	かとう　たかひろ
氏　　名	加　藤　貴　宏
授　与　学　位	博士（環境科学）
学　位　記　番　号	環（博）第 108 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 28 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科（博士課程）環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	塩化揮発による二次資源からの有価金属の回収
指　導　教　員	東北大学教授　柴田　悦郎 （多元物質科学研究所）
論 文 審 査 委 員	主査　東北大学教授　柴田　悦郎　　東北大学教授　葛西　栄輝 （多元物質科学研究所） 東北大学教授　福山　博之 （多元物質科学研究所）

論 文 内 容 要 旨

近年，人類の活動による気候変動，生物多様性の損失，有害物質の拡散，資源の枯渇等，多くの環境問題が顕在化しており，先進国では地球温暖化の防止や，有害物質の拡散防止等を行いながらも，持続可能な経済発展を達成するための試みを進めている．日本においては 2000 年に「循環型社会形成推進基本法」が制定され，製品等が廃棄物になる過程において，発生抑制(Reduce)，再利用(Reuse)，再生利用(Recycle)の「3R」，熱回収，適正処分の順に優先順位を付けて実施し，天然資源の消費を抑制し，且つ環境への負荷をできる限り低減する社会形成の構築を推進する法律が定められた．容器包装，家電，食品，建築材，自動車のリサイクル法を個別に施行し，2010 年時点において，2000 年度と比べて天然資源投入量を約 3 分の 2 に，最終処分量を約 3 分の 1 に削減している．しかしながら，資源回収については，家電リサイクル法により家電四品目(ブラウン管テレビ，洗濯機，冷蔵庫・冷凍庫，エアコン)に含まれる鉄，銅，アルミニウム，ガラス，プラスチックを再資源化しているが，小型の電子電気機器に関してはレアメタルおよび貴金属含有量が高いにも関わらず，ほとんどが不燃ごみとして処分されている．そのような背景から，日本では 2013 年にレアメタルや貴金属の回収に着目した第三次循環型社会形成推進基本計画が閣議決定され，それに先駆けて，小型電子機器等を対象とした小型家電リサイクル法が制定された．小型電子機器やその他の二次資源から，レアメタルや，貴金属，ベースメタル等の有価元素を回収するためには，第一にそれら二次資源を適切に収集し，第二にリサイクル事業が

経済的に見合うまで蓄える必要がある．そして，それら貯蔵物から有価元素を効率的にリサイクルする技術を確立できなければならない．

二次資源化からの有価元素の回収には，溶液に目的元素を溶解させる湿式法と，高温での揮発や溶融を利用する乾式法がある．一般に，湿式法は精密分離が可能であり，乾式法は反応速度が高く大規模操業に適するとされる．また乾式処理には，湿式処理と比べて分離プロセスの簡略化や廃水処理の量を低減できるという利点がある．非鉄金属製錬における乾式処理には，具体的には溶融製錬，還元製錬，揮発製錬があり，揮発製錬は亜鉛のように金属の蒸気圧が高いことを利用して還元揮発させる，または塩化揮発のように蒸気圧が高い塩化物に変換して特定の元素を揮発分離する方法である．塩化揮発法は，一般的な揮発製錬と比べて，揮発に要するエネルギーを少なくした省エネルギープロセスと位置づけられる．また，塩化物の蒸気圧の差を利用して，蒸溜に類似して成分分離を図ることも可能であることから，従来プロセスと組み合わせ，二次資源からの有価元素回収効率を高められる可能性がある．例えば，小型電子機器の電子基板の一部は，焼却処理後に銅製錬プロセスに投入され，銅を始めとすると有価元素が回収されているが，基板にはスズやニッケル等，銅製錬の不純物になる元素が含まれることが問題になっている．塩化揮発による成分分離は，電子基板やその他二次資源中の有価元素を従来プロセスで回収するための前処理としても有用な技術である．

