

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6017876号
(P6017876)

(45) 発行日 平成28年11月2日(2016.11.2)

(24) 登録日 平成28年10月7日(2016.10.7)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 2 B 58/00 (2006.01)	C 2 2 B 58/00 Z A B
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00 G
C 2 2 B 3/12 (2006.01)	C 2 2 B 3/12
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/44 I O I B
B O 9 B 3/00 (2006.01)	B O 9 B 3/00 Z
請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2012-168947 (P2012-168947)
 (22) 出願日 平成24年7月30日(2012.7.30)
 (65) 公開番号 特開2014-25140 (P2014-25140A)
 (43) 公開日 平成26年2月6日(2014.2.6)
 審査請求日 平成27年7月29日(2015.7.29)

(73) 特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (73) 特許権者 511195035
 マテリアルエコリファイン株式会社
 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目5番地2
 (74) 代理人 100088719
 弁理士 千葉 博史
 (72) 発明者 安田 紀彦
 福島県いわき市小名浜字吹松15-2 三
 菱マテリアル株式会社中央研究所小名浜支
 所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅ガリウム廃材からガリウムを回収する方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C u G a 廃材を 5 mm角以下に粉碎し、該 C u G a 廃材に含まれるガリウムの 1 ~ 1 0 倍モル量の水酸化アルカリを添加し、または上記モル量の水酸化アルカリ水溶液を添加するか上記モル量の水酸化アルカリと共に水を添加してスラリーにした後に、2 5 0 以上に加熱してガリウムのアルカリ塩を生成させ、さらに水を加えてガリウムを浸出させた後に濾過してガリウム含有液を銅含有残渣から分離回収し、このガリウム含有液に酸を加えて p H 1 2 ~ 1 3 に調整した後に、硫化剤を加えて液中に残留する銅を硫化物として沈澱させ、これを固液分離して高純度のガリウム液を回収することを特徴とするガリウムの回収方法。

【請求項2】

C u G a 廃材を 0 . 0 0 1 mm角 ~ 0 . 5 mm角に粉碎し、該 C u G a 廃材中のガリウムに対して 1 ~ 2 倍モル量の水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウム重量の 1 ~ 5 倍の水を添加してスラリーにし、該スラリーを大気下または酸化雰囲気下で 2 8 0 ~ 4 0 0 に加熱してガリウムのナトリウム塩を生成させ、さらに水を加えてガリウムを浸出させる請求項1に記載するガリウムの回収方法。

【請求項3】

p H 調整したガリウム含有液に、液中の銅量に対して 2 倍 ~ 5 倍モル量の硫化剤を加えて硫化銅を沈澱させる請求項1または請求項2に記載するガリウムの回収方法。

【請求項4】

硫化処理して回収した高純度ガリウム液を電解処理して金属ガリウムを回収する請求項 1 ~ 請求項 3 の何れかに記載するガリウムの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガリウムと銅を主成分とする廃材（CuGa廃材と云う）からガリウムを効率よく回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、Cu(In, Ga)Se₂化合物を用いた太陽電池（CIGS太陽電池）は光電変換効率が高く、数μmの薄さでも機能する利点を有しており、高効率の太陽電池としてその開発が活発化しているのに伴い、コスト削減、資源リサイクルの面から生産工程で発生するCuGa廃材からガリウムを有効に回収することが望まれている。

【0003】

CuGa廃材からガリウムを回収する方法として、例えば、CuGa廃材を酸に溶解したのち、水酸化アルカリまたはアンモニア水を添加して中和し、さらにpH = 11 ~ 14に調整して銅を水酸化物として沈殿させ、液分に含まれるガリウムを固液分離して回収する酸溶解法が知られている。回収したアルカリ性のガリウム溶液をそのまま電解することによって金属ガリウムを得ることができる。さらにガリウム含有原料を酸溶解した後に、溶媒抽出法（特許文献1、2、3）や樹脂吸着法（特許文献4）によってガリウムを回収する方法も知られている。

