

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

**有機王水を用いた革新的貴金属・レアメタル回収システムの開発
(3K162008)**

平成 28 年度～ 平成 29 年度

Development of a Novel Recycling System for Precious Metals and Rare Metals Using Organic Aqua Regius

千葉大学 松野 泰也

平成 30 年 5 月

目 次

I. 成果の概要	・ ・ ・ ・ ・ 1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II- 1 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収プロセスに関する基礎研究	・ ・ ・ ・ ・ 1 3
要旨	
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II- 2 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収システムの実証	・ ・ ・ ・ ・ 3 8
要旨	
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	

Ⅱ- 3 素材・部位の価値評価とシステム導入可能性の検討 要旨	・ ・ ・ ・ ・ 6 1
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
Ⅲ. 英文 Abstract	・ ・ ・ ・ ・ 7 0

I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業（平成 28 年度～平成 29 年度）
※又は、環境研究総合推進費補助金 次世代循環型社会形成推進技術基盤整備事業

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 有機王水を用いた革新的貴金属・レアメタル回収システムの開発

課題番号 3K162008

研究代表者名 松野泰也（千葉大学）

国庫補助金 80,804,000 円（うち平成 29 年度：49,400,000 円）

研究期間 平成 28 年 6 月 1 日～平成 30 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 有機王水、使用済み電気・電子機器、貴金属、リサイクル、酸化チタン触媒処理、精錬プロセス

研究分担者 櫻井 憲一（東京鐵鋼株式会社）
名古屋隆司（東京鐵鋼株式会社）
長瀬優希（東京鐵鋼株式会社）
小田部和美（株式会社エコナジー）

1. はじめに（研究背景等）

携帯電話、デジタルカメラ等の電気・電子機器には、貴金属、レアメタルなどの様々な金属が使用されており、使用済み機器からこれらの金属の回収を強化することが重要な課題になっている。近年、研究代表者は、ハロゲン化銅含有炭酸プロピレン等を用いた実用的な貴金属精錬用の溶媒（貴金属を溶解するので「**有機王水**」と呼ぶ）の開発に成功し、使用済み電子機器などの二次資源からの貴金属リサイクルへの適用に大きな可能性を切り拓いた（平成 29 年 8 月国内特許登録）。この有機王水は、有機溶媒系では現状では最速の金溶解速度であり、既存法（湿式法）と比べて容易な操作、低コストかつ環境調和型の貴金属・レアメタル回収プロセスの構築を実現できる可能性がある。

有機王水を用いた精錬プロセスを普及させ、使用済み電気・電子機器から貴金属やレアメタルの回収を促進させるためには、この精錬プロセスに各種の前処理プロセスを組み合わせ、最適システムを構築することが必要である。特に、基板に用いられる難燃系樹脂や錫等の金属は、貴金属やレアメタルの精錬の阻害要因となりえる。そこで、前処理として破砕の他、酸化チタン触媒酸化処理法を用いることを検討した。酸化チタン触媒酸化処理法は、樹脂のエネルギーを有効活用しながら樹脂を完全分解し、精錬の阻害要因になる金属の表面を酸化皮膜でマスキングする特長を有している。さらには、各種プロセスのランニングコストを算出するとともに、素材の売却益、廃棄物の処理コストを検討し、システム全体での経済性を検討した。

本研究は、開発するシステムの社会実装を目的とするため、千葉大学、東京鐵鋼(株)および(株)エコナジーの 3 者による共同研究にて推進した。

2. 研究開発目的

本研究では、有機王水を用いた貴金属・レアメタル精錬システムの開発を行う。精錬プロセスと各種の前処理プロセスを組み合わせ、最適システムを構築するとともにシステム全体での経済性を評価することを目

的にする。千葉大学は、本研究開発の中核となる有機王水を用いた貴金属・レアメタル精錬（回収）プロセスに関する基礎研究を実施し、最適な操作条件の探求を行う。さらには、計算機科学を活用し、有機王水として使用可能な溶媒の探索を行う。東京鐵鋼株式会社は、前処理の中でも中核をなす技術である酸化チタン触媒酸化処理および粉碎処理に関して、パイロット規模・実証規模での実験を行い、最適操作条件を検討する。さらには、各装置での電力消費量などを測定することによりランニングコストを試算した。株式会社エコナジーは、本システムで発生する鉄・非鉄金属、樹脂や基板類の売却価格についてデータを収集し、システム全体での経済性評価を行う。さらには、中小企業（リサイクル環境産業）の観点から本システムの導入可能性について検討を行う。

3. 研究方法

3.1 有機王水を用いた貴金属・レアメタル精錬（回収）プロセスに関する基礎研究（担当：千葉大学）

有機王水を用いた貴金属・レアメタル精錬（回収）プロセスの一連の工程を図 3.1.1 に示す。

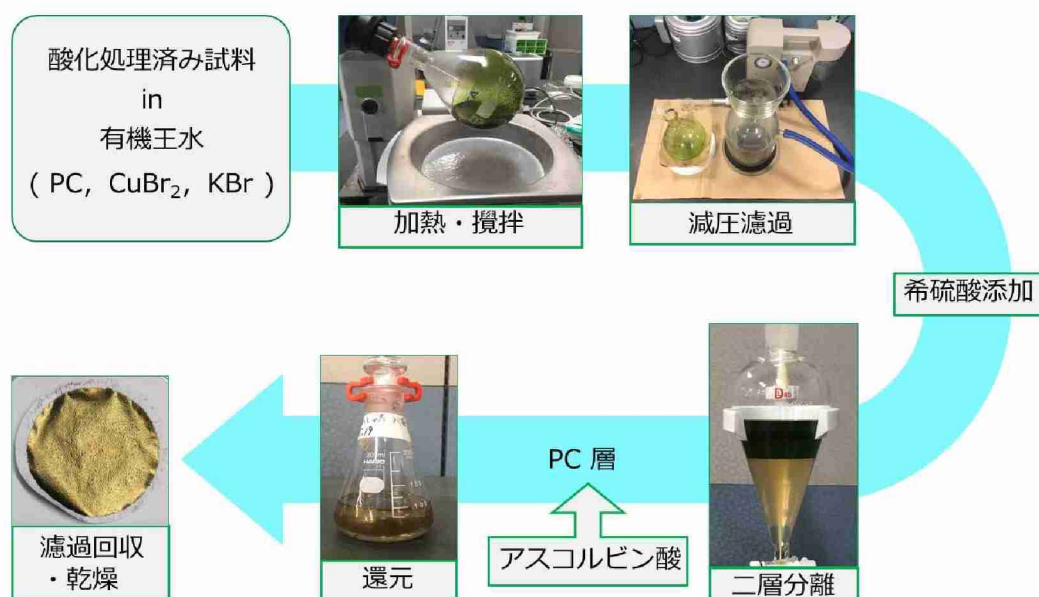


図 3.1.1 有機王水を用いた貴金属・レアメタル精錬（回収）プロセス

CuBr₂およびKBrが共に0.2 Mとなるように調整した炭酸プロピレン溶液（有機王水）に試料を投入し、ロータリーエバポレータを用いて**加熱・攪拌**した。温度は80～100℃、攪拌時間は1.0～4.0 hとした。

加熱・攪拌後、**減圧濾過**装置で試料残渣を除去し、濾液を回収した。回収した濾液は分液漏斗に移した。

次に、KBrを溶解させた0.1 Mの硫酸水溶液を調製し、回収した濾液が入っている分液漏斗に添加、振とう機でよく振り混ぜた（**二層分離**）後、一晚室温にて静置した。静置後、2層に分離した溶液から炭酸プロピレン層（下層）を取り出した。

取り出した炭酸プロピレン層に対して、0.28 Mとなるよう**アスコルビン酸**を加え、恒温振とう機で80℃程度に加熱しながら振とうさせ、アスコルビン酸をすべて溶解させた。その後、40℃に保っている恒温器で約72 h静置した（アスコルビン酸による**金の還元**）。

最後に、炭酸プロピレン中に生じた沈殿物を、減圧**濾過**装置を用いてメンブランフィルター上に**回収**し、110℃で24 h **乾燥**した。回収物はICP-OESを用いて定量分析を行い、溶出実験前後の含有量から回収率を求めた。

なお、使用済み電気・電子機器中に含まれる貴金属・レアメタルには、金、銀、パラジウム、コバルト、タンタル、ネオジムなどがあるが、実質的に素材の経済的価値は金(Au)がその大半を占めるため、本研究では金(Au)を中心に回収の検討を行った。

使用済み電気・電子機器として、まずは組成を一定に保った条件で実験を行うために、メモ리카ード、携帯電話基板を用い、それらを粉砕し酸化チタン触媒酸化処理を行ったものを用いた。それらの試料を用いて最適操作条件を探索した上で、小型家電基板（デジタルカメラおよびゲーム機）を用いて実験を行った。

また、計算機科学を用い溶媒中の金の錯体の化学ポテンシャルを計算することで、上記の炭酸プロピレン以外にも用いる可能性のある溶媒を探索した。

3.2 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収システムの実証（担当：東京鐵鋼株式会社）

本システムにおける前処理工程は、（１）手解体、（２）破碎工程、（３）造粒工程、（４）酸化チタン触媒酸化処理工程の４つからなり、各工程での試料のフローを測定すると共にかかる時間（工数）を計測した。

上記の前処理工程の中核をなすのが、酸化チタン触媒酸化処理であり、試料の有機物を酸化分解するとともに、有機王水精錬プロセスにおいて阻害要因となる錫や銅等の金属表面に酸化を形成する。装置の外観を図 3.2.1 に、処理条件を表 3.2.1 に示す。酸化処理を行った後、触媒と試料が混在した状態となっているため、自動ふるいを用いて処理後の試料（ふるい下）と触媒（ふるい上）に分離した。また、バグフィルター及び配管堆積物を繊維くずとして回収した。それらの質量を測定するとともに、含有される金（Au）の濃度を測定することで、一連の工程における金のマスバランスを把握した。なお、有機王水を用いた精錬プロセスで金を抽出するのは、ふるい下の部位であるため、ここの収率が大きくなると共に金が濃縮されるのが望ましい。

使用済み電気・電子機器として、まずは組成を一定に保った条件で実験を行うためにメモ리카ードおよび携帯電話基板を用い、（２）破碎工程～（４）酸化チタン触媒酸化処理工程を検討した。その際に、（３）造粒工程の有無の違いによる影響を調べるなど最適操作条件を探索した。その上でデジタルカメラとゲーム機を用い、一連の前処理工程の実験を行った。

表 3.2.1 酸化チタン触媒酸化装置 処理条件

触媒量	1,300 g
使用触媒	CS-600-12（粒径 1～2 mm） ※堺化学工業㈱製
投入ペース	8g/2min
触媒加熱温度	530℃
攪拌数	60 rpm
供給空気量	80 L/min
追加酸化時間※	1.0～5.0 h

※試料の最終投入完了後に触媒温度 530℃を保持したまま、装置内に滞在させた時間



図 3. 2. 1 酸化チタン触媒酸化装置

3.3 素材・部位の価値評価とシステム導入可能性の検討（担当：主として株式会社エコナジー および千葉大学、東京鐵鋼株式会社）

使用済み小型家電が工場に入ってきた後、手解体により、筐体等から基板を分離し、粗破碎、微粉碎、酸化チタン触媒処理、有機王水を用いた精錬に至る工程で、得られた素材（鋼材、非鉄金属、樹脂および貴金属）の重量を計測した。そして各工程にて、かかった工数（時間）、消費電力量、発生する廃液量等を計測し、システム全体でのコストを推計した。なお、使用済み小型家電は多種類のものを収集したが、貴金属含有量が相対的に多いと考えられるデジタルカメラおよびゲーム機を対象に検討した。

4. 結果及び考察

4.1 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収プロセスに関する基礎研究

一連の工程にて回収された金の写真を図 4.1.1 に示す（メモ리카ード）。



図 4.1.1 抽出された金

表 4.1.1 メモリカードの金の回収実験結果（酸化処理時間 5.0 h）

攪拌時間 [h]	攪拌温度 [°C]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]
2.0	82	33.0	19	58
	90	33.0	23	70
4.0	90	33.0	24	73
	100	33.1	26	79

メモリカード試料に関して、攪拌時間、温度を変えて金の回収を行った結果を表 4.1.1 に示す。攪拌温度が高いほど、攪拌時間が長いほど金の回収率は向上する傾向を示した。酸化処理時間が 5.0 h、攪拌時間が 4.0 h、攪拌温度が 100℃の条件下で金の回収率は 79%に達した。

同様に携帯電話基板を用いた金の回収実験結果を表 4.1.2 に示す。

表 4.1.2 携帯電話基板の金回収実験結果（酸化処理時間 5.0 h）

攪拌温度 [°C]	攪拌時間 [h]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]
90	2.0	28.5	8.2	29
	4.0	28.5	0.71	2.5
100	2.0	20.4	9.5	47
	4.0	20.4	6.1	30

金回収率は 47%が最大であった。このときの酸化処理時間は 5.0 h、攪拌温度は 100℃、攪拌時間は 2.0 h であり、メモリカード試料の場合と同様に、酸化処理時間の延長と攪拌時により高い温度とすることにより回収率が向上する傾向が示された。しかしながら、攪拌時間については、メモリカード試料の場合とは異なり、4.0 h に比べて 2.0 h の方が金の回収率が高かった。これは攪拌時間が長くなると溶出する他金属が増えたことにより金の溶解が抑制されるものと考えられる。

加熱・攪拌時、メモリカード試料の溶液の色はほぼ変わらず緑色であったのに対し、携帯電話基板試料の溶液は、加熱開始時は緑色であったが、2.0 h の攪拌が終わるころには茶色に変化した（図 4.1.2）



図 4.1.2 加熱・攪拌時の溶液（2.0 h 後）：(a) メモリカード、(b) 携帯電話基板

金の回収率は、有機王水中に溶出する金の量に依存しており、イオン化傾向の小さい金は、試料中に共存

する他金属の溶解により溶出が阻害される。他金属は、酸化処理による酸化被膜によって溶解を抑制しているが、攪拌によって酸化被膜が剥がれ溶解することにより、金の溶出を阻害すると考えられる。また、金の回収率はメモ리카ードの最大回収率 79%と比較すると低い。この理由としては、メモ리카ードに比べて、携帯電話基板試料中の金濃度が低く他金属が多く存在するため、より多くの酸化被膜の剥がれた他金属がイオンとして溶けだし金の溶解を阻害したことに起因すると考えられる。このことより、他金属に対しては剥がれにくいより強固な酸化被膜を生成させることが重要であると考えられた。そこで、前処理にて酸化チタン触媒酸化処理を行う前に、造粒することにより、試料の酸化効率を増大したうえで、金の抽出実験を行った。

表 4.1.3 造粒工程を加えた酸化処理を行った試料での金の回収率

試料	攪拌時間 [h]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]
メモ리카ード	1.0	45.1	16	36
	2.0	45.1	28	62
	4.0	45.1	27	60
携帯電話基板	1.0	39.1	15	38
	2.0	39.0	20	51
	4.0	39.1	24	61

メモ리카ード、携帯電話基板いずれも攪拌時間が 1.0 h より 2.0 h の方が金の回収率が高く、回収量も多かった。しかし、メモ리카ードに関しては攪拌時間を延長し、4.0 h 攪拌しても、回収率の変化はなく、回収量も上がらなかった。これに対し、携帯電話基板では、攪拌時間が 4.0 h に延長すると更に回収率、回収量共に向上した。4.0 h 攪拌しても溶液の色はほぼ緑のままであり他金属の溶出は抑制されていると考えられる。

上記の実験結果を踏まえ、小型家電（デジタルカメラおよびゲーム機）基板を用いた金の回収実験を行った。結果を表 4.1.4 に示す。試料は、造粒工程を経て酸化処理を行ったものである。

表 4.1.4 小型家電基板を用いた金の回収実験結果

抽出温度	抽出時間	金回収率
100℃	2.0 h	69%
	4.0 h	39%

金の回収率は、抽出時間が 2.0 h の方が 4.0 h よりも大きくなる結果となった。小型家電（デジタルカメラおよびゲーム機）基板は、他金属が多く共存すると考えられ、その場合には酸化処理時間を長くするなどして金の溶出を阻害する他金属の酸化被膜をいかに強固にするかが大きな鍵となると考えられる。また、金の溶出において、他金属の酸化被膜を削らないような攪拌操作をいかに実現するかも重要であると考えられる。

4.2 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収システムの実証

4.2.1 メモリカードおよび携帯電話基板を用いた実験

前処理工程の中で、粗破碎及び微粉碎によるロスは極めて小さかった。

酸化チタン触媒酸化処理工程での、各部位での収率を表 4.2.1.1 及び図 4.2.1.1 に示す。

表 4.2.1.1 試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各部位の収率（メモリカード）

造粒有無	投入量	回収物			
		ふるい上※1	ふるい下	繊維くず	合計
無し	2,037 g	164 g 収率:8.1 %	959 g 収率:47.0 %	388 g 収率:19.1 %	1,511 g 収率:74.2 %
有り	1,000 g (基板重量:956.0 g)	83.5 g 収率:8.7 %	548.0 g 収率:57.3 %	79.8 g 収率:8.3 %	711 g 収率:74.4 %

※1 初期触媒量（1,300 g）からの増量分

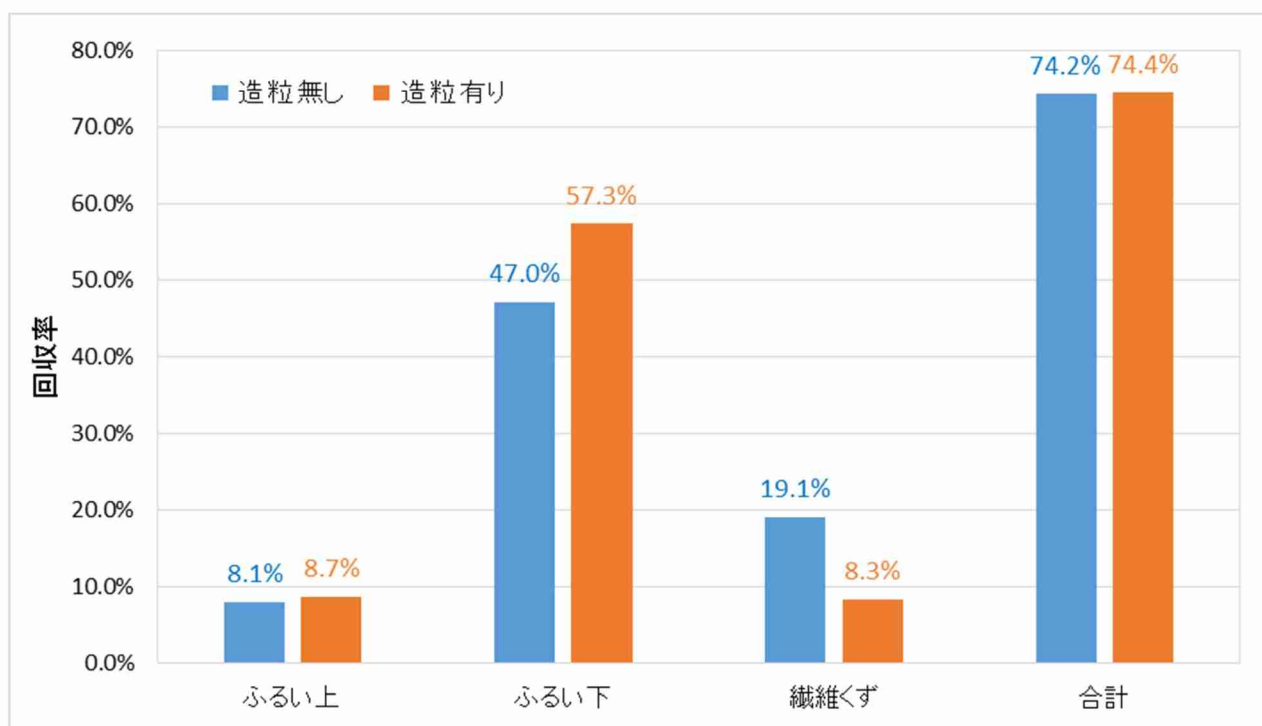


図 4.2.1.1 試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各部位の収率推移

試料を造粒した場合は、ふるい下の収率が上昇し、逆に繊維くずの収率が減少した。これは、試料を造粒したことにより投入時の飛散防止が図られ、試料が触媒層へ入り込んだためと推測される。

