

平成 23 年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業

総合研究報告書

使用済み廃棄物等の炭化処理による

レアメタルおよび炭素の資源回収

(K 2 1 2 6 , K 2 2 0 9 0 , K 2 3 4 5)

平成 24 年 3 月

(研究代表者) 東京大学 藤田 豊久

DODBIBA Gjergj

村上 進亮

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業
(平成21年度～平成23年度)

所 管 環境省

国庫補助金 24,467,000 円

研究課題名 使用済み廃棄物等の炭化処理によるレアメタルおよび炭素の
資源回収

研究期間 平成21年4月28日～平成24年3月31日

研究代表者名 藤田豊久 (東京大学)

研究分担者名 DODBIBA Gjergj (東京大学)
村上進亮 (東京大学)

1. 背景・目的

近年、資源の有効利用のため、廃棄物からの有価物のリサイクルが求められている。中でも、使用済み電気・電子機器：WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) は、国内では家電リサイクル法および資源有効利用促進法、欧州ではWEEE指令が制定され、積極的なリサイクルが求められている。多くのWEEEはプリント基板を含み、プリント基板は銅の他に金、銀等の貴金属も含有している。貴金属の含有濃度により採算上回収可能な場合、通常は手解体の工程で分解・回収され、銅製錬所へ売却されている。

プリント基板は、銅、貴金属以外にもニッケル、タンタル、ニオブなどのレアメタルを含有している。しかし、プリント基板が銅製錬プロセスへ送られた場合、回収される金属は銅製錬のプロセス上で回収される元素に限られ、その他のレアメタル類はスラグとして廃棄されている。レアメタルの重要性が増すに伴い、プリント基板中のレアメタルを経済的に回収するプロセスを構築することが求められている。

通常、プリント基板中のレアメタルは特定の実装部品中に存在している。そのため、基板からレアメタルを含んだ実装部品を物理的に分離し回収した後、その中から対象金属を濃縮、精製していくことが望ましい。そこで本研究では、プリント基板に対するレアメタルの分離回収および濃縮プロセスを構築することを目標とする。

これまでも、プリント基板破砕片からの金属分の分離濃縮について、様々な物理的選別手法が研究されている。しかし、プリント基板中には有機分として主にエポキシ樹脂が含まれており、これが金属部分と強固に接着しているため、物理的手法だけで金属部を分離濃縮することは難しい。また、エポキシ樹脂やその他のプラスチック中には、難燃剤として臭素やアンチモンが含まれており、これらは製錬所において炉を損耗させる原因となっている。そこで、本研究では、これら嫌忌成分を除去し、金属分を有機分から分離させる方法として炭化処理法に着目した。ここで、炭化処理とは、固体を無酸素状態で加熱し、有機成分を熱分解することである。炭化処理によって、プリント基板中に含まれる樹脂類は熱分解され、炭化物中には主に金属成分が酸化することなく残留する。金属分が酸化されない場合、その電氣的磁氣的性質を利用した選別手法が有効となる。その

ため、炭化後の工程で効率的にレアメタルを濃縮することが期待できる。

本研究では、使用済み電気・電子機器に含まれている電子基板 Printed Circuit Board(PCB)から、まず、実装部品と基板を分離する方法として、水中爆砕や機械的粉碎を試みる。実装部品をはずした基板は炭化し、銅箔はスタンプミルで単体分離する。シリカと銅は静電選別で分離することが期待される。また、積層コンデンサ(MLCC)はレアメタルのニッケルを含み炭化した粉より磁選により分離し、鉛やスズを含むはんだとの分離を試みる。一方、基板から除去された各種実装部品の中にはレアメタルのタンタルコンデンサ、アルミ、ニッケル、プラスチック等が含まれる。アルミコンデンサは渦電流選別で、プラスチックは風力選別や帯電選別で分離する可能性がある。分離されたタンタルコンデンサは炭化ではなく、空気中加熱によりタンタルとその他の金属の分離を試みる。

最後に、本研究のプロセスの総合的なレアメタル濃縮プロセスの消費エネルギー、経済性、環境影響評価を行う。

2. 実験方法

2.1 水中爆破破砕

通常、銅製錬所では、プリント基板を機械的に破砕し、炉のハンドリングに適したサイズへ調節した後、炉内へ投入している。ここで用いられる機械的な破砕法では、実装部品と主基板(以下ベア板と呼称)の分離性が悪く、破砕片から実装部品のみ回収することが困難であるばかりでなく、過粉碎により粉末状の破砕物が発生する。粉末となった破砕物はレアメタル濃度が低いため、ここから経済的にレアメタルを回収することは困難である。そのため、実装部品のみを効率的に分離する破砕方法が様々に研究されている。

本研究では、その一手段として、水中爆破破砕法を検討した。水中爆破破砕法とは、対象物を水中で爆薬により破砕する方法である。爆破の際の衝撃波の伝播速度が物質の比重差によって異なるために、異なる物質の界面で引き剥がす力が働き、結果として単体分離性の良い破砕片が得られると期待される。

用いた爆薬は含水爆薬と呼ばれるもので、主成分は硝酸アンモニウム、アルミニウム屑、

水、油から成る。レアメタルを含む対象基板として、パソコンと家電からそれぞれ取り出された基板を使用した。パソコン用基板(以下PC基板)はエポキシ樹脂製、家電用基板(以下家電基板)フェノール樹脂製であった。これらの基板をプラスチック製容器内で含水爆薬10gの周囲に配置し、銅製雷管を1本取り付けた後、80Lの水を貯めたステンレスタンク中にプラスチック製容器を上部から水中に吊り下げ保持した。爆破後は、破砕片をタンク下部に設置した網から収集した。破砕による水への影響を見るため、破砕前後でそれぞれタンクの水を採取し、誘導結合プラズマ発光分光装置(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer: ICP-AES、PerkinElmer製 Optima 5300DV)による分析に供した。

2.2 破砕基板の分別と炭化処理

現在銅製錬所で工業的に処理されている廃基板中のレアメタル濃度を調査するために、製錬所で集荷、破砕された廃基板を約30kg採取した。基板は2段破砕され、破砕片のサイズは20mm以下となっている。この破砕片を篩分けした後、4mm篩上については、手選別によってベア板、プラスチック、金属片、実装部品、金属とプラスチックの混合物に分別した。さらに、実装部品はその形状によって、円筒型、円盤型、箱型、その他に分別した。

各分別物を約10g採取し、蓋付磁性るつぼに入れ、定置型電気炉内に設置した。これを400~800℃で1時間炭化処理した。無酸素雰囲気を維持するため、炉内へ窒素ガスを15L/minで流通させた。このとき、処理前の炉内の酸素濃度は2.5%であった。

処理後、るつぼを取り出して空冷し、炭化物を乳棒で0.5mm以下へ粉砕した。粉砕できない金属部分は篩分けによって除去した。粉砕した炭化物は、波長分散型蛍光X線分析装置(Wave Dispersive X-ray Fluorescence Analyser: WDX-XRF、リガク製 Supermini)で成分濃度を測定した。

2.3 コンデンサーの熱処理および選別処理

レアメタルを含んだ主な実装部品として、セラミックコンデンサー、タンタルコンデンサー、

酸化ニオブコンデンサーがある。破碎処理によって基板から分離したこれらの部品に対し、熱処理および選別処理によって各レアメタルを濃縮することを検討した。

対象とする部品として、現在市販されているセラミックコンデンサー、タンタルコンデンサーをそれぞれ積層チップ型とラジアルリード型の2種類用意した。酸化ニオブコンデンサーは積層チップ型のみ用意した。表1に使用したコンデンサーの仕様を示す。

