アンモニアと1価銅イオンを利用した銅リサイクルプロセスの 溶液繰り返し試験と浄液工程の簡略化*

大石 哲雄¹ 矢口 未季²
小山 和也³ 田中 幹也⁴

Experiment with Solution in Cyclic Use and Simplification of Purification Step for Copper Recycling Process Using Ammoniacal Solution and Cuprous Ions

by Tetsuo OISHI^a, Miki YAGUCHI^b, Kazuya KOYAMA^c and Mikiya TANAKA^d

- Senior Researcher, Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan (corresponding author, E-mail: tetsuo.oishi@aist.go.jp)
- Technical Staff, Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
- Senior researcher, Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), presently, associate professor of Chiba Institute of Technology
- Deputy Director, Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

In order to observe the impurity behavior during a hydrometallurgical copper recycling process using ammoniacal solution and cuprous ions, copper was recovered from wasted printed circuit boards, where the solution was recycled after adjustment of the solution volume and composition by addition of copper-free solution and oxygen gas. It was confirmed that zinc, nickel and manganese accumulate in the solution, although the accumulation showed no significant impact on the copper purity. It was also found that the accumulation of zinc in the solution increases the risk of copper oxide or hydroxide precipitation during the process, because of the consumption of ammonia. The lead content in the copper deposit was around 20ppmw, 4 times higher than that of LME grade A standard, regardless of the number of the solution recycle. Thus, lead removal using a column filled with an adsorbent was further investigated, and sintered calcium phosphate (hydroxyapatite) was found to be a potential candidate as the lead adsorbent for this process.

KEY WORDS: Recycling, Monovalent Copper Electrolysis, Printed Circuit Board, Cyclic Use of Solutions, Adsorbent

1. 緒 言

近年、使用済み製品に含まれる金属類の資源価値が広く認められるようになり、それらをリサイクルするための取り組みも活発化している。中でも小型家電類は大きな注目を集めているが、発生源が広く浅く分布しているため収集方法の確立が一つの課題となっている。これに加え、多様な素材が細かく入り組んでいる状況から、全ての有用および有害金属を回収するのが困難という技術的な課題もある。一方で、家電類やPC由来の廃プリント配線基板（以下、廃基板）等から貴金属類および銅を回収する手段と

して、乾式銅製錬所を利用した処理は以前から部分的に行われており、小型家電等への適用も一部が進められている。これは既存の設備を利用できるうえ処理能力も高いことから、今後も重要な役割を担うものと期待される。ただし、一般に乾式法の効率的操業にはある程度の規模が必要であり、設置場所は銅鉱石搬入の便が良い臨海部を中心とした国内数か所に限られている。そのため、主に都市部で発生する廃棄物の輸送に余分なコストとエネルギーがかかる。これに対し、湿式法は規模による制約が少なくきめ細かい操作が可能という特長があり、乾式のみでは対応が困難な廃棄物に対しても適切な規模・方式のプラントを設置することが可能である。したがって、リサイクル率向上や環境負荷低減のためには、この両者の特長を活かしたリサイクルシステムを構築することが重要である。しかし、湿式による廃棄物処理技術としては、鉛を始めとした有害金属の除去・安定化技術、あるいは貴金属類の回収技術は開発や実用化が進んでいるものの、一貫した処理ができる状況には至っていない。その原因はいくつか考えられるが、適切な銅回収技術が無い点が一因として挙げられる。例えば、

*2013年7月25日受付 2013年10月25日受理

1. 正会員 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 主任研究員

2. 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 契約職員

3. 正会員 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 主任研究員

(現：千葉工業大学工学部 准教授)

4. 正会員 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 副研究部門長

[著者連絡先] FAX: 029-861-8481

E-mail: tetsuo.oishi@aist.go.jp

キーワード：リサイクル、一価銅電解、プリント配線基板、溶液繰り返し試験、吸着剤

Fig.1 Flow-sheet of the experiment with solution in cyclic use.

