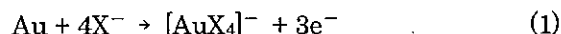
本章では、電気化学測定、および熱力学計算ソフトを用いたシミュレーションを行い、DMSO 中および水溶液中における Au や各種元素の溶解や析出についてメカニズムを解析することを目的とする。

3.2. 手法

3.2.1. 電気化学測定

ハロゲンを含む有機溶媒に Au が溶解する事例が知られており[1-3]、特に Lin らの研究では有機王水(Organic Aqua Regia)という概念が導入されている[3]。一方、一般的な水溶液中では Au は溶解せず、単体として安定的に存在することが知られている。このことから、酸化剤を含む有機溶媒系を有機王水として利用して Au を溶解させ、そこに水を添加することで Au の析出・回収という手法が可能であると考えられる。

そこで本研究では、上記で示したプロセスが可能かどうかを評価するため、酸化剤としてハロゲン化銅(CuX_2 , $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)を含むジメチルスルホキシド(Dimethyl sulfoxide, DMSO)を選択し、Au の溶解・析出実験を行った。DMSO 中において、Cu イオンは1価(Cu^+)、および2価(Cu^{2+})の両方が安定的に存在することが報告されている[4]。このことから、DMSO 中では以下の(1)式と(2)式の反応が進行し、全体としては(3)式の反応が進行することで、 Cu^{2+} が酸化剤として作用し、Au が溶解すると考えられる。



($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)

上記の通り、本研究では酸化剤に CuX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)を、溶媒に DMSO を利用することとし、溶媒中の(2)式の酸化還元電位、および(3)式の腐食電位を測定した。さらに、WEEE 中には様々な元素が含まれていることから[5]、Au の他に銅(Cu)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)を対象に、腐食電位の測定を行った。測定には、酸化還元電位にはサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry, CV)を、腐食電位には定常分極曲線測定を用いた。

CV では、電極電位を一定の速度で掃引させ、酸化電流ピークと還元電流ピークの電位を測定する。得られたピークの平均値が、その反応系における酸化還元電位となる[6]。本研究では、掃引速度を 50 mV/s 、および 100 mV/s として測定を行い、得られた結果の平均値を結果とした。また、支持電解質のみを投入したバックグラウンド測定も行った。

一方定常分極曲線測定では、各電位に設定した状態で一定時間保ち、その電位における電流値を記録する。この結果を片対数グラフにプロットして分極曲線を得た後、アノード側、カソード側の双方の分極曲線について近似直線を引く。その交点における電位・電流密度が、測定した系における腐食電位、および腐食電流密度を示す[6]。

いずれの測定でも、カウンター電極には白金(Pt)を用いた。また、標準電極にはBAS社製のRE-7(非水溶媒系参照電極 Ag / Ag⁺タイプ)を使用した。作用電極については、酸化還元電位測定には $\phi=3$ mmのグラッシーカーボン電極を、腐食電位測定には直径 1.0 mm、長さ 10 mmの各種金属線をそれぞれ用いた。CV時には、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート(Tetrabutylammonium tetrafluoroborate, C₁₆H₃₆BF₄N)を添加している。Fig. 3. 1に分析を行った際のセットアップの模式図を、Table 3. 1にその際の実験条件を示す。なお、いずれの場合も溶媒を 343 K に保ち測定を行った。

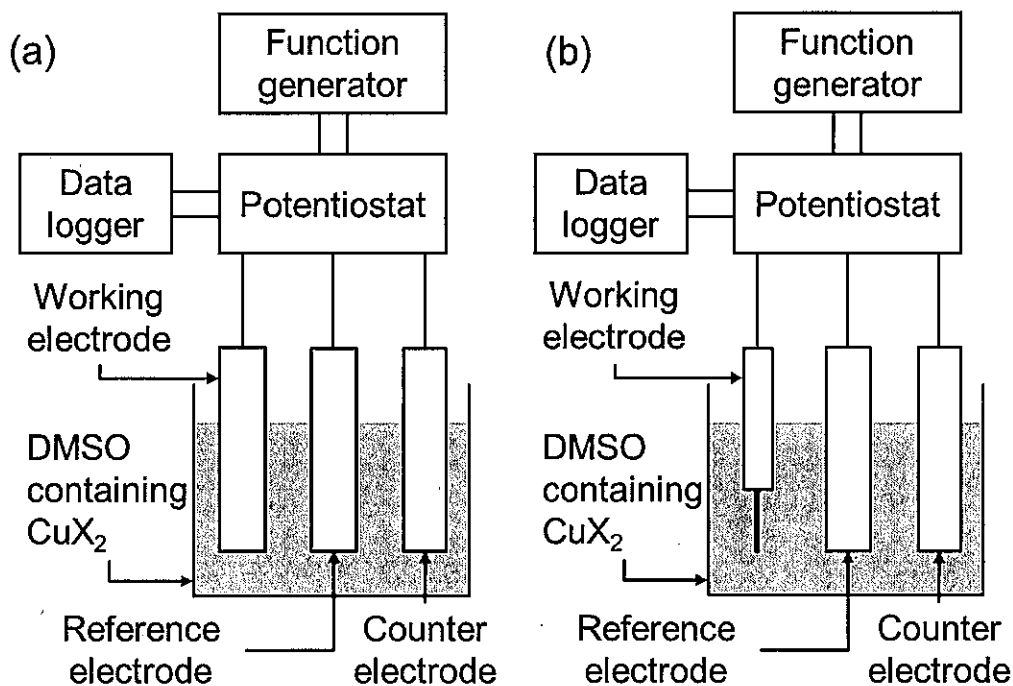


Fig. 3. 1 Schematic illustration of electrochemical measurement,
(a): CV and (b): steady-state polarization curve measurement.

Table 3. 1 Experimental conditions of electrochemical measurement.

	Working electrode	Reference electrode	Counter electrode
CV	Metal wire ($\phi = 1 \text{ mm}$, $l = 10 \text{ mm}$)	RE-7 (Ag / Ag ⁺)	Pt
Steady-state polarization curve	Glassy carbon ($\phi = 3 \text{ mm}$)		
	Copper Halide		Supporting electrolyte,
	Species, M_{CuX_2}	Conc, $C_{CuX_2} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Conc, $C_{Sup} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
		Halide	
	Species, M_{CuX_2}	Conc, $C_{Hal} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
CV	CuBr ₂	0.01	0.4
	CuCl ₂	0.01	
Steady-state polarization curve	CuBr ₂	0.2	-
	CuCl ₂	0.2	-
		KBr	0.2
		NaCl	0.2

3. 2. 2. 熱力学計算による水溶液系における各種金属の電位-pH 図作成

熱力学計算ソフトである FactSage6.4[7]を用いて、Br⁻イオン、または Cl⁻イオンが存在する水溶液系における各種金属の電位-pH 図を作成した。この結果から、水溶液系における M / Mⁿ⁺ (M = Ag, Au, Cu, Ni, Sn, Zn)の存在範囲についてシミュレーションを行い、Au / Au³⁺, Cu⁺ / Cu²⁺については酸化還元電位の貴卑を評価し、析出の可能性について検討した。

3. 3. 結果および考察

3. 3. 1. 電気化学測定

Table 3. 2, および Fig. 3. 2 に、CV 測定を行って得られた結果を示す。Fig. 3. 2 (a) が CuBr₂ を含有する DMSO を、(b) が CuCl₂ を含有する DMSO を利用して得られた結果である。図中、赤・青線が CV 測定の結果を、黒の実線・点線がバックグラウンド測定の結果を示す。なお、(a), (b) のアノード側で見られる右側のピークは、それぞれ Br⁻イオン、Cl⁻イオンの酸化によるものと考えられる。

この測定から、CuBr₂ を 0.01 M 含有する系での Cu⁺ / Cu²⁺ の酸化還元電位が -8.6 mV, CuCl₂ を 0.01 M 含有する系での Cu⁺ / Cu²⁺ の酸化還元電位が -21.5 mV という結果が得られた。

Table 3. 2 Results of CV measurements of Cu⁺ / Cu²⁺.

	DMSO containing CuBr ₂			DMSO containing CuCl ₂		
	Anode, E_A / mV	Cathode, E_C / mV	Average, E_{Av} / mV	Anode, E_A / mV	Cathode, E_C / mV	Average, E_{Av} / mV
50 mV / s	48.1	-64.9	-8.4	28.1	-70.8	-21.4
100 mV / s	53.3	-70.9	-8.8	33.9	-77.1	-21.6

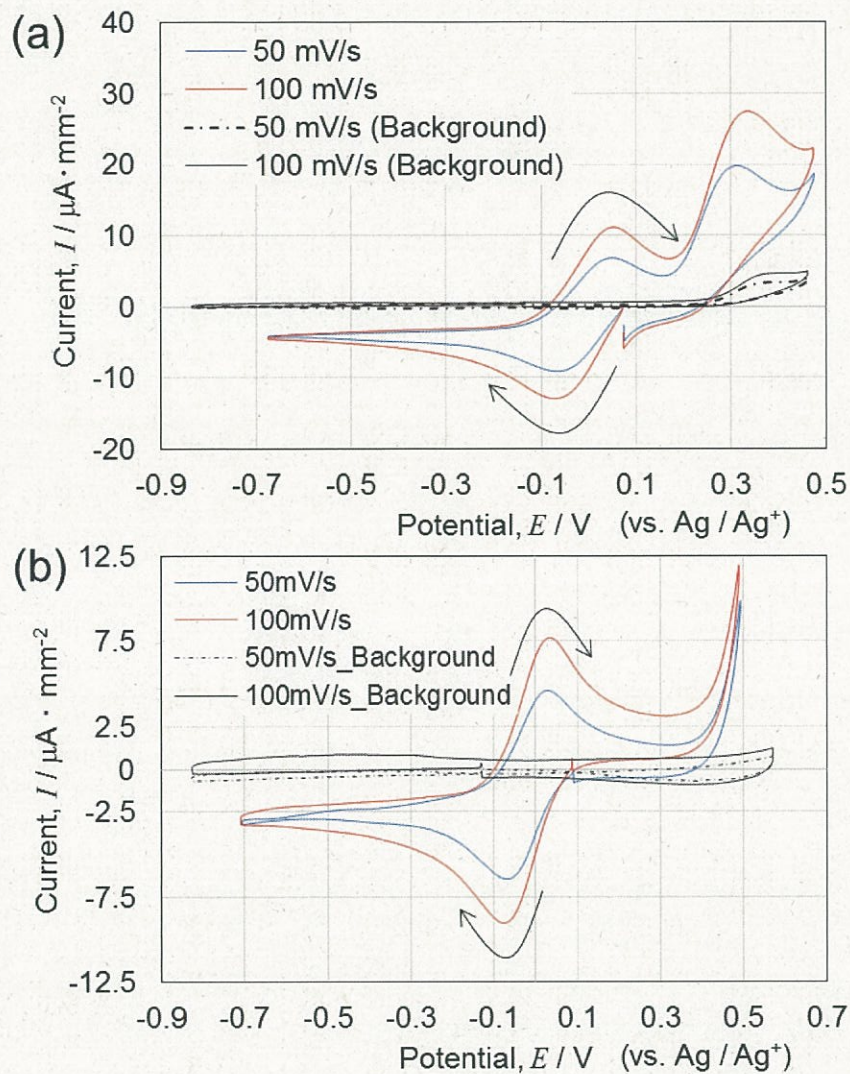


Fig. 3. 2 Cyclic voltammograms for (a): 0.01 M of CuBr_2 + 4.0 M of supporting electrolyte and (b): 0.01 M of CuCl_2 + 4.0 M of supporting electrolyte in DMSO.

ただし、実際の Au 溶解プロセスで利用する溶媒中の CuX_2 の濃度を 0.2 M と規定していることから、この補正が必要となる。Chaudhry らの既存研究[4]から、298 K の DMSO 中における不均化定数 ($K_D = [\text{Cu}^{2+}][\text{Cu}^+]^{-2}$) が 2.0 であり、343 K の DMSO 中では次式により 1.83 となる。

$$K_{D(343)} = \exp. (298 / 343 * \ln (2.0)) \quad (4)$$

よって、343 K の溶媒中において、各条件下における $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{Cu}^+]$ は、 CuX_2 ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) の濃度が 0.01 M の時 $[\text{Cu}^{2+}] = 1.77 * 10^{-4}$, $[\text{Cu}^+] = 9.82 * 10^{-3}$, 0.2 M の時 $[\text{Cu}^{2+}] = 4.43 * 10^{-2}$, $[\text{Cu}^+] = 1.56 * 10^{-1}$ となる。

一方、ネルンストの式により、(2)式の酸化還元電位は次式で与えられる[8]。

$$E = E^\circ + RT/F \ln ([Cu^{2+}]/[Cu^+]) \quad (5)$$

この結果を元に換算を行ったところ、CuBr₂を0.2 M含有する系でのCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位が+72.7 mV, CuCl₂を0.2 M含有する系でのCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位が+80.0 mVという結果が得られた。

Fig. 3.3に、Auについて行った定常分極曲線測定の測定結果を示す。(a)がCuBr₂を含有させたDMSOを、(b)がCuCl₂を含有させたDMSOを利用して得られた結果である。

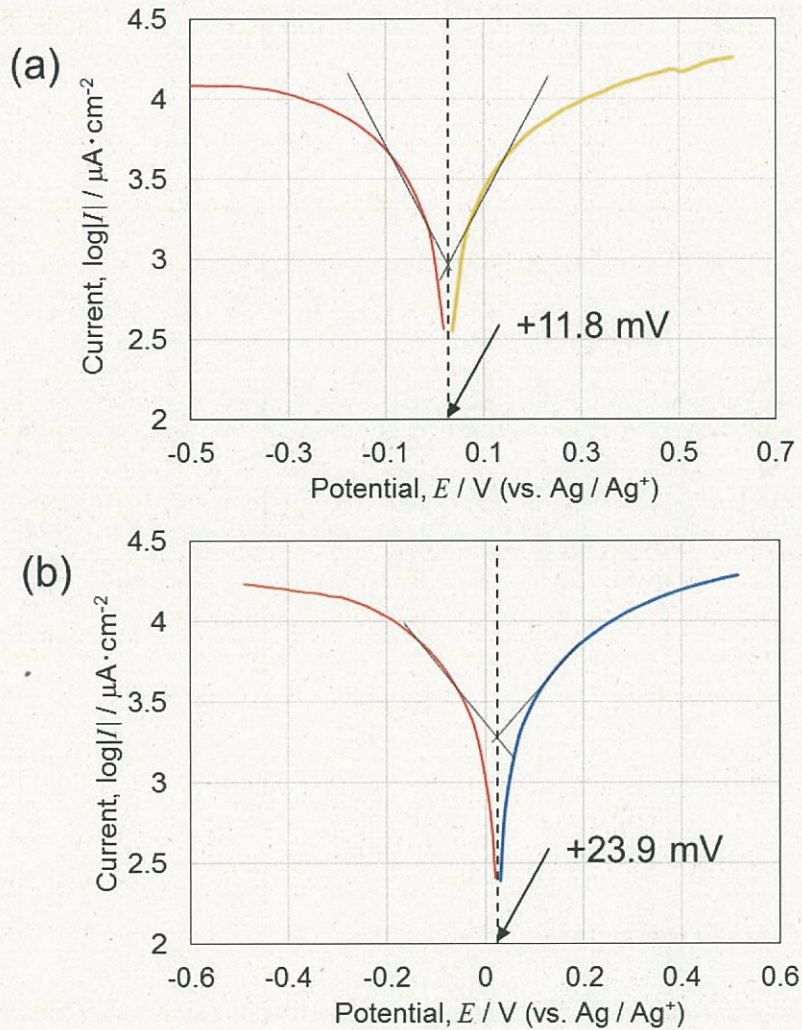


Fig. 3.3 Steady state polarization curve measurement results for Au in (a): 0.2 M of CuBr₂ and (b): 0.2 M of CuCl₂ in DMSO.

この分析の結果、CuBr₂を0.2 M含有する系でのAuの腐食電位が+11.8 mV, CuCl₂を0.2 M含有する系でのAuの腐食電位が+23.9 mVという結果が得られた。

Auの腐食電位がCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位に対して卑であることから、Au/Au³⁺の酸化還元電位もまたCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位に対して卑であると考えられる。

WEEDに含有されるとされるAg, Cu, Ni, Sn, Znについても、Auと同様にCuBr₂を0.2 M含有する系で定常分極曲線測定を行った。ここから得られた各金属の腐食電位をTable 3.3に示す。またこれらの内、Ni, Sn, Znについての測定結果をFig. 3.4に示す。なお、AgおよびCuについては、溶解速度が早く安定した測定ができなかったため、開回路電位のみを記録したため、Fig. 3.4には結果を示していない。

CuBr₂を0.2 M含有する系でのCu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位が72.7 mVであることから、ここに示した金属のDMSO中における腐食電位は全て卑であることが確認された。よって、Ag, Cu, Ni, Sn, Znの酸化還元電位も、Cu⁺/Cu²⁺の酸化還元電位に対して卑であるため、ハロゲン化銅含有DMSO中で溶解すると考えられる。

Table 3.3 Corrosion potential of Ag, Cu, Ni, Sn and Zn in DMSO containing 0.2 M of CuBr₂.

Sample	Ag / Ag ⁺	Cu / Cu ⁺	Ni / Ni ²⁺	Sn / Sn ²⁺	Zn / Zn ²⁺
Corrosion potential, E_{corr} / mV (vs. Ag / Ag ⁺)	-474	-509	-425	-842	-835