表1 使用したコンデンサーの種類と仕様

種類	実装	サイズ	単位重量(g/個)	定格電圧	定格静電容量
セラミック	積層チップ ^o	3.2×2.5×1.4mm	0.055	50V	0.47 μF
セラミック	ラジアルリード ^o	5.0×3.5×2.5mm	0.119	50V	0.1 μF
タンタル	積層チップ ^o	6.0×3.2×2.6mm	0.175	20V	33 μF
タンタル	ラジアルリード ^o	7×4.5mm	0.126	35V	1 μF
酸化ニオブ ^o	積層チップ ^o	6.0×3.2×2.6mm	0.154	6.3V	100 μF

各コンデンサーについて、熱重量 / 示差熱分析計 (Thermogravimetry / Differential Thermal Analyzer: TG-DTA、リガク製 ThermoPlus EVO TG8120) によって熱挙動を調査した。

その後、各コンデンサーを約 5g 蓋付磁性るつぼに入れ、2.2 項と同様に炭化処理した。処理後、るつぼを取り出して空冷し、炭化物を乳棒で 0.5mm 以下へ粉碎した。粉碎できない金属部分については 0.5mm で篩分けし、磁着物はフェライト磁石による磁力選別によって回収した。また、炭化処理と比較するため、空気中での焼却処理も行った。焼却処理後は炭化処理時と同様に篩分けおよび磁力選別を行った。

さらに、得られた粒径 0.5mm 以下の熱処理物について、レアメタルを濃縮させるために比重選別を行った。比重選別装置として、湿式遠心分離機 FALCON Concentrator L-40 (rotor 径 94mm、最大回転数 2400rpm) を用いた。所定のサイズまで粉碎した熱処理物 5g をスラリー状態で供給し、供給水圧 1.4kPa および所定の回転速度で約 2 分間遠心分離した。回収した tailings (低比重物)、concentrate (高比重物) は 2.2 と同様に WDX-XRF を用いて成分分析を行った。

図1に本実験フロー図を示す。

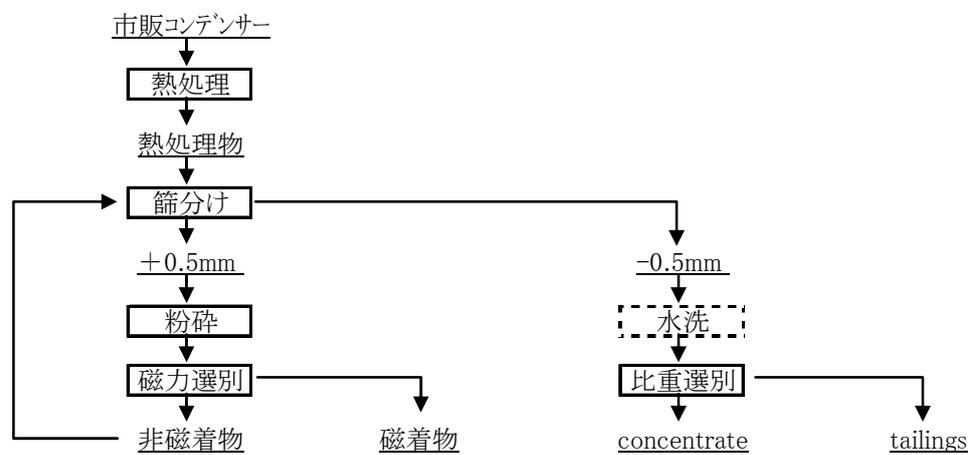
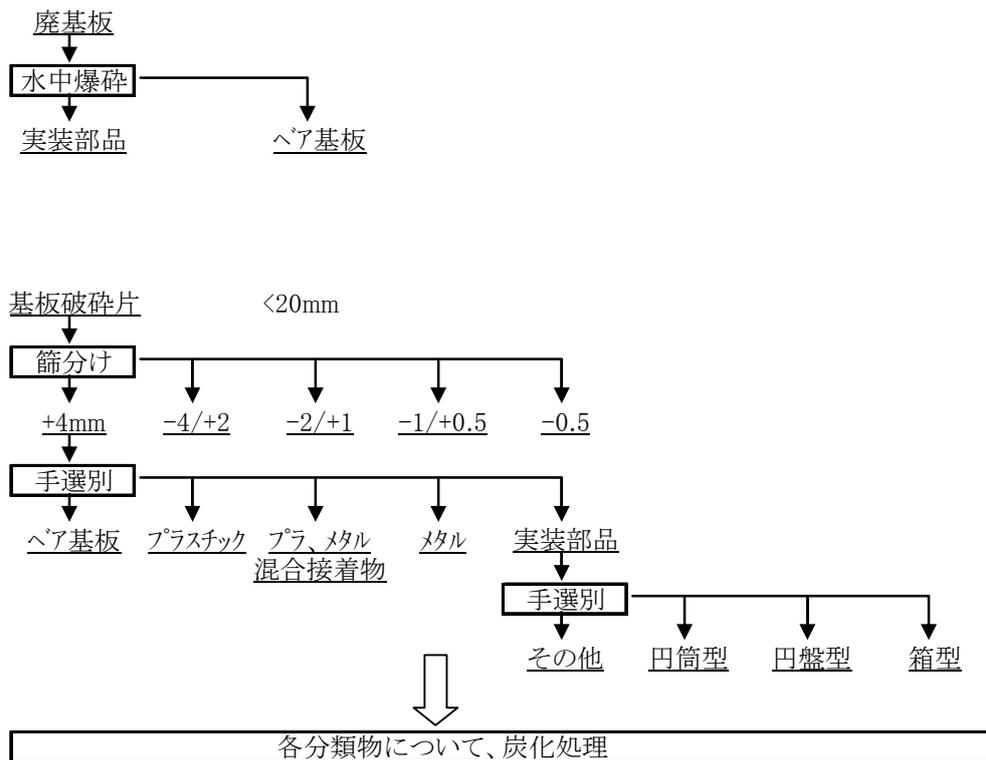


図1 各実験フロー

積層セラミックコンデンサ Multi Layer Ceramic Capacitor (MLCC) では、ニッケルの濃縮を検討した。MLCC の内部は金属ニッケル層とセラミックス層が多層構造をとっている。そのため、熱処理後も重量、形状ともに不変であり、容易に磁着する。その

ため、熱処理と磁選によってニッケルを濃縮および不要成分を分離することが期待できる。MLCCは小型化が進んでいるため、廃PCBの破碎処理によって、一部のMLCCはPWB上に残り、一部は剥離されて破碎基板の細粒部に濃縮すると考えられる。よって、MLCC付きPWBと破碎基板細粒それぞれについて調査した。図2に処理フローを示す。