また、各部位の金濃度を測定し、処理前後での金のマスバランスを検討した結果を表 4.2.1.2 に示す。

表 4.2.1.2 酸化チタン触媒酸化処理工程における金のマスバランス

造粒有無		投入物	回収物			金捕捉率 (②+③+④)/①
			ふるい上	ふるい下	繊維くず	
無し	量	2,037 g	1,464 g	959 g	388 g	82.3 %
	Au 濃度	730 ppm	50 ppm	1,100 ppm	250 ppm	
	Au 含有量	①1,487 mg	②73 mg	③1,054 mg	④97 mg	
有り	量	956 ^{※1} g	1,384 g	548 g	79.8 g	140.4 % ^{※2}
	Au 濃度	730 ppm	90 ppm	1,500 ppm	430 ppm	
	Au 含有量	①698 mg	②124 mg	③822 mg	④34 mg	

※1 基板基準の重量

※2 金の濃度測定には誤差が含まれ、その結果に基づいてマスバランスを計算しているため、金の捕捉率が100%を超えている。

試料を造粒することで、ふるい下での金濃度が1.5倍に向上し、望ましい結果となった。以上の結果により、酸化チタン触媒酸化処理を行う前に、造粒を行った方が良いことが示された。携帯電話を用いた実験でも同様の結果が得られた。

4.2.2 小型家電を用いた実験

デジタルカメラとゲーム機を手解体により各部位に分別した際の回収物の重量を表4.2.2.1に示す。

表 4.2.2.1 回収された各部位の重量

品目	解体前		回収物					
			基板	ハーネス	電池	フレキ	HD	ミックス プラ等
	台	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
デジタル カメラ	120	20.0	2.15	0.05	0.75	0.25		16.80
ゲーム機	53	74.0	17.75		0.50		0.20	55.50
								74.0

続いて、手解体により得られた基板を、破碎、造粒および酸化チタン触媒酸化処理を行った。酸化チタン触媒酸化処理した際の各部位の収量を表4.2.2.2に示す。

表 4.2.2.2 各部位の収量

投入量	回収物			
	ふるい上 ^{※1}	ふるい下	繊維くず	合計
750 g	78.7 g	301 g	48.9 g	428 g
(基板重量:715 g)	収率:11.0 %	収率:42.0 %	収率:6.8 %	収率:59.9 %

※1 初期触媒量 1,300g からの増量分

全体の収率が 59.9%となっており、試料中の有機物は約 40%と推測できた。また、ふるい上に回収された処理後の試料については、触媒と混在しており、物理的に分離するのは不可能であった。さらに、各工程前後での試料中に含有される貴金属および他の金属の濃度を分析した。その結果を表 4.2.2.3 に示す。

表 4.2.2.3 試料の成分分析結果

試料名		n	分析項目					
			Au [ppm]	Ag [ppm]	Pd [ppm]	Cu [%]	Ni [%]	Sn [%]
処理前※1		1	650	2, 200	50	27. 5	1. 42	3. 28
		2	570	2, 200	60	25. 3	1. 37	3. 14
		3	600	2, 200	50	26. 6	1. 18	3. 56
		Ave.	607	2, 200	53	26. 5	1. 32	3. 33
処理後	ふるい上 (触媒層)	1	60	750	0	2. 68	0. 06	0. 47
		2	20	720	0	4. 24	0. 08	0. 47
		Ave.	40	735	0	3. 46	0. 07	0. 47
	ふるい下	1	1, 300	1, 000	60	41. 4	1. 88	1. 23
		2	1, 200	970	50	40. 2	2. 08	2. 79
		3	1, 400	930	50	43. 8	1. 72	2. 67
		Ave.	1, 300	967	53	41. 8	1. 89	2. 23
	繊維くず	1	110	760	70	3. 99	1. 22	1. 64
		Ave.	110	760	70	3. 99	1. 22	1. 64

※1 微粉碎後に手動ふるいを用いて分離したふるい下

酸化チタン触媒酸化装置を用いて試料の有機物を除去した結果、試料中の金及び銅の濃度がそれぞれ 2.1 倍、1.6 倍に濃縮された。しかし、銀及びパラジウムの濃縮は見られなかった。また、触媒層や繊維くずについては有機王水精錬プロセス対象外としたが、一定量の貴金属の混入が見られた。

以上により、使用済み小型家電を対象に、一連の前処理工程を適応し、有機王水精錬用にふるい下に収率を向上させるとともに、金の濃縮を行うことに成功した。

4.3 素材・部位の価値評価とシステム導入可能性の検討

デジタルカメラおよびゲーム機を処理し、金が回収されるまでの一連の工程における物質フローおよびコストを図 4.3.1 に示す。なお、手解体に伴う人件費を含め、各工程でのコストに人件費と装置の減価償却費は含んでいない。

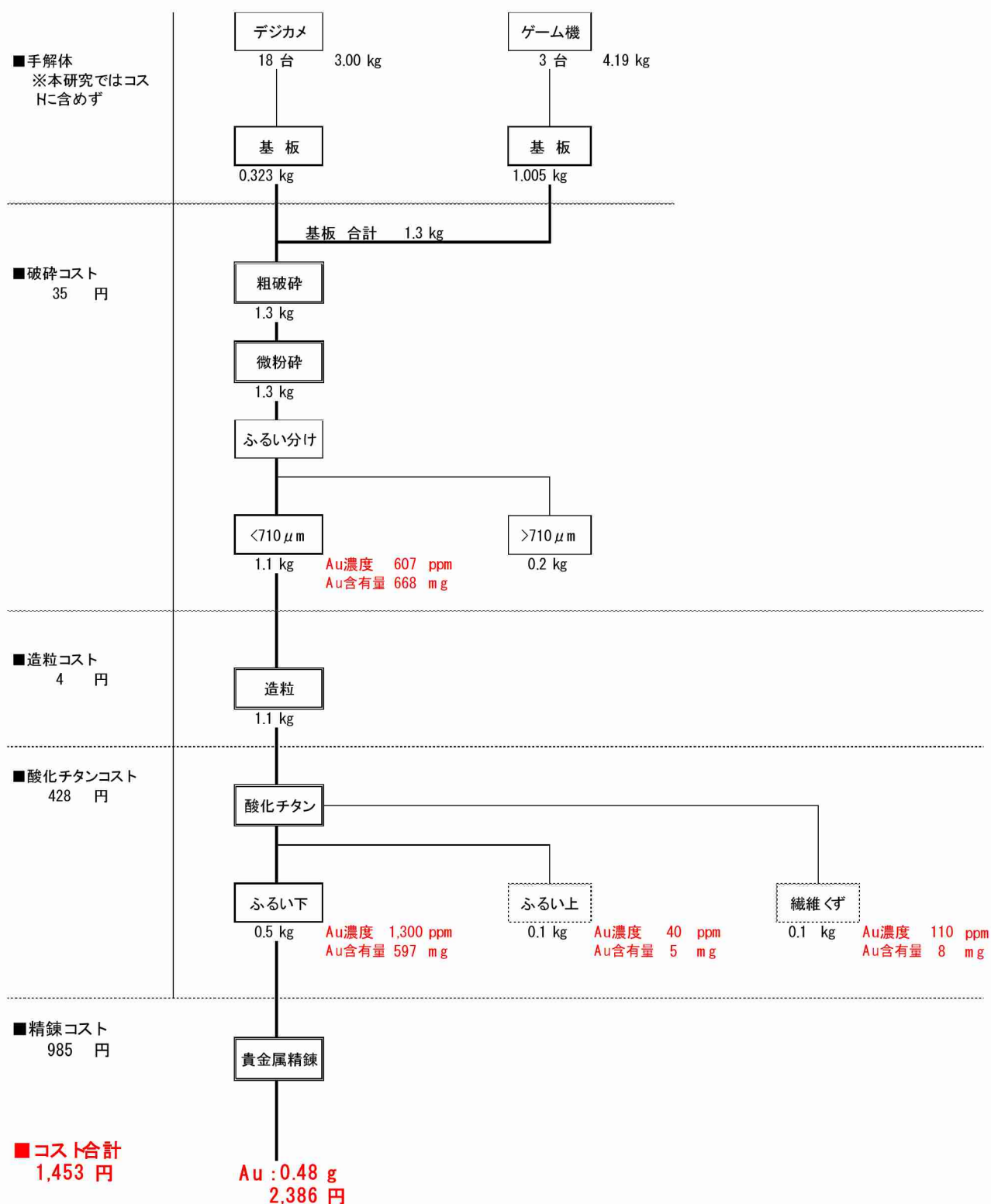


図 4.3.1 一連の工程での物質フローとコスト

なお、酸化チタン触媒酸化処理にて金が濃縮される、「ふるい下」部位のみから金を抽出処理するものとし、含有される Au の 80% を回収できるとした。「ふるい上」、「繊維くず」および精錬工程で発生する残渣にはある程度の金が含有されているので、有価で売却できるものと考えられるが、本試算には含めなかった。

コストのうち精錬コストが 7 割程度を占めた。最終的に精錬され得られる金の価格 2,386 円に対して、かかるコストが 1,453 円となった。

本研究で開発した有機王水精錬プロセスを含む一連のシステムは、既存の湿式精錬法に基づくシステムと比較して、廃液や有害物質の発生を抑制するシステムである。導入する規模にもよるが、公害防止管理者（大気・水質）を常駐させる必要は無いなど、法規制への対応が緩和される。また、高校生でも扱えるような操作の容易なプロセスであるため、導入するためのハードルは低いものである。一連の工程において機械の導入による自動化を促進するなどにより、工数（人件費）の削減、そして装置の低コスト化により、中小企業においても本システムの導入可能性は大きいと考えられる。

5. 本研究により得られた主な成果

（１）科学的意義

本研究は、使用済み電気・電子機器から、有機王水を用い金(Au)を抽出した世界初の事例である。様々な素材が含有される使用済み電気・電子機器に、有機王水精錬プロセスを適用させ、金を抽出することに成功した。

酸化チタン触媒酸化処理において、造粒をすることで効率よく酸化処理を行えば、基本的に抽出率が向上することから、有機王水による貴金属の精錬においては、銅や錫などの他の金属を酸化処理することで表面に酸化皮膜を形成し有機王水に溶解させないことで貴金属のみを溶解できるメカニズムが解明できた。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1) 高校生でも取り扱える容易なプロセスであることを利用し、使用済み電子機器からの貴金属・レアメタルの回収強化が可能

本研究で開発した有機王水を用いた精錬システムは、常圧・100℃程度で貴金属やレアメタルを高速に溶解できること、溶媒自体には毒性がほとんどない上に高沸点ゆえ揮発性が少ないなど様々な特長があり、容易な精錬を可能にしている。極論すると、高校生でも取り扱える容易なプロセスの構築を可能にするため、小規模な事業者でも本技術を利用し効率的な使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収の実現することができる。

2) 廃水の少ない環境調和型回収システムの構築による回収強化

本研究にて開発した有機王水を用いた精錬システムは、使用済み電気・電子機器から貴金属のみを溶解し、他の金属の溶解を抑制するシステムであり、硫酸水溶液などの二層分離により貴金属を効率的に分離するものである。使用済み電気・電子機器に含入される貴金属は相対的に微量であり、本システムは他の金属を溶解させることなく貴金属のみを溶解する。一方、既存の水溶液王水を用いた湿式精錬では、全ての金属を溶解した上で、電解採取などで貴金属を回収するゆえ、大量の廃水処理が必用となる。

従って、本システムは、廃液を極力生じさせない環境調和型システムであり、使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収を促進することができる。

3) 廃棄物の適正処理と処理施設の機能向上に貢献

本研究で検討した酸化チタン触媒酸化処理は、酸化チタンを酸化雰囲気において350-500℃に昇温すると、強力な酸化力を発現することを利用したものである。この技術を利用すれば、プリント基板中の樹脂を水と二酸化炭素に完全分解することで、樹脂で覆われていた貴金属をさらすことができるとともに、難燃系樹脂にはハロゲンが含有されていてもダイオキシンの発生を極力抑えながら適正処理できる。しかも、樹脂が酸

化され分解される際の発熱により、一度、昇温すれば、それ以後の熱の供給を抑えることができる利点がある。さらに、強力な酸化力を利用して、銅や錫などの金属の表面を酸化皮膜で覆うことで、これらの金属の有機王水への溶解を抑制できる利点がある。

これらの特長により、廃棄物の適正処理と処理施設の機能向上に貢献できる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 松野泰也、金属（貴金属・レアメタルのリサイクル技術や環境技術特集号）、87, No. 8-9, 34-38 (2017)
「有機王水を用いた使用済み電気・電子機器からの貴金属回収」

(2) 主な口頭発表（学会等）

- 1) 鷹取孝太、米浪拓輝、松野 泰也、峯尾知子、長瀬優希、名古屋隆司、櫻井憲一、小田部和美：化学工学会第 49 回秋季大会（2017）
「有機王水を用いた革新的貴金属・レアメタル回収プロセスの開発」
- 2) T. Komenami, T. Mineo, A. Yoshimura, Y. Matsuno, Y. Nagase, R. Nagoya, K. Sakurai, K. Otabe: EcoDesign 2017, Tainan, Taiwan, 2017
“Development of Recycling System of Gold from WEEEs Using “Organic Aqua Regius” – Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr_2 ”

7. 研究者略歴

研究代表者：松野 泰也

東京大学工学部卒業、工学博士、東京大学工学系研究科マテリアル工学専攻准教授、現在、千葉大学工学研究院都市環境システムコース教授

研究分担者

1) 櫻井 憲一

東海大学工学部卒業、取締役上席執行役員、現在、取締役常務執行役員

2) 名古屋 隆司

岩手大学工学部卒業、研究開発課長、現在、八戸工場長 兼 研究開発課長

3) 長瀬 優希

八戸高専機械工学卒業、環境リサイクル推進室、現在、環境リサイクル推進室 研究開発課

4) 小田部 和美

専修大学経営学部卒業、株式会社ツルオカオートリサイクル事業部長、現在、株式会社エコナジー代表取締役社長

II. 成果の詳細

II-1 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収プロセスに関する基礎研究（担当：千葉大学）

[要旨]

本研究開発の中核となる有機王水を用いた貴金属・レアメタル精錬（回収）プロセスに関する基礎研究を実施し、最適な操作条件の探求を行った。精錬プロセスの最適な操作条件は、適切な前処理条件と連動して検討しなければならないので、両者の結果を相互にフィードバックして開発を行った。

使用済み電気・電子機器として、まずは組成を一定に保った条件で実験を行うために、メモ리카ード、携帯電話基板を用い、それらを粉砕し酸化チタン触媒酸化処理を行ったものを用いた。それらの試料を用いて最適操作条件を探索した上で、小型家電基板（デジタルカメラおよびゲーム機）を用いて実験を行った。また、計算機科学を用い溶媒中の金の錯体の化学ポテンシャルを計算することで、上記の炭酸プロピレン以外にも用いる可能性のある溶媒を探索した。使用済み電気・電子機器中に含まれる貴金属・レアメタルには、金、銀、パラジウム、コバルト、タンタル、ネオジムなどがあるが、実質的に素材の経済的価値は金(Au)がその大半を占めるため、本研究では金(Au)を中心に回収の検討を行った。

メモ리카ードでは、抽出温度が高く（100℃）、抽出時間が長い（4.0 h）ほど金の回収率が大きく 80%程度の収率となった。一方、携帯電話基板および小型家電（デジタルカメラおよびゲーム機）に関しては、抽出時間が 2.0 hの方が金の回収率が大きくなった。これらの他金属が多く共存する試料の場合には、酸化チタン触媒酸化処理において試料を造粒し、効率良く酸化処理するなどして金の溶出を阻害する他金属の酸化被膜をいかに強固にするかが、金の回収率を高める大きな鍵であることが分かった。

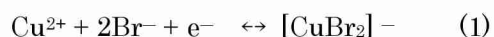
1. はじめに

携帯電話、デジタルカメラ等の電気・電子機器には、貴金属、レアメタルなどの様々な金属が使用されており、使用済み機器からこれらの金属の回収を強化することが重要な課題になっている。

研究代表者らは、臭化銅（CuBr₂）を溶解させた炭酸プロピレンやジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒（これを「**有機王水**」と呼んでいる）を用いれば、金などの貴金属を 70℃前後の穏和な条件で高速に溶解することができること、さらにその溶媒に酸性水溶液を添加することで、貴金属を容易に回収できることを見出した。その知見にて特許を出願し、2017年8月に登録された¹⁾。

有機王水による貴金属回収（精錬）方法を、以下、概説する。詳細は、文献²⁾などをご参照願いたい。

炭酸プロピレンやジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒中では、銅(II)イオンは溶媒和されにくいのにに対し、銅(I)イオンは比較的安定して存在できる。したがって、炭酸プロピレン中で銅(II)イオンは酸化剤として作用し、他の物質を酸化することにより銅(I)イオンに還元される。



一方、金は、炭酸プロピレン溶媒中では（電気化学的に）貴であることを失い、以下の式で示される金の酸化還元電位は(1)式の電位よりも卑となるので、Cu²⁺イオンにより酸化され金の溶解が進行する。



図 1.1 に、上記の(1)および(2)の反応の、炭酸プロピレン中と水中での酸化還元電位の関係を示す。炭酸プロピレン中と水中とでは両者の酸化還元電位が逆転しているのが分かる。