以上の結果を、次項で計算した水溶液系における酸化還元電位と比較した。

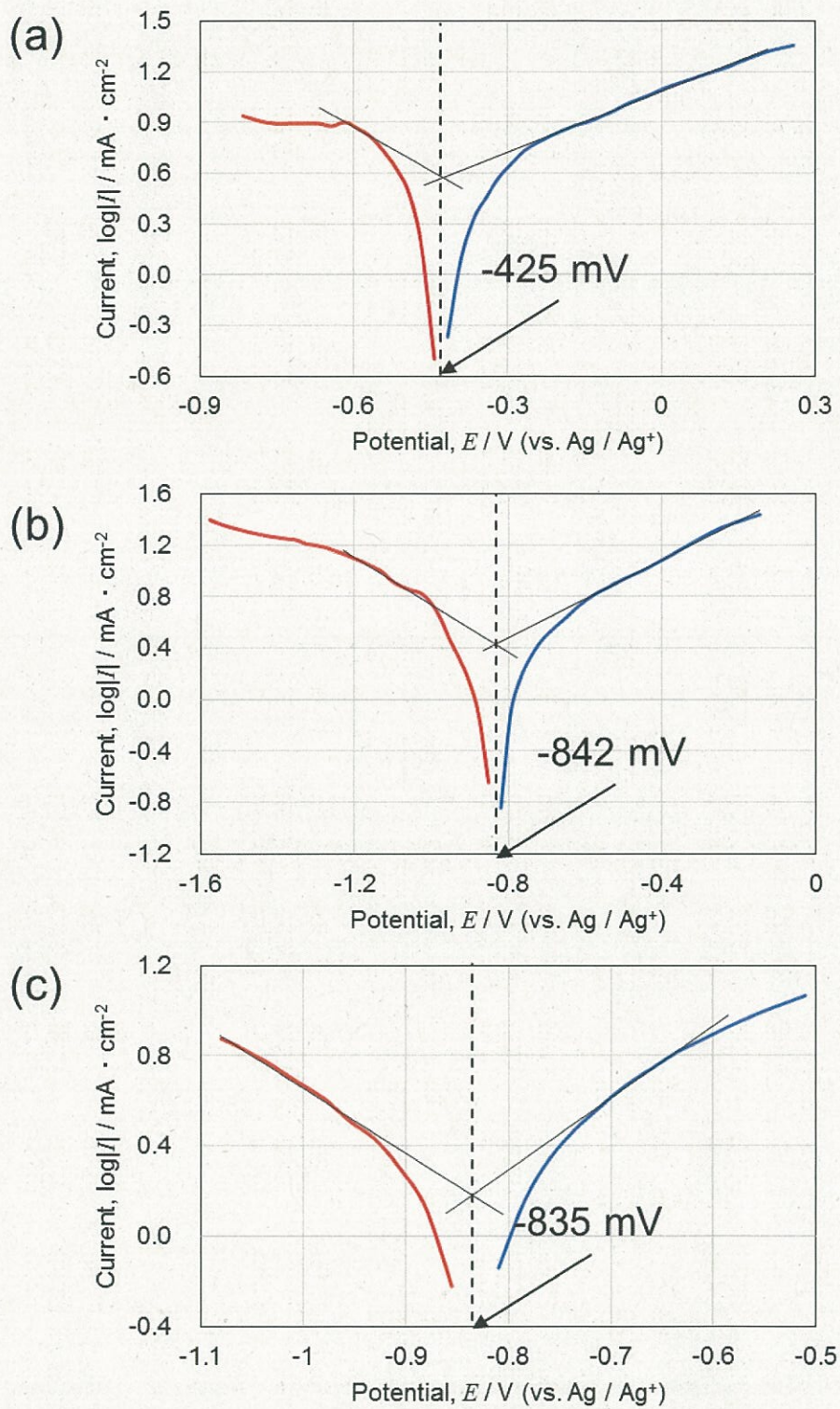
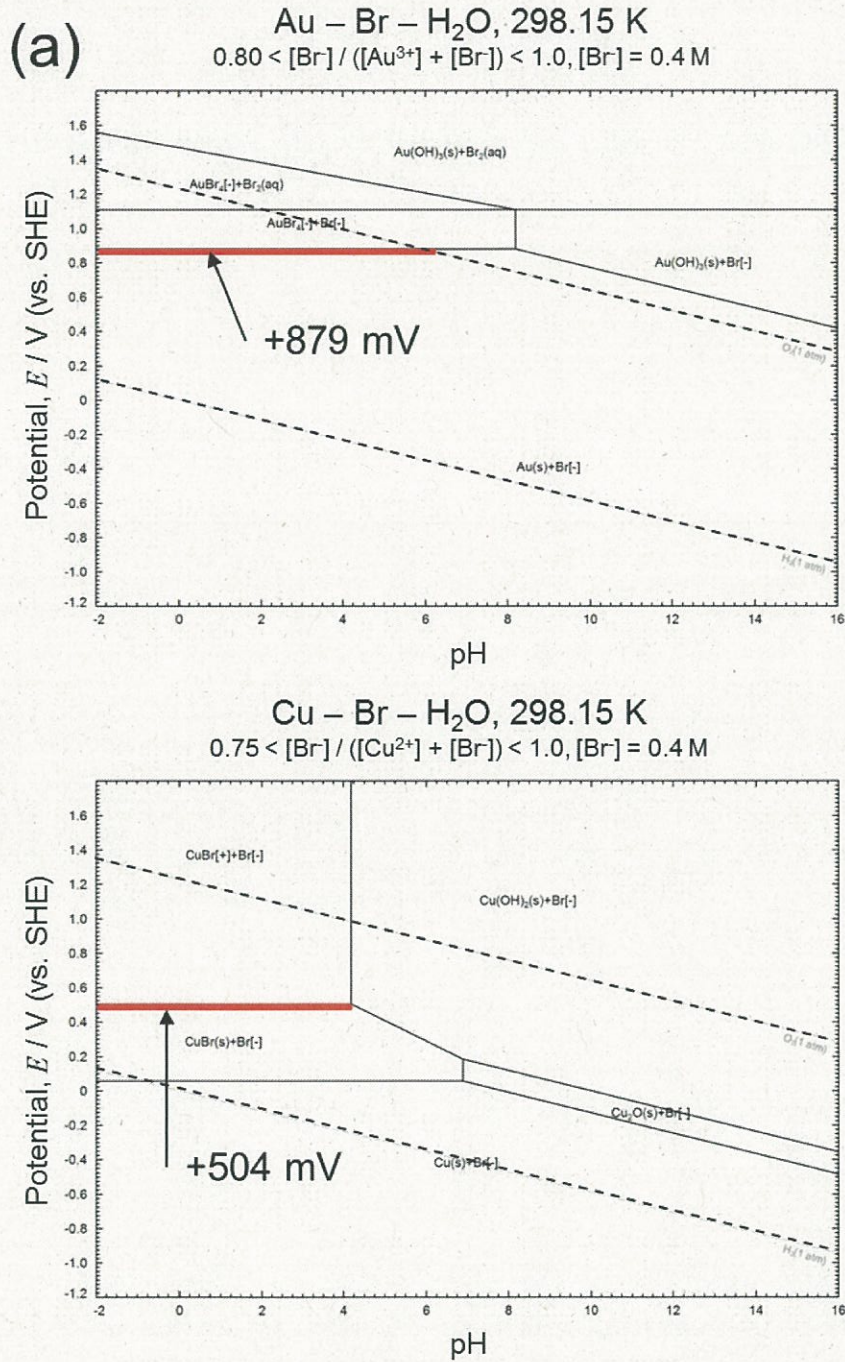


Fig. 3. 4 Steady state polarization curve measurement results in 0.2 M of CuBr_2 ,
 (a): Ni, (b): Sn and (c): Zn.

3.3.2. 水溶液系における各種金属の電位-pH 図

Fig. 3.5 に、FactSage で計算した Au-Br-H₂O 系と Cu-Br-H₂O 系、および Au-Cl-H₂O 系と Cu-Cl-H₂O 系の電位-pH 図を示す[7]。



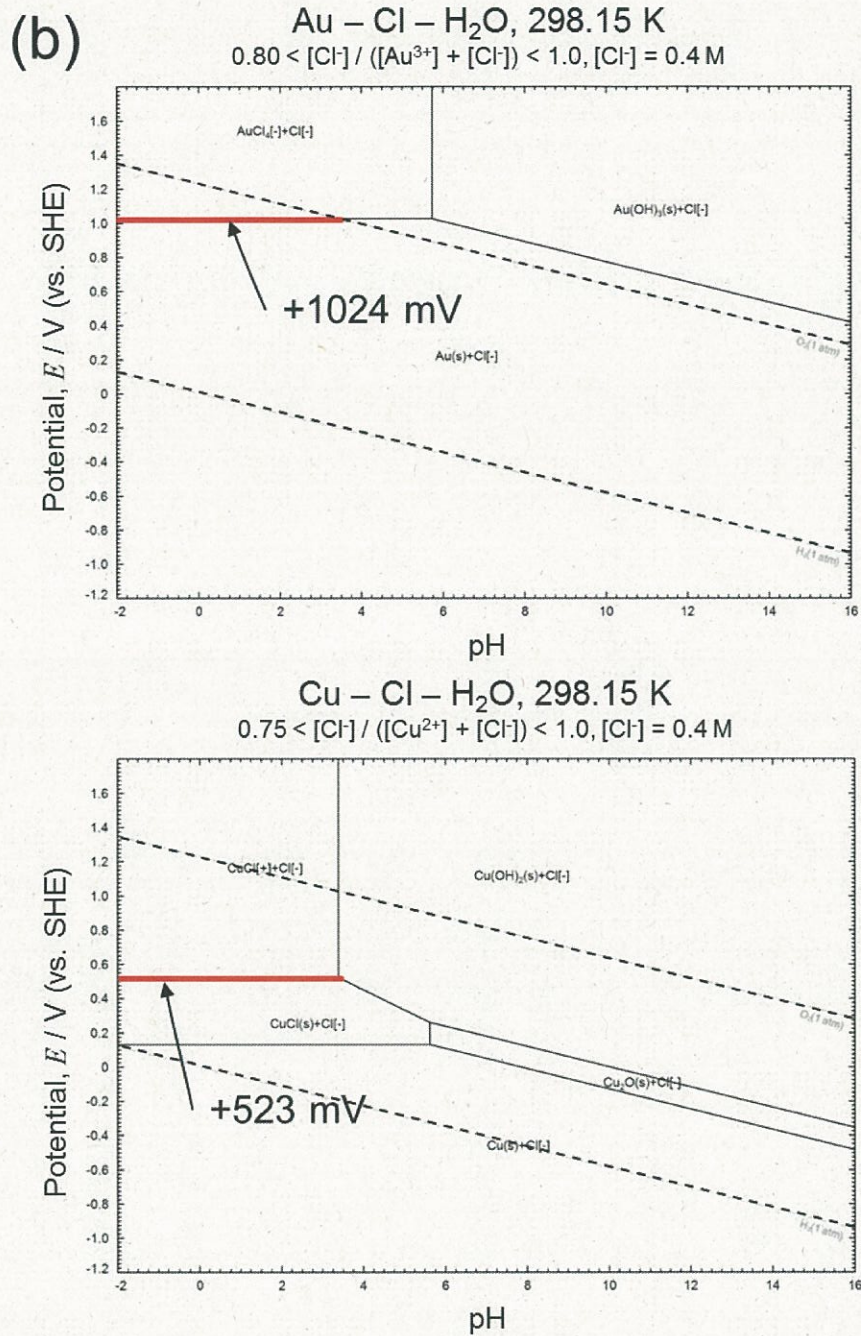
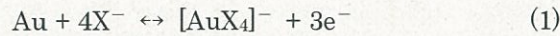


Fig. 3. 5 E – pH diagram of (a): Au–Br–H₂O and Cu–Br–H₂O system and (b): Au–Cl–H₂O and Cu–Cl–H₂O system.

Au-Br-H₂O, および Au-Cl-H₂O の系において、Au / Au³⁺の酸化還元電位は標準水素電極に対して+879 mV, +1024 mV という計算結果が得られた。同様に、Cu-Br-H₂O, および Cu-Cl-H₂O の系での Cu⁺ / Cu²⁺の酸化還元電位は、+504 mV, +523 mV と計算された。

3. 3. 1 で得られた結果とまとめた図を、Fig. 3. 6 に示す。なお、図中(1), および(2)と示された矢印は、3. 2. 1 で示した以下の半反応式(1)式、および(2)式の、各溶媒中における酸化還元電位を結んだものである。また、本研究では貴卑のみを議論しているため、数直線上の位置は絶対的な値を示すものではない。



(X = Br, Cl)

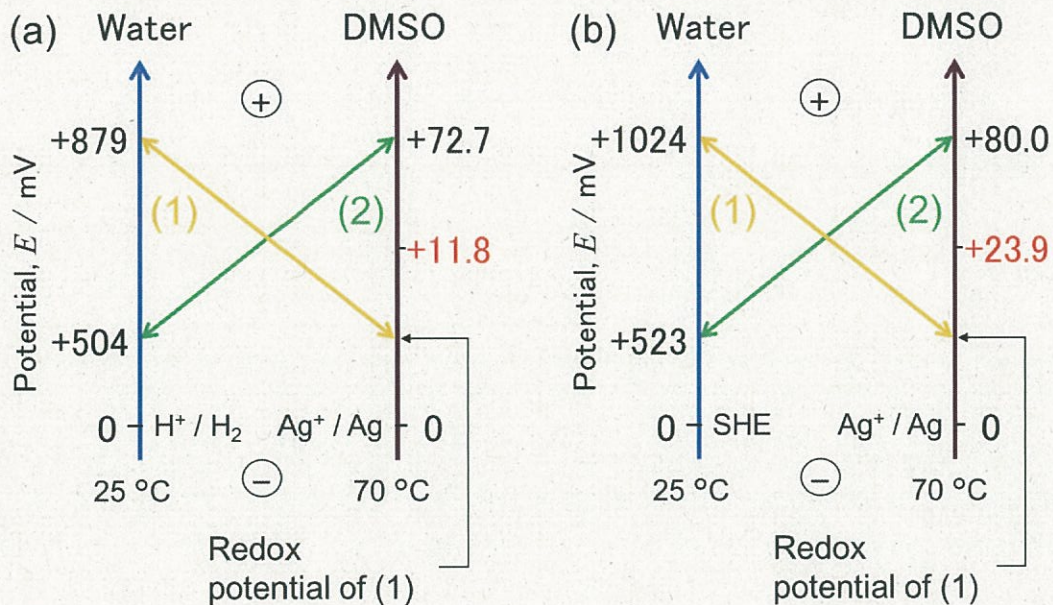
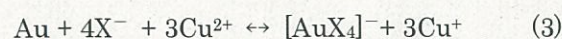


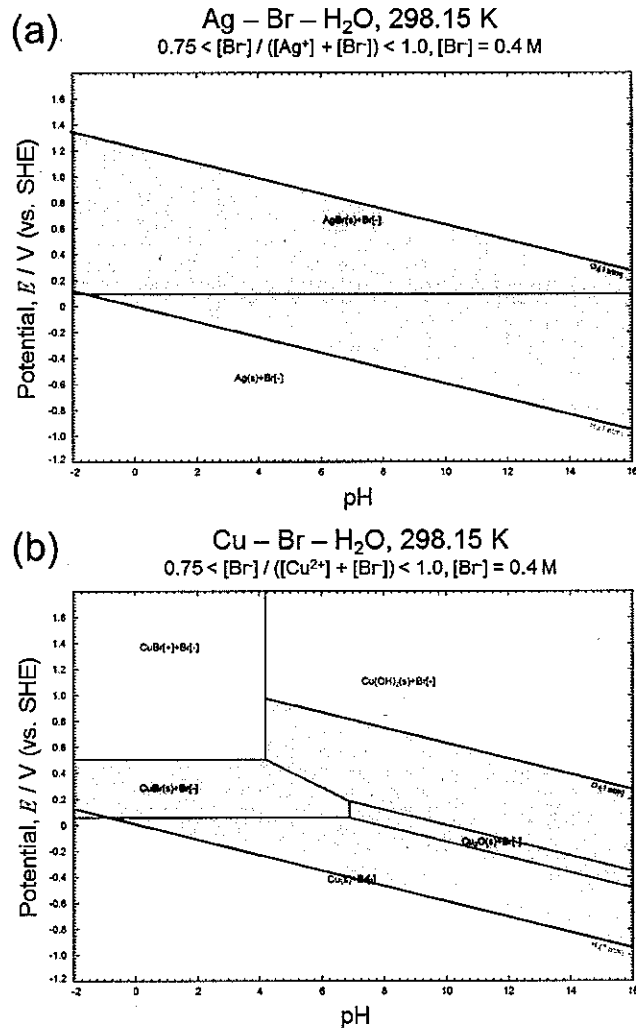
Fig. 3. 6 Comparison of redox potential of eq. (1) and eq. (2) in the solvent containing 0.2 M of CuX₂, (a): X = Br and (b): X = Cl.

CuBr₂ を含有する場合、CuCl₂ を含有する場合のいずれにおいても、水溶液系と DMSO 中において Au / Au³⁺の酸化還元電位と Cu⁺ / Cu²⁺の酸化還元電位の貴卑が逆転するという結果が得られた。このことから、ハロゲン化銅を含有する DMSO 中では 3. 2. 1 で示した以下の(3)式が右に進行することで Au が溶解し、この溶媒に H₂O を添加して性質を水溶液に近づければ、(3)式が左に進行することで溶解した Au が析出すると考えられる。



(X = Br, Cl)

Au 以外の各金属(M = Ag, Cu, Ni, Sn, Zn)について、同様の条件で M-Br-H₂O 系の電位-pH 図を作成した結果を Fig. 3.7 に示す。図中、H₂O の電位窓の範囲内において灰色で網掛けした部位については、それぞれの元素が単体、あるいは化合物として析出する範囲を示す。



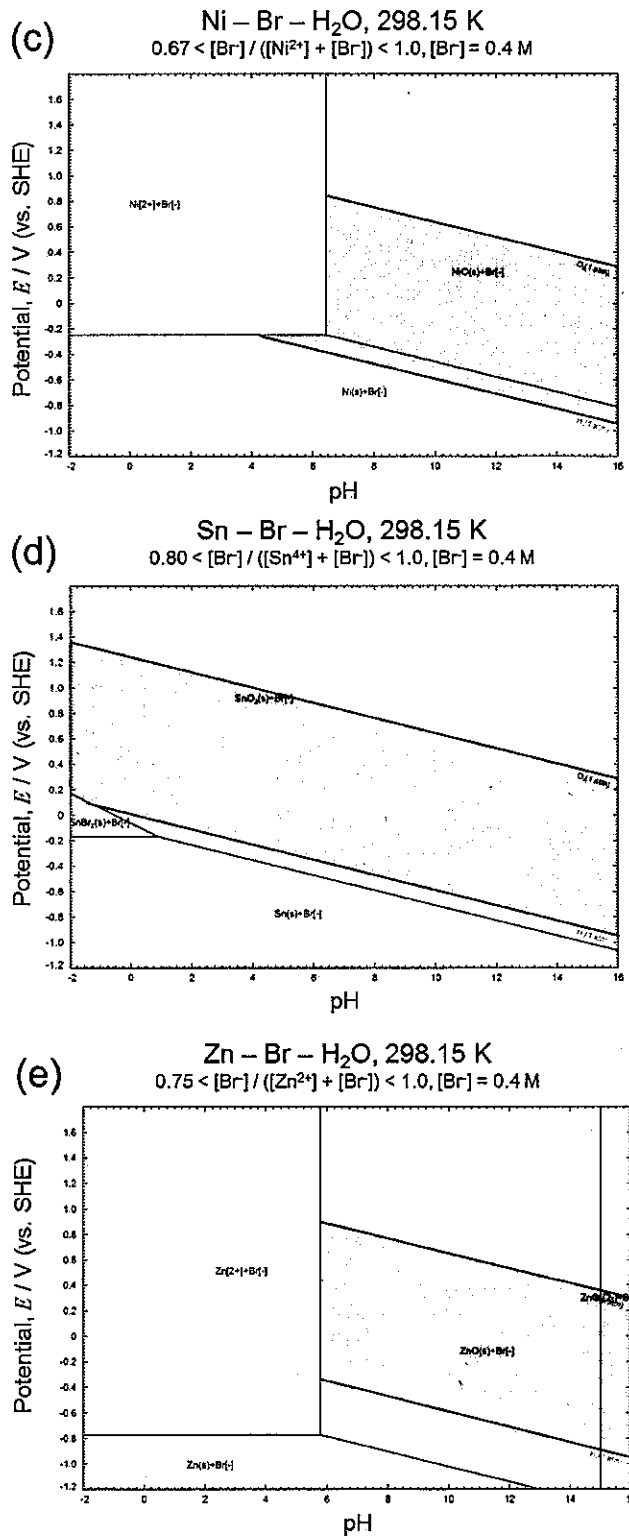


Fig. 3. 7 E – pH diagram of (a): Ag–Br–H₂O system, (b): Cu–Br–H₂O system, (c): Ni–Br–H₂O system, (d): Sn–Br–H₂O system and (e): Zn–Br–H₂O system.