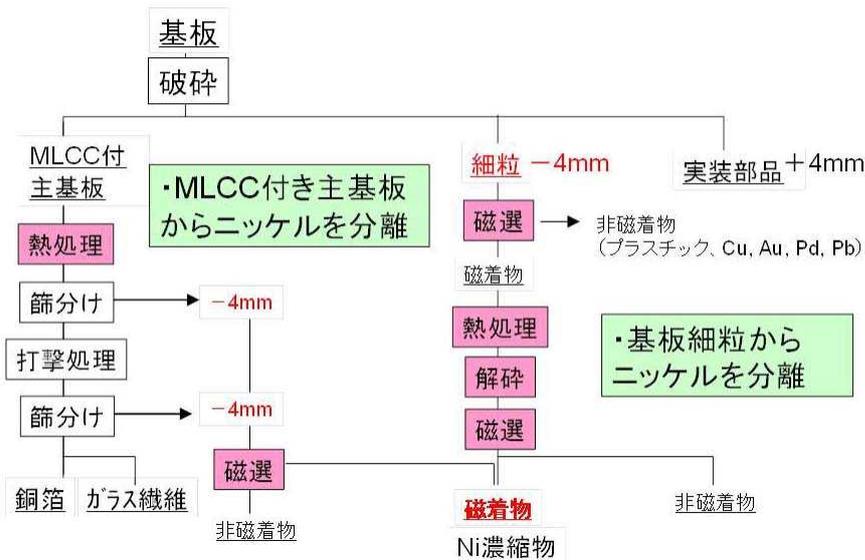


図2. 基板からのニッケル濃縮フロー

3. 実験結果と考察

3.1 水中爆破破碎

図3に得られた破碎片および部品の重量比率を示す。爆破後のタンク中の水を分析した結果、全ての項目について排水基準を満足していた。

家電基板は、ベア基板が直接破碎されたため、破碎片のサイズが大きく、実装部品はほとんど剥離されなかった。一方、PC基板ではベア基板は破碎されず、実装部品のみが剥離された。写真1にPC基板の剥離部品を示す。

この結果は、樹脂の種類による基板の強度の差異が大きく影響していると思われる。よって、基板の種類によって爆薬量や基板の配置位置を適宜調整することが必要である。

今回は爆薬量が少量であったため、基板中の剥離範囲は約200mm四方と限定的であったが、水中爆破破碎によって実装部品のみを剥離できることが明らかとなった。今後

は、スケールアップに伴い、爆薬量や爆薬と基板の配置方法を詳細に検討していく必要がある。

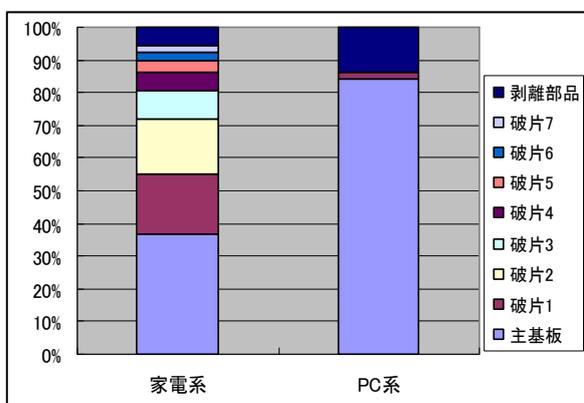


図3 基板の水中爆破後の破碎片重量



写真1 PC基板水中爆破後の剥離部品

3.2 破砕基板の分別と炭化処理

表2に採取した破砕基板中の各分類物の重量比率を示す。実装部品は基板中の約4%であった。

図4に各分類物の炭化処理時の重量変化を示す。箱型実装部品は重量減少量が最も大きくなったが、これはフィルムコンデンサーが主体であるためと思われる。

表3に600℃で炭化処理した残渣の重量および成分濃度を示す。円筒型はアルミ板を取り除いて分析した。円盤型と箱型は、亜鉛が高濃度であった。これは、バリスタと呼ばれる抵抗素子中に含まれる酸化亜鉛によるものと思われる。レアメタルを高濃度で含有するものはほとんどみられず、わずかに破碎片-2/+1mm および-1/+0.5mm についてニッケルが数%含まれていた。プラスチックを含むものにはアンチモンが高濃度であった。タンタルコンデンサー由来のタンタルは検出されなかった。今回約30kgの試料を採取したが、基板中には必ずしもレアメタルが含んだ部品が存在しているとは限らないことがわかった。よって、基板からのレアメタルの回収においては、まず廃基板が使われていた用途によって予め分別しておく必要がある。

表2 破碎基板中の重量比率

		kg/t-基板
+4mm		713
	ヘア板	462
	その他	251
	プラスチック	76
	プラ+メタル	87
	メタル	49
	実装部品	39
	円筒型	15.3
	箱型	8.7
	円盤型	3.6
	その他	11.0
-4mm		287
	-4/2mm	190
	-2/1mm	74
	-1/0.5mm	17
	-0.5mm	6.1
基板破碎物 <20mm		1,000

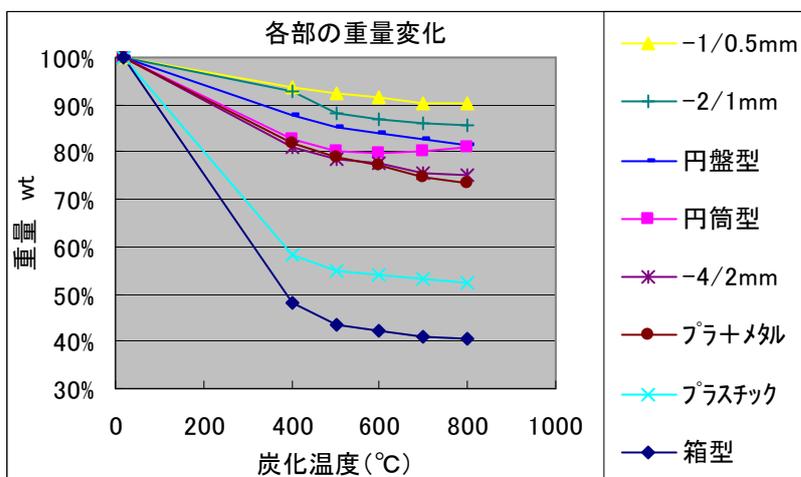


図4 廃基板の各分類物の炭化処理時の重量変化 (各温度で1時間保持)

破碎片-2/+1mm および-1/+0.5mm については、ニッケルのほか金も検出されておりこれは、破碎片中の金属線が由来であると思われた。そこで、炭化残渣を篩分けし、金属線と粉末に選別した。結果、粉末のニッケル濃度は0.8%となり、金は検出されず、ニッケルや金の大部分が金属線由来であることがわかった。よって、これらの破碎片中から金属線を分離することにより、ニッケルや金を高率的に回収できると思われる。

表3 600℃炭化後の残渣のXRF分析結果

	-4/+2mm	-2/+1	-1/0.5	-0.5	プラ+メタル	円筒型	円盤型	箱型	プラスチック
kg/t-基板	148	64	15	5	66	12	3	4	41
Cu	17.8	27.4	25.2	11.0	15.8	3.0	2.2	1.7	4.1
Zn	2.2	5.9	4.8	3.1	3.5	20.2	65.9	28.8	3.9
Pb	5.2	3.2	5.1	11.1	2.0	8.8	0.6	16.2	3.6
Ag	0.0	0.4	1.0	0.5	1.2	1.2	1.0	0.0	1.6
Au		0.2	0.7						
Fe	1.8	1.4	2.5	4.2	1.9	2.7	0.5	2.3	2.9
Al	1.2	0.9	1.0	1.3	0.1	6.2	0.7	5.4	1.2
Sn	7.7	16.9	15.3	11.4	6.7	4.6	3.9	17.0	0.7
Br	11.6	4.8	4.8	7.7	8.6	2.5	0.6	10.5	4.2
Si	9.2	6.3	7.2	7.0	17.3	10.7	5.3	2.1	7.8
Ca	7.9	3.3	3.5	9.4	3.8	5.6	0.0	0.0	14.1
Ni	0.9	2.2	3.6	0.6	1.1	0.2	0.3	0.1	0.3
Ti	1.1	1.6	2.1	1.3	0.5	1.9	0.7	1.2	1.4
Mn	0.3	0.1	0.2	0.4	0.1	2.2	0.5	0.0	1.9
Ba	5.2	0.0	4.4	6.3	0.0	0.0	3.5	0.0	0.0
Sb	4.0	1.8	1.3	0.9	11.6	0.8	3.9	6.7	15.6
状態	メタル+粉	メタル+粉	メタル+粉	メタル+粉	メタル+粉	Al板+粉	粉	粉	粉