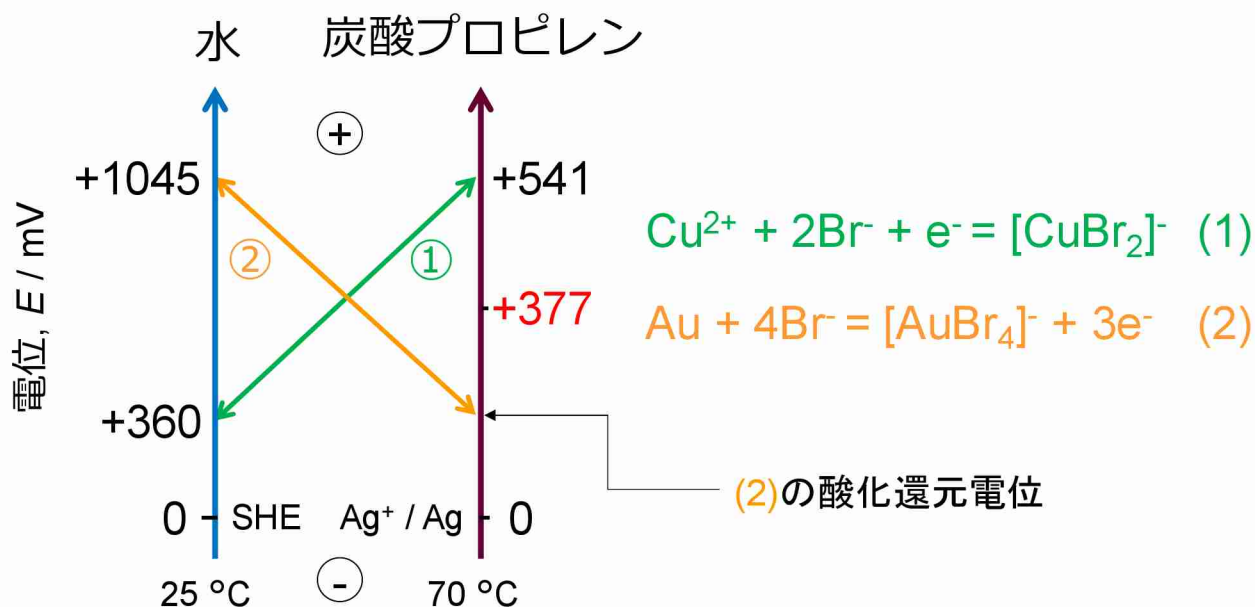


図 1.1 水および炭酸プロピレン中での(1)および(2)の反応の酸化還元電位

70℃での有機王水中では、金の初期溶解速度は、シアンなどと比較して数桁速い。しかも溶解速度は、温度の増大と共に大きくなる。炭酸プロピレンの沸点は 242℃であり、90℃ぐらいまでであれば蒸気圧も低いので、特殊な耐圧容器を用いずとも、溶解可能である。

次に、溶解した貴金属の回収方法について説明する。炭酸プロピレンは、ある程度水に溶解するが完全に混和しない。それゆえ、炭酸プロピレン溶媒にて各種金属を溶解した後、酸性水溶液を投入し二層分離することが可能である。この時、金やパラジウムなどの貴金属は炭酸プロピレン層に残留するのに対し、他の銅等の相対的にイオン化傾向の高い金属は酸性水溶液層へ抽出されることから、貴金属を他の金属と効果的に分離することができる特長を有している。

使用済みの炭酸プロピレンおよび硫酸水溶液は、再使用可能であるため、システム全体での廃液の発生量は大幅に低減できると考えられる。また、硫酸層に溶解した各種金属は、中和沈殿法により分離可能と考えられる。

溶媒に DMSO を用いる有機王水も同様である。炭酸プロピレンを用いた有機王水との違いは、DMSO 有機王水は、銀を高速で溶解するのに対して、炭酸プロピレン有機王水は銀を溶解しない³⁾。従って、両者を使い分けすることで、使用済み電気・電子機器から金、銀を分離して抽出することも可能である。その他、コバルトなどのレアメタルも抽出後に溶媒の pH を操作することで沈殿にて回収することも可能である。

2. 研究開発目的

本研究では、有機王水を用いた貴金属・レアメタル精錬システムの開発を行うことを目標にする。本プロセスの中核となる貴金属・レアメタル精錬プロセスに関する研究を千葉大学が担当し、最適な操作条件の探求を行うことを目的とする。なお、使用済み電気・電子機器中に含まれる貴金属・レアメタルには、金、銀、パラジウム、コバルト、タンタル、ネオジムなどがあるが、実質的に素材の経済的価値は金(Au)がその大半を占めるため⁴⁾、本研究では金(Au)を中心に回収の検討を行った。

なお、「Ⅱ- 2 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収システムの実証」にて説明するように、電気・電子機器には、多種の素材が使用されているため、有機王水を用いた精錬システムにて貴金属を回収するた

めには、適切な前処理が必用であり、本研究では酸化チタン触媒酸化処理を導入した。精錬の最適な操作条件は、適切な前処理条件と連動して検討しなければならないので、両者の結果を相互にフィードバックして開発を行った。さらに、本研究では、炭酸プロピレン系の有機王水を用いたが、有機王水の可能性は大きく、溶媒と溶質に様々な組み合わせがある。それゆえ、計算機科学を用いて今後の可能性についても検討した。

3. 研究方法

3.1 廃電気・電子機器基板からの金回収実験

3.1.1 実験試料

本研究では、使用済み電気電子機器として、まずは組成を一定に保った条件で実験を行うために、株式会社エコナジーが入手し分別した、メモリカード、携帯電話基板 (Type-1、Type-2) を用い、それらを粉碎し酸化チタン触媒酸化処理を行ったものを用いた。(II-2 にて詳述する)。それらの試料を用いて最適操作条件を探索した上で、小型家電基板を用いて実験を行った。

試薬は臭化銅(II) (CuBr_2 ; 和光純薬工業株式会社製、和光 1 級)、臭化カリウム (KBr ; 和光純薬工業株式会社製、和光 1 級)、炭酸プロピレン (Propylene Carbonate, PC) (東京化成工業株式会社製、東京化成 1 級)、硫酸 (和光純薬工業株式会社製、試薬特級)、L (+) -アスコルビン酸 (和光純薬工業株式会社製、試薬特級) を、また、オイルバスによる加熱にはシリコンオイル (信越化学工業株式会社製、KF-54) を用いた。残渣分離は定性濾紙 (ADVANTEC 製、No. 1)、金の回収にはメンブレンフィルター (メルク株式会社製、JVWP04700) で行った。

3.1.2 実験装置

金の溶出時に使用したロータリーエバポレータ (IKA 製、RV10D) を図 3.1.2.1 示す。1000 ml のナスフラスコを回転させながら攪拌し、シリコンオイルを入れたオイルバスで加熱した。

分液操作時の分液漏斗の振とうには振とう機 (EYELA 製、MMV-1000W) を、アスコルビン酸の溶解には恒温振とう機 (ヤマト科学株式会社製、BT220) をそれぞれ用いた。

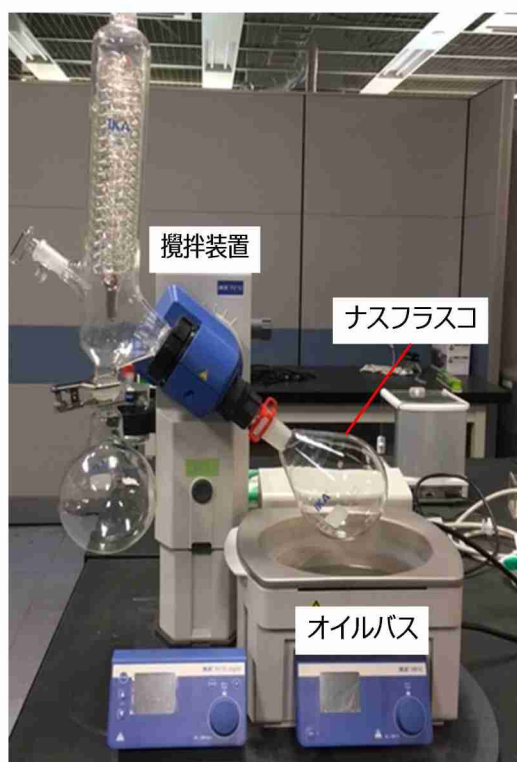


図 3.1.2.1 抽出実験装置：ロータリーエバポレータ

3.1.3 実験手順

CuBr₂ および KBr が共に 0.2 M となるように調整した 100 mL の炭酸プロピレン溶液に試料 30 g を投入し、ロータリーエバポレータを用いて加熱、攪拌した。攪拌温度は 80℃~ 100℃、攪拌時間は 1~ 4 h とした。一定時間反応させた後、減圧濾過装置で試料残渣を除去し、濾液を回収した。回収した濾液は分液漏斗に移した。

次に、KBr 10 g を溶解させた 0.1 M の硫酸水溶液を 100 mL 調製し、回収した濾液が入っている分液漏斗に添加、振とう機でよく振り混ぜた後、一晩室温にて静置した。

静置後、2 層に分離した溶液から炭酸プロピレン層(下層)を取り出した。取り出した炭酸プロピレン層に対して、0.28 M となるようアスコルビン酸を加え、恒温振とう機で 80℃程度に加温しながら振とうさせ、アスコルビン酸をすべて溶解させた。その後、40℃に保っている恒温器で約 72 h 静置した。

最後に、炭酸プロピレン中に生じた沈殿物を、減圧濾過装置を用いてメンブランフィルター上に回収し、110℃で 24 h 乾燥した。

回収した金は ICP-OES（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、iCAP 6300 DUO）を用いて定量分析を行い、溶出実験前の試料中の金含有量と比較することで回収率を求めた。

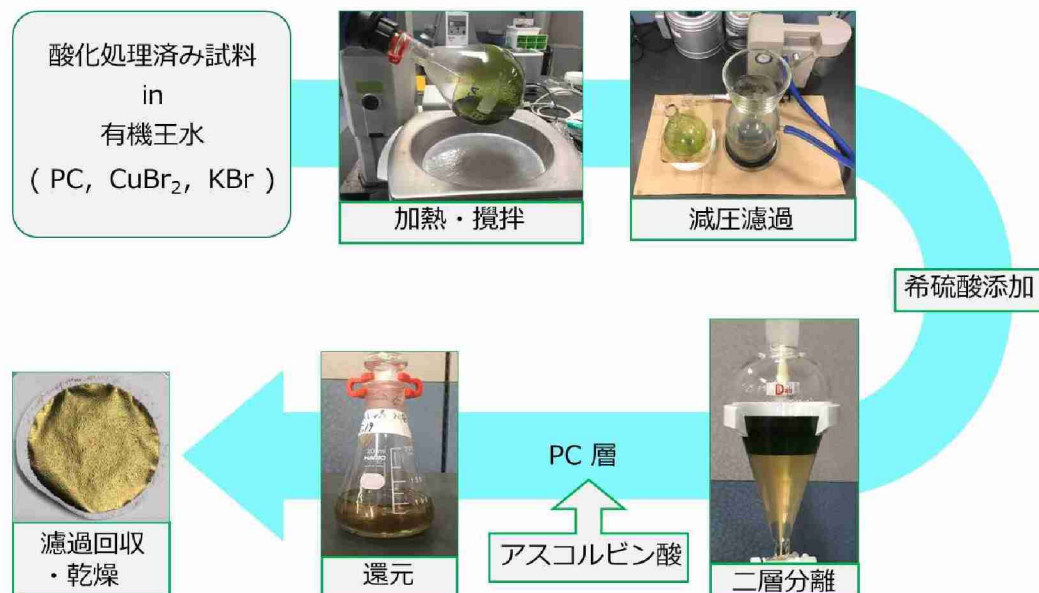


図 3.1.3.1 有機王水を用いた金精錬（回収）プロセス

以上の金の回収プロセスを図 3.1.3.1 に示す。

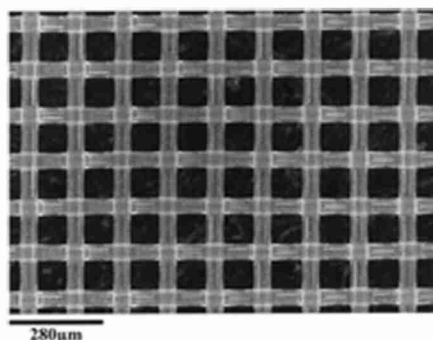
なお、携帯電話基板試料を用いて金の回収実験を行ったところ、試料残渣を除去する際、減圧濾過装置に目詰まりが発生し、濾過に長時間かかった。濾過に時間を要すると濾液の温度が低下し、濾過される前に金が析出する可能性が大きくなる。このため、濾液時の温度低下および目詰まりへの対策の2つの観点から、減圧濾過装置の改善を行った。なお、メモリカード試料では目詰まりは問題にならなかった。

まず、濾液の温度低下に対しては、残渣除去に用いるブフナー漏斗にリボンヒーター（アズワン株式会社製、JK-2）を巻きつけ、K 熱電対（アズワン株式会社製、DS-2010-150）でブフナー漏斗の壁面温度を測定し、攪拌時の温度と同じになるように温度調節器（アズワン株式会社、TJA-550K）で温度を調節しながら減圧濾過を行った。

また、濾過時の目詰まりに対しては、ナイロンネットフィルター（メルク株式会社製）を用いて濾過を行うことで目詰まりを抑制し濾過時間の短縮を図った。詳細は 4.2 章で述べるが、格子径が 10、30、60 μm のナイロンネットフィルターを用いて金回収実験を行い、金の回収率を比較してフィルターの格子径を 60 μm とした。加温による対策措置およびナイロンネットフィルターを図 3.1.3.2 に示す。



(a)



(b)

図 3.1.3.2 (a) リボンヒーターによる加温措置, (b) ナイロンネットフィルター: 10 μm ⁵⁾

3.2 計算機科学を用いた新たな溶媒の探索

実験では、臭化銅(II)含有炭酸プロピレンを有機王水として用い、最適操作条件を探索した。しかしながら、有機王水として用いる溶質と溶媒には、他にも様々な組み合わせがあると考えられる。これには、実際に実験により探索することもできるが、計算機科学を用い、溶質と溶媒のスクリーニングをするのが有効と考えられる。そこで、本研究では、COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation) 法⁶⁾を使った物性推算ソフトウェア COSMOtherm を用いて溶媒中での金属錯体の化学ポテンシャルを算出することで、有機王水に用いれそうな溶媒を探索した。

対象とした溶媒を表 3.2.1 に示す。

表 3.2.1 本研究で計算の対象とした溶媒

No.	溶媒	No.	溶媒
1	水	31	アニソール
2	トルエン	32	アセチルアセトン
3	チオフェン	33	アセトニトリル
4	テトロヒドロフラン	34	無水酢酸
5	ピロリジン	35	酢酸
6	ピロール	36	4-メチル-2-ペンタノン
7	ピリジン	37	2-プロペン-1-オール (アリルアルコール)
8	プロピオニトリル	38	2-プロパノール
9	プロパノン	39	2-メトキシエタノール
10	プロパノール	40	1-ブタノール
11	ニトロメタン	41	1,2-ジクロロエタン
12	ニトロベンゼン	42	γ -ブチロラクトン
13	n,n-ジメチルアセトアミド	43	1,1,3,3-テトラメチル尿素 (TMU)
14	メチルホルムアミド	44	ヘキサメチルリン酸トリアミド - (HMPA)
15	酢酸メチル	45	N-メチル-2-ピロリジノン (NMP)
16	メタノール	46	N-メチルプロピオンアミド
17	ヘキサン	47	シクロヘプタン
18	ギ酸	48	シクロオクタン
19	ホルムアミド	49	シクロペンタジエン
20	酢酸エチル	50	ジクロロメタン
21	エトキシエタノール	51	ジグリム
22	エタノール	52	ジメチルホルムチオアミド
23	ジオキサン	53	炭酸エチレン
24	ジメチルスルホキシド	54	エチレンジアミン
25	ジメチルフォルムアミド	55	グラニオール
26	シクロペンタン	56	グリシドール
27	シクロヘキサン	57	イソブチロニトリル
28	ブリロニトリル	58	エチレングリコールジメチルエーテル (DME)
29	ベンゾニトリル	59	炭酸プロピレン
30	ベンゼン		

各種溶媒中の金錯体 $[\text{AuBr}_4]^-$ の化学ポテンシャルを算出し、炭酸プロピレンと比較した。なお、金錯体のカウンターカチオンには K^+ を用いた。ただし溶液中で塩は完全解離すると仮定した。

4. 結果及び考察

4.1 メモリカード試料からの金の回収実験

メモリカードおよび携帯電話基板試料中の金濃度を表 4.1.1 に示す。攪拌温度および攪拌時間の違いが金回収率に与える影響を見るため、酸化処理時間が 5.0 h のメモリカード試料を用い、攪拌温度を 82℃、90℃

および 100℃、攪拌時間を 2.0 h および 4.0 h として実験を行った。実験結果を表 4.1.2 に示す。

表 4.1.1 試料中の金属元素濃度分析結果

分析試料		分析項目	
		Au [ppm]	Cu [%]
メモ리카ード	酸化処理前	840	15.4
	5.0 h 酸化	1100	19.2
携帯電話基板 Type-1	酸化処理前	540	33.3
	2.5 h 酸化	1140	66.9
	5.0 h 酸化	950	45.7
携帯電話基板 Type-2	酸化処理前	460	34.2
	2.5 h 酸化	1000	42.0
	5.0 h 酸化	680	56.0

表 4.1.2 金回収率に対する攪拌温度および時間の影響(酸化処理時間：5.0 h)

攪拌時間 [h]	攪拌温度 [°C]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]	回収物
2.0	82	33.0	19	58	
	90	33.0	23	70	
4.0	90	33.0	24	73	
	100	33.1	26	79	

表 4.1.2 の結果から、メモ리카ード試料に関しては、攪拌温度が高いほど、攪拌時間が長いほど金の回収

率は向上する傾向を示した。5.0 h 酸化処理、攪拌時間が 4.0 h、攪拌温度が 100℃の条件下で金の回収率は 79%に達した。

4.2 携帯電話基板試料からの金の回収実験

4.2.1 携帯電話基板試料の濾過に関して

携帯電話基板 Type-1 からの金の回収実験を行った結果、図 4.2.1.1 のように減圧濾過過程において、ブフナー漏斗上で目詰まりを起こし、濾過に 2 日以上かかった。また、同実験における金の回収率は 7.0%と低い結果となった。なお、実験条件は、試料の酸化処理時間 2.5 h、攪拌温度 82℃、攪拌時間 2.0 h である。



図 4.2.1.1 減圧濾過時の目詰まり

金の回収率が 7.0%と低かった原因は、目詰まりによって濾過時間が長くなり、その間に溶液の温度が低下したことで濾紙上に金が析出した可能性が考えられる。そこで、加温しながらの濾過による金の析出抑制と、ナイロンネットフィルターによる目詰まりの防止を提案した。ナイロンネットフィルターはナイロンが網目状に編まれたフィルターとなっており、繊維層で形成される通常の濾紙に比べ、溶液の透過性が高い。格子径が 10、30、60 μm のナイロンネットフィルターを用いて金回収実験を行い、金の回収率を比較した。金の回収率を比較した結果を表 4.2.1.1 に示す。尚、実験条件は、試料の酸化処理時間を 2.5 h、攪拌温度を 90℃、攪拌時間を 2.0 h とし、濾過時にはリボンヒーターで 90℃の加温を行った。

