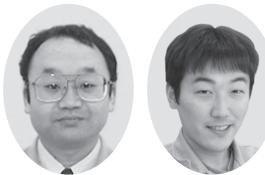


有価金属回収技術

Precious Metal Recovery System



技術開発本部開発企画室
前 背 戸 智 晴
Tomoharu Maeseto
(工学博士)

技術開発本部
水・汚泥技術開発部水処理室
島 田 光 重
Mitsushige Shimada

廃水中の有価金属回収処理技術、重金属除去処理技術としてセメンテーション¹⁾を利用した排水処理技術の確立を目指し、有価金属回収処理として廃水中からのインジウム回収処理試験、および、重金属処理として廃水中からの溶解性銅の除去試験をおこなった。前者については将来回収が必要とされる廃液晶パネル（LCD）、および、液晶製造工場でのエッチング廃液からのインジウム回収試験の2種類の試験をおこない、高い回収率でインジウムを合金として回収可能なことを確認した。また、溶解性銅除去試験については国内の非鉄金属製造工場においてフィールド試験をおこない平均85%の銅除去性能を確認した。

The precious metal recovery system/heavy metal removal system from waste water is developing by the cementation technology. Indium recovery experiments from waste water have been carried out as a precious metal recovery application. On the other hand, soluble copper removal treatments have been experimented as a heavy metal removal application. Concerning the indium recovery application, an indium recovery from a waste liquid crystal panel (LCD) and from an etchant have been experimented. The high recovery ratio and recovery possibility as an indium alloy have been obtained. Soluble copper removal experiments have been carried out in the domestic nonferrous metal products factory using a waste water discharged from a copper products facility. 85% of the average soluble copper removal ratio has been obtained.

Key Words :

有 価 金 属	Precious metal
回 収	Recovery
セメンテーション	Cementation
排 水 处 理	Waste water treatment
イ ン ジ ウ ム	Indium
銅	Copper

まえがき

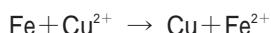
廃水中の重金属処理は通常は水酸化物として沈殿除去し、発生した水酸化物は産業廃棄物として処分がおこなわれている。水酸化物としてではなく合金状態で廃水中の重金属を除去できれば、その合金は

有価物として回収することが可能となる。近年、ゼロエミッションを目指し廃棄物排出量削減の取組みがおこなわれてあり、排水処理の分野でも処理・処分より、回収・リサイクルをともなう排水処理技術を要望するユーザの声が多くきかれる。セメンテー

ション技術¹⁾ 自体はスクラップ鉄を利用して古くから銅鉱業で使用されているが、回収される銅には鉄が混入しており純度は低かった。当社ではセメンテーション技術と超音波技術を融合させた新しい廃水中の有価金属回収技術・重金属除去技術を開発しており、今回、高付加価値な有価金属であるインジウム(In)の回収試験結果と一般的な重金属の代表である銅(Cu)の除去試験結果について報告する。Inはフラットパネルディスプレイ(FPD)や太陽電池などで使用される透明導電膜であるITO(Indium Tin Oxide)の原料であり、資源の安定供給のため経済産業省等でリサイクル技術開発²⁾³⁾や国家備蓄についての議論などもおこなわれている。InはITOターゲットなどリサイクルも進んでいるが、今回はリサイクルがおこなわれていない適用用途として液晶工場でのエッチャリング廃水からのIn回収と廃液晶パネルからのIn回収の試験をおこなった。

1. 技術概要

水溶液中に存在する還元電位が貴な金属イオン(イオン化傾向の小さな金属イオン)は、卑な金属イオン(イオン化傾向の大きな金属イオン)によって還元析出させることができ、Cuイオン(Cu²⁺)を含む水溶液中に鉄(Fe)をいれることで下記反応がおこり、水溶液中のCu²⁺がFeにより還元され金属Cuとして析出する。この操作をセメンテーションという。⁴⁾⁵⁾



金属イオンが水溶液中で単純な水和イオン(アコイオン)として存在している時には標準電位から還元の可能性がわかる。表1に各種金属イオンの標準還元電位を示す。回収にもちいることが可能な金属粒

