鉄スクラップからの銅の回収*

内 田 聡**・徳 田 昌 則**

1. は じ め に

アンモニア性水溶液による Cu の溶解反応は、1858年 Peligot¹⁾ によって発見された。その後1915年、Benedict²⁾ が低品位銅鉱石からの銅抽出に、1966年 Yurko³⁾ が銅スクラップからの銅抽出に成功し、産業的応用が試みられてきた。速度論的研究としては、1920年に初めて Yamazaki⁴⁾ が行ない、Cu 溶解は自触媒反応で、加速度的に進行するとした。これに対して、Lane と MacDonald⁵⁾ は自触媒反応を確認することができず、Cu 溶解は時間の一時に比例するとした。Yamazaki および Lane と McDonald の見解は矛盾するものではなく、実験条件の違いから Cu の反応機構が異なっている。Yamazaki の実験では $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ が酸化剤として働き、自触媒的に作用する。

反応の活性化エネルギーは 8~13 kJ/mol であることから、生成物である $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ が液境膜層を通して溶液沖合へ移動する過程が Cu の溶解反応を律速すると考えられている⁶⁾。

一方、Lane と McDonald の実験では、溶存酸素による Cu 溶解が進行し、Halpern⁷⁾ により詳細な速度論的研究が行われた。

その後1973年、Smith⁸⁾ は温度 20~40°C、試料回転速度が 16~360 rpm の範囲において高濃度の Cu (II) アンミン錯体水溶液を酸化剤として用いた銅溶解を試み、回転円盤法による速度論的研究を行った。Cu の総括溶解速度は、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 濃度 0.6 mol/L、アンモニア濃度 4.0 mol/L、攪拌速度 200 rpm の条件下で $0.71 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ を呈し、実験条件は異なるもの、酸素を酸化剤とした場合の20倍の速さを持つ。この原理を応用して近年では鉄スクラップやモーター屑からの脱銅処理への

応用がいくつか試みられている。1993年、真嶋、仁後^{9,10)} らは鉄スクラップから分別されたモーター屑を対象とした Cu (II) アンミン錯体水溶液による Cu の溶解を提案している。同じく長原¹¹⁾ は NH_4SCN を多く含むロダン廃液の適用を試みている。更に1994年、周^{11,12)} は実際の廃車スクラップを用いて液量 180 L のスケールで脱銅処理を試みている。

このように反応原理と試験的な実施例等は既に多くの報告がなされている。しかしながら両者の間を繋ぐプロセスとして取り扱うための知見は十分に整理されているとはいえない。そこで本研究ではプロセス実用化の可否が問われる反応速度に焦点を絞り、銅アンミン錯体を酸化剤とした銅の溶解挙動を攪拌・加熱条件下で調べることによって反応の律速段階を解析すると共に、溶解速度に及ぼす pH、温度、回転数、Cu (II) 濃度、アンモニア濃度、酸素分圧、アニオンの種類等に至る諸条件の検討から最適条件を求めることとした¹⁴⁻¹⁷⁾。

2. 試料と実験方法

試料は直径 20 mm の銅丸棒（純度99.99%）を厚さ数 mm に切り取り、片面と側面をエポキシ樹脂で被覆して円盤状にした後、銅の露出面をエメリー紙（500~4000番）で湿式研磨し、最終的に Al_2O_3 粉末（粒径0.3および 0.06 μm ）を用いてバフ研磨して作製した。

装置はねじ込み栓付きガラス容器（Pyrex 製 1.5 L）をウォーターバス中に置き、上部に攪拌機とリービッヒ冷却管を取り付けた簡便なものを使用した。攪拌棒は攪拌シールを介して上下に可動できるもので、その先端に試料を直接据えつけ水平に固定した。所定の温度に達したら試料を溶液に降ろして回転させ、反応 20 min における重量減少量をもって溶解速度を求めた。実験中は常に空気を 100 mL/min の流量で通気させた。酸素分圧の依存性を比較する実験では窒素と酸素ガスの混合割合を変化させて行なった。

* 平成 6 年 6 月16日本会第92回例会において発表

** 東北大学素材工学研究所
平成 6 年 4 月30日受理

更に銅の選択分離を確認する意味で模擬スクラップを作成し、溶解実験を行なった。模擬スクラップはエナメル被覆銅線（直径 1.1 mm、長さ 90 cm、重さ 7.6 g）を外径 10 mm、長さ 28 mm のボルトに14巻ずつ2段にわたり巻いて作製したもので、あらかじめガスバーナーで1分間加熱し、エナメル樹脂を除去したものを実験に供した。

3. 実験結果

3.1 回転円盤法による銅の溶解挙動

銅の溶解量は温度、Cu (II) 濃度、アンモニア濃度、回転速度、pH いずれの条件を変えたときにも時間に比例して直線的に増加する。従ってこの銅溶解の時間変化は直線の初期勾配、即ち反応20分における重量減少量をもって反応速度とした。