表 4.2.1.1 ナイロンネットフィルター格子径と濾過時間および回収率
(試料：携帯電話基板 Type-1)

格子サイズ [μm]	濾過時間 [min]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]
10	120	34.3	3.1	9.0
30	30	34.3	0.03	0.088
60	10	34.3	8.9	26

表 4.2.1.1 に示すように、リボンヒーターによる加温とナイロンネットフィルターを用いたことで減圧濾過時間が短縮できた。さらに、 $60\mu\text{m}$ のナイロンネットフィルターを用いた場合では 26% まで金の回収率を上げることができた。この結果から、携帯電話基板の実験では $60\mu\text{m}$ のナイロンネットフィルターを用い、リボンヒーターにより加温しながら減圧濾過を行うこととした。しかし、メモ리카ード試料の場合は濾過時間が 1 分未満であることに対し、携帯電話基板試料では、ナイロンネットフィルターを用いても濾過には 10 分間が必要であった。また、濾紙に比べナイロンネットフィルターは残渣粒子を除去しきれないという問題が残った。

4.2.2 金回収時の溶液の変化に関して

メモ리카ード試料の加熱・攪拌時の溶液の色はほぼ変わらず緑色であったのに対し、携帯電話基板試料の加熱・攪拌時の溶液は、加熱開始時は緑色であったが、2.0 h の攪拌が終わるころには茶色に変化した。図 4.2.2.1 に加熱・攪拌時の溶液の写真を示す。



図 4.2.2.1 加熱・攪拌時の溶液：(a) メモ리카ード，(b) 携帯電話基板 Type-1

金の回収率は、有機王水中に溶出する金の量に依存しており、イオン化傾向の小さい金は、試料中に共存する他金属の溶解により溶出が阻害される。他金属は、酸化処理による酸化被膜によって溶解を抑制しているが、攪拌によって酸化被膜が剥がれ溶解することにより、金の溶出を阻害すると考えらえる。

表 4.1.1 に示したように、携帯電話基板は Type-1、Type-2 共に、メモ리카ードに比べ金の含有濃度が低く、銅の含有濃度が高い。このため、携帯電話基板はメモ리카ードに比べ、攪拌による酸化被膜の剥がれにより

銅をはじめとした他金属がより多く溶出し、攪拌が終わるころには茶色の溶液に変化したと考えられる。また、銅をはじめとした他金属イオンがより多く溶出したことで金の溶出が阻害され、メモリカードに比べ回収率も低下すると考えられる。

4.2.3 金の回収率に対する酸化処理時間、攪拌温度および攪拌時間の影響（携帯電話基板試料）

携帯電話基板試料の酸化処理時間、攪拌温度を変化させた場合の実験結果を表 4.2.3.1 に示す。なお、攪拌時間は 2.0 h とした。また、実験試料には携帯電話基板 Type-1 を用いたが、試料供給の都合により、酸化処理時間 5.0 h、溶解温度 100℃の実験には、携帯電話基板 Type-2 を用いた。さらに、酸化処理時間 5.0 h の試料を用いて攪拌時間の影響をみた。結果を表 4.2.3.2 に示す。

表 4.2.3.1 金回収率に対する酸化処理時間および攪拌温度の影響（攪拌時間 2.0 h）

酸化処理時間 [h]	攪拌温度 [°C]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	金回収率 [%]	回収物
2.5	90	34.3	8.9	26	
	100	34.3	12	35	
5.0	90	28.5	8.2	29	
	100	20.4	9.5	47*	

* : 携帯電話基板 Type-2

表 4.2.3.2 金回収率に対する攪拌時間の影響（酸化処理時間：5.0 h）

攪拌温度 [°C]	攪拌時間 [h]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]	回収物
90	2.0	28.5	8.2	29	
	4.0		0.71	2.5	
100	2.0	20.4	9.5	47*	
	4.0	20.4	6.1	30	

*：携帯電話基板 Type-2

携帯電話基板からの金回収率は47%が最大であった。このときの実験条件は、酸化処理 5.0 h、攪拌温度 100℃、攪拌時間 2.0 h であり、メモ리카ード試料の場合と同様に、酸化処理時間の延長と攪拌時により高い温度とすることにより回収率が向上する傾向が示された。しかしながら、表 4.2.3.2 で示すように、攪拌時間については、メモ리카ード試料の場合とは異なり、4.0 h に比べて 2.0 h の方が金の回収率が高かった。これは攪拌時間が長くなると溶出する他金属が増えたことによるものと考えられる。

また、金の回収率はメモ리카ードの最大回収率 79%と比較すると低い。この理由としては、4.2.2 章で述べたように、メモ리카ードに比べて、携帯電話基板試料中の金濃度が低く他金属が多く存在するため、より多くの酸化被膜の剥がれた他金属がイオンとして溶けだし金の溶出を阻害したことに起因すると考えられる。このことより、他金属に対しては剥がれにくいより強固な酸化被膜を生成させることが重要である。

梅原²⁾は CuBr_2 および KBr が共に 0.2 M の溶液に時間経過に伴う金の溶解量の変化を調べており、80℃では 70℃で溶解させるより反応速度が速くなる結果を得ている。このことから、攪拌温度を上げることで同じ攪拌時間で多くの金を溶出させることができると考えられる。また、温度を上げることで攪拌時間を短くでき、攪拌することによる金属の酸化被膜の剥がれを防止しやすくなると考えられる。

4.3 造粒工程を経て酸化チタン触媒酸化処理を行った試料からの金回収結果

酸化チタン触媒酸化処理の際に、試料の造粒工程を加えて得られた廃電気・電子機器基板の試料を用いて金の回収実験を行った。各試料中の金濃度を表 4.3.1 に示す。

表 4.3.1 試料中の金濃度分析結果

分析試料	酸化処理時間 [h]	分析項目 Au [ppm]
メモ리카ード	1.0	1700
	2.5	1500
	5.0	1600
携帯電話基板 Type-1	1.0	1200
	2.5	1300
	5.0	1200
携帯電話基板 Type-2	2.5	1400
	5.0	1200

表 4.3.1 と表 4.1.1 の金濃度を比較すると、造粒工程を経て酸化処理を行うことにより、酸化処理時間の延長による試料中の金濃度の低下を抑制することができていることがわかる。

次にメモ리카ード、携帯電話基板 Type-1、Type-2 に対して、造粒工程を経た酸化処理方法で酸化処理時間を変えて作成した試料を用い、攪拌温度 90℃、攪拌時間 2.0 h の条件で金の回収実験を行った。金回収実験結果を表 4.3.2 に示す。

表 4.3.2 造粒工程を経た酸化処理方法による試料の酸化処理時間を変化させた場合の金回収率
(攪拌温度：90℃、攪拌時間：2.0 h)

試料	酸化処理時間 [h]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]	回収物
メモ리카ード	1.0	51.1	31	61	
	2.5	45.0	29	64	

	5.0	48.0	27	56	
	1.0	36.0	14	39	
Type-1	2.5	39.1	23	59	
	5.0	36.0	23	64	
Type-2	2.5	42.1	24	57	
	5.0	36.0	19	53	

表 4.3.2 の結果から、メモリカード試料に関しては造粒を行わずに酸化処理する場合と比べて、金の回収率に大きな変化はみられなかったが、回収量は大きくなった。携帯電話基板試料においては、造粒を行わずに酸化処理する場合と比べ、回収率、回収量ともに大きく改善された。特に、5.0 h 酸化処理した携帯電話基板 Type-1 の場合、金回収率は 64%と、造粒を行わずに酸化処理した試料を用いた同条件実験の回収率 29% から大きく回収率が向上した。これは、前述したようにメモリカード試料に比べて、携帯電話基板試料は金の溶出を阻害する金属が多く含まれるが、造粒工程を経た酸化処理方法により、造粒を行わずに酸化処理する場合よりも試料中に含まれる金以外の金属表面の酸化反応が進行し、より強固な酸化被膜を得ることによって、有機王水への溶出が抑制され、金の溶出が促進されたためと考えられる。

また、造粒工程を経た酸化処理方法による携帯電話基板の試料を有機王水に溶解させ、ロータリーエバポ

レータで加熱・攪拌した際には、溶液の色は酸化処理時間 1.0 h を除いて、メモ리카ード試料と同じように緑色を呈していた。さらに、減圧濾過の際の目詰まりも発生せず、図 3.2.1(b)に示したナイロンネットフィルターを使用することなく、通常の濾紙により残渣の除去が可能となった。このことにより、減圧濾過の際の目詰まりの原因が他金属の溶解に起因すると考えられた。

以上の結果から、造粒工程を経た酸化処理方法によって、有機王水への他金属の溶出が抑制されたことが示唆され、この造粒工程を経た酸化処理方法の有用性が確認された。なお、携帯電話基板においては攪拌温度 90℃、攪拌時間 2.0 h の条件下では、酸化処理時間が 1.0 h で作られた他金属の酸化被膜は不十分で、剥がされ金の溶出を阻害した。

造粒工程を経た酸化処理方法によって得られた試料を用いて攪拌温度および攪拌時間の違いによる金回収率に与える影響を見るため実験を行った。試料の酸化処理時間は 2.5 h のものを用いた。攪拌温度を 80℃、90℃、100℃に変化させた実験結果を表 4.3.3 に、攪拌時間を 1.0 h、2.0 h、4.0 h と変えた実験結果を表 4.3.4 に示す。

表 4.3.3 造粒工程を経た酸化処理方法による試料の攪拌温度を変化させた場合の金回収率
(酸化処理時間 : 2.5 h、攪拌時間 : 2.0 h)

試料	攪拌温度 [°C]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]	回収物
メモリカード	80	45.0	29	64	
	90	45.0	29	64	
	100	45.1	28	62	
Type-1	80	39.1	21	54	
	90	39.1	23	59	
	100	39.0	20	51	

表 4.3.4 造粒工程を経た酸化処理方法による試料の攪拌時間を変化させた場合の金回収率
(酸化処理時間：2.5 h、攪拌温度：100℃)

試料	攪拌時間 [h]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]	回収物
メモ리카ード	1.0	45.1	16	36	
	2.0	45.1	28	62	
	4.0	45.1	27	60	
Type-1	1.0	39.1	15	38	
	2.0	39.0	20	51	
	4.0	39.1	24	61	

攪拌温度による影響は、造粒工程を経た酸化処理方法による試料ではメモ리카ード、携帯電話基板いずれの試料でも顕著な違いはなかった。攪拌時間の影響は、メモ리카ード、携帯電話基板いずれも攪拌時間が1.0 hより2.0 hの方が金の回収率が高く、回収量も多かった。しかし、メモ리카ードに関しては攪拌時間を延長し、4.0 h攪拌しても、回収率の変化はなく、回収量も上がらなかった。これに対し、携帯電話基板では、攪拌時間が4.0 hに延長すると更に回収率、回収量共に向上した。4.0 h攪拌しても溶液の色はほぼ緑のま

まであり他金属の溶出は抑制されていると考えられる。

4.4 小型家電基板試料用いた金の回収実験

小型家電の基板から金の回収実験を行った。

造粒工程を経た酸化処理方法で小型家電基板の試料を作成した。酸化処理時間は 5.0 h とした。試料中の金濃度を表 4.4.1 に示す。

表 4.4.1 試料中の金濃度分析結果

分析試料	酸化処理時間 [h]	分析項目 Au [ppm]
小型家電基板	5.0	1400

この酸化処理時間が 5.0 h の小型家電基板の試料を用い、攪拌温度 100℃の条件で攪拌時間を変えて金の回収実験を行った。金回収実験結果を表 4.4.2 に示す。

表 4.4.2 小型家電基板試料の攪拌時間を変化させた場合の金回収率
(酸化処理時間 : 5.0 h、攪拌温度 : 100℃)

試料	攪拌時間 [h]	金含有量 [mg]	金回収量 [mg]	回収率 [%]	回収物
小型家電基板	2.0	42.0	30	71	
	4.0	42.0	17	40	

小型家電基板試料の実験においては、攪拌時間が短い 2.0 h の方が金の回収率が高かった。また、攪拌時間 2.0 h の溶液の色はほぼ緑色であったのに対し、攪拌時間 4.0 h の溶液は攪拌終了時には茶色となっていた。このことから、攪拌時間が長くなるにつれて、金の溶出を阻害する他金属の酸化被膜が剥がれ、徐々に他金属が溶出してきたと考えられる。攪拌時間が 2.0 h の場合は、まだ酸化被膜により他金属の析出が抑えられていたため収率も高くなった。図 4.4.1 に攪拌の溶液の写真を示す。

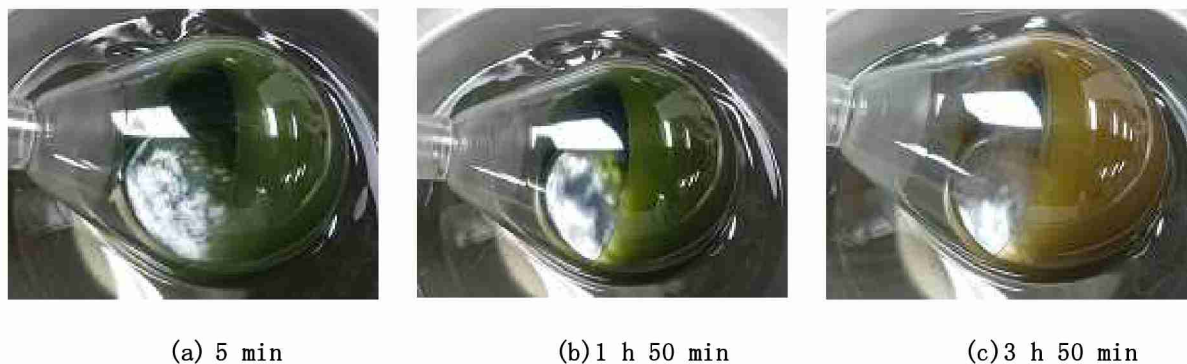


図 4.4.1 加熱・攪拌時の溶液色の経時変化

4.5 金回収プロセスの概略フロー

本プロセスを工業的に利用する場合、溶出実験における金回収率も重要であるが、全プロセスを通じて回収される金の重量も重要となる。そこで、本研究のプロセスを用いた場合の使用済み電気・電子機器基板から金を回収するまでのフローを図 4.5.1 に示す。図中の各値は、メモ리카ードの投入量を 1000 g とした場合の各操作段階におけるサンプル重量と金の濃度、金の重量、金回収の歩留率や粉碎・酸化処理および溶解・回収操作全体を通しての金回収効率である。例として造粒工程を経て 2.5 h 酸化処理したメモ리카ード試料を 90℃、2.0 h 攪拌溶出実験を行った場合の値を示した。

また、表 4.5.1 および表 4.5.2 に各条件でのそれぞれの値を示す。なお ICP-OES による定量分析では多少の誤差が生じるため酸化処理後試料の金の歩留まりが、100%を超える場合は、酸化処理後試料の金の重量を歩留まりが 100%となる金の重量が含まれると仮定して金の回収量及び回収率を計算した。

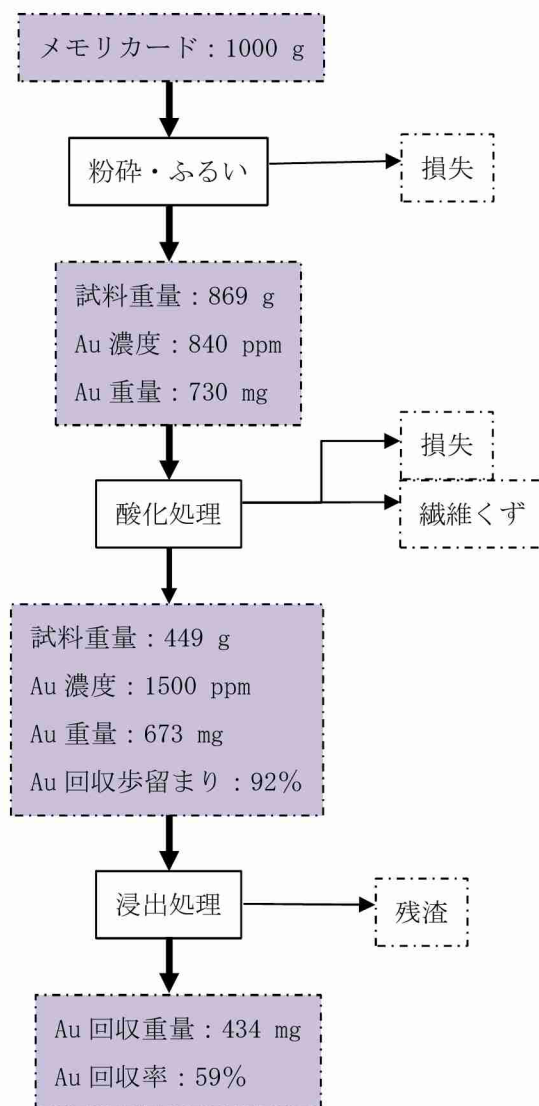


図 4.5.1 本研究における金回収のフロー
 (メモリカード試料、造粒有酸化処理時間 2.5 h、
 攪拌温度 90℃、攪拌 2.0 h)

表 4.5.1 造粒工程を経た酸化処理方法試料を 1000g とした場合の各操作段階におけるサンプル重量と金の濃度，および金の重量

試料			メモ리카ード						携帯電話基板 T y p e -1					
酸化処理時間			1.0 h		2.5 h		5.0 h		1.0 h		2.5 h		5.0 h	
粉碎・ふるい分け後の試料		試料重量(g)	869						773					
		Au 濃度(ppm)	840						560					
		Au 重量(mg)	730						433					
酸化処理後の試料		試料重量(g)	481		449		498		443		396		436	
		Au 濃度(ppm)	1700		1500		1600		1200		1300		1200	
		Au 重量(mg)	730(818)		673		730(797)		433(531)		433(515)		433(523)	
		Au 回収歩留まり(%)	100(112)		92		100(109)		100(123)		100(119)		100(121)	
Au 回収量	1.0 h	100℃			239mg	33%					166mg (198mg)	38% (46%)		
	2.0 h	80℃			434mg	59%					233mg (277mg)	54% (64%)		
		90℃	443mg (496mg)	61% (68%)	434mg	59%	441mg (449mg)	56% (61%)	168mg (206mg)	39% (48%)	255mg (303mg)	59% (70%)	276mg (334mg)	64% (77%)
		100℃			418mg	57%					222mg (264mg)	51% (61%)		
	4.0 h	100℃			403mg	55%					266mg (316mg)	61% (73%)		

() の値は計算上、酸化処理後試料の金の重量を歩留まりが 100% 超えた時の値

表 4.5.2 造粒工程を経た酸化処理方法による小型家電基板試料を 1000 g とした場合の各操作段階におけるサンプル重量と金の濃度、および金の重量

試料		小型家電基板		
酸化処理時間		5.0 h		
粉砕・ふるい分け後の試料	試料重量 (g)	835		
	Au 濃度 (ppm)	607		
	Au 重量 (mg)	507		
酸化処理後の試料	試料重量 (g)	351		
	Au 濃度 (ppm)	1400		
	Au 重量 (mg)	492		
	Au 回収歩留まり (%)	97		
Au 回収量	100℃	2.0 h	351mg	69%
		4.0 h	199mg	39%

