

電解硫酸法による主機モータ向け銅リサイクル技術の開発

酒井 尚樹
Naoki Sakai

概要

EV車および再エネ技術の普及に伴い銅需要の拡大が見込まれる中、循環型社会の実現に向けリサイクル率の向上が求められる。そこで、廃棄されたマグネットワイヤを化学処理することで、高純度の銅材のみを歩留まりよく回収でき、且つ発生した廃液を外部に排出せず繰り返し利用できるリサイクル技術を提供する。

1. はじめに

銅は高い導電性を持ち比較的安価であることから、自動車、家電、産業用などの部品で多く使用されているが、銅枯渇の懸念や銅精鉱品位の低下が見られ、その採掘・製錬工程の負担は増していると言われている¹⁾。

一方、銅精錬各社において廃棄銅を処理する取り組みが行われており、廃棄銅専用炉により銅線など各種銅材の原料となる電気銅へのリサイクルが行われている。しかしながら、国内では銅精錬設備に限られており、廃棄銅の長距離輸送が必要であることや銅精錬時のエネルギー消費が多く環境負荷が高いといった問題がある。また、再生銅活用量が正確に把握できない等トレーサビリティについても問題がある。

図1に日本の銅地金需要予測および政策の方向性を示す²⁾。EV車1台あたりの銅含有量はガソリン車の約4倍に達し、モータに使われるマグネットワイヤについても高出力化に伴う需要の増加から、供給源の確保に向けたリサイクル資源の活用が求められている。

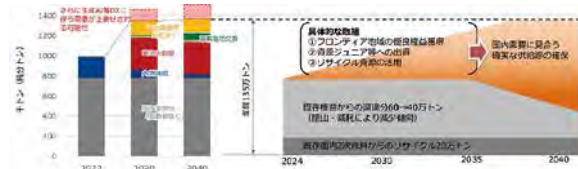


図1 日本の銅地金需要予測および政策の方向性

一般にマグネットワイヤに用いられる銅材の純度は99.99%以上であるが、銅材に絶縁膜が被覆されているため、97%程度と低くなる。そのため、図2に示す製造工程および廃棄銅フロー図³⁾より、現状純度が低く電気銅製造工程から車載外へと流れていることから、絶縁膜

を剥離し、荒引線の原料として利用するショートループなリサイクル技術が期待されている。

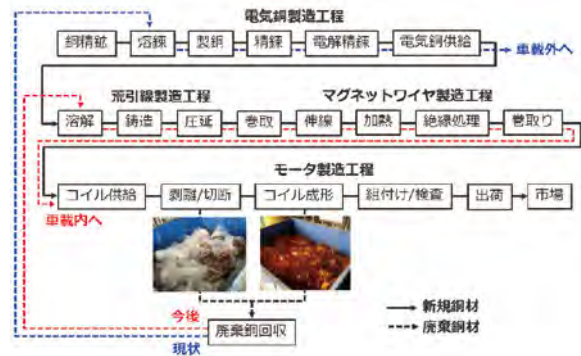


図2 製造工程および廃棄銅フロー図

2. 銅リサイクル方法検討

従来技術として、アルカリや酸による化学的な剥離除去技術はあるが、使用回数の増加による除去能力の低下や液交換費用、収集運搬費用などの廃液処理費用の増大およびそれに伴う環境負荷の増大が課題となっている。

当社の新技術として、従来技術の課題を解決するため、化学的方法の一つである電解硫酸技術の適用を検討した。本技術では、廃棄されたマグネットワイヤから高純度の銅材のみを歩留まりよく回収し、荒引線の原料としてリサイクルする。更に、剥離後の廃液については、溶液内に存在する絶縁材成分を分解除去し、外部に排出することなく、剥離溶液として繰り返し利用可能なクロージドシステムとすることで、エネルギー消費と環境負荷を低減できるリサイクル技術を提供する。

3. 実験方法

3.1 実験装置

図3に絶縁材の剥離除去方法および剥離溶液の再生方法についてのリサイクルフロー図を示す。処理工程としては、剥離溶液である硫酸溶液によりマグネットワイヤから絶縁材を剥離除去後、酸化膜が表面に形成しているため必要に応じ酸化膜を除去する工程と、剥離に使用した硫酸溶液を再生する工程からなる。