3.3 コンデンサーの熱処理および選別処理

図5に各コンデンサーの空気中でのTG-DTA分析結果を示す

積層チップ型セラミックコンデンサーは全く重量減少を示さず、完全に無機物から成ることがわかった。それに対し、その他のコンデンサーでは、約 330℃付近から重量が減少し始め、600℃付近で重量減少が停止する挙動を示した。すなわち、約 600℃でモールド部の樹脂の熱分解が完了していると思われる。

この結果を受けて、各コンデンサーを600℃で1hr炭化処理した。表4に炭化処理残渣の重量と、乳鉢による粉碎処理後の内訳を示す。積層チップ型コンデンサーの炭化時の外観観察では、モールド部も焼結体部も共に脆くなっていたが、完全には粉化していなかった。よって、モールド分と焼結体との明確な分離は不可能と判断し、全て粉碎処理を施した。

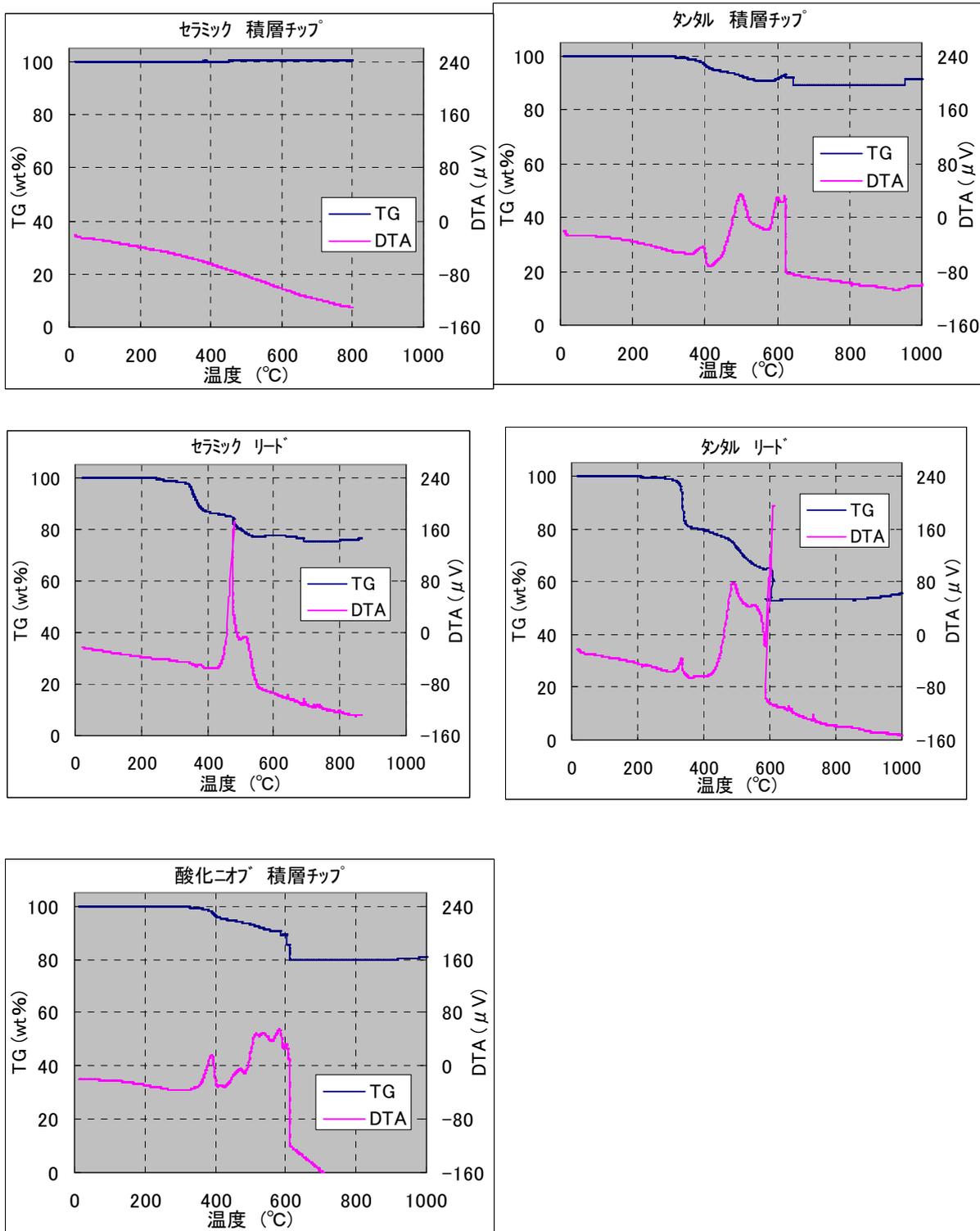


図 5 各コンデンサーの TG-DTA (空气中、昇温速度 5°C/min) 結果

積層チップ型タンタルコンデンサーについては、空气中において適当な温度と時間で熱処理することにより、モールド部分のみ粉化させ、タンタル焼結体と分離できることが報

告されている。そこで、今回使用したコンデンサーについて、空気中での熱処理による外観の変化を観察したところ、500℃では成形状態であったものが、600℃でモールド部分が粉化した。よって、積層チップ型タンタルコンデンサーは別途空気中で 500℃1hr 焼却処理した。

酸化ニオブコンデンサーも同様に空気中での熱処理による外観の変化を観察したところ、500℃でモールド部分が粉化した。よって、酸化ニオブコンデンサーは別途空気中で 400℃1hr 焼却処理した。

表 5 に空気中での熱処理残渣の重量と内訳を示す。表における粉砕前-0.5mm とは、熱処理によって粉化されたものを意味し、粉砕前+0.5mm とは、熱処理後も 0.5mm 篩上で成形状態を保ったものを意味する。

表 4 各コンデンサーの炭化処理 (600℃、1hr) 残渣の重量と内訳

種類	残渣量 g/g	内訳		粉砕後 -0.5mm'
		+0.5mm 金属部	磁着性	
セラミック積層	1.00	-	-	0.99
セラミックリード	0.92	0.74	磁着	0.16
タンタル積層	0.93	0.13	磁着	0.78
タンタルリード	0.83	0.55	磁着	0.28
ニオブ積層	0.92	0.16	非磁着	0.75

表 5 各コンデンサーの空気中での焼却処理 (1hr) 残渣の重量と内訳

種類	温度 ℃	残渣量 g/g	内訳		粉砕前	
			メタル	磁着	-0.5mm	+0.5mm
セラミックリード	500	0.94	0.69	磁着	0.24	-
タンタル積層	500	0.93	0.14	磁着	0.29	0.50
ニオブ積層	400	0.92	0.18	非磁着	0.41	0.33