子としては一般的に流通している鉄、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)粒子がある。表1より水溶液中の金属イオンが Cu²⁺ もしくは In³⁺ であれば Fe, Zn, Al のいずれでも還元が可能であると予想できる。In を Al 粒子をもちいて回収する場合の模式図を図1に示す。Al が Al³⁺ イオンとなって溶液中に溶け出し、溶液中の In イオン (In³⁺) が Al が失った電子を受取って In 金属に還元されて Al 表面に析出する。In が析出した Al 粒子を超音波処理することで析出した In を剥離させる。剥離した In はリアクタを通過する上向流によりリアクタから持ち出され、後段のフィルタで回収される。本技術の特長はこのように Al 粒子表面に析出した In 金属を高純度の合金の形で回収できることにある。

表1 各種金属イオンの標準還元電位

Electrode system	E° /V
Mg ²⁺ +2e=Mg	-2.37
Al ³⁺ +3e=Al	-1.66
Zn ²⁺ +2e=Zn	-0.76
Fe ²⁺ +2e=Fe	-0.44
Cd ²⁺ +2e=Cd	-0.40
In ³⁺ +3e=In	-0.34
Co ²⁺ +2e=Co	-0.28
Ni ²⁺ +2e=Ni	-0.25
Sn ²⁺ +2e=Sn	-0.14
Pb ²⁺ +2e=Pb	-0.13
(2H ⁺ +2e=H ₂)	(0.0)
Cu ²⁺ +2e=Cu	+0.34
Ag ⁺ +e=Ag	+0.80
Pd ²⁺ +2e=Pd	+0.92
Pt ²⁺ +2e=Pt	+1.2
Au ³⁺ +3e=Au	+1.45

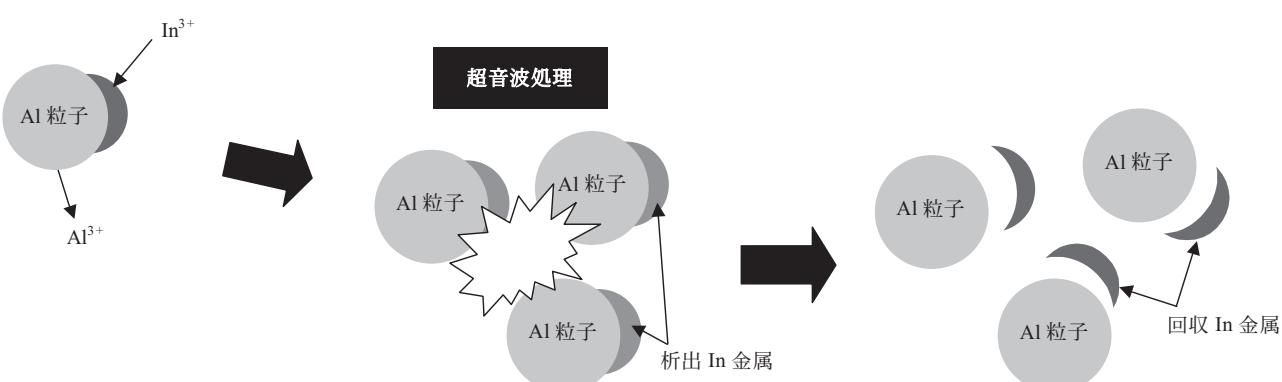


図1 セメンテーション法での有価金属析出、分離原理模式図

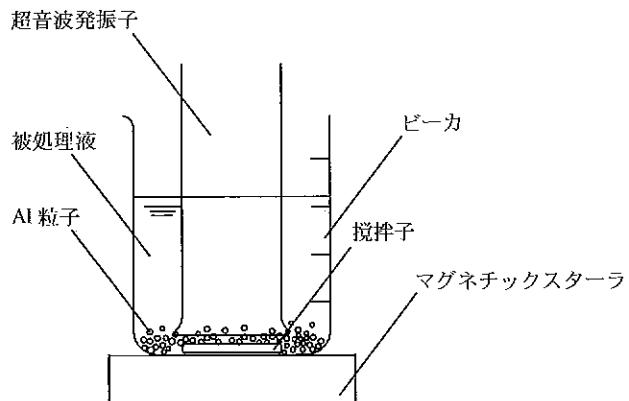


図2 ビーカ試験装置模式図



図3 循環型処理試験装置外観写真

2. 試験装置

図2にビーカ試験装置模式図を、図3に循環型処理試験装置外観写真と図4にその処理フロー模式図を、図5にパイロット試験装置外観写真を示す。循環型処理試験装置はバッチ処理であり、最大100L処理が可能、パイロット試験装置は連続処理であり最大処理量は15m³/hである。