この結果から、Ag, Snについては全 pH 領域において単体、あるいは化合物として析出すること、Cu, Ni, Znについては溶媒を酸性に保つことでイオンとして存在することが予想される。よって、Au と他元素が共存して溶解した場合でも、析出時に溶媒を酸性に保つことで、Auのみを選択的に回収できる可能性がある一方、元素によっては溶解の防止の為、事前の除去が必要なことが示唆された。

3.4 結言

本章では、電気化学測定、および熱力学計算ソフトを用いたシミュレーションを行い、EEE 中に含有される金属元素の DMSO 系、および水溶液系での酸化還元電位、および $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位の相対的な貴卑を評価することで、ハロゲン化銅含有 DMSO 中での溶解、および H_2O 添加による析出の可能性について評価を行った。その結果、以下の結論が得られた。

(1) CuBr_2 を 0.2 M 含有する DMSO 中においては、Au の腐食電位(11.8 mV, vs. Ag / Ag^+) が $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位(72.7 mV, vs. Ag / Ag^+) に対して卑であることが確認された。 CuBr_2 を 0.2 M 含有する DMSO 中においても、同様の測定結果(+23.9 mV, +80.0 mV, 共に vs. Ag / Ag^+) が得られた。このことから、ハロゲン化銅含有 DMSO 中における Au / Au^{3+} の酸化還元電位は、 $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位に対して卑であると考えられるため、Au の溶解が進行すると考えられる。

(2) Ag, Cu, Ni, Sn, Zn といった金属の腐食電位についても同様に、 CuBr_2 を 0.2 M 含有する DMSO 中においては $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位に対して卑であるという結果が得られたため、これらの金属も溶解が進行すると考えられる。

(3) 水溶液系における Au / Au^{3+} の酸化還元電位は、 CuBr_2 を 0.2 M 含有する系において +879 mV(vs. SHE)、 CuCl_2 を 0.2 M 含有する系において +1024 mV(vs. SHE) という結果が得られた。一方 $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位がそれぞれ +504 mV(vs. SHE)、+523 mV(vs. SHE) となり、いずれの系においても Au / Au^{3+} の酸化還元電位が $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ の酸化還元電位に対して貴となった。このことから、溶解 Au を含有する DMSO に H_2O を添加すると、溶解時の逆反応が進行し Au が析出すると考えられる。

(4) Ag, Cu, Ni, Sn, Zn といった金属について、 CuBr_2 を 0.2 M 含有する系に対して Au と同様の熱力学計算を行ったところ、Ag, Sn は全 pH 領域において単体、あるいは化合物として析出すること、Cu, Ni, Zn についても一部の領域で析出するが、酸性領域ではイオンとして存在するということが確認された。このことから、一部の金属については H_2O 添加時の条件により析出を抑制でき、Au を選択的に回収できる可能性が示唆された。

以上のことから、ハロゲン化銅含有 DMSO は Au を溶解する有機溶媒であり、Lin らの研究で示された「有機王水」という概念に相当する溶媒であるという結論が得られた。

本章の引用文献

- [1] H. Takagi and N. Seki: *Chemical education*, The Chemical Society of Japan, **50** (2002), 698-699
- [2] M. T. Raisanen, M. Kemell, M. Leskela and T. Repo: *Inorg. Chem.*, **46** (2007), 3251-3256
- [3] W. Lin, R. Zhang, S. Jang, C. Wong and J. Hong: *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (2010), 7929-7932
- [4] M. Chaudhry and I. Persson: *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **90** (1994), 2243-2248
- [5] National Institute for Materials Science, Rare metal · Rare earth tokushu: <http://www.nims.go.jp/research/elements/rare-metal/urban-mine/> (accessed 2015-10-31)
- [6] K. Ikeda: *Denkikagaku sokutei manual, kiso-hen*, (Maruzen Publishing Co. Ltd, Tokyo, 2002), pp. 63-94
- [7] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen: *Calphad*, **33** (2009), 295-311
- [8] K. Izutsu: *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, 2nd revised and enlarged ed.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009), pp. 6-24

第4章 ハロゲン化銅含有 DMSO を利用した貴金属の精錬プロセスの開発

4.1 本章の目的

第3章において、ハロゲン化銅含有 DMSO 中で Au が CuX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) を酸化剤として溶解し、その溶媒に H_2O を添加することで溶解した Au が析出することに関するメカニズムを説明した。本章ではこの溶解・析出を利用し、Au の純金属試料に対して溶解・析出実験を行い、また、実際の使用済み機器(WEEE)からの貴金属リサイクルを想定し、WEEE に含有される Au 以外の金属についても溶解・析出実験を行うことで、精錬プロセスとしての適性を評価することを目的とした。

析出粒子については、特定の条件下で特殊な形状を示したことから、溶解・析出条件と粒形状・粒径の相関関係を評価した。また、 H_2O を添加した溶媒に対して蒸留処理を行うことで、溶媒の再利用性の評価も併せて行い、新規精錬プロセスとしての有効性の評価、およびこれを利用したリサイクルプロセスの設計に必要な基礎的データの収集を行った。

4.2 手法

4.2.1 Au の溶解および析出実験

溶解・析出条件を評価する基礎的実験においては、 $\phi = 0.2 \text{ mm}$ の Au 細線を試料とした。フラスコに 10 mL の DMSO を投入し、そこに 200 mg 程度の Au 線を投入し溶解させた。この際の溶媒には、第3章で用いたのと同じ DMSO (99 %) を利用した。溶質については、酸化剤として臭化銅(II) (CuBr_2) と塩化銅(II) (CuCl_2) を用いた。また、ハロゲンの供給源として、 CuBr_2 含有溶媒には臭化カリウム (KBr) を、 CuCl_2 含有溶媒には塩化ナトリウム (NaCl) をそれぞれ投入した。 CuBr_2 を用いた実験では、 CuBr_2 , KBr をそれぞれ 0.2 M, 0.1 M 含有する DMSO について、温度を 333 - 348 K まで変化させ、溶解速度・溶解量への影響を評価した。溶解実験時の溶質濃度、温度などの実験条件を、Table 4.1 に示す。

Table 4.1 Condition of the dissolution experiments.

	Oxidant		Halide		Temp., T / K
	Species, M_{Ox}	Conc, $\text{C}_{\text{Ox}} /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Species, M_{Hal}	Conc, $\text{C}_{\text{Hal}} /$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
Containing CuBr_2	CuBr_2	0.1 - 0.2	KBr	0 - 0.3	333 - 348
Containing CuCl_2	CuCl_2	0.1 - 0.2	NaCl	0 - 0.3	343

析出については、 CuBr_2 を用いた実験では H_2O が pH 1 となるよう調製した硫酸 (H_2SO_4) 水溶液 ($9.15 \times 10^{-2} \text{ M}$) を、 CuCl_2 を用いた実験では 2.0 M, あるいは 6.0 M の塩酸 (HCl) を添加することで行った。析出物は濾過後、乾燥させて重量測定を行い、溶解量と比較することで回収率を評価した。また、組成分析は SEM (日立、S4200, 加速電圧: 15 kV, ワーキングディスタンス: 15 mm) による観察、および EDS による組成分析を行い、必要に応じて

ICP-AES(島津製作所、ICPS-8100)による組成分析を行った。

CuBr₂を用いた実験については、Auが溶解時にどのような錯体を形成しているかを評価するため、フーリエ変換型赤外分光法(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)を利用した分析を行った。具体的には、Table 4. 2 に示した DMSO 溶媒について、波数が 200 - 300 cm⁻¹ の範囲で吸光度を観測し、錯体の分析を行った。分析には、遠赤外領域に対応した機器(JASCO, FTIR-6000)を用い、赤外光が溶媒内部で反射する際の減衰を測定する減衰全反射法(attenuated total reflection, ATR)を用いた。

Table 4. 2 Concentration of solvents in DMSO used for FT-IR measurement.

	CuBr ₂ , <i>c</i> _{CuBr₂} / mol · L ⁻¹	KBr, <i>c</i> _{KBr} / mol · L ⁻¹	Dissolved amount of Au, <i>c</i> _{Au} / mol · L ⁻¹	K[AuBr ₄], <i>c</i> _{K[AuBr₄]} / mol · L ⁻¹
(i)	—	—	—	—
(ii)	0.1	—	—	—
(iii)	0.1	0.1	—	—
(iv)	0.1	—	0.07	—
(v)	0.1	0.1	0.12	—
(vi)	—	—	—	0.05

4. 2. 2 他元素共存条件下での溶解および析出実験

WEEE 中には、Au 以外にも様々な金属が含有されている[1, 2]。代表的なものとして、配線材料としての Cu や Ni、ハンダの材料である Sn、チップ中の Zn 等が挙げられる。Table 4. 3 に、主な金属元素の携帯電話中の含有量を示す[2]。このように、WEEE から回収された基板中には他元素が混入するため、これらの元素が本研究で開発している手法による Au のリサイクルに及ぼす影響を評価する必要がある。

Table 4. 3 Metal elements and their concentration in PCB of mobile phone [2].

Element and concentration (%)	Element and concentration (%)	Element and concentration (%)	Element and concentration (%)
Ag 1.48	Cl 0.12	Ni 4.81	Sn 5.74
Al 1.35	Cr 0.68	Pb 2.28	Ta 0.26
Au 0.35	Cu 36.4	Sb 0.29	W 0.12
Br 10.6	Fe 3.72	Si 10.6	Zn 1.82

そこで本研究では、WEEE 中に含有されていると考えられる元素の内、Cu, Ni, Sn, Zn の細線($\phi = 0.2$ mm)について、1 mmol に相当する細線を 1 mmol 程度の Au と共に CuBr₂ と KBr をそれぞれ 0.2 M 含有する DMSO 中に投入、溶解させ、H₂SO₄ による析出を行った。この際の Au の溶解量、および析出量から、これらの金属が Au のリサイクルに及ぼす影響を評価した。

4. 2. 3 Au 析出粒子の粒径・形状制御

HCl の添加により析出した粒子に関して、表面に突起が生成するコンペイトウ状の形状を示した。このような形状の粒子は体積当たりの表面積が大きく、機能性材料としての性質をもつ可能性が示唆されている[3]。

そこで、Au の溶解量や溶媒中の Cl^- イオンの濃度などを変化させ、得られた粒子の粒径・粒形状と比較することで溶解・析出条件との相関関係を評価した。また、析出時間と粒径・粒形状の相関関係も併せて評価した。

4. 2. 4 蒸留による溶媒再生実験

Au の析出のために H_2O を添加した溶媒に対して、蒸留処理を行って H_2O を分離、DMSO の再利用の可能性について評価を行った。

具体的には、 CuBr_2 を 0.2 M 含有する 10 mL の DMSO で Au を溶解させ、 9.15×10^{-2} M の H_2SO_4 を 10 mL 添加して Au を析出・分離させた後、この DMSO と H_2SO_4 の混合溶媒に対して蒸留処理を行った。蒸留に際しては、0.01 MPa 程度まで減圧の上、338 – 348 K で 0.5 – 1.0 時間の処理を行った。この蒸留で得られた DMSO については、溶質などを再び添加しない状態で再び Au を溶解させることで、再利用可能性を評価した。

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 Au の溶解および析出実験

(1) 溶解

Fig. 4.1 に、溶媒温度を 343 K に保った状態で溶質濃度を変化させた際の、 CuBr_2 、 KBr を含有する溶媒による Au の溶解結果を示す。

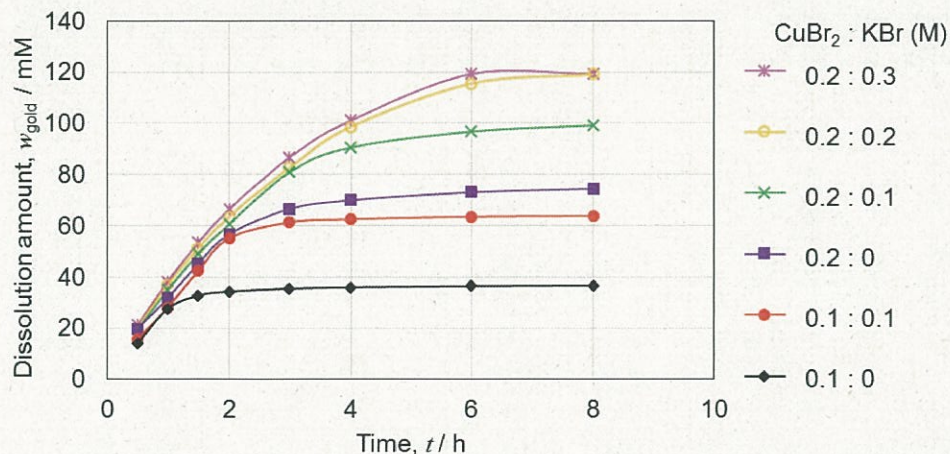
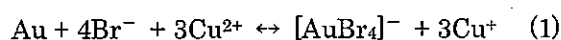


Fig. 4. 1 Changes of dissolution amount of Au sorted by the concentration of CuBr_2 and KBr .

CuBr₂の濃度、および KBr の濃度が增大するに従い、Au の溶解量、溶解速度が増大するという結果が得られた。また、KBr を添加していない条件下では、Au の溶解量は CuBr₂ の投入量に対して 1/3 程度となったことから、Au は 3 価のイオンとして溶解したと考えられる。さらに、CuBr₂ を 0.2 M, KBr を 0.2 M 含有する溶媒、および CuBr₂ を 0.2 M, KBr を 0.2 M 含有する溶媒では、最終的な Au の溶解量に変化がなかったことと併せて考えると、この系では以下の反応が進行していると考えられる。

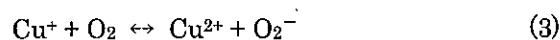


ただし、(1)式に示した反応の量論比から予想される最終的な Au の溶解量に対して、実際の Au の溶解量は、KBr を含有しない溶媒では僅かに、含有する溶媒では大きく上回る結果となった。それぞれの結果、および溶質濃度から予想される溶解量との比較を Table 4. 4 に示す。これは、溶解量の測定のために容器から Au 細線を取り出す際、容器内に流入した空気から酸素(O₂)が DMSO 中に溶解したことで、溶媒中の Cu⁺が再酸化したことが要因として考えられる。

Table 4. 4 Comparison of prediction amount and experimental results of Au dissolution.

Concentration of CuBr ₂ , <i>c</i> _{CuBr₂} / mol · L ⁻¹	Concentration of KBr, <i>c</i> _{KBr} / mol · L ⁻¹	Dissolution amount of Au, <i>d</i> _{Au} / mol · L ⁻¹	Prediction of Au dissolution, <i>d</i> _{Au} / mol · L ⁻¹
0.2	0.3	1.19 * 10 ⁻¹	6.67 * 10 ⁻²
	0.2	1.19 * 10 ⁻¹	
	0.1	1.01 * 10 ⁻¹	
	0	7.54 * 10 ⁻²	
0.1	0.1	6.45 * 10 ⁻²	3.33 * 10 ⁻²
	0	3.72 * 10 ⁻²	

DMSO を含む非プロトン性極性溶媒では、溶解した O₂ が(2)式の反応により O₂⁻となることが知られている[4]。この O₂⁻によって(3)式が進行し、還元された Cu⁺が Cu²⁺まで酸化されて再度酸化剤として作用したと考えられる。



さらに、Au は 3 価の他に 1 価のイオンとしても存在するため、(4)式による反応が進行した可能性も考えられる。

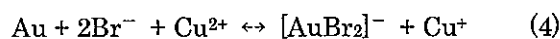


Fig. 4.2 に、CuBr₂, KBr をそれぞれ 0.2 M, 0.1 M 含有する DMSO について、溶媒温度を 333 K から 348 K まで変化させた際の Au の溶解結果を示す。

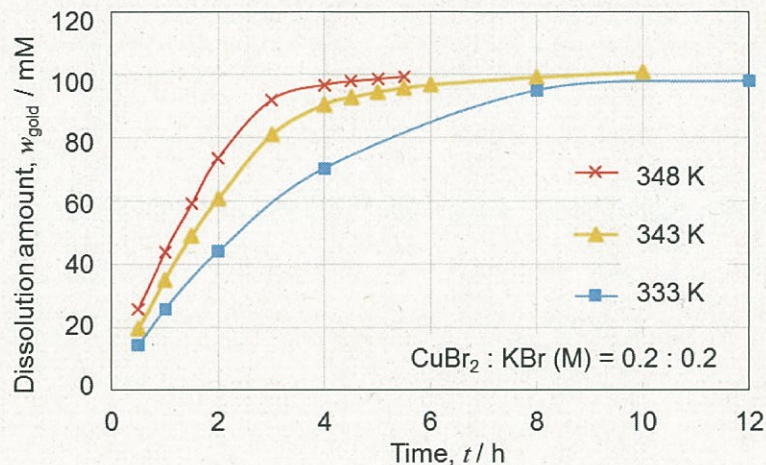


Fig. 4. 2 Changes of dissolution amount of Au sorted by the solvent temperature.

Fig. 4. 2 に示す通り、温度を変化させた場合でも最終的な溶解量は全ての条件で 100 mM となり、温度の上昇にともなって溶解速度のみが上昇する結果となった。このことから、溶媒の温度は溶解量に影響を及ぼさないことが確認された。

溶解時に生成する錯体について分析するため、FT-IR 分析を行った。その結果を Fig. 4. 3 に示す。(a)には何も溶解させていないブランクの DMSO, CuBr₂ を含有する DMSO, CuBr₂ と KBr を含有する DMSO, CuBr₂ と KBr を含有する DMSO に Au を溶解させた溶媒 (それぞれ Table 2. 2 中の(i) - (iii), (v)に相当)の分析結果を、(b)には CuBr₂ を含有する DMSO に Au を溶解させた溶媒、CuBr₂ と KBr を含有する DMSO に Au を溶解させた溶媒、K[AuBr₄]を溶解させた DMSO (それぞれ Table 2. 2 中の(iv) - (vi)に相当)の結果をそれぞれ示す。

(a)中、Au が溶解していない溶媒同士(それぞれ Table 2. 2 中の(i) - (iii))を比較すると、KBr を含有しない溶媒(紫)と含有する溶媒(緑)では明瞭なピークに差が確認できないことから、この領域には KBr のピークはないと考えられる。また Au を溶解させたサンプル(赤)のみで 253 cm⁻¹の位置にピークが見られるようになったことから、これが Au の溶解によって生じた、DMSO 中における Au 錯体のピークであると考えられる。一方(b)では、K[AuBr₄]を溶解させた DMSO において、253 cm⁻¹の位置にピークが確認された。このことから、当該ピークは[AuBr₄]⁻のものであると考えられるため、Au の溶解は(1)式に示す反応で進行していることが確認された。また、CuBr₂のみで Au を溶解させた場合でも見られることから、KBr を含有しない溶媒中でも、(1)式に示した反応で溶解が進行したと考えられる。

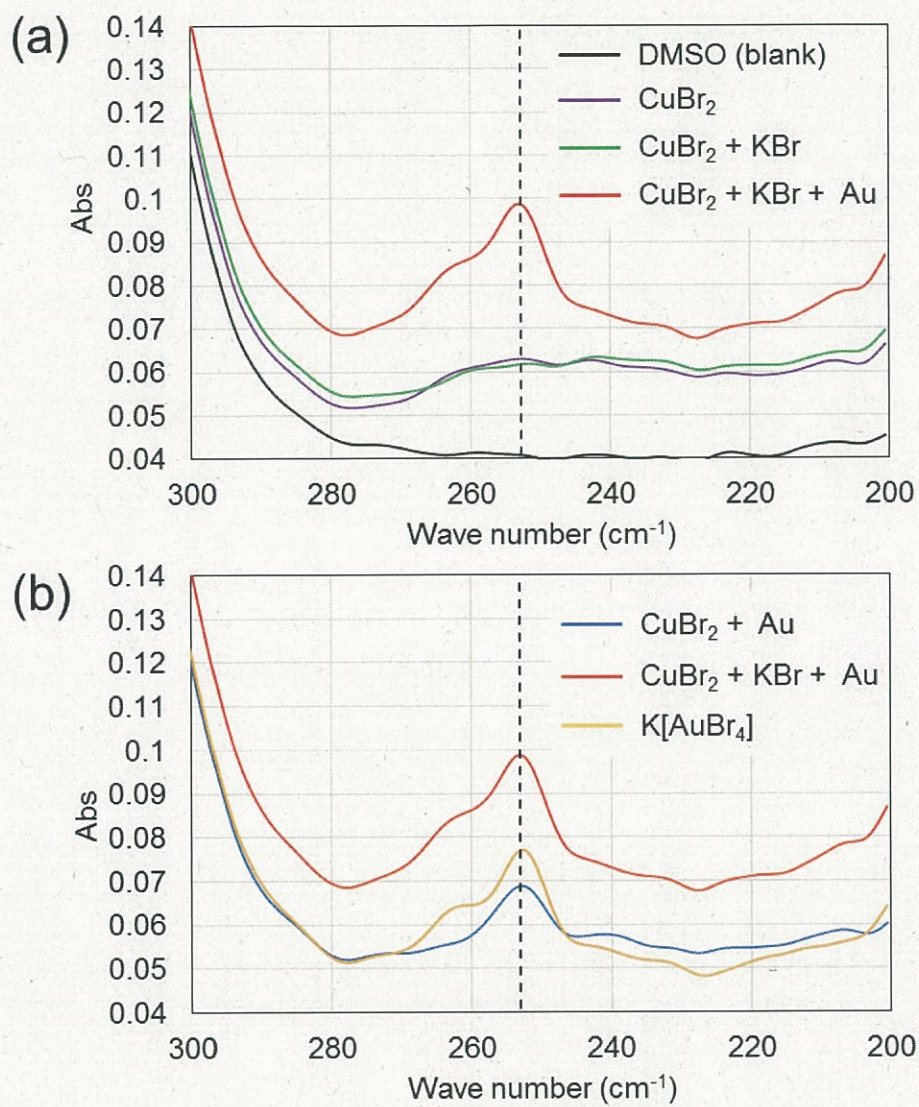


Fig. 4.3 FT-IR spectras of,

- (a): blank DMSO, DMSO containing CuBr₂, DMSO containing CuBr₂ and KBr and DMSO containing CuBr₂, KBr and dissolved Au
- (b): DMSO containing CuBr₂ and dissolved Au, DMSO containing CuBr₂, KBr and dissolved Au and DMSO containing K[AuBr₄].