【0004】

しかし、酸溶解法ではガリウムを酸溶解した溶液をpH = 11 ~ 14に調整するために大量の水酸化アルカリを使用する必要があり、しかも生成する銅水酸化物沈殿は微細であるため固液分離性に劣り、操業上問題となる場合がある。また、酸溶解液から溶媒抽出や樹脂吸着によってガリウムを回収する方法では、特殊な溶媒や樹脂を必要としたり、防爆設備が必要であることなどから薬品費高、設備費高の問題がある。

【0005】

一方、ガリウム含有原料を水酸化アルカリと混合して加熱し、加熱処理後に水を加えてガリウムを浸出するアルカリ溶融法も知られている（特許文献5）。この方法では、ガリウム浸出液をそのまま電解することによって金属ガリウムを回収することができ、上記酸溶解法とは違い、中和工程を必要としないため、薬液コストを削減できる利点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭61-215214号公報

【特許文献2】特開2011-63882号公報

【特許文献3】特開2011-132054号公報

【特許文献4】特開2010-179205号公報

【特許文献5】特開2007-63044号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来知られているアルカリ溶融法（特許文献5）では、ガリウムの浸出率を上げるために大量のアルカリを使用しており、具体的にはガリウム原料の5倍質量以上、モル量に換算すると約1.1倍モル量以上の水酸化ナトリウムを使用している。このように大量の水酸化アルカリを添加すると、コスト的に不利であるうえ、ガリウム以外の不純物も原料から溶解するので不純物の除去処理に手間取る問題がある。例えば、ガリウム溶解液に硫化剤を添加して不純物を沈殿させる場合、液が強アルカリ性では不純物が硫化物として沈殿し難

10

20

30

40

50

いため、適切な pH 域になるように、酸を添加して過剰なアルカリを中和する必要がある。

【0008】

本発明は、CuGa 廃材からガリウムを回収するアルカリ溶融法において、大量の水酸化アルカリを使用せず、最小限の水酸化アルカリ量によって、低コストで効率よくガリウムを回収する処理方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は以下に示す構成からなるガリウムの回収方法に関する。

〔1〕CuGa 廃材を 5mm 角以下に粉砕し、該 CuGa 廃材に含まれるガリウムの 1 ~ 10 倍モル量の水酸化アルカリを添加し、または上記モル量の水酸化アルカリ水溶液を添加するか上記モル量の水酸化アルカリと共に水を添加してスラリーにした後に、250 以上に加熱してガリウムのアルカリ塩を生成させ、さらに水を加えてガリウムを浸出させた後に濾過してガリウム含有液を銅含有残渣から分離回収し、このガリウム含有液に酸を加えて pH 12 ~ 13 に調整した後に、硫化剤を加えて液中に残留する銅を硫化物として沈澱させ、これを固液分離して高純度のガリウム液を回収することを特徴とするガリウムの回収方法。

〔2〕CuGa 廃材を 0.001mm 角 ~ 0.5mm 角に粉砕し、該 CuGa 廃材中のガリウムに対して 1 ~ 2 倍モル量の水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウム重量の 1 ~ 5 倍の水を添加してスラリーにし、該スラリーを大気下または酸化雰囲気下で 280 ~ 400 に加熱してガリウムのナトリウム塩を生成させ、さらに水を加えてガリウムを浸出させる上記〔1〕に記載するガリウムの回収方法。

〔3〕pH 調整したガリウム含有液に、液中の銅量に対して 2 倍 ~ 5 倍モル量の硫化剤を加えて硫化銅を沈澱させる上記〔1〕または上記〔2〕に記載するガリウムの回収方法。

