鉄酸化細菌を用いた廃棄プリント配線板のバイオリーチング*

呉 守 明¹ 中 澤 廣²
晴 山 渉³ 工 藤 靖 夫⁴

Bioleaching of Waste Printed Wiring Board Using *Acidithiobacillus ferrooxidans*

by Wu SHOUMING^a, Hiroshi NAKAZAWA^{b*}, Wataru HAREYAMA^b and Yasuo KUDO^c

a. Tsuruoka Co., Ltd.

b. Graduate School of Engineering, Iwate University, 3-4-5, Ueda, Morioka 020-8551, Japan
(*Corresponding author E-mail: nakazawa@iwate-u.ac.jp)

c. Faculty of Engineering, Iwate University

In order to recover copper from waste printed wiring boards which were free of mounted parts, bioleaching experiments of the boards were carried out using *Acidithiobacillus ferrooxidans* in shaking flasks. The size fraction and the copper content of the sample mainly used were $-3.5+8$ mesh and 34.1% respectively. In the preliminary study using metal copper powder, the dissolution of copper was accelerated with the addition of ferric iron in the bioleaching while not in the absence of ferric iron. Ferric iron oxidized metal copper to give copper ions, and *Acidithiobacillus ferrooxidans* oxidized ferrous iron, promoting dissolution of metal copper. The dissolution rate of copper increased with increase in the initial concentration of ferric iron in the bioleaching of the waste printed wiring board. After the bioleaching of 125 hours, 72% of copper was dissolved with initial ferric ion concentration of 600mg/L, which was approximately three times as much as that without ferric iron.

KEY WORDS: Waste Printed Wiring Board, Copper, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Bioleaching

1. 緒 言

家電製品、パソコン、携帯電話等の多くの電化製品には電子部品を実装したプリント配線板が広く用いられている。電子部品を実装する前に、プリント配線板は外形を整えるため、打ち抜きやシャーリングで切り出して成型するが、その際に枠材として成形残が製品の10-20wt%程度の割合で発生する¹⁾。この成形残と不良プリント配線板は多量のCu(銅箔)を含んでいるが、リサイクルされることなく、主に、粉碎され管理型最終処分場に埋め立てられている。最終処分場の延命化のための最終処分量の低減と資源の有効利用のため、廃棄物からの有価物の回収が望まれている。

廃棄プリント配線板からのCuの回収については、粉碎等により単体分離した後、比重分離²⁾、静電分離³⁾、形状分離⁴⁾によりCuを分離回収する研究が行われている。位地と横山¹⁾は、廃棄プリント配線板を粗砕・微粉碎し、比重分離・静電分離することにより、Cuを主体とする粉体(銅リッチ粉)が回収でき、Cuの回収率は90%でその品位は80%以上となることを報告している。

また、酸溶液^{5,6)}、塩化第2鉄溶液⁷⁾、アンモニア溶液⁸⁾等を用いた、プリント配線板からの銅の浸出について研究が行われている。本多ら⁵⁾は、プリント配線板製造工程で廃棄されたプリント配線板(ガラス布基材エポキシ樹脂)の裁断試料を用いて、硝酸、硫酸、塩酸によるCuの溶出実験を行い、酸化剤として過酸化水素を添加するとCuの溶出率が増加し、硫酸に過酸化水素を添加した場合が銅の溶出率が最も高いことを報告している。

近年、銅浸出液からCuイオンを溶媒抽出して濃縮し、電解採取する溶媒抽出-電解採取工法(SX-EW法)が発達し、この工法による銅生産量が増加している。SX-EW法は、従来の精錬法に比べ低コストであるため、これまでコスト的に製錬が困難であった低品位銅鉱石の製錬にも用いられている⁹⁾。プリント配線板からCuを効率よく浸出できれば、SX-EW法によるCuの製錬が可能と考えられる。

金属硫化鉱の浸出法として、*Acidithiobacillus ferrooxidans*等の鉄酸化細菌を用いたバイオリーチングが研究されている。低品位鉱石のバイオリーチングは、浸出に多くの時間を要するが、所要労働力が少なく、総業費が少なくすむ浸出法であり、環境を汚染することが少ない等の利点がある¹⁰⁾。鉄酸化細菌を用いた金属硫化鉱の浸出機構として次の2つがある^{11,12)}。1) バクテリアが鉱物表面に直接的に作用して金属硫化鉱を溶解する(直接浸出機構)、2) 溶液中の第2鉄イオン(以下、Fe(III)と記す)が酸化剤として働き金属硫化鉱を酸化溶解し、Fe(III)自身は還元され第1