同一温度で、図 5、表 4、5 の重量差を求めることにより、炭化処理時の固定炭素量が計算できる。すなわち、600℃、1hr の炭化処理ではリード型セラミックで 14%、積層タンタルで 4%、リード型タンタルで 30%、積層ニオブで 12% の可燃分が固定された。リード型では有機分が多く含まれていることがわかる。

表6に各熱処理残渣の成分分析結果を示す。

セラミックコンデンサーでは、主成分は Ni、Ba、Ti、Cu、Sn であった。これは、誘電体のチタン酸バリウムと、電極およびめっき成分と考えられる。リード型では、臭素が残留し、その他の不純物も多い。また、リード型焼却時は、Pb、Cu、Fe、Sn の混入が激しい。これは、焼却時にリード部分が酸化され、粉碎処理時に-0.5mm へ混入したものと推測される。炭化処理によって不純物の少ない残渣を得ることが可能である。

タンタルコンデンサーでは、主成分は Ta、Ag、Si、Mn であった。これは、モールド添加物の二酸化ケイ素、電解質の二酸化マンガンなどと考えられる。リード型では、セラミックコンデンサーと同様に臭素が残留し、その他の不純物も多い。積層型では、500℃焼却後の篩分けにより、脱 Si、Al、Ti、Zn、Fe が可能であり、Ta が濃縮されている。この篩分け処理による+0.5mm 側への Ta の回収率 91%だが、同じく有用成分である Ag の回収率は 34%となり、Ag のロスが大きくなった。逆にいえば、-0.5mm 側から Ag を抽出すれば Ag と Ta の別個回収が可能と考えられる。

酸化ニオブコンデンサーでは、主成分は Nb、Ag、Si、Mn であった。これはタンタルコンデンサーと同様の構成部と考えられる。400℃焼却後の篩分けにより、脱 Si、Cu、Al、Ti、Fe が可能だが、Nb の回収率は 48%、Ag の回収率は 38%となり、タンタルコンデンサーの場合と比べてロスが大きい。外観からも、タンタルコンデンサーと比べて焼結部分が脆くなっており、モールド部分との分離性が悪いことがわかる。よって、この分離性を向上させるため、最適な処理温度と時間の調査が必要である。

表6 熱処理残渣の重量および成分濃度（上段：ベースメタル他、下段：レアメタル類）

種類	処理	重量 (wt%)									
		g/g	Cu	Zn	Pb	Ag	Fe	Al	Sn	Br	Si
セラミック積層	600℃炭化	0.99	4.2	0.1			0.1	0.2	2.3		0.8
セラミックリード	600℃炭化	0.16	7.3	0.3	1.1		1.4	0.1	5.0	0.4	9.3
	500℃焼却	0.24	12.1	0.1	7.7	0.3	9.8	0.1	9.1	2.0	6.5
タンタル積層	600℃炭化	0.78		0.6			2.4	1.8	0.2		15.1
	500℃焼却+0.5mm	0.50					1.9	0.1	0.0		0.3
	500℃焼却-0.5mm	0.29		1.7			6.2	3.5	0.5		25.9
タンタルリード	600℃炭化	0.28	0.7	0.2		1.9	8.9		2.8	2.3	13.0
ニオブ積層	600℃炭化	0.75	0.1			5.2	1.1	0.1			12.4
	400℃焼却+0.5mm	0.23	0.1			5.9	0.2	0.0			2.9
	400℃焼却-0.5mm	0.41	0.2	0.0	0.0	5.6	1.6	0.1			18.7

種類	処理	(wt%)						
		Ti	Ba	Sb	Ni	Mn	Nb	Ta
セラミック積層	600℃炭化	17.2	45.4		10.5			
セラミックリード	600℃炭化	12.2	24.1	1.1	5.3	0.5	0.1	1.5
	500℃焼却	6.1	13.2	0.7	2.9	0.1		0.1
タンタル積層	600℃炭化	1.8				11.6		39.6
	500℃焼却+0.5mm					13.5		62.8
	500℃焼却-0.5mm	2.8				9.2		11.4
タンタルリード	600℃炭化	2.2		2.4	0.1	6.8		34.0
ニオブ積層	600℃炭化	1.5				17.6	35.2	0.2
	400℃焼却+0.5mm	0.2				20.0	40.6	
	400℃焼却-0.5mm	2.1				9.4	25.0	0.1

以上の結果から、セラミックコンデンサーではチタン酸バリウムの分離、タンタルおよび酸化ニオブコンデンサーでは、二酸化ケイ素および二酸化マンガンとの分離が大きな課題である。

前者に対しては、湿式磁力選別による効果が期待できる。後者に対しては、積層型の空気中での熱処理により、モールド部を分離できることが確認されたが、コンデンサーの種類によって最適な条件が異なることがわかった。従って、この処理には予めコンデンサーを分別することが必要である。

これ以外の選別方法として、湿式比重選別を試みた。金属タンタルの比重は16.6g/cm³であり、酸化(V)タンタルの8.7g/cm³と比べて大きく、炭化処理によってタンタルが酸化されなければ、タンタルを容易に濃縮できることが期待される。

残渣5gに対し、粉碎粒径を $\leq 75, 500 \mu\text{m}$ 、供給水圧1.4kPa、遠心加速度5, 11Gで行った。粗粒では分離できたものの、タンタルの濃縮効果はほとんど得られなかった。粒径小では大半の供給物が tailing 側へと移行した。

また、リード型の場合は、処理後に臭素が残留した。これを除去するため、残渣の水洗処理を行った。水洗処理は、残渣 5g を 0.5mm 以下に粉碎後、常温および 80℃ で 1 時間行った。水洗による重量減少は 15% ほどであった。図 6 に臭素濃度変化を示す。臭素は水洗によって除去されることがわかり、特に水洗工程を設けなくとも、後段の湿式選別処理過程において同様の効果が得られるものと思われる。

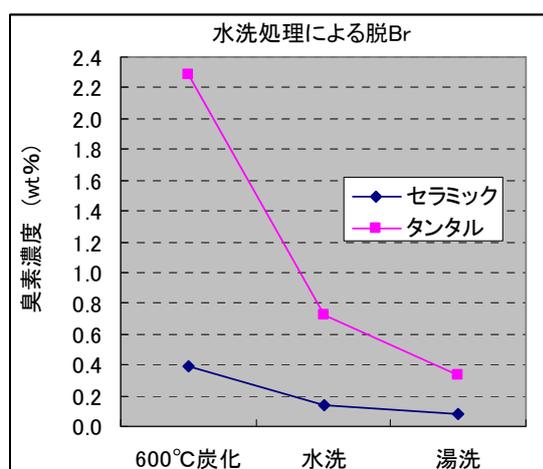


図 6 リード型コンデンサーの 600℃炭化処理残渣
に対する水洗処理(1hr)による臭素濃度変化

・ MLCC 付き PWB からのニッケル濃縮

MLCC 付き PWB を対象として、PWB を低酸素雰囲気下で熱処理した後、打撃（スタンプ）処理によって銅箔とガラス繊維を分離し、さらに磁選処理によって MLCC を回収した。