造粒工程を経た酸化処理方法では酸化処理時間による酸化処理前後の金のロスがほとんどなく、有機王水の金精錬プロセスでの回収率がシステム全体の回収率となった。

以上の結果を踏まえると、特に他金属が多く共存する試料の場合には、酸化処理時間を長くするなどして金の溶出を阻害する他金属の酸化被膜をいかに強固にするかが大きな鍵となると考えられる。また、金の溶出において、他金属の酸化被膜を削らないような攪拌操作をいかに実現するかも重要であると考えられる。

4.6 計算機科学を用いた新たな溶媒の探索結果

各種溶媒中の金錯体 $K^+ \cdot [AuBr_4]^-$ の化学ポテンシャルを図に示す。図 4.6.1 中の横軸の数字は、表 3.2.1 中の各溶媒に対応する番号を示している。(1 が水で、59 が炭酸プロピレンである。)

化学ポテンシャルは値が低いほど溶質が安定しているゆえ、 $K^+ \cdot [AuBr_4]^-$ に関しては、水中よりも炭酸プロピレン中の方が、化学ポテンシャルが著しく減少しており安定して存在できることを示唆している。これは水溶液系では溶解しにくい Au が炭酸プロピレン系では溶解した実験結果と一致する。

炭酸プロピレンよりもさらに $K^+ \cdot [AuBr_4]^-$ の化学ポテンシャルが低いものとしては、ピロリジン、プロピオニトリル、プロパノン、*n*, *n*-ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル (AN)、 γ -ブチロラクトン、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素 (TMU)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA)、*N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP)、*N*-メチルプロピオンアミド、炭酸エチレン、エチレンジアミン、エチレングリコールジメチルエーテル (DME) の 16 種が挙げられた。これらの溶媒は金の溶出剤として有効である可能性がある。なお、ジメチルスルホキシド (臭化銅系、塩化銅系)、アセトニトリル (塩化銅系)、*N*-メチル-2-ピロリジノン (臭化銅系) については実際に金の溶解が確認されている。なお、各種溶媒の沸点が低ければ低温においても揮発性が高く、また毒性が高いものなどは、取り扱いが難しいので、化学ポテンシャルのみならず、他の要素も含めた検討が必要である。

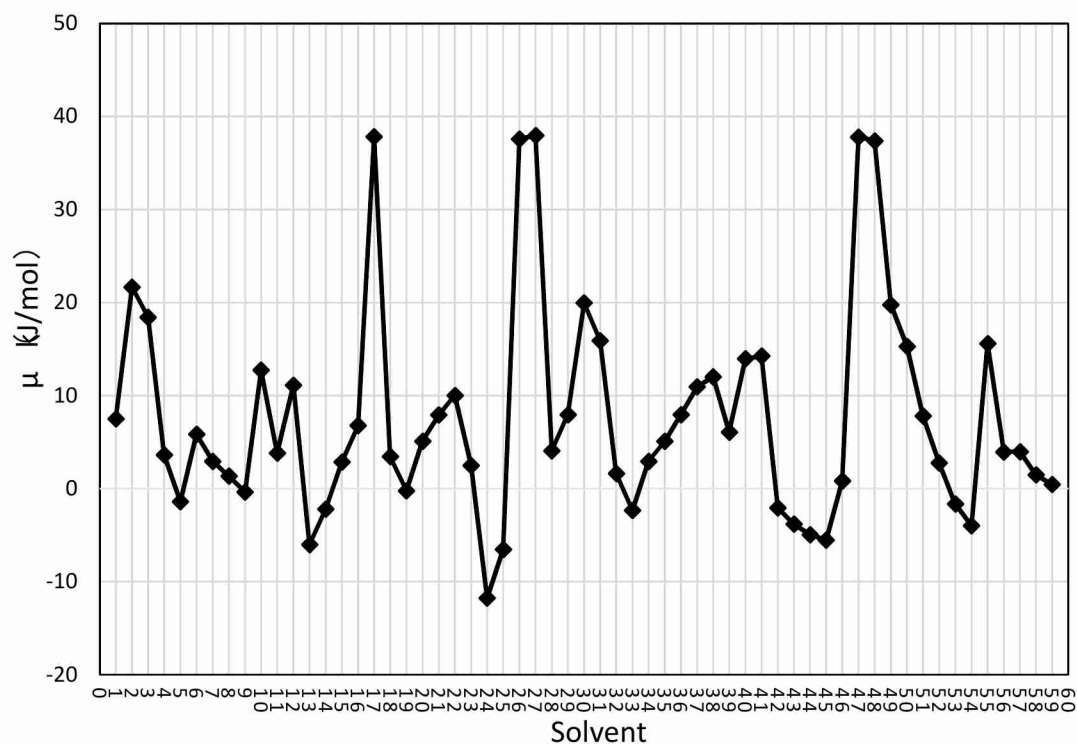


図 4.6.1 $K^+ \cdot [AgBr_2]^-$ の無限希釈時の化学ポテンシャル

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究は、使用済み電気・電子機器から、有機王水を用い金(Au)を抽出した世界初の事例である。既存研究では、純金属を用いて、有機王水中での金属の溶解と析出のメカニズムの解明を行い、溶解速度、析出率を向上させる基礎実験を行ってきたに過ぎなかったが、様々な素材が含有される使用済み電気・電子機器に、有機王水精錬プロセスを適用し、金を抽出することに成功した。

酸化チタン触媒酸化処理において、造粒をすることで効率の良い酸化処理を行えば抽出率が向上することから、有機王水による貴金属の精錬においては、酸化処理により銅や錫などの他の金属の表面に酸化皮膜を形成し有機王水に溶解させないことで貴金属のみを溶解できるメカニズムが解明できたとと言える。

なお、金の回収率は、製品により異なり 60- 80%程度であり、さらなる向上が望まれる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1. 高校生でも取り扱える容易なプロセスであることを利用し、使用済み電子機器からの貴金属・レアメタルの回収強化が可能

携帯電話、デジタルカメラ、ゲーム機などの電気・電子機器には、貴金属、レアメタルや銅等の金属が含有されており、これらの回収強化が重要な課題である。使用済み製品からの金属リサイクルは、対象物の収集、解体、粉砕、物理選別を経て、精錬による分離精製からなる。製錬には、高温での熔融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に金属を溶解させる湿式法がある。一般に乾式法は大規模操業に用いられ、わが国では銅の製錬所など乾式法の施設は数か所しか存在しないため制約がある。一方、湿式は精密分離が可能で小

規模操業にも適するとされるが、貴金属を溶解するには、強酸や塩素ガス、シアン化合物水溶液などの劇物を用いるので、ある程度の設備投資が必要となり、小規模な事業者が実施するには障壁となっている。

本研究で開発した有機王水を用いた精錬システムは、常圧・100℃程度で貴金属やレアメタルを高速に溶解できること、溶媒自体には毒性がほとんどない上に高沸点ゆえ揮発性が少ないなど様々な特長があり、容易な精錬を可能にしている。極論すると、高校生でも取り扱える容易なプロセスの構築を可能にするため、小規模な事業者でも本技術を利用し効率的な使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収の実施を実現することができる。

2. 廃水の少ない環境調和型回収システムの構築による回収強化

本研究にて開発した有機王水を用いた精錬システムは、使用済み電気・電子機器から貴金属のみを溶解し、他の金属の溶解を抑制するシステムであり、硫酸水溶液などの二層分離により貴金属を効率的に分離するものである。使用済み電気・電子機器に含入される貴金属は相対的に微量であり、本システムは他の金属を溶解させることなく貴金属のみを溶解する。一方、既存の水溶液王水を用いた湿式精錬では、全ての金属を溶解した上で、電解採取などで貴金属を回収するゆえ、大量の廃水処理が必用となる。

従って、本システムは、廃液を極力生じさせない環境調和型システムであり、使用済み機器からの貴金属・レアメタルの回収を促進することができる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 松野泰也、金属(貴金属・レアメタルのリサイクル技術や環境技術特集号)、87, No. 8-9, 34-38 (2017)
「有機王水を用いた使用済み電気・電子機器からの貴金属回収」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 鷹取孝太、米浪拓輝、松野 泰也、峯尾知子、長瀬優希、名古屋隆司、櫻井憲一、小田部和美：化学工学会第49回秋季大会(2017)
「有機王水を用いた革新的貴金属・レアメタル回収プロセスの開発」
- 2) T. Komenami, T. Mineo, A. Yoshimura, Y. Matsuno, Y. Nagase, R. Nagoya, K. Sakurai, K. Otabe: EcoDesign 2017, Tainan, Taiwan, 2017
“Development of Recycling System of Gold from WEEEs Using “Organic Aqua Regius” – Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr₂”

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 特別・合同シンポジウム「貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線」(主催：東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門/持続型エネルギー・材料統合研究センター/レアメタル研究会、平成 30 年 1 月 12 日、東京大学生産技術研究所、観客約 220 名)にて成果紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日本経済新聞(平成 30 年 2 月 19 日、全国版、9 頁、「都市鉱山 金の採掘簡単 千葉大、廃液はほぼゼロに」)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 松野泰也、高井まどか：ハロゲン化銅含有有機溶媒系を用いた貴金属の回収方法、特許第 6166662、(2017)
- 2) 梅原佳那、松野泰也：臭化銅および臭化カリウム含有炭酸プロピレン溶媒を用いた貴金属およびレアメタルの回収システムに関する基礎研究、日本金属学会誌、80 (4), 247-252 (2016)
- 3) 吉村彰大、梅原佳那、高井まどか、松野泰也：臭化銅含有 DMSO 溶媒を用いた貴金属・レアメタル回収手法の開発、日本金属学会誌、79(2), 41-48 (2015)
- 4) 高橋和枝、中村二郎、小田部和美、鶴岡正顯、松野泰也、足立芳寛、携帯電話からの資源回収とその経済効果および環境負荷、日本金属学会誌、73(9) (2009) pp. 747-751
- 5) メルク株式会社, Filter Discs and Membranes,
https://www.merckmillipore.com/JP/ja/product/Nylon-Net-Filter,MM_NF-NY1004700
- 6) A. Klamt, Conductor-Like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena, The Journal of Physical Chemistry, 99, 2224-2235, 1995.

Ⅱ- 2 有機王水を用いた貴金属・レアメタル回収システムの実証（担当：東京鐵鋼株式会社）

〔要旨〕

有機王水を用いた貴金属精錬システムの前処理である、手解体、破碎、造粒および酸化チタン触媒酸化処理工程に関して、パイロット規模・実証規模での実験を行い、最適操作条件の検討を行うとともに、システムの実証を行った。

電気・電子機器には、多種の素材が使用されており、これらの素材が、有機王水を用いた貴金属精錬プロセスにおいて、貴金属の溶解と回収の阻害要因となり得る。この問題を解決するために、微粉碎処理および高温での酸化チタン触媒を用いた前処理の利用を検討した。酸化チタン触媒酸化処理を利用すれば、プリント基板中の樹脂を水と二酸化炭素に完全分解するとともに、銅や錫などの金属の表面を酸化皮膜で覆うことで、これらの金属の有機王水への溶解を抑制することが可能となる。

使用済み電気・電子機器として、まずは組成を一定に保った条件で実験を行うために、メモリカードおよび携帯電話基板を用いて、破碎工程～酸化チタン触媒酸化処理工程を検討した。その際に、造粒工程の有無の違いによる影響を調べるなど最適操作条件を探索した。次に、小型家電（デジタルカメラとゲーム機）を用い、一連の前処理工程の実験を行った。

酸化チタン触媒酸化処理では、ふるい上、ふるい下および繊維くずとして試料が回収される。このうち、有機王水貴金属精錬プロセスに用いるのは、ふるい下の部位であるので、そこでの収率が大きくかつ金が濃縮されるのが最適な操作条件となる。メモリおよび携帯電話基板とも、酸化チタン触媒酸化処理の前に試料を造粒した方が、ふるい下の収率が上昇し、逆に繊維くずの収率が減少した。これは、試料の造粒により飛散防止が図られ、試料が触媒層へ入り込み、酸化効率がよくなるためと考えられる。小型家電に関しても一連の処理を行い、金のフローを検討したところ、100%の捕捉ができた。得られた試料を、有機王水を用いた貴金属精錬プロセスにて用い、結果をフィードバックすることで最適な操作条件を割り出した。

1. はじめに

電気・電子機器には、多種の素材が使用されている。鋼材、銅、アルミニウム等の金属が最大で60%程度、プラスチック樹脂が20%程度、その他は、ガラス、セラミック、そしてプリント基板などである¹⁾。貴金属の多くはプリント基板およびその周辺に使用されている。基板には、銅や錫などの金属や樹脂なども用いられており、これらの素材が、有機王水を用いた精錬プロセスにおいて、貴金属の溶解と回収の阻害要因となり得る。例えば、銅や錫などの金属も有機王水に溶解するので、貴金属の溶解よりも優先して溶解する可能性がある。また、基板中の貴金属が樹脂等で被覆されていた場合、有機王水にて溶解することができない。

この問題を解決するために、高温での酸化チタン触媒を用いた前処理の利用を検討した。酸化チタンや酸化クロムなどの半導体は、酸化雰囲気において350-500℃に昇温すると、強力な酸化力を発現することが知られている²⁾。この技術を利用すれば、プリント基板中の樹脂を水と二酸化炭素に完全分解することで、樹脂で覆われていた貴金属をさらすことができる。しかも、樹脂が酸化され分解される際の発熱により、一度、昇温すれば、それ以後の熱の供給を抑えることができる利点がある。さらに、強力な酸化力を利用して、銅や錫などの金属の表面を酸化皮膜で覆うことで、これらの金属の有機王水への溶解を抑制することが可能と考えられる。

本研究では、基板の前処理として酸化チタン触媒処理を用い、その可能性について検討することにした。

2. 研究開発目的

使用済み電気・電子機器の基板に用いられる樹脂や錫等の金属は、有機王水を用いた貴金属・レアメタル

精錬の阻害要因となりえる。そこで、酸化チタン触媒処理法を前処理として活用することを検討する。そのために必要な手解体、粗破碎、微粉碎などの前処理工程も併せて検討する。その上で、有機王水精錬プロセスと各種の前処理プロセスを組み合わせ、最適システムを構築することを目的とする。

3. 研究開発方法

本研究で開発した各種前処理工程と物質のフローを図 3.1 に示す。

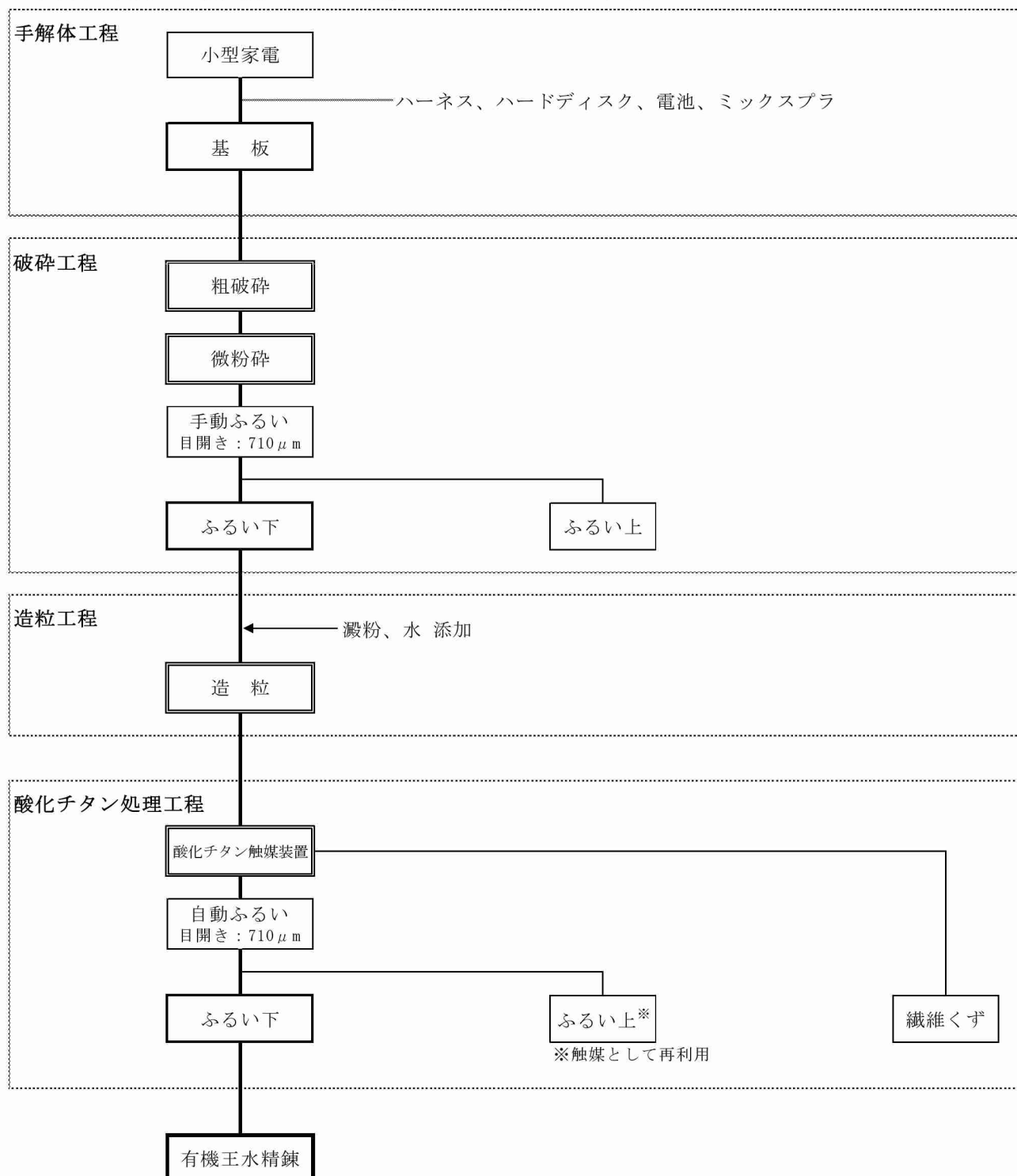


図 3.1 各種前処理工程と物質のフロー

各工程の詳細を以下に述べる。

(1) 手解体工程

手解体工程とは、工場に入ってきた使用済み電気・電子機器を、ドライバーやハンマーを用いて、各部位（基板、ハーネス、電池、フレキシブル基板、ハードディスクドライブ（HD）およびその他（ミックスプラスチック等）に）に解体し、得られた重量を秤量した。

手解体の様子を図 3.2 に示す。



図 3.2 使用済み電気・電子機器の手解体風景

(2) 破碎工程

回収した基板を、カッティングミル（図 3.3）を用いて数 mm 程度に粗破碎（図 3.4）し、更に振動ディスクミル（図 3.5）を用いて数十～数百 μm 程度に微粉碎（図 3.6）した。微粉碎後は、目開き $710\mu\text{m}$ の手動ふるい（図 3.7）を用いて試料を分離した。

