

令和元年6月14日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15K00604

研究課題名（和文）超臨界水処理及びバイオリーチングを用いた廃電子基板からの有用金属回収新技術の開発

研究課題名（英文）Development of new metal recovery technology from wasted PCBs by supercritical water treatment and bioleaching

研究代表者

梁 瑞録 (Liang, Rui lu)

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号：10315624

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：廃電子基板から効率的に有価金属のリサイクル技術の開発を目的に、超臨界水処理、選択的粉砕、篩い分けによる選別およびバイオリーチングの適用などを研究した。超臨界水で廃電子基板を処理し、廃電子基板から樹脂類を除去することができ、金属を濃縮された。処理した廃電子基板を攪拌粉砕などによって脆くなったガラス繊維を選択的粉砕することができた。粉砕後の試料を篩い分けのみで、銅を97%以上回収でき、他の多くの金属も85%以上回収することが可能であった。また、選別精鉱へのバイオリーチングの適用や、精鉱の浸出液から溶媒抽出による金属回収も行い、超臨界水による廃電子基板からの金属リサイクルの新技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃電子基板の構造から、従来の粉砕法で金属と樹脂との単体分離度が低いため、主な金属以外のレアメタルはリサイクルされていない。超臨界水で処理した廃電子基板試料の金属の延性・展性およびガラス繊維を中心とした非金属の脆さを利用して、選択的粉砕法を用いて金属と非金属を完全に単体分離することができた。さらに粉砕とふるい分けのみの簡単な方法で高品位・高回収率の金属回収新技術を開発した。この技術により省エネルギーで含有量の少ないレアメタルの回収や、有機物を多く含む廃棄物からの金属リサイクルが期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to develop the recycling technology of valuable metals efficiently from wasted printed circuit boards (PCBs), we studied the application of supercritical water treatment, selective crushing, separation by sieving and bioleaching. Experimental results showed that supercritical water oxidation process was strong enough to decompose the plastic of PCBs, and the metal grade increased from about 18% to 30%. It was possible to selectively crush the glass fiber which became fragile after supercritical water processing by stirring crush or other milling methods. It was possible to recover more than 97% of copper and more than 85% of many other metals only by sieving the sample after crushing. In addition, bioleaching of the concentrate and metals recovery from leach liquor of concentrate were also investigated. The new recycling technology for metal recycling from PCBs by supercritical water processing was developed.

研究分野：リサイクル

キーワード：リサイクル 超臨界水処理 廃電子基板 バイオリーチング 選択的粉砕 篩い分け選別 溶媒抽出

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

使用済電気電子機器製品、特に廃電子基板には大量な銅、レアメタルが含まれているが、廃電子基板の樹脂板の中に Cu が入り込んでいるため、通常の粉碎技術では金属と樹脂板との単体分離度が低く、含有量の少ないレアメタルは十分に濃縮できず、リサイクルされずに廃棄されているのが現状である。高効率な資源循環システムを構築するためのリサイクル技術の研究開発が重要課題となっている。

高温高圧の超臨界水（374℃、22.1MPa 以上）は樹脂類に強い酸化・分解力のあり、樹脂類のリサイクル、有害物処理およびバイオマス系廃棄物の処理と再資源化においてよく研究・応用されているが、超臨界水の金属リサイクルへの適応は多く研究されておらず、超臨界水の条件と廃電子基板の金属の単体分離度との関係や、処理した試料からの金属リサイクルにおいて未解明の問題が多く存在している。また、処理後の金属と非金属残渣との分離、選択的粉碎、選別精鉱の金属のバイオリッチングへの適応に関する研究があまり見当たらなかった。そこで、本研究では、廃電子基板などからのレアメタル等有用金属の再資源化システムの構築を目指し、廃電子基板の超臨界水処理・選択的粉碎・選別プロセスおよびバイオリッチング等の微生物プロセスを併用して、廃電子基板等から多様なレアメタルを高効率で分離回収できる新技術を開発することを目的とした。

2. 研究の目的

超臨界水で処理した廃電子基板の特性から、ふるい分けのみの使用でも高い選別効果が得られる効率的な粉碎法を検討し、粉碎とふるい分けのみで高品位・高回収率の金属回収を目指した。そして金属精鉱の酸化された金属のバイオリッチングへの適応を検討した。

(1) 超臨界/亜臨界水による廃電子基板処理における超臨界水の温度、圧力および処理時間と廃電子基板の溶解率および非金属のガラス繊維の脆さとの関係を明らかにし、最適処理条件を検討した。