磁選の磁力が高くなると、不純物として非磁着物の巻き込み量が増加し、ニッケル品位は低下した。図 7 に各熱処理温度での 0.1T 磁選による磁着物の金属品位を、図 8 に産物の金属分配率を示す。図 7 に示すように、熱処理温度が高温になるほど、回収される MLCC 量が増加し、ニッケル品位が向上した。ただし、図 8 に示すように、高温になるほど、銅、鉛、錫の揮発量が増大した。銅の揮発ロスを減らすため、873K での熱処理が最適とした。

熱処理温度 873K、0.1T 磁選によって、ニッケルは−4mm 磁着物へ濃縮し、ニッケル品位は処理前の 0.16 から 6.7%へ向上、ニッケル実収率 74%を得た。またニッケル濃縮物中への銅ロスは 1%未満であった。銅の大半は+4mm へ残留し、銅品位は処理前の 23 から 31%へ向上、銅実収率 90%を得た。鉛および錫は、含有量の各 82%、92%を排ガス系あるいは−4mm 非磁着物へ分離した。

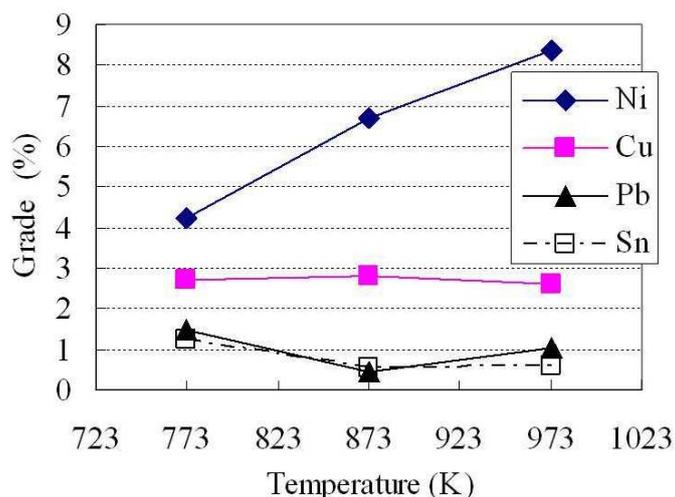


図 7 MLCC 付き PWB からのニッケル回収試験 (0.1T 磁着物の品位)

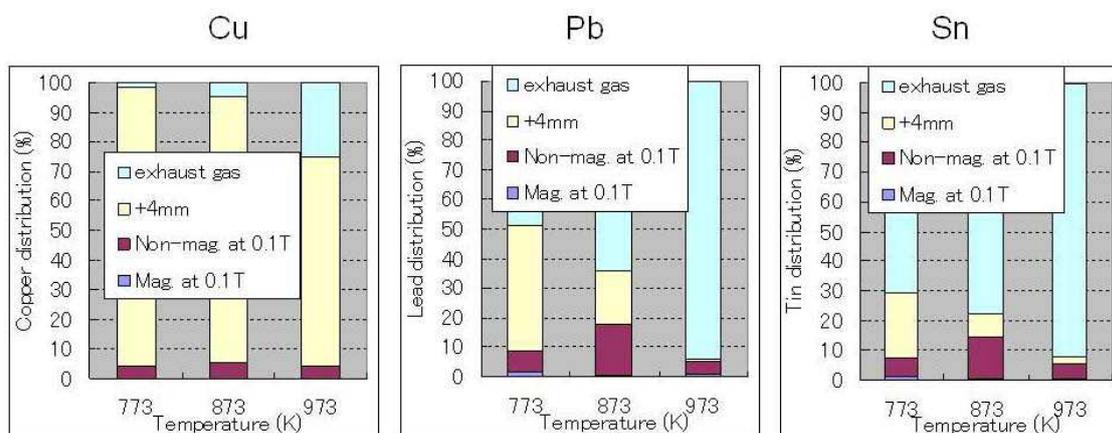


図 8 MLCC 付き PWB からのニッケル分離試験： 4mm 篩分け
0.1T 磁選処理産物の分配率 (処理した主基板の含有量を 100%とする)

・ 破碎基板の細粒からのニッケル濃縮

次に、破碎細粒(−4mm)を対象としたニッケル濃縮処理を行った。図 9 に試験フローを示す。熱処理前の 1 次磁選処理によって、鉄とニッケルはほぼ 100%磁着物へ、

銅の 73%、金の 63%を非磁着物へ分離した。続いて、磁着物から金を分離することを検討した。磁着物には金属（リード）部が多く含まれ、その成分は銅・ニッケル合金が主体で、金めっきを施したものも含まれた。そのため、磁着物からリード部を取り除き、熱処理と磁選の効果进行调查した。

図 10 に各実験条件での産物の金の分配率を示す。空气中 873K で熱処理し、解砕、0.5mm 篩分け後、0.1T 磁選処理することによって、金の磁着物中への残留率が 1.5% と最も低くなった。この条件でニッケル品位は 1.7 から 6.9% へ向上、ニッケル回収率 82% を得た。



図 9 破碎基板細粒からの Ni 分離試験フロー

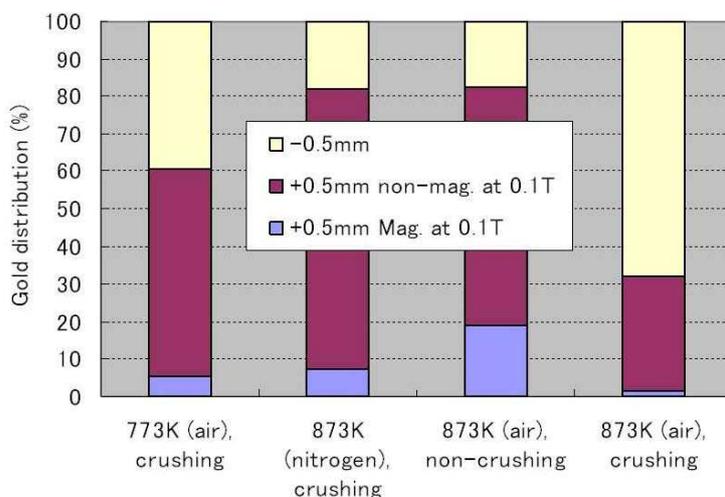


図 10 各実験条件での金の分配率（各残渣の合計含有量を 100%とする）

4. レアメタル濃縮プロセスの消費エネルギー、経済性、環境影響評価

以上で検討した廃 PCB の処理プロセスについて、LCA (Life Cycle Assessment) の手法を用いて既存プロセスとの消費エネルギー、経済性評価、環境影響評価を行った。処理する PCB 量は 20 トン/日とした。これは、現在国内の一銅製錬所で取り扱われている PCB 量のほぼ最大量である。最大のスケールメリットを出した場合を想定して比較することとした。まず、LCA で行われるインベントリ分析から、各プロセスにおける消費エネルギーを算出した。プロセスの運転に関わるエネルギーには、電力消費によるものと燃料消費によるものがある。

消費電力は 20t/日の PCB 処理量から各工程の処理量を算出し、それに見合った装置を選定し、取り扱う企業のカタログ値よりその定格出力を引用した。連続運転となるため、定格出力の 8 割を消費電力とした。既存プロセスの銅製錬のインベントリデータは文献より引用した。

熱処理設備の燃料は重油を使用する。PCB の熱処理時の重油消費量に関してはまとまった報告例がないため、仮に PCB の熱処理時のプラント運転データを引用し、処理量あたりの重油消費量（原単位）を 30kg/t-PCB とした。次に、インベントリ分析で算出された消費エネルギーを用いて、経済性評価を行った。

