

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5347091号  
(P5347091)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>C 2 2 B 7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 7/00	Z A B E
<b>C 2 2 B 11/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 11/02	
<b>C 2 2 B 15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 15/00	
<b>C 2 2 B 25/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 25/02	
<b>C 2 2 B 23/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 B 23/02	

請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-502670 (P2008-502670)  
 (86) (22) 出願日 平成19年3月1日(2007.3.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/000150  
 (87) 国際公開番号 W02007/099714  
 (87) 国際公開日 平成19年9月7日(2007.9.7)  
 審査請求日 平成22年2月18日(2010.2.18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-58532 (P2006-58532)  
 (32) 優先日 平成18年3月3日(2006.3.3)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 504147254  
 国立大学法人愛媛大学  
 愛媛県松山市道後樋又10番13号  
 (73) 特許権者 506075665  
 株式会社ファースト  
 愛媛県新居浜市阿島1丁目7番30号  
 (74) 代理人 100119367  
 弁理士 松島 理  
 (72) 発明者 荒木 孝雄  
 愛媛県松山市文京町3番地 国立大学法人  
 愛媛大学大学院理工学研究科内  
 (72) 発明者 西田 稔  
 愛媛県松山市文京町3番地 国立大学法人  
 愛媛大学大学院理工学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属回収処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Feと比べて原子半径が大きい金属元素を含む微粉体を鉄酸化物と混合して加熱し、その金属成分を鉄酸化物に吸収させて磁性を帯びた  $-Fe_2O_3$  構造のヘマタイトを生成し、磁性物と非磁性物を磁力により分離することを特徴とする金属回収処理方法。

【請求項2】

磁気ヘッドと繊維状金属メッシュを備えた高勾配磁気分離部と、繊維状金属メッシュに振動を付与する振動部と、非磁性物回収部とを有し、繊維状金属メッシュを振動させることにより繊維状金属メッシュに付着したようなした高勾配磁気分別装置により、磁性物と非磁性物を磁力により分離する請求項1に記載の金属回収処理方法。

【請求項3】

Feと比べて原子半径が大きい金属元素の金属とガラス繊維を含む微粉体を鉄酸化物と混合して、ガラス繊維の融点よりも低い温度で加熱する請求項1または請求項2に記載の金属回収処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、廃棄物等に含まれる金属成分の回収処理に関する。

【背景技術】

【0002】

廃棄物リサイクルとして大きくサーマルリサイクルとマテリアルリサイクルがあり、サーマルリサイクルは、CO<sub>2</sub>削減等への対応から進んできているが、マテリアルリサイクル、特に有価金属回収は種々の方法で行われつつあるが、例えば特許文献1に記載されているように、複雑な工程で、且つ高エネルギー（特に熱エネルギー）を用いたプロセスが主たるものである。廃棄物起因の有価金属を含む微粉体からの有価金属回収の代表的な従来技術としては、以下のものがある。

【0003】

抽出分離は、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体をpH調整（強酸、強アルカリ）した溶媒中に投入し、pHの違いによる任意金属の溶媒への溶解度の差を用いて分離する方法である。蒸留分離は、一定容器内に廃棄物起因の有価金属を含む微粉体を充填し、加熱（場合によっては減圧も加え）することで、任意の金属の沸点および蒸気圧を用いて、任意の温度（圧力）条件下で、任意の金属を蒸気化した後、凝縮器（コンデンサー）で凝縮回収する方法である。また、金属精錬工程に準ずるもので、高温で廃棄物起因の有価金属を含む微粉体を溶融し、任意金属の融点等の差を用いて任意の金属を回収する方法がある。

【特許文献1】特開平9-263844

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

抽出分離においては、pHの違いだけでは、溶解する金属を分別することはできず、高濃度であるがその他不純物も同時に溶解し含有した品位の回収物となってしまう。また、pH調整に用いる溶媒が強酸、強アルカリであるため取り扱い複雑、注意が必要な機器構成で、廃溶媒の廃棄処理にコストおよび環境負荷がかかってしまう。蒸留分離は、蒸気化に高温が必要な金属（主に貴金属）には不向きであり、また廃棄物中に含まれる不純物（低沸点の非金属）も蒸発してしまうため、その他不純物も同時に溶解し含有した品位の回収物となってしまう。これも、上記抽出分離と同じく複雑な機器構成となる。

【0005】

一方、融点等の差を用いて金属を回収する方法においては、融点の高い金属（主に貴金属）に対して高温が必要であり、また金属同士で金属間化合物（合金）となってしまう場合もあり、機器構成としては大規模な設備（精錬プロセス）となる。

【0006】

有価金属回収は、今後の廃棄物リサイクル市場において必要不可欠な項目になると考えられ、本発明では、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体から従来試みられてきた複雑で高エネルギーを用いず、有価金属に磁性を持たせ、単純な分離方法である磁力を用いて、有価金属を回収することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を解決するために、本発明の金属回収処理方法は、金属を含む微粉体を鉄化合物と混合して加熱し、その金属成分を含む鉄化合物の粉体を磁性化させることを特徴とする。鉄化合物としては、例えば、鉄酸化物が使用できる。さらに、磁性化合物と非磁性化合物を磁力により分離してもよい。加熱温度は、ガラス繊維の融点よりも低い温度が好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明は、混合均質化後の微粉体に対して、従来技術に比較し、より低温での磁性化処理（加熱処理）を施すことで有価金属に磁性を帯びさせることが可能で、プロセス全体への投入エネルギーの低減ができるという効果を有する。添加剤も安価な鉄化合物であり、トータルのランニングコストを低減できる。本発明は、従来技術と比較して機器構成が個別の単純な3工程のみであり、各工程の機器操作因子は、他の機器操作と独立しており実施操作しやすく、また各工程そのものを切り離しても実施可能である。複雑な機器構成でない点、高温を使用しない点および添加剤の取り扱いの容易さ、処理回収物中の有価金属の