試料を微粉碎及びふるい分離する目的は、酸化チタン触媒装置で使用する触媒粒径が $1\sim 2\text{mm}$ であり、酸化チタン処理後に試料と触媒を分離するためである。

よって、次工程以降はふるい下側へ分離された試料を用いた。



図 3.3 カッティングミル



図 3.4 粗破碎した基板



図 3.5 振動ディスクミル



図 3.6 微粉碎した試料



図 3.7 手動ふるい

(3) 造粒工程

次工程の酸化チタン処理工程において、試料が粉末状だと投入時に触媒と接触せず集塵側へ吸引されてしまう割合が大きくなる。

そのため、試料に表 3.1 に示す割合で澱粉及び水を添加して、手作業で混練した後に、造粒機（図 3.8）を用いて $\phi 3\text{mm}$ 程度に造粒（図 3.9）した。

また、造粒後は乾燥のため、室内にて常温で 3 日間静置した。

表 3.1 造粒品における澱粉及び水の添加割合

品 目	割 合
試料	82.7 %
澱粉	3.3 %
水	14.0 %
合 計	100.0 %



図 3.8 造粒機



図 3.9 造粒した試料

(4) 酸化チタン触媒酸化処理工程

酸化チタン触媒酸化装置（図 3.10）を用いて、試料の有機物を酸化分解するとともに、有機王水精錬プロセスにおいて阻害要因となる錫や銅等の金属表面の酸化処理を行った。

処理後は、触媒と試料が混在した状態となっているため、自動ふるい（図 3.11）を用いて処理後の試料（図 3.12）と触媒（図 3.13）に分離した。ふるい下側の処理後の試料は有機王水精錬用とし、ふるい上側に回収された触媒は再使用した。

また、バグフィルター及び配管堆積物（図 3.14）を繊維くずとして回収した。

酸化チタン触媒酸化装置の処理条件を表 3.2 に示す。



図 3.10 酸化チタン触媒酸化装置



図 3.11 自動ふるい



図 3.12 回収した試料



図 3.13 回収した触媒



図 3.14 回収した繊維くず

表 3.2 酸化チタン触媒酸化装置 処理条件

触媒量	1,300 g
使用触媒	CS-600-12 (粒径 1~ 2 mm) ※堺化学工業(株)製
投入ペース	8 g/2 min
触媒加熱温度	530℃
攪拌数	60 rpm
供給空気量	80 L/min
追加酸化時間※	1.0~ 5.0 h

※試料の最終投入完了後に触媒温度 530℃を保持したまま、装置内に滞在させた時間

本研究では、使用済み電気・電子機器として、まずは組成を一定に保った条件で実験を行うために、株式会社エコナジーが入手し分別したメモ리카ードおよび携帯電話基板を用いて、(2) 破碎工程～ (4) 酸化チタン触媒酸化処理工程を検討した。その際に、(3) 造粒工程の有無の違いによる影響を調べるなど最適操作条件を探索した。その上で、収集したデジタルカメラとゲーム機を用い、一連の前処理工程の実験を行った。

4. 結果及び考察

4.1 メモ리카ード

実験に用いたメモ리카ードの写真を図 4.1.1 に示す。

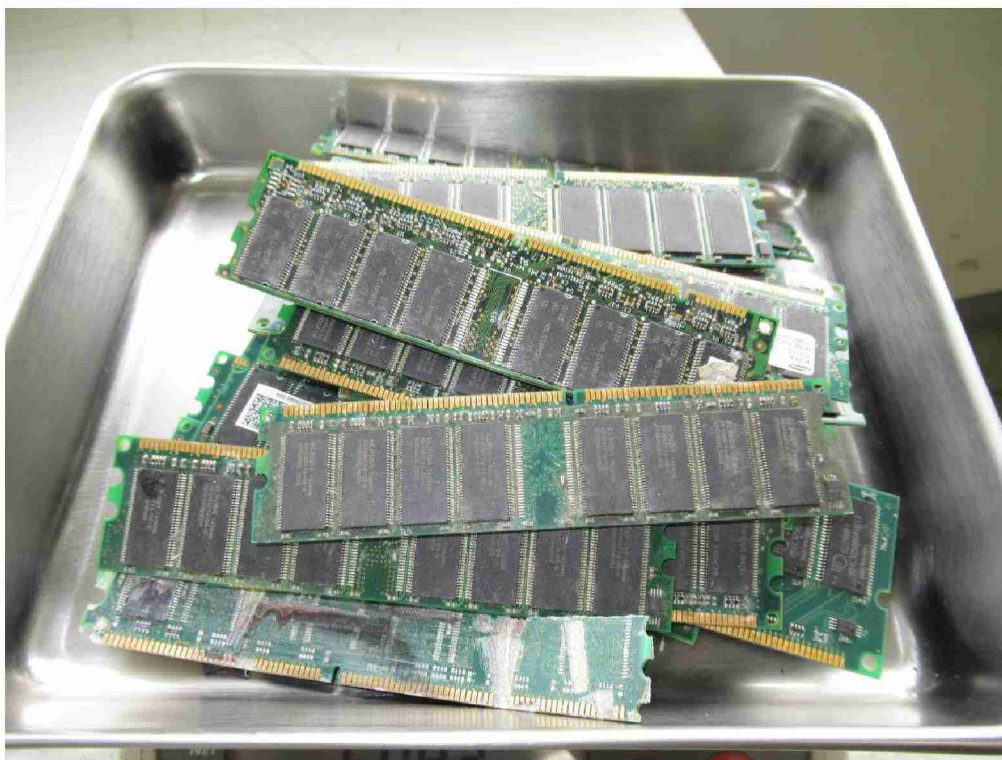


図 4.1.1 メモ리카ードの写真

(2) 破碎工程

試料の粗破碎及び微粉碎結果を表 4.1.1、微粉碎後の手動ふるい分けの結果を表 4.1.2 に示す。

表 4.1.1 粗破碎及び微粉碎結果

①投入重量	粗破碎後の重量	③微粉碎後の重量	歩留り ③/①
3,015 g	3,007 g	3,004 g	99.6 %

表 4.1.2 微粉碎後の手動ふるい結果

	重量	割合
ふるい上	383 g	12.7 %
ふるい下	2,621 g	87.3 %
合 計	3,004 g	100.0 %

試料の粗破碎及び微粉碎による重量ロス は 0.4% と極めて小さかった。

また、微粉碎後に手動ふるいを用いて分離したふるい下を実証試験試料とした。

(3) 造粒工程

造粒した際の配合内容を表 4.1.3、乾燥後の重量変化を表 4.1.4 に示す。

表 4.1.3 配合内容

	重量	比率
試料	2,000 g	83.0 %
バインダ	70.0 g	2.9 %
水	340 g	14.1 %
合 計	2,410 g	100 %

表 4.1.4 乾燥後の重量変化

① 造粒前	② 室内乾燥後	①- ③ 減量分
2,410 g	2,093 g	318 g

造粒後は乾燥のため、室内に 3 日間静置したところ、93%の水分が除去できた。

(4) 酸化チタン触媒酸化処理工程

試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各回収率を表 4.1.5 及び図 4.1.2 に示す。

表 4.1.5 試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各回収率

造粒有無	投入量	回収物			
		ふるい上※1	ふるい下	繊維くず	合計
無し	2,037 g	164 g	959 g	388 g	1,511 g
		回収率:8.1 %	回収率:47.0 %	回収率:19.1 %	回収率:74.2 %
有り	1,000 g (基板重量:956.0 g)	83.5 g	548.0 g	79.8 g	711 g
		回収率:8.7 %	回収率:57.3 %	回収率:8.3 %	回収率:74.4 %

※1 初期触媒量 1,300 g からの増量分

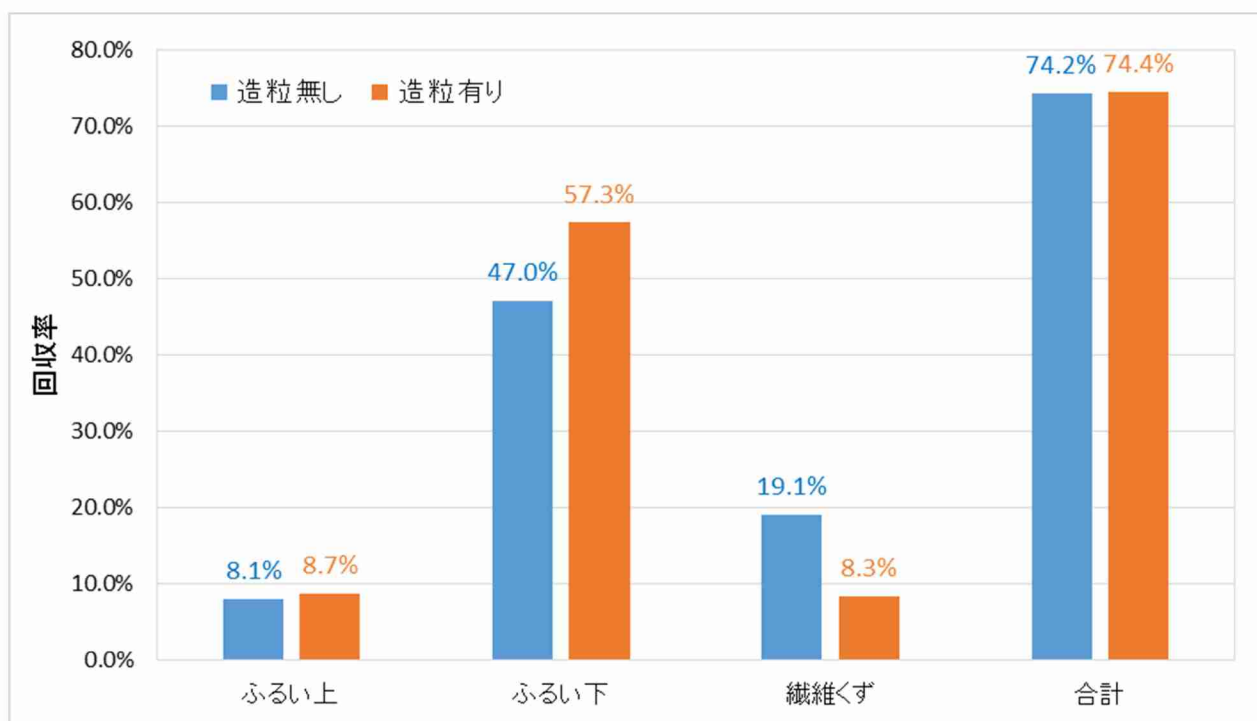


図 4.1.2 試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各回収率推移

図 4.1.2 より、メモ리카ードを造粒した場合は、ふるい下の回収率が上昇し、逆に繊維くずの回収率が減少した。これは、試料を造粒したことにより投入時の飛散防止が図られて、試料が触媒層へ入り込んだ結果だと推測される。

(5) 試料の成分分析結果

前処理前後の試料について、金の含有量分析を行った。その結果を表 4.1.6 に示す。

表 4.1.6 メモ리카ードの金分析結果[ppm]

造粒有無	処理前 ^{※1}	処理後		
		ふるい上 (触媒層)	ふるい下	繊維くず
無し	730	50	1,100	250
有り		90	1,500	430

※1 微粉碎後に手動ふるいを用いて分離したふるい下

(6) 金のマスバランス

(4) 及び (5) で示したデータから算出した試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理工程における金のマスバランスを表 4.1.7 に示す。

表 4.1.7 造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理工程における金のマスバランス

造粒有無		投入物	回収物			金把握率 (②+③+④)/①
			ふるい上	ふるい下	繊維くず	
無し	量	2,037 g	1,464 g	959 g	388 g	82.3 %
	Au 濃度	730 ppm	50 ppm	1,100 ppm	250 ppm	
	Au 含有量	①1,487 mg	②73 mg	③1,054 mg	④97 mg	
有り	量	956 ^{※1} g	1,384 g	548 g	79.8 g	140.4 % ^{※2}
	Au 濃度	730 ppm	90 ppm	1,500 ppm	430 ppm	
	Au 含有量	①698 mg	②124 mg	③822 mg	④34 mg	

※1 基板ベースの重量

※2 金の濃度測定には誤差が含まれ、その結果に基づいてマスバランスを計算しているため、金の把握率が100%を超えている。

表 4.1.7 より、メモリカードにおいて、試料を造粒することで金の回収率が向上した。これは、造粒により酸化チタン触媒酸化処理工程において投入時の飛散防止が図られ、貴金属が濃縮された試料がふるい下で回収された結果と推測される。

4.2 携帯電話基板

用いた携帯電話基板の写真を図 4.2.1 に示す。

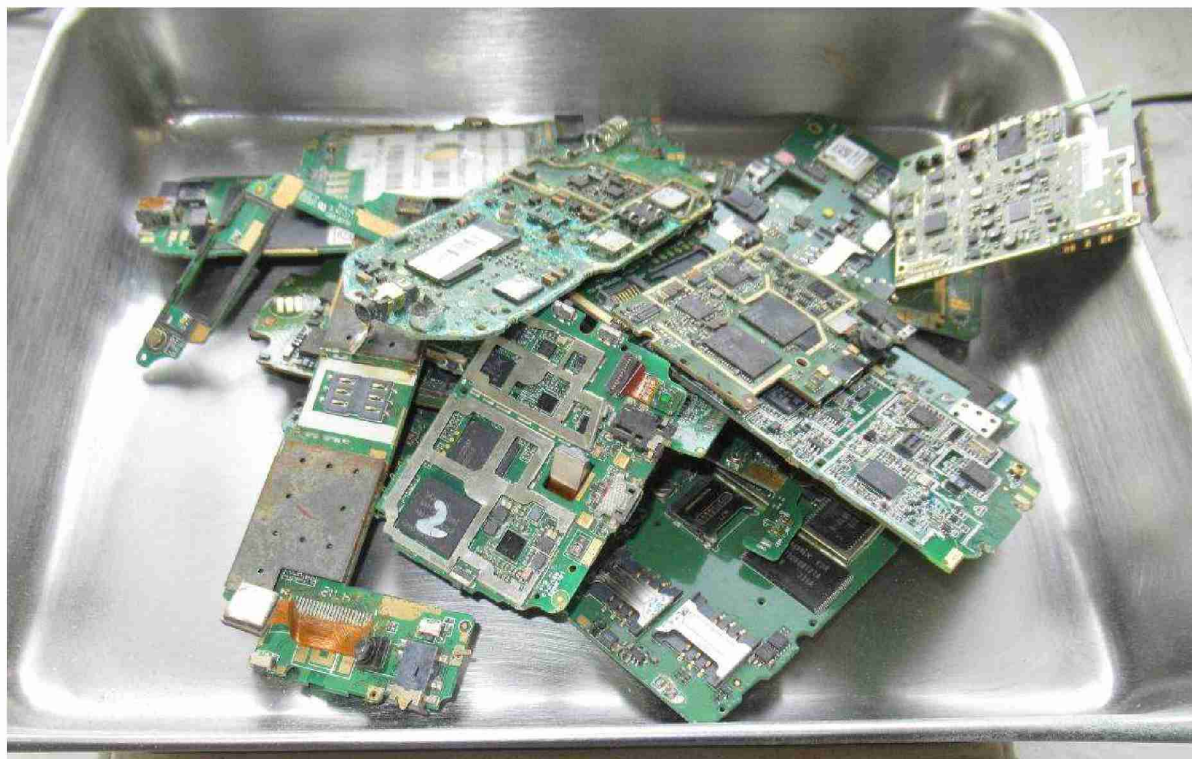


図 4.2.1 携帯電話基板の写真

(2) 破碎工程

試料の粗破碎及び微粉碎結果を表 4.2.1、微粉碎後の手動ふるい分けの結果を表 4.2.2 に示す。

表 4.2.1 粗破碎及び微粉碎結果

①投入重量	粗破碎後の重量	③微粉碎後の重量	歩留り ③/①
3,008 g	2,995 g	2,991 g	99.4 %

表 4.2.2 微粉碎後の手動ふるい結果

	重量	割合
ふるい上	665.2 g	22.2 %
ふるい下	2,325 g	77.8 %
合 計	2,991 g	100.0 %

試料の粗破碎及び微粉碎による重量ロス は 0.6% と極めて小さかった。また、微粉碎後に手動ふるいを用いて分離したふるい下を、次工程に用いた。

(3) 造粒工程

造粒した際の配合内容を表 4.2.3、乾燥後の重量変化を表 4.2.4 に示す。

表 4.2.3 配合内容

	重量	比率
試料	2,000 g	83.0 %
バインダ	70.0 g	2.9 %
水	340 g	14.1 %
合 計	2,410 g	100.0 %

表 4.2.4 乾燥後の重量変化

① 造粒前	② 室内乾燥後	①－③ 減量分
2,410 g	2,088 g	323 g

造粒後は乾燥のため、室内に 3 日間静置したところ、95%の水分が除去できた。

(4) 酸化チタン触媒酸化処理工程

試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各回収率を表 4.2.5 及び図 4.2.2 に示す。

表 4.2.5 試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各回収率

造粒有無	投入量	回収物			
		ふるい上※1	ふるい下	繊維くず	合計
無し	1,440 g	194 g	708 g	281 g	1,182 g
		回収率:13.5 %	回収率:49.1 %	回収率:19.5 %	回収率:82.1 %
有り	2,000 g (基板:1,916 g)	208 g	1,165 g	73.3 g	1,447 g
		回収率:10.9 %	回収率:60.8 %	回収率:3.8 %	回収率:75.5 %