〔4〕硫化処理して回収した高純度ガリウム液を電解処理して金属ガリウムを回収する上記〔1〕~ 上記〔3〕の何れかに記載するガリウムの回収方法。

【0010】

〔具体的な説明〕

本発明の処理工程の一例を図 1 に示す。CuGa 廃材を 5mm 角以下に粉砕する（粉砕工程）。好ましくは、0.001mm 角 ~ 0.5mm 角に粉砕する。CuGa 廃材が 5mm 角より大きいと、水酸化アルカリとの接触面積が小さくなり、溶解反応が遅いので、ガリウムの浸出率が低下し、ガリウム浸出率を高くするには多量の水酸化アルカリを必要とし、また処理時間を長くする必要がある。なお、CuGa 廃材を 0.001mm 角より小さく粉砕すると、次工程での濾過性が低下するので好ましくない。粉砕手段は限定されず、ボールミル、ロッドミル等を使用することができる。

【0011】

CuGa 廃材は、例えば、CIGS 太陽電池廃棄物の再利用処理工程、半導体製造工程などにおいて生じた銅およびガリウムを主成分とした廃棄物などである。具体的には、例えば、GaCu ターゲット廃材（ガリウムと銅の合金）などを用いることができる。

なお、従来知られているアルカリ溶融法（特許文献 5）では、ガリウムの含有量に対して不純物であるインジウムおよび銅の含有量が圧倒的に少ないものを原料としているが、本発明の処理方法によれば、ガリウム含有量が幅広い原料、例えば、GaCu ターゲット廃材（ガリウム含有量 10 ~ 70 質量% および銅含有量 30 ~ 90 質量%）のようにガリウム含有量よりも銅含有量の多い CuGa 廃材についても、低コストで効率よく高純度のガリウムを回収することができる。

【0012】

粉砕した CuGa 廃材に NaOH、KOH などの水酸化アルカリを混合し熱処理を行う（アルカリ溶融工程）。NaOH を用いればコスト的に有利である。水酸化アルカリに水酸

10

20

30

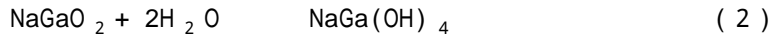
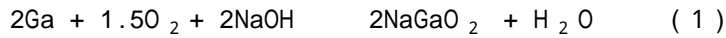
40

50

化ナトリウム重量の1～5倍の水を加え水酸化アルカリ水溶液にして、あるいは水酸化アルカリと共に水をCuGa廃材に加えて混合しスラリーにすると、ガリウムが均一に水酸化アルカリと反応してガリウム浸出率が向上するので好ましい。

【0013】

例えば、水酸化アルカリとしてNaOHを用い、CuGa廃材に混合して加熱すると次式(1)に従って反応が進み、ガリウムのアルカリ塩が生成する。水浸出時には、次式(2)に従って、このガリウムアルカリ塩が水に溶解し、水浸出が進む。



【0014】

本発明の処理方法では、水酸化アルカリをCuGa廃材に含まれるガリウム量の1～10倍モル量加える。式(1)に示すように、ガリウム1モルに対してNaOHは1モル反応する。従って、水酸化アルカリ量が1倍モル量より少ないとガリウムの浸出率が低下する。一方、水酸化アルカリ量が10倍モル量より多いと、ガリウム浸出率は横ばいであり、コスト的に不利であるうえ、高pHのために銅の溶解量が増え、銅を除去する手間が増える。しかも水酸化アルカリ量が多くpHが高い液性下では、硫化剤を加えて銅を硫化物として沈澱させるときに、硫化銅が沈澱し難い。硫化銅が沈澱しやすいpH域まで下げるには大量の酸を必要とし、コスト的に不利になる。さらに、水酸化アルカリ量が多いと、ガリウム含有液の粘性が高くなり次工程の濾過性が悪化する。

【0015】

CuGa廃材に含まれるガリウムが金属状態や合金状態であるときには、式(1)に示すように、ガリウムを酸化させてアルカリと反応させるため、大気下または酸素を含む酸化雰囲気下で熱処理を行う。熱処理は250以上にて行う。熱処理が250より低いとガリウムが十分に反応しないので、ガリウム浸出率が低下する。熱処理温度は280～400が好ましい。400以上ではガリウム浸出率が横ばいであり熱量のコストが不利である。加熱時間は概ね0.5～2時間が適当である。0.5時間より短いと反応が不十分であり、2時間を超えるとガリウム浸出率が横ばいである。

