

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550067

研究課題名(和文) 臭化銅含有有機溶媒系を用いた環境調和型貴金属リサイクルシステムの開発

研究課題名(英文) Development of an environmental benign recycling systems for precious metals using organic solvents containing CuBr₂

研究代表者

松野 泰也 (Matsuno, Yasunari)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50358032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、臭化銅含有有機溶媒(ジメチルスルフォキシドや炭酸プロピレにCuBr₂やKBrを溶解させたもの)を用いた、使用済み電子機器等からの貴金属の経済的かつ環境調和型リサイクルシステムを開発した。

金、銀、白金、パラジウムの金属線を用い、貴金属の溶解速度と最大溶解量、および析出速度と回収率を最大となるような最適溶媒組成および操作条件を探索した。そして、貴金属の溶解および析出のメカニズムを電気化学測定により検討した。さらには実際に、使用済み電子基板等を用い貴金属の回収を行った。他の元素や樹脂が共存する場合の、貴金属の溶解および析出への影響を検討し、事前分離の必要性など課題抽出を行った。

研究成果の概要(英文)：In this work, we developed a novel process for recycling precious metals from secondary sources such as used electric and electronic equipment (EEE), using dimethyl sulfoxide and propylene carbonate solvents containing CuBr₂ and KBr, which could offer a number of advantages, including eco-friendliness, ease of operation and low cost.

First, we investigated the best solvents and operating conditions for dissolving and recovering the precious metals where metal wires of Au, Ag, Pt and Pd were used. Electrochemical measurements were conducted to investigate the mechanism for dissolution and precipitation of the precious metals. Then, we investigated the recovery of precious metals from the used print-circuit boards, etc. in which the effect of other metals and resins on the dissolution and recovery of precious metals were investigated to find out the necessary pretreatments for our recycling process.

研究分野：化学工学 電気化学

キーワード：再資源化 グリーンケミストリー 貴金属 リサイクル

1. 研究開始当初の背景

携帯電話、パソコンなど電子機器には、貴金属、レアメタル、銅などの様々な金属が使用されており、社会中の製品に蓄積されているこれらの金属を有効活用することが重要な課題になっている。研究代表者は、長年、各種素材のマテリアルフロー解析を実施し、社会中の製品に蓄積されている素材ストック量を解析してきた他、携帯電話や小型電子機器に含有される素材資源量を明らかにしてきた。

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、粉碎、物理選別を経て、製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、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。しかしながら、湿式で貴金属(金)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。

含ハロゲン有機溶媒系は、シアン化合物を用いる製錬法と比べて、1)刺激臭や毒性が少なく、2)貴金属を含め多くの金属を容易に溶解できることが特長である。そのような背景のもと本研究では、臭化銅含有有機溶媒を用いることで、70°C前後の温度において金が短時間で溶解し、可逆的に析出させることができることを見出した。この系は、可逆的な反応の制御ができるゆえ廃液を生じず、色の変化による反応の進行の把握が可能であり、低温で劇物を使用しない経済的な貴金属のリサイクルシステムの構築を可能にする。

2. 研究の目的

本研究では、臭化銅含有有機溶媒(ジメチルスルフォキシド(DMSO)や炭酸プロピレン(PC)に CuBr_2 や KBr を溶解させたもの)を用いた、使用済み電子機器等からの貴金属の経済的かつ環境調和型リサイクルシステムを開発することを目的にする。

3. 研究の方法

(1) 金、銀、白金、パラジウムの金属線を用い、恒温振とう器を用い、溶解速度を測定した。また、溶解した貴金属を、加水や二層分離により抽出した。溶媒や操作条件を変えることで、貴金属の溶解速度と最大溶解量、および析出速度と回収率も最大となるような最適溶媒組成および操作条件を探索した。
 (2) 貴金属の溶解および析出のメカニズムを、サイクリックボルタンメトリー(CV)や定常分極曲線など電気化学測定により検討した。
 (3) 実際に使用済み電子基板等を用い貴金属の回収を行った。他の元素や樹脂が共存する場合の、貴金属の溶解および析出への影響とメカニズムを検討し、事前分離の必要性など貴金属回収システムの課題抽出を行った。

4. 研究成果

(1) 本溶媒系を用いた場合、温度 70°Cにおいて、金やパラジウムが相対的に高速に溶解できることが分かった。(図 1)

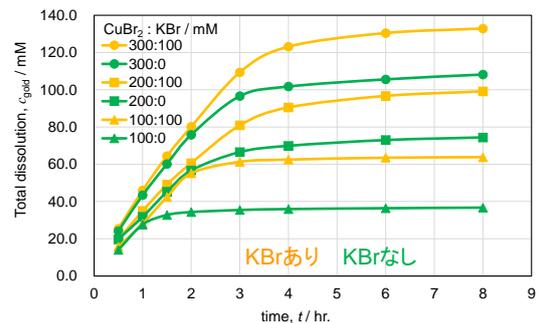


図 1 臭化銅 DMSO 溶媒における金の溶解の経時変化

図 1 に示すように、金の溶解速度は、 CuBr_2 および KBr 等のハロゲン塩の濃度の増大に従い増大し、最大溶解量も増大することが分かった。さらに、温度を変化させた場合、温度の上昇により、最大溶解量に達する時間が短くなることが示された。溶解開始 30 分間における初期溶解速度は、既存の有機溶媒系を用いた金の溶解速度の中では最大である。