*2008年4月21日受付 10月6日受理

1. 株式会社ツルオカ

2. 普通会员 岩手大学大学院 教授

3. 普通会员 岩手大学大学院 助教

4. 岩手大学工学部 技術専門職員

[著者連絡先] FAX: 019-621-6459

E-mail: nakazawa@iwate-u.ac.jp

キーワード: 廃棄プリント配線板, 銅, 鉄酸化細菌, バイオリーチング

Table 1 Particle size distribution and copper content of waste printed wiring board.

Particle size, mesh	Weight percent, %	Copper content, %
-3.5 + 8	70.4	34.1
-8 + 9	11.2	33.2
-9 + 10	5.4	32.8
-10 + 14	5.4	31.4
-14 + 28	4.0	
-28	3.6	

鉄イオン (Fe (II) と記す) になる。鉄酸化細菌がこの Fe (II) を酸化して Fe (III) を生成することにより金属硫化鉱の酸化溶解反応が持続的に進行する (間接浸出機構)。

Cu と Fe³⁺ の標準単極電位¹³⁾ はそれぞれ下記のとおりであり、酸性領域において、Fe (III) は金属銅に対して酸化剤として働く。

鉄酸化細菌をもちいた Cu のバイオリーチングにおいて、鉄イオンが共存する場合は、上述の間接浸出機構に類似した機構に基づき Cu の溶解が促進されると考えられる。

本研究は、廃棄プリント配線板からの Cu の回収を目的として、鉄酸化細菌を用いたプリント配線板のバイオリーチングに及ぼす種々の因子 (pH, 初期 Fe 濃度, パルプ濃度等) について検討を行った。

2. 実験材料及び実験方法

実験に用いた廃棄プリント配線板は、電話用プリント配線板製造工程から廃棄され、メーカーによって粉碎されたものである。以下、プリント配線板と記すこととする。プリント配線板の Cu 品位は、鉱石中の Cu の定量法¹⁴⁾ に準じて、以下のように分析して求めた。塩酸と硝酸で試料を加熱分解し、更に硫酸を加えて加熱して蒸発乾固した。放冷後、塩酸で可溶性塩を加熱溶解し、ろ過し、ろ液の Cu 濃度を原子吸光度計 (日立 (株) 製 Z-5000) により測定した。Table 1 にプリント配線板の粒度分布と粒度毎の Cu 品位を示した。実験には、主に、最も重量割合の高い -3.5+8mesh の粒子群を用いた。また、基礎的なデータを得る目的で、市販特級試薬の Cu 粉末 (Cu 品位 99.85% 粒度 -100+200mesh) を用いた。

実験に用いた鉄酸化細菌は、旧松尾鉱山新中和処理施設酸化槽の処理水からシリカ平板法で分離し、9K 培地¹⁵⁾ で継代培養したもので、*A.ferrooxidans* が主体と考えられる。浸出実験に用いる鉄酸化細菌の濃縮液は以下のように用意した。9K 培地を用いて培養し、Fe (II) の酸化が終了した時点で、培地を遠心分離 (38900 × G, 30 分) し、菌体を濃縮した。洗浄の目的で、濃縮菌体を pH2.0 の硫酸溶液に懸濁し、上記の条件で再度遠心分離して菌体を濃縮した。

浸出実験には、硫酸第 1 鉄を含まない 9K 培地 (以後、試験液と記す) を用い、実験は次のように行った。500ml の梨型フラスコに所定量の Cu 粉末あるいはプリント配線板と菌体濃縮液を加え、pH を調節した試験液を加えて 200ml とし、シリコ栓をして、25℃ の恒温装置内で往復振盪 (130rpm) した。所定時間ごとに試験液の pH を測定した後、試験液を 5ml 採取し、No.5C 濾紙でろ過し、ろ液の Cu 濃度、溶解性鉄イオン (全 Fe 濃度と記す) と溶解性 Fe イオンのうちの Fe (II) 濃度 (Fe (II) 濃度と記す) を測定した。Cu 濃度は原子吸光度法、全 Fe 濃度及び Fe (II) 濃度はフェナントリン吸光度法により測定した。pH の調節は、硫酸と水酸化ナトリウムを用いて行った。実験に用いた試薬はいずれも市

Fig.1 Effect of initial ferric iron concentration on the chemical leaching of metal copper powder.