10

20

30

40

50

溶出防止による環境負荷低減からも、従来技術に比較し、プロセス全体の安全性が向上される。回収される磁性物中への有価金属の濃縮による原価価値アップに加え、かつ磁性を帯び、かつ微粉体であるため、回収磁性物そのもので中間もしくは最終工業製品の代替となり得る。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】金属回収処理方法の工程を示すフローチャートである。

【図2】加熱後の混合粉末の外観を示す画像である。

【図3】磁力による分別での回収率を示すグラフある。

【図4】加熱後のPCB-FeO混合粉末のXRDパターンを示すグラフある。

10

【図5】加熱後のPCB-FeO混合粉末のSEM画像およびEDX解析のグラフある。

【図6】Cuの磁性側配分率を示すグラフである。

【図7】Feの磁性側配分率を示すグラフである。

【図8】Niの磁性側配分率を示すグラフである。

【図9】Snの磁性側配分率を示すグラフである。

【図10】Pbの磁性側配分率を示すグラフである。

【図11】金属成分全体の磁性側配分率を示すグラフである。

【図12】試料振動型磁化測定の結果を示すグラフある。

【図13】 $\tan \delta$ の散布を示すグラフである。

【図14】PCB粉末のSEM画像およびEDXポイント解析のグラフある。

20

【図15】磁性化物の平均回収率を示すグラフある。

【図16】金属成分の磁性側への平均分配率を示すグラフある。

【図17】高勾配磁気分別装置の構造を示すブロック図である。

【符号の説明】

【0010】

- 1．高勾配磁気分別装置
- 2．試料投入部
- 3．送風部
- 4．マトリクス
- 5．高勾配磁気分離部
- 6．振動部
- 7．磁性化物回収部
- 8．非磁性化物回収部

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

この発明を実施するための最良の形態について説明する。廃棄物起因の有価金属を含む微粉体を鉄化合物と混合し、大気中で加熱することで有価金属を磁性化し、磁性化後の磁性物と非磁性物とを磁力選別で分離する。廃棄物起因の有価金属を含む微粉体と混合する鉄化合物は、FeO(2価)、 $Fe_3O_4$ (FeO・ $Fe_2O_3$ ; 2価, 3価)、 $Fe_2O_3$ (3価)およびFe(OH)(3価)で代表される安価な鉄化合物を用いる。

40

【0012】

廃棄物起因の有価金属を含む微粉体と混合する鉄化合物の粒度は、混合対象物である廃棄物起因の有価金属を含む微粉体により決まり、同程度粒度もしくは、それ以下が望ましい。磁性化後の磁性物と非磁性物とを磁力選別で分離する方法において、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体と混合する鉄化合物の混合比率は、混合対象物である廃棄物起因の有価金属を含む微粉体中の回収対象有価金属の含有量等により決めるのが好ましい。

【0013】

加熱する温度および時間は、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体に含まれる回収対象有価金属の種類および含有量により決まるが、ガラス繊維の融点より低いことが好ましく、多くの場合800程度までの加熱温度と数分～数十分の加熱時間である

50

## 【0014】

磁力分離する磁界強度は、得られる磁性物の磁力により決めるのが好ましい。磁力分離する分離形式は、乾式、湿式のいずれの雰囲気でも磁力分離可能であり、どちらが適するかは、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体に含まれる有価金属以外の不純物（主に非磁性物に濃縮）の性状によって決めることが好ましい。

## 【0015】

回収される磁性物および非磁性物中の有価金属の溶出防止が図られ、環境負荷に対する安全性があることが好ましい。

## 【0016】

回収される磁性物である  $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は、日光、空気、水、熱に対する安定性が大きく紫外線吸収能力を持つため、研磨材や赤色顔料、セメントの着色剤、絵の具、インク、タイル・レンガの原料など塗料としての用途がある。また、工業的にフェライト磁心および磁石、磁気記録材の原料としての用途がある。

10

## 【0017】

図1は金属回収処理の工程を示すフローチャートである。微粉体と鉄化合物の混合、磁性化処理（加熱処理）、磁力分離プロセスを有する。

## 【0018】

微粉体と鉄化合物の混合について説明する。この工程では、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体に対し、最適な鉄化合物粉体とを混合均質化する。鉄化合物の種類は、代表的なものとして  $\text{FeO}$  (2価)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2価, 3価)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3価) および  $\text{Fe(OH)}$  (3価) があげられる。鉄化合物の粒度は、混合対象物である廃棄物起因の有価金属を含む微粉体により決まり、同程度粒度もしくは、それ以下が望ましい。鉄化合物の混合比率は、混合対象物である廃棄物起因の有価金属を含む微粉体中の回収対象有価金属の含有量等により決まる。

20

## 【0019】

つぎに、磁性化処理（加熱処理）について説明する。本工程は、上記のように最適条件で混合均質化された鉄化合物混合粉体を、大気中で加熱する。加熱温度は、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体に含まれる回収対象有価金属の種類および含有量により決まるが、800程度までの加熱温度が必要である場合が多い。加熱時間は、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体に含まれる回収対象有価金属の種類および含有量により決まるが、数分～数十分の加熱時間が必要である場合が多い。

30

## 【0020】

磁力分離について説明する。本工程は、上記工程において最適条件で加熱処理された鉄化合物混合粉体を、磁力を用いて磁性物と非磁性物とに分離する。磁界強度は、上磁性化処理（加熱処理）における反応で得られる磁性物の磁力により決まる。分離形式としては、乾式、湿式のいずれの雰囲気でも磁力分離可能であるが、どちらが適するかは、廃棄物起因の有価金属を含む微粉体に含まれる有価金属以外の不純物（主に非磁性物に濃縮）の性状によって決めるのが望ましい。