熱処理における燃料単価は 2011 年 2 月時における企業ヒアリング値から 20 円/L とした。電力費の単価は、2011 年 2 月時における産業用電力料金から 11 円/kWh とした。石炭の単価は、財務省貿易統計の 2010 年平均の輸入一般炭価格から 10 円/kg とした。

基板は排出元から買い取る必要があるが、この調達費は既存プロセスと共通しているため、評価から除いた。また本評価では、プロセスに付随する運搬費や人件費等に関しては評価に入れず、インベントリに関するエネルギーコストと、売却益あるいは処分費のみで比較した。

最後に、インベントリ分析および経済性評価で用いたインベントリデータを用いて、環境影響評価を行った。本研究で提案した PCB の新規処理プロセスおよび既存のプロセスでは、以下のインパクトカテゴリーを検討した。

- ・ ADP (Depletion of abiotic resources, 非生物資源の消費)
- ・ GWP (Global warming potential, 地球温暖化)
- ・ AP (Acidification potential, 酸性化)

インパクトカテゴリー内の各インベントリデータに対して、カテゴリーインディケータを算出し、カテゴリー内の各物質の環境影響を比較した。次に、算出したカテゴリーインディケータを正規化および重み付けによって統合化し、各インパクトカテゴリーの環境影響を比較した。特性化係数および統合化係数は、JLCA-LCA データベースに掲載されている日本版被害算定型影響評価手法 LIME2 より引用した。

評価の比較対象は、国内の銅製錬所で行われている既存のプロセスとした。それぞれのプロセスを同じレベルで比較するために、プロセスの評価範囲を決定する必要がある。既存の PCB リサイクルプロセスは全ての PCB に共通したものである。一方、本研究で調査したプロセスは、PCB のリサイクルプロセスの特定の部分を対象としたものである。よって、個別のプロセスに対応するよう、既存プロセスの対象物を揃えた。

4. 1 タンタル濃縮プロセスの評価

タンタルコンデンサは全ての PCB に実装されてはならず、HDD (Hard Disk Drive) やサーバー用の PCB に限られている。よって、タンタル濃縮プロセスは、タンタルコンデンサを含んだ PCB にのみ適用することとした。タンタルコンデンサの有無によって PCB を分別する必要があるが、この工程に関しては、今後収集する際や排出元で事前に人手で分別するものとし、新たな人員増やエネルギー増の評価は加えなかった。図 11 にタンタルコンデンサを含んだ PCB を対象とするプロセスを既存プロセスと併せて示す。灰色で囲った範囲を評価範囲とした。

PCB の破碎処理までは、既存設備と同等として、評価範囲から除いた。新規プロセスで発生した第一篩下残渣は、貴金属品位が高く銅品位が低いため、直

接貴金属回収工程へ送られ、以後は既存工程と同じプロセスとした。第二篩下残渣は銅品位が高いため、既存の銅製錬工程の自溶炉へ送られ、以後は既存工程と同じプロセスとした。

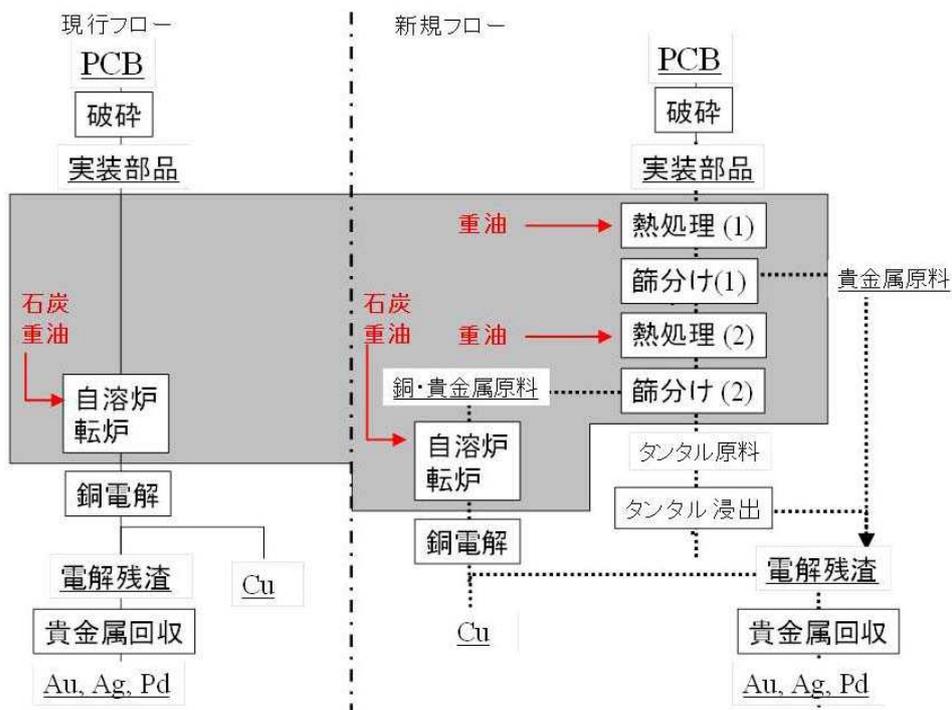


図 11 基板からのタンタル濃縮フロー 既存フローとの比較

新規プロセスの熱処理工程で発生する排ガスは、既存のガス処理プロセスへ送るものとした。既存および新規プロセスについて、熱処理と銅製錬工程を合わせて考えれば排ガス処理のインベントリに大きな差は生じないとし、排ガス処理については評価範囲から除いた。

生産される粗銅については、新規プロセスで分離した第一篩下残渣およびタンタル濃縮物中への銅ロスが数%であることから、既存プロセスとほぼ同じ生産量とみなし、評価範囲から除いた。銅製錬工場における貴金属回収工程は、既存および新プロセス双方に共通するため、評価範囲から除外した。

新規プロセスで発生したタンタル濃縮物はタンタルの製錬工程へ送られる。濃縮物の成分はタンタル鉱石由来の原料とは異なるため、製錬工程のインベン

トリも厳密には異なると考えられる。しかし、前述のニッケルと同様に、濃縮物のタンタル品位が鉱石由来の原料と同等であることから、粗い仮定ではあるが、本評価では製錬工程のインベントリをタンタル鉱石の場合と同じものとみなし、評価範囲から除いた。既存プロセスでは、新規プロセスでリサイクルする量と同量のタンタルを消費するものとし、既存プロセスにタンタル鉱石の消費を追加した。

評価の結果、タンタル濃縮プロセスは、2度の熱処理を行うことによる効果が大きく、既存プロセスと比較し約50%の消費エネルギー増となった。しかし、経済性評価ではタンタル濃縮物の売却益が大きく影響し、利益増となった。環境負荷はタンタルのリサイクルにより、既存プロセスより低下した。

4. 2 ニッケル濃縮プロセスの評価

PCB 破碎後の細粒(-4mm)からのニッケル濃縮プロセスは、タンタルコンデンサを含んだ実装部品に対しては適用せず、それ以外に発生するものに適用することとした。図12に既存プロセスと併せて示す。灰色で囲った範囲を評価範囲とした。

PCBの破碎処理までは既存設備と同等として、評価範囲から除いた。新規プロセスで発生した非磁着物やリード部分は全て銅製錬工程へ送られ、以後は既存工程と同じプロセスとした。

