# 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

# E-Waste からのレアメタルリサイクリングに関する セパレーションプロセス最適化に関する研究 K22028,K2320

# 平成24年4月

早稲田大学 理工学術院 O大和田秀二 所千晴 東北大学 環境科学研究科 白鳥寿一 須藤孝一 補助事業名 平成 23 年度環境研究総合推進費補助金研究事業

- 所 管 環境省
- 国庫補助金 39,418,000 円
- 研究課題名 E-waste からのレアメタルリサイクリングにおけるセパレーションプロセル最適化に関する研究
- 研究期間 平成 22 年 4 月 1 日~平成 24 年 3 月 31 日
- 代表研究者名 大和田秀二(早稲田大学)
- 共同研究者名 所千晴(早稲田大学),白鳥寿一(東北大学),須藤孝一(東北大学)

### 第1編 元素—部品類インベントリーの整備と最適分離方法の検討

#### 東北大学 環境科学研究科

#### 1. まえがき

我が国ではEOL(使用済み製品)からのE-Wasteは、家電リサイクル法によって大型 家電類は専用プラントで処理されるが、その他は産業廃棄物あるいは一般廃棄物とし て処理されている。後者の処理ルートにおいては無料回収や抜き取りなどがあると言 われ、昨今では各国の資源セキュリティと世界的な有害物質拡散防止の観点から、制 度の修正や金属リサイクリングの重要性が叫ばれてきている。しかしながら、現在の状 況では E-Waste の多くが廃棄物として扱われ、量や容積を減らすことに重点が置かれ ており、多くの金属種の回収を目指したリサイクリングの研究は進んでいるとは言えな い。

E-Waste のリサイクルの動きは各国の制度にも強く依存し, 既に WEEE という制度 のあるEUや関連国では, これらが集約されるため, 結果的に技術も進歩するが, 我が 国は未だその状態に至っていない。E-Waste はベースメタルからレアメタルまでの広い 元素を含有し, 都市鉱山とも呼ばれるが, そこからの金属回収を実現させるには今後 一層の技術開発が必要である。

破砕・選別等の処理は E-Waste 処理の最初の段階である。成分分離プロセスの全体効率(精度・エネルギー消費の両面)はこの最初の処理によってほぼ決定されるため,この段階での高効率化は喫緊・最重要の課題である。

その際, E-Waste に関しては, 処理対象となる製品が非常に多種にわたること, 集約 されるものが EOL でありメーカー・製造年代が一定しないこと, 電子製品中に使用され る部品や元素が製造年代によって急速に変化している可能性があること等を踏まえて リサイクリングシステムを構築することが必要である。また, レアメタル類のリサイクルを 視野に入れた場合に, 多くはベースメタル製錬の中では原理的に回収されないものも 多く, 事前に物理選別等で分離することが必要である。その効率的な実施の必要条件 としては, 対象物の元素 – 部品類のインベントリーを整備し, それを極力細粒化させず に製品から分離し, 適切な特性を利用して物理選別を行うことが挙げられる。

本研究は、E-Waste のこうした特有の性質を考慮した上で、レアメタルリサイクリングのための一連のプロセスを総合的にコントロールして、各種製品からの特定レアメタル含有部品あるいは画分の分離の高効率化を図るものである。

H22 年度には主に「元素—部品類インベントリーの整備」について研究を実施した。 デジタルカメラの破砕・選別(篩い分けおよび磁選)後の各産物について, 顕微 XRF による元素マッピング分析を行い, 各粒子における元素の存在状態を観察することに よって, 破砕選別プロセスでの挙動について考察した。

本年度は、H22 年度に実施したデジタルカメラ破砕選別試験の産物についてさらに

解析を行い、さらなる選別によるレアメタル濃縮の可能性について考察した。また、イ ンベントリー整備の一環として,近年需要が増大しているLEDの含有金属の含有量や 存在状態を分析した。LED にはレアメタルである Ga 系の化合物半導体が使用されて いることから、今後のリサイクルプロセス検討に資する基礎情報の取得を目的とした。

### 2. デジタルカメラの破砕選別産物の解析

## 2.1 試料

H22 年度に試験を実施したデジタルカメラの破砕選別産物を使用した。試験に供し たデジタルカメラはいずれも使用済みであり、メーカーおよび製造年は不揃いである。

## 2.2 試験方法

## (1) 破砕選別方法

H22 年度報告書に記載したとおりである。ドラム型の衝撃式破砕機(平田機工㈱製 パーツセパレータ)によりデジタルカメラを破砕した後,篩い分け,磁選および渦電流 選別によって幾つかの産物を得た。

破砕条件を記す。本体破砕については、投入量:10kg、ブレード回転数:750rpm、 破砕時間:30sec である。基板手選別回収物については,投入量:1.0kg,ブレード回 転数:1000rpm, 破砕時間:60sec である。

最初にデジタルカメラ本体を破砕した後,約50mm以上の基板を手選別回収した。 その基板については、基板上の実装部品の分離を促進させる目的で再度パーツセパ レータにより破砕し、さらにレアアース磁石を使用したドラム磁選機によって磁着物と非 磁着物に分離した。基板手選別後の「本体破砕物」についても、磁選を行った。この 際,本体破砕物-非磁着物の+20mm 以上の粒群にはデジタルカメラの金属性の筐 体が多く存在していたため、この産物のみ渦電流選別機に供した。Fig.2 に破砕・選別 フローを示す。



Fig.2.1 パーツセパレータの構造模式図



Fig.2.2 デジタルカメラ破砕選別フロー

(2)分析·評価方法

デジタルカメラの破砕選別産物に対して, 顕微 XRFを用いた元素マッピング分析や 粒子ごとの組成分析を行い, 対象元素の選別時における挙動や, さらなる濃縮の可能 性について評価した。

分析に用いた顕微 XRF(堀場製作所製, XGT-7000V)の外観および装置仕様を示 す。この装置は CCD カメラによって得られる光学像を元に, 透過 X 線像による内部構 造観察および蛍光X線像による元素マッピング観察などの位置情報を含んだ分析が 可能である。分析エリアが最大 100×100 mm と広く, また, X 線照射径(10 µ m また は 1.2 mm)が小さく凹凸のある試料にも有効であることが特徴である。スキャン時にピ クセル毎のスペクトルデータを保存していくために, スキャン後に自由に領域および元 素を選択することができ, スペクトル, 定性, 定量, 各種マッピングなどの多様な解析が 可能である。



Fig.2.3 XGT-7000V

Elements	Na to U				
X-ray tube	Rh target / Tube voltage 50kV / Tube current 1mA				
Fluorescent X-ray detector	High pure Si detector				
Transmitted X-ray detector	Nai(Tl) scintilltor				
X-ray guide tube	Mono capillary 10µm / 100µm with no filter				
Optical image	Full sample optical image and coaxial magnification image				
Sample stage size	XY : 100mm×100mm				
Sample chamber	Vacuum chamber model/ Max 300mm×300mm×80mm in				
	vacuum				
Signal processing	Digital pulse processor ( INCA unit )				

#### Table2.1 XGT-7000 装置仕様

### 2.3 解析結果

各破砕選別産物の重量バランスや特徴的な部品における元素分布状態などについ ては H22 年度の報告書を参照されたい。今年度は、各産物に存在する粒子における 注目元素の品位分布について解析した。また、カメラ特有のレアメタル部品である光 学レンズの挙動についても考察した。

# 2.3.1 磁着物および非磁着物の元素品位分布解析

0.3~2mm, 2~8mm, 8~20mm の3 粒群の磁着物および非磁着物について, 顕微 XRF 分析により得られた粒子ごとの元素組成を元に, 粒群において各元素がどの程 度の品位で存在しているかについて解析した。

Fig.2.4(1)~(3)に本体破砕物についての解析結果を示す。Fig.2.4(1)のFe, Ni, Crといった磁着成分については、磁着物において、非磁着物に比べてより多くの粒子がより高い品位をもって存在していることが明らかになった。その一方で、非磁着物側においても、Fe を含有する粒子が存在しているが、粒径が小さくなるに従い、その存在度

は減少していく傾向が見られる。これは、粒径が大きい場合には異素材が複合された 粒子が存在し、粒径が小さくなると素材の単体分離が進むためである。Ni については、 Cu との合金で使用される場合などは磁性を持たないため、Fe ほどはっきりとした傾向 は表れていない。



Fig.2.4(1) 本体破砕物 Fe, Ni, Cr 品位分布

Fig.2.4 (2)に本体破砕物の Cu, Al, Br, Sn, Pb, Zn 品位分布を示す。これらはいず れも非磁性の元素群であるが,磁着物および非磁着物の両方に分散する結果となっ た。Fe が数%オーダーで含まれる粒子が多いために磁着物として回収されている。

0.3-2mm のような比較的粒径の小さい粒群においても、Cu 高含有粒子が磁着物として回収されているのは、素材単位での単体分離が進んでいないためであると考えられる。

Al については, Al 電解コンデンサや筐体の Al 片などのような比較的サイズの大き いものとして存在しているため, -2mm の粒群での存在度は低くなっている。

Sn および Pb についても,磁着物・非磁着物の両方に分散しているが,それぞれ含 有粒子における品位は<20wt%となっており,他のベースメタルに比べて低い値となっ ている。これは,比較的サイズの大きい基板辺や電子部品等の一部分にはんだとして 存在しているためであると考えられる。また, Sn は 2-8mm において磁着物に比べて非 磁着物として回収されるものが遥かに多くなっているが,部品類の端子等に使用される Cu との合金材料の存在によるものである。



Fig.2.4(2) 本体破砕物 Cu, Al, Br, Sn, Pb, Zn 品位分布

Fig.2.4(3)に本体破砕物のAu, AgおよびW(磁着物), Ta(非磁着物)品位分布を示 す。Au および Ag のような貴金属元素がいずれの粒度においても磁着物と非磁着物 の両方に分かれる結果となった。

基板および家電の一般的なリサイクルプロセスとして,破砕後に鉄スクラップを除去 する目的で磁選を行う場合が多いが,磁選機の強さによっては貴金属を含む部品類 まで磁着物として回収されてしまい、非磁着物における貴金属の歩留まり低下につな がるため,注意が必要である。昨年度報告したように,Au めっきの下層材として使用さ れている Ni が磁着する要因となっていると考えられる。今回の試験において使用した 磁選機は,レアアース磁石を使用した高磁力のドラム磁選機(ドラム表面磁束 5000G) であったため,磁着する部品類が多かったと考えられる。純粋な鉄スクラップのみの選 別を目的とするならば,フェライト磁石を使用した常磁力の磁選機による選別を行う必 要がある。また, 個別粒子の元素組成解析によって, Au 含有粒子には必ず Cu もしく はNiも含有されていることが明らかになっている。Auが含有されているのは、ICのよう な電子部品や基板片,コネクタである。このような磁着物に混入した Au 含有粒子を選 別回収するには、ソーティング技術を利用することが有効であると考える。具体的には、 形状や色彩によるソーティングや、XRF によるソーティング(Cu・Ni 検知)が想定される。 Au そのものは含有量も低く,また Au は通常 Au-Lα線で判別するため XRF 強度が 弱いが, Cu および Ni は含有量も数%から数 10%と含有量が高く, またどちらも K α 線 で判別するため Au 自体で検出するよりも容易である。鉄系産物(鉄スクラップ)と銅系 産物(銅製錬原料)とに分離することは、双方の製錬系統にとって意義のあるプロセス となる。

W は磁着物, Ta は非磁着物にそれぞれ僅かに確認された。昨年度報告したように, W は棒状をしており, 銅線のようなものと接合していたが, デジタルカメラのどの部分に 由来する材料かは明らかになっていない。

Ta が検出されたのはレンズガラスであり,他には La なども検出された。通常,デジタ ルカメラには1台あたり5枚程度のレンズが使用されており,それらのガラスには様々 なレアメタルが添加されている。破砕後に有姿のレンズとして確認できたのは,全部で 5枚であった。投入したデジカメ10kg(約50台)に使用されているレンズを250枚と仮 定すると,破砕されずに回収されたのはおよそ2%しかなく,残りのレンズは0.3mm以 下に破砕されてしまったと考えられる。レンズについて詳しく分析した結果は別項(2. 3.2)に記述した。

その他, 昨年度報告したように, Ta を含有する代表的な部品であるタンタルコンデンサは 1~2mm, 2~4mm の粒群の磁着物に存在していることが目視で確認されているが, Ta そのものが露出していないために XRF によって検出されず, 本解析結果には反映されていない。このように, 電子部品中の内部素子に使用される元素についての非破壊での評価・解析は今後の課題である。



Fig.2.4(3) 本体破砕物 Au, Ag およびその他レアメタル品位分布

Fig.2.5 に基板破砕物での元素品位分布を示す。Fe, Ni および Cr の傾向は本体破砕物とほぼ同様であった。それらの大半は基板上の部品等を覆う鉄製あるいはステンレス製のカバーが破砕されたものであることは昨年度の報告のとおりである。鉄およびステンレスは今回の磁選では同一産物として回収されているが、常磁力の磁選機を用いれば鉄のみを回収できるものと考えられる。また、Cu や Br のような、基板の主要成分である元素については本体破砕物に比べて高品位粒子の存在度が高くなっているものの、その他の元素の傾向についても、本体破砕物とほぼ同様であり、レアメタル類もほとんど検出されなかった。



Fig.2.5(1) 基板破砕物 Fe, Ni, Cr, Cu, Al, Br 品位分布



Fig.2.5(2) 基板破砕物 Sn, Pb, Zn, Au, Ag 品位分布

## 2.3.2 光学レンズ

デジタルカメラやビデオカメラには、1 台につき複数枚から構成されるレンズユニット が搭載されている。しかしながら、本研究で実施した破砕選別試験においては、前述 したようにほとんどのレンズは破砕時の衝撃によって割れてしまい、レンズの形状を保 っていたのはごく僅かであった。本体破砕物の-0.3mm 粒群について XRF で定量した 結果、磁着物・非磁着物ともに希土類元素 Laが3~5wt%含有されていることが明らか になった。Laはほぼレンズガラス由来であると考えられるが、磁選での選別精度が悪く、 磁着物・非磁着物の両者に分散する結果となった。磁着成分による巻き込みや、ドラ ムで発生した静電気などによるものと推測される。レンズ由来の希土類元素のリサイク ルを検討するならば、微粉化させない条件でカメラを解砕してレンズを有姿の状態で 選別回収するべきであると考えられる。

破砕前の光学レンズについて追加調査を実施した。デジタルカメラおよびビデオカメ ラを手解体して回収した光学レンズを顕微 XRF による元素マッピング分析に供した。 それぞれのマッピング結果を以下に示す。分析の結果,様々な元素が添加されている ことが明らかになった。特に,高屈折率を達成するために添加される La はほとんどの レンズで検出された。La はこれらの光学レンズへの添加剤としての使用が主用途であ る。その他,Nb や Ta のようなレアメタルが添加されているレンズがあることが分かる。こ のように、光学レンズには様々なレアメタルが使用されているものの,現在リサイクルは 行われていない。