廃基板では含有する金属成分の大部分が銅であり、まずこれを分離・回収することが適当と考えられるが、銅の湿式製錬で一般的な硫酸銅—硫酸水溶液系を用いた場合、銅の電解採取に要する電力消費量が多く、電気代が高い我が国において実用化することは困難である。

このような背景から、筆者らは廃基板等の廃棄物から湿式により銅を回収する技術として、アンモニア水溶液と1価の銅イオンを利用したプロセスを提案し、基礎的な検討を重ねてきた¹⁻⁸⁾。このプロセスは、(a) アンモニアアルカリ性水溶液中で2価銅イオン(Cu(II))を酸化剤として廃棄物中の銅を酸化し、1価銅イオン(Cu(I))として溶解する浸出工程、(b) 溶液中の不純物を溶媒抽出法等により除去する浄液工程、(c) 電解により銅を回収するとともに2価銅イオンを再生する電解採取工程の三工程からなる¹⁾。本プロセスの特長は電解採取工程の大幅な省電力化が見込める点と¹⁾、高純度の銅を直接回収できる点であり⁶⁾、湿式による効率的な銅リサイクルプロセスとして期待できる。さらに、湿式プロセスに共通する課題として廃液処理が挙げられるが、本プロセスは原理的に溶液の循環利用が可能であることから、廃液処理量の低減も見込める。ただ、この場合は不純物の溶液中への蓄積やそれによる銅純度の低下など、様々な問題が懸念される。そこで、本研究では実廃棄物として廃基板を用い、溶液を繰り返し利用した際の不純物挙動を調べた。また、既に報告したように浄液工程で除去が必要な元素は基本的に鉛のみであることから^{6,8)}、吸着剤を用いた簡便な鉛除去方法も別途検討した。

2. 実験方法

2・1 溶液繰り返し試験

実験フローと実験装置模式図をFig.1および2にそれぞれ示す。基本的に既報のフローに沿った形であるが¹⁾、残渣への溶液付着による液量減少や、不純物による酸化剤(Cu(II))消費などの影響により、そのままでは溶液の繰り返し使用が困難であった。そのため、酸素による酸化工程の追加や液量の調整を行った。溶液はアンモニア5 mol/L、塩化アンモニウム4 mol/Lとし、全工程を通して全銅イオン濃度が1~2 mol/Lとなるように電解条件や酸素導入量を調整した。浸出には内径35 mm×長さ300 mmのパイレックスガラス製カラムを用い、2~3 mmに破砕した廃基板約100 gを充填し、浸出液500 mLを約5 mL/minの流速でチューブポンプにてカラム下方から約24時間循環させた。使用した廃基板は以前の報告で使用したものと同一であり、

Fig.2 Schematic drawing of the setup for the experiment with solution in cyclic use.

Table 1 Elemental contents in the PCB used in this research⁶⁾.

unit: mass%								
Element	Cu	Sn	Fe	Al	Pb	Zn	Ni	B
Content	26	4.9	3.4	3.2	3.0	2.6	1.5	0.42
Element	Sb	Mn	Mg	Ag	Co	Na	Mo	As
Content	0.16	0.11	0.091	0.063	0.058	0.051	0.012	0.007

Table 1に示したように26mass%の銅以外に様々な不純物となる元素を含有している⁶⁾。また、浸出速度および浸出率を上げるため、浸出は向流2段で行った。Leaching 1では銅の浸出率を上げるために酸素を断続的に吹き込み、Cu(II)濃度を1.0 mol/L程度に保った。逆に、Leaching 2では電解採取に適した組成、すなわちCu(II)濃度の低い溶液を得るために酸素を吹き込まずに浸出を行い、Cu(I)濃度1.6~2 mol/Lの溶液を得た。なお、試験は模擬条件で作製したResidue 1および試薬から調製した模擬液(Cu(I)およびCu(II)濃度それぞれ0.31および0.77 mol/L)を用い、Leaching 1から開始した。2段の浸出により得られた電解液を容量約250 mLのフロータイプの電解セルに送り⁷⁾、銅を電解採取した。電解は片面をテープで絶縁した31.2 cm²の白金板をカソードに、白金板でリードを取った炭素繊維をアノードに用い、カソード電流密度300 A/m²の定電流条件にて、回収した浸出液全量を通過させるまで(4~6時間)行った。電解開始時のセル内の溶液には初回のみ模擬液を用い、2回目以降は前回の電解終了時点での溶液をそのまま用いた。送液にはダブルプランジャータイプの定量ポンプを用い、流速を1~1.5 mL/minに設定した。吸光度計による測定結果をもとに電解尾液中の全銅濃度が約1.4 mol/Lになるように流速を調整したが、Cu(I)濃度測定の定量性が低いために正確な調整ができず、実際の濃度は1.1~1.6 mol/Lとなった。これらの模擬液組成や実験条件は、別途行った予備試験の結果を参考に決定した。電解尾液の液量は、廃基板への付着やサンプリング等により100 mL程度減少していた。同様の組成の模擬液を補充する方法も考えられたが、今回は不純物の挙動に注目するため試薬由来の銅分の追加を避け、電解終了後にアンモニア5 mol/L、塩化アンモニウム4 mol/Lのみを含む溶液を追加して液量を500 mLにし、次のサイクルに用いた。この操作を繰り返し行い、得られた銅板は十分に洗浄・乾燥したのち硝酸で溶解し、ICP-AESにより不純物含有量を評価した。溶液中のCu(II)濃度は波長630 nmにおける吸光度からリアルタイムで計測し⁷⁾、全銅イオン濃度は各工程の終了後に溶液をサンプリングし、ICP-AESにより測定した。なお、装置全体を恒温槽に入れる