反応速度の温度変化からアレニウス型のプロットを作成すると、各 CuSO₄ 濃度において 30°C から 40°C の間でプロットの傾きが変化することから、2つの異なる溶解機構が存在することがわかった。これらの直線の傾きから求めた各 CuSO₄ 濃度における見掛けの活性化エネルギーを Table 1 に示す。

10°C から 30°C では 52~61 kJ/mol、40°C 以上では 19~28 kJ/mol を呈する。これらの値と両条件下における回転速度の依存性・試料の表面観察等の結果をあわせて考慮すると、前者は化学反応律速、後者は物質移動の寄与が大きい混合律速と考えられる。

更に溶解速度に及ぼす Cu (II) 濃度、pH の影響を調べた結果から、混合律速にある銅の溶解機構は Cu (II) 濃度が低い領域で Cu (I) 錯体として溶解する場合と、Cu (II) 濃度が高い領域で Cu₂O 皮膜の生成を伴って溶解する場合の二つに分けられることがわかった。

3.2 模擬スクラップの溶解実験

模擬スクラップの溶解実験では、CuSO₄ 濃度 0.8 M、回転速度 3000 rpm、温度 90°C、酸素分圧 0.2 atm、pH

9.8 の条件で約7分で銅線が溶解した。線速度では 4.5 mm/h に相当し、同じ条件で行なった銅板の溶解実験 (4.1 mm/h) と同程度の溶解速度であった。また鉄のボルトの溶解は観察されなかった。

4. ま と め

(1) 反応機構について：銅アンミン錯体を酸化剤に使用した銅リーチングを試みた。試料回転速度 500 rpm、酸素分圧 0.2 atm、pH 9.8 を基本条件として、基本的には混合律速であるが、30°C 以下では化学反応、40°C 以上では物質移動の寄与が大きいと考えられる。

(2) 最適条件について：温度 40°C 以上では、試料回転数 3000 rpm までの範囲において銅の溶解速度は回転数の 1/2 乗に比例することがわかった。CuSO₄ 0.8 M、3000 rpm、90°C、pH 9.8、Po₂ 0.2 atm の条件で銅の溶解速度は $10.0 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ 、線速度にして 4.1 mm/h が得られた。

(3) 模擬スクラップについて：回転円盤法による銅の溶解速度とはほぼ同じ溶解速度が得られ、銅のみが選択的に溶解することを確認した。

参考文献

- 1) E. Peligot, Comp. Rend., **47**, 1034 (1858)
- 2) C. H. Benedict and H. C. Kenny, Trans. AIME **70**, 595 (1924)
- 3) W. J. Yurko, Met. Soc. Conf., **49**, 55 (1966)
- 4) E. Yamazaki, Science Report Physics Chemistry Astron., Series 9, 169 (1920)
- 5) R. W. Lane and H. J. McDonald, J. Am. Chem. Soc., **68** (Sept.), 1699 (1946)
- 6) Benjamin C. Y. Lu and W. F. Graydon, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6136 (1955)
- 7) J. Halpern, J. Electrochem. Soc., **100**, 421 (1953).
- 8) K. A. Smith, G. W. Lower and W. A. Hockings, Int. Symp. on Hydrometallurgy, eds. D. J. I. Evans and R. S. Shoemaker, p. 265 (1973)
- 9) 真嶋 宏, 仁後 悟, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 岩井正雄, 資源と素材, **109**, 191 (1993)
- 10) 仁後 悟, 真嶋 宏, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 岩井正雄, 資源と素材, **109**, 337 (1993)
- 11) 長原政治, 山下智司, 杏 洲, 後藤佐吉, 資源・素材学会研究業績発表講演会要旨集平成5年度春期大会 p. 79 (1993).
- 12) 周 康根, 真目 燕, CAMP-ISIJ, **7**, 3 (1993)
- 13) 周 康根, 真目 燕, CAMP-ISIJ, **7**, 4 (1993).
- 14) S. Uchida, R. Suzuki, Y. Umetsu and M. Tokuda, Proc. 1st Int. Conf. on PMP, 827 (1993)
- 15) 嶽村一郎, 内田 聡, 徳田昌則, CAMP-ISIJ, **6**, 1085 (1993)
- 16) 内田 聡, 徳田昌則, CAMP-ISIJ, **6**, 1086 (1993)
- 17) 内田 聡, 嶽村一郎, 徳田昌則, 資源・素材学会研究業績発表講演会要旨集平成6年度春期大会 p. 304 (1994)

Table 1 The apparent activation energy at different Cu (II) concentration. (500 rpm, Po₂ 0.2 atm, pH 9.8)

[Cu(II)] (mol/L)	Activation energy (kJ/mol)	
	10~30°C	40~78°C
0.1	52.2	18.8
0.2	56.5	16.2
0.4	61.2	22.1
0.6	56.8	25.1
0.8	53.9	27.4
1.0	54.0	28.4