

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00598

研究課題名(和文) 二次資源からの金の選択的分離回収技術の開発

研究課題名(英文) Selective recovery of gold from secondary resources

研究代表者

菅原 勝康 (Sugawara, Katsuyasu)

秋田大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60154457

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)：二次資源からの金の選択的分離回収技術の開発を目的として、焼却灰を試料とし塩素ガス気流中100～1000の温度範囲で金の揮発挙動を追跡した。焼却灰を塩素ガス中で加熱すると600付近から金の揮発が進行するが、試料中の全量を揮発させるためには1000まで加熱する必要がある。金の揮発反応と炭素による金の捕捉の競合する反応を制御する目的で、窒素ガス雰囲気下で昇温し、700～800に達したところで塩素ガスに切り替えて反応を行わせたところ、試料中の全量を炭素に移行させることが出来た。比表面積の異なる炭素を用いて金の捕捉挙動を調べた結果、金の捕捉率に及ぼす炭素の種類や比表面積の影響は見られなかった。

研究成果の概要(英文)：In a series of studies on the development of dry and selective recovery process of gold, release behavior of gold from an incinerated sewage sludge ash was investigated at the temperatures from 100 to 1000 under a chlorine gas stream. Gold was released from the ash above 600 and all gold was released to gas phase at 1000. To control the reactions for gold of volatilization from the ash and capture by carbon, the mixture of ash and carbon was heated first to the terminal temperatures of 700 or 800 under a nitrogen gas stream. When reaching this temperature, the gas was changed to the chlorine and the mixture held at the terminal temperature for 1 h. By using this procedure, all gold was captured successfully by the carbon. No appreciable effects of surface area and type of the carbon were observed on the capture of gold. Gold was captured selectively and dispersed in the carbon matrix.

研究分野：化学工学

キーワード：Gold Ash Chlorination Carbon Secondary resources

1. 研究開始当初の背景

金は、柔らかくて加工しやすく、また電気伝導性や熱伝導性に優れ、かつ化学的に非常に安定であることから、宝飾品のみならず電子機器や光学材料などの先端産業分野での利用も増えており、世界における需要は年々増加しつつある。しかしながら産出地の偏在性が高く供給構造も不安定で、価格は上昇傾向にある。

日本が使用済み工業製品として保有する金は約 7000 t であり、この量は世界の金埋蔵量の 17% に相当し、埋蔵量国別順位では世界第一位である。しかも使用済み工業製品中の金の含有量は、例えば鹿児島県菱刈鉱山の鉱石 40 g/t に対し、廃電子基板では 200 g/t であるといったように鉱石に比べかなり高い値となっており、貴金属の分離が容易となれば極めて魅力的な二次資源と言える。

ところで従来の鉱石からの貴金属の分離回収法としては、水銀を用いたアマルガム法やシアン化ソーダを用いたシアン化法が広く用いられている。図 1 に示すように、世界で排出される水銀の 37% が金の製錬で発生しており (Global Mercury Assessment 2013, UNEP)、深刻な健康被害がブラジルやアフリカ等の国々で顕在化している。またシアンを含む廃液や残渣についても環境や人体の健康安全への影響が懸念され、安全化処理のためには相当のコストを要する。これら有害な薬剤を極力使用せずに、より安全でかつ効率的な鉱石や二次資源からの貴金属分離回収プロセスの開発が望まれる。

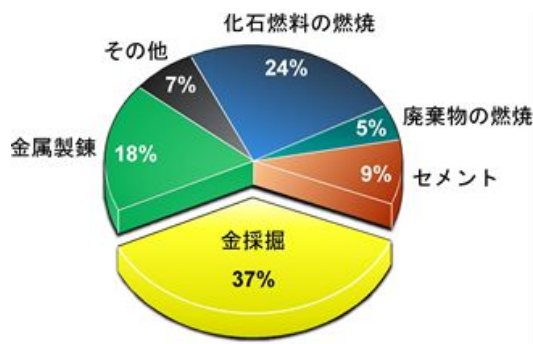


図 1 世界的人為的水銀発生割合

2. 研究の目的

申請者はこれまで、液晶パネルからのインジウムの回収や超合金からのタンタルやニオブの分離、光学ガラスからのレアメタルの回収、溶融飛灰からの亜鉛ならびに鉛の回収に関する研究を行っており、その成果を特許や論文に発表している。本研究では、これまでのレアメタルやベースメタルに関する研究を通して蓄積した情報や知見を基礎として、塩素化反応を用いた乾式法により、鉱石や二次資源から簡便で迅速にかつ安全に貴金属を分離回収できるプロセスを実現することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 試料