Fig. 3 Photograph of the column and adsorbent for the lead removal experiment.

ことは困難であったため、気温を $20 \pm 2^\circ\text{C}$ に設定した室内で実験を行った。また、酸素吹込み以外の工程、すなわち電解工程では Ar フローにより、浸出工程では内圧増加防止機能を付与した密閉系を用いることにより、空気による Cu (I) の酸化を抑制した。

2・2 吸着剤による鉛除去

カラムと吸着剤を用いた鉛除去試験の様子を Fig. 3 に示す。模擬浸出尾液として、アンモニア 5 mol/L、塩化アンモニウム 4 mol/L、酸化銅 (I) (Cu_2O) 0.5 mol/L に加え、 PbO を鉛含有量が 20 または 100 mg/L になるように添加した溶液 500 mL を調製した。内径 15 mm × 長さ 300 mm のガラス製カラムに吸着剤として各種ゼオライトやリン酸カルシウムの焼結体 20 g を充填し、1.8 mL/min の速度で上記模擬浸出尾液を滴下した。ゼオライトは市販品を用いた。リン酸カルシウムは概ねヒドロキシアパタイト組成の試薬を購入したが、微粉末状で取り扱いが困難であったために水を加えてスラリー状にし、 90°C で予備乾燥した後に 450°C で 10 時間以上焼結し、1 ~ 3 mm に破碎して用いた。カラムを通過した溶液は所定の時間ごとにサンプリングし、液中の銅および鉛濃度を ICP-AES により測定した。

3. 結果と考察

3・1 溶液繰返し試験

3・1・1 各工程後の銅イオン濃度

(1) 1 段目の浸出工程 (Leaching 1) ここでは酸素を適宜吹き込んでいるため、いずれのサイクルでも Cu (I) 濃度は 0.3 mol/L 以下に制御され、Cu (II) 濃度が増加している。銅の溶解は以下の式により進行するため、

Cu (II) 濃度が高く Cu (I) 濃度が低い条件は未溶解の金属銅を浸出するのに有利な条件である。実際に、残渣の一例として 4th Cycle, Leaching 1 で得られた浸出残渣 (Fig. 1 の Residue 2) 中の銅を硝酸で溶解し、ICP-AES 測定値をもとに残留銅分を試験的に評価した結果、投入した廃基板 100 g に対して残渣中の銅重量は 0.57 g であった。元の銅含有量約 26 g (26mass%) から計算した浸出率は 98% となった。

(2) 2 段目の浸出工程 (Leaching 2) ここでも式 (1) に従って金属銅が浸出されるが、酸素を供給しないため Cu (II) 濃度が低下するとともに Cu (I) 濃度が増加した。後段の電解工程では Cu (I) よりも Cu (II) の方が優先的に還元されるため、高い電流効率で銅を電解採取するためには Cu (II) 濃度が低いほど望ましいが、

Fig. 4 Concentrations of Cu (I) and Cu (II) at the end of each step during the experiment with solution in cyclic use.