【0016】

熱処理後、冷却した後に水を添加してガリウムを浸出させる(水浸出工程)。水の添加量はCuGa廃材体積の2～10倍が好ましい。ガリウムが十分に浸出するように、水を添加して30分～1時間攪拌するとよい。

式(2)に示すように、アルカリ溶解で生じたガリウムのアルカリ塩は水と反応して水酸化物になり、これが水に溶解してガリウムが含有した水浸出液を生じる。一方、銅の大部分はアルカリ溶解せずに酸化銅として固形分に含まれるので、この水浸出液から銅残渣を固液分離してガリウム含有液を回収する。

【0017】

固液分離の残渣には、浸出されなかったガリウムが少量含まれているので、この残渣を必要に応じてアルカリ溶解工程に戻して再び加熱処理することによって、ガリウムの回収率を高めることができる。

【0018】

回収したガリウム含有液には一般に銅が微量(1～5mg/L)含まれている。このガリウム含有液をそのまま電解すると、ガリウム純度99.9%程度の金属ガリウムを得ることができるが、さらに高純度の金属ガリウムを得るには、上記ガリウム含有液から銅を除去する必要がある。

【0019】

固液分離した回収したガリウム含有液のpHは概ね13～13.5の範囲であるので、液中の銅が硫化物として沈澱しやすいように、塩酸や硫酸などの酸を添加してpHを12～13の範囲に調整する(pH調整工程)。なお、ガリウム含有液のpHが12より低いと、水酸化ガリウムが沈澱して後工程でのガリウム回収率が低下する。一方、ガリウム含有

10

20

30

40

50

液のpHが13より高いと硫化銅が沈澱し難く、十分な硫化処理の効果が得られない。

【0020】

上記pH調整後、硫化剤を添加して液中の銅と反応させて銅の硫化物（硫化銅）を沈澱させる（硫化処理工程）。硫化剤は水酸化ソーダ(NaHS)、硫化ソーダ(Na₂S)などが低コストで有利である。硫化剤の添加量はガリウム含有液に含まれる銅の2倍～5倍モル量が好ましい。硫化剤が2倍モル量より少ないと、硫化銅の生成が不十分であるため銅の除去効果が低く、5倍モル量より多くても銅の除去効果は横ばいである。

【0021】

上記硫化処理後に硫化銅沈澱を固液分離し、銅含有量の少ない高純度ガリウム液を回収する。この高純度ガリウム液の電解処理によって、ガリウム純度99.999%以上の金属ガリウムを得ることができる（電解工程）。

10

【発明の効果】

【0022】

本発明のガリウム回収方法は、従来の溶媒抽出法や樹脂吸着法のような特殊な溶媒や樹脂を用いたり、防爆設備にする必要がなく、また、従来のアルカリ溶融法に比較して水酸化アルカリ量が格段に少なく、従って、共存する銅の分離除去が容易であり、低コストで効率よく高純度のガリウムを回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一例を示す処理工程図

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、Ga浸出率およびCu除去率はおのこの原料（CuGa廃材）に含まれるGa量、Cu量に対する割合である。

20

【0025】

〔実施例1〕

CuGa廃材（Cu：70質量%、Ga：30質量%）100gを5mm角以下に粉碎した後、NaOHを34.4g（CuGa廃材に含まれるGaの2倍モル量）混合し大気下、400℃で2時間加熱した後に、室温まで冷却してから水500ml添加して30分～1時間経過した後に濾過し、Ga含有液とCu残渣に分離した。回収したGa含有液のGa濃度は54.6g/L、Cu濃度は1.8mg/Lであり、従ってGa浸出率は91%、Cu除去率は99.9%以上であった。

30

【0026】

〔実施例2〕

CuGa廃材（Cu：70質量%、Ga：30質量%）100gを0.001mm角～0.5mm角に粉碎した後、NaOHを34.4g（CuGa廃材に含まれるGaの2倍モル量）と水500mlを混合してスラリーとした。このスラリーを大気下、400℃で2時間加熱した後に、室温まで冷却してから水500ml添加して30分～1時間経過した後に濾過し、Ga含有液とCu残渣に分離した。回収したGa含有液のGa濃度は57.6g/L、Cu濃度は2mg/Lであり、従ってGa浸出率は96%、Cu除去率は99.9%以上であった。

