

湿式電解を用いた銅のリサイクル技術

Copper Recycling Technique Using Electrochemical Processes

小川 光靖*
Mitsuyasu Ogawa

加藤 真博
Masahiro Kato

真嶋 正利
Masatoshi Majima

栗津 知之
Tomoyuki Awazu

矢田 仁
Hitoshi Yata

大江 将元
Masaharu Ooe

近年、環境意識の高まり、資源ナショナリズムの高揚などにより、金属リサイクルの重要性はますます高まっている。当社は電線メーカーとして銅を大量に取り扱っておりそのリサイクルも積極的に推進している。さらに銅リサイクルの適用範囲を広げるべく、廃電線から回収しきれない銅廃材をモデルケースとして、小規模分散型に適した湿式電解を用いた銅のリサイクル技術開発に取り組んだ。可能な限り環境に優しいプロセスを検討し、廃材から純度の高い銅回収が継続的に可能であることを実証した。

The recent growing awareness of the environment and interest in resource saving have raised the importance of metal recycling. As an electric wire maker that handles a large quantity of copper, we promote copper recycling proactively and have developed a copper recycling technique using electrochemical processes for small-scale operations. We made the process as eco-friendly as possible and succeeded in continuously recycling electric wire scrap into high purity copper.

キーワード：電線廃材、銅、リサイクル、湿式電解、クロードシステム

1. 緒言

近年、環境意識の高まり、資源ナショナリズムの高揚などにより、金属リサイクルの重要性はますます高まっている。銅は生活している中でも10円玉や各種ケーブルなど、大変身近で親しみのある材料である一方、可採年数が40年程度とされており、意外にも枯渇が懸念される資源である。また銅鉱山においても、近年徐々に銅精鉱品位の低下が見られており、その採掘・製錬工程の負担は増していると言われている⁽¹⁾。

プリント配線基板等の電子機器廃材には、貴金属類などの有用な元素を多く含むため主に銅製錬所にて乾式法^{*1}によりリサイクルされているが、都市部から遠い製錬所までの輸送のエネルギーやコストが高い、また成分によっては有害ガスを発生する可能性があるといった問題もある^{(2),(3)}。上述したように乾式製錬所の負担は増加傾向にあり、地産地消での分散型リサイクルの重要性は高まっているが、分散型の名の通り規模が小さくなりやすく、効率、コストの面では不利になることが多い。このような中、乾式法に比べ湿式法^{*2}は、排水処理等の問題はあるものの、小規模でも比較的高効率な操業に適しているという特徴がある。

当社の伝統的主力製品である電線は、高い導電率が求められるため、純度の高い銅が使用されているものが多い。銅の芯線を絶縁性や耐食性確保のために樹脂で被覆したものがいわゆる電線であるが、電線の寿命を決めるのは主に外周部の被覆であり⁽⁴⁾、芯線自体は銅原料として再利用が可能である。役目を終わった廃電線は回収され、外周の被覆と内部の芯線が分離され、それぞれリサイクルあるいは

廃棄されている。当社グループにおいても電線廃材からの銅のリサイクルに積極的に取り組んでおり、廃電線を回収して、剥線機により外周部の被覆と内部の銅線を分離し、電線原料として再利用している。剥線機では処理しきれないような細線の分離工程は一般に「ナゲット処理」と呼ばれ、廃電線を細かく裁断した後、比重分離等の物理選別で被覆と金属銅を分離する⁽⁵⁾が、どうしても分離しきれないものも少量発生し、樹脂と銅の細片が混在した状態となる。このようなスラッジ状態のもの（本文中では「粉碎試料」と呼ぶ）も、おそらく乾式製錬所にてリサイクル原料として用いられていると考えられるが、今回対象とするこの粉碎試料はほぼ被覆樹脂と金属銅のみの単純な構成であるため、簡便な湿式法でも十分適用できるのではないかと考えた。分散型リサイクルのモデルケースとして、この粉碎試料に適した湿式電解のリサイクル技術開発を行った。

2. リサイクルのコンセプト

今回対象とする粉碎試料は、被覆樹脂と金属銅の細片が入り混じりこれ以上は物理選別が困難な状態のものである。そこでコンセプトとして、粉碎試料中の金属銅のみを一度液に溶解させ、残った樹脂分を除去、その後金属銅を改めて回収する、という手法とした。具体的には金属銅を一旦化学的に溶解させた後、電析により金属銅として再回収する、いわゆる「電解採取」と呼ばれる手法である。また湿式法の大きな課題の一つである廃液については、なるべく廃液を出さないクロードシステムとする。また