※1 初期触媒量 1,300 g からの増量分

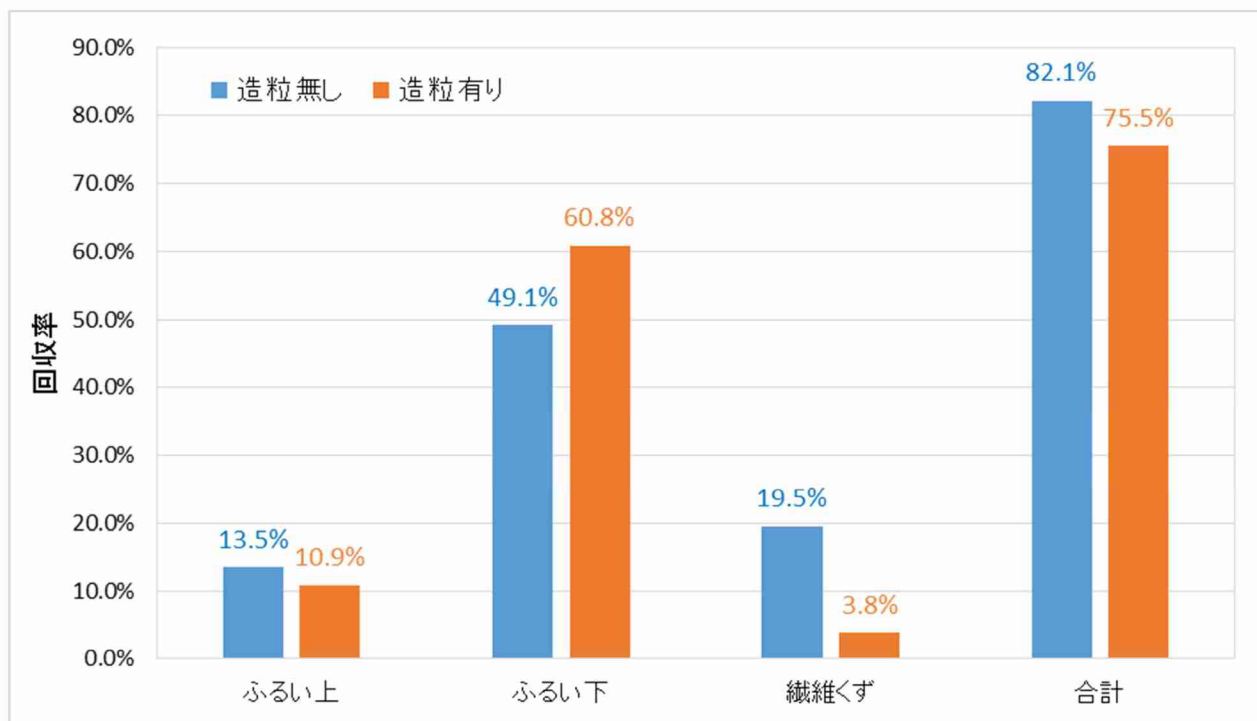


図 4.2.2 試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理後の各回収率推移

図 4.2.2 より、携帯電話基板を造粒した場合もメモリカードと同様の結果となった。

(5) 試料の成分分析結果

前処理前後の試料について、金の含有量分析を行った。その結果を表 4.2.6 に示す。

表 4.2.6 携帯電話基板の金分析結果[ppm]

造粒有無	処理前※1	処理後		
		ふるい上 (触媒層)	ふるい下	繊維くず
無し	590	35	965	280
有り		20	1,250	345

※1 微粉碎後に手動ふるいを用いて分離したふるい下

(6) 金のマスバランス

(4) 及び (5) で示したデータから算出した試料の造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理工程における金のマスバランスを表 4.2.7 に示す。

表 4.2.7 造粒有無による酸化チタン触媒酸化処理工程における金のマスバランス

造粒有無		投入物	回収物			金把握率 (②+③+④)/①
			ふるい上	ふるい下	繊維くず	
無し	量	1,440 g	1,494 g	708 g	281 g	95.8 %
	Au 濃度	590 ppm	35 ppm	965 ppm	280 ppm	
	Au 含有量	①850 mg	②52 mg	③683 mg	④79 mg	
有り	量	1,916 ^{※1} g	1,508 g	1,165 g	73.3 g	133.8 %
	Au 濃度	590 ppm	20 ppm	1,250 ppm	345 ppm	
	Au 含有量	①1,130 mg	②30 mg	③1,457 mg	④25 mg	

※1 基板ベースの重量

表 4.2.7 より、携帯電話基板においても、メモリカードと同様の結果となった。

4.3 小型家電

収集した小型家電の中でデジタルカメラとゲーム機をピックアップして、手解体により各部位に分別した。



図 4.3.1 デジタルカメラおよびゲーム機

(1) 手解体工程

デジタルカメラとゲーム機を手解体し得られた各部位の写真を図 4.3.2 に、重量を表 4.3.1 示す。解体工数を表 4.3.2 に示す。

表 4.3.1 回収された各部位の重量

品目	解体前		回収物					
			基板	ハーネス	電池	フレキ	HD	ミックス プラ等
	台	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
デジタル カメラ	120	20.0	2.15	0.05	0.75	0.25		16.80
ゲーム機	53	74.0	17.75		0.50		0.20	55.50
								74.0



図 4.3.2 回収された各部位の写真（上左：基板、上右：ハーネス、中左：電池類、中右：フレキ、下左：ハードディスク、下右：ミックスプラ等）

表 4.3.2 解体工数

品目	解体台数 [台]	解体人数	解体時間 [h]
デジタルカメラ	120	2	11.5
ゲーム機	53	2	5.5

(2) 破碎工程

試料の粗破碎及び微粉碎結果を表 4.3.3、微粉碎後の手動ふるい分けの結果を表 4.3.4 に示す。

表 4.3.3 粗破碎及び微粉碎結果

①投入重量	粗破碎後の重量	③微粉碎後の重量	歩留り ③/①
1,383 g※	1,374 g	1,367 g	99.5 %

※内訳 デジタルカメラ：330.5g、ゲーム機：1,053 g

表 4.3.4 微粉碎後の手動ふるい結果

	重量	割合
ふるい上	211.7 g	15.5 %
ふるい下	1,156 g	84.5 %
合 計	1,367 g	100.0 %

試料の粗破碎及び微粉碎による重量ロス は 0.5% と極めて小さかった。また、微粉碎後に手動ふるいを用いて分離したふるい下を、次工程に用いた。

(3) 造粒工程

造粒した際の配合内容を表 4.3.5、乾燥後の重量変化を表 4.3.6 に示す。

表 4.3.5 配合内容

	重量	比率
試料	1,006 g	82.7 %
バインダ	40.0 g	3.3 %
水	170.0 g	14.0 %
合 計	1,216 g	100.0 %

表 4.3.6 乾燥後の重量変化

① 造粒前	② 室内乾燥後	①- ③ 減量分
1,216 g	1,055 g	161 g

造粒後は乾燥のため、室内に 3 日間静置したところ、94%の水分が除去できた。

(4) 酸化チタン触媒酸化処理工程

試料を酸化チタン触媒装置に処理した際の各部位の収量を表 4.3.7 に示す。

表 4.3.7 各部位の収率

投入量	回収物			
	ふるい上※1	ふるい下	繊維くず	合計
750 g (基板重量:715 g)	78.7 g 収率:11.0 %	301 g 収率:42.0 %	48.9 g 収率:6.8 %	428 g 収率:59.9 %

※1 初期触媒量 1,300g からの増量分

表 4.3.7 より全体の収率が 59.9%となっており、試料中の有機物は約 40%と推測できる。また、ふるい上に回収された処理後の試料については、触媒と混在しており、物理的に分離するのは不可能であった。

(5) 試料の成分分析結果

前処理前後の試料について、貴金属及び有機王水精錬プロセスにおいて阻害要因となりうる Ni、Sn の含有量分析を行った。その結果を表 4.3.8 に示す。

表 4.3.8 試料の成分分析結果

試料名		n	分析項目					
			Au [ppm]	Ag [ppm]	Pd [ppm]	Cu [%]	Ni [%]	Sn [%]
処理前※1		1	650	2, 200	50	27. 5	1. 42	3. 28
		2	570	2, 200	60	25. 3	1. 37	3. 14
		3	600	2, 200	50	26. 6	1. 18	3. 56
		Ave.	607	2, 200	53	26. 5	1. 32	3. 33
処理後	ふるい上 (触媒層)	1	60	750	0	2. 68	0. 06	0. 47
		2	20	720	0	4. 24	0. 08	0. 47
		Ave.	40	735	0	3. 46	0. 07	0. 47
	ふるい下	1	1, 300	1, 000	60	41. 4	1. 88	1. 23
		2	1, 200	970	50	40. 2	2. 08	2. 79
		3	1, 400	930	50	43. 8	1. 72	2. 67
		Ave.	1, 300	967	53	41. 8	1. 89	2. 23
	繊維くず [※]	1	110	760	70	3. 99	1. 22	1. 64
		Ave.	110	760	70	3. 99	1. 22	1. 64

※1 微粉碎後に手動ふるいを用いて分離したふるい下

酸化チタン触媒酸化装置を用いて試料の有機物を除去した結果、試料中の金及び銅の濃度がそれぞれ 2.1 倍、1.6 倍に濃縮された。しかし、銀及びパラジウムの濃縮は見られなかった。また、触媒層や繊維くずについては有機王水精錬プロセス対象外としたが、一定量の貴金属混入が見られた。

(6) 金のマスバランス

(4) 及び (5) で示したデータから算出した酸化チタン触媒酸化処理工程における金のマスバランスを図 4.3.3 に示す。

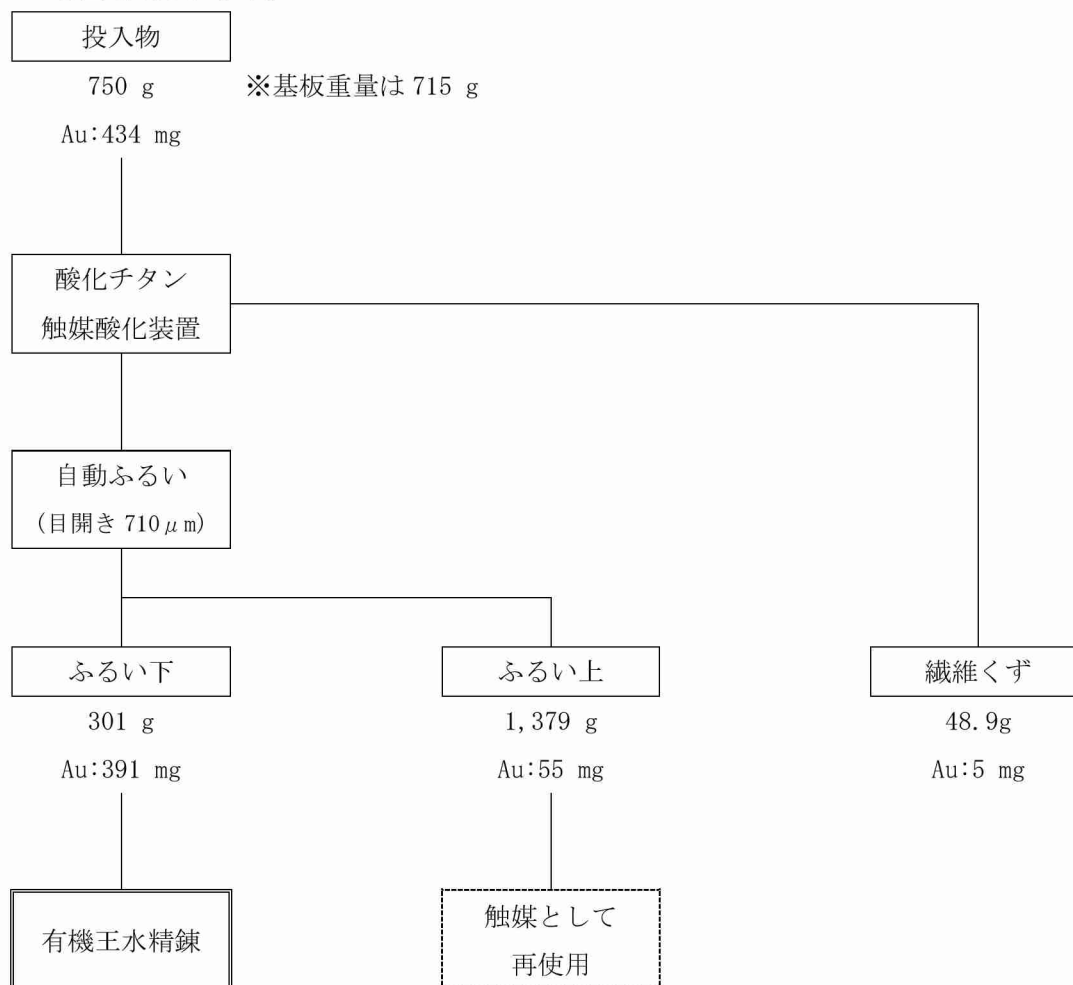


図 4.3.3 酸化チタン処理工程における金のマスバランス

酸化チタン触媒酸化処理工程における全体的な金のマスバランスは、投入 434 mg に対して各部位での金重量の合計は 451 mg と 100%超と金のマスバランスを把握できた。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究は、使用済み電気・電子機器から有機王水を用い、金 (Au) を抽出した世界初の事例である。

電気・電子機器中のプリント基板およびその周辺に、貴金属やレアメタルの多く使用されている。基板には、銅や錫などの金属や樹脂なども用いられており、これらの素材が有機王水を用いた精錬プロセスにおいて、貴金属の溶解と回収の阻害要因となり得る。

銅や錫などの多種の金属が含まれるサンプルから金のみを抽出するためには、金以外の金属の表面を酸化皮膜でマスクし、有機王水に溶解するのを抑制する必要がある。また、樹脂は難燃系樹脂が用いられていることが多いので、有害物質を発生させることなく効率よく分解処理する必要がある。

本研究では、酸化チタン触媒酸化処理を行い、530℃前後の条件において上記を実現させた。II-1 で説明したように、有機王水の精錬プロセスにおいて、銅や錫などの金属の表面に酸化皮膜が強固に形成できれば、金の回収率が上がるとの知見を得たことから、造粒し、酸化処理時間を5時間程度かければ、酸化処理が十分進むことを示すことができた。また、粗破碎、微粉碎および酸化チタン触媒酸化処理の一連の工程において、金のマスバランスをとることができた。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

廃棄物の適正処理と処理施設の機能向上に貢献

本研究で検討した酸化チタン触媒酸化処理は、酸化チタンを酸化雰囲気において350–500℃に昇温すると、強力な酸化力を発現することを利用したものである。この技術を利用すれば、プリント基板中の樹脂を水と二酸化炭素に完全分解することで、樹脂で覆われていた貴金属をさらすことができるとともに、難燃系樹脂にはハロゲンが含有されていてもダイオキシンの発生を極力抑えながら適正処理できる。しかも、樹脂が酸化され分解される際の発熱により、一度、昇温すれば、それ以後の熱の供給を抑えることができる利点がある。さらに、強力な酸化力を利用して、銅や錫などの金属の表面を酸化皮膜で覆うことで、これらの金属の有機王水への溶解を抑制できる利点がある。

これらの特長により、廃棄物の適正処理と処理施設の機能向上に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 鷹取孝太、米浪拓輝、松野 泰也、峯尾知子、長瀬優希、名古屋隆司、櫻井憲一、小田部和美：化学工学会第49回秋季大会（2017）
「有機王水を用いた革新的貴金属・レアメタル回収プロセスの開発」
- 2) T. Komenami, T. Mineo, A. Yoshimura, Y. Matsuno, Y. Nagase, R. Nagoya, K. Sakurai, K. Otabe: EcoDesign 2017, Tainan, Taiwan, 2017
“Development of Recycling System of Gold from WEEEs Using “Organic Aqua Regius” – Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr₂”

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

1) 特別・合同シンポジウム「貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線」(主催：東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門/持続型エネルギー・材料統合研究センター/レアメタル研究会、平成 30 年 1 月 12 日、東京大学生産技術研究所、観客約 220 名)にて成果紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

1) 日本経済新聞(平成 30 年 2 月 19 日、全国版、9 頁、「都市鉱山 金の採掘簡単 千葉大、廃液はほぼゼロに」)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici and H. Deveci: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering, 25 28-37 (2012)
- 2) J. Mizuguchi, S. Suzuki, M.Kaneko and H.Takahashi: Recent Advances in TASC (Thermal Activation of Semi-Conductors) Technology for Environmental Issues Focused on the Disassembly and Recycling of Solar Panels and Laminated Glass —A New Technology Characterized by Radical Propagation in Giant Molecules—, Materials Transactions, 56 (10), 1615-1625 (2015)

Ⅱ- 3 素材・部位の価値評価とシステム導入可能性の検討（担当：主として株式会社エコナジー および千葉大学、東京鐵鋼株式会社）

〔要旨〕

東京鐵鋼株式会社八戸工場に使用済み小型家電が工場に入ってきた後、手解体により、筐体等から基板を分離し、粗破碎、微粉碎、造粒、酸化チタン触媒処理、有機王水を用いた精錬に至る工程で、得られた素材（鋼材、非鉄金属、樹脂および貴金属）の重量を計測した。そして各工程での、かかった工数（時間）、消費電力量、発生する廃液等を計測し、システム全体でのコストを推計した。鉄・非鉄金属、樹脂や基板類の売却価格についてデータを収集し、システム全体での経済性評価を行った。さらには、中小企業（リサイクル環境産業）の観点から本システムの導入可能性について検討を行った。

小型家電の手解体にかかる人件費は、素材の売却益にほぼ匹敵するだけのコストとなった。しかしながら、破解機等の機械の利用や効率化などより、解体時間の大幅な短縮は可能と考えられる。

人件費および装置の減価償却費を除いた場合、システム全体のコストのうち有機王水精錬プロセスが7割程度を占めた。精錬プロセスの中で、炭酸プロピレンが占める割合が最も大きい、炭酸プロピレン（および硫酸水溶液）は、繰り返し使用することも可能であると考えられ、さらなるコスト低減は可能である。

本研究で開発した有機王水精錬プロセスを含む一連のシステムは、既存の湿式精錬法に基づくシステムと比較して、廃液や有害物質の発生を抑制するシステムである。導入する規模にもよるが、公害防止管理者（大気・水質）を常駐させる必要は無いなど、法規制への対応が緩和される。また、高校生でも扱えるような操作の容易なプロセスであるため、導入するためのハードルは低いものである。

一連の工程において機械の導入による自動化を促進するなどにより、工数（人件費）の削減、そして装置の低コスト化により、中小企業においても本システムの導入可能性は大きい。

1. はじめに

電気・電子機器には、多種の素材が使用されている。鋼材、銅、アルミニウム等の金属が最大で60%程度、プラスチック樹脂が20%程度、その他は、ガラス、セラミック、そしてプリント基板などである¹⁾。貴金属の多くはプリント基板およびその周辺に使用されている。そこで、使用済み電気・電子機器を手解体や粗破碎することにより、筐体等に用いられている鋼材、非鉄金属および樹脂などの素材から、プリント基板を分離する。そして、Ⅱ- 2で説明した酸化チタン触媒処理を行った後、Ⅱ- 1で説明した有機王水を用いた精錬を行うことで、貴金属を回収する。

これら一連のプロセスを組み合わせた場合の経済性に関して検討を行った。

2. 研究開発目的

本研究では、使用済み電気・電子機器から金を抽出するまでの、システム全体でのコスト評価することを目的とする。中小企業（リサイクル環境産業）の観点から本システムの導入可能性を検討することにある。

3. 研究開発方法

東京鐵鋼株式会社八戸工場に使用済み小型家電が工場に入ってきた後、手解体により、筐体等から基板を分離し、粗破碎、微粉碎、酸化チタン触媒処理、有機王水を用いた貴金属精錬に至る工程で、得られた素材（鋼材、非鉄金属、樹脂および貴金属）の重量を計測した。そして各工程にて、かかった工数（時間）、消費電力量、発生する廃液等を計測し、システム全体でのコストを推計した。

なお、使用済み小型家電に関しては多種類のものが収集されたが、貴金属含有量が相対的に多いと考えら

れるデジタルカメラおよびゲーム機を検討した。

3.1 前処理

3.1.1 手解体

デジタルカメラおよびゲーム機を手解体し、基板、ハーネス、電池、フレキシブル基板、ハードディスクドライブ（HD）およびその他（ミックスプラスチック等）に分離し、回収物の重量を測定した。解体するのは、デジタルカメラを 120 台（重量合計 20.0 kg）、ゲーム機を 53 台（重量合計 74.0 kg）とした。