Fig. 4. 4 に、CuCl₂, NaCl を含有する溶媒による 343 K での Au の溶解結果を示す。

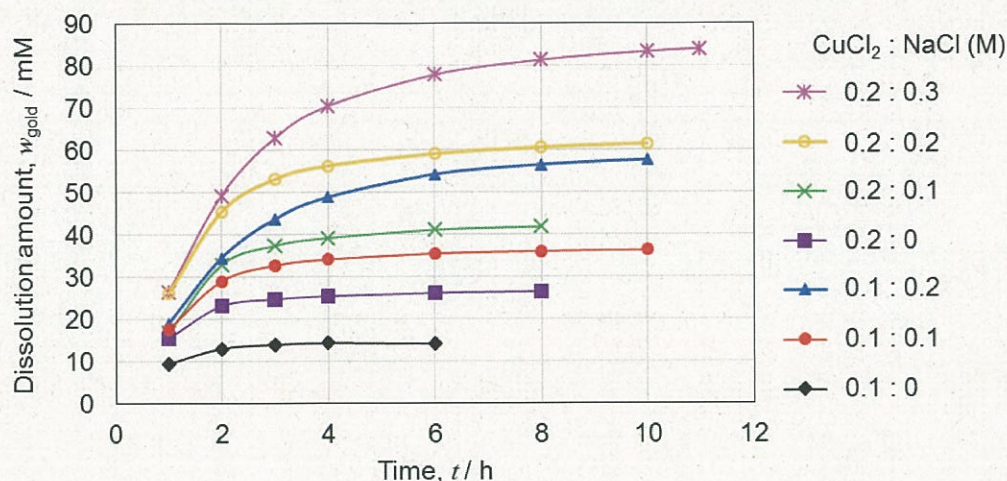
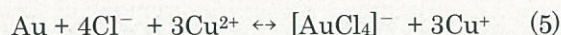


Fig. 4. 4 Changes of dissolution amount of Au sorted by the concentration of CuCl₂ and NaCl.

Fig. 4. 1 に示した、CuBr₂, KBr を含有する溶媒による溶解と同様、溶質濃度の増大によって溶解量・溶解速度ともに増大したことが確認できる。この溶解は、(5)式に示す反応で進行していると考えられる。



ただし、NaCl を含まない溶媒での Au の溶解量は(5)式の量論比を大きく下回った。一方、NaCl の添加によって溶解量は増大し、酸化剤である CuCl₂ よりも影響が大きい結果となった。このことから、Cl 系溶媒における限界物質は Cl⁻イオンであると考えられる。

これは、いわゆる HSAB 則(Hard and Soft Acids and Bases theory)により、Br⁻イオンに比べて Cl⁻イオンが Au と錯体を作りづらいことに起因すると考えられる。Cl⁻イオンの柔らかさが0.1、Br⁻イオンの柔らかさが 0.17 である一方、Au⁺イオンは 0.44 であるとされる[5]。そのため、Au⁺イオンとの相性は Br⁻イオンの方がよいとされ、Cl⁻イオンは Br⁻イオンより Au⁺イオンと錯体を作りにくいと考えられる。また、水溶液系における AuCl₄⁻と AuBr₄⁻の安定度係数が、それぞれ 10²⁶、10³²であることから[6]、後者がより安定して存在できると考えられる。以上が、CuCl₂ による溶解量が CuBr₂ による溶解量を下回った要因と考えられる。

酸化剤、ハロゲン化物のそれぞれの濃度が等しい条件について、343 K で溶解実験を行った時の Au の溶解量、および溶解速度を比較したグラフを Fig. 4. 5 に示す。

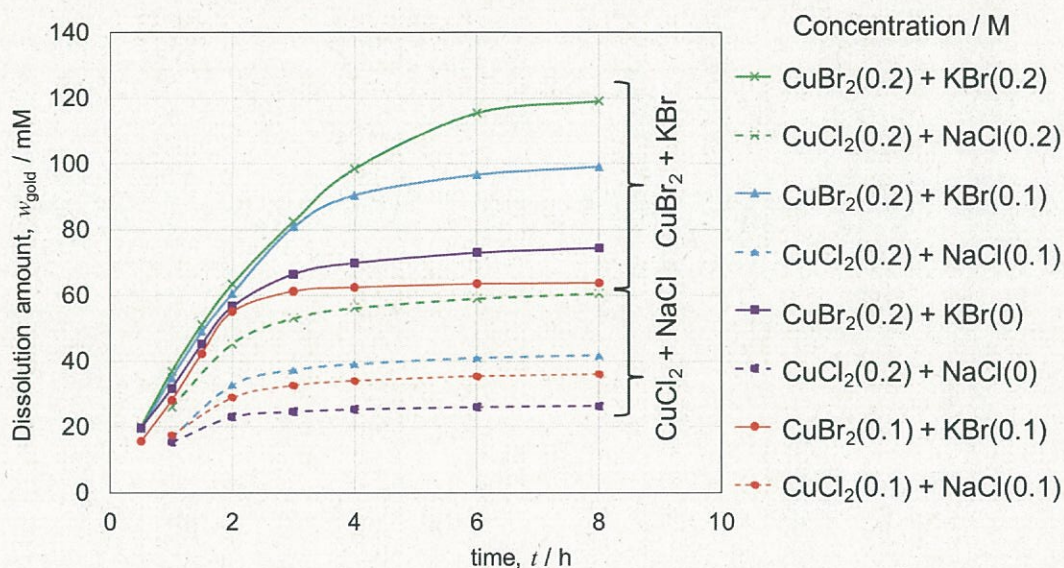


Fig. 4. 5 Comparison of dissolution amount and rate of Au sorted by the concentration of oxidants and halides.

いずれの条件における溶解量、溶解速度ともに、Br を使用した系が Cl を利用した系を上回る結果となった。これも、先述したとおり Au が Br⁻イオン・Cl⁻イオンと錯体を形成する際の相性の差に起因すると考えられる。

各条件での初期溶解速度(開始後 30 分の平均値)、および既存研究で示されているシアン化物、および塩化チオニル(SOCl₂)とピリジンの混合物による溶解速度[7]を比較した結果を、Table 4. 5 に示す。

Table 4. 5 Comparison of dissolution rate of Au.

	Dissolution rate, $r_{\text{dis}} / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Ref.
Cyanide	< 0.004	[7]
SOCl ₂ and pyridine	0.3	[7]
DMSO containig 0.1 M of CuBr ₂	1.37	This work
DMSO containig 0.1 M of CuCl ₂	0.45	This work

CuBr₂ を使用した系、CuCl₂ を利用した系ともに、既存研究の溶解速度を上回る速度を示した。このことから、ハロゲン化銅含有 DMSO は、Lin らの既存研究[7]で導入された「有機王水(Organic Aqua Regia)」と呼称するのにふさわしい溶媒であるといえる。

(2) 析出

Fig. 4. 6 に、CuBr₂, KBr をそれぞれ 0.2 M, 0.1 M 含有する DMSO 10 mL に Au を溶解させた後、量を変化させて H₂O を添加して得られた際の析出物の SEM 画像、および 5 mL の添加で得られた析出物について、SEM-EDS で元素分析を行った結果を示す。

Fig. 4. 6 (a) から分かる通り、H₂O の添加量が増大するに従い、析出粒子が微細化するという結果が得られた。また、得られた粒子を EDS 分析した結果 (Fig. 4. 6 (b))、Au の他に Cu などが含有されており、析出物の品位が低下していると考えられる。

この際の水の添加量に対する Au の溶解量 (w_{dis})、析出物中の Au 含有量 (w_{rec})、およびそこから導かれた Au の回収率 (E_{rec}) を、Table 4. 6 に示す。

Table 4. 6 Recovery efficiency of Au sorted by the H₂O addition amount.

Added amount of H ₂ O (vs. DMSO)	Dissolution amount of Au, w_{dis} / mg	Recovered amount of Au, w_{rec} / mg	Recovery efficiency, E_{rec} (%)
20 vol. %	201.1	104.7	52.1
50 vol. %	206.0	179.5	87.1
100 vol. %	199.3	162.3	81.4
200 vol. %	198.9	168.3	84.6
400 vol. %	197.2	161.0	81.6

この結果から、DMSO に対して 50 % 以上の体積の H₂O の添加によって、80 % 以上の Au を回収できるということが確認された。ただし、先述の通り析出物中には Au の他に Cu などが含有されており、この混入により回収率が低下していると考えられるため、Cu を溶媒中でイオンのまま維持する必要がある。

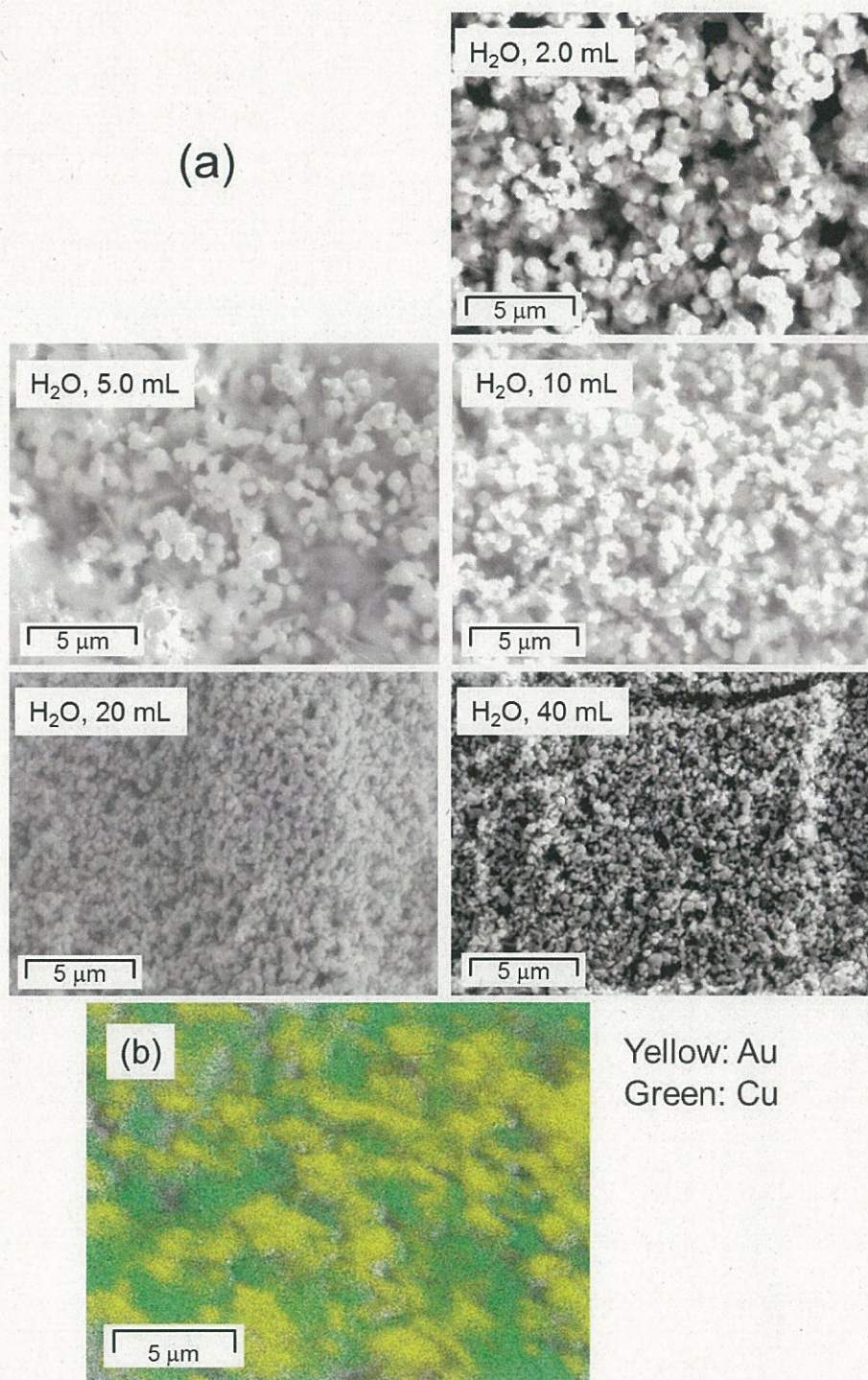


Fig. 4. 6 SEM images of the substances precipitated by H₂O addition,
(a): sorted by the added amount, and (b): SEM-EDS analysis of the
substances precipitated by 5 mL of H₂O addition

ここで、第3章で示した Cu-Br-H₂O 系および Cu-Cl-H₂O 系の電位-pH 図を再度示す。

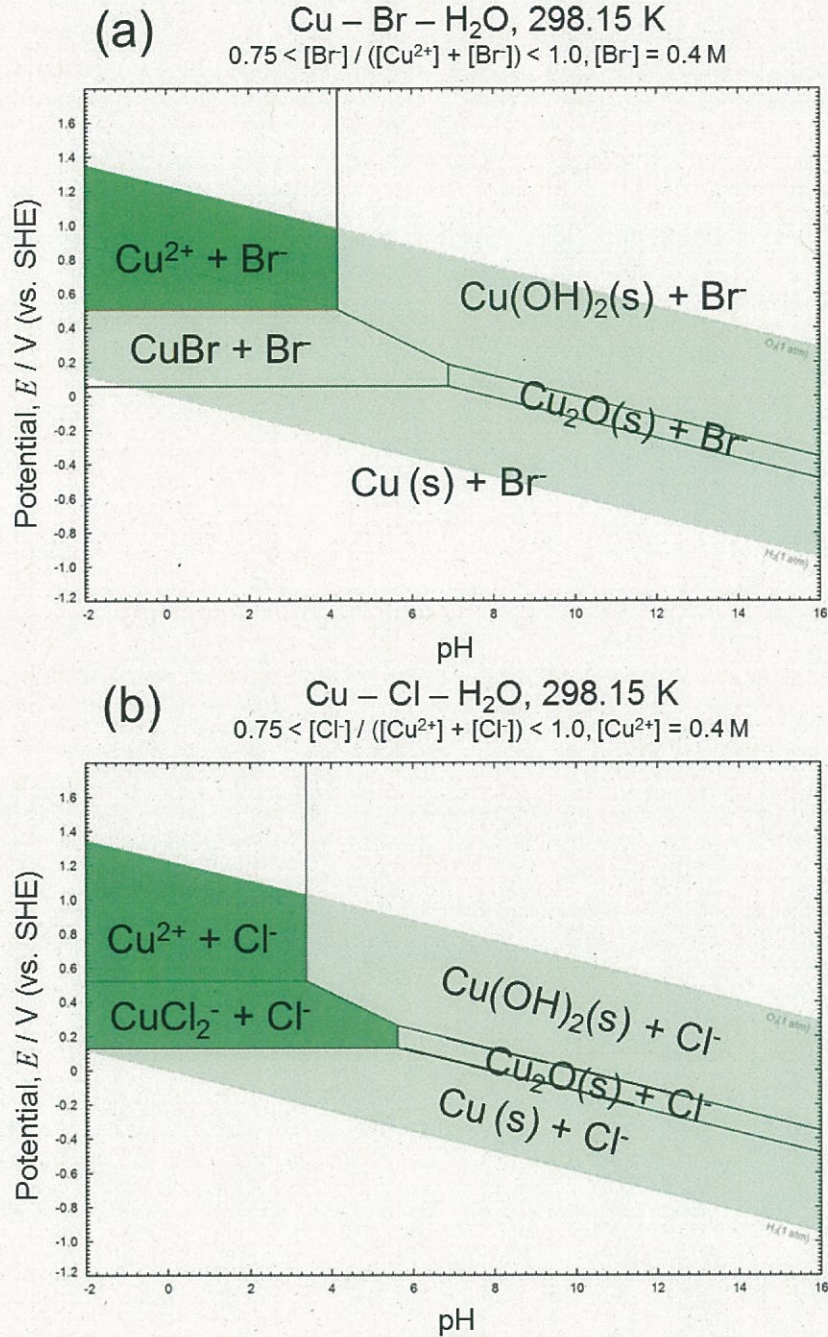


Fig. 4. 7 E-pH diagram of (a): Cu-Br-H₂O system and (b): Cu-Cl-H₂O system.

図中、薄い緑色で示した領域では Cu は単体、あるいは化合物として析出し、濃い緑色で示した領域ではイオンとして溶解する。よってこの図からは、溶媒全体を pH 4 程度より酸性に保つことで、Cu の析出を抑制できることが読み取れる。

そこで、析出の際に pH 1 となるよう調製した H_2SO_4 (aq, $9.15 \times 10^{-2} \text{ M}$) を、10 mL の DMSO に 10 mL 添加した。その際の析出物の SEM 画像、および SEM-EDS による分析結果を Fig. 4. 8 に示す。また、Table 4. 7 に、添加する H_2SO_4 量を 2 – 40 mL まで変化させた際の回収率の変化を示す。

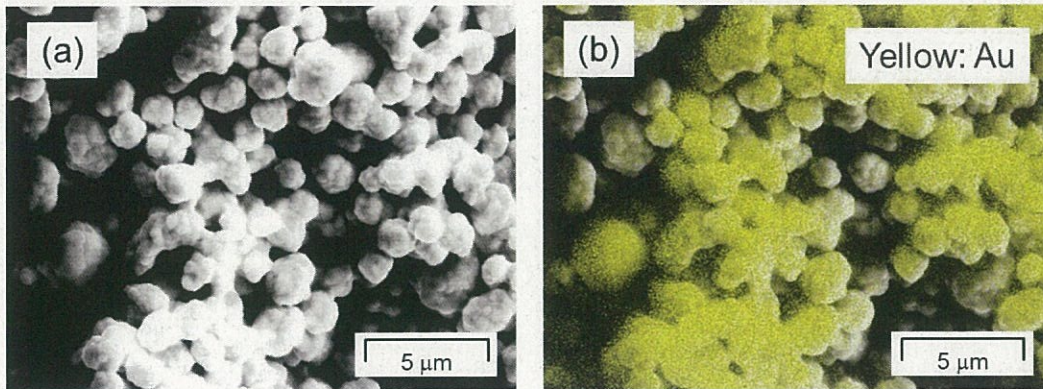


Fig. 4. 8 (a): SEM image of the substances precipitated by H_2SO_4 addition and (b): SEM-EDS analysis of (a).

Table 4. 7 Recovery efficiency of Au sorted by the H_2SO_4 addition amount.

Added amount of H_2SO_4 (vs. DMSO)	Dissolution amount of Au, $w_{\text{dis}} / \text{mg}$	Recovered amount of Au, $w_{\text{re}} / \text{mg}$	Recovery efficiency, $E_{\text{rec}} (\%)$
20 vol. %	194.4	92.6	47.6
50 vol. %	194.4	174.8	89.9
100 vol. %	194.4	168.2	86.5
200 vol. %	194.4	181.9	93.6
400 vol. %	194.4	180.2	92.7

Fig. 4. 8 (b)から分かる通り、析出物は Au のみからなり、Cu など他元素の混入は確認されなかった。また、DMSO に対して 50 %以上の体積の H_2SO_4 の添加で Au の回収率は 90 %程度となった。 H_2O のみの添加時に比べ、回収率、析出物の純度が向上したことから、溶媒を酸性に維持する効果は大きいと考えられる。

CuCl₂ と NaCl を含有する DMSO による溶解、および HCl による析出について、同様の実験、および解析を行った。析出の際に 2.0 M となるよう調製した HCl を、10 mL の DMSO に 10 mL 添加した際の析出物の SEM 画像、および SEM-EDS による分析結果を Fig. 4. 9 に示す。また、Table 4. 8 に、添加する HCl 量を変化させた時の回収率変化を示す。なお 2 mL の添加については、これまでの実験結果から回収率が高くないと考えられたため、この系では実施しなかった。

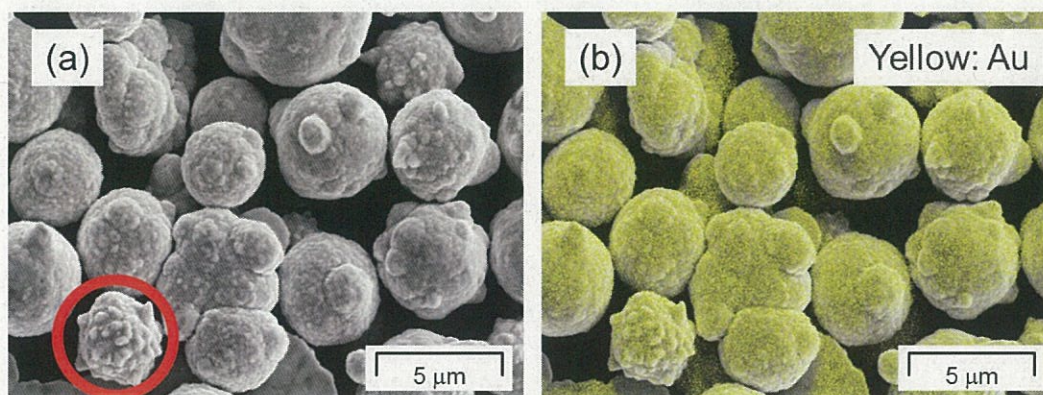


Fig. 4. 9 (a): SEM image of the substances precipitated by HCl addition and (b): SEM-EDS analysis of (a).

