

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24656553

研究課題名(和文)希酸溶液による廃棄物含有貴金属の溶解に関する研究

研究課題名(英文)Study on dissolution of precious group metals using dilute hydrochloric acid

研究代表者

古屋仲 茂樹 (Koyanaka, Shigeki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境管理研究部門・研究グループ長

研究者番号：60357035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、毒・劇物を使用しない穏やかな条件下で貴金属を溶解可能で、リサイクル現場で活用できる安全な貴金属溶解技術の開発を目的として、希塩酸にマンガン酸化物を加えた湿式粉碎過程においてAuなどの貴金属が溶解する現象に着目し、その基礎的特性を解明するとともに、廃プリント基板等への適用性を検討した。その結果、0.5mol/dm³塩酸と二酸化マンガンという温和な条件下でAuとPdを溶解可能であり、その際、多量の塩素ガスは発生せず安全なことが確認された。一方、Ptの溶解には適用できず、基板中の貴金属を対象にする場合、CuやNiなどの主要元素の事前除去が必要であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to develop safe dissolution method for precious group metals under relatively moderate condition without using poisonous substance. We had discovered that gold metal is dissolved into dilute hydrochloric acid under the coexistence of manganese oxide powder. In this research, fundamental property of this phenomena was discussed then Au dissolution from printed circuit boards was applied. As the results, it was confirmed that Au and Pd were dissolved under 0.5mol/dm³ hydrochloric acid with MnO₂ powder. On the other hand, this technique could not be applied for Pt dissolution and precious metals in printed circuit boards.

研究分野：資源リサイクリング工学

キーワード：リサイクル 貴金属 溶解 希塩酸 二酸化マンガン 塩素

1. 研究開始当初の背景

我が国の貴金属リサイクル技術の主流は、高温における非鉄金属製錬法を用いて銅や鉛などの金属コレクター相中へ貴金属を抽出して分離・回収する方法であり、工業的に広く利用されている。こうした乾式法を用いる場合でも、最終的に貴金属元素同士を分離するには水溶液の状態とする工程を経る。一方、王水やシアン化合物を用いて廃棄物から直接貴金属を溶解・抽出する湿式法が主に小規模設備向けの手法として利用されている。このように廃棄物から貴金属を回収する場合、乾式法であるか湿式法であるかにかかわらず、最終的に必ず水溶液の状態とする工程を経て精製される。しかし、貴金属の溶解には一般に毒・劇物を用いた長時間の処理が必要であり、重金属を含む処理困難な廃液が多量に発生するという問題が伴う。したがって、貴金属の酸に対する溶解特性を簡易かつ安全に向上させる技術は、貴金属リサイクルを高効率化する上で非常に重要である。

本研究では、小規模なりサイクル事業者の現場で利用可能な、安全かつ高効率な貴金属の溶解技術の開発を行う。

2. 研究の目的

研究代表者らは、過去の研究において、希塩酸にマンガン酸化物を加えた湿式粉碎過程において廃プリント基板上にメッキとして固定されている金がわずかに溶出していることを確認した。これは希塩酸とマンガン酸化物の反応により発生した塩素ガスが密閉した粉碎容器内において酸化剤として機能し、いわゆる塩素含有塩酸溶液となって金を溶解しているものと推察された。

本研究の目的は、この推察の是非について基礎的観点から検討するとともに、廃プリント基板に用いられる貴金属溶解への適用性について明らかにすることである。

3. 研究の方法

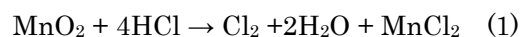
貴金属の試料として、粒子径の異なる4種類のAuおよびPdを用いた。SEM観察によればAu(a):100-300 μm 、Au(b):40-100 μm 、Pd(a):1-4 μm 、Pd(b)10-40 μm の範囲の粒子径であった。いずれも1次粒子が凝集して2次粒子を形成していた。二酸化マンガンを塩酸浸出法で使用した浸出液は、塩酸(和光純薬工業)を純水で所定の濃度に希釈したものと、酸化剤である二酸化マンガンを(和光純薬工業)を用いた。

浸出操作には、ポリエチレン容器(容器体積125 cm^3)とボールミル回転機を使用した。攪拌媒体として、ZrO₂ボール(直径5mm)を用いた。予備実験の結果より、回転速度は250rpm、ZrO₂ボール個数は240個とした。浸出実験では、ポリエチレン容器内に、所定量の貴金属粉末と二酸化マンガンを粉末を入れた後、所定濃度の塩酸を加えてボールミル回転機に乗せて所定時間攪拌した。攪拌操作後、ろ過により固液分離をして水溶液中に含まれる貴金属とマンガンイオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置(ICPS-7510, 島津製作所)により測定した。

