有機王水を用いた使用済み電気・電子機器からの金回収プロセスの開発

鷹取 孝太^{1,*} 峯尾 知子¹ 長瀬 優希² 名古屋隆司²
櫻井 憲一² 佐々木文雄² 小田部和美³ 松野 泰也¹

¹千葉大学大学院

²東京鐵鋼株式会社

³株式会社エコナジー

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 12 (2018), pp. 467–475

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Development of Recycling System of Gold from Secondary Resources Using Organic Aqua Regius

Kota Takatori^{1,*}, Tomoko Mineo¹, Yuuki Nagase², Ryuji Nagoya², Kenichi Sakurai², Humio Sasaki², Kazumi Otake³ and Yasunari Matsuno¹

¹Graduate School of Engineering, Chiba University, Chiba 263–8522

²TOKYO TEKKO CO., LTD., Oyama 323–0819

³Econergy Co., Ltd., Chikusei 308–0855

We have developed a novel process for recycling gold (Au) from secondary sources: the leaching of gold using Organic Aqua Regius, e.g. dimethyl sulfoxide (DMSO) or propylene carbonate (PC) solutions containing copper bromide (CuBr₂) and potassium bromide (KBr), which could offer a number of advantages, including eco-friendliness and ease of operation. In this study, we applied PC solution to recover Au from Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE). First, the WEEE samples (memory card, mobile phone board and small appliances) were coarsely grinded and finely grinded. Then, thermal activation of semiconductors (TASC) technology using TiO₂ was applied to decompose the polymers and oxidize base metals containing in WEEEs. Next, the leaching of Au from the oxidized samples were conducted in a PC solution with 0.2 M of CuBr₂ and 0.2 M of KBr, at 353–373 K, followed by biphasic separation with sulfuric acid. The dissolved Au in the PC phase was recovered by reduction of ascorbic acid. The recovery ratio of Au was 56.0%, 67.2% and 65.7% from memory card, mobile phone board and small appliances, respectively. [doi:10.2320/jinstmet.J2018029]

(Received June 11, 2018; Accepted August 6, 2018; Published October 1, 2018)

Keywords: copper dibromide, precious metal, propylene carbonate, recycling, titanium oxide

1. 緒 言

貴金属やレアメタルは様々な工業製品に利用されており、その市場価値は高い。これらの金属は資源として希少であり、鉱石からの製錬時の環境負荷が大きいことなどから、使用済み電気・電子機器等の二次資源から金(Au)などの貴金属の回収強化が重要視されている^{1,2)}。Auをはじめとした貴金属のリサイクル手法については様々な技術が開発されてきた。これらの技術は、大きく分けて乾式法と湿式法があり、前者は大規模設備を利用した操業となるため低コストであるが、立地に制約がある。後者は、小規模で操業が可能であるが、王水やシアン化合物溶液等の溶媒を使用するため、安全面や排水処理における環境負荷が大きい^{3,4)}。

二次資源からの効率的な貴金属リサイクルのためには、発生源である人口密集地帯(オンサイト)での処理が望ましく、

小規模での操業が可能な湿式法を用いた安全かつ環境調和型のリサイクル手法が望まれている。

著者らは、臭化銅(CuBr₂)および臭化カリウム(KBr)を含有する有機溶媒系(有機王水)を用いAuを溶解・析出させる手法を開発してきた^{5,6)}。使用する有機溶媒は大きく分けてジメチルスルホキシド(Dimethyl sulfoxide, DMSO)と炭酸プロピレン(Propylene carbonate, PC)の2種であり、溶媒により特徴は異なるが、2種の溶媒ともCu⁺が溶媒和して安定に存在することが知られている^{7,8)}。そのため、CuBr₂を溶解させたDMSOおよびPC中では、次式に示す反応が進行する。

式(1)より、Cu²⁺は酸化剤として他の物質を酸化して自身はCu⁺に還元される^{7,8)}。CuBr₂を溶解させたDMSOおよびPC系内にAuが存在すると、以下の式で示されるAuの酸化還元電位が式(1)の電位よりも卑であるため、Auの溶解が進行する⁹⁾。

* 千葉大学大学院生(Graduate Student, Chiba University)