Table 4. 8 Recovery efficiency of Au sorted by the HCl addition amount.

Added amount of HCl (vs. DMSO)	Dissolution amount of Au, w_{dis} / mg	Recovered amount of Au, w_{re} / mg	Recovery efficiency, E_{rec} (%)
50 vol. %	115.8	102.0	88.1
100 vol. %	121.1	112.1	92.6
200 vol. %	115.8	105.9	91.5
400 vol. %	115.8	103.3	89.2

H₂SO₄による析出の結果と同様、析出物には Au のみが含有され、Cu などの他元素の混入は見られなかった。また、DMSO に対して 50 %以上の体積の HCl を添加することで回収率が 90 %程度となり、高い効率を維持できた。

なお、H₂SO₄による析出時には見られなかった特殊な形状の粒子が、HCl による析出時に確認された(Fig. 4. 8 (a)中、赤円で囲った粒子)。このような粒子の析出条件については、4. 3. 3 で詳述する。

4.3.2 他元素共存条件下での溶解および析出実験

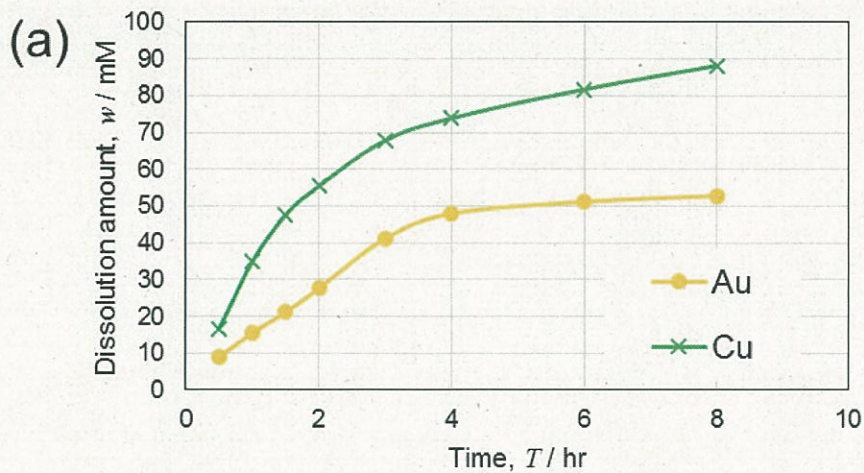
1 mmol の Cu, Ni, Sn, Zn の細線をそれぞれ 1 mmol 程度の Au と共存させ、CuBr₂ と KBr を 0.2 M ずつ含有する DMSO に溶解させた時の溶解実験について、Table 4.9 に最終的な溶解量を、Fig. 4.10 に各元素の溶解速度を示す。各図中、黄色が Au の溶解量、他の色が共存元素の溶解量を示す。

この溶質濃度において Au のみを溶解させた場合、Au の最大溶解量は 120 mM となる。一方、他元素が共存する条件下では 30 – 80 mM にとどまった。特に Cu と Sn については、実験時間中共存元素の溶解が継続し、Au の溶解が阻害されたことが確認された。Sn については、溶解実験の対象とした元素中でもっとも Au の溶解量が減少することが確認されるなど、共存による影響が大きいと考えられる。

これらの元素については、Table 4.3 に示した通り EEE 中に共存し、かつ Au に対して含有量が大きいいため、事前の処理による除去が望ましいと言える。

Table 4.9 Dissolution amount of Au and other metal elements.

Coexistence metal element	Dissolution amount of Au, $w_{\text{dis}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Dissolution amount of other metal elements, $w_{\text{M}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Cu	$5.28 \cdot 10^{-1}$	$8.82 \cdot 10^{-1}$
Ni	$8.05 \cdot 10^{-1}$	$3.63 \cdot 10^{-1}$
Sn	$2.88 \cdot 10^{-1}$	$7.92 \cdot 10^{-1}$
Zn	$6.34 \cdot 10^{-1}$	$3.15 \cdot 10^{-1}$



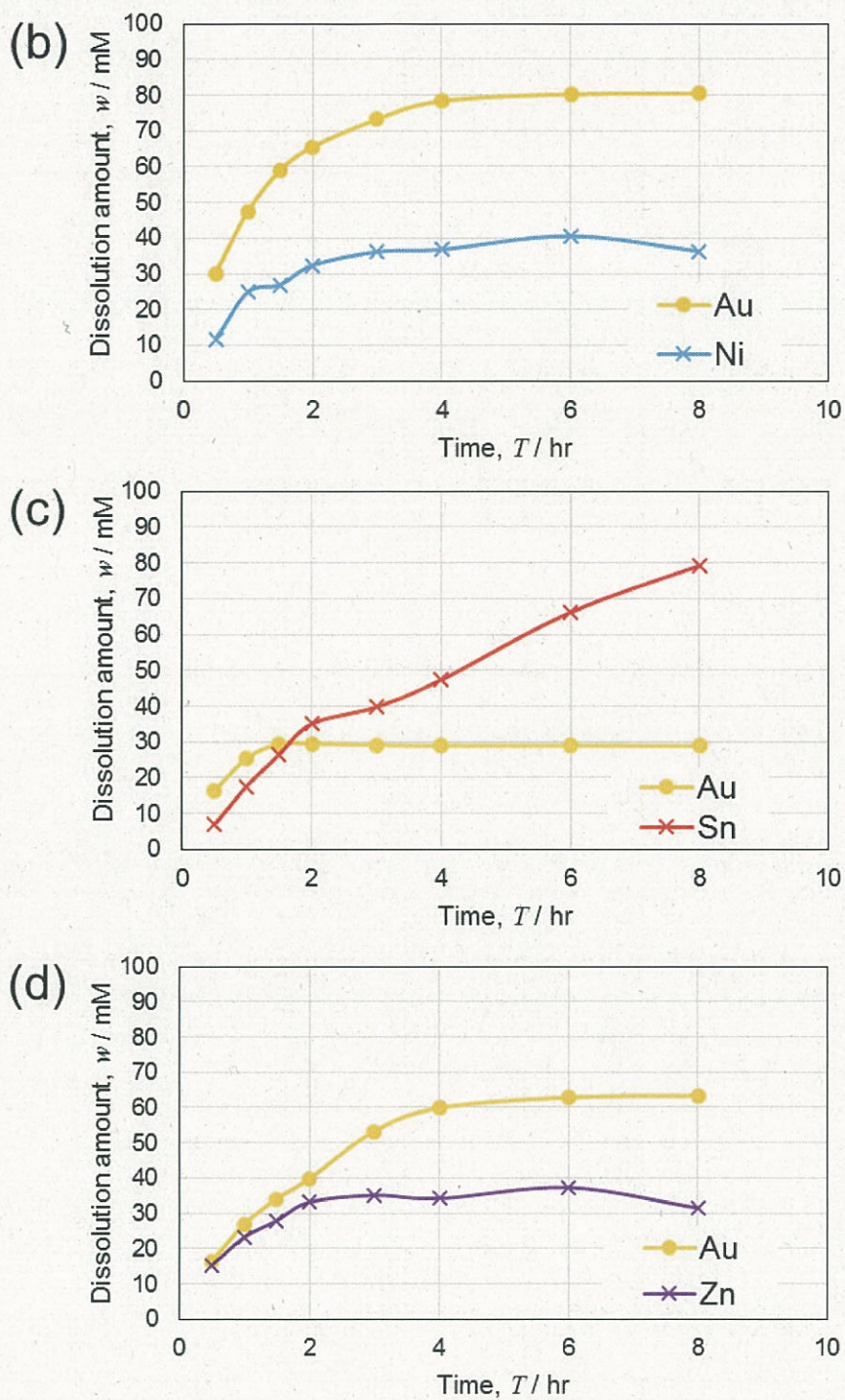


Fig. 4. 10 Changes of dissolution amount of Au in DMSO solution containing 0.2 M of CuBr_2 and KBr , by the change of coexistence elements, (a): Cu, (b): Ni, (c): Sn and (d): Zn.

これらの Au と他の金属を溶解させた溶媒 10 mL に対して、10 mL の H_2SO_4 を添加して析出を行った時の写真を Fig. 4. 11 に、また Au 溶解量、析出量、および析出物中の Au 含有量から回収率を求めた結果を Table 4. 10 に示す。

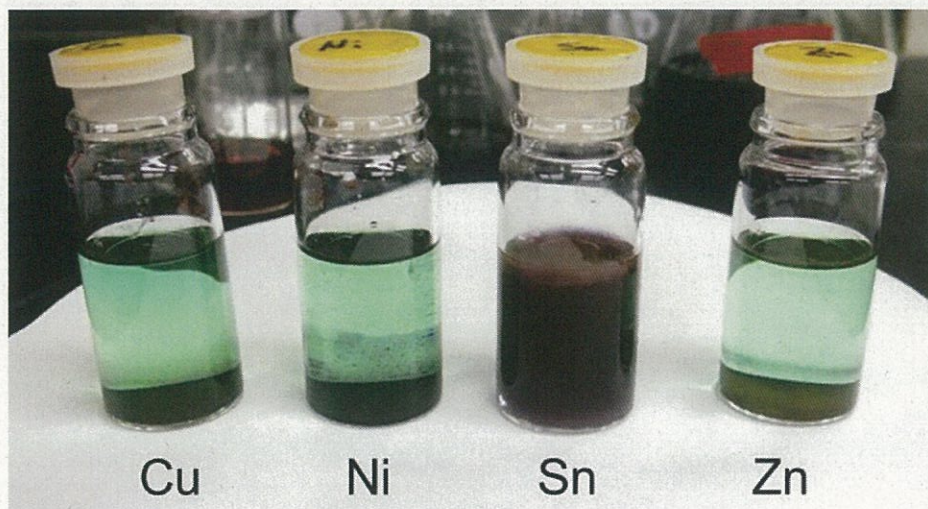


Fig. 4. 11 Precipitation results by the addition of H_2SO_4 to the solutions containing dissolved Au and the other metal ions.

Table 4. 10 Recovery efficiency of Au sorted by the change of coexistence elements.

	Cu	Ni	Sn	Zn
Au dissolution, w_{dis} / mg	132.1	158.5	56.8	124.8
Precipitation amount, w_{pre} / mg	126.9	143.6	178.9	105.7
Au content (%)	100	100	0	100
Recovery efficient (%)	96.1	90.6	0	84.7

写真からも分かる通り、Cu, Ni, Zn を共存させた溶媒については、透明な溶媒の底に析出物が沈殿しているのに対し、Sn を共存させた溶媒については、全体が暗赤色の不透明な状態となった。この析出物について SEM-EDS を用いて分析したところ、Cu, Ni, Zn を共存させた溶媒からは Au のみを析出させた場合同様、Au の単体が得られ、回収率は 90 % 程度となった。このことから、これらの金属については析出時に影響を及ぼすことはないと考えられる。一方、Sn を含有する溶媒からの析出物を SEM-EDS による多点分析で評価した結果、Sn を 50 % 程度含有することが確認された。この析出物中に Au は含有されず、Au は回収出来なかった。

ここで、Fig. 4. 12 に Sn-Br-H₂O 系の電位-pH 図を示す。

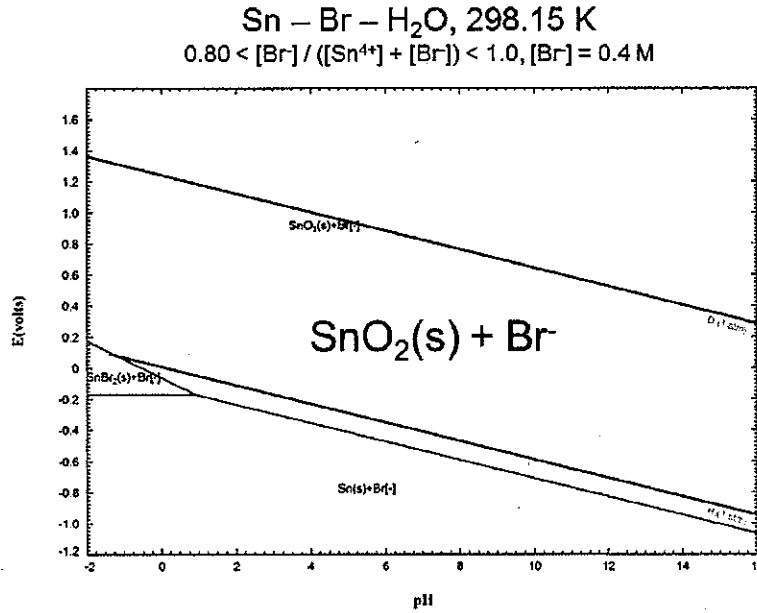


Fig. 4. 12 E - pH diagram of Sn-Br-H₂O system.

この図からも分かる通り、全pH領域においてSnはSnO₂として析出すると考えられる。先述の通り、Snはハンダの成分としてEEE中には必ず含有される物質であるため、WEEEからのAu回収に際しては、酸洗や焼却などの前処理により、事前に必ず除去する必要があることが示唆された。またSn以外の金属についても、溶解時に酸化剤であるCu²⁺を消費し処理コストを上昇させると考えられるため、予め除去することが望ましいということが示唆された。

4.3.3 Au 析出粒子の粒径・形状制御

Fig. 4.13 に、DMSO 溶媒中の $[\text{AuCl}_4^-]$ 濃度を変化させ、HCl の添加で析出させた粒子の SEM 画像を示す。なお、この際の析出には 2.0 M の HCl を利用し、10 mL の DMSO に 10 mL の HCl を添加することで、混合溶媒中の Cl^- イオン濃度を 1.0 – 1.5 M に保った。また、析出時間は 24 時間とした。

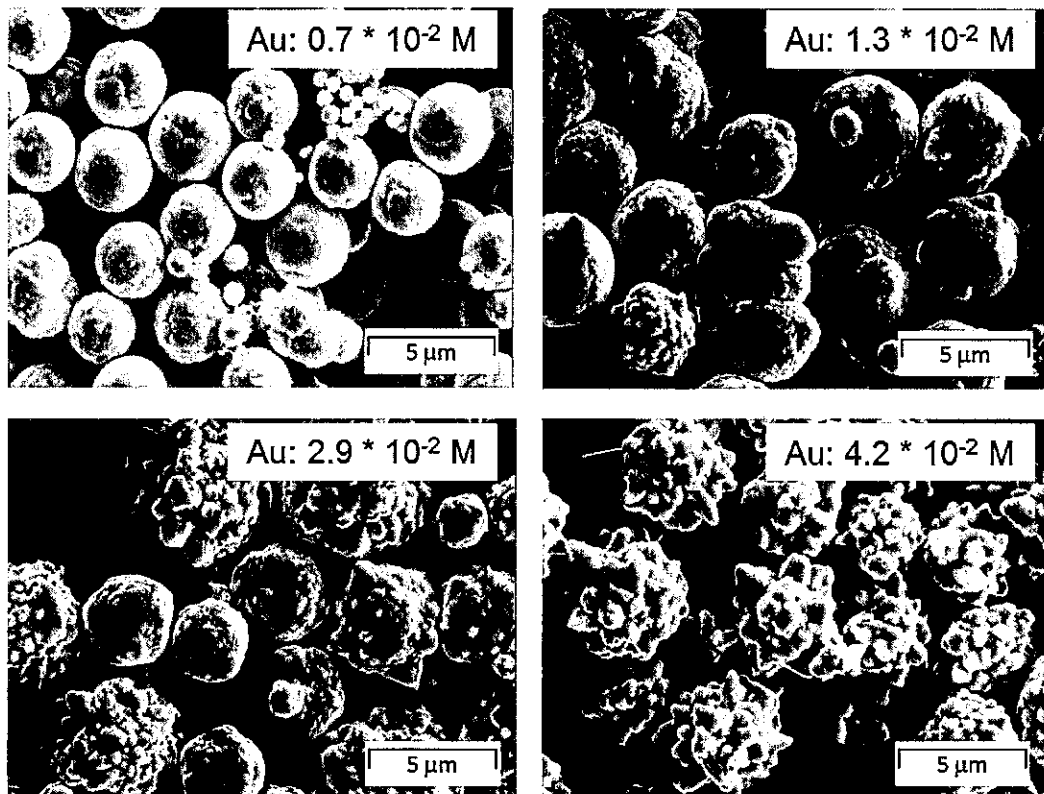


Fig. 4.13 SEM images of the substances precipitated by HCl solution, sorted by the concentration of dissolved Au.

この結果から、 Cl^- イオン濃度が一定の状態であれば、溶解 Au 濃度が低いと球状の粒子が析出し、増大するに従いコンペイトウ状粒子の割合が増大していくことが確認された。

Fig. 4. 14 に、溶媒中の Cl^- イオン濃度を変化させ、析出させた粒子の SEM 画像を示す。なお、この際の溶媒中の溶解 Au 濃度を 30 mM 程度に保ったうえで、析出には濃度を変化させた HCl, および NaCl を溶解させた HCl を利用した。また、析出時間は 24 時間とした。

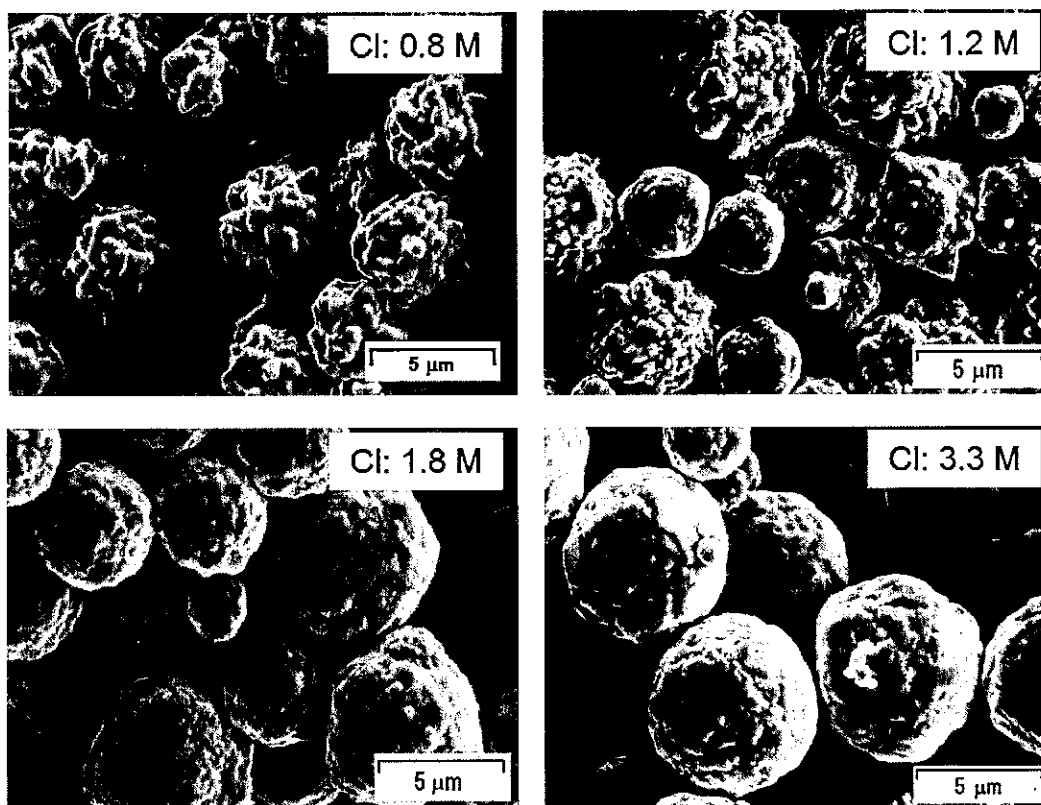


Fig. 4. 14 SEM images of the substances precipitated by HCl solution, sorted by the concentration of Cl^- ion.