## 【実施例】

## 【0021】

この発明の実施例について説明する。廃棄物起因の有価金属を含む微粉体は、表1に示す組成の廃棄プリント基板（以下PCB: Print Circuit Board）から有機分を取り除いた後の粉末を用いた。この粉末中には有価金属として  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  に加え貴金属として  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pd}$  を含んでいる。また、混合する鉄化合物は、酸化数が2から高くなるほど安定になり、 $\text{FeO}$  (2価)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2価, 3価)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3価) および  $\text{Fe(OH)}_3$  (3価) を種々使い、比較した。用いた鉄化合物粉末は、全て粒径  $250 \mu\text{m}$  以下とした。なお、磁性を持つ鉄化合物は  $\text{FeO}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であった。

40

【表 1】

元素	含有量	(質量%)
<b>C</b>	<b>6.25</b>	<b>6.25</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>76.75</b>	<b>87.76</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>4.44</b>	
<b>CaO</b>	<b>6.57</b>	
<b>Cu</b>	<b>1.29</b>	<b>3.63</b>
<b>Fe</b>	<b>0.49</b>	
<b>Ni</b>	<b>0.05</b>	
<b>Sn</b>	<b>1.20</b>	
<b>Pb</b>	<b>0.59</b>	
貴金属	<b>0.01</b>	
その他	<b>2.36</b>	<b>2.36</b>

10

## 【 0 0 2 2 】

混合均質化および加熱処理条件は、表 2 に示す。磁性物化処理を行った粉末は磁力分離に供し、磁力分離は、磁性化処理粉末を入れた純水中に磁石を挿入し、攪拌させながら湿式磁力分離とした。

20

【表 2】

混合粉体の重量 (g)	<b>2</b>
温度 (K)	<b>1073, 1273</b>
加熱時間 (分)	<b>10, 30, 60</b>
PCB : 酸化鉄	<b>8:2 , 6:4 , 5:5</b>
雰囲気	空気

30

## 【 0 0 2 3 】

図 2 は、磁性物化処理後粉末の外観の一例を示す写真である。PCB-酸化鉄混合粉末の外観は、1073Kで処理した場合に混合した鉄化合物の酸化数が2から3へと高くなるにしたがって灰色から赤褐色へと変色し、Fe(OH)<sub>3</sub>混合粉末において特に鮮やかな赤色を呈していた。また、1073K処理後混合粉末は、価数が低くなるほど焼結が進行しており、FeO混合粉末において、全ての条件で焼結が進行していた。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を混合した粉末は、1073KにおいてFeO混合粉末と比較すると小さい粒であったが焼結が進行していた。価数が3であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe(OH)<sub>3</sub>混合粉末は、粉末状であった。また、1273K処理を施した混合粉末は全ての条件で焼結していた。

40

## 【 0 0 2 4 】

FeOおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合粉末において1073K処理で生成した塊状物は全て容易に崩れる程度であった。しかし、1273K処理において生成した焼結体は、焼結が進行し、粒結合を伴っていた。PCB粉末の主成分であるガラス繊維は、活性雰囲気において1123Kの軟化点である。したがって混合粉末は、PCB粉末のガラス繊維のため、1123Kを超えて繊維の形態を保持できなくなり、1273Kにおいて焼結が進行していた。また、本実施例で用いた鉄化合物は、単独で873Kにて加熱処理した結果、FeOのみが焼結し、さらに磁性を示した。

## 【 0 0 2 5 】

磁力分離を行う際、湿式で攪拌すると容易に崩れる程度だった1073K処理粉末はそのまま用い、1273K処理粉末は強固な焼結体となっていたため粉碎して用いた。FeO混合粉末の磁

50

性物割合は図3(a)に示すように、6:4の混合比において、加熱時間が短いほど高くなる傾向を示し、10minにおいて93.83%であった。FeO混合粉末の磁性物割合は、混合比5:5の場合も6:4の混合比と同じ傾向にあり、10minで92.38%と最も高い割合を示した。FeO混合粉末は、加熱時間を長くしても磁性物割合が増加しなかったことから、10minで酸化反応が終了していると考えられる。次に加熱温度1273Kで10minの処理を施した結果、磁性物割合は93.60%であり、1073K以上で加熱温度の上昇による効果が無かった。

#### 【0026】

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>混合粉末は図3(b)に示すように、6:4の混合比、10min処理条件で磁性物割合が86.01%で最も高かった。磁性物割合は加熱温度を1273Kに上げると82.67%に減少し、FeO混合粉末と同様に1073K以上で加熱温度の上昇による効果が無かった。

10

#### 【0027】

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末は図3(c)に示すように、加熱時間10minにおいて混合比の違いによる磁性物割合の差はほとんど無かったが、加熱温度の上昇および加熱時間の延長によって磁性物割合が増加する傾向を示した。最も高い磁性物割合は、混合比6:4、加熱温度1073K、加熱時間60minの条件で80.58%であった。また、同じ6:4の混合比、加熱時間10minでの磁性物割合が1073Kで52.58%だったのに対し、1273Kで70.10%を示し、温度の上昇による磁性物化への効果が認められた。

#### 【0028】

Fe(OH)<sub>3</sub>混合粉末は図3(d)に示すように、加熱温度が上昇するにしたがって磁性物割合が増加する傾向が見られたが、最高値は6:4、1273K、10minの条件で86.32%であった。磁性物生成量は、混合する鉄化合物の価数が2価から高くなるにしたがって減少する傾向にあり、2価のFeOおよびFeOを含むFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を混合した場合、低い加熱温度における短時間の処理で反応が終了していた。一方でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびFe(OH)<sub>3</sub>は、Feの酸化数3で最も安定した化合物であるため、磁性を帯びるために高い温度で長い加熱時間を要すると考えられる。