販特級試薬である。バクテリアの菌体濃度は、顕微鏡下でエルマ血球板の 300 升に含まれる菌体数を測定して算出した。なお、初期菌体濃度は $7 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ cells/ml とした。

3. 実験結果および考察

基礎的なデータを得る目的で、試薬の Cu 粉末の浸出実験を行った。Fe (III) による Cu の酸化溶解反応を検討するため、初期 Fe (III) 濃度を 0mg/l, 154mg/l とし、バクテリアを接種しないで溶解実験を行った。その結果を Fig. 1 に示した。予備実験において、pH が 1.5, 2.0, 2.5 の硫酸水溶液を用いて Cu 粉末の溶解実験を行った結果、初期 pH が 1.5 の場合が最も Cu の溶解速度が速かったので、本実験の初期 pH は 1.5 とした。Cu 粉末添加量は 1g/200ml (0.5w/v%) である。Fe (III) を無添加の場合は、実験開始後 1 時間までは Cu 濃度が時間とともに増加し、それ以降は緩やかに増加し、Cu 溶出速度は実験期間中ほぼ一定であった。これは、酸性領域において (3) 式の溶解反応が起こるためと考えられる。

Fe (III) を添加した場合、実験開始後 1 時間で Fe (III) 無添加の場合の約 2 倍以上の Cu が溶出した。その以降の Cu の溶出速度は 4.3mg/h であり、Fe (III) 無添加の場合 (3.8mg/h) よりも若干高い値となった。初期 Fe (III) 濃度が 154mg/l の場合の Fe 濃度の経時変化をみると (Fig.1 上図), 実験開始 1 時間で Fe (II) 濃度が急激に増加し、全 Fe イオンの 75% が Fe (II) として存在した。1 時間後における、Fe (III) を添加した場合と無添加の場合の溶出した Cu の差 (ΔCu) に対する還元された Fe (III) ($\Delta \text{Fe (II)}$) のモル比 ($\Delta \text{Fe (II)} : \Delta \text{Cu}$) は、1.94:1 であった。Fe (III) を添加した場合は、酸による溶解に加えて、(4) 式にしたがって Fe (III) により Cu が酸化され、溶解したため、Cu の溶出が促進されたと考えられる。

Fig. 2 Effect of the inoculation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on the leaching of metal copper powder.

Fig. 2 は、初期 Fe (III) 濃度を 160mg/l として、鉄酸化細菌を接種した場合（菌接種）と接種しなかった場合（非菌接種）のバイオリーチング実験の結果を示したものである。Fe 濃度の経時変化をみると、非菌接種の場合は、20 時間後に Fe イオンの 87% が Fe (II) として存在しており、これは Fe (III) による Cu 粉末の酸化溶解反応が進行するためと考えられる。菌接種の場合は、20 時間後に全 Fe イオンの 8% が Fe (II) として存在し、Cu 溶出率は非接種の場合（Cu 溶出率 33%）の約 2 倍の 65% である。これは、Fe (III) が Cu 粉末を酸化することによって生成した Fe (II) を *A. ferrooxidans* が Fe (III) に酸化し、Fe (III) による Cu 粉末の酸化溶解反応が継続して進行したためと考えられる。非菌接種および菌接種の場合の 75 時間後の Cu の溶出率はそれぞれ 58% と 96% であり、Fe イオンと鉄酸化細菌の共存により Cu の溶出が著しく促進された。

Fe (III) を添加せず、鉄酸化細菌を接種した場合と非接種の場合の Cu 粉末の浸出実験を行った。菌接種と非菌接種の場合の Cu の溶解速度はほぼ同じであり、鉄酸化細菌の接種により Cu 粉末の溶解は促進されなかった。金属硫化鉱のバイオリーチングで考えられている直接浸出機構に基づく鉄酸化細菌による Cu 粉末の溶解反応は起こらないものと考えられる。