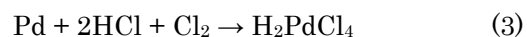
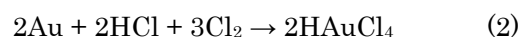
4. 研究成果

4.1 溶解機構の考察

二酸化マンガ人と塩酸による貴金属の溶解は以下のように起こると考えられる。二酸化マンガンを塩酸と混合したときの反応は(1)式であり、この際にCl₂が発生する。



ここで発生するCl₂は強力な酸化作用を示し、HCl単独では溶けないAuおよびPdなどの貴金属を塩化錯体として溶解させる。AuおよびPdが塩化物錯体として塩酸に溶解する反応式を(2)および(3)式に示す。

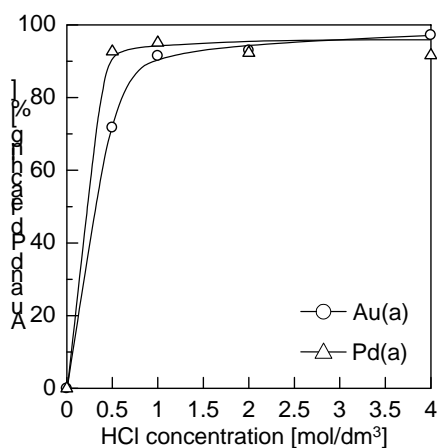


Cl₂の酸化作用によりAuは3価、Pdは2価の金属イオンとなり、Cl⁻がそれぞれ4配位して錯体を形成すると考えられる。Cl₂は $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow$

2Cl⁻の還元電位が1.36Vであり、強力な酸化剤であるが、二酸化マンガンの還元電位も1.23Vと高く、溶液中には酸化剤が2種類存在することになる。二酸化マンガンによる貴金属の酸化溶解も還元電位の値から起こる可能性があると考えられる。

4.2 塩酸濃度の影響

図1にAu(a)とPd(b)の溶解に及ぼすHCl濃度の影響を示す。HClの増加に伴いAu(a)とPd(a)の浸出率は増加し、0.5 mol/dm³の塩酸を用いた場合でもAu(a)は70%程度、Pd(a)は90%との高い値を示した。このとき二酸化マンガンの溶解率は充填量の2-3%であり、二酸化マンガンと塩酸が過剰に反応することなく、温和な条件で貴金属が溶解することを確認した。1.0mol/dm³付近でともに浸出率は90%を超え、それより高濃度の塩酸を用いた場合においても浸出率の顕著な増加は見られなかった。



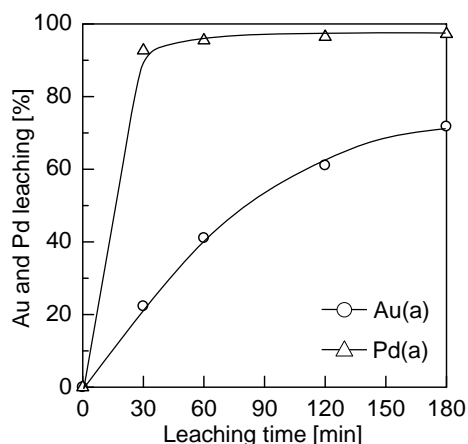
MnO₂ additive amount: 0.54g
Solid-liquid ratio: 0.01g/50cm³
Leaching time: 180min

図1 Au(a)とPd(a)の溶解に及ぼすHCl濃度の影響

4.3 浸出時間の影響

図2に、Au(a)とPd(a)の溶解に及ぼす浸出時間の影響を示す。Pd(a)の浸出速度は極めて速く30minで浸出率が90%以上となるのに対し、Au(a)の浸出はPd(a)に比べて遅く

180minで浸出率90%以上となった。

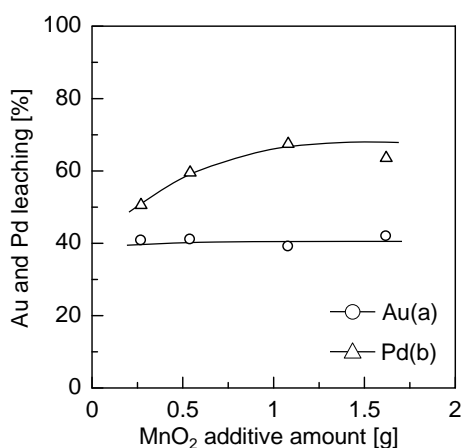


Solution: 0.5mol/dm³HCl
MnO₂ additive amount: 0.54g
Solid-liquid ratio: 0.01g/50cm³
Leaching time: 30-180min