Fig. 4 に示したようにいずれのサイクルでも Cu (II) 濃度はゼロに近い値を示した。ここでは新しい廃基板を投入しているため、金属銅および下記の不純物と Cu (II) との反応が十分に進行したと判断される。なお、反応 (1) のみが理想的に進行したと仮定すると、Cu (II) の消費量に対して二倍の Cu (I) が生成するはずであるが、実際には全てのサイクルで Cu (II) の消費過多になった。例えば、1 サイクル目の Leaching 2 で Cu (II) 濃度は 1.1 mol/L 低下したのに対し、Cu (I) 濃度は 1.5 mol/L 程度の増加に留まった。溶液約 400 mL 中の物質質量に換算すると、Cu (I) の生成量は理論値より 0.29 mol 低い値となる。以前報告したように、これは不純物が Cu (II) を消費するためであり、例えば亜鉛は以下のような反応を起こす⁶⁾。

ただし、今回用いた廃基板中の亜鉛含有量は約 3 g (0.046 mol) であり、その全量が式 (2) に従って反応したとしても上記の過剰な Cu (II) 消費を説明するには不十分である。また、3・1・2 項で述べるようにニッケルや鉛も一部溶解するが、それらの寄与は亜鉛より一桁以上小さい。そこで更に検討した結果、Cu (II) の過剰消費の主な原因はアルミニウムであるとの結論に達した。すなわち、浸出中にカラム内でかさ高い沈澱が形成しており、これを洗浄・乾燥したのち XRF および XRD で分析したところ、アルミニウム含有率が高いこと、 AlO (OH) に帰属される回折ピークが明確に現れることが確認された。そこで、模擬浸出液にアルミニウム板を浸漬したところ、浸出中に見られたものと同様のかさ高い沈澱の形成と、それが逐次脱落する様子が確認された。比較的溶解度の高いアルミナー水和物を考慮した場合、アルカリ水溶液中で安定な溶存イオン種である AlO_2^- の濃度は以下の式で与えられる⁹⁾。

本水溶液系の pH が 9 ~ 10 であることから、浸出液中の濃度は平衡に達しても 130 mg/L 以下、測定値は約 10 mg/L であった⁶⁾。そのため、表面が酸化生成物に覆われた時点でアルミニウムの酸化反応は停止すると当初は予測していたが、実際には酸化生成物が逐次脱落してアルミニウム表面が露出し、酸化が断続的に進行

したと考えられる。今回用いた廃基板 100 g 中のアルミニウム含有量は約 3 g (0.1 mol) であり、以下のような 3 電子反応を仮定すれば、先述の Cu (I) 生成量の計算値との差である 0.29 mol とほぼ一致する。

なお、Fig. 4 からも推測されるように、Leaching 1 および 2 における銅浸出率はいずれも 30 ~ 50% であり、溶液ロス等により正確な計算はできないが、溶液中濃度をもとに計算した浸出率は 90% 以上であった。

(3) 電解採取工程 得られた浸出液とフロータイプの電解セルを用いて銅を電解採取した。ここで、1 電子反応を仮定して通電量と回収した銅重量をもとに計算したカソード電流効率は平均して 87% であった。残りの電流は Cu (II) から Cu (I) への還元に使われたと考えられる。なお、以前報告したように電解採取工程では投入した Cu (I) の半分をカソードで還元して金属銅を回収し、残り半分をアノードで酸化して Cu (II) を再生することで電解尾液中に Cu (I) を残さない条件が理想的であり⁷⁾、この場合の電解尾液中の全銅イオン濃度は浸出液のその約半分になる。しかし、今回はそれより高い約 1.4 mol/L になる条件、すなわち一定量の Cu (I) が残る条件で電解を行った。そのため、1 サイクルあたり投入した廃基板中の銅分 26 g に対し、銅回収量は約 10 g に留まった。これらは液中の銅濃度を維持するためであり、本項 (5) で詳述する。

(4) 溶液調整工程 電解尾液には、アンモニアと塩化アンモニウムのみを含む溶液約 100 mL を補充することで廃基板への付着等により減少した液量を補った。しかし、本項 (2) で述べたように不純物による Cu (II) の消費、液量の減少に伴う銅分のロスがあるため、そのまま使用すると銅濃度が徐々に低下して溶液を繰り返し利用できなくなる。そこで、この工程および次のサイクルの Leaching 1 で酸素を導入することにより、電解工程で一定量残した Cu (I) や浸出反応により生成した Cu (I) を酸化し、式 (2) や (4) の反応で消費された Cu (II) および溶液のロスに伴う銅分の損失を補った。なお、Cu (I) は空气中で容易に酸化されるため、将来的にこの部分は空気吹込みでも対応可能と考えられる。また、酸素吹込みを Leaching 1 の前段階でも行った理由は、浸出液中の Cu (I) 濃度低下による酸素の利用効率低下を避けるためである。