Fe イオンと鉄酸化細菌の共存により Cu 粉末の溶解が促進されることが明らかになったので、次にプリント配線板の浸出実験を行った。

化学浸出によるプリント配線板からの Cu の溶出について検討するため、鉄酸化細菌を接種せず、試験液の pH を 1.5 に調整し、Fe (III) 濃度が 125, 250mg/l になるように硫酸第 2 鉄溶液を添加して浸出実験を行った。その結果を Fig. 3 に示した。プリント配線板添加量は 1g/200ml (0.5W/V%) である。図には Fe (III) を添加しない場合の結果も示した。Fe (III) を添加しない場合、Cu は緩やかに溶出し 30 時間後に Cu 濃度は 51mg/l となった。この溶出率は 3.0% であり、溶出に多くの時間を要する。電子部品を半

Fig. 3 Effect of the initial ferric iron concentration on the chemical leaching of waste printed wiring board.

田付けするときのブリッジ防止と銅箔の保護の目的で、プリント配線板の表面は樹脂の保護膜（レジスト）で被覆されている¹⁶⁾。プリント配線板の Cu が溶出しづらい理由として、この保護膜により Cu 表面への硫酸の接触が妨げられることが考えられる。Fe (III) を添加した場合は、初期 Fe (III) 濃度が高いほど実験初期段階における Cu の溶出速度が速く、初期 Fe (III) 濃度が 120mg/l, 250mg/l の場合の 8 時間後の Cu 濃度はそれぞれ 79mg/l, 117mg/l であった。30 時間後の Cu 濃度は、Fe (III) を加えない場合のそれぞれ 4 倍、5 倍であり、Fe (III) の添加により Cu の溶出が促進された。Vankerckhoven らは、レジストの除去について検討し、オゾンが存在によりレジストの除去速度が増加すること、また、過酸化水素を助剤として添加するとレジストの除去が更に促進されることを報告している^{17,18)}。本実験においては、Fe (III) が酸化剤として機能してプリント配線板の銅表面の保護膜を取り除き、酸と Fe (III) により Cu が溶解したものと考えられる。Fe (III) 無添加の場合は、試験液に Fe イオンは検出されなかった。Fe (III) を添加した場合は、時間の経過と共に Fe (II) 濃度は増加し、30 時間後では全 Fe イオンの 90% 以上が Fe (II) として存在していた。初期 Fe (III) 濃度が 120mg/l, 250mg/l の場合の 30 時間後の Δ Cu と Δ Fe (II) のモル比は、それぞれ 1:0.72, 1:1.17 であった。Fe (III) 無添加の場合は、プリント配線板に保護膜が存在するため酸による Cu の溶解が進行しないが、Fe (III) を添加した場合は、保護膜が除かれ、酸と Fe (III) による Cu の溶解が進行するため、 Δ Fe (II) / Δ Cu の比が 2 から大きくずれたものと考えられる。

Fe (III) による Cu の酸化溶解反応により生成した Fe (II) を酸化する目的で鉄酸化細菌を接種して溶出実験を行った。その結果を Fig. 4 に示した。初期 Fe (III) 濃度は 200mg/l とした。比較のため、Fe (III) を添加し鉄酸化細菌を接種しない（非菌接種）場合についても実験を行い、その結果も図に示した。非菌接種の場合は、30 時間後に初期 Fe (III) のうち 90% が Fe (II) に還元されるが、接種

Fig.4 Effect of the inoculation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on the leaching of waste printed wiring board with or without the addition of ferric iron.

Fig.5 Effect of the initial pH on the bioleaching of waste printed wiring board.

した場合は、6.0%がFe (II)として存在した。同時点における非菌接種と菌接種の場合のCuの溶出率は、15%と27%であった。菌接種の場合は、鉄酸化細菌によりFe (II)がFe (III)に酸化され、Fe (III)によるCuの溶解が継続したため、高いCu溶出率が得られたと考えられる。30時間から実験終了時までの非菌接種、菌接種の場合のCuの溶出速度は、0.65mg/h、0.75mg/hであり、溶出速度に実験初期期間ほどの大きな違いは認められなかった。この理由の1つとして、菌接種の場合はpHがより上昇しており、酸による溶出の低下が考えられるが、さらに検討が必要である。実験終了時(246時間後)の非菌接種、菌接種の場合のCu溶出率はそれぞれ55%、73%であった。