水溶液系での電解採取は一般に陽極側の反応が水の分解による酸素発生反応となり、比較的消費電力が大きくなるため、できるだけ電力費の節減できる反応を利用した。さらに薬液自体も安価で取扱いしやすいこと、液を繰り返し利用できること、等を考慮した結果、金属銅 (Cu) の溶解には三価の鉄イオン (Fe³⁺) を使用し、その液を銅の電析回収時に対極において再生する手法を選定した (図1)。なお本手法においては、対極で再生した液の流入による回収銅の再溶解を防止するために隔膜を設置した二液型電解槽とする必要がある。また液の安定性を確保するため、硫酸を添加し酸性の液とした。

3. 要素実験

本コンセプトの実用可能性を見るため、液量約80L/片極のミニプラントを作製し、実際に粉碎試料を用いて図1に示した金属銅のリサイクル実験を実施した。

3-1 銅溶解工程

金属銅の溶解は、鉄の三価のイオンによって、式(1)の反応によって行われる。

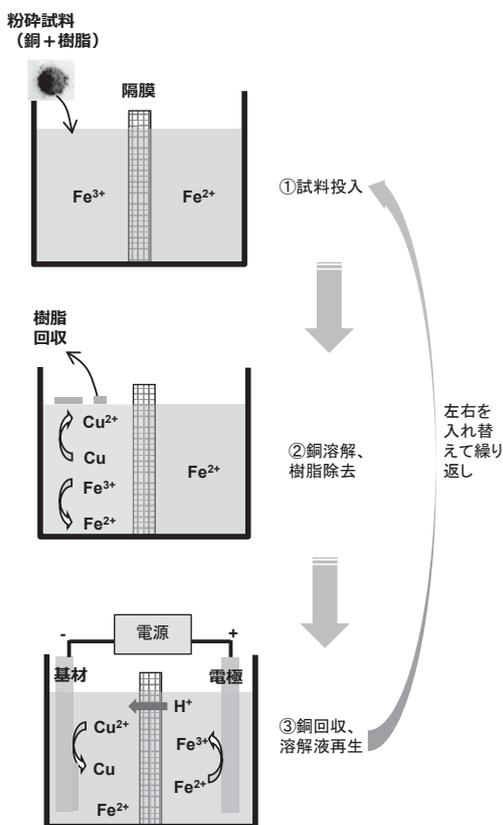


図1 本プロセスのコンセプト

この反応は標準自由エネルギー変化^{*3}が負であるため、熱力学的には自発的に進行するが、その速度に関しては溶解させる銅の表面積や液の濃度、液温等様々なパラメータが影響する。実際に粉碎試料を使用して銅の溶解速度を測定したところ、数時間で銅を溶解させることができた。

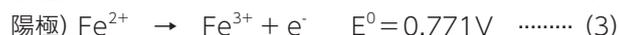
また式(1)と本質的には同様の反応が、プリント配線基板などにおける銅のエッチング工程でも一部使用されている。従って本工程を発展応用することで、エッチング廃液からの銅回収などへつなげられる可能性もあると考えられる。

3-2 樹脂除去工程

銅の溶解後には、液中に微粒状の被覆樹脂片が残るため、これの除去を行う。樹脂片の除去は一般的なフィルターに液を流通することで行った。

3-3 電解採取、液再生工程

樹脂を除去した液を、イオン交換膜等の隔膜で二室に仕切り、電極を差し込む。通電を行うとマイナス極である陰極では銅が電気めっきの原理で金属銅として電極上に析出し、プラス極である陽極では鉄イオンの二価から三価への酸化反応が起こり、再び銅を溶解可能な状態へと液が再生される。これらの反応は以下の式で示される。



ここでe⁻は電子を、E⁰は各反応における標準電極電位を示し⁽⁶⁾、陰極においてはE⁰よりも低い電位になれば式(2)の反応が右向きに進み、陽極においてはE⁰よりも高い電位になれば式(3)の反応が右向きに進行することに対応する。一方、水溶液を用いているため、副反応^{*4}として懸念される水の電気分解反応は下式で示される。



ここで式(2)のE⁰は式(4)のそれよりも高く、また式(3)のE⁰は式(5)のそれよりも低い。つまり陰極、陽極ともに水の電気分解反応の標準電極電位よりも内側に標準電極電位のある反応であるため、水の電気分解は発生させずに本反応を進行させることが原理上は可能である。

実験の結果、電析効率^{*5}は95%以上と、高い効率を実証することができた。また式(3)に示した鉄イオンの酸化反応についても100%近い効率で起こっており、副反応の少ない電解採取が実現できていることがわかった。

