

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 吉村 彰大

近年、電気・電子機器(Electric and Electronic Equipment, EEE)の普及が日本国内のみならず世界的に進んでいる。この EEE には様々な素材が利用されているが、電気伝導性や耐蝕性の高さから、金(Au)やパラジウムなどの貴金属が用いられており、一定の需要がある。貴金属は、鉱石中の品位が数 ppm 程度と低いいため、採掘・精錬時の環境負荷が大きい。一方、EEE 中、および使用済み機器(Waste of EEE, WEEE)中の品位は、場合によっては数百 ppm に達することもある。WEEE を二次資源とする貴金属リサイクルは、天然資源やエネルギーの消費を抑制できるため、持続可能な社会構築のために重要な技術となる。

リサイクルによる素材の循環利用のためには、対象とする素材について消費量、ストック量、廃棄量といったフローを把握する必要がある。この分析には、従来からマテリアルフロー分析(Material Flow Analysis, MFA)や物質フロー分析(Substance Flow Analysis, SFA)といった手法が広く用いられてきた。しかし MFA あるいは SFA は、鉄鋼や銅(Cu)と言ったベースメタル、あるいはインジウムやジスプロシウムといった一部のレアメタルに対して行われているものの、日本国内で消費される貴金属に対しては概数把握にとどまっているため、日本の社会中における貴金属のストックや廃棄量の精密な評価は行われていない。

現在行われている貴金属のリサイクルは、大きく乾式法と湿式法に分けられる。それぞれに特長と課題はあるが、乾式法は大規模操業が行われるため、施設の立地に制限があり輸送時にコスト・環境負荷が発生する。一方、湿式法では、乾式法に比べ小規模設備でも操業可能で、立地や新規参入の面での問題は小さいが、廃液発生に伴うコスト負担や環境負荷が大きい。WEEE を二次資源として有効活用する際に、主な発生地が人口密集地であり、乾式法の拠点まで輸送するコスト・環境負荷などを考慮すると、既存の手法よりもコスト・環境負荷を小さくした新しい湿式法が重要となる。

このような背景から、本研究では特に Au に着目し、(1) 日本国内における EEE 用途に消費される Au の SFA を実施してリサイクルポテンシャルの評価を行い、(2) 有機溶媒を用いた新規の湿式法によるリサイクル手法を開発し、高効率なリサイクルプロセスを構築することを目的とした。そして、新規プロセスと既存プロセスのコスト試算・比較を行い、有効性を評価した。

本論文は、6 章より構成されている。第 1 章で、本研究の背景と目的を示した。第 2 章で

は、日本国内で小型 EEE 向けに消費される Au について、SFA を利用して消費、ストック、および使用済み機器中の含有量を推計した。第 3 章では、電気化学測定・熱力学計算を用いてハロゲン化銅含有ジメチルスルホキシド(Dimethyl sulfoxide, DMSO)中での各金属の溶解・析出の可能性について検討した。第 4 章では、上記検討を元に実際に溶解・析出実験を行った他、蒸留による溶媒の再生可能性についても検討した。第 5 章では、第 4 章で確認された手法を利用した WEEE からの Au リサイクルプロセスを設計し、コスト試算を行い既存プロセスとの比較、評価を行った。第 6 章で、本論文を総括した。

第 2 章では、日本国内における EEE 向けに消費される Au について、1984-2012 年にかけての消費量、ストックを推計し、また使用済み機器中の含有量もあわせて推計した。携帯電話については生産数が多く、原単位の変動も大きいため、基板中の含有量変化も追跡調査した。その結果、最大値は消費量で 8.87 t(2006 年)、ストック量で 44.5 t(2005 年)、使用済み機器中の含有量で 6.90 t(2008 年)とそれぞれ推計され、以降減少傾向にあるという試算結果が得られた。使用済み機器中の含有量が WEEE からのリサイクルポテンシャルに相当するため、Au のリサイクルに際してより効率のよいプロセスの必要性が示唆された。また、Au 品位が 50 ppm 以上、および 100 ppm 以上の EEE について使用済み機器中の含有量を推計し、湿式法が適用可能な品位が変化した場合のリサイクルポテンシャルについて評価した。さらに、影響の大きい製品については原単位の変動を考慮した感度分析も行い、推計結果の誤差について評価した。