20

#### 【0029】

得られた結果から、PCB粉末と混合することで最も磁性物を生成した粉末は、FeO粉末であった。また、磁力分離後の外観は、磁力分離前と比較して、磁性物の赤褐色、非磁性物の灰色が強くなっていた。したがって磁性物は酸化鉄を主成分とする金属成分、非磁性物は、PCB粉末中のガラス繊維が主成分であることが予想される。

#### 【0030】

磁力分離において磁性側に移行した混合粉末のX線回折は、一例としてFeO添加混合粉末である図4に示すように、混合した鉄化合物の違いによって強度の違いがあったものの、全てヘマタイト(-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のピークが主体であった。ヘマタイトは六方晶構造であり、磁性の無い酸化鉄であり、通常磁性を持ち、スピネル構造であるマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)およびマグヘマイト(-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のピークは検出されなかった。また、非磁性側に移行した粉末は、図4に示すように、混合した鉄化合物の酸化数が2から3へと高くなるほどヘマタイトピークが大きく検出された。FeO混合粉末において非磁性側に移行した粉末は、SiO<sub>2</sub>ピークが大きく検出され、ガラス繊維主体であった。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除いた混合粉末の非磁性粉末は非晶質のブロードが大きく検出された。

30

#### 【0031】

磁力分離後の混合粉末はSEM・EDX観察は、一例としてFeO添加混合粉末である図5に示すように、1273K処理後で1073Kと比較して粒が大きくなっていた。またEDX分析結果から、前項でヘマタイトとなっていた磁性粉末は、PCB粉末に含まれていた金属成分を取り込んでいることが明らかとなった。Niおよび貴金属成分は、濃度が低く粒径が小さく、明確な分布を認められなかった。なお、EDXグラフで検出したAuのピークは、蒸着に用いたAuである。

40

#### 【0032】

PCB粉末中金属成分の磁性側および非磁性側分配率は、磁力分離で回収した粉末重量およびEDX面分析結果から算出して、図6～図11に示した。

Cuの磁性側への分配率は図6に示すように、FeO混合粉末で最も高い値を示し、6:4、10mi

50

nの条件下において1073Kで95.73%、1273Kで95.06%であった。

Feの磁性側分配率は図7に示すように、FeOおよびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を6:4の割合で混合した粉末において全ての加熱条件で90%以上の高い分配率を示した。特にFeOを混合した粉末は、6:4での加熱条件下で全て97%以上の分配率を示し、Feを非常に高い割合で磁性物として回収し得る結果が得られた。

Niの最高磁性側分配率は図8に示すように、100%を除いてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で86.12%、FeOで96.37%、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>で94.03%、Fe(OH)<sub>3</sub>で89.27%であった。Niは、PCB粉末中の含有率が0.05mass%と非常に低かったために分析結果の信頼度は低いと考えられる。しかし、NiはFe-Niの形態でPCB中に存在していたため、Feの分配率がNiの分配率に大きく影響していると考えられる。

Snの磁性側分配率は図9に示すように、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびFe(OH)<sub>3</sub>において6:4の混合比で90%以上を示した。SnはCu-Snの形態でPCB中に存在するため、Cuの磁性物化に比例して磁性側に移行すると考えられる。

Pbの磁性側分配率は図10に示すように、FeO混合粉末において6:4で92.61%、5:5で93.23%と唯一90%以上を示した。

金属成分全体の磁性側分配率は図11に示すように、FeOの6:4全てと5:5の1273K、10min、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の6:4で90%以上を示した。金属成分の磁性側分配率は、上述の磁性物割合と同様に、混合鉄化合物の酸化数が3に近づくほど少なくなる傾向を示した。

図6から図11に示した磁性側分配率のデータにおいて、いずれも一定以上の効果が確認されており、ここに特に示されていない混合比の範囲も含めて、本発明は広く適用できるものである。

その中でも特にFeOは、PCBと混合することで金属成分を90%以上の高い割合で磁性側に分配しており、磁力分離の結果からも、PCB粉末と混合する上で最適とされる。

#### 【0033】

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>標準試薬粉末および磁力分離で磁性側に移行した混合粉末は、試料振動型磁化測定装置(VSM: Vibrating Sample Magnetometer)を用いて磁化測定を行った。標準Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は図12(a)に示すように、0.61emu/gの飽和磁化であり、ほとんど磁性を示さなかった。しかし、本実施例で得られたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末は図12(b)に示すように、7.54 emu/gの飽和磁化を示し、残留磁化および保磁力が1.01 emu/g、0.19kOeと小さいものの、通常磁性を持たないヘマタイトと同じ構造であるにも関わらず磁性体の特性を示した。

#### 【0034】

本実施例で得られたヘマタイト粉末が磁性を持つ理由について、図4に示したX線回折結果より、結晶格子のひずみに着目し詳細を検討した。Braggの回折条件式は、次式で与えられる。

$$2d \cdot \sin \theta = n \quad (\text{式1})$$

上式を全微分すると

$$d \cdot \sin \theta + d \cdot \cos \theta \cdot \frac{d\theta}{d} = 0$$

$$\frac{d}{d} = - \frac{\sin \theta}{\tan \theta} \quad (\text{式2})$$

格子面間隔の変化すなわち格子ひずみ  $d/d$ は、回折角  $\theta$  の変化量  $d\theta/d$  の傾きより求められる。また式2より、格子ひずみは  $\tan \theta$  すなわち回折角  $\theta$  の値が大きいくほど感度が向上する。したがって標準ヘマタイトは、本実施例で得られた磁性ヘマタイト粉末のX線回折結果と比較して  $-\tan \theta$  の散布図を作成した。

a軸が関与しない(0 1 2)および(0 2 4)面の  $d$  は図13に示すように、0.0185で一定であった。一方でa軸が関与している面における傾きは、(1 0 4) (2 0 8)で-0.04405、(1 1 0) (2 2 0)で-0.04977、(1 1 3) (2 2 6)で-0.03154であり、負の勾配を示した。したがって式より、 $d/d$ はa軸が関与している面において正の勾配を示すことになり、a軸が伸びたとされる。