これらのレンズの相互分離には、ソーティングが有効であると考えられる。透過 X 線 および金属探知ソーターによってプラスチックや金属部材と分離した後に、XRFソータ ーに供給することよって、含有成分の差によるレンズ同士の相互分離まで達成できると 期待できる。



Fig.15 デジタルカメラレンズガラスの元素マッピング像



Fig.21 ビデオカメラレンズガラスの元素マッピング像

## 3. LED のインベントリー調査

3.1 試料

市販されている各種LED製品を調査対象とした。(1)部品として販売されているLEDパッ ケージ,(2)LCDのバックライト,(3)照明用LED電球である。 バックライトや電球につい ては,LED以外の構造や素材も銘柄によって大きく異なっていたが,今回はLEDパッケー ジに焦点を絞り調査を実施した。

(1) パーツとして市販されているLEDパッケージ

使用したLEDパッケージの写真をFig.3.1に示す。(A)が最も流通量が多い赤色のLEDパッケージであり、(B)が白色系のLEDパッケージである。白色系はバックライトや照明用にも使用されている。これら2つのLEDパッケージは同一銘柄である。なお、販売価格は白色 LEDが赤色LEDの2倍以上高額であった。



Fig.3.1 LEDパッケージ(A: 白色LED, B: 赤色LED)

(2) LCDバックライト

白色LEDの用途として最も多かったLCDバックライト用LEDパッケージをサンプルと した。その写真をFig.3.2に示す。こちらは国内メーカーの27型液晶モニタに用いられてい たものであり、実際の製品を分解して採取した。細長いCu基板上にLEDパッケージが実装 されており、モニタ1台につきLEDパッケージが60個実装されていた。



Fig.3.2 バックライトLED(27インチLCD)

# (3) 照明用LED電球

今後照明用として需要が大きく増加すると予想されるLED電球を7銘柄入手し、調査対 象とした。それぞれに使用されているLEDパッケージをサンプルA, B, C, D, E, F, G として区別した。7つの中ではサンプルD, Eが最も高額であった。ガラスカバーを外し, LEDパッケージを露出させた写真をFig.3.3に示す。銘柄によってLEDパッケージの実装個 数や配置に違いが見られた。7サンプルのスペックやLEDパッケージの実装個数を Table3.1に示す。バックライトと違い電球は様々な発光色のものがあるため、LEDパッケ ージの含有金属に大きな違いが見られる可能性がある。



Fig.3.3 LEDパッケージの搭載状態

	А	В	С	D	Е	F	G
全光束 [lm]	310	310	420	380	485	485	485
定格消費電力 [W]	6.5	5.6	5.6	7.5	7.5	5.9	6
LEDパッケージ搭載個数 [個]	3	10	3	1	1	18	12

Table3.1 LED電球の仕様

# 3.2 調査方法

カバーや基板等を手作業によって除外し,それぞれの LED パッケージ単独で顕微 XRF 分析に供すことで元素マッピング像を得た。また,2 種類の LED パッケージにつ いては湿式化学分析により各金属の含有量を定量した。

# 3.3 調査結果

# 3.3.1 元素マッピング

(1)パーツとして市販されている LED パッケージ

赤色 LED パッケージの元素マッピング像を Fig.3.4 に示す。発光素子部分に Ga お よび As がマッピングされていることから、GaAs 半導体が使用されていることが示唆さ れている。発光素子の外側に配置されている端子からは、Cu, Ni および Au が検出さ れており、Cu 系の部材に Au めっき(下層材として Ni)が施されているものと考えられる。 発光素子から端子までは、Au のワイヤーによって結線されていることも示されている。 また、赤色 LED は GaAs 発光素子の発光色をそのまま利用するため、素子上面には 色調を補正するための蛍光体は使用されていない。



Fig.3.4 市販 LED パッケージ(赤色)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:As, f:Ca, g:Cu, h:Ni, i:Ti)

Fig.3.5 には白色 LED パッケージの元素マッピング像を示す。ワイヤーや端子からは 赤色 LED と同様, Au や Cu, Ni が検出されている。赤色 LED との相違点としては, 発 光素子からは Ga のみが検出されており, GaN 系の発光素子が使用されているものと 考えられる。また, 白色 LED の GaN 発光素子の発光色は青色であるため, 発光素子 の上面に波長変換するための蛍光体を封入した樹脂を配置し, 白色光を取り出して いる。そのため, パッケージ表面の薄黄色の樹脂部分にマッピングされている Tb は蛍 光体として添加されているものであると考えられる。



Fig.3.5 市販 LED パッケージ(白色)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:As, f:Ca, g:Cu, h:Ni, i:Ti, j:Tb)

(2) LCD バックライト

液晶テレビのバックライト用 LED パッケージのマッピング像を Fig.3.6 に示す。今回は Cu 基板から手作業によって LED パッケージを剥離し, パッケージ単体について分析 した。この LED パッケージ1つにつき, 発光素子は1箇所確認された。先に示した白色 LED と同様, GaN 系の発光素子が使用されているものとみられる。蛍光体封入樹脂か らは, Si および Y が検出されたことから, 蛍光体として YAG が使用されている可能性 が示唆された。



Fig.3.6 LCD バックライト LED の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Cu, f:Ag, g:Sn, h:Si, i:Y, j:Ti)

# (3) 照明用LED電球

LED 電球から採取した LED パッケージの元素マッピング像を Fig.3.7~3.13 に示す。 基本的な構成元素に大きな違いは見られなかったが,発光素子のサイズと配置には 銘柄によって大きく異なっていた。Table 3.2 に各電球の LED パッケージ 1 つに内蔵さ れている発光素子の個数をまとめた。配置については Fig.3.3 を参照されたい。

	А	В	С	D	Е	F	G
パッケージ内の発光素子数[個]	6	2	6	36	36	2	1

Table3.2 照明用 LED パッケージ内の発光素子数



Fig.3.7 LED パッケージ(A)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Ca, f:Cu, g:Ni, h:Fe, i:Ag, j:Sn, k:Si, I:Ti)



Fig.3.8 LED パッケージ(B)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Ca, f:Cu, g:Ag, h:Sn, i:Si, j:Y, k:Sr, I:Ti)



Fig.3.9 LED パッケージ(C)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Cu, f:Ni, g:Ag, h:Si, i:Y, j:Ti)



Fig.3.10 LED パッケージ(D)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Cu, f:Sn, g:Al, h:Si, i:Y, j:Ti)



Fig.3.11 LED パッケージ(E)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Cu, f:Sn, g:Al, h:Si, i:Y, j:Ti)



Fig.3.12 LED パッケージ(F)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Ca, f:Cu, g:Fe, h:Ag, i:Sn, j:Al, k:Si, l:Y, m:Ti)



Fig.3.13 LED パッケージ(G)の元素マッピング像 (a:光学像, b:透過X線像, c:Ga, d:Au, e:Ca, f:Cu, g:Ag, h:Fe, i:Sn, j:Br, k:Si, l:Y, m:Sr, n:Lu, o:Ti)

# 3.3.2 化学分析值

LED 電球に搭載されている LED パッケージについて, 化学分析によって金属含有量を求めた(Table3.3)。Au 含有量が 5,500mg/kg, 6,400mg/kg と高い値であるが, LED パッケージは極めて軽量であるため(サンプル D, E は約 65mg), 筐体や基板を含めた製品全体(電球あるいはバックライト等)としてみれば決して高品位ではない。また, Ga の含有量は 200mg/kg にも満たない品位であった。

	Sample D	sample E
Au [mg/kg]	5,500	6,400
Ga [mg/kg]	180	160
Ag [mg/kg]	<10	<10
Cu [mg/kg]	<10	<10
Al [mg/kg]	31,000	16,000
Au [mg/unit]	0.354	0.426
Ga [mg/unit]	$1.2  imes 10^{-2}$	$1.0  imes 10^{-2}$

Table3.3 LED パッケージの金属含有量

## 3.4 考察

LED に関して,希少な金属が使用されていることは確認できたが,電球やバックライトの状態では,アルミやプラスチック等の筐体や基板の重量割合が製品の大半を占めているため,目的とする金属部分(LED パッケージは非常に小さく:数 10mg 程度),もし回収をする場合は,一次処理として部材の効率的な分離方法を検討する必要がある。本研究で使用したパーツセパレータのような衝撃式破砕機で解砕を行い,篩い分けや渦電流選別等で LED パッケージ以外の粗大部材を除去することによって,Au やGa を含んだ部品を濃縮可能であると期待できる。

また、LED パッケージに含まれる金属の経済価値のほとんどを占める Au を回収す るには、従来の銅製錬プロセスによって可能であるが、レアメタルであるGaは回収でき ない。しかしながら、LED パッケージ中の Ga 半導体チップおよび Au ボンディングワイ ヤはいずれも薄く、微細であるため、更なる破砕選別によってそれぞれを分離・濃縮 することは現実的ではない。LED パッケージに含まれる Ga も有効にリサイクルするた めには、選択的な浸出や吸着などの何らかの化学的プロセスが必要となると考えられ る。

# 4. まとめ

デジタルカメラの破砕選別産物の解析を通して以下のことが明らかになった。

- 磁選によって銅や貴金属元素も磁着物として回収されうる。粒径が大きい場合、磁着成分と共存する確率が高く、磁着されるものも多くなる。
- ・ Auは Cuあるいは Niと同一粒子に存在していたことから, XRF ソーティング(検出 元素: Cu・Ni)によって磁着物から Auを含む銅系粒子を回収できる可能性が示唆 された。
- ・ デジタルカメラやビデオカメラの光学レンズには La や Nb 等,様々なレアアース, レアメタルが添加されていることが確認された。現在は廃製品に含まれるガラスリサ

イクル, レアメタル抽出は行われていないが, 適切な破砕選別プロセスによって光 学ガラスを分離回収できれば, 再利用や最資源化の可能性も生じる。 選別プロセ スとともに, 集めた光学ガラスからの有用成分の抽出プロセスの開発も進めていく ことが望まれる。

また,各種 LED の調査によって以下のことが明らかになった。

- LED パッケージには発光素子に Ga が使用されている。赤色 LED からは GaAs 発 光素子の存在が確認され、一方、白色 LED には GaN 系の素子の使用が示唆され た。パッケージにおける Ga 品位は 160~180mg/kg であった。
- ・ LED パッケージ内の発光素子周辺には、Auがワイヤーや端子として使用されていることが確認された。パッケージにおける Au 品位は 5000mg/kg を超えた。ただし、 LED パッケージ自体が極めて小型であるため、電球等の製品単位でみた場合の品位は数 10mg/kg 程度である。
- ・ 白色 LED には,発光色を白色に変化させるための蛍光体を封入した樹脂が使用 されており,蛍光体として Y や Tb 等の希土類元素が確認された。
- バックライト、インジケーター(赤色や緑色のランプ)、照明(直管)、照明(電球)、イルミネーション用と使われ方が多種多様である。電線や電子基板に接続・実装されていることが多いため、通常の分離処理の際にうまく対応する必要がある。
- ・ 照明用途の LED は量的には最大になる可能性が高いが,現状では他のものとは 違って電子基板や電線と一緒には集まりにくく,効率的に収集するシステムが必要 になる。
- ・ LED の構造・形式等が発展途上で, LED パッケージの支持部材や周辺部材の多 様性が大きい。今後の製品変化の継続的な調査が必要である。

電子機器中の金属の中でも,主に構造材などに使用される鉄やアルミのようなベー スメタルの部材の分離,選別は従来の選別技術によって達成することができる。一方 で、レアメタルはガラスや微小な電子部品に使用されている場合も多く、この場合は従 来の汎用的な破砕・選別プロセスによって分離,濃縮することは容易ではない。電子 機器に含まれるこれらのレアメタルの有効なリサイクルのためには、対象物に応じた特 殊な破砕・選別プロセスや、あるいは化学的なリサイクルプロセスを開発・導入していく 必要がある。 第 2 編 廃通信基板中のレアメタル濃縮における各種力学的・電気的粉砕法および その物理選別特性の総合的比較

早稲田大学理工学術院

## 1. まえがき

我々が使用している電子機器,自動車などにはそれらの性能を向上させるために 様々なレアメタルが使用されている。製造業を主産業としている我が国にとって,レア メタルの安定的な供給の確保は非常に重要なことである。現在,資源小国である日本 はほとんどのレアメタルを海外から輸入しているが,レアメタルは地域偏在性が高く, 寡占国の資源政策などによる供給の不安定化というリスクを抱えている。従って,如何 にレアメタルの安定供給を確保するかが我が国の課題となっている。

この現状を踏まえ,わが国では,(1)海外鉱山の開発利権の確保,(2)リサイクリングの推進,(3)代替材料開発,(4)レアメタルの備蓄の4つの戦略を柱としてレアメタルの 安定供給確保に取り組んでいる。この中のリサイクルでは,銅や,金,銀などの貴金属 が回収・再利用されているが,多くのレアメタルはその価値の市場性が低い,収集・回 収コストが高い,技術的に難しい等の理由から,ほとんどが廃棄されているのが現状で ある。

こうした背景の中で、本研究室では、経済的、技術的に資源化が困難なレアメタル 等の元素を含む廃棄物を再資源化ルートを確立するために、その最初の受け入れ先 (中間処理)での技術革新を目的として、各種電子基板の元素分布等の構造の特徴 を把握しながら、その破砕・選別段階におけるより効率的な成分分離プロセスについ て検討を行った。なお、市場性の低いレアメタルの一部については、濃縮物を一時貯 蔵・保管し、資源逼迫時等の適切な時機に対応できるような構想(Reserve to Stock, 人工鉱床)も想定している。

粉砕については、昨年度実施したパーツセパレータ粉砕、ボールミル粉砕、ハンマ クラッシャ粉砕に加えて、クロスフローシュレッダ粉砕、そして力学的エネルギーでなく 電気的エネルギーを利用する電気パルス粉砕を加えて、6種粉砕機・8粉砕条件を総 合適任比較し、その後の選別(「部品選別」および「粉体選別」)における特徴と組み合 わせて考察した。これらの選別には、粒群毎に最適な処理フローを適用したが、使用 した選別法は、気流選別、Wilfley テーブル選別、低磁場磁選、高磁場磁選、渦電流 選別、静電選別の6種類である。

#### 2. 実験試料,装置

#### 2.1 実験試料

本研究で使用した試料は, DOWA エコシステム(株)およびリーテム(株)より提供いただいた廃電子基板である。これら廃電子基板に対して各種粉砕試験を行い, その粉砕産物に対して粒群毎に物理選別を施した。