DMSO を用いた Au の溶解・析出法の特徴としては、DMSO 溶媒に水を加えることにより溶媒の特性が劇的に変化し、溶媒中での Au の酸化還元電位が式(1)の電位よりも貴となるゆえ、上記の式(1)–(3)の逆反応が進行することである⁹⁾。それゆえ、溶解した Au の析出に水を用いることができる。一方、PC を用いた Au の溶解・析出法の特徴としては、水と完全に混和せず、各種金属を溶解した後、水溶液を添加することで二層に分離することである。この二層分離時に希硫酸水溶液を用いることで、貴金属を選択的に抽出することが可能である⁶⁾。さらに、DMSO および PC は毒性が小さく、常温で低蒸気圧である。さらに、PC は DMSO と異なり、硫黄を含まないため、焼却しても二酸化硫黄を排出しない特長もある。したがって、本研究では DMSO に比べより環境にやさしい溶媒である PC 系を用いた手法を用い、実際の使用済み電気・電子機器(Waste Electric and Electronic Equipment, WEEE)からの Au の回収実験を行う。

有機王水は Au 以外の金属も溶解するため、他の金属と共存した系内では Au の溶出が阻害される⁵⁾。それゆえ、WEEE からの Au 回収においては、含有される他金属が Au の溶解・析出の大きな課題となる。例として携帯電話基板中には、銅(Cu)をはじめとしてアルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、錫(Sn)など20種類以上の金属が含有されている^{10,11)}。また、基板中に含まれる Au の濃度は Cu などの他金属と比べて非常に希薄であり¹¹⁾、効率的な Au の回収には試料中の Au 濃度を濃縮する必要がある。

そこで、本研究では有機王水による Au 溶解のための前処理として、半導体の熱活性 TASC(Thermal Activation of Semi-Conductors)を利用する高温酸化チタン触媒酸化処理を導入する。室温では不活性な半導体を350–500℃に加熱することで、熱励起により価電子帯に正孔が生じる。生成した正孔は、ポリマーから電子を引き抜き、ポリマー内をフリーラジカルが伝播することで高分子を水と炭酸ガスに分解する¹²⁾。半導体の熱活性による酸化作用を用いることで、WEEE 中の基板樹脂を分解し、試料中の Au の濃縮が期待される。一方、CuBr₂および KBr 含有 PC にタンタル、チタン、タングステンなどの酸化皮膜を形成する金属が溶出しないことが報告されている⁶⁾。よって、高温酸化チタン触媒酸化処理により、ポリマーの分解と同時に Au 以外の金属の表面を酸化することで PC への他金属の溶出を抑制することが期待できる。

以上のことから、本研究では WEEE からの有機王水(CuBr₂ および KBr 含有 PC)を用いた Au 回収プロセスの構築を目的とし、前処理として粉碎処理と高温酸化チタン触媒酸化処理を行い、前処理の性能を分析・検討するとともに、有機王水

を用いた Au 回収実験を行い各種条件による抽出率の検討を行った。また、将来的に必要なパイロット規模の実験および経済性評価のために、Au の回収量についての検討も行った。

2. 実験手法

2.1 試料および試薬

CuBr₂(97.0%)、KBr(99.0%)、硫酸(95.0%)、L(+)-アスコルビン酸(99.6%)は富士フィルムと光純薬株式会社から購入したものを使用した。PC(>98.0%)は東京化成工業株式会社から、商業利用も可能な蒸留水は大和薬品株式会社からそれぞれ購入した。

また、実験サンプルの廃電子機器としてメモリカード、携帯電話基板および小型家電(ゲーム機基板、デジタルカメラ基板)を対象とした。基板サンプルに含まれる主な金属の濃度を Table 1 に示す。

2.2 前処理

2.2.1 粉碎・造粒

本研究の Au 回収プロセス全体のフローを Fig. 1 に示す。有機王水を用いた湿式精錬の前処理として、各種基板サンプルの粉碎と造粒を行った。

粉碎処理は、粗破碎と微粉碎に分けて行い、粗破碎では回転速度 1000 rpm にて粉碎を行った。粗破碎後のサンプルを微粉碎機にて回転速度 1500 rpm で 90 sec の間粉碎し、710 μm のふるいにかけ、粒径<710 μm の粉体を得た。粗破碎には、カッティングミル(Verder Scientific Co. Ltd., SM300)、微粉碎には、振動ディスクミル(Verder Scientific Co. Ltd., RS200)を用いた。得られた粉末サンプル中に含まれる Au 濃度を ICP-OES(Thermo Fisher Scientific K.K., iCAP 6300 DUO)に

Fig. 1 Process flow diagram of recovering gold.