(5) 全工程を通じたマスバランス ここまで述べたように、本プロセスでは不純物による Cu (II) の消費と残渣等への付着液として系外に排出される銅分のロスがある。前者に対しては、電解採取工程で一定量の Cu (I) を残すとともに酸素ガスを導入することで対応した。つまり、亜鉛やアルミニウム等の不純物は当量の酸素導入によって間接的に酸化させることができ、同当量の Cu (I) および Cu (II) の酸化還元対が反応媒体として系内で循環利用される。

一方、後者の付着液は銅分のロスに直結し、今回は 1 サイクルあたり全体の 20% に相当する約 100 mL の液量を損失したため、本項 (3) で述べた電解採取工程での銅回収量を低く設定した。溶液損失の主な要因は浸出残渣への付着、浸出工程で形成した沈澱の排出操作、および溶液のサンプリングであり、実際の操作で高い銅回収率を達成するためには、これらを必要最低限に留めることが重要になる。しかし、ある程度の溶液損失は不可避であるため何らかの調整は必要であり、その際に重要になるのは各銅イオン濃度の管理である。このうち Cu (II) 濃度は吸光光度計で正確に測定できるが⁷⁾、Cu (I) 濃度のその場測定は困難であり、これまで吸光光度計や ORP 測定を試みたが十分な精度は得られてい

Fig.5 Impurity concentrations in the electrolytic solutions during the experiment. The concentrations of B, Cr, Fe, Cd, Sn, As, Ag, Mo, Na and Al were also measured and were lower than 1 mg/L or quantifiable order.

Fig.6 Impurity contents of the obtained copper cathodes during the experiment. The concentrations of Ni, B, Cr, Fe, Cd, Sn, As, Ag and Mo were also measured and were lower than 1 mg/L or quantifiable order.

ない。今回は吸光度を用いた多少不正確な値と予備実験等の経験則をもとに主に電解工程での調整を試みたが、Fig. 4 に示したように値がばらついているうえ、若干の増加傾向となった。操業データの蓄積によりある程度の対応は期待できるが、処理対象物の組成変化に柔軟に対応するためには、Cu (I) 濃度をその場で測定する方法の確立が今後の重要課題の一つとして挙げられる。

3・1・2 不純物の挙動

続いて、水溶液および銅中の不純物濃度を Fig. 5 および 6 にそれぞれ示す。溶液中の濃度測定は各工程について行ったが、回収される銅の品質に直接影響する Leaching 2 の尾液（電解液）の結果をここでは示す。いずれも亜鉛、ニッケル、鉛、マンガン、ホウ素、クロム、鉄、カドミウム、スズ、ヒ素、銀、モリブデン、ナトリウム、アルミニウムを定量したが、グラフに示した元素以外は 1 mg/L または定量下限値より低かったため割愛した。ただし、亜鉛およびマンガンは浸出液中の濃度が比較的高かったため、これらの銅中濃度も参考値として Fig. 6 に記載した。定量下限値は元素により異なるが、高濃度の銅や塩を含むため全般に高く、水溶液中の不純物であれば原液濃度でおよそ 5 mg/L、銅板中の不純物では 5 ppmw 程度と評価された。

まず、Fig. 5 にシンボルと実線で示した電解液中の濃度を見ると、亜鉛とニッケルは明確な、マンガンも不明確ながら増加傾向が見られ、繰り返し利用すると溶液中に蓄積していくことが確認された。図中の破線は、各元素がいずれのサイクルでも 1 サイクル目と同量浸出すると仮定し、溶液調整工程での希釈効果を考慮して計算した結果である。亜鉛とニッケルは計算値と実験値がほ