40

【0027】

〔実施例3〕

実施例2で得たGa含有液のpHは13.5であったので、98%濃度の硫酸10.9mlを添加してpHを12.6に調整した。pH調整後、NaHSを1.7mg（Ga含有液に含まれる銅の2倍モル量）添加して十分に攪拌した。生成した沈澱を固液分離して銅濃度が格段に少ない高純度のガリウム液を得た。この高純度Ga液（511ml）のGa濃度は56.3g/Lであり、Cu濃度は0.1mg/Lであり、Ga含有液からのGa回収率はほぼ100%、

50

Cu除去率は約94.8%であった。この高純度Ga液を電解して得た金属Gaの純度は99.999%以上であった。

【0028】

〔実施例4〕

NaOHを17.2g (CuGa廃材に含まれるGaの1モル量) 添加し、大気下、250 で8時間加熱した以外は実施例2と同じ処理を行ったところ、水浸出後に固液分離して回収したGa含有液のGa濃度は48.0g/L、Cu濃度は1mg/Lであり、Ga含有液からのGa回収率は80%、Cu除去率は99.9%以上であった。

10

【0029】

〔比較例1〕

CuGa廃材を5mm角~10mm角に粉碎した原料を使用した以外は実施例2と同じ処理を行なったところ、Ga浸出率は10%以下であった。

【0030】

〔比較例2〕

NaOHを12.1g (CuGa廃材に含まれるGaの0.7倍モル量) 添加した以外は実施例2と同じ処理を行なったところ、Ga浸出率は65%であった。

【0031】

〔比較例3〕

アルカリ溶融の加熱温度を100 にした以外は実施例2と同じ処理を行なったところ、Ga浸出率は70%であった。

【0032】

〔比較例4〕

NaOHを344g (CuGa廃材に含まれるGaの20倍モル量) 添加した以外は実施例2と同じ処理を行なったところ、水浸出後に固液分離して回収したGa含有液のGa濃度は57.6g/Lであり、Ga浸出率は96%であるが、Cu濃度は15mg/Lであり、実施例2よりも格段にCu濃度が高く、約7.5倍のCu濃度であった。

20

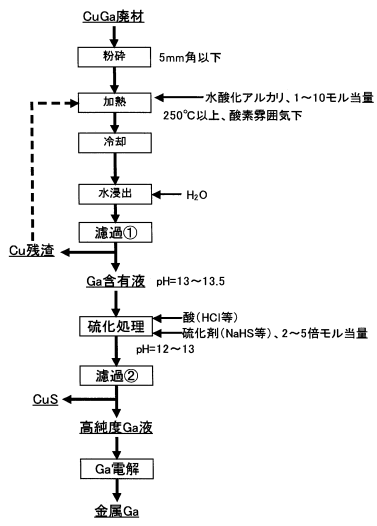
30

【0033】

〔比較例5〕

比較例4で得たGa含有液はpH14以上であり、硫化処理するためpH12.6に調整するのに濃度98%の硫酸を228ml必要とした(実施例3の硫酸量の約20倍)。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 B 15/00 (2006.01) C 2 2 B 15/00 1 0 7
C 2 5 C 1/22 (2006.01) C 2 5 C 1/22

(72)発明者 岡田 智
福島県いわき市小名浜字吹松 1 5 - 2 三菱マテリアル株式会社中央研究所小名浜支所内
(72)発明者 宮川 昌樹
秋田県秋田市茨島 3 丁目 1 番 8 号 マテリアルエコリファイン株式会社秋田工場内
(72)発明者 鴨下 時男
秋田県秋田市茨島 3 丁目 1 番 8 号 マテリアルエコリファイン株式会社秋田工場内

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 5 3 2 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 5 6 3 3 7 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 4 6 3 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0