(2) 超臨界/亜臨界水で処理した廃電子基板試料の中の金属の延性・展性と、ガラス繊維の脆さを利用して、攪拌粉碎法などでガラス繊維の選択的粉碎を検討する。単体分離度を向上するための最適な超臨界水および粉碎条件を明らかにする。また、粉碎後の試料をふるい分けのみで粗粒の金属と粉体の非金属を分離する。

(3) 取得した好酸性鉄酸化細菌を用いて、選別された精鉱へのバイオリッチングの適応を検討する。

(4) 濃縮された貴金属およびレアメタル試料の浸出液から溶媒抽出法などで貴金属およびレアメタルの回収を検討する。

3. 研究の方法

(1) 超臨界水による廃電子基板の処理

①実験試料：本実験では、A 社から入手した実際のパソコンなどの廃電子基板を用いた。各種のパソコンのプリント回路板を中心とした基板混合物であり、あらかじめ 20 mm 程度まで粉碎された廃基板を入手した。その中の 20 mm 程度の大きな試料（15～25 mm）を選び、実験試料とした。廃電子基板には電子素子が殆ど含まれていない。銅の品位は 18%程度、金の品位は 30～100 ppm であった。

②超臨界水処理：反応容器容量 100 ml の高温高圧リアクター4590 型で廃電子基板の処理を行った。まず、廃電子基板 4 g～16 g、イオン交換水 30～70 ml を反応容器に封入し、ヒーターにより加熱する。超臨界水の条件になったら、所定時間キープする。そして、ヒーター電源を切り、風冷によって冷却したら、内容を所定量の純水で洗い出し、No.2 の濾紙で濾過し、乾燥したものを粉碎・選別の試料とした。

(2) 超臨界水処理した試料の選択的粉碎および篩い分けによる選別

①ロッドミルでの粉碎：直径 10 cm のステンレス製のミルおよび邪魔板付きプラスチックミルを用い、直径 20, 15, 10 mm のステンレス棒を使用した。邪魔板付きプラスチックミルには、容器内部に 4 つの仕切り板が均等に設置している。ミルに超臨界水処理した試料と粉碎棒を入れ、所定の回転数と時間で乾式粉碎を行った。その後、粉碎物を取り出して、0.71 mm のふるいで湿式篩い分けを行い、篩上の金属を目視で観察し、金属の単体分離度を評価した。また、篩下を比重選別し、軽量物を尾鉱とした。篩上の産物と比重選別の重量物を精鉱とした。

②攪拌粉碎：MS 型浮選機の攪拌機能を利用して粉碎を行った。攪拌セルは直方体セル 4 種類と円筒セル 2 種類を用いた。セルに 100 ml の水と 1.5 g 程度の超臨界水処理した試料を入れ、攪拌により 3 分間攪拌粉碎を行った。その後、粉碎物を取り出して、3 mm のふるいで湿式篩い分けを行った。篩上の粗粒銅板を精鉱 1 とし、篩下をさらに 0.71 mm のふるいで湿式篩い分けをした。篩上と篩下の試料を比重選別し、重量物を精鉱とし、軽量物を尾鉱とした。また、各産物を乾燥させ、単体分離度等を目視で確認し、金属の単体分離度を評価した。

(3) 酸化された金属板へのバイオリッチングの適応

2L 容ジャーファメンターに TSB 培地（7 mM Fe²⁺, pH 1.9）を 1 L 加え、好酸性鉄酸化細菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* NE106G 株を含む集積培養系 NE 単離株の前培養液を植菌

率1%となるように植種して、45℃で3日間培養した。この培養液に、粒径0.5 mm以下に粉碎した精鈷(3 g/L)を投入し、45℃の温度条件でバイオリーチングを行った。12時間毎にサンプリングし、酸化還元電位(ORP)と上澄み液の金属濃度をICP-OESおよびICP-MSで測定した。pH、温度、金属との接触時間など、精鈷を再粉碎せずの粗粒金属板のバイオリーチング条件を検討した。

(4) バイオリーチング残渣から貴金属・レアメタルの回収

バイオリーチング残渣は少ないため、主にモデル浸出液を用いて溶媒抽出法で貴金属およびレアメタルの回収に関する基礎研究を行った。ビーカーに所定量の抽出剤と希釈剤を入れ、マグネティックスターラーで2分間攪拌により混合したものを有機相とする。次に所定濃度のモデル浸出液20 mlを水相としてビーカーに入れ、マグネティックスターラーを用いて600 rpm、5分間攪拌し溶媒抽出を行った。その後分液ロートに入れ、5分間静置し、水相と有機相に分液した。