## 2.2 粉砕機

本研究では昨年度実施したものも含めて,以下の6種粉砕機を使用した。

## 2.2.1 パーツセパレータ

DOWA エコリサイクル(株)およびアクトビーリサイクリング(株)保有の,平田機工(株) 製の2種類の「パーツセパレータ」(以下,前者をPS-1,後者をPS-2とする)を使用し た。パーツセパレータはコンベアによって試料を搬送し,ドラム内に投入しバッチ式破 砕を行う。ドラムは30°の傾斜を持ち,底部の回転羽によって試料を跳ね上げ,2つ の突起の付いた内壁に衝突させることにより破砕が起こる。投入最大容量は20kgであ る。昨年度の携帯電話での検討から,パーツセパレータは一般的な粉砕機と比べて, 電子基板に実装された各種部品が非破壊に近い状態で剥離できることが分かってい る。また,PS-1は,底部のブレードが比較的長くその端部は四角く角張っており,PS-2 は,同ブレードが短く端部は丸い形状をしている。図2.1にパーツセパレータの概要図 を,図2.2,2.3にPS-1の外観とドラム内部の様子を,図2.4,2.5にPS-2の外観とドラ ム内部の様子をそれぞれ示した。

いずれのパーツセパレータにおいても、ドラム内で破砕された産物はドラムの下部 から排出され、目開き 25mm の簡易スクリーンを経て、網上産物は手選にて非破壊で サイズの大きい基板を分ける。この基板を除去した網上と簡易スクリーン網下を合わせ たものを本研究の対象試料となる。



図 2.1 パーツセパレータの概要図



図 2.2 PS-1の外観



図 2.3 PS-1 のドラム内部



図 2.4 PS-2 の外観

図 2.5 PS-2 のドラム内部

# 2.2.2 クロスフローシュレッダ

佐藤鉄工(株)保有のクロスフローシュレッダ(型式 SD-1000)(以後, CFS と記す)を 使用した。クロスフローシュレッダは、ドラムの底に 2 本の鎖が設置されており、この鎖 が高速で回転することによりドラム内部に気流が発生し、舞い上がった基板どうしが衝 突することで基板から部品が剥離するとされている。また基板と鎖の衝突、基板と内壁 との衝突によっても基板から部品が剥離する。図 2.6, 2.7, 2.8 に、CFS の概要図、外 観、CFS で用いられている鎖をそれぞれ示した。



図 2.6 CFS の概要図



図 2.7 クロスフローシュレッダ(CFS)の外観 図 2.8 クロスフローシュレッダの鎖

# 2.2.3 ボールミル

本研究で用いたのは DOWA エコリサイクル(株)保有のボールミル(以後, BM と記 す)である。型式は不明である。直径 65mm のミルボール 160 個に対して 15 枚の基板 を投入し,回転速度は臨界回転速度の 80%(44rpm)として粉砕を行った。ボールミル の外観を図 2.9 に,ボールを充填したミル内部の様子を図 2.10 に示した。



図 2.9 ボールミル(BM)の外観 図 2.10

図 2.10 ボールミル(BM)の内部

# 2.2.4 ハンマクラッシャ

DOWA エコリサイクル(株)保有, 槇野産業(株)製のスイング式ハンマクラッシャ, 型 式 HC-20(以後, HC-1 と記す)を用いた。ハンマクラッシャの外観を図 2.11 に, 内部構 造を図 2.12 にそれぞれ示した。図 2.12 に示すように 4 つの軸にそれぞれ 3 列のハン マが砕料の負荷によって個別にスイングする形となっている。また, 粉砕機内部には φ17 mm のスクリーンが設置してあり, それ以下のサイズの粉砕産物は速やかに系外 に排出される形式になっている。



図 2.1 ハンマクラッシャ(HC-1)の外観





図 2.12 ハンマクラッシャ(HC-1)の内部構造

# 2.2.5 特殊ハンマクラッシャ

縦型のハンマクラッシャとして,近畿工業(株)製,ハンマクラッシャ(以後 HC-2 と記 す)を使用した。その外観を図 2.13 に示した。



図 2.13 特殊ハンマクラッシャ(HC-2)の外観

# 2.2.6 電気パルス粉砕

以上の力学的粉砕機に加えて、数年前にその試験機が開発された SELFRAG AG 製、高電圧パルス粉砕装置(以後、電気パルス粉砕機、EDと記す)を使用した。早大・ 大和田研究室のこれまでの研究により、この電気パルス粉砕では、各種複合物の構 成成分単体分離性の高い産物が得られることが知られている。電気パルス粉砕機の 外観を図 2.14 に示した。



図 2.14 電気パルス粉砕機(ED)の外観

# 2.3 各種粉砕試験の条件

以下に本研究で行った各種粉砕試験の条件を示す。なお、各粉砕試験条件の決定 にあたっては、事前に簡易基板による予備試験を行い、実装部品がなるべく非破壊で 基板から剥離する条件を選択した。なお、CFS では、その条件のほかに比較のために 比較的激しい破壊の起こる条件も設定し、前者を CFS-1、後者を CFS-2 とした。またボ ールミル試験では、上記のような条件を発見できなかったため、粉砕時間5min(以後 BM5 と記す)と40min(以後 BM40 と記す)の両条件にて試験を行った。ED 試験につ いては、上記の条件として、印加電圧:150kV 、印加回数:200 回の条件とした。本装 置は 5Hz の高電圧パルスの印加が可能であり、この場合の粉砕試験時間は 40s であ る。

	PS-1	PS-2	CFS-1	CFS-2
回転速度 (rpm)	750	1000	700(800, 600)	800
粉砕時間 (s)	120	90	5	20
	BM5	BM40	HC-1	HC-2
回転速度 (rpm)	42	42	670	320
粉砕時間 (s)	300	2400	40	1~2

表 2.1 各種粉砕機による試験条件

## 2.4 物理選別試験

各種粉砕産物にはそれぞれ粒群別に物理選別を施したが、ここではその際に使用 した各種選別装置を示す。

2.4.1 フェライト磁選, レアアースロール選別の2段階磁選

磁選では全ての選別フローにおいて、ドラム表面磁束密度 1500G のフェライト ドラム磁選機(以下, FD 磁選機)を用いて低磁場磁選を行ったのちに, その非磁着物 をロール表面磁束密度 8000G のレアアースロール磁選機(以下, RR 磁選機)を用い て高磁場磁選を行った。

FD 磁選機の外観を図 2.15 に, 概要図を図 2.16 に, RR 磁選機の外観を図 2.17 に、概要図を図 2.18 に示した。これらの磁選機は共に日本エリーズ製のもので、FD 磁選機の型式は 228 15"D×12"WCCドラム, RR 磁選機の型式は LAB-6 ST8874 である。



図 2.15 FD 磁選機の外観


FD 磁選機は、回転式ドラムの内部に 6 つの扇形磁極が固定されていて、その周り をスクレイパーのついたドラムが回転している。試料はドラム上部の振動フィーダーか らフィードされ、弱磁性粒子は磁極の影響を受けずにドラムの回転により放物線を描 いて落下する。一方、強磁性粒子は、ドラム上に吸引されるが、スクレイパーによって 掻き出され、磁極とは反対の方向(図 2.16 の場合左側)に落下する。なお、試験時の ドラム回転速度は 40rpm である。

次に RR 磁選機について述べる。RR 磁選機にはベルトを回転させる 2 つのロール のうち,前方のものの内部にドーナツ型のレアアース(NdFeB)ロール磁極が計 11 個 設置されている。11 個の磁極は N 極同士, S 極同士が隣り合うように並べられている ため,強力な磁界を発生することができる。磁選時には,粒子がロールから落下する 際に飛距離が連続的に変化するため,1 つの分離板ではなく,6 つの産物回収用セ ルを使用した。回収セルはプラスチック製であり、セル内に着地した粒子が飛びはね, 隣接する回収するに入るのを防ぐため、そこにゴムを敷き,隙間をボンドで埋めた。ま た,回収セル同士の境界には、山折りにした紙を設置し、回収セルの隙間に試料が入 り込むのを防いだ。なお、RR 磁選機のベルト速度は 40m/s である。

#### 2.4.2 渦電流選別

比較的大粒度の 2-31.5mm の 4 粒群の RR 磁選で得られた中間産物, 非磁着物 を対象に, 渦電流選別機(以下, ECS)による渦電流選別を行った。この選別機は日本 エリーズ製で型式は ECS-1222 型である。渦電流選別機の外観を図 2.19 に, 構造の 概略を図 2.20 に示す。構造としては, 振動フィーダーから試料をフィードし, ベルト上 を移動させ, N 極・S 極が交互に配置されたロータが独立して高速回転することによっ て発生する磁界により, 良導体粒子にのみ反発力が働き, 仕切り板を越えることによっ て不良導体粒子との選別が行なわれる。なお, ECSのドラム表面磁束密度は約 2000G である。

試験条件は過去の個別試験によって得られた最適条件を採用し,もしも思わしくない場合は条件を変更する方法を用いた。ロータ回転速度は,現場の方の知見により正転方向に2000 rpmと統一した。また,図2.21 に選別試験における分離版の位置関係を示した。既存のセパレータでは選別機からの位置が遠く,分離が困難であったため,その上に手作りの分離板を固定しセパレータ場所を自由にコントロールできるようにした。各粒群において予備試験を行ないそれぞれの最適な分離板位置を決定した。分離板の位置を表 2.2 に示した。また,回転方向については,逆転も正転も部品の挙動に違いがなかったので正転で統一をして試験を行った。





図 2.21 分離板の位置

試料粒群	X (mm)	Y (mm)	Z (mm)	
16-32mm	80	5	12	
8-16mm	80	5	12	
4-8mm	74	8	8	
2-4mm	67	7	5	

表 2.2 分離板の位置

### 2.4.3 湿式テーブル選別

1-2mm, 0.5-1mm, 0.25-0.5mm の3粒群に対し, 金属類とプラスチックを分離 するため湿式テーブル選別を行った。この選別機は Wilfley mining machinery 製 で, 型式は試験用 Wilfley テーブル W87032 である。装置の外観を図 2.22 に概要図 を図 2.23 に示した。



図 2.22 湿式テーブル選別機の外観

図 2.23 湿式テーブル選別の概要図

テーブルの揺動は、図 23 にて左右方向に緩やかに前進、急速に後退という動きを 与える。重粒子はテーブルとの摩擦力が大きいため前進が早いが、軽粒子はそれが 小さいため、前進は遅い。また、テーブルの揺動方向に対し、垂直に水の薄流を成し て流れており、大粒子は薄流の影響を受けやすいため薄流の方向に早く流されるが、 小粒子はその影響を受けにくいため流されにくい。したがって、湿式テーブル選別で は上記両方の影響を受けるため、高比重・小粒子であるほど揺動の影響を強く受けて テーブル上を前進し、低比重・大粒子はむしろ薄流の影響を受けてテーブルの手前 (図 23 では右側)に運ばれる。本試験においては、テーブルの回転速度は 500rpm、 薄流の流速を 11.5L/min、フィード量は 50g 程度とした。各粒群におけるテーブル選 別の衝定およびテーブルの傾きを実験条件を表 2.3 に示した。なお、02 は、いずれ の場合も 0.1°とした。

試料粒群	衝定 (mm)	角度 θ1(°)
16-32mm	7	10
8-16mm	5	20
4-8mm	5	20

表 2.3 湿式テーブル選別の実験条件

また,フィードは湿式フィードとした。これは試料と水を事前に混ぜ合わせ懸濁液を 作成してからフィードするものである。この懸濁液調整では,試料約 60g をバット上で 充分に水に濡れさせ,パルプ濃度 20wt%となるように調整した。

セルは図 2.23 のように 6 個設置し, セル①~⑥と番号を振った。なお, 運転を継続 してもテーブルの右端に留まり続ける試料は運転終了後に残渣として回収した。回収 したそれぞれの産物は, 蒸発皿に広げ, 図 2.24 に示す乾燥機で乾燥させた。なお, この乾燥機はヤマト科学製で型式は DS-44 である。



図 2.24 電気乾燥機

#### 2.4.4 静電選別

導電体と非導電体を分離するため,静電選別を行った。用いた選別機は,静電・コ ロナ放電併用型で日本エリーズマグネチックス製,型式 ETS-1410 である。装置の外 観を図 2.25 に,概要を図 2.26 に示す。



図 2.25 静電選別機の外観



図 2.26 静電選別の概要図

この静電選別では、コロナ放電電極と静電電極側を負として高電圧を与えており、 接地ロールは相対的に正に帯電することとなる。この電場にフィードされた良導体粒 子は帯電した負電荷を設置ロールに漏洩し、相対的に正に帯電するため、接地ロー ルと反発して、図 2.26 の右側に落下する。一方、不良導体粒子は帯電した負電荷を 接地ロールに漏洩できないため接地ロール上に付着し、スクレイパーによって掻きだ されて、図 2.26 の左側に落下する。

本研究で使用した各粒群における最適印加電圧を表 2.4 に示した。また, 接地ロールの回転速度は 0.7m/s とした。これらの条件は過去に予備試験で求められたものである。

試料粒群	最適印加電圧(kV)
1-2mm	25.0
0.5-1mm	25.0
0.25-0.5mm	27.0
-0.25mm	28.0

表 2.4 各粒群の最適印加電圧

### 2.5.5 物理選別フロー

本研究では物理選別において、2mm以上の比較的粗粒側の産物を対象とした「部品選別」と2mm以下の細粒側産物を対象とした「粉体選別」の2種類のコンセプトに分けて実施した<sup>2)</sup>。図2.27に「部品選別」フローを、図2.28に「粉体選別」フローを示す。



図 2.27「部品選別」フロー



図 2.28 「粉体選別」フロー

本研究ではパーツセパレータ粉砕産物に対し,「部品選別」と「粉体選別」を 行なうとともに,ボールミル粉砕産物のおよそ 70%を占める 2mm 以下の産物 に対し「粉体選別」を施した後にパーツセパレータの「粉体選別」結果と比較 を行った(ボールミルの「部品選別」は昨年度実施)。なお,ボールミルの「粉体 選別」においては RR 磁選の非磁着物の重量が非常に少なかったため,これらに対す る静電選別は行わなかった。

したがって、パーツセパレータの「部品選別」の産物数は24産物、「粉体選別」の産 物数は22産物であり、ボールミルの「粉体選別」の産物数は18産物となった。

#### 2.5 粉砕・選別産物の前処理・分析装置

ここでは、各種産物に対して行った種々の分析装置を示す。

#### 2.5.1 ロータップ篩振とう器

篩分けに使用したロータップふるい振とう器は,吉田製作所製 1036B 型(電源 100V,電動機 0.25kW)である。外観を図 2.29 に示した。



図 2.29 ロータップふるい振とう器

分級の際に使用したふるいは,目開きが31.5,16,8,4,2,1,0.5,0.25mmのJIS標準 ふるいである。フィードした試料投入量は各ふるい網上で粒子が多層にならない程度 の重量で,ふるい分け時間は15minとした。