したがって、作製Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はミラー指数と面間隔の式より、X線回折によって測定したd、h、kおよびl値を用い、c値を表3に示す標準Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のc値と同じ13.74890 と仮定して、a値を算出した。六方晶におけるミラー指数と面間隔の式は、次式で与えられる。

$$1/d^2 = (3/4) \{ (h^2 + hk + k^2) / a^2 \} + l^2 / c^2 \quad (\text{式3})$$

10

20

30

40

50

【表3】

		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 標準試料
組 織		六 方 晶
結 晶 軸 (Å)	a	5.03560
	c	13.74890

## 【0035】

式3より算出した作製Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のa値は5.04944 となり、表3に示す標準Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のa値と比較して大きくなっていることが明らかとなった。ここで、本実施例にて測定の対象とした金属元素の原子半径は、Feが1.24 であるのに対し、Cuが1.28 、Niが1.25 、Snが1.41および1.51 、Pbが1.76 である。また貴金属元素も、Agが1.44 、Auが1.44 、Pdが1.37 であり、PCB粉末中に含まれる金属元素は全てFeと比べて原子半径が大きく、これらの金属元素がヘマタイト中に固溶していると考えられる。

10

## 【0036】

本実施例で得られた磁性ヘマタイト粉末はSEM・EDXを用いて2,000倍に拡大し、図14に示す+印の個所での点分析結果から、Fe、CuおよびSnの同時ピークが検出された。したがって、磁性ヘマタイト粉末に、CuおよびSn元素が固溶していた。

## 【0037】

立方スピネル型構造を持つFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>および -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はペレット化において、焼成温度が低く、時間が短い場合、六方稠密型の -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への変換が完全に行われず、何らかの格子欠陥を伴った不安定な -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とされる。したがって、本実施例において混合粉末は、完全に六方稠密型への変態が伴われなかったこと、および前述の通りPCB中の金属元素が鉄中に固溶したことが起因して、格子欠陥ヘマタイト結晶内に反磁性配列の均衡の乱れが生じ、弱い強磁性になったとされる。

20

## 【0038】

平均磁性物回収率は図15に示すように、どの混合粉末も6:4の混合比で最も多くなる傾向にあった。2価FeO混合粉末は6:4および5:5の混合比で各々91.18%、91.84%であり、唯一90%以上を示した。次いで、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を6:4の割合で混合した粉末が81.81%と高い磁性割合を示した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末は最も割合が低く、最も高かった6:4の混合条件でも66.15%であった。Fe(OH)<sub>3</sub>混合粉末は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉末よりも割合は高かったものの、最高値を示した6:4の混合割合でも77.46%であり、FeO およびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を混合した粉末には及ばなかった。

30

## 【0039】

金属成分の磁性側への平均分配率は図16に示すように、信頼度の低いNiを除いて、FeOを6:4で混合した粉末において最高の分配率であり、Cu、Fe、Sn、Pbおよび金属成分全体でそれぞれ90.11%、97.50%、86.83%、82.71%および94.88%であった。FeO混合粉末は、唯一全ての金属元素および金属成分全体において80%以上の磁性側分配率を示した。

## 【0040】

2価のFeは酸化されやすく、3価に移りやすい性質を持ち、Feは3価で最も安定した化合物を形成する。FeO混合粉末が最も磁性化した理由は、FeOの結晶構造にある。2価酸化鉄であるFeOは、結晶構造的に非常にバランスが取れていない酸化鉄で、その不安定な状態のために、空気中でも様々な分子と結びつき安定となる傾向があることから、最も多く非金属元素を吸着、反応し、結晶構造の乱れから最も磁性物を生成したと考えられる。FeOの次に磁性物割合および金属元素の磁性側分配率が高かったFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、2価と3価のFeが共存しており、黒色の立方晶系結晶で欠陥を持つ逆スピネル型構造である。

40

## 【0041】

一方、3価の酸化鉄であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は最も安定した稠密立方構造であり、最も低い磁性物生成量および磁性側分配率を示したと考えられる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合して磁性物として回収する処理法に、フェライト化法があるが、通常、乾式フェライト処理は、空気中にてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を167

50

3K以上で強熱し $\text{Fe}_3\text{O}_4$ とするため、莫大なコストを要すると予想される。また、本実施例で用いた3価の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は、水酸化鉄の中でも最も安定した構造を取っており、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に次いで低い磁性物生成量および金属成分の磁性側分配率を示したと考えられる。

【0042】

本実施例において以上の点から、PCB粉末中の金属成分を最も効率よく濃縮した磁性物化処理を行う上での最適条件は、PCB粉末と $\text{FeO}$ を6:4の割合で混合し1073Kで空気酸化させることであった。

【0043】

続いて、高勾配磁気分別装置の例について説明する。磁性体と非磁性体の粒子を分別するには、高勾配磁気分別装置が有効である。磁性体と非磁性体を分別する従来技術としては、磁気ドラム式や磁気ベルト式の磁気分離装置や、湿式の高勾配磁気分別装置などがある。しかし、磁気ドラム式や磁気ベルト式の磁気分離装置では、 $250\ \mu\text{m}$ 程度以下の微粒子を処理しようとしても飛散させてしまうという問題がある。湿式の高勾配磁気分別装置においては、使用する液体には有価金属以外の成分も溶解するので、これらを除去する処理が必要となるなど、作業が煩雑となる。