本実験では、長野県諏訪湖流域の下水汚泥焼却灰を試料として使用した。試料中には、リンやカリウムの他に金、銀、銅、亜鉛、鉄等、多くの元素が含まれている。試料の平均粒径は、 $24.2\mu\text{m}$ である。また還元剤として炭素粒子を試料ダストと重量比 1:1 で混合した。この炭素粒子は、フェノールフタレインを窒素雰囲気下で熱分解することにより調製した。調製した炭素粒子の平均径は、 $73.2\mu\text{m}$ である。

3.2 塩素化

横型管状電気炉 (アズワン (株) 製 TMF-300N) に、反応管として内径 26 mm の石英管を設置した。試料約 0.5g をアルミナボートに載せ、炉中央部に設置した。このときの試料粉体層の厚みは数 mm 程度である。反応管内に窒素または塩素ガスを $1.67 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{-NTP/s}$ の流量で供給し、反応器出口には水酸化ナトリウム水溶液のトラップを設置し、塩素ガスをすべて捕捉した。反応管内が所定のガスに十分置換された後、昇温速度 10 /min 、最終到達温度 $100\sim 1000$ の条件で試料を加熱した。

3.3 分析方法

焼却灰試料ならびに炭素粒子の平均粒径の測定には、レーザー回折粒度分布計 (日機装 (株)、Microtrac HRA) を使用した。また炭素試料の比表面積は、窒素ガスを用いて、自動比表面積/細孔分布測定装置 (日本ベル (株) BELSORP-mini II) により測定した。

金の含有量の測定は、寺島らの「逐次溶解/地質標準試料中の金の分別定量」に従い、王水ならびにフッ化水素酸を用いて試料を溶解した。溶解液中の金ならびに他の元素の分析は、ICP 発光分析装置 (Shimadzu, ICPE-9000) ならびに原子吸光光度計 (Shimadzu, AA-6800) を用いて行った。炭素試料に捕捉された金の観察や形態の同定には、走査型電子顕微鏡 (Hitachi, S-2000) ならびに波長分散型蛍光 X 線分光光度計 (Shimadzu, XRF-1700) を用いた。また試料中の硫黄含有量は、炭素硫黄同時分析装置 (Horiba, EMIA-1200) を用いて測定した。炭素試料に捕捉された金の観察や形態の同定には、走査型電子顕微鏡 (Hitachi, S-2000) ならびに波長分散型蛍光 X 線分光光度計 (Shimadzu, XRF-1700) を用いた。また試料中の硫黄含有量は、炭素硫黄同時分析装置 (Horiba, EMIA-1200) を用いて測定した。

4. 研究成果

4.1 処理温度に伴う金の揮発挙動

試料を塩素気流中で昇温速度 10 /min 、最終到達温度 $100\sim 1000$ で加熱処理したときの、金の揮発挙動を図 2 に示す。試料は最終到達温度に達した後、直ちに窒素ガスに切り替え冷却した。ここで金の揮発率は、塩素化前後の試料の金含有量の差から以下の式で

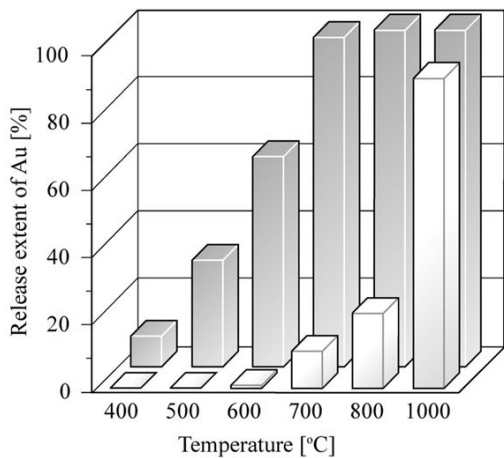


図2 焼却灰を塩素気流中で熱処理した時の金の揮発挙動に及ぼす炭素添加の影響

without carbon with carbon

算出した値である。揮発率[%] = { (塩素化前の金含有量 - 塩素化後の金含有量) / 塩素化前の金含有量 } × 100

炭素添加無しで試料を加熱すると、金は600 付近から揮発し始め 800 以上で急激に揮発することが分かる。一方、炭素を試料に添加し加熱すると、400 から揮発が観測され 700 で全ての金が揮発する様子が観測された。すなわち炭素を添加することで、金の揮発開始温度が低下しかつ金の揮発が促進されることが分かった。金属酸化物の塩素化では、炭素を共存させると炭素 酸素 金属 塩素からなる中間体が生成し、金属塩化物の生成反応が促進されることが報告されている。