3. 廃LCDからのIn回収処理

3.1 試験方法

3.1.1 廃LCDからのIn溶出処理

廃LCDからのIn溶出処理は図6のような循環型溶出処理装置を使用しておこなった。微細に破碎された廃LCDがフィルタ内に入れられさらに内挿容器内に保持されている。内挿容器底部はメッシュ状であり廃LCD層を通過した塩酸水溶液は底部から排出される。溶出装置内に貯まっている塩酸水溶液

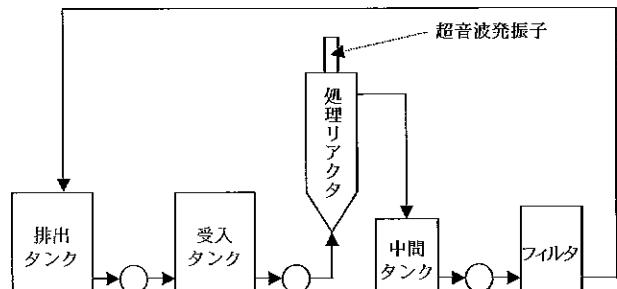


図4 循環型処理試験装置処理フロー模式図

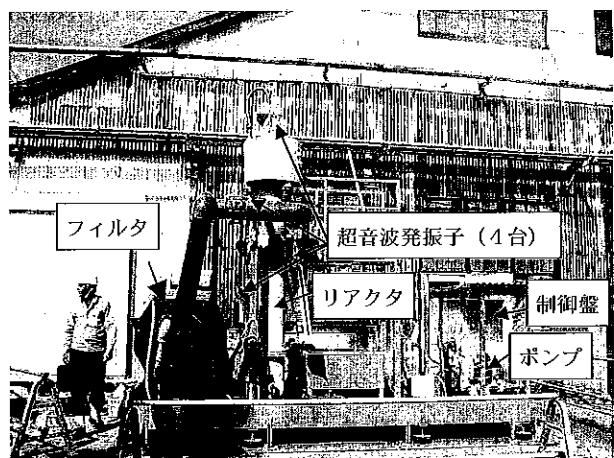


図5 パイロット試験装置外観写真

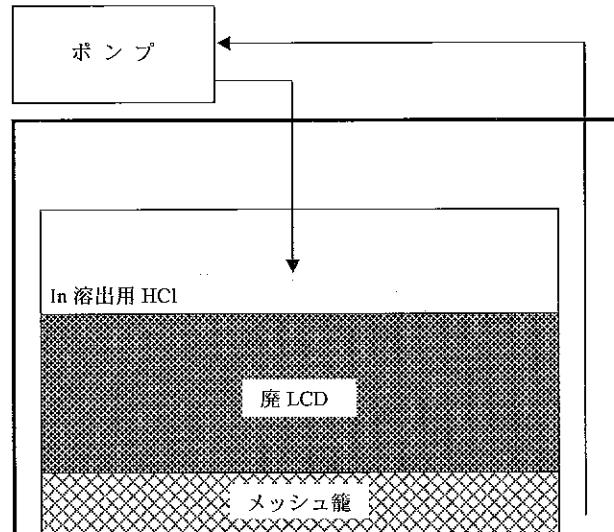


図6 廃LCDからのIn溶出試験装置模式図

はポンプで上部から廃LCDを保持している内挿容器上部へ送られる。この循環処理を継続することで廃LCDから塩酸水溶液へInを溶出させた。

3.1.2 In回収処理

ビーカ試験では図2のようにInを含む溶液とAlもしくはZn粒子をビーカに入れ攪拌しながら設定した条件下で超音波を印加した。循環型処理試験装置ではInを含む溶液をポンプでAlもしくはZn粒

子が充填されているリアクタへ上向流で送り、設定した条件下で超音波を印加し析出した In を剥離させ、上向流によりリアクタ外へ排出された In はフィルタ部で回収した。循環処理をおこなうことで被処理液中の In 濃度を低減させた。