10

【0044】

そこで、この実施例では液体を使用しない乾式の高勾配磁気分別装置の例について説明する。図17は、高勾配磁気分別装置の構造を示すブロック図である。この高勾配磁気分別装置1は試料投入部2と、投入された試料に対して気体を吹き付けて試料を均等に分散させる送風部3と、磁気ヘッド(図示省略)と繊維状金属メッシュのマトリクス4を備えた高勾配磁気分離部5と、繊維状金属メッシュのマトリクス4に振動を付与する振動部6と、磁性化物回収部7と、非磁性化物回収部8とを有する。また、高勾配磁気分離部5を出た試料が磁性化物回収部7へ送られるか、あるいは非磁性化物回収部8へ送られるかを切り替えることができるようになっている。

20

【0045】

送風部3は、試料投入部2と高勾配磁気分離部5の間に設けられ、空気などの気体を投入された試料と混合することで投入される試料を均等に分散させるものである。高勾配磁気分離部5に設けられるマトリクス4はスチールワイヤーや繊維状の金属によってメッシュ状に構成された部材である。

【0046】

振動部6を作動させて、マトリクス4を振動させ、磁気ヘッドによってマトリクス4に磁力をかけた状態で、試料投入部2より磁性化物と非磁性化物の混合した試料を投入する。ここで、試料としては、 $250\ \mu\text{m}$ 程度またはそれより小さい粉体を投入するのが好ましい。投入された試料は、送風部3より供給される気体によって均一に分散されており、マトリクス4に効率的に接触するような状態になる。マトリクス4は磁性化されており、このマトリクス4に供給された磁性化物は、マトリクス4中に付着する。一方、非磁性化物は、マトリクス4を通過し、また磁性化物と一緒にマトリクス4に付着する一部の非磁性化物は、マトリクス4の振動によりマトリクスから離脱し、高勾配磁気分離部5より排出される。ここで、高勾配磁気分離部5を出た試料は非磁性化物回収部8へ送られるように設定しておく。こうして、マトリクス4を通過した非磁性化物は非磁性化物回収部8に回収される。

30

40

【0047】

次に、試料の投入を停止し、高勾配磁気分離部5を出た試料は磁性化物回収部7へ送られるように設定しておく。そして、マトリクス4に磁力がかからない状態にする。必要に応じて振動部6は作動させて、マトリクス4を振動させておく。磁力がなくなったこと、およびマトリクス4が振動することによって、マトリクス4に付着していた磁性化物はマトリクス4から離脱し、磁性化物回収部7に回収される。マトリクス4に付着していた磁性化物を概ね回収したら、再度、試料の投入を行う。以上、この作業を交互に繰り返すことによって、磁性化物と非磁性化物を分別回収することができる。

【0048】

50

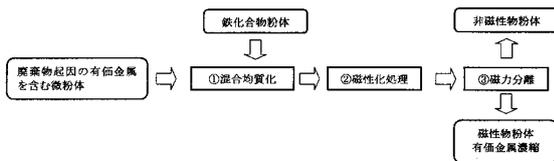
以上、乾式の処理工程によって、効率的に磁性化物と非磁性化物を分別回収することができる。液体を使用しないため、磁性化物から有価金属を抽出する後処理工程も簡易になる。この高勾配磁気分別装置は、250 μm程度またはそれより小さい粉体にも適しており、この発明の金属回収処理方法に適用するのに特に適している。

【産業上の利用可能性】

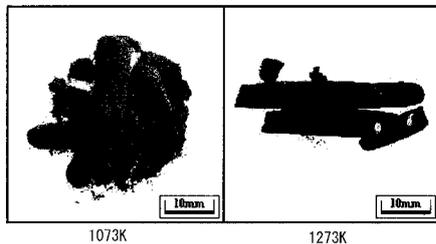
【0049】

本発明は、混合均質化後の微粉体に対して、従来技術に比較し、より低温での磁性化処理（加熱処理）を施すことで有価金属に磁性を帯びさせることが可能で、プロセス全体への投入エネルギーの低減ができる金属回収処理方法として利用でき、たとえば、使用済みパーソナルコンピュータなどの廃棄物から金Auなどの有価金属を回収・リサイクルすることができる。