Table 1 The main contained metals in the samples (WEEE).

	Au (ppm)	Ag (ppm)	Cu (%)	Pd (ppm)	Ti (%)	Sn (%)
Memory card	840	700	15.4	20	0.25	1.7
Mobile phone board	560	4000	33.3	230	0.43	1.8
Small appliances	607	2200	26.5	53	0.43	3.3

よって分析した (Table 1).

粒径 < 710 μm となった各種基板サンプルに重量比で水 10% とバインダー (澱粉) 3 % を混合し, 造粒機を用いて粒径 3 mm 程度の粒状になるよう, 成型した.

2.2.2 高温酸化チタン触媒酸化処理

530℃ に加熱した酸化チタン触媒層 (1300 g) に造粒した基板サンプルを 8 g/2 min の速度で合計 500 g 投入した. 反応器内には 80 L/min で空気を流入させ, 攪拌速度 60 rpm で処理し, 試料を全量投入後, 1.0–5.0 h 反応機を稼働させた. 触媒層内の基板サンプルは, 710 μm のふるいを用いて, 酸化チタン触媒と分離した. そして, 高温酸化チタン触媒酸化処理後のサンプル中に含まれる Au 濃度を ICP-OES により測定した.

さらに, 得られたサンプルの粒子表面を電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, EPMA, JEOL Ltd., JXA-8100) を用いて分析した. Table 1 より, 電子基板中に多分に含まれる Au 以外の金属元素である Cu および Sn を特定し, その表面状態を酸化処理前後で比較した. また, 酸化の有無は酸素 (O) 元素を検出することで判断した.

2.3 Au 回収実験

PC: 100 mL に CuBr₂ と KBr をそれぞれ 0.2 M になるよう溶解させ, そこに高温酸化チタン触媒酸化処理 (以下, 酸化処理とする.) を行った基板サンプル (30 g) を投入し, ロータリーエバポレータにて加熱・攪拌しながら浸出処理を行った. 浸出処理後の溶液から溶解残渣を減圧濾過によって取り除き, 得られた溶液に 0.1 M に調製した硫酸水溶液 100 mL を添加した. 硫酸水溶液を加えた溶液を攪拌機 (東京理化工機株式会社, MMV-1000W) を用いて, 140 rpm で 10 min の間攪拌し, 静置して PC 層と硫酸水溶液層に分離させた. 分離後, PC 層のみを抽出し, 還元剤としてアスコルビン酸 1 g を加え, 353 K で 1.0 h の間よく振盪した. 振盪後, 常温で 72 h 静置し, 溶液内の析出物を減圧濾過によって回収後, 383 K にて 24 h 乾燥させた. 最終的に得られた回収物を王水に全溶解し, ICP-OES にて Au 元素を分析した. ICP-OES の分析結果は, 濃度から重量換算したものを使用した.

有機王水を用いた精錬時における Au 抽出率の向上を目的として, メモリカードおよび携帯電話基板の 2 種のサンプルを用いて, 酸化処理時間および浸出処理時の溶解温度, 溶解時間という 3 つのパラメータをそれぞれ変化させ, 実験条件の検討を行った. さらに, 複数の廃電子機器を含むサンプルからの Au 回収の検証として, 小型家電 (ゲーム機基板, デジタルカメラ基板) サンプルを用いた実験を行った. また, 精錬時における Au 抽出率は式 (4), プロセス全体での Au 回収率を式 (5) で定義した.

$$R_h = \{w_h / (c_{Au} \times w_{sample})\} \times 100 \tag{4}$$

R_h [%]: 精錬時における Au 抽出率, w_h [mg]: Au 回収重量, c_{Au} [ppm]: 酸化処理後のサンプル中の Au 濃度, w_{sample} [g]: サンプル使用量.

$$R = \{w_h / (c'_{Au} \times w'_{sample})\} \times 100 \tag{5}$$

R [%]: プロセス全体での Au 回収率, w_h [mg]: Au 回収重量, (c'_{Au}) [ppm]: 粉碎処理後のサンプル中の Au 濃度, (w'_{sample}) [g]: 粉碎試料重量.