3.1.3 除去率と回収率

ビーカ試験、循環処理試験ともに適切な処理時間ごとにサンプリングをおこない In 濃度を測定した。In 濃度の低減率が被処理液から In が除去された除去率であり、最大で除去率に相当する回収率が期待できる。本試験では処理量が少なく、還元析出した In を回収してその回収量から回収率を算出することが困難であったことから、除去率に相当する回収率がえられるものと考えた。

3.2 試験結果

3.2.1 廃 LCD からの In 溶出試験結果

廃 LCD 中の In 含有量を分析した結果、400 mg/kg という結果がえられた。表 2 に溶出試験結果例を示す。廃 LCD 量に前記 In 含有量 (400 mg/kg) を掛けて廃 LCD に含まれる In 量 (A) を算出し、回収された塩酸量に塩酸中の In 濃度を掛けて塩酸中の In 量 (B) を算出した。 $(B/A) \times 100$ を溶出率として計算をおこなった結果、表 2 に示すように98 % 以上の高い In 溶出率がえられた。ただし、この In 溶出率は破碎された廃 LCD のサイズと溶出処理に使用される塩酸水溶液の濃度および温度の影響を受ける。本溶出試験には 1 ~ 10 % の塩酸水溶液をもちいたが、いずれも高い In 溶出率がえられた。

3.2.2 廃 LCD In 溶出液からの In 回収試験結果

図 7 に廃 LCD In 溶出液からの In 回収試験結果を示す。縦軸が In 回収率であり、横軸には処理液 1 L が金属粒子 1 L と接触している時間をとった。これは横軸に処理時間をとるとビーカ試験と循環型処理試験装置で結果に差が生じることから、両者の結果が比較できるように前記接触時間を横軸に取り規格化したものである。いずれの結果も90 % 以上の高い回収率がえられた。回収された In 回収物の SEM 写真を図 8 に、エネルギー分散型蛍光 X 線分光法 (EDS) の分析スペクトルを図 9 に示す。図 8 より還元析出し剥離した In 合金が凝集してスponジ状の In 回収物となっていることがわかる。図 9 より In 回収物が In 主成分の合金であることがわかる。なお、循環型処理試験装置の 1 % 塩酸溶液での In 除去率が90 % で終了しているのは処理を途中で止めたためであり、処理を継続することでビーカ試験同様の結果がえられるものと考えている。

表 2 In 溶出試験結果

	塩酸溶液中の In 濃度	塩酸量	廃 LCD 量	廃 LCD からの In 溶出率
①	750 mg/L	13 L	24 kg	100 %
②	670 mg/L	14 L	24 kg	98 %