4.2 金の分配挙動

試料に炭素を添加し、塩素気流中にて最終到達温度 400 から 700 まで加熱したときの、金の分配挙動を図3 に示す。ここで図中の Sample は、未反応の金で試料中に残留した割合を、また Carbon は炭素に移行した金の割合、Gas は気相中に移行した金の割合をそれぞれ示す。試料から揮発した金は、気相と炭素へ移行し、気相へ移行する金の割合は500 から観測され 700 で 40%まで温度とともに増加した。同様に炭素に移行する金の割合も温度とともに増加し、400 で 10%であったものが 700 では60%の金が炭素に移行した。金の気相への揮発反応と炭素による金の捕捉反応の2つの競争反応が起きた結果として、例えば 700 では試料中の金の40%が Gas へ、また 60%が炭素へ移行したものと考えられる。

気相へ移行する金の割合を抑制しすべての金を炭素により捕捉することを目的として、次に試料に炭素を添加したものを窒素気流中で最終到達温度まで加熱し、最終到達温

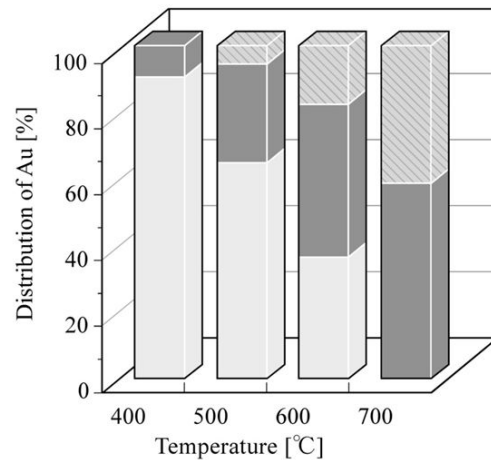


図3 炭素を添加した試料を塩素気流中で熱処理した時の金の分配挙動

Sample Carbon Gas

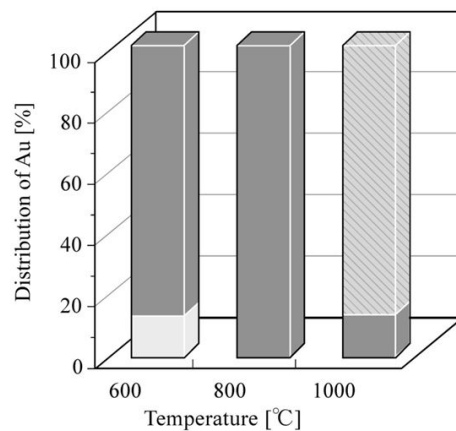


図4 炭素添加試料を窒素および塩素気流中で熱処理した時の金の分配挙動

Sample Carbon Gas

度に達したところで窒素ガスを塩素ガスに切り替えて、60分間保持した。その後再度窒素ガスに切り替えて室温まで冷却した。すなわち、窒素ガス中で金の揮発を起こさずに試料灰ならびに炭素粒子を加熱し、炭素による金の揮発反応が十分に起こる温度に達したところで、塩素ガスを流し金の揮発を生じせしめることを試みた。その結果を、図4 に示す。600 では80%以上の金が炭素に移行し、また 800 では100%の金が炭素に移行した。図4 に示した結果では500 で7%、600 では20%が気相中に金移行しているが、窒素ガス雰囲気中で昇温した後塩素雰囲気中に切り替えることにより、600~800 では気相に移行する金は観測されなかった。しかしながら最終到達温度を1000 とすると、急激に気相に移行する金の割合が増加した。これは試料に含まれる元素を用いた熱力学平衡計算の結果より、金と硫黄により生成した AuS が高