図 3.1.1.1 解体したデジタルカメラおよびゲーム機（再掲載）

手解体にて得られる各部位の売却価格および処理コストを調査し、手解体にて得られる売却益を推計した。また、手解体にかかった時間を計測し、人件費を試算した。

3.1.2 破碎

手解体にて得られた部位のうち、主として貴金属が含有されているのは基板である。そこで、基板を、粗破碎し、続いて微粉碎処理を行い、酸化チタン触媒酸化処理に適した形状にする。そのコストを試算した。

運転条件は、粗破碎機は回転数 1,000 rpm、微粉碎機は回転数 1,500 rpm とした。各粉碎に必要な消費電力、時間を測定することで、単位重量当たりの破碎コストを推計した。なお、微粉碎に関しては、粉碎時間が 90 秒で粒度分布が一定となるので、90 秒で統一した。また、装置の減価償却費は、今回のコスト計算には含めない。

3.1.3 酸化チタン触媒酸化処理

微粉碎した基板を、酸化チタン触媒酸化処理するコストを試算した。

まずは、微粉碎物を造粒するのに必要な電力および澱粉の消費量および造粒処理能力より、単位重量当たりの造粒コストを推計した。

次に、酸化チタン触媒酸化装置の処理コストを、消費電力および処理能力から推計した。酸化処理条件は、触媒量は 1,300 g、触媒の攪拌速度は 60 rpm、反応器内の温度 530℃、投入空気量 80 L/min、造粒した試料の投入間隔は 4 g/min とした。なお、触媒のコストおよび装置の減価償却費には不確実性が大きいので、今回のコスト計算には含めない。

3.1.4 有機王水を用いた貴金属精錬

有機王水を用いた金回収プロセスでのコスト試算を行った。コストの基準は、試料 1 kg を処理し、金を回収するのにかかるコストとした。必要な薬品、抽出される金、残渣および廃液発生量を以下の図に示す。

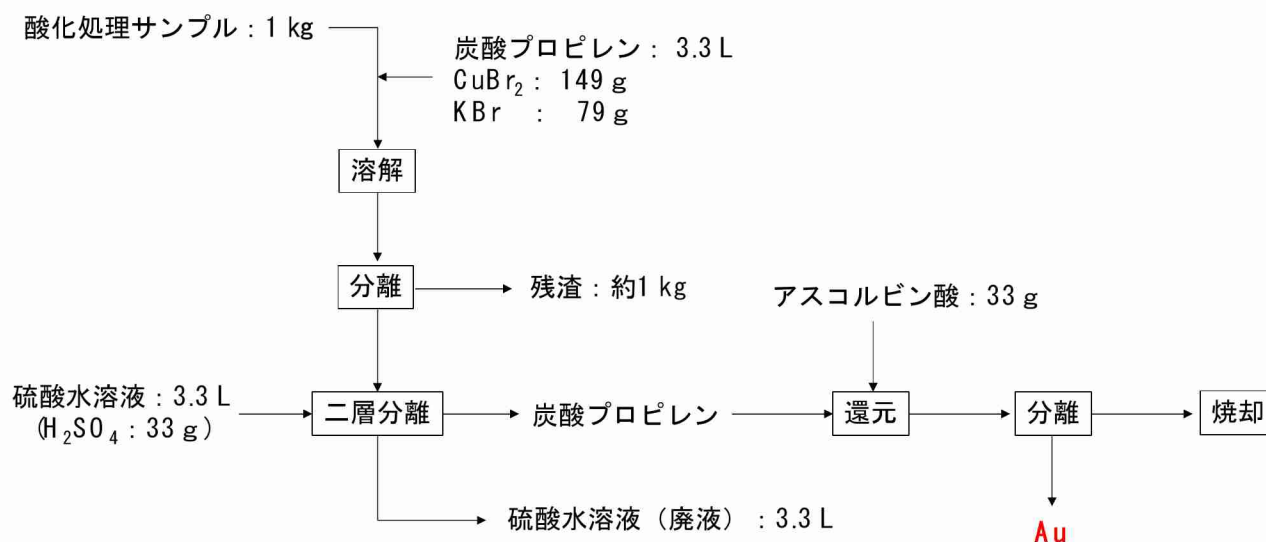


図 3.1.4.1 有機王水を用いた貴金属精錬プロセスでの物質フロー図

これらの薬品の単価を調査し、抽出コストを試算した。二層分離に使用した硫酸水溶液は、産廃処理（廃液）処理するものとし、その処理単価を調査した。また炭酸プロピレンは工場内で焼却するゆえコストは考慮しなかった。

4. 結果及び考察

4.1 前処理

4.1.1 手解体

デジタルカメラおよびゲーム機を、手解体することで得られた各種部位の重量を以下に示す。

表 4.1.1.1 使用済み小型家電の手解体により得られた各部位の重量（再掲載）

品目	解体前		解体後の回収物 (kg)					
	台数	重量 (kg)	基板	ハーネス	電池	フレキ	HD	ミックスプラスチック
デジカメ	18	3.0	0.32	0.0075	0.11	0.038	－	2.52
ゲーム機	3	4.2	1.00	－	0.03	－	0.01	3.14

これら各部位の売却価格および処理コストの単価を調査した結果を以下の表 4.1.1.2 に示す。

表 4.1.1.2 手解体にて得られる各部位の重量当たりの売却価格および処理費

部位	売却価格／処理費 (円/kg)	備考
基板	2500~ 3000	Au の含有濃度 600 ppm として評価
ハーネス	160~ 180	銅線として評価
電池	▲ 250~ 300	逆有償
フレキシブル基板	200~ 300	
HD	110~ 150	アルミニウムとして
ミックスプラスチック	▲ 30~ 50	逆有償

単価には平均値を用い、得られた部位の重量から売却益を計算すると、デジタルカメラが 5,120 円、ゲーム機は 46,500 円、合計が 51,600 円となる。

一方、上記の手解体の作業にかかった時間を以下の表に示す。

表 4.1.1.3 使用済小型家電の手解体にかかった時間

品目	人員	解体台数	解体時間		人件費 (円)	解体コスト (円/台)
			(hr)	(kr/台)		
デジカメ	2	120	11.5	0.19	34,500	288
ゲーム機	2	53	5.5	0.21	16,500	311

作業者の時給を 1500 円/hr で計算した場合、解体にかかる人件費は、デジタルカメラが 34,500 円、ゲーム機が 16,500 円、合計 51,000 円となり、素材の売却益にほぼ匹敵するだけのコストとなる。しかしながら、破砕機等の機械の利用や効率化などより、解体時間の大幅な短縮は可能と考えられる。このように、人件費には不確実性が大きいため、以後のコスト試算において人件費は考慮しないものとする。

4.1.2 破砕

粗破砕機および微粉砕機の処理能力および消費電力を表 4.1.2.1 に示す。また、電気代を 16.2 円/kWh とした場合のコストを記す。

表 4.1.2.1 粗破砕機および微粉砕機の処理能力・消費電力・コスト

粗破砕機		微粉砕機	
形式	SM 300	形式	RS200
処理能力 (kg/hr)	3.6	処理能力 (kg/hr)	1.8
消費電力 (kW)	3.0	消費電力 (kW)	1.5
コスト (円/kg)	13.5	コスト (円/kg)	13.5

なお、前述のように粉砕に関わる人件費は計上していない。また、装置の減価償却費に関しても年間処理する基板の量により kg あたりのコストが大きく変わるため、以後のコスト計算において装置の減価償却費は考慮しないものとする。

4.1.3 触媒酸化処理

造粒機の処理能力、消費電力およびバインダ消費量を表 4.1.3.1 に示す。また、電気代を 16.2 円/kWh、バインダを 100 円/kg とした場合のコストを記す。

表 4.1.3.1 造粒機の処理能力・消費電力・バインダ消費量・コスト

造粒機	
形式	M G-55
処理能力 (kg/hr)	15
消費電力 (kW)	0.6
バインダ消費 (kg/hr)	0.495
コスト (円/kg)	3.9

次に、酸化チタン触媒酸化処理装置の処理能力、消費電力を表 4.1.3.2 に示す。電気代を 16.2 円/kWh とした場合のコストを記す。

表 4.1.3.2 酸化チタン触媒酸化処理装置の処理能力・消費電力・コスト

酸化チタン触媒装置	
処理能力 (kg/hr)	0.26
消費電力 (kW)	6.0
コスト (円/kg)	374

4.2 有機王水を用いた貴金属精錬

有機王水を用いた貴金属精錬プロセスに必要な各種薬品の単価を調査し、1 kg の試料の抽出に必要な量から費用を算出した。表 4.2.1 に示す。なお、単価は工業グレードでの価格であり、インターネットの各種サイトから情報を入手した。その際に、米国ドルで得られた価格に関しては、1 USD を 106 円として計算した。

表 4.2.1 各種薬品の単価・1 kg の試料の抽出に必要な量・費用

薬品	使用量	単価 (円/kg)	費用 (円)
炭酸プロピレン	3.3 L (4.00 kg)	136	544
CuBr ₂	150 g	1,570	236
KBr	67 g	265	17.8
硫酸	33.3 g	41.3	1.4
アスコルビン酸	33.3 g	106	3.5
合計			803

二層分離に使用した硫酸水溶液の産廃処理（廃液）処理コストに関しても、インターネットの各種サイトから情報を入手した結果、10～45 円/kg であったため、28 円/kg として計算し費用を計算した。1 kg の試料の抽出で発生する硫酸水溶液の廃液は 3.3 kg (L)であるので、必要な費用は 92 円となった。

精錬コストの中で、炭酸プロピレンが占める割合が最も大きい、炭酸プロピレン（および硫酸水溶液）は、繰り返し使用することも可能であると考えられ、さらなるコスト低減は可能である。

4.3 システム全体でのコスト

各工程でのコストが得られたので、プロセス全体でのコストを推計した。

小型家電であるデジタルカメラ 18 台（3.0 kg）およびゲーム機 3 台（4.2 kg）を解体し、基板を取り出した。（図 4.3.1）



図 4.3.1 デジタルカメラから回収した基板（左）およびゲーム機から回収した基板（右）

これらを粗破碎、微粉碎、造粒、酸化チタン触媒酸化処理を行い、有機王水精錬プロセスにより金を回収した。一連の工程での物質フローおよびコストを図 4.3.2 に示す。なお、前述したように、手解体に伴う人件費を含め、各工程でのコストに人件費と装置の減価償却費は含んでいない。

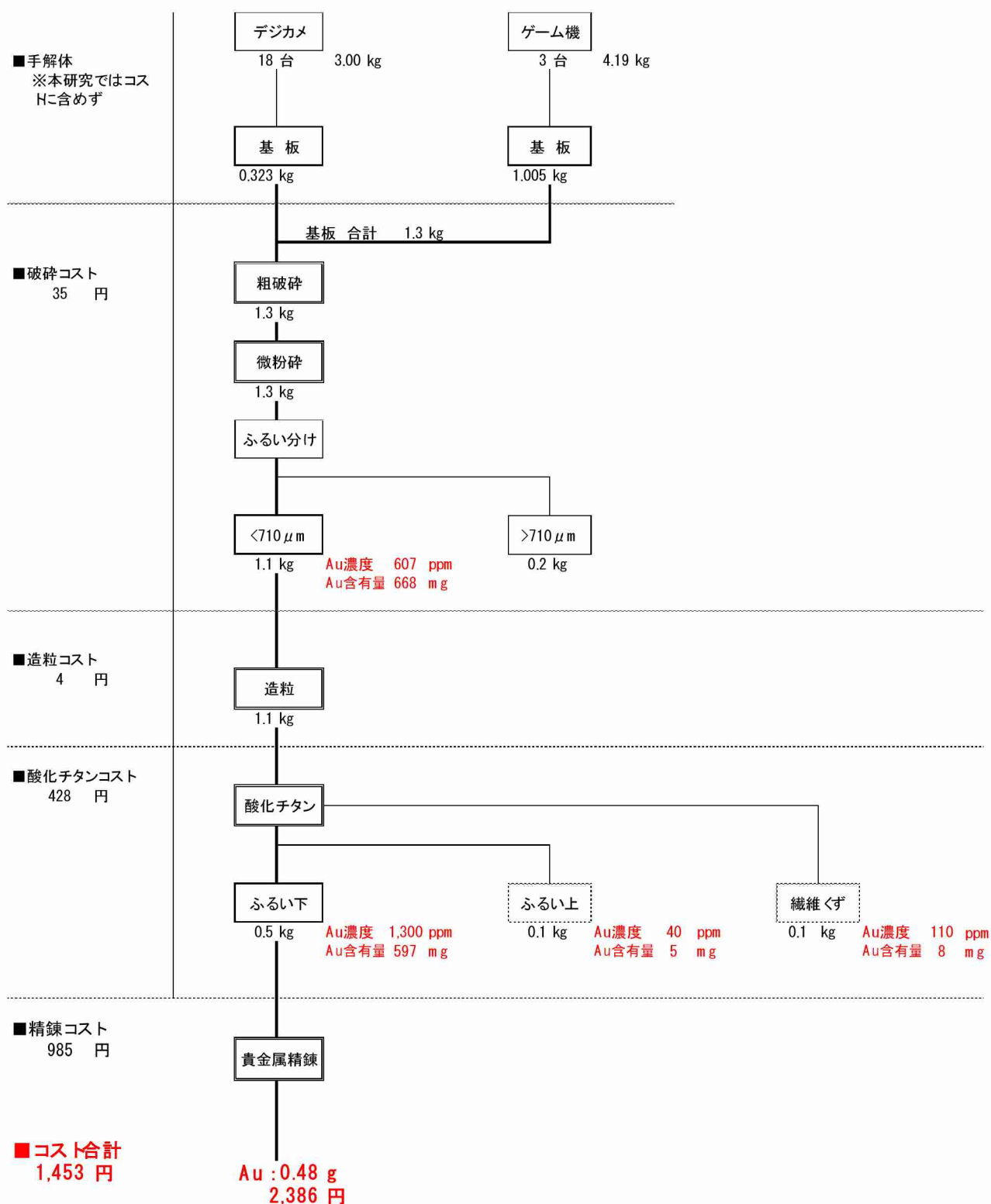


図 4.3.2 一連の工程での物質フローとコスト

なお、酸化チタン触媒酸化処理にて金が濃縮される、「ふるい下」部位のみから金を抽出処理するものとし、含有される Au の 80% を回収できるとした。「ふるい上」、「繊維くず」および精錬工程で発生する残渣にはある程度の金が含有されているので、有価で売却できるものと考えられるが、本試算には含めなかった。

コストのうち精錬コストが 7 割程度を占めている。最終的に精錬され得られる金の価格 2,386 円に対して、かかるコストが 1,453 円となった。

4.4 中小企業（リサイクル環境産業）の観点から本システムの導入可能性の検討

本研究で開発した有機王水精錬プロセスを含む一連のシステムは、既存の湿式精錬法に基づくシステムと比較して、廃液や有害物質の発生を抑制するシステムである。導入する規模にもよるが、公害防止管理者（大気・水質）を常駐させる必要は無いなど、法規制への対応が緩和される。また、高校生でも扱えるような操作の容易なプロセスであるため、導入するためのハードルは低いものである。

一連の工程において機械の導入による自動化を促進するなどにより、工数（人件費）の削減、そして装置の低コスト化により、中小企業においても本システムの導入可能性は大きいと考えられる。

5. 本研究により得られた成果

（１）科学的意義

科学的意義に関しては、Ⅱ－１およびⅡ－２に記したとおりである。本研究では、一連のシステムでの経済的評価を行った。人件費や装置の減価償却費など不透明な点も多いが、工数の効率化により実際に工業化も可能と判断できるに至った。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

環境産業への活用

本研究で開発した有機王水精錬プロセスを含む一連のシステムは、既存の湿式精錬法に基づくシステムと比較して、廃液や有害物質の発生を抑制するシステムである。小規模の導入では、公害防止管理者（大気・水質）を常駐させる必要は無いなど、法規制への対応が緩和される。

一連の工程において機械の導入による自動化を促進するなどにより、工数（人件費）の削減、そして装置の低コスト化により、中小企業においても本システムの導入可能性は大きいと考えられる。

従って、全国のスクラップを取り扱う中小企業においても、本システムの導入ポテンシャルは大きく、それにより使用済み電気・電子機器の回収、リサイクルが促進されることが考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

（１）誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

- 1) 鷹取孝太、米浪拓輝、松野 泰也、峯尾知子、長瀬優希、名古屋隆司、櫻井憲一、小田部和美：化学工学会第 49 回秋季大会（2017）

「有機王水を用いた革新的貴金属・レアメタル回収プロセスの開発」

- 2) T. Komenami, T. Mineo, A. Yoshimura, Y. Matsuno, Y. Nagase, R. Nagoya, K. Sakurai, K. Otabe: EcoDesign 2017, Tainan, Taiwan, 2017

“Development of Recycling System of Gold from WEEEs Using “Organic Aqua Regius” – Propylene Carbonate Solvent Containing CuBr_2 ”

（3）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 特別・合同シンポジウム「貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線」（主催：東京大学生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門/持続型エネルギー・材料統合研究センター/レアメタル研究会、平成 30 年 1 月 12 日、東京大学生産技術研究所、観客約 220 名）にて成果紹介

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（6）その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici and H. Deveci: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering, 25 28-37 (2012)

III. 英文 Abstract

Development of a Novel Recycling System for Precious Metals and Rare Metals Using Organic Aqua Regius

Principal Investigator: Yasunari MATSUNO
Institution: Department of Urban Environment System, Chiba University
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, JAPAN 263-8522
Tel: +81-43-290-3467
E-mail: matsuno@chiba-u.jp
Cooperated by: Tokyotekko Co., Ltd, Econergy Co., Ltd

[Abstract]

Key Words: Gold, Organic Aqua Regius, Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE)

Precious metals and rare metals have been used for the production of electric and electrical equipment. For instance, approximately 10 % of annual demand for gold is from the technology sector, e.g. gold bonding wire (primary use in electronics), etc. in the world. Therefore, the recovery of these metals from secondary resources has received much attention. Pyrometallurgy and hydrometallurgy are the widespread techniques for the recover; however, restrictions on waste disposal, safety concerns and stringent environmental regulations have motivated the further development of economically, eco-friendly and low-health-risk technologies. To overcome these challenges, we have presented a novel process for recycling precious metals and rare metals from secondary sources: Leaching of precious metals and rare metals by organic aqua regius, e.g. propylene carbonate solutions containing CuBr_2 and KBr , and recovering these metals via biphasic separation with dilute sulfuric acid aqueous solution.

In this work, we applied this process to recover precious metals and rare metals from Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE). First, the WEEEs were finely grinded. Then, thermal activation of semiconductors, e.g. TiO_2 , technology was applied to decompose the polymers and oxidize the base metals used in WEEEs. Then precious metals and rare metals were extracted by propylene carbonate solution with 0.2 M of CuBr and 0.2 M of KBr at 353-363 K, followed by biphasic separation with sulfuric acid. It was indicated that this process could offer a number of advantages, including eco-friendliness, ease of operation and low cost.