新規プロセスで発生したニッケル濃縮物はニッケル製錬工程へ送られるが、製錬工程のインベントリは前述までと同様に鉱石由来の原料と同等とし、評価範囲から除いた。既存プロセスでは、新規プロセスでリサイクルする量と同量のニッケルを消費するものとし、既存プロセスにニッケル鉱石の消費を追加した。評価の結果、破碎細粒からのニッケル濃縮プロセスは、既存プロセスと比較し約18%の消費エネルギー増となった。エネルギーコストは30%増となったが、ニッケル濃縮物の売却益が見込んだ場合は、既存プロセスより低コストとなった。環境負荷はニッケルのリサイクルにより、既存プロセスより低下した。

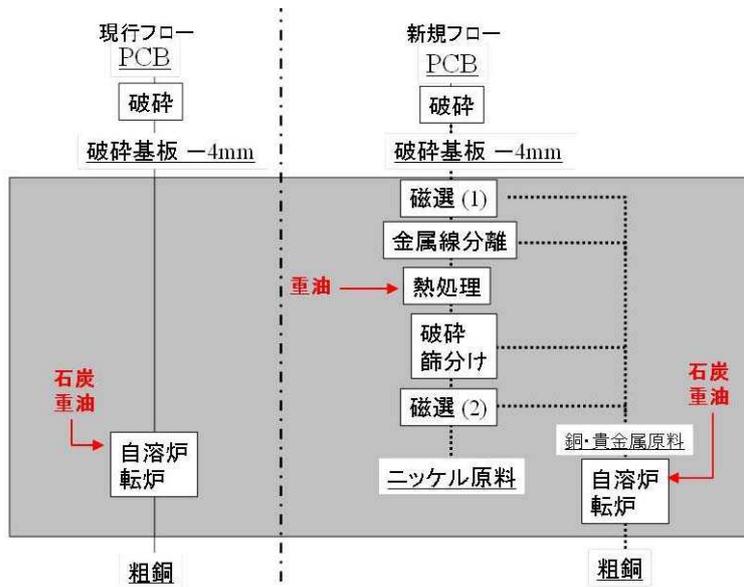


図 12 基板からのニッケル濃縮フロー 既存フローとの比較

5. 結言

以上の結果から、次のことが明らかになった。

- ・水中爆破破碎によって、基板から実装部品のみを分離することができる。また、傾斜型機械粉碎によっても実装部品を分離することができる。
- ・実装部品を除去した基板は炭化処理により銅箔とシリカ粉をスタンプミルで有効に分離することができ、分離には静電選別が期待される。また、微細な銅粉は浮選により回収できる。
- ・基板からのレアメタル回収には、使用されていた廃基板の用途別に分別して回収する必要がある。
- ・リード型コンデンサーには不純物が多く含まれ、炭化処理時は空気中での熱処理時と比較して不純物の少ない残渣を得ることができる。また、リード型に含まれる臭素は、炭化処理後の水洗によって除去できる。
- ・積層型タンタルおよび酸化ニオブコンデンサーは空気中での熱処理により、モールド部を分離できることが確認された。コンデンサーの種類によって最適な条件が異なるので、処理には予めコンデンサー種を分別することが必要である。

・セラミックコンデンサーでは、熱処理温度 873K、0.1T 磁選によって、ニッケルは -4mm 磁着物へ濃縮し、ニッケル品位は処理前の 0.16 から 6.7% へ向上、ニッケル実収率 74% を得た。またニッケル濃縮物中への銅ロス は 1% 未満であった。銅の大半は +4mm へ残留し、銅品位は処理前の 23 から 31% へ向上、銅実収率 90% を得た。鉛および錫は、含有量の各 82%、92% を排ガス系あるいは -4mm 非磁着物へ分離した。破碎細粒(-4mm)を対象としたニッケル濃縮処理を行ったところ、空气中 873K で熱処理し、解砕、0.5mm 篩分け後、0.1T 磁選処理することによって、金の磁着物中への残留率が 1.5% と最も低くなった。この条件でニッケル品位は 1.7 から 6.9% へ向上、ニッケル回実収率 82% を得た。

・レアメタル濃縮プロセスの消費エネルギー、経済性、環境影響評価をしたところ、本研究で提案した全てのプロセスは既存プロセスより環境負荷が低減し、有意義なプロセスと考えられる。タンタル濃縮プロセスは、エネルギー消費は増すものの大きな利益を見込め、設備を投資して実施する価値があると考えられる。ニッケル濃縮プロセスは、新規の投資効果は得られないが、環境負荷の低い点で可能性のあるプロセスと考えられる。

研究発表

・ 論文発表

1. H. Ono, G. Dodbiba, and T. Fujita, "Copper Recovery from Printed Circuit Board by Carbonization", *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 17, 1, pp.53-57 (2010)
2. 小野浩之, 藤田豊久, 「熱処理によるプリント基板からのタンタル回収」, *資源と素材*, Vol.127, No.8, pp.519-525 (2011)
3. 小野浩之, ドドビバ ジョルジ, 定木淳, 藤田豊久, 「熱処理と磁力選別を利用したプリント基板からのニッケル濃縮と含有金属成分の挙動」, *資源と素材*, Vol.127, No.9, pp.584-591 (2011)

・ 学会発表

1. H. Ono, G. Dodbiba, and T. Fujita, "Copper recovery from printed circuit board by carbonization", *The 6th Int. Conf. on Materials Eng. for Resources (ICMR2009)*, Akita, pp.259-262 (2009)
2. H. Ono, G. Dodbiba, and T. Fujita, "Copper Recovery from Printed Circuit Board by Carbonization", *The 10th Int. Symposium on East Asian Resources Recycling Tedhnology (EARTH2009)*, Jejudo (Korea), pp.252-255 (2009)
3. 小野浩之, Dodbiba Gjergj, 藤田豊久, "廃棄物の炭化処理による金属回収", *資源・素材2009 (札幌)*, 札幌 (2009)
4. H. Ono, G. Dodbiba, and T. Fujita, "Copper recovery from Printed Circuit Board by Carbonization", *The 7th Japan/Korea Int. Symposium on Resources Recycling and Materials Science*, Kyoto, pp.70 (2009)
5. H. Ono, G. Dodbiba, and T. Fujita, "Copper Recovery from Printed Circuit Board by Carbonization", *XXV International Mineral Processing Congress*, pp. 3845-3851 (2010)
6. 小野浩之, Dodbiba Gjergj, 藤田豊久, 「破碎基板からのレアメタ

- ル回収」，資源・素材2010（福岡），福岡（2010）
7. 小野浩之，藤田豊久，「破碎基板からのタンタル回収プロセスの開発」，環境資源工学会例会，（大阪）（2010）
 8. T.Fujita, H.Ono, G.Dodbiba, S.Matsuo, and K.Okaya, “Copper recovery from printed circuit board of E-waste”, Recycling of Electronic Waste II, The Second Symposium, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp.33-38 (2011)
 9. T. Fujita, G. Dodbiba, and K. Murata, “Estimation of various crushing methods for construction wastes recycling”, Proc. Int. Symposium of Resource Recycling, Kaohsiung, Taiwan, pp.109-112 (2011)
 10. T. Fujita, H. Ono, G. Dodbiba, K. Okaya, S. Matsuo, J. Sadaki, and S. Murakami, “Copper and tantalum recovery from printed circuit board”, Conference of metallurgists, Montreal (2011)