ば一致していることから、今回の条件範囲内では単調に濃度が上昇するものと判断される。マンガンも基本的には同様の挙動と考えられるが、元の含有率が低いために試料による個体差や測定誤差が大きく、その影響で値が変動したと思われる。廃基板中の含有量をもとに亜鉛とニッケルの浸出率を計算すると、各サイクルの平均値でそれぞれ 50 および 7% であった。いずれもアンミン錯体として mol/L オーダーの溶解度があり、銅より卑な元素でもあることから、熱力学的には全量浸出する条件である。実際に亜鉛は 50% の浸出率を示し、溶液に接していた部分は全量溶解し、ステンレス等の不溶性の物質に囲まれた部分が残存したものと推測される。一方のニッケルは反応速度の影響で低い浸出率に留まったと考えられ、セパラブルフラスコを用いた以前の報告でも 1% 以下の浸出率であった⁶⁾。

鉛はサイクル数によらずほぼ一定の値を示し、溶液の繰り返し利用自体の影響は認められなかった。別途報告しているように、鉛はニッケルと同様に溶解は可能であるが⁸⁾ 溶解速度が低く、浸出率は 1% 未満であった。特にはんだとして存在する場合には不溶であるスズの影響も大きい。なお、条件が異なるため厳密ではないが、過去にセパラブルフラスコおよび攪拌機を用いて同じ廃基板から浸出した時と比較して⁶⁾、今回の電解液中の鉛濃度は一桁以上低かった。この原因は特定できていないが、カラムを用いたことで廃基板の相互摩擦が抑制され、鉛の溶解が進まなかったこと、溶出した鉛イオンが AIO (OH) などの沈澱に吸着されたことが候補として挙げられる。

一方、Fig. 6 に示した銅中不純物では、亜鉛濃度は 3 ppmw 以下、マンガンは 1 ppmw 以下の値となったが、これらは検出限界に近い値のため信頼性は低い。ニッケルは検出限界以下の値であった。London Metal Exchange (LME) の Grade A の基準では、セレン 2 ppmw、テルル 2 ppmw、ビスマス 2 ppmw、アンチモン 4 ppmw、ヒ素 5 ppmw、鉛 5 ppmw、鉄 10 ppmw、硫黄 15 ppmw、銀 25 ppmw、不純物濃度合計 65 ppmw 以下と定められている。亜鉛やニッケル、マンガンの項目は特に無いが、今回測定された濃度であれば十分に低いと判断される。アルミニウムやナトリウムは鉛に次いで高濃度で検出された。測定精度の低い元素であるが、10 ppmw 以下で増加傾向も見られないことから特に問題無いと考えられる。電解中のカソード電位はこれらの不純物が析出する電位よりもはるかに貴であることから、析出以外の原因、例えば電解液の付着等の結果として検出されたと思われる。鉛については、電解液中の濃度と同様に一点を除いてほぼ安定しており、値としては上記基準値を超えているものの、溶液の繰り返し利用による悪影響は認められなかった。

続いて、LME Grade A の基準を満たすための操業条件について考察する。上述のように、銅中の鉛濃度は 1 サイクル目の時点で既に基準値の 5 ppmw を超えている。本溶液系での鉛の挙動をまとめた過去の報告によると、現実的な電流密度である 200 ~ 400 A/m² において鉛濃度 5 ppmw 以下の銅を得るために許容される電解液中の鉛濃度はおよそ 10 mg/L である⁸⁾。一方、Fig. 5 に示したように浸出液中の鉛濃度は 40 mg/L 前後であるため、電解採取工程前にこれを 1/4 以下に低減する必要がある。この問題は、溶媒抽出により溶液中の鉛を除去することでも解決できるが⁵⁾、毎回溶液の全量を溶媒抽出に回すことは非効率的である。3・2 節で後述するように、吸着剤を用いた簡易的な浄液でも鉛濃度を十分下げられることが分かったため、こちらを採用する方が合理的と考えられる。

鉛以外の不純物については、溶液中に亜鉛、ニッケル、マンガンが蓄積するものの、今回の条件範囲内では銅の品質に影響する

Fig. 7 Change in the Pb (II) concentrations in the solutions after passing the column filled with zeolite or sintered calcium phosphate. Initial Pb (II) concentrations in the feed solutions were (■, ●) 20 mg/L and (▲) 100 mg/L.