# 2.4.2 組成分析

各選別産物の化学分析には蛍光 X 線分析(以下, XRF 分析)を, 可燃分分析には 灰化を行った。試料はいずれも振動ミルにて 105µm 以下の粉末とし, XRF 分析では その後万能試験機を用いて圧縮成型を行った。図 2.30 に組成分析のフローを示す。

また, Ag, Au, Pd, Pt 等の貴金属や試料重量が極端に少ないものはカナダの Activation Labolatory に ICP 分析を依頼した。

以下に, XRF 分析, 灰化分析, ICP 分析のそれぞれの過程の条件等を示す。



図 2.30 組成分析フロー

(1) オリエントミル粉砕

オリエント製オリエント竪型粉砕機 VM-16 型を用いた。大きさ 8mm 以上の部品に 関してはこの粉砕機を使用し,数 mm にまで粉砕した。図 2.31 その外観を示した。



図 2.31 オリエントミルの外観

(2) 振動ミル粉砕

XRF の分析試料の粉砕に用いた振動ミルは、シーエムティー科学製 TI-100型, (振幅 7mm, 振動回転速度 1440rpm/50Hz)であり、その外観を図 2.32 に示した。



図 2.32 振動ミル

この振動ミルで使用する粉砕用セルは、アルミナ製、内径 6cm、標準ロッド直径 4cm のものである。粉砕用セルとロッドの外観を図 2.33 に示した。



図 2.33 粉砕用アルミナセルとロッド

振動ミル粉砕ののちにはメノウ乳鉢を用いて微粉砕を行い,その試料を 105µm の ふるいにてふるい分けを行い,網上試料は再び振動ミル粉砕を行って全ての試料が 網下に行くまで粉砕を行った。

(3) 圧縮成型

XRFの分析試料を加圧成型するために用いたものは,万能試験機(島津製作所製, UH-300kNIR,最大圧盤間距離720mm,圧盤の大きさφ100mm)である。外観を図 2.34 に示す。



図 2.34 万能試験機

圧縮成型の手順であるが、まず、薬包紙を敷き、金属円盤を置き、その上に薬包紙を敷き、アルミリング(φ=10mm)を置き、リング内に試料を山盛り(2g 程度)を入れ、その上に金属円盤を置き運転を開始した。圧力は 10t とし、圧縮時間は 1min とした。
(4) XRF 分析

E縮成型後の試料を RIGAKU 製 ZSX-Primus IIを用いて, XRF 分析を行った。 XRF 分析装置の外観を図 2.35 に示す。分析条件は「定性分析」とし, 自分で分析・ 測定の条件を設定可能な「オーダー分析」により, FP 法(SFP 法)を用いて分析を行った。



図 2.35 XRF 分析装置

(5) 灰化試験

試料中のプラスチックや樹脂などの可燃分を分析するために灰化を行った。この試験における減量分をH, C, N, O で構成する可燃分とした。灰化方法はJIS-M-8812 に従った。灰化に用いた電気炉を図 2.36 に示した。



図 2.36 電気炉の外観

105µm 以下に振動ミル粉砕した試料を1gを秤量し,恒量が既知の灰化用皿に入れ,常温から1hで500℃まで,次に30minで815℃まで昇温させ,同温度を1h保ち燃焼させた。なお,含有金属等の酸化によって試料重量が増加する場合もあったが,その際は可燃分をゼロと仮定した。灰化分析のフローを図2.37に示した。



### (6) ICP 分析

Ag, Au, Pd, Pt 等の貴金属や試料重量が極端に少ないものは XRF 分析では分析 が困難であるため, カナダの Activation Labolatory に ICP 分析を依頼した。以下に Activation Laboratory での分析の事前処理および方法について記す。

(a) Au, Pd, Pt

試料は、還元剤として、ホウ砂、ソーダ灰(無水炭酸ナトリウム)、酸化鉛(PbO)、焼成した微細繊維と、捕集剤としてAgを加えて混合する。その後、耐火粘土製るつぼで1100℃、1h 融解させる。熔湯を鋳型に注ぎ、Pt、Pd、Au、Agを含む鉛ボタンを鉛キューブに形成し、灰吹法として860℃に予熱した灰吹皿に入れる。鉛はAu、Pt、Pdを含む小さな Ag 溶着ビードからはなれて灰吹皿に吸収される。このビードはテストチューブの中にて王水で蒸解・希薄し、Perkin Elmer 製 Sciex Elan 9000(ICP/MS)で分析する。

(b) Ag とその他の元素

試料はジルコニウムるつぼで 650-700℃, 30min 融解させる。るつぼ中に形成され たケーキは、純水で溶解し、濃硝酸と濃塩酸で酸性にする。得られた溶液は希薄し、 Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn については Varian 製 735(ICP/OES)にて分析する。 Ta, W, La, Ce, Dy, Nd, Sr については Perkin Elmer 製 Sciex Elan 9000(ICP-MS) で分析する。Zr は王水/HF 蒸解の後に、Thermo 製 6500(ICP-OES)で分析する。

# 3. 粉砕産物中の各種成分分配の粒度依存性

## 3.1 粉砕産物の粒度分布

まず,図3.1に各粉砕機で得られた粉砕産物の粒度分布を示す。



図 3.1 各粉砕機の粉砕産物粒度分布

同図より、「BM40」粉砕産物では細粒側の割合が多いことがわかる。これは「BM40」 粉砕では剥離した部品と鉄球ミルとの衝突により部品の破壊が進んだためと考えられ た。また、「PS-1」と「PS-2」の粒度分布を比べると、「PS-1」の粉砕産物の方が細粒の割 合が多いということが分かる。「PS-1」では長く角張ったブレードにより基板および実装 部品の破壊が進行したことが伺われる。「CFS」粉砕産物では、「CFS-1」と「CFS-2」で 粉砕条件が異なるにも拘わらず粒度分布に大きな差がないという結果が得られた。 「HC-2」の粒度分布は剥離部品そのものの分布に最も近く、理想的な部品剥離・破壊 が起きていると推測された。「ED」産物の粒度分布は、「BM4・50」を除いた粉砕機に 比べ細粒側にシフトしていた。

図 3.2 に各粉砕産物の着目元素別の粒度分布を示した。





図 3.2 各粉砕産物の着目元素別の粒度分布

Ta については、「BM」ではいずれも分布は細粒側にシフトしており、タンタルコンデ ンサが破壊されていることが推測される。他の粉砕機では概ね分布は狭く(勾配が大 きく)タンタルコンデンサはほぼ非破壊の状態で剥離したものと考えられる。「ED」では、 タンタルコンデンサとしては 2-4mm のサイズであるが、「PS」や「CFS」での粉砕物につ いては、Taは2mm以下に20%ほど分布しており、その一部が破壊されていることが伺 えた。「HC」に関しては粗粒側に狭い分布を呈しており、タンタルコンデンサはほぼ非 破壊で剥離したと考えられる。この理由として、「HC」にはスクリーンが内蔵されており、 剥離した部品類は過粉砕される前に系外に排出されるためと考えられた。

今回の廃電子基板では Nd は主にコンデンサに含まれている。「PS-1」では分布の幅が広く、コンデンサ類の破壊が起きているものと考えられる。もとの部品サイズよりも小さい粒度には約40%が分布していた。「PS-2」や「HC-1」については、分布自体は小さくいものの、その分布幅は非常に狭く、ここでの破壊は、コンデンサ自体の破壊ではなく、それに付属している所謂「足」の部分がコンデンサから分離されたものと考えられた。

Co はコアコイルや EPROM などの大型の部品に多く含まれるが,一部は積層セラミ ックコンデンサ,金属抵抗器等の小型部品にも含まれている。「BM5」「BM40」以外の 粉砕では分布幅は非常に狭いことが分かる。

Pd はセラミックコンデンサ等の小型部品に使われており、もともとの部品自体が小さなものが多いので多少の部品破壊が見られるものの、大きく粒度が変化しているものは少ない。

Ptは積層セラミックコンデンサやコネクタ等の大型部品に含まれているので破壊により粒度が小さくなっているものが多い。

Au と Ag の傾向は似ており, 主に IC や CPU などに多く使われている。Au は接続 部のメッキとして使われており, Ag は Au に比べ多岐に使用されている。Ag, Au の分 布幅は元々の部品サイズのそれほぼ同様であり, 粒度のみが小さくなるという結果で あった。これは, Ag や Au が IC や CPU の中心部分に使われており, 粉砕により部品 の周りが破壊され, 粒度が小さくなったものと考えられる。

### 3.2 Rosin-Rammler 分布による比較

各粉砕産物中での元素分配の粒度依存性は概ね Rosin-Rammler 分布に適合した。その粒度特性数と均等数の関係を図 3.3 に示す。同図では,粉砕産物全体の粒度特性数(以下,平均粒度特性数)と均等数(以下,平均均等数)の位置を原点とし,4つの象限に分類した。

一般に、サイズごとにある成分が濃縮することは後段の物理選別に有利であり、また 各物理選別操作では適用粒度範囲が限られているため、均等数が大きい(粒度分布 幅の狭い)ものほどその選別性が良くなる傾向を示すことが知られている。





図 3.3 各粉砕産物中の各種元素の Rosin-Rammler 分布における粒度特性 数と均等数の関係

図 3.3 より「PS-1・2」「CFS-1・2」「HC-1・2」の粉砕条件では、「BM5」「BM40」に比 ベ,ほとんどの元素で粒度特性数・均等数が大きいことが分かる。特に「PS-2」 「CFS-1」「HC-2」の平均粒度特性数は他のものよりも大きく、実装部品がほぼ非破壊 の状態で基板から剥離されたことが伺える。しかし、「CFS-1」における全元素のプロッ トはほぼ同じ領域に存在しているため、ふるい分け・分級による相互分離はあまり期待 できない。一方、「PS-2」「HC-2」では平均均等数が高いが、元素毎にその平均粒度 特性数が異なっているため、ふるい分け・分級による相互分離が有効であることが示 唆される。「ED」でも均等数は大きく、特定の粒群に各元素が濃縮している。さらに粒 度特性数は元素ごとに相互に近い。これは「ED」では部品内の金属素材の単体分離 が進むため各元素の粒度依存性はこうした素材のサイズに依存し、素材のサイズ自体 は種類別でさほど変わらないためであると考えられる。

ここで Ta に注目すると、「BM5」「BM40」では平均粒度特性数・平均均等数が共に 低く、タンタルコンデンサが破壊され、多粒群に分散していることが分かる。その他の 粉砕機では平均均等数が高く、またどの粉砕機の平均粒度特性数もタンタルコンデン サの部品粒径とほぼ同じ位置にあり、あまり破壊されていないことが示唆された。また サイズの小さいチップコンデンサに含まれる Pd に着目すると、「PS-2」「CFS-1」 「HC-1」「HC-2」の粉砕条件ではその平均粒度特性数および平均均等数が他の条件 よりも高くなっていることから、小さな部品の過粉砕が発生しない粉砕条件であると言 える。これらのことを含めて全元素の粒度別分配を比較すると、物理選別の前処理とし て有効な粉砕条件は、「PS-2」「CFS-1」「HC-1」「HC-2」と考えられる。

## 3.3 各粉砕機の部品剥離率と部品破壊率について

特定の部品に濃集しているレアメタルを回収する手段として,「部品選別」は事前粉砕に要するエネルギーが少なく,選別効率の向上も期待されるため有効であると言える。「部品選別」を効果的に行なうためには,粉砕においてレアメタルを含む部品類をなるべく破壊せずに基板から剥離することが必要となる。そこで,部品剥離率と部品破壊率を以下のように定義し,各種粉砕機の比較を行なった。

「部品剥離率」: 各元素の基板フィード中の全重量に対する粉砕産物中の-31.5mm 粒群の重量割合(基板はほぼ破壊されずに+31.5mm 粒群に残ると仮定)

「部品破壊率」: 各元素の分配率 90 wt%となる部品群の全重量に対する, 粉砕産物中で同部品群の最小サイズ以下となった重量の割合

図 3.4 に, 横軸に部品剥離率を, 縦軸に部品破壊率をそれぞれとったグラフを示す。 同図では, 実装部品が非破壊の状態で基板から剥離される場合ほど, プロットが右下 側に位置することになる。







図 3.4 各種粉砕産物中の各元素の部品剥離率と部品破壊率の関係

「CFS-2」では「CFS-1」に比べて、部品破壊率が全体的に大きく、部品の破壊が進 んでいることが伺える。「BM5」では部品破壊率が概ね高い値をとっており、また部品 の剥離が特に少なかった。「HC-1」、「HC-2」はどちらも部品破壊率が非常に低くなっ ていることが分かる。また、「PS-2」「CFS-1」「HC-1」「HC-2」は部品剥離率が高く、部 品破壊率が低く、後段の「部品選別」に適する粉砕であることが分かる。なお、「HC-1」 「HC-2」には粉砕機内にスクリーンが設置されており、基板より剥離した部品類が系外 に素早く排出されるため過粉砕が少なく、部品破壊率が低くなったと考えられる。一方、 「PS-1」「CFS-2」「BM5」「BM40」は多くの元素において部品破壊率が高く、この産物 では効果的な「部品選別」は期待できない。一方「ED」では部品剥離率は高くほとん どの部品が基板上から取れているが、部品破壊率は元素によって分散している。これ は「ED」においては部品の種類によって破壊される部品と、破壊されない部品が存在 するため、元素ごとに部品破壊率が異なったと考えられる。

以上より、「PS-2」「CFS-1」「HC-1」「HC-2」は、各元素を含む部品類をほぼ非破壊の状態で基板から剥離できるため、後段の「部品選別」の適用によるレアメタル濃縮が効果的に行われると期待できる。

## 3.4 電気パルス粉砕産物の特徴

## 3.4.1 固形物の特徴

電気パルス粉砕(ED)では,各種力学的粉砕方法とは異なる粉砕産物が多く見受けられた。そこで,ここでは電気パルス粉砕で得られた粉砕産物の特徴を述べる。

図 3.5 に, ED 後の基板および部品類の典型的な写真を,図 3.6 に基板上の IC チップの粉砕過程を,図 3.7 に粉砕後の IC チップ中の各種素材を,図 3.8 にセラミックコンデンサの粉砕前後の状態を,図 3.9 に粉砕後の基板の状態を示した。