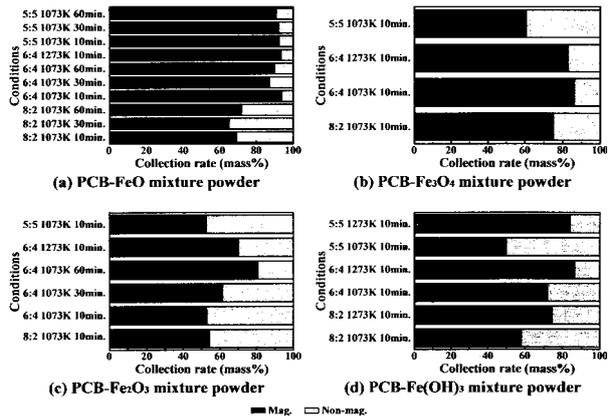
【図1】



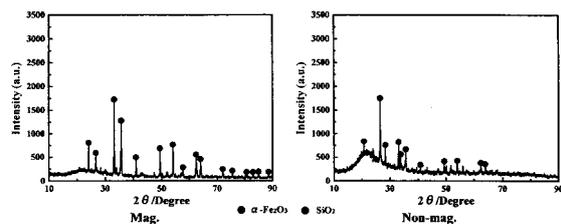
【図2】



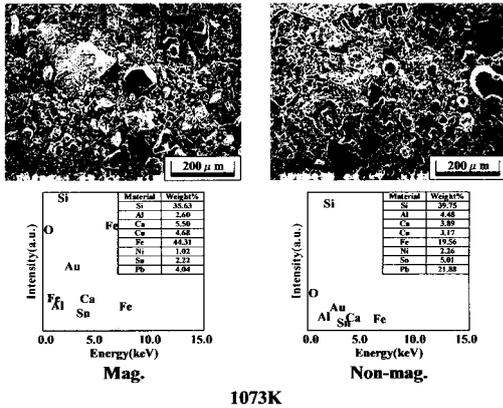
【図3】



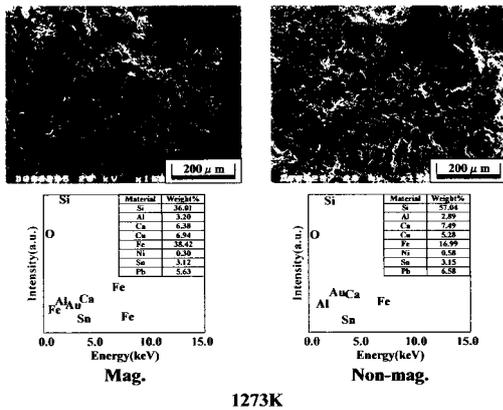
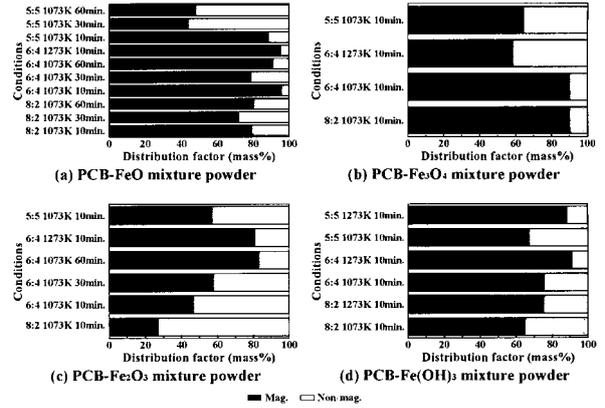
【図4】



