

学 位 論 文 の 要 旨

Copper Recovery from Industrial Waste Water using Brown Coal

褐炭を用いた工業廃液からの銅回収の研究

氏 名 吉野 淳 印

The process of etching by copper chloride is widely used in printed circuit board manufacturing, but unfortunately, almost all of the copper waste solution is currently treated by neutralization, with the precipitated sludge being dumped into the ground without any attempt at copper recovery. In this regard, brown coal, which possesses an ion exchange ability because of its carboxy and hydroxyl groups has been studied for application to copper recovery from waste etching solutions using a low energy consumption method. The challenges for copper recovery are summarized in Chapter 2. In order to commercialize this copper recovery method, it is important to understand the effects of the copper loading conditions on copper loading, low temperature combustion and copper oxide particle formation. In this study, copper-loaded brown coal was combusted under low-temperature conditions, to take advantage of its catalytic abilities. These key factors, including the catalytic ability, were investigated in detail.

In Chapter 3, an ion exchange method by using Loy Yang brown coal for copper recovery from the waste etching solution of printed circuit board manufacturing was studied. Copper ions in the waste solution can be loaded onto Loy Yang brown coal to around 8.5wt% by adding ammonium hydroxide to adjust the pH to 9-11.5 while stirring the solution at room temperature. At this adjusted pH range, it is believed that ion exchange is the main mechanism for copper loading, with copper and ammonium complex ions such as tetraamminecopper(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ being produced and exchanged with the protons of carboxy groups in brown coal.

In Chapter 4, the reaction kinetics and mechanisms of the low-temperature combustion of Cu-loaded brown coal were studied by TG analysis. It was found that Cu-loaded brown coal can be burnt at extremely low temperatures of 160–180°C, and that 0.5–1.0µm copper oxide particles are formed as the residue. Since the XRD spectra obtained of the sample at 165 °C indicates the presence of Cu_2O , this oxide is believed to play a role as a catalyst for gasification and/or oxidation. Through kinetic analysis using the TG data, it was revealed that the activation energy of initial combustion is affected by the Cu-loading amount. For example, with a Cu-loading of 8.6wt%, it is estimated that the activation energy is reduced to 56% that of raw coal. Thus, by loading with copper, initial volatile matter gasification and/or combustion appears to be accelerated. From the relationship between the ignition temperatures and activation energies analyzed using the

Coats-Redfern method and Semenov theory, copper loaded on brown coal seems to also play a role in promoting heat transfer. The reaction path of Cu-ammonia complex to Cu metal was studied by Gaussian09, from which it was determined that deammoniation should occur first. It was also found that the CO+CO₂ emission of 8.6wt%-Cu-loaded brown coal is, at the early stage, four-times greater than that of raw brown coal.

In Chapter 5, the copper particle formation mechanism is studied and a modified percolation model proposed along with a coalesced particle formation model. These indicate that at a point near complete combustion small particles of copper compounds coalesce together, and this point is likely to be the percolation threshold given that there is a good relation between the D₅₀ of brown coal and the D₅₀ of CuO particles. The effects of raw brown coal size and Cu-loading are also investigated, through which it is found that these effects can be explained by the coalesced particle formation model. It is revealed that the mode diameter of CuO is determined by the mode diameter of raw brown coal, and that this relation is also explained by the coalesced particle formation model.

In Chapter 6, applications for the recovered copper were studied and discussed. It was found that when NaOH is used as a pH adjusting agent, the copper deposition rate of a plating solution using the recovered copper is equivalent to the original plating solution. It is also found that when the washing process is improved, the impact energy and tensile strength of the sintered metal that is produced using the recovered copper becomes equivalent to the original metal. In addition, Cu-loaded brown coal can be used as a catalyst for oxidation-reduction.

It is concluded that copper can be recovered from waste etching solution with minimal energy consumption by exploiting the ion exchange ability of brown coal and the catalytic effect of copper-loaded brown coal. Copper plating solutions, metallurgical additives and catalysts for oxidation–reduction reactions such as gasification represent strong candidates for practical applications of the recovered copper.

