(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4147246号
(P4147246)
(45)発行日　平成20年9月10日(2008.9.10)　(24)登録日　平成20年6月27日(2008.6.27)

(51)Int.Cl.　　F I
C22B 15/00 (2006.01)　C22B 15/00 107
C22B 3/46 (2006.01)　C22B 3/00 U
C22B 7/00 (2006.01)　C22B 7/00 G

請求項の数 2　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願2006-553(P2006-553)
(22)出願日　平成18年1月5日(2006.1.5)
(65)公開番号　特開2007-182598(P2007-182598A)
(43)公開日　平成19年7月19日(2007.7.19)
審査請求日　平成18年1月31日(2006.1.31)

(73)特許権者　506006968
立花　恵一
大阪府東大阪市高井田西３丁目３－７　グレース公泉２０１
(74)代理人　100087653
弁理士　鈴江　正二
(74)代理人　100121474
弁理士　木村　俊之
(72)発明者　立花　恵一
大阪府東大阪市高井田西３丁目３－７　グレース公泉２０１

審査官　河口　展明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塩化銅含有工場廃液からの金属銅回収方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
鉄粉を粉砕機でより微粉末化し、この微粉末化した鉄粉と水とを混練して泥状鉄水混合物を形成する泥状鉄水混合物作成工程と、
塩化銅を含有した塩化第二鉄液の廃液を回収して得られた塩化銅含有廃液に前記泥状鉄水混合物を投入し、攪拌して反応させる攪拌反応工程と、
攪拌反応で生成された塩化第一鉄溶液を排出するとともに、底部に沈殿している沈殿物を粉砕機に取出す排出工程と、
粉砕機に投入した沈殿物を、ｐＨ４以下の塩酸溶液内で粉砕して金属銅を分離させる金属銅分離工程と、
取出した金属銅を水洗するすすぎ工程、
とからなることを特徴とする塩化銅含有工場廃液からの金属銅回収方法。
【請求項２】
金属銅分離工程とすすぎ工程とを繰り返す請求項１に記載した塩化銅含有工場廃液からの金属銅回収方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、塩化銅を含有する工場廃液等から、金属銅を回収する方法に関し、より詳

しくは、プリント配線基板等の製造過程で使用されたエッチング廃液から金属銅を回収する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

プリント配線基板等のエッチング工程で使用されたエッチング溶剤の廃液中には銅成分が塩化銅の形で含有されていることから、回収されたエッチング溶剤の廃液から塩化銅を金属銅として回収するとともにエッチング液を再生する技術が従来からいくつか提案されている。

【０００３】

回収されたエッチング溶剤の廃液から金属銅を回収するものの１つとして、従来、例えば塩化銅溶液に硫酸溶液を加えて濃縮し、希塩酸を回収し、希塩酸を回収した後の硫酸銅結晶と硫酸銅水溶液の混合物を水で希釈し、希釈工程で結晶を溶解した後の水溶液を電解して金属銅を回収する技術である。(特許文献１参照)

【０００４】

また、塩化銅含有エッチング廃液をｐＨ９以上のアルカリ液と混合し、この混合液に酸化剤を添加して溶存銅イオンを沈殿させて銅を回収するようにしたものも提案されている。(特許文献２参照)

【０００５】

さらに、ニッケル及び銅を多く含む塩化第二鉄のエッチング廃液に、小片状又は塊状の金属鉄を添加して残存塩化第二鉄を塩化第１鉄に還元するとともに、廃液中の銅イオン濃度を１０ｐｐｍ以下になるように銅を析出し、前記還元された液に鉄粉を添加してニッケルを析出除去し、脱ニッケルされた液を酸化して塩化第二鉄に再生するようにする技術も提案されている。(特許文献３)

【特許文献１】特開２００２－３２７２８８号公報

【特許文献２】特開２００２－２５５５５０号公報

【特許文献３】特許２６５７７９５号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

ところが、前記従来のものでは、いずれも、大型の設備と機械器具を備えなければならず、設備費用が高額になるとともに、必要な工数が多く、金属銅回収のためのコストが高くなるという問題があった。