4. 研究成果

(1) 超臨界水による廃電子基板の処理

超臨界水で30分間処理した廃電子基板は図1に示しているように樹脂類が殆ど溶解され、残った部分の形は大きく崩れていない。固体部分は銅を中心とした金属とガラス繊維を中心とした非金属類である。また、基板の素材や処理の条件にもよるが、図1のようにガラス繊維と金属部分が分離した状態も多かった。金属部分とガラス繊維がすでに分離した場合、金属の選別・回収が容易になる。ガラス繊維にはガラス成分(Ca, Al等)以外の金属も1%~3%含まれていることが分かった。この部分の金属を回収することが困難だと予測される。

超臨界水・亜臨界水の温度と圧力及び、反応容器内の試料位置と廃電子基板の溶解率の関係を調べた。超臨界水(温度374℃、圧力3210 psi)、または温度300℃、圧力2000 psi以上の亜臨界水で処理した廃電子基板は樹脂類が殆ど溶解された。また、温度、圧力が低くなると、樹脂類の溶解率は低くな

た。特に温度250℃、圧力1000 psi以下になると、樹脂類は殆ど溶解しなくなる。超臨界水で処理後のガラス繊維は脆くなって粉碎しやすくなった。亜臨界水で処理した場合、温度、圧力が低くなるにつれて、ガラス繊維は金属表面から剥がれにくくなり、粉碎しにくくなった。また、粉碎された産物は粒状ではなく、糸状のような物で篩分けなどでの選別は難しくなる。

円筒の鉛直方向に廃電子基板を下、中、上の3段で固定し処理した廃電子基板を図2に示す。円筒内の上段、中段、下段の試料は重さ(減少率)、ガラス繊維の状態(脆さ)などがある程度異なった。超臨界水で処理した場合、上段の試料は白っぽくて、洗浄されたように見える。また、ガラス繊維と金属部分が分離した状態がわりに多かった。ガラス繊維はわりに丈夫で粉碎してもやや粒子になりにくかった。下段の試料は溶解した樹脂が少し着いているため、黒っぽくなった。また、剥がれた状態のガラス繊維は少なかった。ガラス繊維は脆くて、粉碎すると、簡単に粉体となった。中段の試料の性状は上段、下段試料の中間状態にあった。また、上段の重量の減少率は一番高く、平均で31.5%程度、中段は平均で28.5%程度であった。下段は平均で25.7%と一番低く、溶解した樹脂の付着による影響があったと考えられる。

(2) 処理した廃電子基板の粉碎

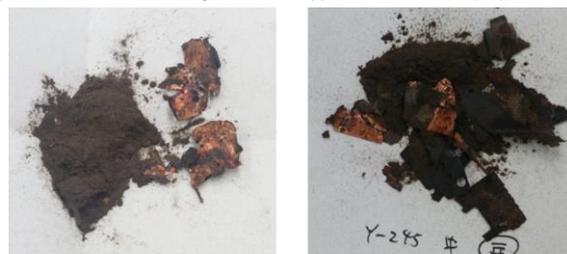
超臨界水で処理した廃電子基板のガラス繊維は脆くなった。特に温度・圧力が高くなると、ガラス繊維は非常に脆く、粉碎しやすくなることが分かった。温



図1 超臨界水処理前後の廃電子基板の変化



図2 超臨界水で処理した廃電子基板の状態



邪魔板付きプラスチックミル

金属製ミル

図3 ロッドミルで粉碎した試料
(棒Φ15 mm、回転数80 rpm)

表2 超臨界水で処理した廃電子基板の攪拌粉碎と比重選別の結果

鉱種	重量 (%)	品位 (%)						回収率 (%)					
		Au	Ag	Cu	Sn	Pb	Zn	Au	Ag	Cu	Sn	Pb	Zn
精鉱	59.1	0.0676	0.0286	75.6	10.4	7.3	4.2	97.5	96.6	97.5	92.9	88.6	99.6
尾鉱	40.9	0.0025	0.0014	2.8	1.1	1.4	0.0	2.5	3.4	2.5	7.1	11.4	0.4
供試料	100.0	0.0410	0.0175	45.8	6.6	4.9	2.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(4) 単離株を用いた選別精鉱のバイオリーチング