第 3 章では、プロセス開発に先立って電気化学測定、および熱力学計算を用いて、Au や EEE に含有される他の金属について、ハロゲン化銅含有 DMSO 中での溶解、および水(H₂O)添加による析出のメカニズムを解析した。その結果、CuBr₂を 0.2 M 含有する DMSO 中、および CuCl₂を 0.2 M 含有する DMSO 中では、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が確認された。このことから、Au / Au³⁺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と考えられるため、Au の溶解が進行すると考えられる。同様に、銀(Ag), Cu, ニッケル(Ni), スズ(Sn), 亜鉛(Zn)等の EEE 中に共存する金属についても、腐食電位が Cu⁺ / Cu²⁺の酸化還元電位に対して卑であったため、溶解が進行すると考えられる。一方、水溶液系では、CuBr₂を 0.2 M 含有する系、CuCl₂を 0.2 M 含有する系のいずれにおいても、Au / Au³⁺の酸化還元電位が Cu⁺ / Cu²⁺の酸化還元電位に対して貴であるという計算結果が得られた。このことから、Au が溶解している溶媒に対して H₂O を添加することで、溶解 Au を析出させ回収できると考えられる。また、Ag, Cu, Ni, Sn, Zn について同様の計算を行い、溶解・析出時に考えられる影響について検討した。この結果を元に、第 4 章において実際のプロセスを想定した Au や他元素の溶解、および析出実験を行った。

第 4 章では、第 3 章で得られた結果を元に、各元素に対しハロゲン化銅含有 DMSO による溶解、および H₂O 添加による析出実験を行った。また、蒸留による溶媒の再生実験を行った。その結果、CuBr₂を含有する DMSO、および CuCl₂を含有する DMSO により Au

が溶解し、 H_2O 添加で析出、回収可能なことが確認された。溶質濃度の増大によって溶解量、溶解速度ともに増大し、特に溶解速度は既存研究に対して十分に高速であることが確認された。また、酸化剤であるハロゲン化銅の他、ハロゲン化物である臭化カリウムや塩化ナトリウムの添加も、溶解量や溶解速度の増大に効果が見られた。析出に際しては、 H_2O のみを添加した場合は析出物中に Cu が混入し、回収率も 80 %程度だったが、硫酸または塩酸(HCl)を添加し、溶媒を酸性に保つことで高純度 Au を回収でき、回収率も 90 %程度に達した。 HCl 添加で析出させた粒子については、その特殊な形状について議論を行った。また、この溶媒は、 Au の他に Cu , Ni , Sn , Zn をも溶解し、特に Sn が Au と共存した場合、溶解・析出ともに著しく阻害することが確認された。さらに、蒸留によって H_2O を分離除去した溶媒でも再度 Au を溶解可能であることが確認されたため、廃液の発生しづらい、閉鎖系のプロセスの構築が可能であることが確認された。このプロセスをベースに、第 5 章で前処理も含めたプロセス設計・コスト試算を行った。

第 5 章では、第 4 章で検討した手法を実プロセスに用いることを想定し、プロセス設計、およびそれに伴うコスト試算を行い、既存プロセスとの比較で有効性を評価した。その際、**WEEE** に対する前処理コストの変動を考慮した感度分析を行い、プロセス全体に与える影響を評価した。その結果、 Au 1 g あたりの処理費用は、 CuBr_2 を含有する DMSO を利用した場合で 12.4 円、 CuCl_2 を含有する DMSO を利用した場合で 15.9 円となり、従来手法を大きく下回った。一方、前処理のコスト変動・**WEEE** 中の Au 品位によってプロセス全体のコストも大きく影響を受けるため、従来回収対象とされてこなかった品位の低い **WEEE** から湿式法で Au をリサイクルする場合、前処理を含めたプロセス全体の最適化などを行う必要性が示唆された。

以上のように本研究では、日本国内における **WEEE** 由来のリサイクルポテンシャルを明らかにし、より低コスト・低環境負荷のリサイクルプロセスの必要性を示した。また、実際にコスト・環境負荷の小さな新規プロセスの開発を行い、今後の **WEEE** からのリサイクルを促進に資する可能性を示した。

本研究で構築した新プロセスは、前述の通り既存プロセスに比べコスト・環境負荷の低い手法であり、今後のリサイクル促進に大いに資すると考えられる。しかし、実際の **WEEE** 中には様々な金属や樹脂などが混在し、本研究では明らかにならなかった影響を及ぼす可能性がある。従って今後は、これらの影響鑑みた **WEEE** の前処理を含めた実操業プロセスの構築、運用を行う必要がある。