図 3.5 高電圧電気パルス粉砕後の写真



図 3.6 IC チップの粉砕過程





足部分



プラスチック

部品内部の構造







図 3.8 セラミックコンデンサの粉砕挙動





### 図 3.9 粉砕後の基板の状態

図 3.5 より, ED では, 部品, 特に金属素材の単体分離が良好に行われていることが 分かる。図中には多くの銅線が見受けられるが, このように部品カバーが外れ銅線が 非破壊の状態で露出する状態は通常の力学的粉砕では起こりえず, 電気パルス粉砕 の特徴と言える。通常の力学的粉砕では, ごくわずかにこのように銅線が露出した状 態になることもあるが, その際も, 多くの銅線が絡まった状態となり, その後の物理選別 過程でトラブルの原因となることが容易に推測される。

電気パルス粉砕(ED)では、電圧値が絶縁破壊強度を超えると、不良導体同士および不良導体と良導体の境界面に選択的に電子なだれが起こり、不良導体が選択的に破壊されるが、金属のような良導体では電子は単にその中を流れるためほとんど破壊が起こらない。したがって、ED では、不良導体は破壊されるが良導体は破壊されず、ほぼ元の存在状態のままに単体分離が促進されると推測される。

図 3.6 には, IC チップの粉砕過程を示した。ED では部品内部の金属板に電流が流 れようとするため,まずはそれをカバーする樹脂部分が選択的に破壊され,その後, 高電圧パルスを数多く受ける(図中右側に行く)にしたがってプラスチックカバーの破 壊が激しく,また,内部の金属素材の剥離も進行してゆく様子が伺える。図 3.7 に, ED 粉砕後の構成素材を示したが,金属類はほぼ元の形状を保っており,プラスチック類 のみが破壊されていることが明確に示されている。

図 3.8 より, サイズ 1~2mm のセラミックコンデンサが ED 後ではすべて非破壊の状態で剥離されていることが分かる。力学的粉砕では, 通常, 大きな部品の基板からの剥離は比較的良好に行われるが, このように小さな部品の剥離は困難である。今後, 各種電子機器の高集積化(小型化)の進行は必至であり, このように小部品の基板からの剥離が達成できる ED は, 重要な粉砕法の一つになると考えられる。

図 3.9 に示したように, 基板についても粉砕前後で状態の変化が見られた。ED では 基板中の銅線等金属部分にも電流が流れるが, このとき金属部分と樹脂部分の境界 面で電子なだれとその後の基板プラスチック類の瞬時の昇華(マイクロ爆発)が起こり, 空隙ができるものと推測される。

3.4.2 水溶液の特徴

電気パルス粉砕(ED)は基本的に水中で行うので,粉砕後の水溶液の処理が問題 となる可能性がある。そこで,実験後の懸濁液をろ過して ICP-AES にてろ液の分析を 行った。表 2.2 に ICP-AES による化学分析結果を示す。

opm Al B Ba Bi Ca Co Cu Ga Κ Mg Na Ni Zn 0.0256 0.144 0.819 0.108 0.719 0.0117 5.31 0.0288 3.95 0.0508 0.654 0.253 0.294 Sample 1 0.158 0.0801 0.255 0.0161 0.522 0.0174 0.799 0 6.04 0.0412 3.47 0.463 0.389 Sample 2 0.00197 0.0359 0.147 0.474 0.0573 0.584 0 6.27 3.77 0.257 0.381 0.0460 0.487 Sample3

表 3.1 ろ液の ICP-AES による化学分析結果

ED 実験には超純水を用いたが,実験後は様々な元素が溶出していることが分かる。 水中での電解質濃度が高い場合,電流が固体でなく溶液に流れることが懸念された が,溶液中に多元素が溶出しているにも拘わらず後半の ED 実験も良好に行うことが できた。すなわち,この程度の電解質濃度であれば,基板への印加が可能であり,超 純水に拘らずとも良好な粉砕が行われることが確認された。

また Cu 以外のいずれの元素についてもその濃度は排水基準以下であり, 廃水処 理においても大きな問題のないことも判明した。Cuの濃度のみが排水基準を超えたが, これは銅線・銅箔に大電流が流れるためと考えられた。

#### 3.5 各種粉砕産物の部品破壊率・部品剥離率および粉砕エネルギー

ここで,各粉砕機の部品破壊率,部品剥離率と各粉砕機の粉砕媒体端部で発生す る運動エネルギーとの関係を見てみる。

粉砕媒体の運動エネルギーは, 基本的に, 媒体の各部分におけるトルクをその長さ 分だけ積分して求めたが, ボールミルについては, DEM シミュレーションにより求めた。

表 3.2 に各粉砕機・条件における粉砕媒体の運動エネルギーを示した。図 3.10 に は,各粉砕機・条件における粉砕媒体の運動エネルギーと部品破壊率および部品剥 離率の関係を示した。

粉砕機·条件	時間積算運動エネルギー(kJ)
PS-1	344000
PS-2	228000
BM5	288000
BM40	2300000
CFS-1	8485
CFS-2	44300
HC-1	20300
HC-2	18500

表 3.2 各粉砕機・条件における粉砕媒体の時間積算運動エネルギー



図 3.10 部品破壊率・部品剥離率と媒体運動エネルギーの関係

図 3.10 より,全体的な傾向としては,媒体の運動エネルギーが大きくなると部品破 壊率も大きくなる傾向が見られるが,部品剥離率についてはそのような傾向は認めら れない。つまり,部品の破壊は大きなエネルギーを加えるほど大きくなるが,部品の基 板からの剥離には,エネルギーのみでなく,粉砕機・条件の設定が重要となることが分 かる。例えば,部品破壊率は,「BM5・40」とその他の粉砕機・条件を比較すると, 「BM」では単位エネルギー当たりの部品剥離率(原点から各プロットに引いた直線の 傾き)は,明らかに他の粉砕機・条件に比べて低くなっている。なお,単位エネルギー 当たりの部品破壊率は,やはり「BM5・40」では他の粉砕機・条件に比べて若干高く, 特に低いのは「CFS・1」「HC・2」「PS・2」と言える。

次に,同粉砕機の条件による違いを詳細に見てみたい。「PS-1」は「PS-2」に比べ

て、また「CFS-2」は「CFS-1」に比べて、粉砕媒体の運動エネルギーが大きく、粉砕中 に基板に対して強い衝撃力を与えられ、また粉砕時間も長いため、部品の破壊が過 度に進行したと考えられる。このことから,「PS」,「CFS」は短時間で部品剥離に必要 十分な衝撃力を基板に与えることの出来る粉砕機であり、大きなエネルギーで長時間 粉砕すると部品の破壊が進行すると推測できる。また,「BM」粉砕においては, 粉砕 媒体のエネルギーが非常に大きく,試験時間も他の粉砕機に比べて非常に長いため, ミル内での試料と媒体の接触確率が高くなり、部品破壊率が高くなったと考えられる。 また, 部品破壊率・部品剥離率と媒体の運動エネルギーの関係を見てみると, 「BM5」 と「BM40」および「PS-1」と「PS-2」では部品破壊率と部品剥離率の図において,両者 のプロットの位置関係が似ている。これは、「BM」粉砕では時間の経過とともに、「PS」 粉砕では媒体の長さの増大や形状の角張りにより, 部品の破壊, 剥離がともに進んだ ということが伺える。「CFS-1」と「CFS-2」では、媒体の運動エネルギー、粉砕時間が 「CFS-2」の方が大きい(長い)が,部品剥離率に大きな違いが見られない。一方,部 品破壊率はわずかではあるが「CFS-2」で大きくなっている。このことから、「CFS」では、 粉砕の初期段階で部品の剥離が起きており、ある程度部品の剥離が起きたのちは、 それ以上の部品の剥離は発生せず,媒体の運動エネルギーが部品の破壊にのみ使 用されているということが示唆された。

各粉砕機・条件について、図 3.10 の各プロットと原点を結ぶ直線の傾きから、媒体の単位時間・単位運動エネルギーあたりの部品剥離率・部品破壊率を求めるた。図 3.11 にその値を示した。



図 3.11 各種粉砕機・条件における単位時間・単位エネルギー当たりの部品剥離率 と部品破壊率の関係

図 3.11 より、「PS」「CFS」「HC」では「BM」に比べて、単位時間・単位エネルギー当

たりの部品剥離率が高く,部品破壊率が低いことが明確である。つまり,前者では後者 に比べて,粉砕媒体の運動エネルギーの多くが部品破壊でなく部品剥離に費やされ ていることが分かる。

## 4. 各粉砕産物の物理選別

## 4.1 各粉砕産物における構成元素の品位と分配率

本項では,各粉砕機・条件での産物に所定の物理選別処理を施した場合の結果を 比較する。

図 4.1 に Ta の, 図 4.2 に Cu の, それぞれ, 各種選別産物の品位と分配率を示す。 また, このグラフの下には, 選別産物を当該元素分配率の高い順に集めた場合の総 合産物の品位と回収率の変動を示した。同図中の数値は, 総合産物中への各元素の 回収率が 90%になるために集めるための選別産物数(以後, 90%回収選別産物数と 呼ぶ)である。







図 4.1 Ta の各種選別産物への分配率および分配率の高い順に集めた場合の総合 産物の品位と回収率の関係







図 4.1 Cu の各種選別産物への分配率および分配率の高い順に集めた場合の総合 産物の品位と回収率の関係

これらの図を見ると、CuとTaでは90%回収選別産物数が大きく違うということが分かる。例えば PS-1 での Cu の部品選別での90%回収部品種類数は14.6 個、Ta の部品 選別での90%回収部品種類数は1.6 個であり、もともと一部の部品に濃集している Ta は分散している Cuに比べて90%回収選別産物数が、粉体選別、部品選別のどちらに おいても少なくなった。次項では各元素の90%回収選別産物数の比較を粉砕機ごと に行う。

# 4.2 90%回収選別産物数(部品 vs 部品選別)

図 4.3 に, 既出, 90%回収部品種類数と, 選別後の前産物に対して元素ごとに分配率の高い順に産物を回収したときに 90%回収となる産物の数(以後, 90%回収選別産物数)との関係を粉砕機ごとに示した。





図 4.3 90%回収産物数の比較(部品-部品選別)

図中,45°線上にある元素は部品分選別が理想的に行われた場合を示している。 「PS」に関しては、「PS-1」に比べて「PS-2」において多くの元素が斜め線上付近にあり、 部品選別が理想に近い形で行われたことが理解される。これは、既出図 3.4 の部品剥 離率と部品破壊率の関係からも裏付けることができる。「PS-1」では 45°線よりも左上 に存在する元素が多く見られ、部品の破壊が起き、それを構成していた元素類が多く の選別産物に分散したと考えられる。「CFS-1」に関しては、多くの元素が 45°線上に 位置し、理想的な選別が行われていることが分かる。「BM40」については、部品の破 壊が起こり、それらを構成していた元素が多くの選別産物に分散してしい、90%回収 選別産物数が大きくなると考えられる。「ED」については、45°線上にあるものや、そ の左上・右下に存在するものなど様々である。90%回収選別産物数が多くなる理由と しては、特定の部品に濃集している元素が、その部品が破壊されたもののそれを構成 する素材の単体分離が不十分であり、多くの元素に分散すると思われる。なお、部品 の破壊により構成元素の単体分離が進むものについては比較的 90%回収選別産物 数が低くなると考えられる。

なお、ほとんどすべての粉砕産物において、Fe, Ni 等がグラフの右下に位置してい るが、これはこの元素が強磁性体であり、基板上ではもともと分散して存在するが、選 別中の磁選によって容易に磁着物に濃縮されたものと考えられる。また、本研究で着 目している Ta, Nd, Nb に関しては限られた部品のみに存在しているためもともと 90% 回収部品種類数が少なく、それに伴って 90%回収選別産物数も少なくなており、部品

## 4.3 粉体選別と部品選別の比較

図 4.4 には,粉体選別における 90%回収選別産物数と粉体選別におけるそれとの 関係を示した。




図 4.4 90%回収選別産物数の比較(粉体選別-部品選別)

図中,45°線は部品・粉体選別ともに当該元素の濃縮効果が同程度であることを示している。「PS-2」と「CFS」に関しては多くの元素がその右下に存在しており,粉体選別に比べて部品選別がより有効であることが分かる。この2つの粉砕機については,図4.3で示したとおり,各元素の粒度分配率分布がもともとの部品の分布とほぼ同様であり(非破壊の部品が多く),特定部品に濃集している元素が部品選別によって効果的に濃縮されたと思われる。

「PS-1」においては、比較的サイズの大きい状態で存在するベースメタル類は部品 選別に比べて粉体選別がより有効であるという結果となり、これら元素が部品の破壊に よって単体分離性が向上したものと考えられる。ただ、他の多くの元素は概ね 45℃線 付近に存在しており、甲乙付け難しと言える。しかし、粉砕において、各種 PCBを粉体 にするには基板から部品を剥離するに比べて圧倒的に大きなエネルギーが必要であ り、その視点からは、この 45°線付近の元素についても部品選別が有利であると言う ことができる。

「BM40」に関しては、多くの元素で粉体選別が有効であるという結果となった。図 3.4 で「PS-1」や「BM40」は部品破壊率が大きい結果となり、非破壊の部品として残っ ているものが少ないこと、ベースメタルは元々多部品に分散しているため、部品として 回収するよりも、適宜粉砕して粉体選別を行う方が有利であったと考えられる。一方、 Ta などの着目元素は部品破壊率が低く、部品選別での濃縮がより有利であることがこ れらの場合にも理解される。

#### 4.4 90%回収選別産物数の比較

図4.4では粉体選別と部品選別についての比較を行った。そこで次に、両選別産物 を足し合わせ、レアメタル濃縮フローで得られる全ての選別産物に関する 90%回収選 別産物数を算出した。表 4.1 にその結果を示す。

	Nd	Bi	Nb	Sb	Та	Fe	Pt	Br	Ni	Ba	Pd	Mn
PS-1	1.5	12.0	6.7	14.9	5.9	7.3	11.3	19.1	8.7	10.8	7.5	12.8
PS-2	1.9	3.8	2.0	10.8	3.7	7.7	6.7	12.5	9.2	5.3	3.8	10.6
CFS-1	1.8	7.7	8.5	7.5	3.4	5.3	8.2	8.4	8.9	11.6	9.2	6.2
BM40	2.3	3.8	2.6	7.9	2.8	4.5	10.4	9.3	5.7	6.2	5.8	8.6
ED	1.9	4.0	5.0	5.1	5.4	5.6	6.0	7.4	9.2	9.9	10.3	10.6
	Cr	Zn	Si	Sn	A	Ti	Pb	Cu	Co	Au	Ag	
PS-1	13.9	16.7	24.7	21.9	23.1	20.3	21.1	25.3	13.0	16.2	20.5	
PS-2	4.0	9.5	13.8	14.3	17.5	10.5	14.5	12.6	10.0	12.7	11.3	
CFS-1	7.2	8.9	10.8	18.8	14.0	14.4	17.8	12.1	6.8	13.3	15.0	
BM40	2.1	7.5	13.4	12.5	13.0	9.0	13.5	9.7	7.4	9.8	10.2	
ED	11.6	12.7	14.1	14.1	15.1	16.0	16.5	17.0	20.1	20.2	20.4	