この結果から、溶媒中の Cl^- イオン濃度が増大するにしたがってコンペイトウ状粒子が減少し、凝集したような粒径が大きな粒子が増大する、ということが確認された。

溶媒中の溶解 Au 濃度、Cl⁻イオン濃度と析出粒子の関係を、Fig. 4. 15 に示す。なお、この時の「Cl⁻イオン濃度」とは、溶媒に含有される全量を示す。また図中、球状の粒子が析出した条件を○で、コンペイトウ状粒子が析出した条件を×で、双方が混在して析出した条件を▲で示す。

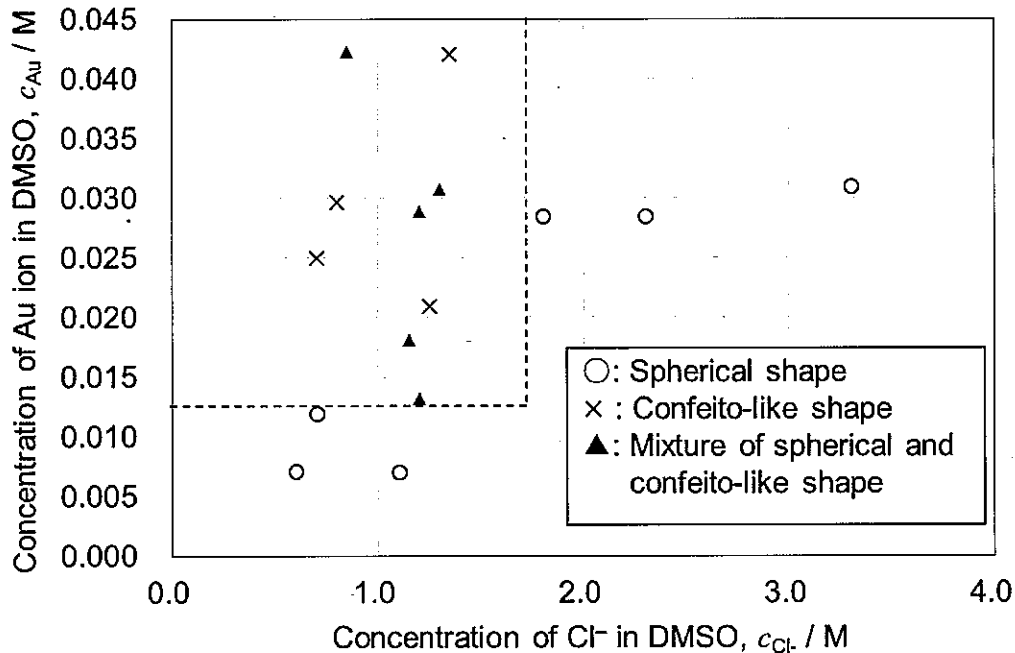
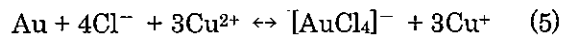


Fig. 4. 15 Shape sorting by the concentration of Cl⁻ ion and dissolved gold.

図からわかる通り、溶解 Au 濃度が 13 mM 以上、および Cl⁻イオン濃度が 1.5 M 以下の領域においてのみ、コンペイトウ状の粒子が析出することが確認された。また、溶解 Au 濃度が 13 mM 未満、および Cl⁻イオン濃度が 1.5 M 未満の領域では比較的球状に近い粒子が析出した一方、Cl⁻イオン濃度が 1.5 M より高い領域では、球状の粒子が析出した。このような形状の差が出た要因として、[AuCl₄]⁻、Cl⁻イオンの濃度による駆動力の差が考えられる。

Au の溶解および析出が(5)式に示す反応で進行する場合、左辺の Cl⁻、および右辺の [AuCl₄]⁻の活量は濃度に依存する。そのため析出の駆動力は、[AuCl₄]⁻の濃度が高い場合に大きく、Cl⁻イオンの濃度が高い場合に小さくなる。[AuCl₄]⁻の濃度が高く Cl⁻イオンの濃度が低い、すなわち析出の駆動力が大きい場合は、大量の核が生成し、デンドライト成長によるコンペイトウ状の粒子が得られると考えられる。



以上のことから、溶解 Au 濃度と Cl⁻イオン濃度を利用することで、析出粒子の形状についてある程度のコントロールが可能であることが確認された。

Fig. 4. 16, 17 に、溶解 Au 濃度と Cl^- イオン濃度を一定としたうえで、析出時間を変えて得られた粒子の SEM 画像を示す。析出時間は 1 分、5 分、15 分、30 分、60 分、120 分とした。また、いずれの溶媒でも溶解 Au 濃度は 30 mM 程度とし、2.0 M の HCl の添加でコンペイトウ状の、6.0 M の HCl の添加で凝集体状の粒子を、それぞれ析出させた。

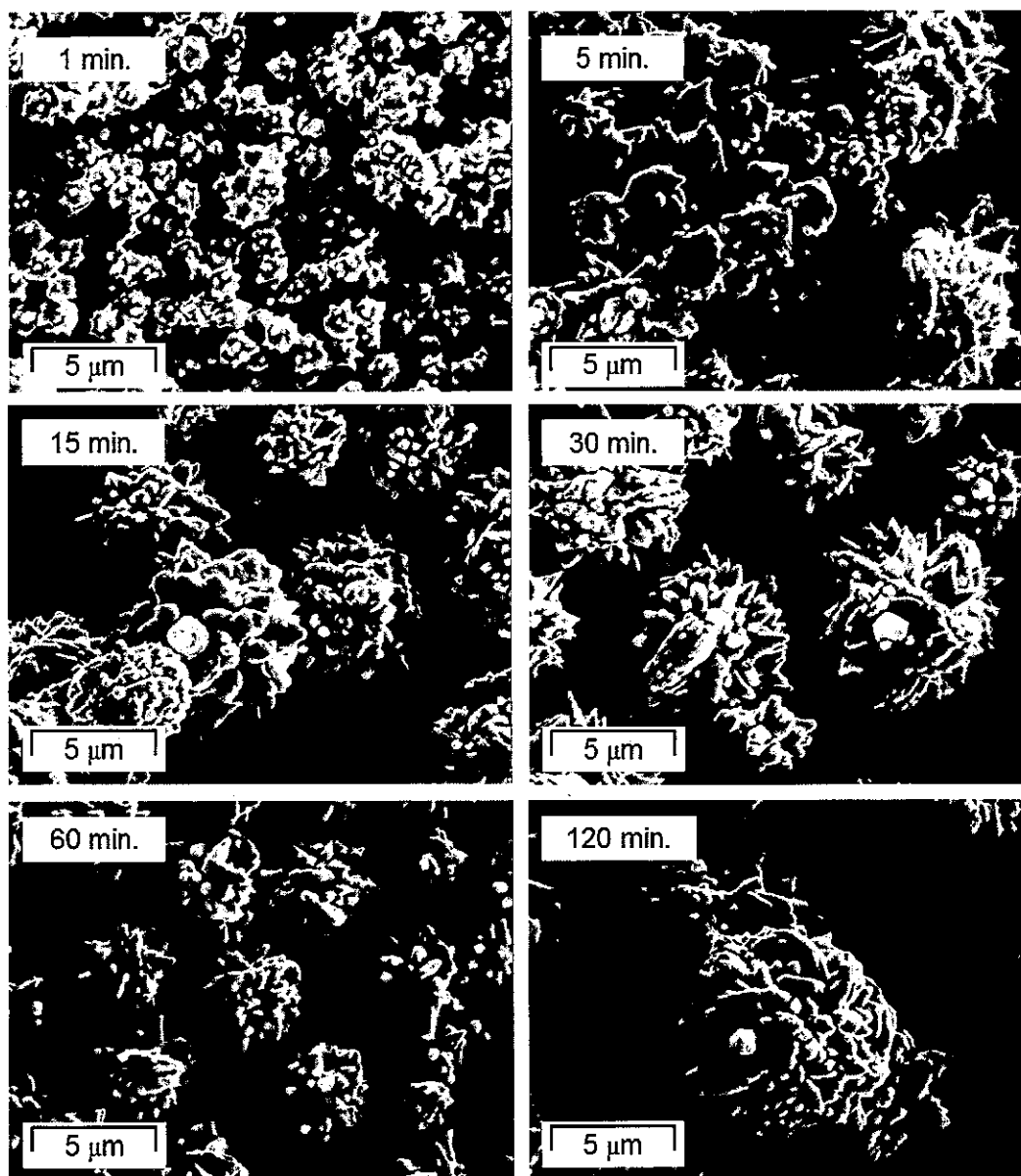


Fig. 4. 16 SEM images of the substances precipitated by 2.0 M of HCl solution, sorted by the time of precipitation.

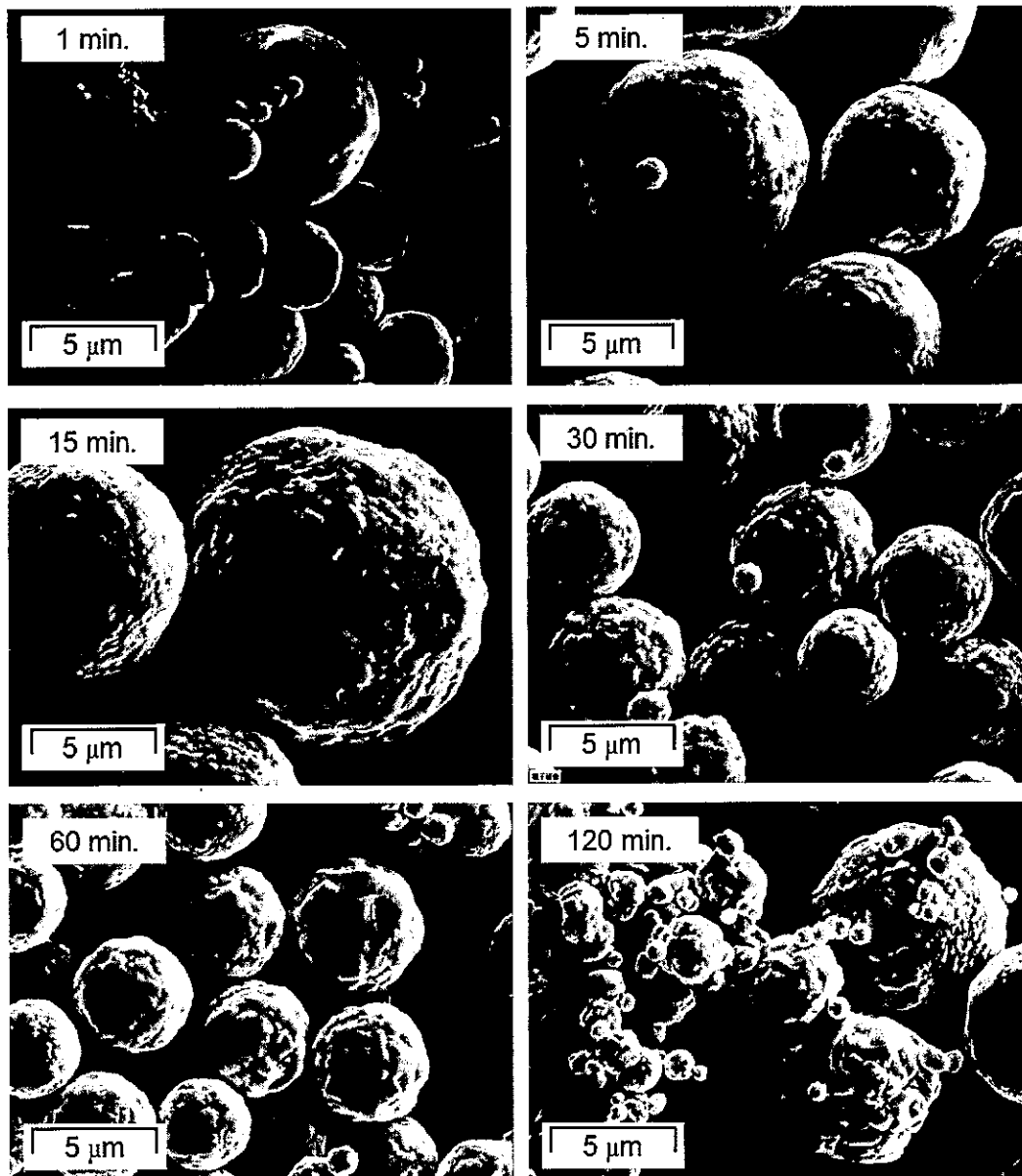


Fig. 4. 17 SEM images of the substances precipitated by 6.0 M of HCl solution, sorted by the time of precipitation.

2.0 M の HCl を添加して得られた粒子については、1 分間の析出では 1 μm 程度の粒子が得られ、15 - 30 分と析出時間が長くなるにつれて粒径が大きくなるという結果が得られた。回収率についても、1 分の析出では 50 % 程度となったが、5 分以上の析出で 90 % 程度の回収率となった。また、1 分間の析出で得られた粒子表面の突起が小さいのに対し、それ以上の析出時間で得られた粒子表面の突起が大きくなっていることが確認された。以上のことから、初期に生成したごく小さな粒子を核とし、デンドライト成長していると考えられる。

6.0 M の HCl を添加して得られた粒子については、いずれの析出時間においても球状の粒子が得られた。回収率については、1 分の析出では 20 % 程度となったが、5 分以上の析出で 90 % 程度の回収率となった。析出時間の長短と粒形状、粒径との間に相関関係は見られなかった。また、1 分の析出で得られた粒については、Fig. 4. 18 に示すようなざくろ状の特殊な形状の粒子が複数見られたが、5 分以上の析出では確認されなかった。

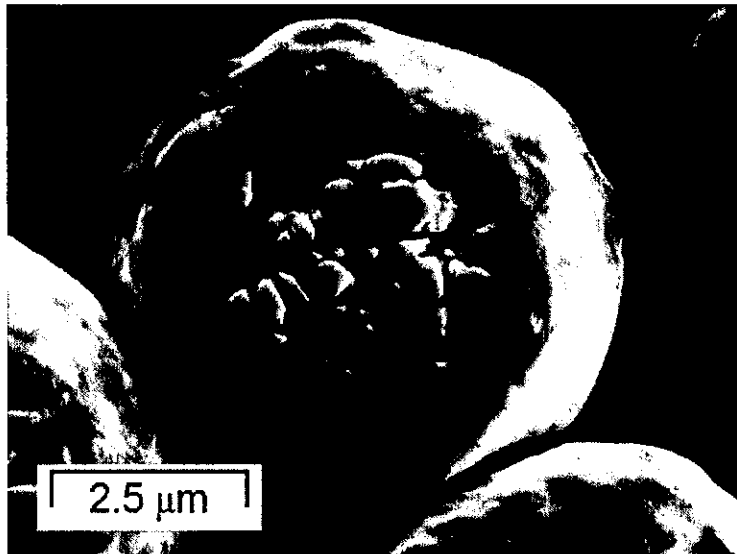


Fig. 4. 18 SEM image of the substance precipitated by 1 min. precipitation using 6.0 M of HCl solution.

いずれの系においても、成長過程については観測できていないため、溶解・析出条件と粒形状・粒径の相関関係をより正確に評価するためには、成長過程の In-situ 観察などが必要であると考えられる。

4.3.4 蒸留による溶媒再生実験

一度 Au を溶解させた溶媒に H_2SO_4 を添加した溶媒を用意し、0.01 MPa 程度まで減圧した上で蒸留し、 H_2O の分離処理を行った。Fig. 4.19 に、蒸留開始前、蒸留中、および蒸留終了後の各状態の溶媒を示す。なお、この際の蒸留は 338 K で行った。

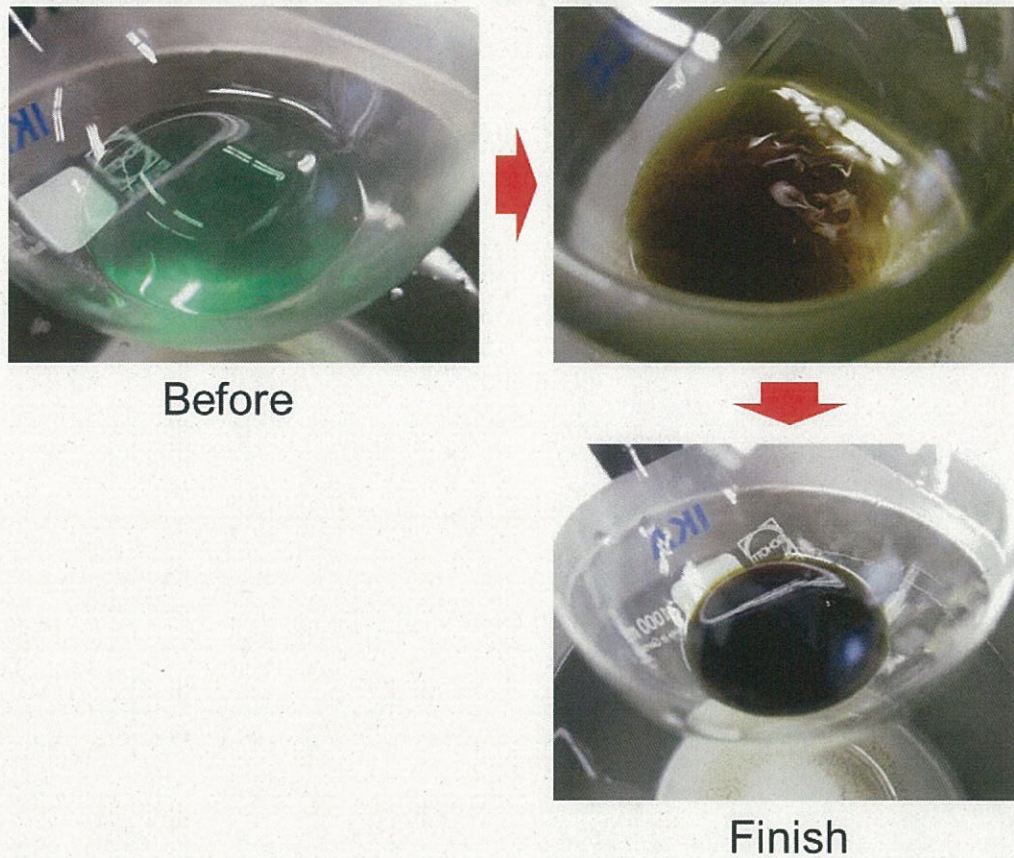


Fig. 4.19 Process of the solvent recovery by the evaporation

開始前の溶媒は緑色で透明だったものが、蒸留が進むにつれて黒く、また不透明になり、最終的には H_2SO_4 添加前と同様の黒色、不透明な溶媒へと変化した。なお、蒸留分離した H_2O の pH が 6 程度であったため、添加した H_2SO_4 は DMSO 側に残留していると考えられる。

蒸留条件を変化させて処理した溶媒による溶解量・溶解速度を、未使用の溶媒と比較した結果を Fig. 4. 20 に示す。

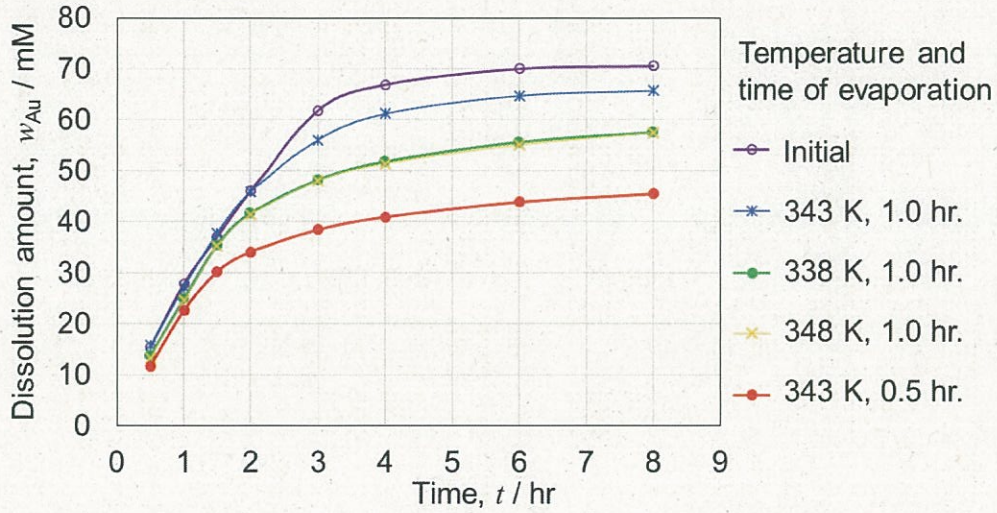


Fig. 4. 20 Changes of dissolution rate of Au by the virgin and by the recovered solvents.