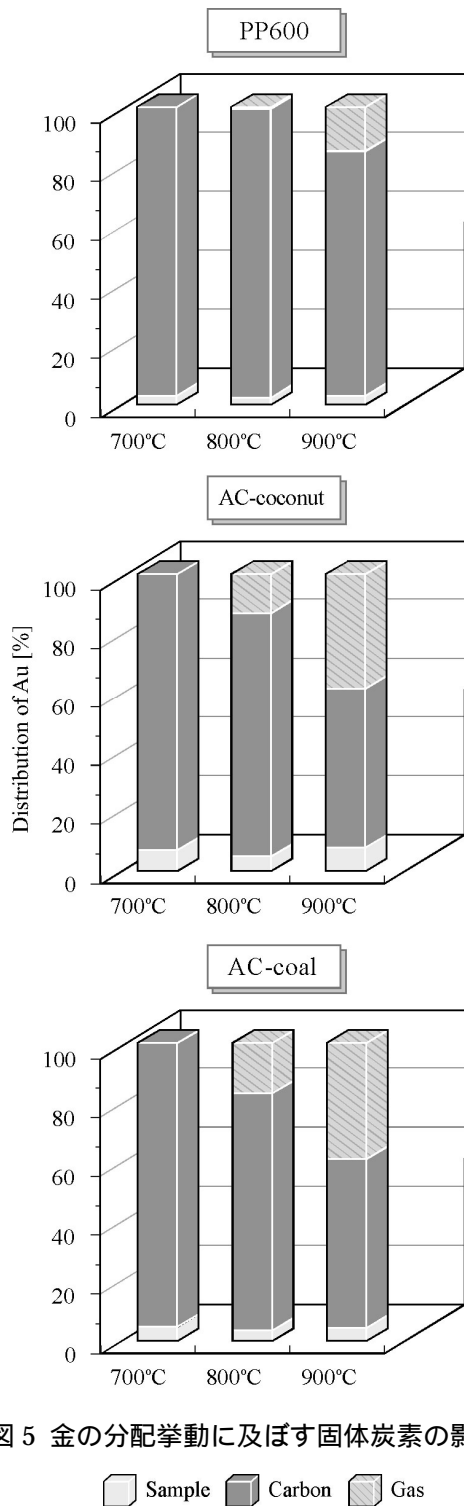


図5 金の分配挙動に及ぼす固体炭素の影響

温で急激に揮発するためと推定された。以上のことからダスト試料中の金を炭素に選択的に移行させるためには、窒素気流中で800℃まで加熱した後に塩素ガスに切り替えて金の揮発反応を行わせれば良いことがわかった。

4.3 炭素の種類の影響

金の分配挙動に及ぼす炭素の種類の影響を調べるために、前述のフェノールフタレインを窒素気流中500℃で熱分解して得た炭素に加え、フェノールフタレインを窒素気流中600℃で熱分解して得た炭素(PP600)、椰子殻

由来活性炭(AC-coconut)、そして瀝青炭由来活性炭(AC-coal)の4種の炭素を用いた。これら炭素をそれぞれ焼却灰試料と混合し、窒素気流中で最終到達温度700℃、800℃、ならびに900℃まで加熱し、その後塩素ガスに切り替え60分保持して塩素化反応を行わせた。そしてその後窒素ガスに切り替え室温まで冷却した。このときの金の試料、炭素、気相への分配挙動を図5に示す。まずフェノールフタレインを600℃で熱分解した炭素では、700℃ならびに800℃処理ともに、試料中のほぼすべての金を炭素で捕捉できていることが分かる。処理温度を900℃に上げると約10%の金が気相中に移行している。Fig.5に示したフェノールフタレインを500℃で熱分解した炭素を用いての実験結果と比べると、処理温度に違いはあるが金の分配挙動はほぼ同じ結果を示していることが分かる。フェノールフタレインを500℃と600℃で熱分解した試料について、窒素吸着法に基づき比表面積を測定したところ、それぞれ1.5 m²/gと470 m²/gであった。熱分解温度を上げると比表面積は著しく増大しているが、金の捕捉挙動には大きな影響は見られなかった。次に椰子殻由来活性炭ならびに瀝青炭由来活性炭では、それぞれの比表面積は1560 m²/gと1090 m²/gであった。いずれの活性炭でも未反応の金が試料に若干存在しているが700℃で揮発した金の全量を捕捉していることが分かる。但し、800℃ならびに900℃になると気相に移行する金の割合が増加傾向にある。これらのことから、揮発した金の捕捉反応に及ぼす炭素の種類の影響は小さく、とくに炭素の比表面積には殆ど依存しないことが明らかとなった。