塩化揮発は，製錬分野においてKroll法やHunter法により金属チタンを製造するための原料である$TiCl_4$の生産や，シリコンの製錬に利用されている．廃棄物からの有価元素の回収については，福岡県の光和精鉱が塩化揮発を利用したプロセスを実用化しており，製鐵原料である高炉用ペレット，セメント鉄原，石膏，蒸気とともに，亜鉛，鉛，銅等の非鉄金属，金や銀を回収している．しかしながら，小型電子機器等のように，輸送や収集コストが高い二次資源を処理するためには，従来よりもさらにエネルギー消費が少なく，迅速なプロセスが必要になる．二次資源を対象とした塩素化による揮発分離に関しては，溶融飛灰や電炉ダスト中のベースメタルや，スラッジ類，光学ガラスや希土類磁石等に含まれる有価元素に着目した研究が報告されているが，プロセス設計の重要な指針となる揮発速度データの報告は少ない．そのため，多くの元素を含む二次資源を塩素化し，揮発速度データを取得する必要があると考えられる．また，固体炭素やその他の還元剤を利用すると，塩素化反応における酸素分圧を下げ，揮発速度が向上するという研究結果が多いが，固体炭素を利用したときの炭素の働きについても，十分に理解されていない点も解決すべき課

題である．酸素分圧を下げる効果の他に，銅やニッケルではセグリゲーション反応による炭素上での塩化物の還元が古くから知られているが，特定の元素は炭素により捕捉される反応が起こりえる．炭素への捕捉反応を群分離に利用するためには，気相－固相－固体炭素相への元素の分配を詳細に調べる必要がある．さらに，金のように元素によっては塩素化における揮発反応に不明な点が多い元素もある．

本論文では，二次資源を塩素化したときの有価元素ならびに共存元素の揮発挙動を調べ，温度や反応時間，炭素添加の影響を明らかにすることにより，有価元素の回収条件の決定を試みた．また，速度データの解析は，昇温過程での揮発が無視できないと考え，非等温の解析を行い，種々の元素について速度パラメーターを提示した．さらに，金の揮発については，塩化揮発反応を詳細に調べるとともに，炭素による捕捉反応を利用した回収方法を提案した．

第一章では，使用済み電子基板を焼却および熱分解した試料，または焼却試料に固体炭素を添加した試料を塩素化し，有価元素と共存元素の揮発挙動を詳細に追跡し，各種前処理試料の塩素化における有価元素について塩化揮発速度の解析を行い，速度パラメーターを決定した．有価元素の揮発は，焼却処理した試料よりも熱分解試料において低い揮発温度で進行すること，また，炭素を添加した焼却試料では，クロム，鉄，亜鉛，銅，ニッケル，コバルトなど多くの元素が熱分解試料よりも揮発が促進され，炭素添加試料の利用が有価元素の低温での揮発分離に有効であることがわかった．

炭素を添加した試料では，錫，亜鉛，鉄のように反応の途中から揮発速度が低下する現象が確認されたが，その場合には反応の途中での再粉砕が揮発速度の回復に有効であることがわかった．

第 2 章では，石炭焚き火力発電所から発生したチタン，タングステン，バナジウムを主成分とする使用済み脱硝触媒について，有価元素ならびに共存元素の揮発速度に及ぼす加熱温度と炭素添加の影響を詳細に調べた．使用済み脱硝触媒と炭素添加試料を塩素気流中で熱処理したときの各種元素の気相への放出速度解析を行い速度パラメーターを決定した．さらに，チタン，タングステン，およびバナジウムを分離回収するための二段階の塩素化を提案し，チタンに富む回収物と，タングステンおよびバナジウムを多く含む回収物を回収可能なことを実証した．

第 3 章では，セリウム，ランタン，プラセオジムを主成分とする使用済み研磨材から，不純物を揮発分離するため，処理温度と炭素添加の効果について調べ，希土類元素の損失無く，混合希土類塩化物を回収する処理条件を検討した結果，セリウム，ランタン，プラセオジムを全て固体として回収するためには使用済み研磨材に炭素を添加し，塩素気流中にて 700°C で 1h 加熱してアルミニウム，ケイ素，鉄を揮発させれば良いことがわかった．