いずれの条件で再生した溶媒でも、未使用の溶媒同様 Au を溶解することが確認された。このことから、蒸留による溶媒の再生が有効であることが確認された。

これまでの結果を総括すると、Fig. 4. 21 のような閉鎖系プロセスが得られる。

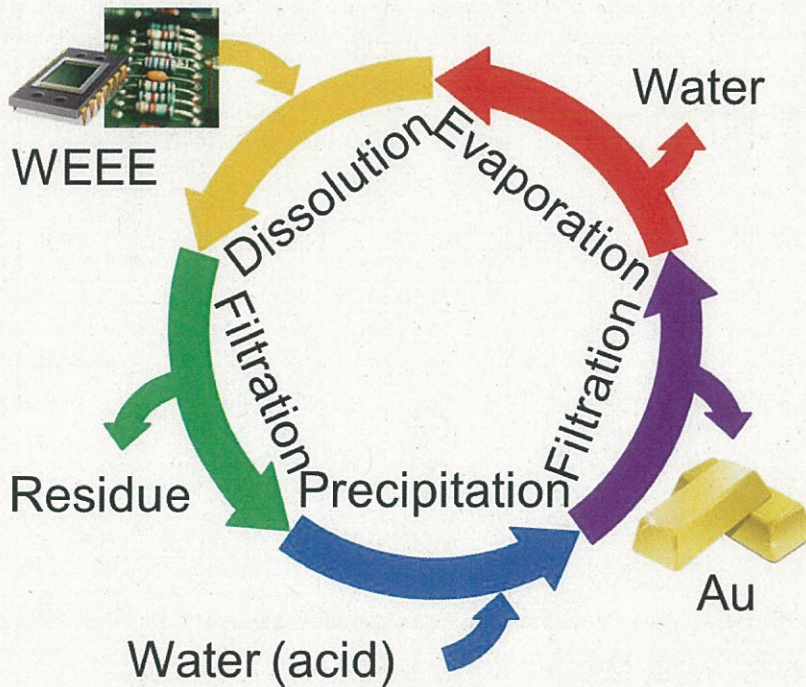


Fig. 4. 21 Schematic diagram of the closed recycling process.

まず、WEEE を有機王水に投入し、含有されている Au を溶解させる。その後、WEEE の残渣を除去し、残った溶媒に酸性の H₂O を添加することで、溶解している Au を析出させる。析出した Au はろ過によって回収し、残った溶媒は蒸留で添加した H₂O を除去することで、再度有機王水として利用可能になる。本プロセスでは廃棄物・廃液が発生しづらいため、通常のプロセスに比べコスト・環境負荷が小さいと考えられる。

4.4 結言

本章では、純金属サンプルを利用した溶解・析出実験を行い、以下の結果が得られた。

(1) 純 Au は、ハロゲン化銅含有 DMSO 中で溶解した。酸化剤である CuX₂(X = Br, Cl), およびハロゲン化物である KBr, NaCl の濃度が増大するに従って、溶解量・溶解速度ともに増大することが確認された。溶解速度については、CuBr₂ を 0.1 M 含有する溶媒で 1.37 mol·m⁻²·h⁻¹, CuBr₂ を 0.1 M 含有する溶媒で 0.45 mol·m⁻²·h⁻¹ となり、既存研究の速度を大幅に上回った。

(2) Au を溶解させた溶媒に H₂O を添加したところ、溶解 Au が析出し、回収された。5.0 mL 以上の H₂O を添加することで 80 % 程度の回収率となったが、析出物中に Cu が混入した。

一方、析出剤である H₂O に H₂SO₄, または HCl を添加したところ、Cu の析出が防止され、高純度の Au を回収できた。回収率も、5.0 mL 以上の添加で 90 % 程度に向上した。

(3) EEE に共存する他元素について、Au と共存させた溶解・析出実験を行ったところ、Cu, Ni, Sn, Zn のいずれも、Au の溶解を阻害することが確認された。特に Sn については、比較的早い段階で Au の溶解が停止するなど影響が大きかった。

また、Au と他金属が共存する溶媒に H₂SO₄, HCl を添加して析出させたところ、Cu, Ni, Zn については析出が確認されず、Au の回収率も 90 % 程度となった。一方 Sn が共存した溶媒では Au は析出しなかった。このことから、Sn は Au の溶解・析出を阻害することが確認された。

Sn については、ハンダの成分として EEE に必ず含有されていることから、何らかの前処理の必要性が示唆された。また他の金属についても、酸化剤の消費を防ぐという観点から事前の除去が望ましいことが示唆された。

(4) HCl を添加して析出させると、表面に突起物があるコンペイトウ状の粒子が得られた。この粒形状・粒径は、溶解・析出条件によってある程度コントロール可能であり、24 時間の析出では溶解 Au 濃度が 13 mM 以上、および Cl⁻ イオン濃度が 1.5 M 以下の領域においてのみコンペイトウ状の粒子が確認された。Au 濃度が上記領域を下回ると粒径の小さな球状の粒子が、Cl⁻ イオン濃度が上記領域を上回ると、粒同士が凝集したような球状の粒子が得られた。

また、析出時間によっても粒形状・粒径に変化が見られ、2.0 M の HCl 添加では最初に生成した粒子を核とする龍成長の可能性が示唆された。ただし、粒径と析出時間の間に明確な相関関係が確認されていないため、In-situ 観察を含め、さらなる観測の必要がある。

(5) 使用済み溶媒について、添加 H_2SO_4 の蒸留による除去、および溶媒再生を行ったところ、再生溶媒での溶解が可能であることが確認された。このことから、溶媒の複数回利用が可能であることが確認され、従来の手法に比べてコスト・環境負荷の小さな手法であることが示唆された。

以上のことから、本章で検討を行ったハロゲン化銅含有 DMSO を利用した精錬プロセスは、既存の湿式法に対してコスト・環境負荷の面で有利なプロセスであると考えられる。また、HCl を用いた析出を利用することで、機能性材料の製造方法としても利用できる可能性があることも示唆された。

本章の引用文献

- [1] National Institute for Materials Science, Rare metal · Rare earth tokushu: <http://www.nims.go.jp/research/elements/rare-metal/urban-mine/> (accessed 2015-10-31)
- [2] Ministry of Economy, Trade and Industry, 3R system-ka kanousei chousa jigyou: http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/h18fy/180403-87_cjc/180403-87_k.pdf (accessed 2015-10-31)
- [3] L. Wang, M. Imamura and Y. Yamauchi: CrystEngComm. 14 (2012), 7594–7599.
- [4] D. T. Saqyer, G. Chlerlcato, Jr., C. T. Angells, E. J. Nanni, Jr. and T. Tsuchiya: Anal. Chem. 54 (1982) 1720–1724
- [5] G. Senanayake: Hydrometallurgy 115–116 (2012), 1–20.
- [6] J. O. Marsden and C. I. House: *The Chemistry of Gold Extraction Second Edition*, (2006), p. 113-114
- [7] W. Lin, R. Zhang, S. Jang, C. Wong and J. Hong: Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010), 7929–7932

第5章 精錬プロセスの設計及びコスト計算

5.1 本章の目的

本章では、第4章で開発したAuの精錬プロセスを実際のWEEEに適用することを考慮し、プロセスの設計を行う。また、設計したプロセスについてコストの試算を行い、既存プロセスと比較することで新規リサイクルプロセスとしての有効性を評価することを、本章の目的とする。

5.2 手法

5.2.1 プロセス設計

第4章において、WEEEおよび使用済み基板に含有されるAu以外の金属も有機王水で溶解することが確認された。特に、ハンダの成分として必ず含有されるSnが、溶解・析出の際に大きな影響をおよぼすことが確認されており、何らかの前処理が必要であることが示唆された。また、DMSOが基板に用いられるエポキシ樹脂を溶解することも既往研究で確認されている[1]ため、未処理の基板を有機王水で処理した場合、溶解した樹脂の析出や溶媒の変質などが発生し、これらに対する前処理が必要となる。

以上のことを鑑み、本研究では使用済み基板に対して、第1章で言及した二酸化チタン(TiO_2)を利用する酸化処理[2]を適用することとした。この処理では、基板の樹脂が水や二酸化炭素まで分解されて除去される他、酸化雰囲気によりAu以外の金属表面が酸化皮膜によって被覆されることにより、溶解を防止できると考えられる。

この前処理を含むリサイクルプロセスを設計するに際しては、下記(1) - (3)のような境界・操業条件を設定し、またAuの回収には、第4章で開発した「有機王水による製錬プロセスを利用したWEEEからのAuリサイクルプロセス」を利用することとした。

- (1) 荒破碎により、貴金属を多く含有する基板を取り出す時点をプロセスの開始点とした。
- (2) 取り出された基板に対して、前述した TiO_2 を利用した前処理[2]を施し、樹脂や他の金属元素など、Auの溶解と析出を阻害する物質を処理することとする。前処理を施した基板に対して、第4章で開発した手法を適用し、Auを回収する。なおこの処理では、基板中に含有されるAuのみが溶解・回収されると仮定し、他元素の影響は考慮しなかった。
- (3) 溶媒は3回利用するとし(蒸留処理は2回)、3回目の使用後廃液として処理されるものとする。廃液処理されるまで劣化はないものとし、また添加する酸性の H_2O (H_2SO_4 または HCl を含有)は蒸留分離後再利用されたとした。この廃液処理を終了点とした。

なお、WEEE中に含有されるAuについては、全てが溶解・回収されると仮定している。また処理後に発生する固体残渣については、実プロセスでは回収しきれなかった貴金属などを含有するために有価物として売却できる場合もあるが、その際の売却価格や処理費が不明であったため、今回のコスト試算ではその点については考慮しなかった。

5.2.2 コスト試算方法

5.2.1で設計したプロセスについて、消費する薬品コスト、蒸留工程におけるエネルギーコストを積算し、DMSO 1 Lあたりのコストを試算した。またこの結果を利用し、Au 1 gあたりのコストを推計した。薬品コストは、工業グレードの販売価格と消費量を乗じて得た。混合溶媒は、第4章における実験条件を元に、H₂Oを減圧条件下(0.01 MPa)で蒸留・除去させることとした。熱量は重油の燃焼で得ることとし、この際の熱効率を50%と設定したうえでコストを試算した。H₂Oの蒸発熱、および重油の燃焼時の発熱量は、それぞれ文献[3, 4]より得た。TiO₂を利用した前処理については、WEEE中のAu品位を変化させてコスト試算を行い、品位の変化によるコストへの影響を評価した。

同様のコスト試算を既存プロセス、特に湿式法でもよく用いられているシアン化物を利用したプロセス(青化法)についても適用し、本研究で開発した手法と比較することで、有機王水を利用したプロセスのリサイクル手法としての有効性を評価した。コスト試算に際しては、インドにおける操業データ[5]を利用し、薬品の消費量などを積算した。

5.3. 結果

5.3.1 本精錬プロセスのAuリサイクルコスト

5.2.1で設計したプロセスフローを、Fig. 5.1に示す。右側に示した溶媒の処理については、2回は上側の蒸留処理を行い、3回目には下側の廃液処理を行う。

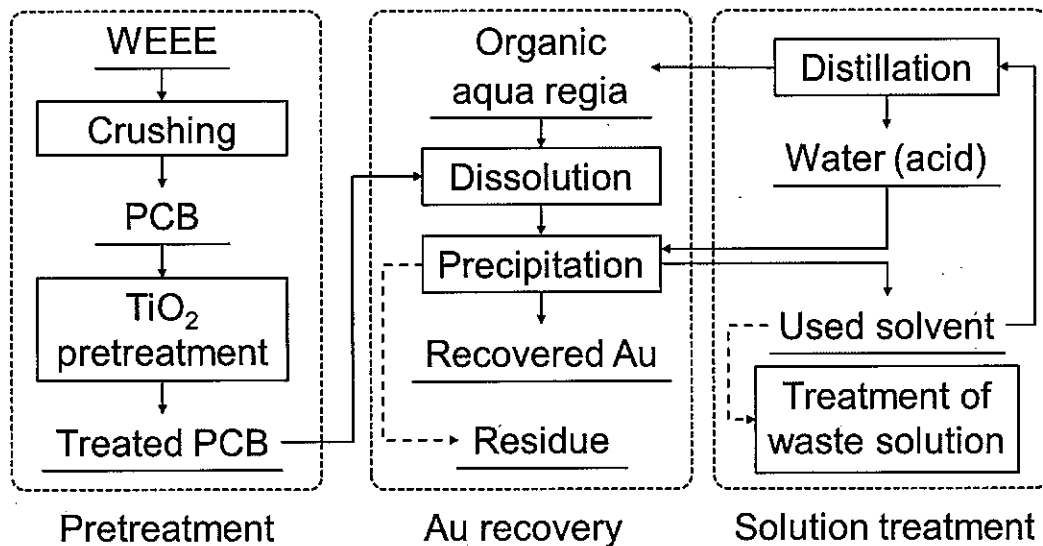


Fig. 5.1 Schematic illustration of recycling process of Au from WEEE.

荒破碎や TiO₂ による前処理などを除いた、DMSO 1 L あたりの処理コストについて、Table 5. 1 (a)に CuBr₂ と KBr を利用した場合、(b)に CuCl₂ と NaCl を利用した場合の試算結果を示す。

Table 5. 1 Cost estimation of Au recycling from WEEE using organic aqua regia, (a): using CuBr₂ and KBr, and (b): using CuCl₂ and NaCl.

(a) Using CuBr ₂ and KBr	Amount	Price	Cost
DMSO (solvent)	1 L	¥ 220 / L	¥ 220
CuBr ₂ (oxidant)	44.5 g	¥ 1,090 / kg	¥ 48.5
KBr (halides)	23.9 g	¥ 18.8 / kg	¥ 0.45
H ₂ SO ₄ (precipitant)	7.47 g	¥ 37.5 / kg	¥ 0.28
Distillation	1 L	¥ 8.94 / L	¥ 17.9
Treatment of waste solution	1 L	¥ 500 / L	¥ 500
Total cost	-	-	¥ 787 / L-DMSO

(b) Using CuCl ₂ and NaCl	Amount	Price	Cost
DMSO (solvent)	1 L	¥ 220 / L	¥ 220
CuCl ₂ (oxidant)	27.0 g	¥ 375 / kg	¥ 10.1
NaCl (halides)	17.0 g	¥ 18.8 / kg	¥ 0.32
HCl (precipitant)	200 g	¥ 18.8 / kg	¥ 3.26
Distillation	1 L	¥ 8.94 / L	¥ 17.9
Treatment of waste solution	1 L	¥ 500 / L	¥ 500
Total cost	-	-	¥ 752 / L-DMSO

DMSO 1 L あたりのコストは、CuBr₂ を利用した場合で 787 円、CuCl₂ を利用した場合で 752 円となった。一方、DMSO 1 L を利用し 1 サイクルあたりで処理できる Au の重量は、CuBr₂ を利用した場合で 21.1 g、CuCl₂ を利用した場合で 15.7 g であり、今回は溶媒を 3 回利用するという仮定であるため、DMSO 1 L あたりで処理できる Au の総量は、それぞれ 63.3 g、47.1 g となる。そのため、Au 1 g あたりのコストに換算すると、それぞれ 12.4 円、15.9 円と試算された。

なお、上記試算では溶媒の利用回数を 3 回としているが、この回数を 1 回から 10 回まで変化させた場合の、Au 1 g あたりの処理コストの変化を Fig. 5. 2 に示す。図中、黒色が薬品の価格、白色が DMSO およびその蒸留コスト、灰色が廃液処理を示す。また、(a)が CuBr₂ と KBr を利用した場合の、(b)が CuCl₂ と NaCl を利用した場合のコストを示す。

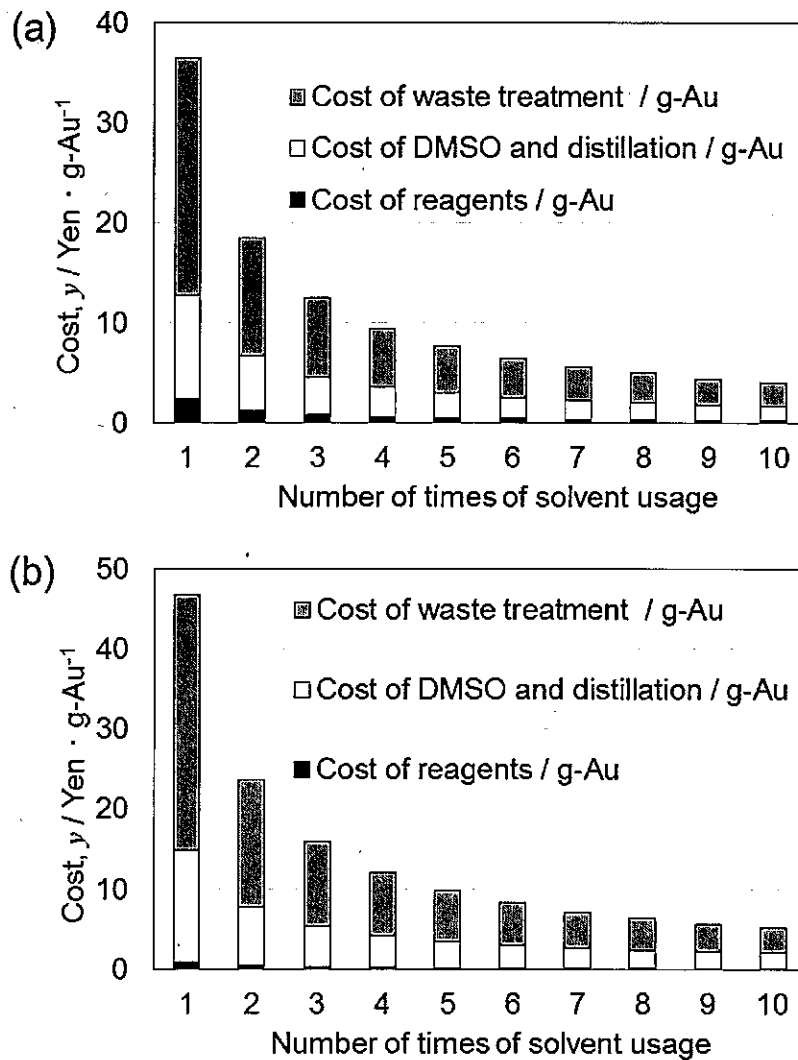


Fig. 5. 2 Change of recycling cost / g-Au by the number of times of solvent usage, (a): using CuBr₂ and KBr, and (b): using CuCl₂ and NaCl.

この図や Table 5. 1 からわかる通り、いずれの溶媒で Au を処理した場合でも、コストの大部分を廃液処理と DMSO とその蒸留コストが占めた一方、ハロゲン化銅やハロゲン化物といった溶質の価格が占める割合はごく小さいという結果になった。そのため、Au 1 g あたりの処理コストは蒸留による再生回数に大きく依存する。例えば、溶媒を 1 回しか利用しない場合のコストがそれぞれ 36.5 円、46.7 円となるのに対し、5 回の利用で 7.63 円と 9.80 円、10 回の利用で 4.03 円と 5.19 円となる。このことから、再生回数の増大、および再生による溶媒の劣化をどのように防ぐかが、新規プロセスを WEEE のリサイクルに適用する際のコスト削減において重要となる。

Table 5. 2, および Fig. 5. 3 に、WEEE に対する荒破碎のコスト、TiO₂を利用した前処理のコスト、および上述したプロセスコストについて、WEEE 中の品位を変化させた場合の Au 1 g あたりの試算結果を示す。なお、各条件における結果の比較を容易にするため、Fig. 5. 3 内における Y 軸の最大値は 650 円に止め、上限を超える 10 ppm の試算結果については図中に結果を追記した。

荒破碎のコストは 10 円 / kg - WEEE と仮定し、Au の回収コストは先述の試算結果を元に、Au 1 g あたり 15 円と仮定した。また TiO₂による処理については、現在開発途上であることを考慮し、基板 1 kg あたりの処理コストに 10 - 100 円の幅をもたせ、それぞれの処理費の時のコストを試算している。基板中の Au 濃度は、WEEE 全体の濃度に対して 5 倍と仮定した。例えば Au を 200 ppm 含有する WEEE の場合、1 g の Au を抽出するためには 5 kg の WEEE を破碎し、取り出された 1 kg の基板を TiO₂で処理することになる。

Table 5. 2 Comparison of cost estimation of Au recycling from WEEE containing pretreatment by the change of TiO₂ pretreatment cost, (a): ¥ 10 / kg - PCB, (b): ¥ 50 / kg - PCB, and (c): ¥ 100 / kg - PCB.