値には達しなかった。ただし、亜鉛は液中濃度が高いことから、錯形成によりアンモニアを消費し、銅の溶解度を下げる恐れがある。例えば、今回の 1 サイクル目における浸出液中の亜鉛濃度は 2.7 g/L であり、溶液ロスをゼロとして単純計算すれば、溶液を 10 回連続使用した場合の亜鉛濃度は 27 g/L になる。この場合、4 配位のアンミン錯体を仮定して計算されるアンモニア濃度低下は約 1.6 mol/L になり、その結果として Cu (I) の溶解度は 3.0 mol/L から 2.4 mol/L まで低下する³⁾。Cu (II) の溶解度も同様に低下し、その程度は錯安定度定数等の報告値をもとに計算することができる。煩雑になるため計算は割愛するが、今回の条件での溶解度は約 1.8 mol/L から 1.4 mol/L に低下すると見積もられた。実験中の最高濃度は、Fig. 4 に記載したように Cu (I) が 2.0 mol/L、Cu (II) が 1.2 mol/L と、いずれもこれらの溶解度を超過していないが、アンモニアの消費が更に進むと酸化銅や水酸化銅の沈澱形成が懸念される。特に Cu (II) は Cu (I) に比較して溶解度が低いうえ、高濃度の Cu (I) を含む溶液がアノード表面や酸素導入口付近に到達した際に析出するリスクが高いことから注意が必要であり、実際に予備実験で酸化銅 (II) と見られる黒色沈澱の形成が何度か確認された。そのため、この亜鉛濃度を暫定的な閾値とすると、10 回毎に全量、あるいは毎回 1/10 の量の電解液を溶媒抽出等により処理して亜鉛を除去することが溶液を循環利用するために必要と判断される。

3・2 吸着剤を用いた鉛除去

市販のゼオライトおよびリン酸カルシウム焼結体を用いた実験結果を Fig. 7 に示す。図中のゼオライトのデータは、和光純薬製の合成ゼオライト A4 (細孔径 4 Å, 直径 0.5 ~ 1.2 mm の粒状) を用いた際の結果で、模擬液中の鉛濃度は 20 mg/L である。初期においては十分な除去効果を示したが、処理量の増加に伴い鉛濃度は単調に増加し、約 400 mL の模擬液を通じた時点で透過液中の鉛濃度は約 4 mg/L に達した。目安となる 10 mg/L は下回っているものの、グラフを単純に外挿すると約 1 L の処理でこの濃度に達し、廃棄または再生処理が必要になる。本プロセスで電解液 1 L から回収できる銅は、全銅濃度の最大値を 2 mol/L と設定すれば 64 g が上限となり、原単位に換算して 0.31 kg/kg-Cu のゼオライトが必要になる。ゼオライトは比較的安価ではあるが、この量のゼオライトを適切に廃棄あるいは再生するコストの問題、および 3・1・1 項 (5) で述べたことと同様な溶液付着による銅分ロスの問題を考慮すれば、これを吸着剤として使用することは効

Fig.8 XRD pattern of the sintered calcium phosphate (a) before and (b) after the use as the adsorbent.

率的とはいえない。なお、これ以外にシリカ／アルミナ比率が2～300、比表面積が300～900 m²/g、添加物としてNa₂O、Fe₂O₃などを0.1～15mass%含むゼオライト計14種類を試験したが、Fig. 7に示したものとより良好な結果は得られなかった。一方、リン酸カルシウム焼結体を用いて鉛濃度20 mg/Lの溶液を処理した際には、400 mL 流した段階でも溶液中の鉛濃度は1 mg/L未満であった。そこで、鉛濃度を100 mg/Lにした模擬液を用いてさらに試験したところ、多少値は高くなったが400 mL 通液した段階でも1 mg/L程度の濃度に留まっていた。使用前後のリン酸カルシウム焼結体のXRDパターンをFig. 8に示す。回折ピークはいずれもヒドロキシアパタイト(Ca₅(PO₄)₃OH)に帰属され、使用前後で変化は見られなかった。なお、焼結前の試料も同様のピークを示した。酸性溶液中におけるヒドロキシアパタイトを用いた鉛除去については過去にいくつかの報告があり、これはカルシウムと鉛との置換反応によるものとされている^{10, 11)}。一方、以前報告したように、本プロセスではリン酸イオン源を添加することで溶液から鉛を除去できることが明らかになっている⁸⁾。この際、鉛は沈澱除去されており、この沈澱をXRDで分析した結果Pb₅(PO₄)₃Clに帰属されるピークが確認された。詳細な反応機構は現時点で不明ではあるが、今回示されたリン酸カルシウム焼結体(ヒドロキシアパタイト)の高い鉛除去能力は、酸性溶液と同様にカルシウムと鉛イオンとの単純な置換反応、あるいはさらに水酸化物イオンと塩化物イオンが置換して安定な化合物を形成したことに起因すると考えられる。なお、カルシウムは銅と比較して十分に卑な金属であるため、溶液中に一定量存在しても電解採取工程で析出する可能性は極めて低い。また、グラフには示していないが銅についても測定を行っており、初期段階で多少の濃度減少が見られた。ただし、約20 mL 通液した時点で元の濃度に回復しており、それ以降の鉛吸着にも悪影響を及ぼさないよう