図2 Au(a)とPd(a)の溶解に及ぼす浸出時間の影響

4.4 二酸化マンガン添加量の影響

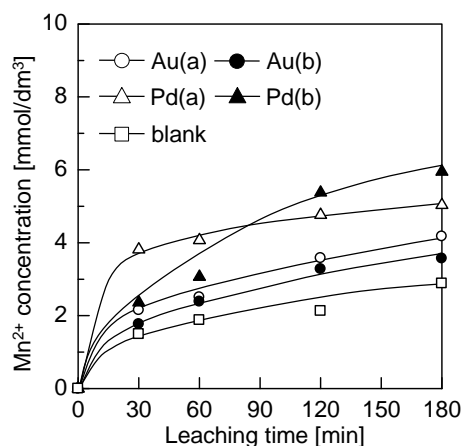
図3に、Au(a)とPd(b)の溶解に及ぼす二酸化マンガン添加量の影響を示す。Au(a)の浸出では、二酸化マンガン添加量の増加に伴う浸出率の増加はみられなかった。一方、Pd(b)では、二酸化マンガン添加量の増加に伴い10%程度の上昇が確認された。



Solution: 0.5mol/dm³HCl
MnO₂ additive amount: 0.27-1.62g
Solid-liquid ratio: 0.01g/50cm³
Leaching time: 60min

図3 Au(a)とPd(b)の溶解に及ぼす浸出時間の影響

4.5 二酸化マンガンの溶解と貴金属溶解の関係
 貴金属浸出時の二酸化マンガンの溶解は Au, と Pd によって異なった挙動を示した。その結果を図 4 に示す。塩酸への二酸化マンガンの溶解反応(Blank)に比べて、貴金属浸出時には多くのマンガンの溶解がみられた。Au の場合は 1.5 倍程度、Pd の場合は 2 倍程度に溶解量が増加した。Pd>Au>blank の順にマンガンの溶解量は増加する傾向となり、貴金属の溶解量とマンガンの溶解量は傾向が類似していることがわかる。貴金属浸出時に blank よりも増加したマンガンの溶解量 ΔMn が、貴金属の浸出と関係があると考えられる。



Solution: 0.5mol/dm³HCl
 MnO₂ additive amount: 0.54g
 Solid-liquid ratio: 0.01g/50cm³
 Leaching time: 30-180min

図 4 貴金属浸出時の二酸化マンガンの溶解挙動

4.6 塩素ガスの発生量の影響

反応容器(セパブルフラスコ)、吸収瓶(KI 水溶液)、真空ポンプを直列に接続した実験装置を用意し、0.5mol/dm³ の希塩酸 50cm³、二酸化マンガ 0.54g、貴金属(Au、Pd)粉末 0.01g を反応させ、発生する塩素ガスを吸収した KI 水溶液についてイオンクロマトグラフによって Cl⁻濃度を測定することで、塩素ガスの発生量を評価した。その結果、

二酸化マンガンの溶解に伴い、貴金属の浸出率と塩素ガス発生量が増加するが、発生した塩素ガスのほとんどが希塩酸に吸収されていることが明らかになった。

4.7 廃プリント基板への応用

廃プリント基板に含まれる Au 及び Pd の溶解法の検討として、破砕・物理選別等で貴金属濃縮した試料を対象に浸出実験を行ったところ、多量に存在する銅やニッケルなどの溶解に塩酸が消費され、貴金属の浸出速度は大きく低下した。このことから本溶解法の前処理として銅などの金属を十分に除く必要性が確認された。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 件)

〔学会発表〕(計 件)

原良太、梅内光、村山憲弘、芝田隼次、古屋仲茂樹、環境にやさしい貴金属の浸出法とその機構、環境資源工学会第 131 回例会、2013 年 10 月、茨城県、産業技術総合研究所
 原良太、工藤央貴、村山憲弘、芝田隼次、古屋仲茂樹、2013 年 3 月、千葉県、資源・素材学会春季大会

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
 出願状況(計 件)

〔その他〕

<http://staff.aist.go.jp/s-koyanaka/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

古屋仲 茂樹 (KOAYNAKA SHIGEKI)
 国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境管理研究部門・研究グループ長
 研究者番号：60357035

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

芝田 隼次 (SHIBATA JUNJI)
 関西大学・環境都市工学部・教授(当時)
 研究者番号：70067742