【０００７】

本発明はこのような点に着目し、簡潔な工程で純度の高い金属銅を回収する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

上述の目的を達成するために、本発明は鉄粉を粉砕機でより微粉末化し、この微粉末化した鉄粉と水とを混練して泥状鉄水混合物を形成する泥状鉄水混合物作成工程と、塩化銅を含有した塩化第二鉄液の廃液を回収して得られた塩化銅含有廃液に前記泥状鉄水混合物を投入し、攪拌して反応させる攪拌反応工程と、攪拌反応で生成された塩化第一鉄溶液を排出するとともに、底部に沈殿している沈殿物を粉砕機に取出す排出工程と、粉砕機に投入した沈殿物を、ｐＨ４以下の塩酸溶液内で粉砕して金属銅を分離させる金属銅分離工程と、取出した金属銅を水洗するすすぎ工程とで構成したことを特徴としている。

【発明の効果】

【０００９】

本発明では、粉砕機により微粉末化した鉄粉と水とを混練することにより得られた泥状鉄水混合物を塩化銅含有廃液に投入攪拌することで、廃液中の塩化第二鉄が鉄粉と発熱を伴って激しく反応して、塩化第一鉄になるとともに、廃液中の塩化第二銅は鉄粉と反応し

て塩素イオンを放出して金属銅となり、鉄粉が放出し塩素イオンと結合して塩化第一鉄となる。しかし、このとき金属銅は鉄粉の表面をコーティングする状態に付着していることから、金属銅での付着した鉄粉を粉砕機で塩酸存在下で粉砕することで、表面の金属銅に亀裂を生じさせて内部の鉄粉と塩酸とを作用させて鉄分を溶解することで金属銅を分離させ、この金属銅を水洗することで、高純度の金属銅を回収できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

以下、本発明方法を一実施形態に基づいて説明する。図１は本発明方法の手順を示す流れ図である。

プリント配線基板等のエッチング工程等で使用されたエッチング溶剤の廃液中には、塩化第二鉄溶液及び塩化第一鉄溶液とともに塩化銅が含有されている。この塩化銅含有廃液を回収する(ステップＳ１)。

【００１１】

一方、前処理段階として、鉄粉を回転ドラム式粉砕機に投入して、パウダー状の鉄粉となるまで微粉末にする(ステップＳ２)。この微粉末化した鉄粉を撹拌混合槽に投入し、水を加えて撹拌混合して、鉄粉と水とがスラリー状混合物(泥状鉄水混合物)となるように形成する。(ステップＳ３)　ここで粉砕機により粉砕形成された微粉末は、６０から３５０メッシュの篩を通過できる程度の粒径のものをいう。また、鉄粉をスラリー化して添加するのは反応むらを少なくするとともに、反応を早くするためであり、鉄粉と水とは体積比で、１:１から１：１.５程度の比率で撹拌混合している。

【００１２】

前述の塩化銅含有廃液を撹拌槽に注入し、前記泥状鉄水混合物を順次に投入して、撹拌槽内温度を１５℃程度に維持しながら撹拌混合する。この塩化銅含有廃液への泥状鉄水混合物投入撹拌により、塩化銅含有廃液中の塩化第二鉄と泥状鉄水混合物中の鉄粉とが発熱反応して、塩化第一鉄になるとともに、塩化銅含有廃液中の塩化銅と泥状鉄水混合物中の鉄粉とが置換反応して、塩化第一鉄と金属銅とに変化する。このとき、金属銅は泥状鉄水混合物中の鉄粉の表面をコーティングする状態に付着した状態で存在することになる。(ステップＳ４)

【００１３】

そして、塩化銅含有廃液中の反応に関与する塩素成分が消費されて鉄粉との反応が治まると、泥状鉄水混合物の投入を停止する。なお、泥状鉄水混合物の投入を停止した後も数分間(例えば１０分間)撹拌を継続した後、撹拌を停止する。(ステップＳ５)