第 4 章では，Au 含有二次資源からの Au の選択的回収方法の確立を目的として，Au を含有する下水汚泥焼却灰を試料として，塩化揮発法により Au を濃縮回収する方法について検討し，金を塩化物として気相に放出させ，放出された金を全て固体炭素により捕捉して回収可能な条件を見いだした．不活性雰囲気で 800°C まで昇温した後，塩素気流中で 1h 加熱することによって，金は全て固体炭素に捕集可能なことがわかった．

（別紙）

論文審査結果の要旨及びその担当者

論文提出者氏名	**加藤貴宏**
論　文　題　目	**塩化揮発による二次資源からの有価金属回収の回収**
論文審査担当者	**主査　教　授**　柴田悦郎 **教　授**　葛西栄輝　　**教　授**　福山博之

論文審査結果の要旨

使用済み電子基板や廃触媒など多様な二次資源から有価元素を効率的に分離回収する方法として塩化揮発法は有効な方法と考えられる。しかながら、複雑な組成を持つ二次資源の場合、プロセス設計の重要な指針となる揮発速度データの報告が少ないことが課題である。そこで、本論文では、二次資源を塩素化したときの有価元素ならびに共存元素の揮発挙動を調べ、温度や反応時間、炭素添加の影響を明らかにすることにより、有価元素の回収における最適条件の決定を試みている。速度データの解析は、昇温過程での揮発が無視できないことから非等温の解析析を行い、種々の元素について速度パラメーターを提示している。さらに、金の揮発については、塩化揮発反応を詳細に調べるとともに、炭素による捕捉反応を利用した回収方法の提案を行っている。

第一章では、使用済み電子基板中に含まれる有価元素を揮発分離するプロセスの開発を目的として、使用済み電子基板を焼却ならびに熱分解した試料を塩素気流中で加熱したときの10種（クロム、鉄、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、錫、亜鉛、鉄、金）の元素について揮発挙動を明らかにした。その結果、焼却試料に固体炭素を添加して塩素気流中で加熱すると、熱分解試料よりも各元素の揮発が促進されることがわかった。また、塩素気流中で熱処理したときの各種元素の気相への揮発速度解析を行った結果、すべての有価元素で炭素添加試料からの塩化揮発の見掛けの活性化エネルギーの値が、焼却試料と比べて顕著に低下することが確認された。また、他の有価元素が気相に放出されるのに対して、金は炭素に捕捉され易く、選択的に金を回収できる可能性が示された。

第二章では、使用済み脱硝触媒から有価元素を選択的に回収するプロセスの開発を目的として、使用済み脱硝触媒を塩素気流中で加熱し、チタン、タングステン、バナジウムならびに共存元素である鉄、硫黄、ケイ素、アルミニウム、カルシウムの揮発挙動を明らかにした。各元素の揮発速度に及ぼす加熱温度と炭素添加の影響を詳細に調べ、各種元素の気相への放出速度解析を行った。得られたパラメーターを基に、タングステンとバナジウムを、チタンから分離する二段階の塩素化を提案した。

第三章では、使用済み研磨材から希土類元素を選択的に回収するプロセスの開発を目的として，使用済み研磨材を塩素気流中で加熱し，希土類元素（セリウム，ランタン，プラセオジム）および共存元素（アルミニウム，ケイ素，鉄）の揮発挙動を明らかにした。共存元素を揮発除去し、希土類元素を高い収率で回収できる塩化揮発条件を得ることが出来た。

第四章では、金含有二次資源からの金の選択的回収方法の確立を目的として、下水汚泥焼却灰からの金の塩化揮発挙動ならびに固体炭素への補足挙動を調査した。揮発した金が高収率で固体炭素に捕捉する条件を明らかとし、また、金は固体炭素内部に取り込まれることが確認された。

以上のように本論文は、多様な二次資源から塩化揮発により効率的に有価元素を分離回収する条件を速度論的解析とともに具体的に提示しており、実用化に向けたプロセス設計指針を与えるものとして重要な研究と評価できる。また、塩化揮発した金が固体炭素に選択的に取り込まれる挙動を明らかにしており、将来的に新規的な金のリサイクル方法の開発につながる可能性を持つ研究結果と考えられる。

よって，本論文は博士（環境科学）の学位論文として合格と認める。