3. 結果と考察

3.1 前処理

各種基板サンプルを粗破碎・微粉碎し, ふるい分けを行った結果を Table 2 に示す. 前処理全体の歩留りは, メモリカードと携帯電話基板の両サンプルで 99% を超える結果となった.

Table 3 にメモリカードを, Table 4 に携帯電話基板を, 酸化処理を行った場合の重量基準の回収率を示す. 基板サンプルの分離には 710 μm のふるいを用い, 有機王水による湿式精錬にはふるい下サンプルを使用した. また, 表中の Exhaust particles とは反応器の排気部に堆積した粉体の事を指し, Contamination とは反応器内および触媒層中で回収された固着物を指す. Table 3 の結果から, 各酸化処理時間におけるふるい下の収率に大きな差異は見られず, 概ね 50% 程度と, 一定の割合でふるい下を回収することができた. また, 全体の収率は酸化処理によって基板中の樹脂が分解され, 60–70% 程

Table 2 Yields of pulverized samples.

	After coarse-pulverizing (%)	After fine-pulverizing (%)		
		> 710 μm particles	< 710 μm particles	Total
Memory card	99.8	12.7	86.9	99.6
Mobile phone board	99.6	22.1	77.3	99.4

Table 3 Yields of memory card in the TASC process.

Oxidation time, t_o / hr	> 710 μm particles (%)	< 710 μm particles (%)	Contamination (%)	Exhaust particles (%)	Total (%)
1.0	8.0	53	0	2.0	63
2.5	8.0	49	0	6.0	63
5.0	8.0	55	0	8.0	71

度となった. Table 4 より, 携帯電話基板の結果もメモリカードと同様に, 50%程度の収率でふるい下を回収でき, 樹脂が分解されたことで全体の収率は概ね70%となった.

次に, 酸化処理前の粉碎後のサンプル中に含まれる Au 濃度と酸化処理後のふるい下中に含まれる Au 濃度を ICP-OES にて分析した結果を Table 5 に示す. Table 5 の結果から, メモリカードは酸化処理前の Au 濃度が 840 ppm であったのに対し, 酸化処理後では 1500-1700 ppm まで濃縮された. 携帯電話基板の Au 濃度もメモリカードと同様に, 酸化処理前の 540 ppm から 1200-1300 ppm まで濃縮された. いずれの基板サンプルにおいても基板中の樹脂が分解され Au 濃度が濃縮

されたまた, 基板サンプル中の Au 成分の偏在性を考慮すると, 酸化処理時間による Au 濃度の差異はほぼないと考えられる.

3.2 EPMA による表面観察

Fig. 2 にメモリカードの Cu 元素に関する EPMA による表面観察結果を示し, Fig. 3 には Sn 元素に関する観察結果を示す. EPMA による元素マッピングでは, 元素の検出強度が高いほど暖色に色分けされ, 強度が低いほど寒色に色分けされる. また, EPMA は試料のサイズや試料表面の凹凸のような深さ方向にばらつきの大きい試料に対して, 分析精度が落ち

Table 4 Yields of mobile phone board in the TASC process.

Oxidation time, t_o / hr	> 710 μm particles (%)	< 710 μm particles (%)	Contamination (%)	Exhaust particles (%)	Total (%)
1.0	13	55	0.0	2.0	70
2.5	11	49	2.0	7.0	69
5.0	11	54	5.0	4.0	74

Table 5 Concentration of Au in oxidized sample.

Oxidation time, t_o / hr		Concentration of Au in oxidized sample, c_{Au} (ppm)
Memory card	Before oxidation	840
	1.0	1700
	2.5	1500
	5.0	1600
Mobile phone board	Before oxidation	540
	1.0	1200
	2.5	1300
	5.0	1200

Fig. 2 Image of EPMA; Sample = Memory card, Elements = Cu, O.

Fig. 3 Image of EPMA; Sample = Memory card, Elements = Sn, O.