表 4.1 各種粉砕産物の 90%回収選別産物数の比較(部品選別+粉体選別)

「PS-2」「CFS-1」に関しては全体的に 90%回収選別産物数が小さい。これは部品が ほぼ非破壊の状態にあるため、その特定部品に濃集する元素が特定の選別産物に 濃縮されるためと考えられる。「PS-1」では、「PS-2」に比べて粉砕が過度に起っており、 部品が破壊されてその部品に濃集していた元素が様々な粒度に分散して物理選別が 効果的に行われなかったためと考えられる。ここで「BM40」の 90%回収選別産物数は 他の粉砕産物に比べて特に大きな値を示していない。ただし、この産物は「PS-2」 「CFS-1」とは対照的にほとんどの部品が破壊されており、その結果多くの部品が粉体 となっており、素材としての単体分離が進んだためと考えられる。

「ED」では、90%回収選別産物数の大小が元素ごとに異なっており、素材の単体分離が進んだものは当該元素の90%回収選別産物数が小さく、単体分離が進行しないものについては、「PS-1」と同様に、物理選別が有効でなかったと考えられる。90%回収選別産物数が小さいものとしては例えば Br が挙げられるが、Br は様々な部品の樹脂部分の難燃剤として使用されているため部品一つ一つの Br 分配率は小さい。故に力学的粉砕手法での粉砕産物では Br が多部品に分散しているため 90%回収選別産物数が大きいが、「ED」では部品樹脂部分の単体分離が進むのでそれを構成する Br の 90%回収選別産物数が少なくなると思われる。

## 4.5 各粉砕産物より得た物理選別濃縮産物の元素品位

これまでは RtoS 構想も念頭に置き,総合産物としては各元素の回収率の高い順に

集めることを前提としてきたが、ここでは、総合産物の品位に注目し、得られた各選別 産物を高品位順に集めた場合の総合産物の各種元素の品位と回収率の関係を検討 した。ここでは、Taを例としてその関係を図4.6に示した。この場合、最高品位を持つ1 種類の選別産物のみでは回収率が低いが、一つずつ積算するに従って、総合産物 の品位は低下するが、回収率は上昇してゆく。図4.6 はそのプロセスを示している。細 線で示した曲線は、Taの他元素に対する等分離効率を10%ごとに示したものである。 一般的に、グラフ中のプロットが右上側にあるほど、当該元素の濃縮が良好に行われ たことを示すが、ここでは、粉砕・選別に供した電子基板中の各種元素が異なるため 一概にそのようには言えず、分離効率が大となるプロットの多い粉砕産物が物理選別 も良好であると判断される。





図 4.6 選別産物を高品位順に集めた場合の総合産物の品位と回収率の 関係の遷移(Ta の場合)

「PS-1」「PS-2」を比べると、「PS-2」の各プロットは相対的に左下に位置しているが、 分離効率としては「PS-1」の方が高くなっている。これは、「PS-1」ではタンタルコンデン サは破壊されるものの、Ta、Fe、Ni 等の機能物質は破壊されず、外側のプラスチックカ バー等が除去されてむしろ総合選別産物のTa品位が向上したと考えられる。「BM40」 については、タンタルコンデンサに濃集していたTaが同部品の破壊により多くの破片 に分散してしまい(過粉砕が起こり)、その後の選別が不調に終わったものを考えられ る。

一方、「ED」に関しては、「BM-40」と同様にタンタルコンデンサは破壊されるが、各種プロットは他の粉砕産物に比べてそのプロットは右上に位置している。「ED」では、部品の破壊は起こるが、その構成成分は過粉砕されず、素材同士があるサイズを保った(金属に関しては元のサイズの)まま単体分離が向上しており、選別が良好に行われたものと考えられる。

#### 4.6 各種元素総合産物における最大分離効率の比較

各元素について図 4.6 と同様の関係をグラフ化し,総合分離効率が最大となる値を 求めた。表 4.2 にその結果を示す。図中,ある元素に対して最大分離効率が最も高い 粉砕産物の値を黄色で示した。

「PS-1」「PS-2」を比較すると、過半数の元素が「PS-1」において最大分離効率が高くなっており、上記 Ta の場合のように、一部の部品破壊によりむしろ元素濃縮が進み相対的に物理選別での濃縮が良好であったと判断される。ただし、「PS-2」では全粉砕産物の中で最大分離効率が最高となる元素の数も多く、非破壊の部品選別が有効である元素も多々存在することも注目される。

「CFS-1」「BM40」に関しては、他の粉砕産物にくらべて最大分離効率が最高となる 元素が少なく、物理選別の効果が良好とは言い難い。一方、「ED」に関しては最大分 離効率が最高となる元素が非常に多く、部品類は非破壊の状態で基板から剥離する 訳ではないが、金属成分を中心に構成素材の単体分離の向上が影響しているものと 判断される。

	Bi	Ta	Fe	Nd	Ba	Ni	Nb	Sn	Cu	Zn	Pt	Pd
PS-1	60.9	83.3	80.0	95.5	64.3	72.2	74.5	38.9	38.3	51.6	58.6	71.0
PS-2	48.8	55.6	83.1	91.0	80.2	53.1	80.3	25.0	43.6	77.8	48.3	76.9
CFS-1	34.2	83.0	69.6	96.8	64.7	54.1	67.3	22.0	25.7	48.8	62.1	59.8
BM40	71.2	75.3	67.5	99.6	63.5	58.5	75.7	24.5	52.9	39.1	61.0	56.6
ED	93.6	84.9	82.8	80.4	76.2	72.8	66.6	66.5	63.8	62.6	62.3	62.2
	AI	Ti	Pb	Mn	Cr	Sb	Si	Br	Au	Ag	Со	
PS-1	45.9	44.4	37.5	52.9	52.3	49.9	32.5	41.6	44.5	40.2	54.0	_
PS-2	42.2	62.5	29.2	57.0	44.9	37.2	36.8	34.5	33.7	28.4	70.2	
CFS-1	30.8	54.8	34.8	68.3	48.9	43.0	20.4	48.5	28.0	28.3	54.4	-
BM40	34.7	41.9	31.8	40.9	74.4	32.8	36.1	32.8	30.0	27.4	45.6	-
ED	53.5	52.8	51.8	49.6	47.2	38.7	37.2	37.0	36.4	35.9	17.2	-

表 4.2 各種元素総合産物の最大分離効率

### 6. 濃縮産物の評価

各種金属について, 選別フローより得られた産物の元素分析結果より, 一般的な鉱石の原鉱品位以上である選別産物をすべて集めて総合濃縮産物とした。すぐに再資源化できない重要な産物については, "RtoS"構想の下, 濃縮産物として保管することを前提としている。総合産物の集めた選別産物数, 品位, 回収率, 当該元素の他の全元素に対する分離効率およびフィード品に対する総合産物品位の倍数(濃縮率・富鉱比)を表 6.1~6.4 に示す。

	産物数(個)	濃縮産物品位(wt%)	回収率(wt%)	分離効率(wt%)	濃縮率(富鉱比)
Та	4	1.	87.53	81.	12.09
Со	11	0.07	82.81	51.39	1.08
Au	34	0.02	100.	23.87	1.05
Ag	44	0.27	100.	4.1	1.04
Pd	34	0.04	100.	23.87	1.39
Cu	46	18.44	100.	0.	1.36
Ti	1	7.64	2.12	1.95	13.47
Ni	9	6.01	89.18	72.2	4.6
AI	3	56.37	6.1	5.21	3.74
Fe	3	50.17	41.13	38.03	6.85
Sn	25	6.73	90.04	32.	2.04
Zn	15	4.1	81.39	49.52	1.85
Pb	9	10.65	59.35	35.49	3.41

表 6.1「PS-1」の総合産物の性状

表 6.2「PS-2」の総合産物の性状

	産物数(個)	濃縮産物品位(wt%)	回収率(wt%)	分離効率(wt%)	濃縮率(富鉱比)
Та	13	1.42	99.96	53.19	17.16
Со	2	0.22	80.95	69.37	3.51
Au	39	0.1	100.	1.89	6.17
Ag	42	0.18	100.	0.97	0.69
Pd	30	0.1	99.88	51.05	3.33
Cu	43	25.55	99.99	1.44	1.88
Ti	3	6.19	15.24	13.9	10.92
Ni	10	4.	74.14	52.72	3.06
Fe	3	48.52	7.99	7.62	6.63
Sn	18	4.9	34.92	21.48	1.49
Zn	6	5.18	80.74	75.81	2.34
Pb	2	12.44	10.47	9.76	3.98

	産物数(個)	濃縮産物品位(wt%)	回収率(wt%)	分離効率(wt%)	濃縮率(富鉱比)
Та	4	0.82	99.96	83.02	9.98
Co	20	0.17	95.66	49.	2.69
Au	39	0.03	100.	0.35	1.69
Ag	44	0.23	100.	1.09	0.89
Pd	39	0.13	99.99	5.51	4.61
Cu	43	18.42	100.	0.01	1.35
Ti	9	8.11	19.33	15.68	14.3
Ni	10	2.64	85.08	53.28	2.02
AI	2	57.8	8.88	7.92	3.83
Fe	3	48.65	4.6	4.1	6.65
Sn	17	4.25	35.95	20.53	1.29
Zn	13	3.63	70.48	48.81	1.64
Pb	11	8.16	34.97	24.49	2.61

表 6.3「CFS-1」の総合産物の性状

表 6.4 「BM40」の総合産物の性状

	産物数(個)	濃縮産物品位(wt%)	回収率(wt%)	分離効率(wt%)	濃縮率(富鉱比)
Та	3	0.56	10.67	10.57	6.74
Со	17	0.16	94.17	24.21	2.62
Au	39	0.02	100.	0.1	1.11
Ag	40	0.11	99.96	0.63	0.43
Pd	27	0.01	97.83	46.4	0.23
Cu	40	29.81	99.99	0.94	2.19
Ni	7	5.75	79.07	56.	4.4
AI	6	65.49	33.19	30.07	4.34
Fe	3	71.87	49.03	46.15	9.82
Sn	17	3.39	76.22	24.18	1.03
Zn	17	4.54	96.74	25.13	2.05
Pb	4	7.92	2.17	1.81	2.53

以上の表から、われわれの主たる回収対象元素である Ta, Co 等は、「BM-40」を除 くいずれの粉砕法を適用した産物の物理選別において比較的高い分離効率および 濃縮率を呈しており、BM 粉砕以外の特殊粉砕機の優位性が明らかとなった。

Al, Fe などのベースメタル類, あるいは Cu や貴金属類の分離効率・濃縮率は比較的低い値を示したが, Al, Fe は廃電子基板からの回収対象外であり, Cu・貴金属類は, 銅製錬にて回収可能であるため, レアメタル類を濃縮した残渣を銅製錬にて処理することで回収可能となる。

以上より、小型廃家電品からの回収対象レアメタルは、特に、「PS」「CFS」「HC」での 粉砕によって「BM」粉砕に比べて、格段に優れた効率で物理的な濃縮が可能である ことが示唆された。

## 7. DEM シミュレーションによる検討

パーツセパレータによる基板からの部品剥離機構を詳細に検討するために,離散 要素法(Discrete Element Method, DEM)を用いてシミュレーションを行った。DEM で は球形粒子を対象としているため,そのままの形状で破砕機内の基板の挙動を詳細 に再現することは困難である。そこで,新たな試みとして,粒子ベース剛体モデルを用 いたシミュレーションを行なった。以下に,それらの結果を報告する。

### 7.1 シミュレーションの概要

### 7.1.1 接触モデルの概要

DEM は、粉体の数値計算に用いられる手法の1つのであり、粉体を複数の粒子として表し、個々の運動方程式を解くことによって粉砕の挙動を計算する。各粒子には、重力の他に、他の粒子と接触した時にのみ生じる接触力が働く。接触力の計算には幾つかのモデルが存在するが、本研究ではフォークトモデルを採用した。フォークトモデルは、バネとダッシュポットが並列に連結したモデルであり、ばねは粒子間の重なりに比例した反発力によって粒子の跳ね返りを再現し、ダッシュポットは粒子間相対速度に比例した力によって、衝突によるエネルギー減衰(反発係数)を再現する。接触力は、法線方向と接線方向に分けて計算されるが、接線方向には、さらに摩擦スライダーを接続し、摩擦力を再現する。

本研究で設定したパラメータを表 7.1 に示す。ばね定数は、本来はヤング率やポワ ソン比などの物性値に関係する値ではあるが、この値が大きくなるほど、粒子間の接 触時間が短縮され、小さな時間刻みによる計算が必要となり、結果として計算負荷が 大きくなる。したがって、一般に DEM シミュレーションはばね定数を仮想的な小さい値 に設定することが多い。また、ばね定数の大小は、粒子群の挙動にはほとんど影響し ないことが幾つかの既往の研究より報告されている。したがって、本研究においても、 ばね定数は仮想的な小さい値を用いた。反発英数は実際の廃基板を数十回落下さ せて求めたものであり、摩擦係数は傾斜板からすべり始める角度を計測することによっ て求めたものである。

	4000 N/m
反発係数	0.1
摩擦係数	0.8
粒子密度	3500 kg/m <sup>3</sup>

表 7.1 DEM シミュレーション条件

### 7.1.2 粒子ベース剛体モデルの概要

剛体の形状表現にポリゴンを用いることにより複雑形状を精度良く表現できるが,形 状が複雑になればなるほどデータ量が膨大なものとなり,また衝突検出が非常に複雑 なアルゴリズムを必要とする問題点がある。そこで、本研究では剛体の形状表現にポリ ゴンではなく粒子を用いた。1 つの基板を多数の小さい粒子で構成し、実際の基板挙 動の把握と基板の破壊現象や部品の剥離機構の解明を試みた。構成粒子径は一定 とし、5、10 または 20 mm に設定して、構成粒子径が解析結果に及ぼす影響を評価し た。粒子は格子状に配置し、基板部分を1層で構成した後、部品を模擬した構成粒子 をその上に配置した。粒子ベース剛体モデルを用いた DEM シミュレーションで作成し た基板モデルを図 7.1 に示す。また、基板 1 枚当たりの構成粒子数を表 7.2 に示す。 部品数は、部品を構成する粒子数を確保するために 5 個とした。

粒径	5  mm	10 mm	20 mm			
基板1枚の構成粒子数	1302	336	80			
部品1個の構成粒子数	15	8	2			
基板重量	$92.8~ imes~10^{-3}\mathrm{kg}$					