溶解させた貴金属は、DMSO 溶媒の場合は、水の添加のみにより析出させることができることが分かった。さらに添加する水の pH を、塩酸や硫酸などにより pH=1 程度に調整することで、銅等の不純物の無い純金が得られることが分かった。そしてその収率は、最大 93% 程度であった。

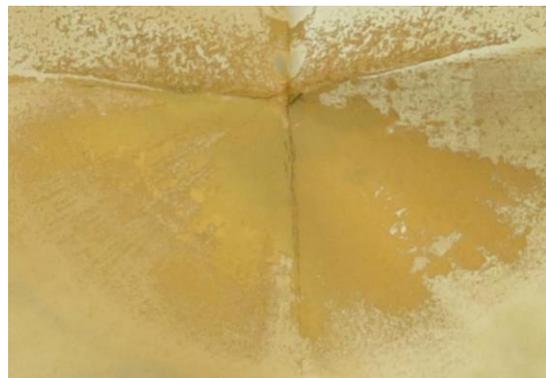


図 2 pH=1 の水溶液を添加することで析出した金の写真

また、PC 溶媒の場合は水溶液(同じく pH は 1 程度)との二層分離により、金やパラジウム等の貴金属の大半は PC 層に残留するが、その他のイオン化傾向の高い金属の大半は水層に移行することが分かったため、二層分離により貴金属を効率的に分離回収できることが分かった。(表 1)

表 1 PC の二層分離における金属の各層への配分率(%)

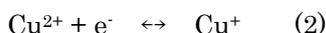
金属	PC 層	水層
Zn	9.39	90.6
Co	0.10	99.9
Ni	0.89	99.1
Sn	0.01	99.9
Pd	94.3	5.70
Au	97.9	2.08

(2) (1)に記した貴金属の溶解と析出のメカニズムを、サイクリックボルタンメトリー(CV)や定常分極曲線による腐食電位の測定など電気化学測定により検討した。

ハロゲンを含む溶媒中では、金の溶解反応は、主として以下の式に従って起こると考えられる。



また、DMSO や PC 等の有機溶媒中では、1価の銅イオンが安定に存在できることが知られている。それゆえ CuBr₂ を溶解した溶媒中では、以下の酸化還元反応が起こると考えられる。



そこで、DMSO に CuBr₂ を溶解した溶媒において CV を測定すると、図 3 に示すような結果が得られた。

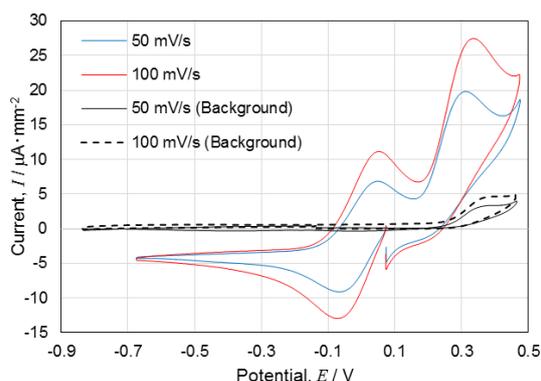


図 3 DMSO に CuBr₂ を溶解した溶媒での CV (0.01 M CuBr₂、支持電解質: 0.4 M C₁₆H₃₆BF₄N、参照電極: Ag/Ag⁺)

これにより、(2)式で示される銅イオンの酸化還元平衡電位は、参照電極に対して+72.7 V となることが示された。一方、定常分極曲線による溶媒中での金の腐食電位を測定した結果、金の腐食電位は同参照電極に対して+11.8 V であることが分かった。これらの電位の相関を模式図で示すと、図 4 のようになる。