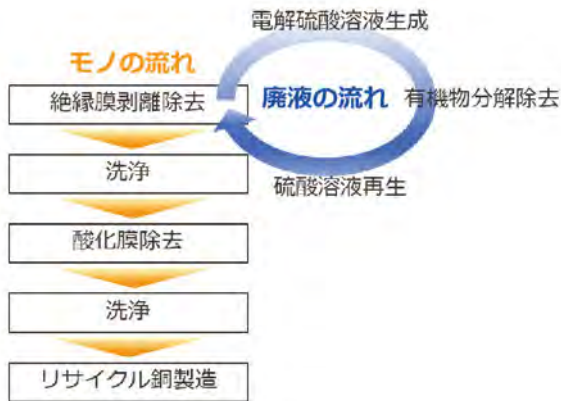


図3 リサイクルフロー図

図4に実験装置の外観写真を示す。図内左側の破線で囲んだ部分はドラフトチャンバーで、その中に剥離除去槽があり、剥離後使用した硫酸溶液をポンプでくみ上げ、図内右側の電解硫酸装置内の電解セルに導入し電解処理することで、電解硫酸溶液が生成される。そして、電解硫酸溶液により絶縁材成分であるポリイミド樹脂を分解除去することで、剥離除去用の硫酸溶液として再生することができる。

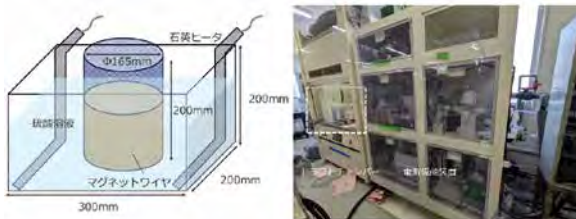


図4 実験装置

3.2 実験条件

モータから取り出したマグネットワイヤ1kgを145℃に昇温した濃度87.5wt%硫酸に60分浸漬させ、約20gの絶縁膜を溶解させた。一方、電解硫酸装置では、電解セル温度50℃、流量3~6L/min、電流密度40A/dm²、電圧25Vの条件下でホウ素をドーピングしたダイヤモンド電極を用いて電解し、硫酸溶液の再生を行った。

次に電解硫酸溶液について説明するため、図5に20℃における硫酸溶液でのイオン解離を示す⁴⁾。硫酸溶液内に存在する硫酸水素イオン(HSO₄⁻)にセル電圧

を印加し電気分解すると、高い酸化還元電位を有するペルオキシ二硫酸(S₂O₈²⁻)が生成される(式1)。しかし、ペルオキシ二硫酸は不安定なため、式(2)、(3)に示す通り、ペルオキソ一硫酸(HSO₅⁻)や過酸化水素(H₂O₂)に自己分解することから、電解硫酸溶液内には3種類の酸化剤が存在する。

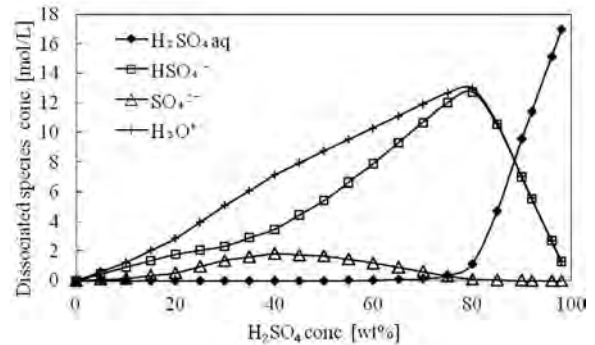
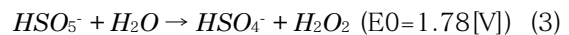
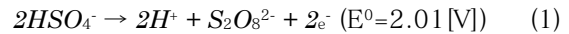


図5 硫酸の解離平衡(20℃)



特にペルオキシ二硫酸は酸化還元電位+2.01Vと高い酸化力を有しており、半導体製造に使われるフォトリジストやシリサイド金属の残差などの分解技術として利用されている⁵⁾。

この高い酸化力に着目し、剥離後使用した硫酸溶液を廃棄することなく分解除去することで、繰り返し利用することに成功したため報告する。

3.3 評価方法

銅材の銅純度測定として、電解装置(松定プレジジョン製 PLE-18-2)、電子天秤(ザルトリウス製 ENTRIS224i-1S)および原子吸光分析装置(Agilent Technologies製 AA240)を用い、電解重量法により測定した。

銅材の酸素含有量測定として、酸素分析装置(LECO製 ONH836型)を用い、JIS H 1067により測定した。また、銅材の表面酸化状態確認として、金属酸化膜測定装置(ECI TECHNOLOGY製 QC-100)を用い、SERA法により測定した。

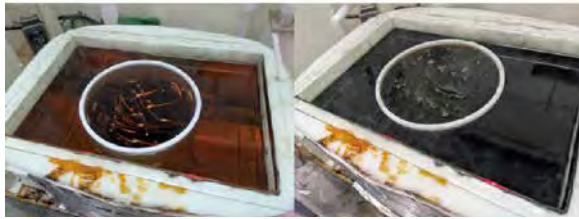
銅残存率測定として、マイクロスコープ(KEYENCE製 VHX-7000)を用い、倍率80倍で観察後、銅材部分の縦横長さを測定し残存率を算出した。