超臨界水で処理・選別した金属精鉱 (< 0.5mm および < 0.25mm) に対して、それぞれ①硫酸培地でのバイオリーチング、②塩酸含有培地で微生物なし、③塩酸含有培地で微生物ありの3つの条件で試験を行った (図6)。硫酸/集積培養系 NE によるリーチングでは Cu 浸出率は低かったが、塩酸培地を用いると塩化物イオンによる化学的な浸出効果に加えて、微生物作用によって、高い浸出率を得ることができた。選別した精鉱を 0.5mm 以下に粉碎すれば、塩酸含有培地での微生物作用による効果も認められた。また、粒度が大きい場合、浸出率が低下し、浸出率は粒度による影響が大きいことが分かった。

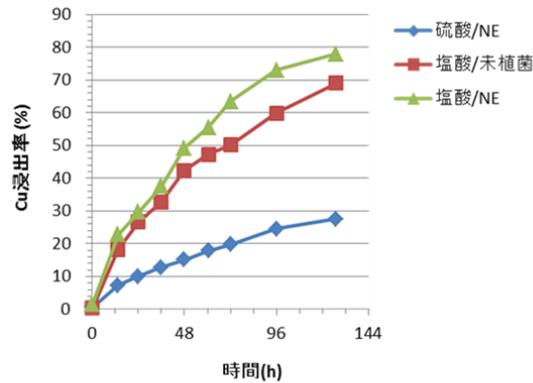


図6 バイオリーチングによるCu浸出結果

(5) 溶媒抽出による貴金属およびレアメタルの回収

バイオリーチングなどの方法で選別した精鉱から銅、亜鉛などの金属を選択的に浸出した残渣をさらに化学浸出法で浸出し、溶媒抽出法で浸出液から貴金属・レアメタルの回収を検討したが、主にモデル浸出液を用いて主だった。モデル浸出液を用いて金の抽出率と選択性の向上に対する混合抽出剤の協同効果を調べた。単体 Au モデル浸出液に対し、PC-88A と MIBK の混合抽出剤の Au の抽出率が PC-88A と MIBK のそれぞれの単独使用の場合の抽出率の合計の2倍以上となり、協同効果があることが分かった。また、Au、Pd 混合モデル浸出液から高い回収率と高い選択性の Au の回収ができた。

また、希釈剤の割合による抽出率への影響を調べ、酸性抽出剤、中性抽出剤および塩基性抽出剤を用いた場合、希釈剤の割合の影響を検討した。中性抽出剤 TBP、DOS、DHS などによる Au、Pd の抽出では、希釈剤ケロシン、トルエンなどの割合の増加により抽出率が大幅に減少した。一方、酸性抽出剤 PC-88A、D2EHPA による Fe、In、Pd の抽出では、希釈剤ケロシンの割合減少により抽出率が減少したことが分かった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 東條 ふゆみ, 渡邊 陽祐, 大野谷 成美, 梁 瑞録, 福島 淳, 谷 幸則, 宮田 直幸: 廃電子基板のバイオリーチングに有用な中等度好温性好酸性鉄酸化細菌の鉄酸化速度特性, 秋田県立大学ウェブジャーナル B (研究成果部門), 査読なし 2018, 5, p. 102-107.
https://akita-pu.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=905&item_no=1&page_id=13&block_id=21

[学会発表] (計 5 件)

- ① 梁瑞録, 五十嵐兼太, 宮田直幸: 超臨界水で処理した廃電子基板の粉碎および金属のリサイクル, 資源・素材学会平成 31 年度春季大会, 2019 年 3 月 8 日, 千葉工業大学 (千葉)。
 ② 梁瑞録, 菊池悠: 溶媒抽出における希釈剤による影響, 資源・素材学会平成 31 年度春季大会, 2019 年 3 月 8 日, 千葉工業大学 (千葉)。
 ③ 梁瑞録, 佐々木美穂, 宮田直幸: 廃電子基板からの貴金属のリサイクル, 資源・素材学会平成 30 年度春季大会, 2018. 3. 29, 東京大学 (東京)。
 ④ 梁瑞録, 宮田直幸, 東條ふゆみ: 亜超臨界水を用いた廃電子基板からの金属のリサイクル, 資源・素材学会平成 29 年度春季大会, 2017. 3. 29, 千葉工業大学 (千葉)。
 ⑤ 梁瑞録, 鈴木泰文, 東條ふゆみ, 宮田直幸: 超臨界水を用いた廃電子基板からの金属の濃縮, 資源・素材学会平成 28 年度春季大会, 2016. 3. 28, 東京大学 (東京)。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：宮田 直幸

ローマ字氏名：MIYATA, naoyuki

所属研究機関名：秋田県立大学

部局名：生物資源科学部

職名：教授

研究者番号（8桁）：20285191

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。