表 7.2 基板モデルの粒子数



図 7.1 粒子ベース剛体モデルを用いたシミュレーションの基板モデル (a) 粒径:5 mm, (b) 粒径:10 mm, (c) 粒径:20 mm

## 7.1.3 パーツセパレータのシミュレーションモデル

本研究で作成したパーツセパレータのシミュレーションモデルの概観を図 7.2 に示 す。パーツセパレータの大きさは、先の破砕試験で用いた DOWA エコシステム株式会 社所有の実機と同じである。



図 7.2 パーツセパレータのシミュレーションモデル

### 7.1.4 衝突エネルギーの算出方法

本研究では、シミュレーションより得られた衝突エネルギー値を用いて、パーツセパレータ内の基板からの部品剥離挙動や基板破壊挙動を詳細に検討した。DEM シミュレーションにおける衝突エネルギーの算出方法には幾つかの手法が存在するが、本研究では衝突開始時の運動エネルギーを用いた。すなわち、衝突エネルギーは式(7.1)より算出される。

$$E_l = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} m v_r^2 \tag{7.1}$$

ここで,  $E_i$  は衝突エネルギー, m は媒体質量,  $v_r$  は媒体衝突時の粒子の相対速度, n は衝突回数である。

## 7.2. シミュレーション結果

### 7.2.1 基板挙動のシミュレーション結果

粒子ベース剛体モデルを用いたシミュレーションにより得られた破砕機内の基板挙動を図 7.3 に示す。シミュレーション条件は、かく拌翼回転速度:500 rpm,投入枚数: 10 枚,構成粒子径:10 mm である。



t = 0.0 s









図 7.3(a)基板挙動のシミュレーション結果(t = 0.0~0.8)





図 7.3(b)基板挙動のシミュレーション結果(t=0.9~1.4)

図より,破砕機内の基板挙動を良好に再現することができた。かく拌翼の回転に伴い,基板は破砕機内を撹拌されていた。なお,粒子ベース剛体モデルでは,基板の破壊および部品の剥離を考慮していない。

## 7.2.2 構成粒子径の影響

図 7.4 は、かく拌翼回転速度 500 rpm, 投入枚数 10 枚または 20 枚の条件で粒子ベース剛体モデルを用いた DEM シミュレーションにより得られた衝突エネルギーの平均値とモデル構成粒子径の関係を示したものである。

構成粒子径の影響を検討するに当たり, 基板1枚につき部品5個を設置した。これは、事前の検討にて、部品1つ当たりを構成する粒子個数があまりに小さくなると、部品が衝突を受ける機会にばらつきが生じることによって、シミュレーション結果への誤差が大きくなるとわかったためである。部品1個当たりの構成粒子個数をある程度大きくすると、構成粒子径5mm以上では部品1個当たりの大きさが模擬電子基板に用いた実際の部品よりも大きくなるため、部品個数を5個とした。



図 7.4 構成粒子径と衝突エネルギーの関係

図より、いずれの投入枚数においても構成粒子径の増加に伴い、衝突エネルギー も増加している。構成粒子径5 mmと10 mmの条件では、衝突エネルギー値の差がほ とんど見られなかった。構成粒子径を小さくするほど、基板1 枚当たりの構成粒子数が 増加するため計算負荷が大きくなるという課題あるが、定量的な衝突エネルギーの把 握を目的とする場合には、構成粒子径を10 mm 以下にするべきであると考えられる。

しかし,構成粒子径が大きくなっても,投入枚数10枚に比べて,投入枚数20枚の 方が,衝突エネルギーが大きくなる傾向は,構成粒子径が小さい場合と一致している ことから,衝突エネルギーを定性的に把握する目的においては,計算負荷の軽減の 立場から,実際の基板や部品よりも大きい構成粒子を用いたシミュレーションで検討可 能であると考えられる。

## 7.2.3 投入枚数の影響

図 7.5 に、かく拌翼回転速度 500 rpm、構成粒子径 5 mm の条件で、粒子ベース剛体モデルを用いた DEM シミュレーションから得られた衝突エネルギーの平均値を示す。ここでは、衝突エネルギーを、基板の構成粒子が受けたエネルギーと部品の構成粒子がうけたエネルギーとに分けて計測した。結果より、基板は部品よりも大きな衝突エネルギーを受けていることがわかる。



図 7.5 各構成粒子が受けた衝突エネルギー平均値

図より,投入枚数の増加に対して,基板が受けるエネルギーは増加しているが,部 品がうけるエネルギーは20枚で最大となっている。これは,基板の投入枚数の増加に 伴って,基板同士の相互作用の機会は増加するが,1枚当たりの衝突エネルギーは やや減少する傾向にあるのに対し,攪拌翼や壁面の衝突エネルギーが増加する傾向 にあるためである。部品の衝突には基板同士の相互作用による影響が強いため,結 果として基板の投入枚数に対して衝突エネルギーが単調増加せず,投入枚数20枚 で最大値が得られたものと考えられる。

シミュレーション結果から算出した衝突エネルギーは、全てが破砕に消費されるものではなく、破断の形式には引張の他に圧縮、せん断など種々存在するため、表 7.3 に示した準静的な引張試験に基づく破断エネルギーとの直接的な関係を論じることは難しいが、ある程度の目安として、比較を行なうことは可能であると考えられる。

	最大荷重 (N)	試験時間 (s)	破断エネルギー(J)
部品剥離	3.0  imes 10	20	0.01
基板破壊	$4.5\! imes\!10^3$	100	7.5

表 7.3 部品剥離および基板破壊の引張試験結果

表より, 基板の破断に要する破断エネルギーは 7.5 J であるが, シミュレーションから, 基板の構成粒子が 7.5 J 以上の衝突エネルギーを受けた衝突回数の全体の衝突回数 に対する割合を算出すると, 投入枚数 10 枚では約 5%となり, 投入枚数 20 枚および 50 枚では約 30%であった。この傾向は, 別途行なった破砕試験において得られた基 板破壊率が投入枚数に対して増加傾向であることと一致している。 一方,表より,部品剥離に要する破断エネルギーは0.01 J以上であるが,シミュレーション結果から,部品の構成粒子が0.01 J以上の衝突エネルギーを受けた割合は,投入枚数によらず90%以上であった。このことから,本研究で用いたパーツセパレータは,部品剥離に十分なエネルギーを有していると考えられる。

#### 7.2.4 攪拌翼回転速度の影響

投入枚数 10 枚,構成粒子径 5 mm の条件で,粒子ベース剛体モデルを用いた DEM シミュレーションから攪拌翼回転速度の影響を検討した。基板と攪拌翼の衝突に 伴う衝突エネルギーの頻度分布を図 7.6 に示す。



図 7.6 基板の構成粒子と攪拌翼の衝突に伴う衝突エネルギー分布

図より, 攪拌翼回転速度の増加に伴い, 攪拌翼の衝突に伴う衝突エネルギーは増加していることがわかる。0.5 ~ 5.0 Jの衝突エネルギー領域では, 攪拌翼回転速度が300 rpmの衝突エネルギー頻度が高い。しかしながら, 5.0 J以上の衝突エネルギー領域では, 攪拌翼回転速度が1000 rpm, 500 rpm, 300 rpmの順に衝突エネルギー頻度が高くなっている。したがって, 攪拌翼の回転速度の増加に伴い, 基板が攪拌翼から受ける平均の衝突エネルギーは大きい。0.5 J 未満の衝突エネルギー領域では, それぞれの攪拌翼回転速度において, 衝突エネルギー頻度分布の形状が異なっているが, 0.5 J 以上の衝突エネルギー領域では, それぞれの攪拌翼回転速度において, 衝突エネルギー頻度分布の形状が似ていることがわかる。

次に, 基板同士の衝突に伴う衝突エネルギーの頻度分布を図 7.7 に示す。図より, いずれの攪拌翼回転速度においても, 衝突エネルギー頻度分布の形状が似ているこ とがわかる。10 J 以上の衝突エネルギー領域では, 攪拌翼回転速度が 1000 rpm, 500 rpm, 300 rpm の順に衝突エネルギー頻度が高くなっている。したがって, 攪拌翼の回 転速度の増加に伴い, 基板が攪拌翼から受ける平均の衝突エネルギーは大きい。



図 7.7 基板同士の衝突に伴う衝突エネルギー分布



図 7.8 基板の構成粒子とドラム壁面の衝突に伴う衝突エネルギー分布

図 7.8 に基板とドラム壁面の衝突に伴う衝突エネルギーの頻度分布を示す。図より、 いずれの攪拌翼回転速度においても、衝突エネルギー頻度分布の形状が似ているこ とがわかる。攪拌翼回転速度が 300 rpm では、衝突エネルギーが 50 J の時の頻度が 高く、100 J 以上の衝突エネルギーは見られなかった。一方、攪拌翼回転速度が 500 rpm および 1000 rpm では、100 Jを超える大きな衝突エネルギーが見られた。それに 伴い、基板がドラム壁面から受ける平均の衝突エネルギーが大きくなっている。

以上の結果から, 攪拌翼回転速度の増加に伴い, 基板の受ける衝突エネルギーが

大きくなっていた。

## 7.2.5 部品剥離機構の考察

図7.9は、投入枚数50枚、攪拌翼回転速度500 rpm、構成粒子径5 mmの場合に、 粒子ベース剛体モデルを用いた DEM シミュレーションから得られた衝突回数と衝突 エネルギーの平均値を示したものである。ここで図は、基板(B:Board)と部品(P:Part) の他に、さらに衝突対象を攪拌翼(A:Agitator)、基板(B:Board)およびドラム壁面 (D:Drum)に分けて、衝突回数と衝突エネルギーを計測した。衝突回数は、基板1枚 当たりの回数である。ここで、図における基板に対する衝突エネルギー(B-A, B-B, B-D)の平均値と部品に対する衝突エネルギー(P-A, P-B, P-D)の平均値は図5にお ける投入枚数50枚における基板への衝突エネルギーや部品への衝突エネルギーと 等しい。



図より, 基板や部品が受ける衝突エネルギーは, 直接的に攪拌翼から受けるよりも, ドラム壁面から受ける方が大きいことが確認できる。したがって, 特に大きい破断エネ ルギーを要する基板破壊は, ドラム壁面に基板が高速で衝突することによる自生粉砕 的な作用によるものが大きいと推察させる。一方, 部品においては, ドラム壁面から受 ける力は大きいものの, その衝突回数は少なく, 基板との衝突の方が衝突回数は圧倒 的に大きい。したがって, 小さい破断エネルギーで生じる部品剥離は, 主に基板との 相互作用によって生じていると推察される。

## 7.3 シミュレーション検討に関するまとめと今後の課題

ドラム型衝撃式破砕機(パーツセパレータ)における基板からの部品剥離機構をより

詳細に検討するため, 粒子ベース剛体モデルを用いた DEM シミュレーションを行なった。

シミュレーションより,投入枚数の増加により,基板が受ける衝突エネルギーは増加 し,このことが基板破壊率の増加を招いていることが確認された。また,基板破壊を生 じさせるような大きな衝突エネルギーは、ドラム壁面との自生粉砕により生じていること が明らかになった。また、ドラム型衝撃式破砕機は部品剥離に十分なエネルギーを有 しており、投入枚数の増加などの基板同士の衝突機会を増加させることが、部品剥離 率の増加につながることが確認された。また、部品剥離には基板との相互作用が重要 な役割を果たしていることが確認された。

本研究で用いた粒子ベース剛体モデルでは,基板の変形や部品の剥離を再現することが出来なかった。今後は、このモデルに変形や破壊が可能なモデルを導入することによって、より詳細な破砕機構の検討が可能になるものと考えられる。

8. まとめ

本研究では、廃通信基板からの各種レアメタルの濃縮を目的として、粉砕機と して、パーツセパレータ(PS-1・2)、クロスフローシュレッダ(CFS-1・2)、 ハンマクラッシャ(HC-1・2)、ボールミル(BM5・40)、および電気パルス粉 砕(ED)を用い、それぞれの産物の特徴を明らかにするとともに、粒群別に「部 品選別」と「粉体選別」を組み合わせて物理選別を施し、各種元素の濃縮効果 の特徴を検討した。主な結果を以下に記す。

(1) 各種粉砕機・条件での粉砕産物の特徴

- 「PS」「CFS」「HC」は「BM」に比べ、各元素を含む部品類を比較的非破壊の状態で基板から剥離できることが確認された。なお、同一粉砕機を用いた場合、条件によってその現象が大きく異なることも判明した。特に、大きすぎるエネルギーを大きすぎるエネルギーを与えた場合は、「PS」「CFS」であっても実装基板類の破壊が起こり、その後の物理選別に悪影響を及ぼすことが推測された。
- 2 種類の「HC」では、特に部品類が非破壊で基板から剥離される傾向が顕著に認められた。これらには粉砕機内にスクリーニング機構が備わっており、 剥離された部品類が速やかに系外に排出される機構が重要であることが理解された。
- 「ED」では、小部品類は非破壊のまま基板からほぼ完全に剥離するが、大部品類ではプラスチック等不良導体の選択的破壊が起き、内部を構成する金属類が非破壊の状態で単体分離されることが確認された。
- ・ 「PS」「CFS」「HC」は「BM」に比べ、単位時間・単位エネルギー当たり

の部品剥離率が高く、部品破壊率が低いことが実験的に証明された。端的に 言えば、「PS」「CFS」「HC」では発生エネルギーが部品の剥離に、「BM」 ではそのエネルギーが部品の破壊に主として費やされること判明した。

(2) 各種粉砕機・条件での粉砕産物の物理選別の特徴

- 着目元素であるTa,W,Nd,Coなどの元素は特定の部品に濃集しているものが多く、「PS」「CFS」「ED」産物のいずれにおいても、「部品選別」によって効果的に濃縮できることが判明した。また、相対的には、「PS」「CFS」「ED」では「部品選別」が、「BM」では「粉体選別」が有効であることも示唆された。
- ・「ED」では、部品を構成する素材の単体分離性が高くなると予測され、得 られた選別産物を、各種元素について高品位順に集めた総合産物では、当該 元素品位の高いものが他の粉砕産物に比べて多く存在した。
- (3) 物理選別総合産物の特徴
- ・ 選別産物のうち, 天然鉱石の原鉱品位以上である産物を全て集め総合産物としt 場合, Ta, Co 等の廃家電品から回収すべきレアメタルについては「BM」の場合を 除いて, すべての粉砕産物で他の元素より高効率で濃縮することができた。
- 廃電子基板からこれらレアメタル類を濃縮した残渣中に存在する銅・貴金属等は 銅製錬にて回収するプロセスを想定すれば、ここで検討した破砕・選別処理フロー は、レアメタル類の回収と銅・貴金属類の回収を両立できるものであると結論づけ ることができある。
- (4) 「PS」における基板からの部品剥離挙動の DEM シミュレーション
- 投入枚数の増加により、基板が受ける衝突エネルギーは増加し、このことが基板破壊率の増加を招いていることが確認された。また、基板破壊を生じさせるような大きな衝突エネルギーは、ドラム壁面との自生粉砕により生じていることが明らかになった。
- 「PS」粉砕は部品剥離に十分なエネルギーを有しており、投入枚数の増加などの 基板同士の衝突機会を増加させることが、部品剥離率の増加につながることが確 認された。また、部品剥離には基板との相互作用が重要な役割を果たしていること が確認された。