プリント配線板のバイオリーチングに及ぼす初期pHの影響を検討するため、初期Fe (III)濃度を200mg/lとし、初期pHを1.2、1.5、1.8、2.0に調整して実験を行った。その結果をFig. 5に示した。初期pH2.0の場合は、pHの上昇によりジャロサイト等の鉄沈殿物が生成し、24時間後に全Fe濃度が低下した。Cuの溶出率は初期pHが低いほど高く、初期pH1.2の場合は246時間で79%のCuが溶出した。これは、pHが低いほど、銅箔表面の保護膜の除去と酸による溶解反応が進行すると共に、鉄沈殿物が生成せずFe (III)によるCuの溶解反応が進行するためと考えられる。

プリント配線板のバイオリーチングに及ぼす初期Fe (III)濃度の影響を検討するため、初期Fe (III)濃度を0、100、200、600mg/lとしてバイオリーチング実験を行った。その結果をFig. 6に示した。Fe (III)の添加により実験初期段階においてCuの溶出速度が著しく増加し、初期Fe (III)濃度が600mg/lの場合の125時間後のCuの溶出率は72%で、Fe (III)無添加の場合の約

3倍であった。しかし、125時間以降はCuの溶出が停滞し、Cuの溶出率はわずかに増加しなかった。これは、pHが1.45まで上昇したこと、それに伴って鉄沈殿物が生成して全Fe濃度が低下したためと考えられる。初期Fe (III)濃度が0、100、200、600mg/lの場合の246時間後のCuの溶出率はそれぞれ53%、71%、77%、80%であり、初期Fe (III)濃度が高い程Cuの溶出率が高くなった。

プリント配線板のバイオリーチングに及ぼすパルプ濃度の影響を検討した。初期pHを1.2、初期Fe (III)濃度を600mg/lとし、パルプ濃度を0.25、0.5、1及び2w/v%と変化させて実験を行った。その結果をFig. 7に示した。パルプ濃度が2w/v%の場合はpHが著しく上昇し、24時間後にはジャロサイトと考えられる鉄沈殿物が観察された。72時間まではパルプ濃度が低いほどCuの溶出率が高い。しかし、実験終了時(240時間後)においては、パルプ濃度が1w/v%以下の実験ではパルプ濃度の違いによるCuの溶出率に大きな差が認められず、約80%の溶出率が得られた。パルプ濃度2w/v%の場合、144時間後のCuの溶出率は58%であるが、その後Cuの溶出は停滞し、240時間後のCuの溶出率は60%であった。溶出率が低い原因としては、1) pHが著しく上昇したため、酸による溶解の低下、2) ジャロサイト等の生成によるFe (III)濃度の減少、3) プリント配線板表面の鉄沈殿物の被覆による浸出反応の低下、が考えられる。実験終了時のCu濃度は、パルプ濃度が低いほうから順に、423mg/l、803mg/l、1582mg/l、2449mg/lであった。SW-EX法で操作している酸化銅鉱山では、Cu濃度が2～3g/lの浸出貴液を溶媒抽出処理してCuを濃縮している⁹⁾。プリント配線板のバイオリーチングでは、パルプ濃

Fig.6 Effect of the initial ferric iron concentration on the bioleaching of waste printed wiring board.

Fig.8 Effect of the particle size on the bioleaching of waste printed wiring board.

Fig.7 Effect of the pulp density on the bioleaching of waste printed wiring board.

度 2w/v% で 100 時間で Cu 濃度が 2g/l 以上になる。

これまでの実験は -3.5+8mesh の試料を用いて行ったが、プリント配線板からの Cu の溶出速度を高めるために試料の粒度を変えてバイオリーチング実験を行った。用いた試料の粒度は -3.5+8, -8+9, -9+10, -10+14 mesh である。その結果を Fig. 8 に示した。初期 Fe (III) 濃度は 600mg/l、初期 pH は 1.2 である。Fe 濃度の経時変化に関しては、実験初期段階において試料の粒度が小さいほど、酸の Cu の溶解反応と鉄酸化細菌の酸化反応により pH が上昇し、ジャロサイト等の鉄沈殿物が生成し全 Fe 濃度が低下した。実験開始後 75 時間までは、粒度が小さいほど Cu の溶出速度が速く、溶出率は粒度の小さい試料のほうから順に 76, 68, 67, 55% である。粒度が細かいほど試験液に接する Cu の破砕断面の面積が増加することにより、溶出速度が増加したものと考えられる。