最後に、剥離溶液内の全有機炭素量測定として、全有機炭素計(島津製作所製 TOC-L)を用い、NPOC法により測定した。

4. 結果および考察

4.1 剥離後溶液の観察結果

図6に剥離前後の外観写真を示す。剥離前無色透明であった溶液が、剥離後黒色へと変化し、マグネットワイヤの入った円筒ケースの上部に溶解した絶縁材が浮遊している。また、剥離溶液は使用回数の増加に伴い更に色が濃くなり、浮遊する絶縁材の量も多くなる。



剥離前 剥離後
図6 剥離前後の外観写真

4.2 剥離後溶液内残留物の観察結果

図7に剥離後溶液内の残留物観察結果を示す。剥離後10~200 μ m程度のポリイミド樹脂残留物が溶液中に存在する。そのため、本剥離除去工程は、疎水性を有する樹脂と疎水性の硫酸溶液との間での分子間相互作用により、樹脂が徐々に崩壊する物理的な反応であり、剥離後は樹脂が硫酸溶液中に分散し溶け混ざり合っている。



剥離溶液内残留物 拡大画像

図7 剥離溶液内残留物観察結果

4.3 銅純度分析結果

表1にマグネットワイヤ(絶縁膜剥離前品)、絶縁膜剥離除去品、絶縁膜/酸化膜除去品の外観写真および銅純度分析結果を示す。

表1 銅純度分析結果

サンプル	外観写真	銅純度
マグネットワイヤ (絶縁膜剥離前品)		97.1%
絶縁膜除去品		99.96%
絶縁膜/酸化膜除去品		99.99%

絶縁膜を除去することで、銅純度が無酸素銅同等レベルの純度(99.96%以上)となるが、表面に酸化膜を形成しており銅材表面の色が暗褐色となっている。絶縁膜除去後更に酸化膜を除去すると銅純度が99.99%となり、無酸素銅同様の金属光沢のある赤褐色となる。

4.4 酸素含有量および金属酸化膜分析結果

図8に酸素含有量分析結果および金属酸化膜測定結果を示す。絶縁膜除去品の酸素含有量は0.002%であり、無酸素銅($\leq 0.001\%$)と比較し酸素含有量が若干多いが、酸化膜を除去することで酸素含有量は $\leq 0.001\%$ となり、無酸素銅同等となる。

また、SERA法による金属酸化膜測定結果より、絶縁膜除去品は酸化膜厚が32.0nm(Cu_2O 膜厚8.5nm, CuO 膜厚23.5nm)であり、絶縁膜剥離時の加温により酸化が進み CuO の割合が多くなったと推測する。それに対して、酸化膜除去品の酸化膜厚は3.0nm(Cu_2O 膜厚2.0nm, CuO 膜厚1.0nm)と Cu_2O 、 CuO ともに大幅に減少している。

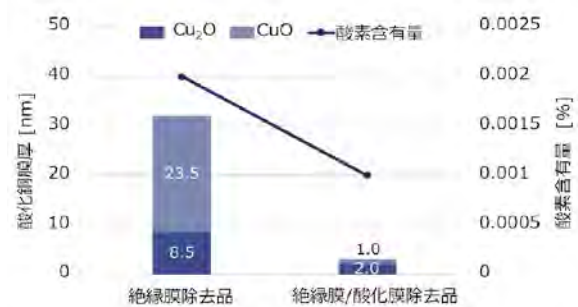


図8 酸素含有量および金属酸化膜分析結果

4.5 銅残存率測定結果

表2に銅残存率測定結果を示す。断面観察結果より、絶縁膜剥離前の銅材部分と比べ銅材表面が凸凹しているなど銅が溶解している形跡はみられない。また、断面積より算出した絶縁膜除去品の銅残存率は99.73%、酸化膜を除去しても99.22%となり、回収する銅材が溶解することなく、回収率99%以上の高い歩留まりを得る。

表2 銅残存率測定結果

サンプル	外観写真	断面積	銅残存率
マグネットワイヤ (絶縁膜剥離前品)		4.310mm ²	—
絶縁膜除去品		4.290mm ² (▲0.012mm ²)	99.73%
絶縁膜/酸化膜除去品		4.276mm ² (▲0.034mm ²)	99.22%

4.6 全有機炭素量分析結果

図9に①剥離溶液、②剥離溶液分解後の外観写真および全有機炭素量測定結果を示す。また、今回繰り返し安定性を評価するため、剥離および分解の一連の工程を1サイクルとし、2サイクル目を③分解後#2、3サイクル目を④分解後#3として示す。結果から、①剥離溶液の着色状態が黒色であるのに対し、分解することで無色透明となり、全有機炭素量も大幅に減少する。また、繰り返し安定性をみても、着色状態および全有機炭素量が変わらず安定した挙動を示している。