プリント配線板製造工程において塩化銅によるエッチング法が広く一般に用いられている。その銅を含んだ工程廃液の多くは中和法で処理されており、銅を含んだ沈殿物は埋設廃棄されている。褐炭はカルボキシル基や水酸基を持つため、イオン交換能を示すことが知られている。この褐炭のイオン交換能を利用し、低エネルギー消費でのエッチング廃液からの銅回収の研究を行った。第 2 章では銅回収における研究課題を整理した。銅回収システムを商業化するためには銅担持における担持条件の影響や低温燃焼メカニズム、酸化銅粒子の生成メカニズムの理解が重要である。さらに、本研究において銅担持褐炭が低温燃焼することが明らかになったため、触媒としての利用が期待できる。触媒能を含めたこれらのキーファクターについて詳細に検討された。

第 3 章では、プリント配線板製造工程のエッチング廃液からの銅回収に対し、褐炭を用いたイオン交換法の研究結果を纏めた。廃液中の銅イオンは水酸化アンモニウムによって pH を 9-11.5 に調整し、室温で攪拌混合することで Loy Yang 褐炭に約 8.5wt%担持させることができた。pH が 9-11.5 の範囲ではイオン交換が銅担持の主なメカニズムであり、例えば $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ のような銅アンミン錯体が形成し褐炭中のカルボキシル基のプロトンと交換していると考えられた。

第 4 章では、TG 分析を用いて銅担持褐炭の低温燃焼の速度解析とメカニズムについての研究結果を纏めた。銅担持褐炭は 160-180°C という極めて低温で燃焼し、その燃焼残渣として 0.5-1.0 μm の酸化銅微粒子が生成する。燃焼途中 165°C で採取したサンプルの XRD スペクトルから Cu_2O であることが分かり、 Cu_2O がガス化や酸化の触媒作用を示すことが示唆された。TG データによる速度解析により、燃焼初期の活性化エネルギーは銅担持率に影響を受け、その活性化エネルギーは銅担持率 8.6wt% の時に、担持していない場合の 56% に低減した。銅の担持により、初期のガス化や燃焼が加速されることが明確になった。Coats-Redfern 法により解析した活性化エネルギーと Semenov 理論による着火点の関係から、銅の担持は触媒作用以外に熱移動の促進作用が認められた。銅とアンモニアの錯体から金属銅生成に至る反応過程について Gaussian09 を用いて検討し、脱アンモニアが最初に起こることが推定された。8.6wt%銅担持褐炭の初期の $\text{CO}+\text{CO}_2$ ガスの放出量は担持していない場合の 4 倍量が放出することが明らかになった。

第 5 章では、銅粒子の生成メカニズムの研究結果が纏められ、改良パーコレーションモデルと合一粒子生成モデルが提案された。褐炭粒子の D_{50} と酸化銅粒子の D_{50} に強い相関があることから、完全燃焼間際のパーコレーション閾値の時点で銅化合物微粒子の合一が起こることが提案された。また、褐炭粒径と銅担持率の酸化銅粒径への影響を調べ、これらの影響は合一粒子生成モデルで説明できた。また酸化銅粒子のモード径は褐炭粒子のモード径で決定し、その関係は合一粒子生成モデルで説明できた。

第 6 章では、回収した銅の応用について検討した結果を纏めた。NaOH を pH 調整剤

として使用した場合、回収銅を用いて作成しためっき液のめっき速度が従来品と同等であることが分かった。洗浄工程を改善した場合、回収銅を用いて作成した粉末冶金の衝撃エネルギーと引張り強度が従来品と同等であることが分かった。また、銅担持褐炭は酸化還元触媒としての応用が可能であることが分かった。

以上により、褐炭のイオン交換能と銅担持褐炭の触媒作用を利用することで、低エネルギー消費でのエッチング廃液からの銅回収が可能であることが示された。回収銅の活用方法としてはめっき液、粉末冶金の添加剤、酸化還元触媒が有力候補として提案された。