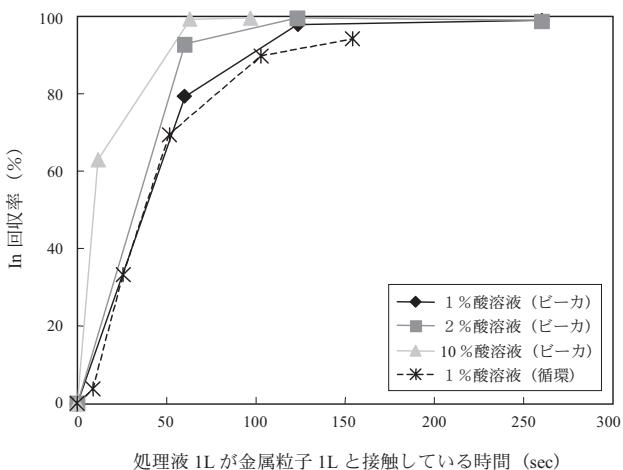


図 7 廃 LCD In 溶出液からの In 回収試験結果

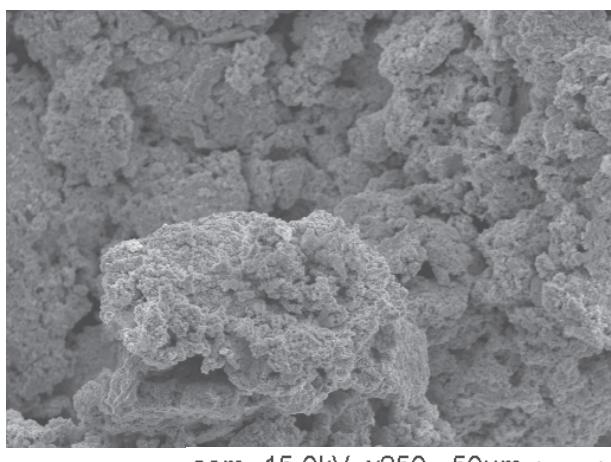


図 8 廃 LCD In 溶出液からの In 回収物 SEM 写真

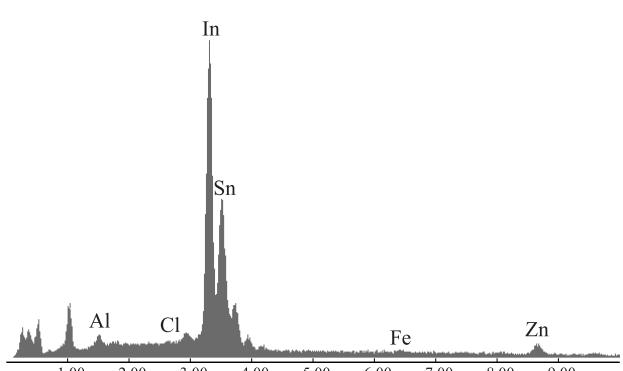


図 9 廃 LCD In 溶出液からの In 回収物の EDS 分析スペクトル

4. エッティング廃液からのIn回収処理

4.1 試験方法

エッティング液については実廃液が入手できなかつたため、一般的に使用されているシュウ酸エッティング液の廃液を模擬するために表3に示す組成液を使用して試験をおこなった。

In回収試験は3.1.2と同様の方法でおこなった。

4.2 試験結果

試験結果を図10に示す。廃LCDの場合同様に90%以上の高い回収率がえられた。In回収物も廃LCDの場合と同様なスポンジ状のIn主成分の合金状態でえられた。

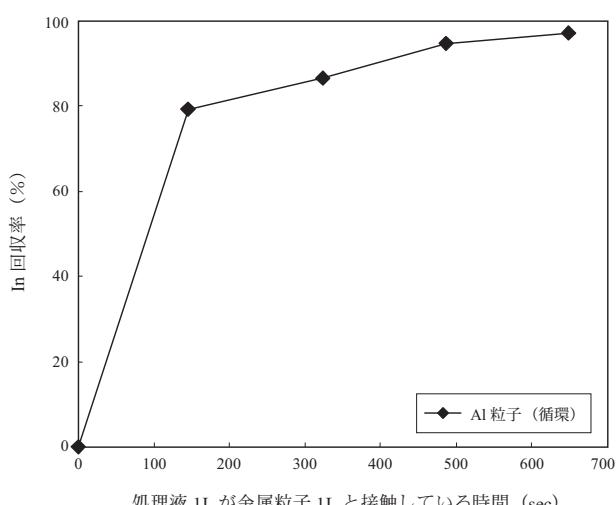


図10 シュウ酸エッティング廃液模擬液からのIn回収試験結果

表3 シュウ酸エッティング廃液模擬液組成

	シュウ酸濃度 (wt%)	In濃度 (mg/L)	Sn濃度 (mg/L)
シュウ酸エッティング廃液模擬液	5	340	35

表4 Cu除去処理結果(実験および試運転)

項目	溶解性Cu除去率	処理条件		
		原水溶解性Cu	処理温度	Fe充填高さ
実験結果	88%	95~120 mg/L	15.5~17.2 °C	1.5 m
装置計画値	84.6% (95.8%)	100 mg/L	15~20 °C 20~40 °C	1.5 m 2.0 m
試運転	93.7~95.8	108 mg/L	20~21 °C	2.0 m

表5 Cu除去試験結果(実廃水処理)

試験期間	原水溶解性Cu	処理水溶解性Cu	溶解性Cu除去率
'05/10/26~12/5	0.5~19 mg/L	0.2~3.8 mg/L	ave. 85.1% 81.0~95.7%