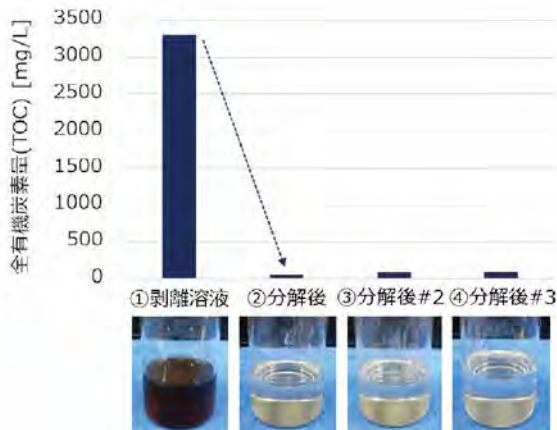


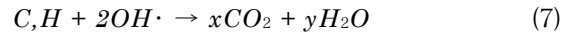
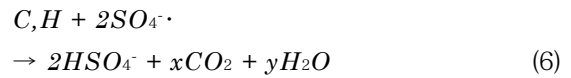
図9 全有機炭素量分析結果

剥離溶液中に残存するポリイミド樹脂を分解除去し再生するメカニズムについて説明する。ペルオキシ二硫酸($S_2O_8^{2-}$)と樹脂との反応は比較的遅い反応であり、また硫酸水素イオン(HSO_4^-)へと自己分解してしまうため、樹脂の酸化分解に対して有効に作用しない。そこで、式(4)より、ペルオキシ二硫酸に熱エネルギーを加えることにより分解し硫酸ラジカル($SO_4^{\cdot-}$)を生成する。そして、式(5)よりペルオキシ二硫酸の一部は、ペルオキソー硫酸とヒドロキシラジカル(OH^{\cdot})へと自己分解される。

ペルオキシ二硫酸の酸化還元電位+2.01Vであるのに対して、硫酸ラジカルの酸化還元電位は+2.5~3.1 V、ヒドロキシラジカルの酸化還元電位は+2.7 Vとより高い酸化還元電位を有する。また、持続時間としては、硫酸ラジカルが30~40sであるのに対してヒドロキシラジカルは20nsであり、硫酸ラジカルの方が高い酸化力を有し、かつ持続時間が長いため分解においてより効果的であると思われる⁶⁾。この高い酸化力により、生成した硫酸ラジカルやヒドロキシラジカルは、樹脂から電子を奪うことで、安定な芳香族化合物や不飽和結合なども解裂させることができ、それぞれ式(6)、(7)に示す通り、最終的には二酸化炭素や水などの無害な物質へと酸化分解され、溶液内から樹脂が除去される。

樹脂の酸化分解後の溶液については、硫酸濃度が変化することなく硫酸イオンへと戻るため、剥離除去工程にて繰り返し使用可能となる。よって、剥離溶液の長寿命

化が図れるシステムを提案できる。



5. おわりに

本技術を用いることで、硫酸溶液により廃棄されたマグネットワイヤから高純度の銅材のみを歩留まりよく回収でき、無酸素銅同等レベルの品質を得ることがわかった。更に、廃液中に存在する絶縁材成分を電解硫酸溶液により分解し、外部に排出することなく、剥離溶液として繰り返し利用するシステムの提案ができ、この技術については特許登録となっている。

今後は、マグネットワイヤへのリサイクル銅材適応に向け取り組んでいく。

謝辞

本研究を進めるにあたり、共同研究頂いたマイクロエース株式会社および社内外の関係者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 銅ビジネスの変異
- 2) 経済産業省 METIJournal
<https://journal.meti.go.jp/policy/202510/41935/>
- 3) 角 正臣;日本鉱業会誌/89 1022 ('73-4), p.281
- 4) Nobuko Gana, Yuichi Ogawa, Tatsuo Nagai, Toru Masaoka, Kurt Wostyn, Farid Sebaai, Frank Holsteyns, Paul W. Mertens: ECS transactions, Vol.69, No.8, p.p.277-284 (2015)
- 5) 永井達夫: 表面技術協会, Vol.67, No.8, p.p.421-426 (2016)
- 6) Zhendong Li, Yanmei Sun, Dongfang Liu, Malan Yi, Fang Chang, Huiting Li & Yunyi Du.: Catalysts, Vol.12, No.1092, p.p.1-18(2022)

筆者



酒井 尚樹

材料技術部
モビリティ材料第2開発室
表面処理材料開発に従事