本研究で行った実験では、最もよい溶出条件においても Cu の溶出率は 83% であった。この理由のひとつとして、プリント配線板の Cu は保護膜に被覆されており、本研究で実施した実験の酸濃度や Fe (III) の濃度では、この被膜が除去できない箇所が残存するためと考えられる。

4. 結 言

廃棄電話用プリント配線板からの銅の回収を目的として、*A.ferrooxidans* を主体とする鉄酸化細菌を用いた廃棄電話プリント配線板のバイオリーチングについて検討し、以下のような結論が得られた。

1) 基本的なデータを得るために行った Cu 粉末のバイオリーチング実験では、Fe (III) と鉄酸化細菌の共存により Cu の溶解が促進された。これは、Fe (III) が金属銅を酸化溶解し、Fe (III) 自身は Fe (II)

に還元されるが、鉄酸化細菌により Fe (III) に酸化され、Fe (III) による Cu 粉末の酸化溶解反応が継続するためである。

2) 廃棄電話用プリント配線板のバイオリーチングにおいて、Fe (III) の添加により Cu の溶出が促進され、初期 Fe (III) 濃度が高いほど実験初期における Cu の溶出速度が増加した。初期 Fe (III) 濃度が 600mg/l の場合の 125 時間後の Cu の溶出率は 72% で、Fe (III) を無添加の場合の約 3 倍であった。また、プリント配線板の粒度が小さいほど、実験初期段階で Cu の溶出速度が増加した。

References

- 1) M.Ichi and S.Yokoyama: Waste Management Research, **7** (1996), 88-96.
- 2) J. Cui and E. Forssberg: J. Hazard. Mater. **B99** (2003), 243-263.
- 3) J. Zhenming Xu and Y. Zhou: Journal of Electrostatics, **65** (2007), 233-238.
- 4) J.Lee, S.Koyanaka, M.Lee, H.Ohya and S.Endoh: Journal of MMIJ, **113** (1998), 357-362.
- 5) A.Honda, Y.Kanjo, M.Shida, M.Sasaki and T.Sagawa: Journal of JIEP, **11** (1996), 520-524.
- 6) A.Mecucci and K.Scott: Journal of Chem.Technol.Biotechnol., **77** (2002), 449-457.
- 7) B.Kolodziej and Z.Adamski: Hydrometallurgy, **12** (1984), 117-127.
- 8) K.Koyama, M.Tanaka and L.Jae-chun: Material Transactions, **47** (2006), 1788-1792.
- 9) T.Takahashi, E.Kimura and I.Iwasaki: Resources Processing, **41** (1994), 94-99.
- 10) I.Ito: *Bioleaching* (Kodansha, Tokyo, 1976), pp.7-8.
- 11) J.E.Dutrizac and R.J.C.MacDonald: Miner.Sci.Eng., **6** (1974), 95-100.
- 12) K.Imai, T.Sakaguchi, T.Sugio and T.Tano: J.Ferment. Technol., **51** (1973), 865-870.
- 13) J.N.Bulter: *Ionic Equilibrium*, (Addison-Wesley, Reading, 1964), p.27.
- 14) Japanese Industrial Standard Committee: *Japanese Industrial Standard M8121* (Japanese Standard Association, Tokyo, 1997), pp.1-11.
- 15) M.P.Silverman and D.G.Lundgren: J.Bacteriol **77** (1959), 642-647.
- 16) K.Takagi: *Purinto Haisennbann no dekirumade* (Nikkan kougyoushibunshya, 2003) pp.136-140.
- 17) H. Vankerckhoven, F.De Smedt, M.Claes, S. De Gendt, M.M.Heyns, C.Vinckier: Solid State Phenomena **92** (2003), 101-104.
- 18) H. Vankerckhoven, F.De Smedt, K.Vandersmissen, M.Claes, S.De Gendt, M.M.Heyns, C.Vinckier: Solid State Phenomena **103-104** (2005), 309-312.