るという性質がある¹³⁾。Cu 粒子について、酸化処理前後の O 元素の分析結果を比較すると、酸化処理後の Cu 粒子表面には処理前に比べ、高いポテンシャルで O 元素が検出された。また、O 元素のマッピング範囲は酸化処理後の粒子表面上の Cu 元素のマッピング範囲とおおよそ一致した。Sn 元素についても、Cu 元素と同様に酸化処理後の粒子表面に処理前に比べて高いポテンシャルで O 元素が検出され、Sn 元素のマッピング範囲とおおよそ一致するという結果が得られた。

以上の結果から、酸化処理を行ったことで、高分子成分の分解と同時に粒子表面も酸化されたことが示唆された。また、既報⁶⁾より、Sn を溶解させた炭酸プロピレン系に希硫酸を添加し二層に分離させると硫酸層の底に SnO₂として沈殿が生じることが報告されており、有機王水中への Sn の溶出は Au 析出の阻害要因となる。よって、基板中の高分子成分の分解と金属表面に酸化皮膜を形成できる高温酸化チタン触媒酸化処理は、有機王水中への Sn の溶出を抑制できると考えられる。

3.3 Au 回収実験

酸化処理時間および浸出処理時の溶解温度、溶解時間という 3 つのパラメータをそれぞれ変化させ、実験を行った。実際に回収した Au を Fig. 4 に示す。

酸化処理時間を 1.0, 2.5, 5.0 h とした基板サンプルからの Au 回収実験を行い、結果を比較した。固定条件として、溶解温度 363 K、溶解時間 2.0 h を設定した。各酸化処理時間の基板サンプルからの Au 回収量および抽出率を Table 6 に示す。Au 抽出率は、式(4)を用いて算出し、以降の表中においても同様とする。メモ리카ードの Au 抽出率は、酸化処理時間 1.0 h: 61%, 2.5 h: 64%, 5.0 h: 56% となり、酸化処理時間 2.5 h の条件が最も抽出率が高い結果になった。しかし、回収された Au の重量の最大値は酸化処理時間 1.0 h: 31 mg の場合であり、抽出率の高かった酸化処理時間 2.5 h の回収量は 29 mg

Fig. 4 Image of recovered gold; Samples = Memory card.

と抽出率を比較した結果と異なる。これは、元々のサンプルに含まれる Au の重量が異なっていることに起因している。ただし、式(4)の分母に当たる基板サンプル中の Au 含有量は、Table 5 の分析結果を用いているため 3.1 で述べたように誤差が含まれる。よって、メモ리카ードの場合、各条件による抽出率に大きな差異はなく、有機王水を用いた湿式精錬に対するサンプルの酸化処理時間の寄与度は小さいと考えられる。

一方、携帯電話基板の Au 抽出率に関しては、酸化処理時間 5.0 h の条件のときが最大で、精錬段階で 64% の Au を回収することに成功した。メモ리카ードの場合と同様に、抽出率が近い値をとる酸化処理時間 2.5 h と 5.0 h の条件では大きな差異はないと考えられる。一方で、酸化処理時間 1.0 h の Au 抽出率は他の条件を大きく下回った。また、Au の回収量に着

Table 6 Au recovery rate of hydrometallurgy; Dissolution temp. = 363 K, Dissolution time = 2.0 h.

	Oxidation time, t_o /hr	Content of Au in oxidized sample, w_{Au} /mg	Content of Au after hydrometallurgy, w_h /mg	Recovery rate of hydrometallurgy, R_h (%)
Memory card	1.0	51	31	61
	2.5	45	29	64
	5.0	48	27	56
Mobile phone board	1.0	36	14	39
	2.5	39	23	59
	5.0	36	23	64

Table 7 Au recovery rate of hydrometallurgy; Oxidation time = 2.5 h, Dissolution time = 2.0 h.

	Dissolution temp., T /K	Content of Au in oxidized sample, w_{Au} /mg	Content of Au after hydrometallurgy, w_h /mg	Recovery rate of hydrometallurgy, R_h (%)
Memory card	353	45	29	64
	363		29	64
	373		28	62
Mobile phone board	353	39	21	54
	363		23	59
	373		20	51

Table 8 Au recovery rate of hydrometallurgy; Oxidation time = 2.5 h, Dissolution temp. = 373 K.