であった。以上の結果から、ヒドロキシアパタイトを吸着剤として用いる方法は、本プロセスでの鉛除去方法として有望と判断される。リン酸イオン源を添加した既報の方法⁸⁾と、今回の吸着剤を使用する方法との優劣は現時点で判断できないが、前者は溶解したリン酸イオンを使用することから、リン酸イオン利用率の高いことが利点として挙げられる。後者は固液分離をはじめとした取扱いが容易な点で優れているが、現段階では粗大な粒子の表面近傍しか反応に寄与していないと推測されるため、この改善が今後の課題と考えられる。

4. 結 言

アンモニア水溶液と1価銅イオンを利用した省電力型銅リサイクルプロセスについて、実廃棄物を用いた溶液繰返し試験や簡易的な鉛除去法の検討を行い、以下の結果および結論を得た。

- ・アルミニウムや亜鉛等の不純物による溶液中のCu(II)濃度低下を、酸素ガス吹込みにより制御することができた。
- ・溶解残渣等への溶液付着による銅分のロスに対し、銅分を含まない溶液の補充、電解採取条件の調整、および酸素導入によって対応することができた。
- ・溶液を繰返し使用すると亜鉛、ニッケル、マンガンが蓄積するが、今回の濃度範囲内であれば銅純度へは影響しない。
- ・溶液中および銅中の鉛濃度は、溶液の繰返し使用自体の影響は受けないもののLME Grade Aの基準値を超えるため、電解前に除去する必要がある。
- ・亜鉛イオンによるアンモニアの消費は無視できない程度であり、溶液を循環利用するためにはこの除去が必要である。
- ・簡便な鉛除去方法としてカラムと吸着剤を用いた方法を検討し、リン酸カルシウム焼結体(ヒドロキシアパタイト)が鉛吸着剤として有用であることを示した。

謝辞 本研究は環境省による「地球環境保全等試験研究費」により行われた。関係各位に謝意を示す。

References

- 1) K. Koyama, M. Tanaka and J.-C. Lee: Materials Transactions, **47** (2006), 1788-1792.
- 2) K. Koyama, M. Tanaka, Y. Miyasaka and J.-C. Lee: Materials Transactions, **47** (2006), 2076-2080.
- 3) T. Oishi, K. Koyama, M. Tanaka and J.-C. Lee: Materials Transactions, **47** (2006), 2871-2876.
- 4) T. Oishi, K. Koyama, H. Konishi, M. Tanaka and J.-C. Lee: Electrochim. Acta, **53** (2007), 127-132.
- 5) M. S. Alam, M. Tanaka, K. Koyama, T. Oishi and J.-C. Lee: Hydrometallurgy, **87** (2007), 36-44.
- 6) T. Oishi, K. Koyama, M. S. Alam, M. Tanaka and J.-C. Lee: Hydrometallurgy, **89** (2007), 82-88.
- 7) T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka and J.-C. Lee: Electrochim. Acta, **53** (2008), 2585-2592.
- 8) T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka and J.-C. Lee: Hydrometallurgy, **90** (2008), 161-167.
- 9) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria, (Pergamon Press, London, 1966), pp. 168-176.
- 10) S. Suzuki, T. Fuzita, T. Maruyama, M. Takahashi and Y. Hikichi: Am. Ceram. Soc., **76** (1993), 1638-1640.
- 11) J. Reichert and J. G. P. Binner: J. Mater. Sci., **31** (1996), 1231-1241.