# 研究発表

# 原著論文·論説·総説

- 1. 狩野真吾, 白鳥寿一, 中村崇: 使用済み電気・電子機器の破砕・選別試験と資源性評価, J. MMIJ, vol.128, no.3, pp.140-149, 2012.03
- 2. 綱澤有輝,所千晴,大和田秀二,酒井幹夫,村上進亮:ドラム型衝撃式破砕機 による基板からの部品剥離機構の検討および DEM シミュレーション,粉体工学会 誌, vol.49, no.3, pp.201-209, 2012.03
- 3. 大和田秀二, 所千晴: 廃小型家電品からのレアメタル回収技術, ケミカルエンジ ニヤリング, vol.55, no.10, pp.729-734, 2010.10

# 著 書

1. 中村崇・大和田秀二・他編著:「リサイクル・廃棄物事典」,産業調査会, pp.121-133, 259-287, (分担執筆), 2012.03

# 国際会議

- S.Owada: Importance of Mineral Processing Technology in the field of Resources Recycling, 5<sup>th</sup> Int. Symp. on Recent Advances in Resources Science and Technology to Sustain Japan, Akita Univ., (JICA institute, Tokyo), pp.15-31, 0306.2012
- S.Owada and C.Tokoro: New Technologies for E-waste Recycling, Workshop on "E-scrap Recycling in East Asia" (Sendai), Invited lecture, pp.136-151, 0106.2012
- R.Hayashi, T.Urabe and S.Owada: Electromagnetic Field Analysis on the Behavior of Selective Breakage at Phase Boundary in Electrical Disintegration, "EcoDesign2011" (Kyoto), pp.115-119, 1130, 2011
- C.Koga, T.Komuro, S.Owada, and C.Tokoro: Concentration Behavior of Rare Metals in the E-wastes by Combining Brand New Comminution and Physical Separation Technologies, 11<sup>th</sup> Int. Symp. East Asian Resources Recycling Tech. "EARTH2011" (Kaohsiung), pp. 97-100, 1101, 2011
- Y.Tsunazawa, K.Torigoe, N.Tsusaka, C.Tokoro, and S.Owada: DEM Simulation for Comminution/Abrasion Process of Waste Printed Circuit Boards Using a Particle Breakage Model, 11<sup>th</sup> Int. Symp. East Asian Resources Recycling Tech. "EARTH2011" (Kaohsiung), pp. 328-331, 1102, 2011
- 6. Y.Tsunazawa, N.Tsusaka, T.Takahashi, K.Tahara, C.Tokoro, S.Owada: Fundamental Study on DEM Simulation for Estimation of Grinding Rate

and Particle Size Distribution in a Ball Mill, 11<sup>th</sup> Int. Symp. East Asian Resources Recycling Tech. "EARTH2011" (Kaohsiung), pp. 596-599, 1101, 2011

- 7. S.Owada, C.Tokoro, T.Shiratori, and K.Suto: Separation Process Optimization for Rare Metals Recycling of E-Wastes, Special Symposium on Minor Rare Metals Recycling, Univ.Tokyo, pp.109-116, 1024.2011
- 8. Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- 12. Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- 14. Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- 15. Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- 16. Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- 19. Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011

- 20. Tetsuya YUMOTO and Thoshikazu SHIRATORI: Distribution of Minor Metals in E-Waste, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp.VI3-14, 1004.2011
- 21.S.Owada: Recent Trend of Rare Metals Recycling in Japan -Concentration of rare metals from various PCBs--, Conference of Metallurgists, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Keynote lecture of 50<sup>th</sup> anniversary (Montreal), pp.VI3-14, 1004.2011.
- 22. C.Tokoro, Y.Tsunazawa, K.Torigoe, and S.Owada: Computer Simulation for Parts Abrasion Process from Waste Printed Circuit Boards in Agitation Mill using Discrete Element Method with a Particle Breakage Model, Metallurgical Society of Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 50<sup>th</sup> anniversary (Montreal), pp. VI269-279, 1004.2011.
- 23.S.Owada: Roll of Comminution as a Pretreatment of Physical Concentration in Resources Recycling, The 9th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (Kansai Unv.), Plenary Lecture, p.123-133, 0506, 2011
- 24. C.Tokoro, Y.Tunazawa, N.Tusaka, and S.Owada : "Fundamental Study of Parts Abrasion Mechanism from Wasted Printed Circuit Boards in Agitation Mill, The 9th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (Kansai Unv.), p.OP-32, 0506, 2011
- 25. R.Hayashi, T.Urabe, and S.Owada: Electromagnetic Field Analysis on the Behavior of Selective Breakage at Phase Boundary in Electrical Disintegration, The 9th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (Kansai Unv.), p.OP-33, 0506, 2011
- 26.H.Kikutani, T.Komuro, S.Owada, and C.Tokoro: Comparison of the Existent State of Rare Metals among Comminuted Products of PCB Obtained by Various Types of Mechanical Crushers, The 9th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (Kansai Unv.), p.P-12, 0506, 2011
- 27.S.Owada: Importance of Mineral Processing Technology for Establishing Sustainable Society with an Environmentally-Sound Material Cycle, Keynote Lecture, 25<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress (Brisbane), pp.111-121, 0906.2010
- 28.Y.Tsunazawa, K.Torigoe, C.Tokoro, and S.Owada: Application of DEM simulation with a particle breakage model to a comminution process of waste printed circuit boards, 8<sup>th</sup> Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science (Seoul), p.86, 2010.06

29. S.Owada, C.Tokoro, C.Koga, and H.Kikutani: Sustainable Materials Circulation System for Rare Metals in E-Wastes and the Elemental Separation Process, 4<sup>th</sup> International Workshop and Conference on Earth Resources Technology, (Phuket), Plenary Lecture, p.K3, 0511.2010

## 国内講演·学会発表·研究報告

- 1. 小室隆将, 鈴木涼, 小野龍幸, 大和田秀二, 所千晴: 廃電子基板中のレアメタル 濃縮における各種粉砕機の粉砕挙動比較, 資源・素材学会春季大会講演集, pp.93-94, 0328.2012
- 2. 林輪太郎, 大和田秀二: 廃電子基板からの金属回収における電気パルス粉砕の 有効性, 資源・素材学会春季大会講演集, pp.93-94, 0328.2012
- 3. 大和田秀二, 所千晴, 白鳥寿一, 須藤孝一: E-waste からのレアメタルリサイクリ ングに関するセパレーションプロセス最適化, 環境省資源循環型社会形成推進科 研費レアメタル特別枠委員会公開シンポジウム, pp.105-110, (東大生研), 0306.2012
- 大和田秀二:環境調和型資源循環システムと分離技術,あきたアーバンマイン開発アカデミー,(秋田大学), pp.1-28, 0128.2012
- 5. 大和田秀二: レアメタルの物理的・機械的分離技術, レアメタル資源再生技術研 究会, (名古屋大学), pp.1-27, 0126.2012
- 5. 大和田秀二:環境調和型リサイクリングと分離技術,無機マテリアル学会,第 21 回講習会「地球環境の科学」,(工学院大学),pp.1-12, 1209.2011
- S.Owada: Environmentally Conscious Recycling, 平成23年度 JICA 集団 研修-環境に配慮した効率的資源開発・利用に関する研修-(小坂), pp.1-71, 1117.2011
- 8. 大和田秀二: 資源循環・リサイクル論,環境プランナー養成講座(早大理工), pp.1-32, 1112.2011
- 9. 大和田秀二: 国際資源循環とリサイクル技術動向, 精密工学会 LC 専門委員会 公開ワークショップ「アジアにおける資源循環の現状と日本企業の役割」, pp.1-25, 0915.2011
- 10. 大和田秀二: 資源循環に果たす選鉱技術の役割, 資源・素材学会教育センター 夏期研修会, pp.1-31, 0825.2011
- 11.大和田秀二: 資源循環の技術展望, 早稲田大学環境資源工学会講演会, pp.1-24, 0709, 2011
- 12. 大和田秀二:環境調和型資源循環プロセスと破砕・選別技術、フォーラム環境塾 環境技術講座(丸の内エコッツェリア), pp.1-31, 0615.2011
- 13.大和田秀二: 資源循環における成分分離技術, 早稲田大学建設ロジスティクス

研究会講演, pp.1-27, 0526.2011

- 14. 綱澤有輝・高橋朋子・所千晴・大和田秀二:ボールミル内の粉砕速度予測に適した DEM に おける衝突エネルギー解析手法,資源・素材学会春季大会講演集, pp.87-88, 0328.2011
- 15.林輪太郎, 大和田秀二: 電磁場解析における電気パルス粉砕での相境界面選 択破壊挙動の考察, 資源・素材学会春季大会講演集, p.45-46, 0328.2011
- 16. 古賀千香子・大和田秀二・所千晴・白鳥寿一・湯本徹也: 廃携帯電話・廃通信基 板中の各種レアメタル濃縮挙動の総括, 資源・素材学会春季大会講演集, pp.39-40, 0328.2011
- 17. 菊谷英生・小室隆将・大和田秀二・所千晴・白鳥寿一・湯本徹也: 廃通信基板からのレアメタル濃縮に及ぼす粉砕手法の影響, 資源・素材学会春季大会講演集, pp.37-38, 0328.2011
- 18. 大和田秀二, 所千晴, 白鳥寿一, 須藤孝一: E-Waste からのレアメタルリサイクリ ングに関するセパレーションプロセス最適化, 環境省循環型社会形成推進科研費 レアメタル特別枠委員会公開シンポジウム(東大生研), pp.129-134, 0314.2011
- 19. 大和田秀二: 廃小型家電品からのレアメタル回収技術, 硫酸協会第 50 回分析 分科会(新橋), pp.1-29, 0310.2011
- 20. 大和田秀二: 電気・電子廃棄物からの金属資源回収技術の展望と課題, 日本機 械学会環境工学部門講演会(信濃町)「電気・電子機器廃棄物と金属資源リサイク ル」講演集, pp.9-12, 0128.2011
- 21. 大和田秀二: 資源循環における破砕・選別技術の重要性と最新動向, 第三回中 国家電リサイクルモデル事業報告会(秋葉原 UDX), pp.1-31, 0121.2011
- 22. 大和田秀二: 廃電子機器からのレアメタル濃縮技術, 産業機械工業会環境部会 講演会(産機工), pp.1-25, 1130.2010
- 23. 綱澤有輝・鳥越謙一郎・菊谷英生・所千晴・大和田秀二・白鳥寿一・湯本徹也: レ アメタル回収を目的とした DEM シミュレーションによる廃電子基板からの部品剥離 機構の解明, 粉体工学会秋期研究発表会(東京ビッグサイト)講演論文集, pp.3-4, 1130.2010
- 24. 大和田秀二: 廃電子機器からのレアメタル濃縮技術, 産業機械工業会環境部会 講演会(産機工), pp.1-32, 1129.2010
- 25. 大和田秀二: 資源循環における分離工学の役割, 東京大学生産技術研究所サ ステイナブル材料国際研究センターシンポジウム, --資源循環の諸問題と 100 年 の安定に向けて--(東大生研), pp.\*\*\*-\*\*\*, 1129. 2010.
- 26. 大和田秀二: 資源循環・リサイクル論,環境プランナー養成講座(早大理工), pp.1-29, 1109.2010
- 27.S.Owada: Environmentally Conscious Recycling, 平成22年度 JICA 集団研 修-環境に配慮した効率的資源開発・利用に関する研修-(小坂), pp.1-68,

1108.2010

- 28. 大和田秀二: 成分分離のための粉砕技術, 東北大学多元物質科学研究所 10 周年記念講演会(東北大), 特別講演, pp.\*\*\*-\*\*\*, 1026.2010
- 29. 大和田秀二, 所千晴, 大木達也: 小型廃電子機器からのレアメタル濃縮技術, 資源・素材学会秋季大会(福岡)講演集, no.2, pp.153-156, 0913.2010
- 30. 古賀千香子,後藤昌也,大和田秀二,所千晴,白鳥寿一,湯本徹也: 廃携帯電 話からのレアメタル濃縮における部品選別の有効性-人工鉱床(RtoS)構想の一 環として-,資源・素材学会秋季大会(福岡)講演集, no.2, pp.49, 0913.2010
- 31. 鳥越謙一郎, 綱澤有輝, 所千晴, 大和田秀二, 白鳥寿一, 湯本徹也: 廃電子基 板からの実装部品剥離機構の解明を目的とした離散要素シミュレーションの開発, 資源・素材学会秋季大会(福岡)講演集, no.2, p.50, 2010.09
- 32. 菊谷英生, 大和田秀二・所千晴, 白鳥寿一, 湯本徹也: 廃通信基板/実装部品 の剥離性に関する各種粉砕手法の比較, 資源・素材学会秋季大会(福岡)講演集, no.2, p.91, 2010.09
- 33. 大和田秀二: 資源循環に果たす選鉱技術の役割, 資源・素材学会教育センター 夏期研修会, DOWA 研修センター(錦糸町), pp.1-17, 0826.2010
- 34. 大和田秀二: 環境調和型資源循環システムと分離技術, あきたアーバンマイン開 発アカデミー(秋田大学), pp.1-37, 0807.2010
- 35. 大和田秀二, 中村崇: レアメタル資源戦略と回収技術, 廃棄物資源循環学会, レアメタルリサイクルに関する合同講演会, pp.67-70, 0709.2010
- 36. 大和田秀二: 環境調和型資源循環プロセスと破砕・選別技術, フォーラム環境塾 環境技術講座(丸の内エコッツェリア), pp.1-43, 0616.2010
- 37. 大和田秀二: 固体選別概論, 日本アルミニウム協会, アルミニウム車両委員会, pp.1-14, 0426.2010
- 38. 大和田秀二: 資源循環型社会構築における分離技術の役割, 早稲田ビジネスネット横浜稲門会(横浜企業経営支援財団), pp.1-34, 0419.2010
- 39. 大和田秀二: 選鉱・分離技術のリサイクリングへの応用, 製錬・リサイクリング研修 (小坂), 国際資源大学校, pp.1-53, 0406.2010