4. 回収銅の純度

回収した銅については、電線用原料としてリサイクルするには高品位が求められるため、純度測定を行った。約20μm厚の銅箔をスタート材として、その上に電解により

銅を数mm厚み析出させたものを回収銅とする。測定は回収銅を熱溶解してインゴットとした後、カントメータ^{※6}による分析を実施した。結果の一例を表1にまとめるが、液の主成分である鉄の混入も特に多くなく、不純物元素は多くても数ppm程度であり、トータルで99.99%以上の純度があることを確認できた。なお測定法の制限から、酸素については測定できていない。また回収銅の外観については口絵を参照されたい。

表1 回収銅の不純物分析結果の例

濃度	不純物元素
>10ppm	なし
10~6ppm	Co, Sn
5~3ppm	Fe, Ag, Zn, Si
<3ppm	Pb, S, Al, 他

5. 繰り返し安定性

本技術のコンセプトである、廃液をほぼ出さないクローズドシステムであるためには、鉄のイオンを繰り返し使用する必要がある。要素実験で用いた液量約80L/片極のミニプラントにおいて、粉碎試料を用いて本プロセスの繰り返し安定性を評価した。

3項で述べた一連の工程を1サイクルとカウントし、2液を交互に陰極液または陽極液として使用して計50サイクルの長期試験を実施した。1サイクル当たりの銅の溶解量=回収量は約1kg、所用時間は8h程度である。なおこれらの関係は液量や通電する電極面積を設計することで独立に調整することが可能であるため、操業形態等に合わせた設備設計を行うことができる。

図2に50サイクルの間の電析効率の推移を示す。安定した挙動を示しており、液が繰り返し利用できることがわかった。液中の鉄や銅については補給の必要がなく、また廃液もほぼゼロで運転できている。添加物である硫酸成分のみ少量減少する傾向があったが、定期的な補給で対応が

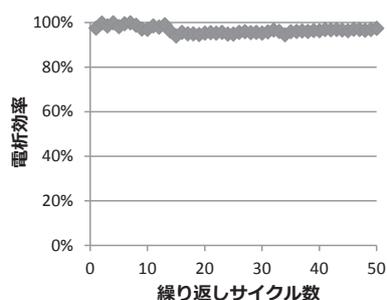


図2 電析効率の推移

できた。本コンセプトの実用可能性が50サイクルではあるが実証できたと考えている。

6. 結 言

資源枯渇、地球温暖化といった環境問題が大きくなっていく中、小規模でも可能なリサイクル技術の重要性は高まっていくと考えられる。今回電線メーカーとして、廃電線から回収しきれない廃材からの銅回収をモデルケースとした銅リサイクル技術を開発し、純度の高い金属銅が回収可能なことを実証した。原理検証用設備のためプロセスの電力費が比較的高いといった課題はあるが、設備設計の改善によりさらに低減できると考えている。

今後はより複雑な電子機器の廃材等への適用、あるいはエッチング廃液、めっきスラッジなど、適用分野の拡大を目指し、貴重な金属資源の節約に少しでも貢献していければと考えている。

用語集

※1 乾式法

水溶液を使う湿式法に対し、熱などによる材料操作を主とし、水溶液を使わないプロセスを指す。

※2 湿式法

水溶液を使わない乾式法に対し、電解や水溶液中の化学反応を利用するなど、水溶液を使用するプロセスを指す。

※3 標準自由エネルギー変化

反応前後のエネルギーの変化を示す。これが負であればよりエネルギーが下がる反応、つまり安定な方向へ向かう反応ということになる。

※4 副反応

本来意図している反応とは別の、不可避的な反応のこと。望ましくないことが多い。

※5 電析効率

通電した電気がどれだけ銅の析出反応に使われたかを示す指標で、100%が理想。

※6 カントメーター

発生スペクトル等を利用した、多元素同時定量分析装置。

参 考 文 献

- (1) JOGMEC金属資源レポート、45、3 (2015)
(2) 田中幹也、分離技術、37、3 (2007)
(3) 宮林良次、金属、83、11 (2013)
(4) 一般社団法人日本電線工業会技術資料 第107号
(5) 高山金属商事(株)HP
<http://www.takayama-kinzoku.com/pc/free01.html>
(6) 電気化学便覧 第5版

執 筆 者

小川 光靖* : エネルギー・電子材料研究所 主査



加藤 真博 : エネルギー・電子材料研究所



真嶋 正利 : エネルギー・電子材料研究所
グループ長
博士(エネルギー科学)



栗津 知之 : エネルギー・電子材料研究所 主幹



矢田 仁 : 住電資材加工(株) 大阪事業部 技師



大江 将元 : 住電資材加工(株) 大阪事業部長



*主執筆者