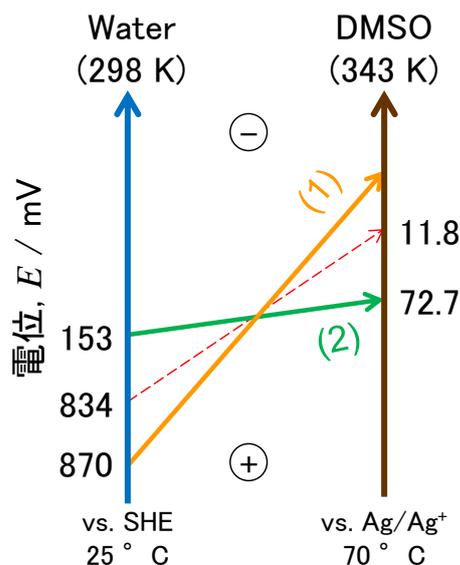


図 4 (1)および(2)式の平衡電位の模式図

DMSO や PC 溶媒中では、(1)式で示される金の酸化還元平衡電位が、(2)式で示される銅イオンの酸化還元平衡電位よりも卑になり、(2)式がカソード反応、(1)式がアノード反応となり、右向きに反応が進行し金が溶解する。一方、水溶液中では、両者の酸化還元平衡電位は逆転している。DMSO 溶媒に水を添加し、溶媒の極性を水溶液に近づけることで、(1)および(2)式は左側に反応が進行し金が析出することが分かった。

(3) 実際の使用済み電子基板を用いた貴金属の抽出実験を実施し、樹脂および錫などのベースメタルが共存することにより、貴金属の溶解および析出が抑制されてしまうことが阻害要因になることが分かった。それゆえ、本システムを用いて貴金属を回収する際には、使用済み基板等に前処理を実施し、除去や酸化処理することが必要であることが示された。

本研究の成果による使用済み機器からの貴金属リサイクルシステムを概念図で示すと図 5-6 のようになる。

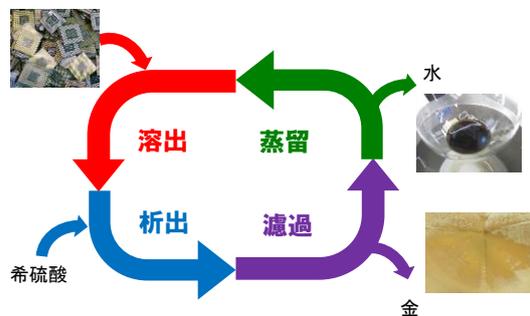


図 5 DMSO 臭化銅溶媒を用いた回収システム

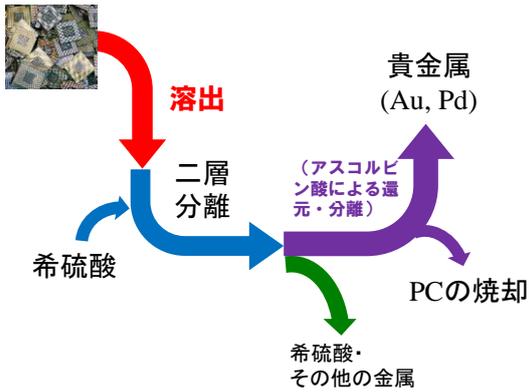


図6 PC 臭化銅溶媒を用いた回収システム

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Akihiro Yoshimura, Madoka Takai and Yasunari Matsuno, Novel process for recycling gold from secondary sources: Leaching of gold by dimethyl sulfoxide solutions containing copper bromide and precipitation with water, Hydrometallurgy, 査読有、149 (2014) 177-182
- ② 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、査読有、79(2), (2015) 41-48

[学会発表] (計 5 件)

- ① Kana Umehara, Akihiro Yoshimura and Yasunari Matsuno, Evaluation of novel processes for precious metals recovery using organic aqua regia, The 11th International Conference on EcoBalance, Tukuba, Japan, 27-30 October, 2014
- ② Kana Umehara, Akihiro Yoshimura and Yasunari Matsuno, Novel recycling process of precious and critical metals from electrical and electronic equipments using "organic aqua regia", Going Green - CARE INNOVATION 2014, Austria, 17-20 November, 2014
- ③ 松野泰也、金属のダイナミックフロー分析、化学工学会第 45 回秋季大会、岡山、16-18 September, 2013 (招待講演)
- ④ 吉村彰大、松野泰也、有機溶媒を用いた新たな貴金属回収プロセスの開発、化学工学会第 79 年会、岐阜、18-20 March, 2014
- ⑤ 吉村彰大、梅原佳那、松野泰也、有機溶媒を用いた新たな貴金属回収プロセスの開発、化学工学会第 46 回秋季大会、九州

大学、17-19 September, 2014

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：ハロゲン化銅含有有機溶媒を用いた貴金属の回収方法

発明者：松野泰也、高井まどか

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2013-066833

出願年月日：平成 25 年 6 月 18 日

国内外の別：国内

名称：ハロゲン化銅含有有機溶媒を用いた貴金属の回収方法

発明者：松野泰也、高井まどか

権利者：同上

種類：特許

番号：PCT/JP2014/052415

出願年月日：平成 26 年 2 月 3 日

国内外の別：国外

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/matsuno/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松野 泰也 (MATSUNO, Yasunari)

東京大学・大学院工学系研究科 (工学部) ・
准教授

研究者番号：50358032

(2) 研究分担者

高井 まどか (TAKAI, Madoka)

東京大学・大学院工学系研究科 (工学部) ・
教授

研究者番号：40287975

(3) 連携研究者

無し