	Dissolution time, t_d /hr	Content of Au in oxidized sample, w_{Au} /mg	Content of Au after hydrometallurgy, w_h /mg	Recovery rate of hydrometallurgy, R_h (%)
Memory card	1.0	45	16	36
	2.0		28	62
	4.0		27	60
Mobile phone board	1.0	39	15	38
	2.0		20	51
	4.0		24	61

目すると、酸化処理時間 1.0 h と最も回収量の多い酸化処理時間 2.5 h の差は 9 mg であった。精錬前の各サンプル中の Au 含有量を比較すると、その差は ± 3 mg であることから、酸化処理時間 1.0 h と 2.5 h の Au 回収量の差 9 mg は大きい値であると判断できる。Table 1 に示した基板サンプル中に含まれる金属元素より、メモリカードに比べて携帯電話基板に含まれる Au 以外の他金属元素の割合が高く、比較的含有率の高い Cu や Sn などが有機王水に溶出し、Au の溶解が阻害されていることが考えられる。よって、携帯電話基板の場合、酸化処理時間 1.0 h では酸化処理が不十分であることが示唆された。

溶解温度を 353, 363, 373 K とし、酸化処理時間を 2.5 h、溶解時間を 2.0 h として実験を行った場合の結果を Table 7 に示す。メモリカード、携帯電話基板ともに溶解温度によって Au

抽出率は大きく変化することなく、メモリカードは 363 K: 64%、携帯電話基板は 363 K: 59% の場合に最も Au を回収することができた。一方で、溶解時間を 1.0, 2.0, 4.0 h とし、酸化処理時間を 2.5 h、溶解温度を 373 K として実験を行った結果を Table 8 に示す。Au 抽出率は溶解時間 2.0 h: 62%、4.0 h: 60% であり、ともに近い値を示しているのに対し、溶解時間 1.0 h の条件では大きく下回る 36% という結果となった。また、Au 回収量について溶解時間 1.0 h: 16 mg と 2.0 h: 28 mg を比較すると 12 mg の差があり、含有される Au の重量は等しいことから溶解時間 1.0 h の Au 回収量は他の条件に比べて低い値であると判断できる。Table 6 の場合と異なり、酸化処理時間は 2.5 h と十分な処理時間を設定しており、溶解時間のパラメータのみを変化させていることから、溶解時間 1.0 h では Au の溶出が不十分であったことが示唆された。また、携

携帯電話基板の実験結果は、溶解時間 1.0 h: 38%, 2.0 h: 51%, 4.0 h: 61% となり、メモリカードと同様に溶解時間 1.0 h の条件では Au の溶解が不十分であったことが示唆された。以上の結果から、溶解温度条件は有機王水を用いた湿式精錬に大きく寄与することではなく、溶解時間を 1.0 h にまで短くしてしまうと溶液中に Au が十分に溶出せず、抽出率や回収量が著しく低下することが示唆された。

3.1 節および 3.3 節の結果を用いて、各基板サンプル 1 kg を本研究の Au 回収プロセスを用いて処理した場合の Au の回収量および回収率を算出した。算出に用いた条件および、算出結果を Table 9 に示し、メモリカードについてのフローを Fig. 5 に、携帯電話基板についてのフローを Fig. 6 に示す。プロセス全体での Au 回収率は式 (5) により算出しているため、図中に示す Au 回収率は粉碎後の試料 (<710 μm) 基準の値と

なっている。Table 9 および Fig. 5 の結果から、本プロセスに 1 kg のメモリカードを投入すると、含有されている Au の 56.0% にあたる 409 mg を回収することが可能であることが分かった。プロセス全体における Au 回収率は、湿式精錬時の Au 回収量に大きく依存しており、精錬時の Au 抽出率の向上が今後の大きな課題となる。一方、Table 9 および Fig. 6 の結果から 1 kg の携帯電話基板の場合では、含有されている Au の 67.2% にあたる 291 mg を回収することが可能であることが分かった。Fig. 6 中では、酸化処理後の Au の含有量が酸化処理前を上回っている。サンプル中の Au 濃度は、ICP-OES によって分析していることから、分析時の誤差が重なり、酸化処理前後で Au 含有量が逆転したと考えられる。

以上のメモリカードおよび携帯電話基板からの Au 回収プロセスを用いて、メモリカードや携帯電話基板のように分別

Table 9 The parameters and results in process flow (Fig. 5-7).