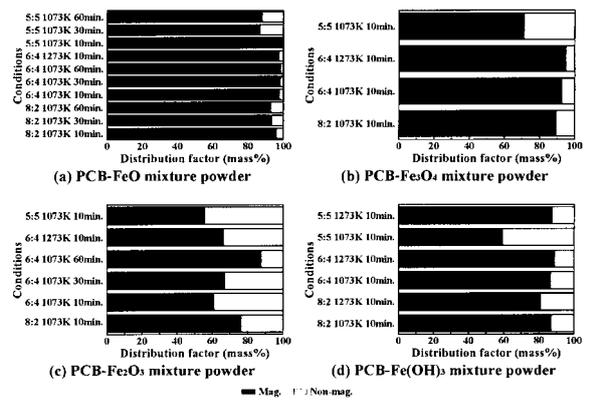
【 5 】



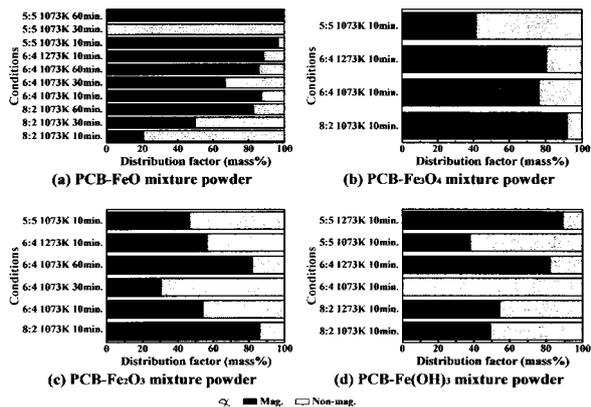
【 6 】



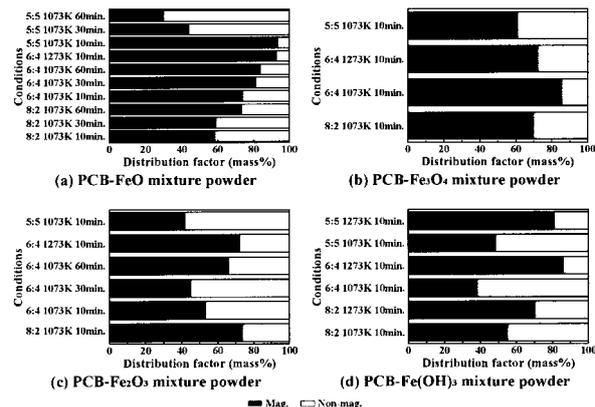
【 7 】



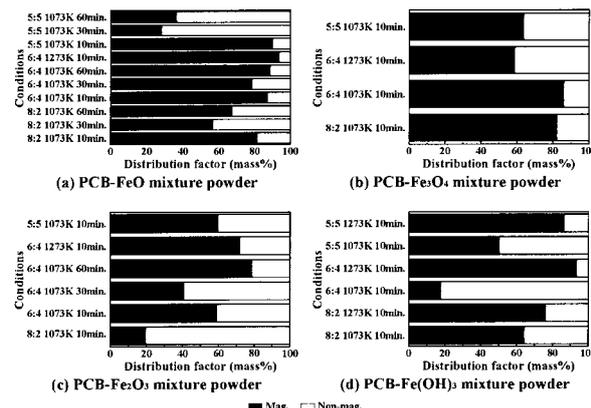
【 8 】



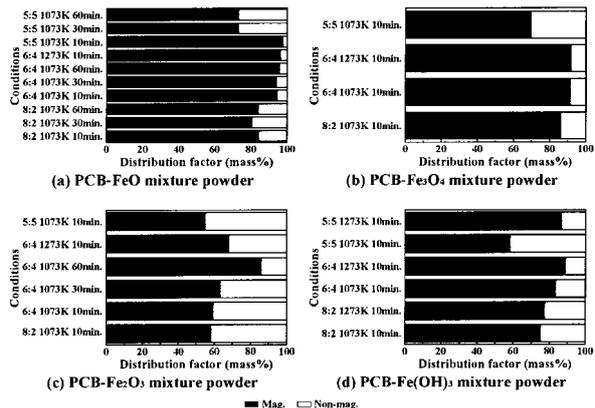
【 10 】



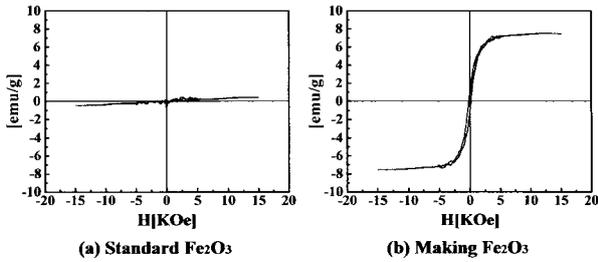
【 9 】



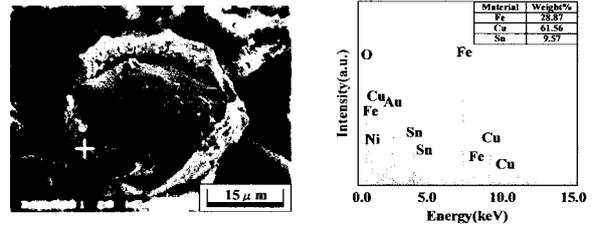
【 11 】



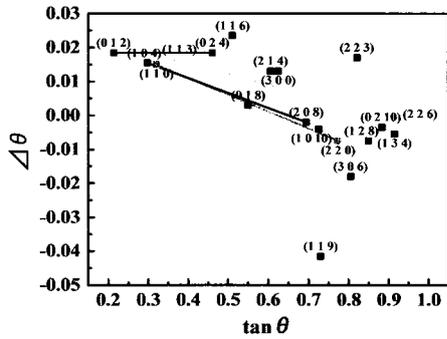
【 図 1 2 】



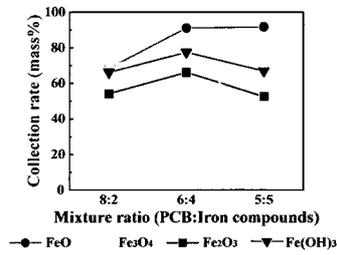
【 図 1 4 】



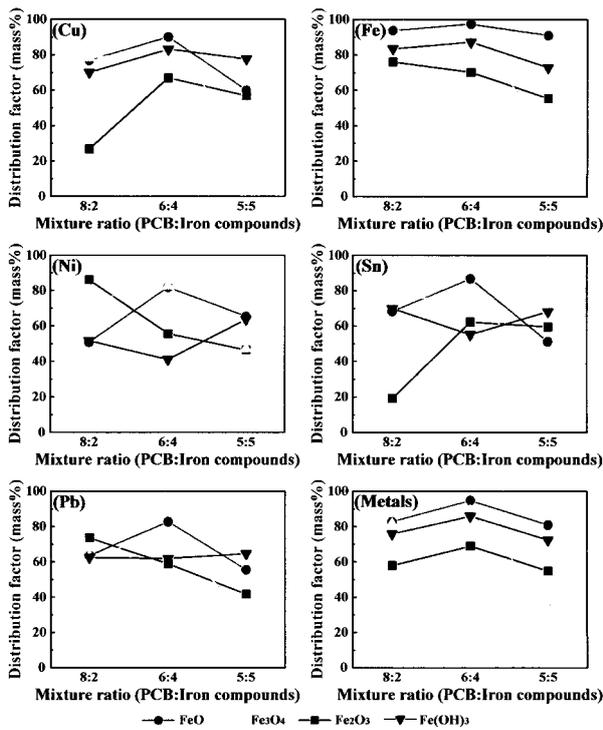
【 図 1 3 】



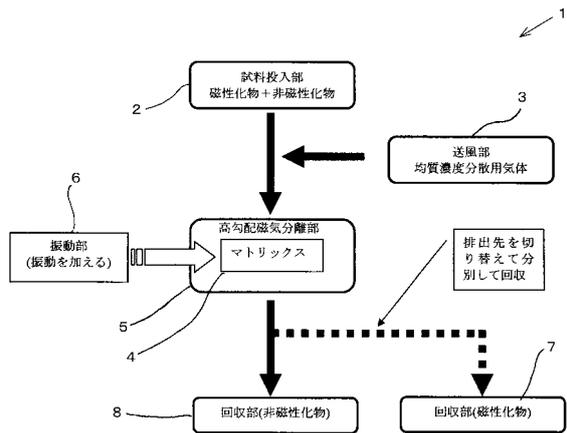
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 2 2 B</i>	<i>13/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 B 13/02</i>
<i>B 0 9 B</i>	<i>3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 9 B 3/00 3 0 3 A</i>
<i>B 0 3 C</i>	<i>1/027</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D 35/06 K</i>
<i>B 0 3 C</i>	<i>1/029</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 3 C 1/00 B</i>
<i>B 0 3 C</i>	<i>1/03</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 B 1/00 6 0 1</i>
<i>B 0 3 C</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	
<i>C 2 2 B</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	

審査官 伊藤 真明

(56)参考文献 特開2001-132930(JP,A)  
 特開平10-015519(JP,A)  
 特開平07-003345(JP,A)  
 特開昭59-118824(JP,A)  
 特開昭62-254851(JP,A)  
 実開昭62-179046(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

*C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0*  
*B 0 9 B 1 / 0 0 - 5 / 0 0*  
*B 0 3 C 1 / 0 0 - 1 / 3 2*  
*B 0 1 D 3 5 / 0 6*