(a) Content of Au in WEEE (in PCB)	Mechanical crush	TiO ₂ pretreatment (¥ 10 / kg - PCB)	Au recovery	Total cost
200 ppm (1000 ppm)	¥ 50	¥ 10	¥ 15	¥ 75
100 ppm (500 ppm)	¥ 100	¥ 20	¥ 15	¥ 135
50 ppm (250 ppm)	¥ 200	¥ 40	¥ 15	¥ 255
10 ppm (50 ppm)	¥ 1000	¥ 200	¥ 15	¥ 1215
(b) Content of Au in WEEE (in PCB)	Mechanical crush	TiO ₂ pretreatment (¥ 50 / kg - PCB)	Au recovery	Total cost
200 ppm (1000 ppm)	¥ 50	¥ 50	¥ 15	¥ 115
100 ppm (500 ppm)	¥ 100	¥ 100	¥ 15	¥ 215
50 ppm (250 ppm)	¥ 200	¥ 200	¥ 15	¥ 415
10 ppm (50 ppm)	¥ 1000	¥ 1000	¥ 15	¥ 2015
(c) Content of Au in WEEE (in PCB)	Mechanical crush	TiO ₂ pretreatment (¥ 100 / kg - PCB)	Au recovery	Total cost
200 ppm (1000 ppm)	¥ 50	¥ 100	¥ 15	¥ 165
100 ppm (500 ppm)	¥ 100	¥ 200	¥ 15	¥ 315
50 ppm (250 ppm)	¥ 200	¥ 400	¥ 15	¥ 615
10 ppm (50 ppm)	¥ 1000	¥ 2000	¥ 15	¥ 3015

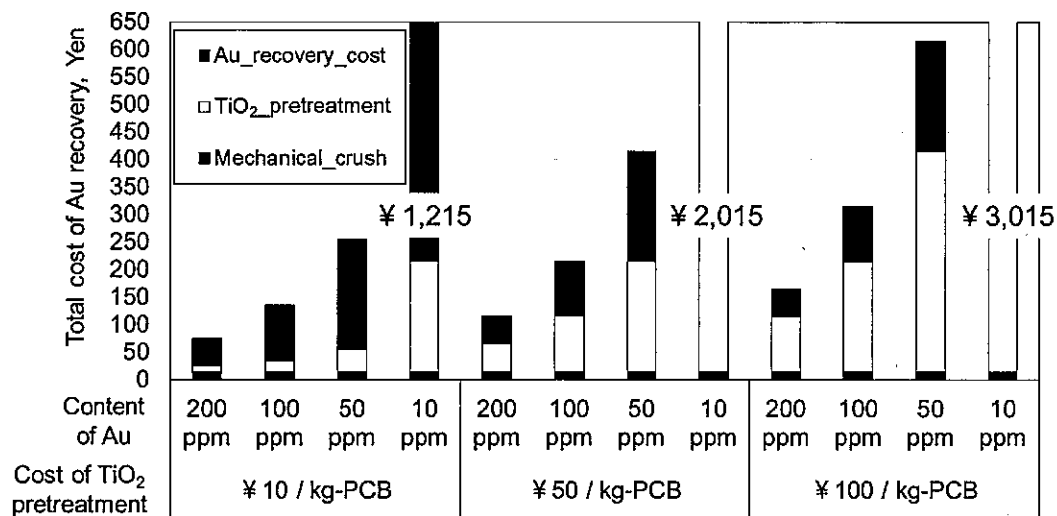


Fig. 5. 3 Comparison of cost estimation of Au recycling from WEEE containing pretreatment by the change of TiO₂ pretreatment cost.

この試算結果から、プロセスコスト全体に対して Au の溶解・析出コストが占める割合は比較的小さいこと、また TiO₂ による前処理コストの上昇、および WEEE 中の Au 品位の減少に伴って前処理のコストが急激に上昇し、プロセスコスト全体も上昇するという結果が得られた。

第 2 章で指摘したとおり、近年は WEEE 中の Au の含有量は減少傾向にある。よって、今後湿式法による Au のリサイクルを促進するためにはコスト全体の最適化が重要であり、そのためには荒破碎、前処理のコスト低減も重要な課題となる。なお、この試算結果と既存プロセスとのコスト比較は、5.3.2 で詳述する。

5.3.2 既存プロセスとのコスト比較

Table 5.3 に、現在のインドにおいて Au を 1 g 処理する際に必要となる各種物質量、発生する廃液、およびそこから計算された Au 1 g あたりの処理コストを示す。なお、当該研究では Unknown Salt などが計上されているが、価格計算などに利用できないため今回の試算からは除外した。また、シアン化物については”Substance 1”として投入されており、「大半がシアン化ナトリウム(NaCN)またはシアン化カリウム(KCN)で構成される」という表記[5]であったため、本試算ではそれぞれの販売価格を元に、試算結果に幅を持たせた。

Table 5.3 Input and output materials of the cyanide leaching per gram recovered Au [5].

		g / g · Au	Price	Total cost
Input	Cyanide (NaCN or KCN)	185	¥ 144 (NaCN) – ¥ 720 (KCN) / kg	¥ 26.6 (NaCN) – ¥ 133 (KCN)
	Aluminum	46.7	¥ 240 / kg	¥ 11.2
	Nitric Acid	677	¥ 42.0 / kg	¥ 28.4
	Lime	46.7	¥ 18.0 / kg	¥ 0.840
	NaCl	393	¥ 18.8 / kg	¥ 7.39
	Caustic soda	245	¥ 48.0 / kg	¥ 11.8
	Output	Waste solution	3.02 * 10 ⁴	¥ 500 / L
Total	–	–	–	(¥ 86.2 – 192) + ¥ 15,100

なお、日本国内で操業されている青化法では、シアン化物が系外に排出されて環境負荷や健康被害を及ぼすことを防止し、また処理コストの軽減のため、廃液からの回収・再利用が行われている。具体的には、廃液を酸性にしてシアン化水素として気化させ、NaOH 溶液に吸収させることで NaCN 溶液とし、Au の溶解プロセスで再利用される[6]。またインドにおけるプロセスでは、Au 1 g に対して廃液の発生量が約 30 L となっており、この処理コストが Au の価格を大きく上回る結果となったため、実際にはこの量は排出されていないと考えられる。

以上のことから、Table 5.3 で示したプロセスにおいても日本同様、廃液からはシアン化物などの溶質が回収されて複数回利用され、また廃液処理時には減容が行われていると考えられる。溶媒・溶質のリサイクル、および廃液処理を伴わない条件下での既存プロセスでの Au の回収コストは、Table 5.3 に示す通り、1 g あたり 86.2 – 192 円と試算された。

また企業へのヒアリングにより、地金価格と買い取り価格の差が (1) Au の回収に必要な薬品およびエネルギーコスト、(2) 発生した廃棄物の処理費、(3) プロセス操業にかかる人件費、(4) 回収した Au 地金に対する保険および輸送費、(5) 企業の利益、などからなるという情報が得られている。Au 1 g あたりの価格差が 400 – 500 円程度であることから、プ

ロセスコストである((1) + (2))もこの価格未満であると考えられる。上記の結果も併せて考えると、Au 1 g あたりの処理コストはおおよそ数百円のオーダーであると考えられる。

この結果を、Table 5.2 に示した試算結果と比較した。TiO₂による前処理コストを 10 - 50 円 / kg - PCB と仮定した場合、WEEE 中の Au 品位が 50 ppm 程度までであれば、本手法は既存プロセスとほぼ同等かより低いコストで処理できると考えられる。企業へのヒアリングにより、湿式法による WEEE からの Au 回収は、100 ppm が品位の下限とされている。このことから、本手法の適用により 50 ppm という Au 品位の低い WEEE の処理も可能となり、湿式法による回収対象を拡大できると考えられる。一方、TiO₂による前処理コストが 100 円 / kg - PCB の場合、WEEE 中の Au 品位が 100 - 200 ppm の範囲では既存プロセスとほぼ同等の処理コストとなり、50 ppm まで品位が下がった場合は上回ると試算され、コスト的なメリットは見られなかった。このため、回収対象とできる WEEE の Au 品位は拡大できず、リサイクル対象の拡大は見込めない。

また、WEEE 中の Au 濃度が 10 ppm の場合は、いずれの条件においても処理コストが 1000 円 / g - Au を超えるため、本手法を適用しての回収はコスト的に成立しないという試算結果となった。この場合、製錬所を利用した山元還元により、副産物として貴金属を回収するという手法が適すると考えられる。

以上のことから、本研究で開発した手法を品位の低い WEEE に適用する際に、取り出された基板に対して TiO₂による前処理を行う場合は、10 - 50 円 / kg - PCB 程度にコストを抑える必要が示唆された。

一方、第 4 章で示した通り、CuCl₂を利用したプロセスでは特殊な形状の粒子が析出する。このような形状の粒子は表面積が大きく、機能性材料としての性質を持つ可能性が示唆されており[7]、回収物に対して付加価値を与えられるため、この点も既存プロセスに対して有利な点となる。

5.4 結言

本章では、第 4 章で開発した有機王水による製錬プロセスを利用した、Au の新規リサイクルプロセスの設計を行い、そのプロセスコストの試算を行った。

その結果、溶媒を 3 回利用するという仮定に基づくと、Au 1 g あたりの処理コストが 12.4 - 15.9 円の範囲となった。この大半を廃液処理と DMSO 関連が占めていることから、コスト低減のためには蒸留による溶媒の再生回数、および再生時の劣化防止が重要であることが示唆された。また、WEEE の荒破碎、および TiO₂を利用した前処理を含めたコストを試算すると、WEEE 中の Au 品位によって大きな差が出るという試算結果が得られた。WEEE 中の Au 含有量が減少傾向にあることから、前処理についても効率化やコスト低減が重要であることが示唆された。

このコストを既存プロセスと比較した。実際には、前処理や人件費などの要素もあって単純な比較はできないため、境界条件や操業条件の設定によって大きく結果は異なるが、従来の手法に比べコストを低減できるという試算結果が得られた。処理に際してTiO₂による基板の前処理を行う場合、このコストを10 - 50 円 / kg - PCB 程度に抑えられればWEEE中のAu品位が50 ppm程度のものでコスト的に既存プロセスを下回り、現状では湿式法で回収できる下限とされている100 ppmを下回る品位のWEEEも回収対象とできる可能性がある。しかし、前処理コストが100 円 / kg - PCB程度になった場合はコスト的なメリットがないため、回収対象の拡大は難しい。このことから、前処理を含めたコスト低減が重要であることが示唆された。

一方、CuCl₂を利用したプロセスでは特殊な形状の粒子が得られる点が、従来の回収プロセスにはない利点として考えられる。

以上のことから、有機王水を利用した製錬プロセスは、WEEEに対する新規リサイクル手法としての適性を有するという結論が得られた。

本章の引用文献

- [1] P. Zhu, Y. Chen, L. Wang, G. Qian, W. J. Zhang, M. Zhou and J. Zhou: *Environ. Sci. and Technol.*, **47** (2013), 2654-2660
- [2] J. Mizuguchi, S. Suzuki, M. Kaneko and H. Takahashi: *Materials Transactions*, **56** (2015), 1615-1625
- [3] M. Iguchi: *JSME STEAM TABLES*, (The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, 1999), p. 41
- [4] Ministry of Environment, Global Environmental Bureau:
http://www.env.go.jp/earth/ondanka/santeiho/guide/pdf1_6/mat_01.pdf (accessed 2015-10-31)
- [5] M. Keller: Diploma thesis at the Institute for Spatial and Landscape Planning, Regional Resource Management at the ETH Zurich, "ASSESSMENT OF GOLD RECOVERY PROCESSES IN BANGALORE, INDIA AND EVALUATION OF AN ALTERNATIVE RECYCLING PATH FOR PRINTED WIRING BOARDS" (2006)
- [6] M. Tanaka: *J. of MMIJ*, **123** (2007), 675-677
- [7] L. Wang, M. Imamura and Y. Yamauchi: *CrystEngComm*. **14** (2012), 7594-7599.

第6章 総括

本論文は、資源としての Au の重要性を鑑み、現状の課題を明らかにし、コスト、環境負荷のより小さな新規リサイクルプロセスの開発を目的とした。

第1章では、Au の消費の現状、消費を分析する手法としての SFA、および現状行われているリサイクルプロセスについて概説した。その上で、日本国内における EEE 由来の Au 排出量推計の重要性、および湿式法を利用したコスト、環境負荷のより小さな新規リサイクルプロセスの必要性を示した。

第2章では、日本国内で EEE 向けに消費され、社会中にストックされた後に使用済み機器中に含有されて排出される Au 量について、SFA を用いて推計を行った。また、重要な EEE である携帯電話について、基板中の含有量の分析を行った。その結果、消費量、ストック量、使用済み機器中の含有量のいずれも近年減少傾向にあるという結果が得られた。特に 2007 年から 2008 年にかけて消費量が急減したが、これは携帯電話の Au 含有量原単位、および生産数が同時期に急減したためと考えられる。また、Au のリサイクルポテンシャルに相当する使用済み機器中の含有量も、2008 年の最大 6.90 t から、2012 年には 4.84 t まで減少しているという推計値が得られた。EEE 中の Au 品位による分析もあわせて行ったところ、Au を 50 ppm 以上含有する使用済み機器中の含有量が最大 5.11 t、100 ppm 以上の場合で最大 3.77 t と推計され、先の推計結果と比較するとそれぞれ最大 1.79 t、3.29 t 減少すると試算された。湿式法で WEEE から Au をリサイクルする場合、品位の下限が 100 ppm 程度とされていることから、既存のプロセスではこの減少分が別のリサイクルプロセス、あるいは廃棄フローへ流れる量であると考えられる。また、50 ppm 以上、および 100 ppm 以上の推計結果を比較すると、最大で 1.51 t の差が出ると推計された。よって、より低品位な WEEE に対して適用可能な湿式法を開発することにより、この差分も湿式法で回収できると考えられる。原単位の変動を考慮した感度分析を行った場合、消費量、ストック、使用済み機器中の含有量のいずれも、最大値を利用した推計値と最小値を利用した推計値の差が 2 倍程度という同様の結果が得られた。

第3章では、ハロゲン化銅含有 DMSO 中での Au の溶解、および H₂O の添加による Au の析出について、電気化学測定、および熱力学計算を用いてメカニズムの解析を行った。また、EEE 中に含有される他の金属についても同様の分析を行い、溶解、析出の可能性を評価した。その結果、酸化剤である Cu イオンと Au の酸化還元電位が、DMSO 中と水溶液系で逆転することが確認され、ハロゲン化銅含有 DMSO 中では Au が溶解し、溶解 Au を含む溶媒に H₂O を添加することで析出することが電気化学的に確認された。また、Ag、Cu、Ni、Sn や Zn といった、EEE 中に共存する元素についても、同様に溶解、析出することが確認された。このことから、ハロゲン化銅含有 DMSO は既存研究で提案されていた「有機王水」という概念に相当する溶媒であると結論づけた。

第4章では、第3章で得られた結果を元に、Au に対して実際の溶解・析出実験を行った。

また、EEE 中に含有される他の金属についても同様の実験を行い、Au の溶解、析出への影響を評価した。その結果、ハロゲン化銅含有 DMSO 中で Au が溶解し、H₂O の添加により析出、回収できることが確認された。溶解速度は既存の湿式法に比べて十分早いことが確認され、また溶媒全体を酸性領域に維持することで析出粒子への Cu などの不純物混入を防止でき、純度の高い Au を回収できた。さらに、HCl の添加ではコンペイトウ状の特殊な形状の粒子が析出し、溶解、析出条件で形状や粒形を制御できることが確認された。このことから、本手法は Au のリサイクル手法だけでなく、機能性材料製造法としての特長をも持つと考えられる。一方、Cu, Ni, Sn や Zn 等の、EEE 中に共存する元素についても同様に溶解、析出することが確認され、特に Sn については、Au の溶解を著しく阻害し、また析出処理を行っても Au が全く析出しないなど大きな影響が確認された。Sn はハンダの成分であり、WEEE 中には必ず含有されるため、溶解処理前に何らかの方法で除去する必要性があることが示唆された。一方、析出時に添加した H₂O は蒸留により除去でき、溶媒の再利用が可能であることが確認された。このことから、有機王水を用いて閉鎖系の Au リサイクルプロセスが構築可能であり、廃液の発生を減少させられ、コスト・環境負荷を軽減できることが示唆された。

第 5 章では、上記プロセスを実際に操業する際のコスト試算を行った。その結果、溶媒を 3 回利用するという仮定では、Au 1 g あたりの処理費用が、CuBr₂ と KBr を利用した場合で 12.4 円、CuCl₂ と NaCl を利用した場合で 15.9 円と試算された。この大半を溶媒、および廃液処理費用が占めているため、コスト低減のためには溶媒の再生回数、および溶媒再生時の劣化防止が重要であることが示唆された。また、既存プロセスとコストを比較すると、境界条件や操業条件にもよるが、数分の一から数十分の一まで低減できるという試算結果が得られた。ただし WEEE 中の Au 濃度によっては、前処理によるコストが大きく影響することもあるため、前処理まで含めたプロセス全体の最適化が必要であることが示唆された。

以上のことから、本研究で開発した有機王水を利用した貴金属の精錬プロセスは、WEEE からの Au のリサイクルに際しても有効であると結論付けられた。

今後は、本研究で開発した Au リサイクルプロセスについて、前処理による共存元素の除去や蒸留によって再生された溶媒による溶解・析出など、実際に WEEE への適用を行い、操業条件の最適化などを行う。

謝辞

本論文の執筆に際して、指導教官である東京大学大学院 松野泰也准教授に心より感謝申し上げます。研究の遂行や論文の執筆に関して至らない部分が多く、様々な面で大きな負担をおかけしたにも関わらず、厳しくかつ温かい指導をいただき、博士課程の研究を完遂することができました。感謝の念に堪えません。

また、副査である森田一樹教授、岡部徹教授、木村薫教授、高井まどか教授、村上进亮准教授には、様々な場面を通じてご指導やご助言、また研究遂行におけるご支援を賜りました。特に、岡部教授にはレアメタル研究会や貴金属シンポジウムを通じて、様々な人脈作りの機会を賜りました。また木村薫教授には、東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム(MERIT)を通じて様々なご指導を頂き、研究の遂行において極めて大きな助言を賜りました。増子昇名誉教授には、電気化学について様々な助言やアドバイス、文献のご紹介をいただき、また研究の遂行に温かい激励を賜りました。マテリアル工学専攻 共通機器室の中村光弘様には、SEMでの試料分析に際して、様々な助言や支援を賜りました。

研究室で同じ時間を過ごした藤墳新菜さん(2013年度修了)、戸川直樹さん(2014年度修了)、服部遼馬さん(2014年度修了)、梅原佳那さん(2015年度修了)、栗本尚侑さん(2015年度修了)、山本一貴さん(2013年度卒業)、重田晃輝さん、鈴木翔さん、松原慎さん(2014年度卒業)、諫山都子さん、木村将志さんの諸賢には、研究室での様々な業務などで支えてもらい、また学生生活の楽しさを味わわせてもらいました。彼ら、彼女らの存在が、研究遂行に際して極めて大きなサポートとなりました。さらに、研究室の秘書である峯尾知子様、鶴野千穂様には、3年間の在籍中様々な支援をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

金の物質フロー分析に際しては、東京鐵鋼株式会社の櫻井憲一様、矢作暢敏様、名古屋隆司様、長瀬優希様、また株式会社エコナジーの小田部和美様から、現場見学の機会や様々なアドバイスを賜りました。使用済み機器からの金回収の実験に際しては、上記の方々に加え、株式会社ツルオカの押野賢太郎様、中澤信之様から、設備の利用などに際して様々なご支援を賜りました。赤外線分析の際には、日本分光株式会社の阿部和彦様、照山晋様に、技術面で様々なご支援を賜りました。

本研究は、東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム、日本学術振興会科学研究費助成事業(26・9845)、および環境省環境研究総合推進費(3K133006)による支援を受けて行われました。この場を借りて御礼申し上げます。

最後に、研究生活を続ける上で様々な相談に乗ってくれ、人生の先達としてアドバイスをくれた両親、博士課程の先達として忠告をくれた兄に、感謝を捧げたいと思います。

2016年2月25日

吉村 彰大