	Memory card	Mobile phone board	Small appliances
Yields of pulverized samples (%)	86.9	77.3	83.5
Au in <710 μm particles (ppm)	840	560	607
Yields of oxidized samples (%)	49.0	49.0	40.1
Au in Oxidized samples (ppm)	1500	1300	1400
Yields of Contamination (%)	-	2.0	-
Au in Contamination (ppm)	-	1200	-
Yields of Exhaust particles (%)	6.0	7.0	6.5
Au in Exhaust particles (ppm)	300	370	110
Recovery rate of hydrometallurgy (%)	64.0	59.0	71.0
Recovered gold, mg	409	291	333
Recovery rate (%)	56.0	67.2	65.7

Fig. 5 Process flow diagram of recovering gold from memory card; Oxidation time = 2.5 h, Dissolution temp. = 363 K, Dissolution time = 2.0 h.

Fig. 6 Process flow diagram of recovering gold from mobile phone board; Oxidation time = 2.5 h, Dissolution temp. = 363 K, Dissolution time = 2.0 h.

Fig. 7 Process flow diagram of recovering gold from small appliances; Oxidation time = 5.0 h, Dissolution temp. = 373 K, Dissolution time = 2.0 h.

した廃電子基板でなく、複数の電子機器が混合された小型家電(ゲーム機基板、デジタルカメラ基板)からのAu回収実験を行った。メモ리카ードおよび携帯電話基板と同様に小型家電1.0 kgにおけるプロセス全体でのAu回収量・回収率を算出し、Au回収フローをFig. 7に示す。Fig. 7より、有機王水を用いた本プロセスにおいて、複数の電子機器が混合する小型家電からもAuを回収でき、メモ리카ードや携帯電話基板と比べて同等のAu回収率を発揮する結果となった。

4. 結 論

有機王水(CuBr₂およびKBr含有炭酸プロピレン)を抽出溶媒とした湿式精錬により、廃基板サンプルからのAu回収が可能であることが実証された。

湿式精錬の前処理として、粉碎した基板サンプルに対して酸化処理を施し、基板中の樹脂を分解した。樹脂成分が分解されたことで基板サンプル中のAu濃度が濃縮された。さらに、酸化処理後のサンプルに対しEPMAを用いた表面分析を行い、基板に含まれるCuやSnなどの金属表面が酸化された

ことを示す結果を得た。また、有機王水による精錬工程では、基板サンプルの酸化処理時間、溶解温度、溶解時間という3つの条件を操作することで、精錬工程におけるAu抽出率が向上した。その際、酸化処理時間および溶解時間はAu回収量に大きく寄与しており、特に溶解時間が1.0 hと短い場合では、Auの溶解が不足していたことが示唆された。本研究では、いずれのサンプルにおいても工程全体を通したAu回収率はおおよそ60%前後であり、回収率の向上には有機王水での精錬過程での抽出率向上が今後の課題となる。

有機王水による廃基板サンプルからのAu回収に成功したことから、本プロセスを用いることで多種金属を含有する廃電子機器中からAuのみを選択的に回収できることが示唆された。

本研究を遂行するに当たり、環境省の環境研究総合研究費(3K162008)の助成を受けた。謝意を表する。

文 献

- 1) B. Owens: *Nature* **495** (2013) S4-S6.
- 2) S. Syed: *Hydrometallurgy* **115-116** (2013) 30-51.
- 3) T. Okabe: *Materia Japan* **46** (2007) 522-529.
- 4) J. Shibata and A. Okuda: *Shigen-to-Sozai* **118** (2002) 1-8.
- 5) A. Yoshimura, K. Umehara, M. Takai and Y. Matsuno: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **79** (2015) 41-48.
- 6) K. Umehara and Y. Matsuno: *Mater. Trans.* **56** (2015) 1579-1584.
- 7) M. Chaudhry and I. Persson: *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **90** (1994) 2243-2248.
- 8) K. Izutsu: *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2009) pp. 35-37.
- 9) A. Yoshimura and Y. Matsuno: *Hydrometallurgy* **149** (2014) 177-182.
- 10) T. Yumoto and T. Shiratori: *J. MMIJ* **125** (2009) 75-80.
- 11) K. Takahashi, J. Nakamura, K. Otabe, M. Tsuruoka, Y. Matsuno and Y. Adachi: *J. Japan Inst. Metals* **73** (2009) 747-751.
- 12) J. Mizuguchi, S. Suzuki, M. Kaneko and H. Takahashi: *Mater. Trans.* **56** (2015) 1615-1625.
- 13) H. Takahashi: *J. Surface Analysis* **12** (2005) 390-404.