5. Cu除去処理

5.1 試験方法

図11に処理フロー模式図を示す。国内の非鉄金属製造工場の実廃水を一部ポンプでパイロット試験装置へ送り連続処理(1パス処理)をおこなった。被処理液入口と処理液出口でサンプリングをおこない、サンプル中のCu濃度を測定することで溶解性Cuの除去率を算出した。パイロット装置にはフィルタが備え付けられているが、本試験では最終廃水処理で発生するスラッジがCu含有有価物として処理されていることから、還元析出したCuはフィルタで回収せずスラッジ中に含有されて回収されるという考えのもと試験を実施した。

5.2 試験結果

事前にサンプルを入手してビーカー試験を実施して試験装置を設計し、装置試運転時に模擬廃水(硫酸銅水溶液)にて性能を確認した。その結果を表4に示す。模擬液での試験はFe充填高さ2mで実施し、おおむね装置計画値を満足する結果がえられた。次に、表5に実廃水を処理してえられた試験結果を示す。

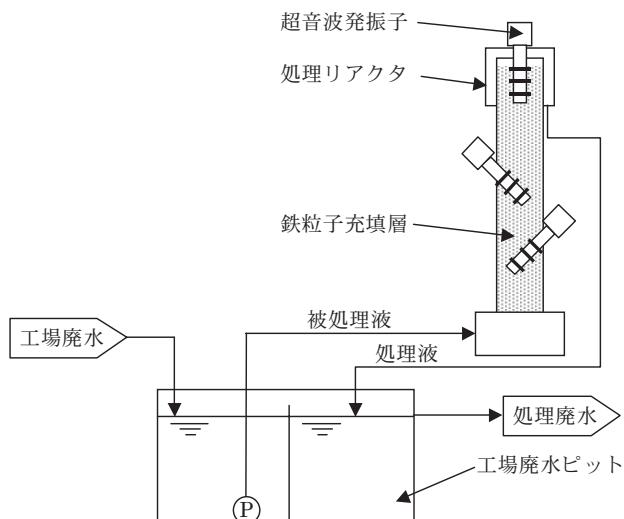


図11 Cu除去処理フロー模式図

す。試験期間中の溶解性 Cu 除去率は平均で約85 %であり、装置計画値（Fe 充填高さ1.5 m）を満足する除去率がえられた。一方で溶解性 Cu を還元するために溶出した溶解性 Fe は析出 Cu 量の 1 ~ 1.5倍（pH=5 ~ 7）であった。また、超音波発振子による摩耗等の影響で増加した SS 性 Fe は 0.3 mol/L（約17 mg/L）であった。したがって、両者の和が処理後の廃水中の全 Fe 濃度の増加となる。

むすび

廃水中の有価金属回収処理技術、重金属除去処理技術としてセメンテーションを利用した排水処理技術の確立を目指し、有価金属回収処理として廃水中からの In 回収処理試験をおこない、重金属処理として廃水中からの溶解性 Cu の除去試験をおこなった。

- ① 廃液晶パネル（LCD）からの In 回収試験では、破碎された廃 LCD から 98 %以上の高い In 溶出率がえられることを確認し、その In 溶出液から 90 %以上の高い In 回収率で合金状の In 回収物がえられることを確認した。
- ② 液晶製造工場でのエッティング廃液からの In 回収試験では、シュウ酸エッティング廃水模擬液を使

用し廃 LCD の場合と同様に合金状の In 回収物を 90 %以上の高い In 回収率でえられることを確認した。

- ③ 溶解性 Cu 除去試験については国内の非鉄金属製造工場においてフィールド試験をおこない平均 85 %の Cu 除去性能を確認した。

資源の安定供給のためリサイクルが求められている In については実用化に向けて開発を進めており、まず国内での実用化をおこなった後に、韓国、台湾、中国といった FPD（Flat Panel Display）工場のある近隣諸国への展開を図りたい。

[参考文献]

- 1) 柴田準次：資源と素材， Vol.113, No.12 (1997), p.948-951
- 2) 上和野満雄ほか：月刊ディスプレイ， Vol.8, No.8 (2002), p.83-93
- 3) 西田秀来：月刊ディスプレイ， Vol.8, No.4 (2002), p.36-46
- 4) Biswas, A. K., Devenport, W. G.: Pergamon Press, p.272-278 (1976)
- 5) 江口元徳, 矢沢彬：湿式製錬と廃水処理, p.214-218 (1975), 共立出版