4.4 まとめ

二次資源からの金の選択的分離回収プロセスの開発に関する研究の一環として、下水汚泥焼却灰を試料とし塩素ガス雰囲気下100～1000℃の温度範囲で金の揮発挙動を追跡した。試料焼却灰を塩素ガス中で加熱すると600℃付近から金の揮発が進行するが、試料中の全量を揮発させるためには1000℃まで加熱する必要があった。一方、試料に炭素粒子を混合すると、金の揮発温度が400℃まで低下し、また金の全量が700℃までに揮発することが分かった。

加熱時の金の分配挙動を調べたところ、加熱温度やガス雰囲気に応じて、揮発した金の一部は気相へ、そして一部は炭素粒子へ移行することが分かった。そこで金の揮発反応と炭素による金の捕捉の競合する反応を制御する目的で、窒素ガス雰囲気下で昇温し、700～800℃に達したところで塩素ガスに切り替えて反応を行わせたところ、試料中の全量を炭素に移行させることが出来た。比表面積の異なる炭素を用いて金の捕捉挙動を調べた結果、金の捕捉率に及ぼす炭素の種類や比表面積の影響は見られなかった。また炭素粒子内に金は一様に分散していること、また他種

の元素に比べ、選択的に金が炭素粒子に捕捉されることが明らかとなった。

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3件)

菅原勝康, 作左部皓輔, 加藤貴宏, 大川浩一: 下水汚泥焼却灰に含まれる金の選択的分離回収, 粉体工学会誌, 査読有、53(3), 136-141 (2016)

Takahiro Kato, Katsuyasu Sugawara, Takashi Nakamura: Recovery of Valuable Elements from Spent Printed Circuit Boards by Chlorination, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有、49(1), 1-8 (2016)

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara: Recovery of gold and silver from an incinerated spent printed circuit board using chlorination, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有、in press (2018)

[学会発表](計7件)

Kosuke Sakusabe, Takahiro Kato, Hirokazu Okawa, Katsuyasu Sugawara: Recovery of rare metals from spent denitrification catalyst in coal-fired power plants, The 2nd Australia-Japan Symposium on Carbon Resource Utilization (Brisbane, Australia), (2018)

作左部皓輔, 加藤 貴宏, 大川 浩一, 菅原勝康: E-waste に含まれる貴金属の選択的分離プロセスの開発, 化学工学会 第 49 回秋季大会(名古屋)CA121(2017)

作左部皓輔, 加藤貴宏, 大川浩一, 菅原勝康: 使用済み脱硝触媒からのレアメタルの分離回収, 第 54 回 石炭科学会議(秋田)1-15(2017)

作左部皓輔, 加藤 貴宏, 大川 浩一, 菅原勝康: E-waste に含まれる貴金属の選択的分離プロセスの開発, 化学工学会 第 49 回秋季大会(名古屋)CA121(2017)

作左部皓輔, 加藤貴宏, 大川浩一, 菅原勝康: Recovery of Gold and Silver from Spent Printed Circuit Board by Chlorination, 平成 29 年度 化学系学協会東北大会(盛岡)2P096(2017)

作左部皓輔, 加藤貴宏, 大川浩一, 菅原勝康: 塩化揮発法による使用済み電子基板からの貴金属の回収, 化学工学会福島大会 2016 (3 支部合同大会)(福島) A118(2016)

作左部皓輔, 加藤貴宏, 大川浩一, 菅原勝康: 石炭を用いた二次資源からの貴金属回収, 第 53 回石炭化学会議(福山)No.1-25 (2016)

取得状況(計1件)

名称: 塩化揮発法による金の回収方法及び回収システム,
発明者: 菅原勝康, 加藤貴宏, 角間崎純一
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 第 6164640 号
取得年月日: 平成 29 年 6 月 30 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~energy/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 勝康 (SUGAWARA Katsuyasu)
秋田大学大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 60154457

(2) 研究分担者

加藤 貴宏 (KATO Takahiro)
秋田大学大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 50333919