【００１４】

撹拌停止後、撹拌槽を所定時間(例えば１時間)静置する。(ステップＳ６)

この静置により、金属銅で表面がコーティングされている鉄粉は撹拌槽の底部に沈殿し、撹拌槽内の液体は塩化第一鉄溶液となる。この塩化第一鉄溶液をポンプで吸い出すとともに、撹拌槽底部に沈殿滞留している銅で被覆された鉄粉を粉砕機に取出す。(ステップＳ７)

【００１５】

粉砕機では、前述の銅で被覆された鉄粉に塩酸を投入し、粉砕機内の液の水素指数をｐＨ４以下、好ましくはｐＨ１～３の範囲に保持しながら銅で被覆された鉄粉を破砕する。この破砕により、被覆している銅に亀裂が生じ、この亀裂から塩酸が被覆銅内に浸入して被覆銅内の鉄粉や他の金属と反応し、鉄や他の金属(不純物)を取り除き、金属銅を分離する。このとき、鉄粉等にとども取り込まれたカーボンは、破砕に伴う撹拌で粉砕機中の液面に浮揚してくる。(ステップＳ８)

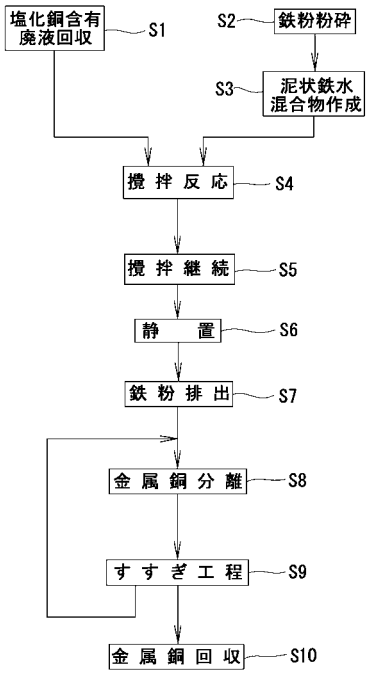
【００１６】

塩酸浴中で分離された金属銅は塩酸を排出した後、水道水の後に精製水で洗浄するすすぎ工程(ステップＳ９)を経た後、金属銅として取出す。(ステップＳ１０)

ここで、先に水道水でのすすぎを行うのは、経済的事情によるものであり、最終段階として精製水ですすぎを行うのは、不純物の付着を防止するためである。

【００１７】
また、ステップＳ８の金属銅分離工程と、ステップＳ９のすすぎ工程とを数回繰り返し、上澄液が無色になるまで繰り返すことで、回収する金属銅の純度を９８％以上の純度まで高めることができる。
【００１８】
上述の実施手順で、前処理段階として鉄粉を粉砕して微粉末にしているが、この場合の鉄粉としては、ショットブラスト作業の結果得られた鉄粉を使用しているが、研磨作業や研削作業で得られたチップ状鉄粉を破砕したものであってもよい。また、鉄粉やチップ状鉄粉を界面活性剤と水とで洗浄して油分を除去した後に粉砕して微粉末にすることもある。
【００１９】
また、すすぎ工程の終盤において、処理水の水素指数がｐＨ７程度になった際に水道水あるいは精製水中に処理物(金属銅)を所定時間放置したのち排水するようにすると、その放置により、塩化第一鉄の残液が水酸化鉄溶液になって上澄液に溶け込むことから、取り出された金属銅の純度をさらに向上させることができる。
【産業上の利用可能性】
【００２０】
本発明は、プリント基板のエッチングをはじめとする銅板のエッチングなどに使用した塩化第一鉄廃液から金属銅を回収するものに利用することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２１】
【図１】本発明方法の手順を示す流れ図である。

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０４－１３１３１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２２Ｂ　　１／００－６１／００