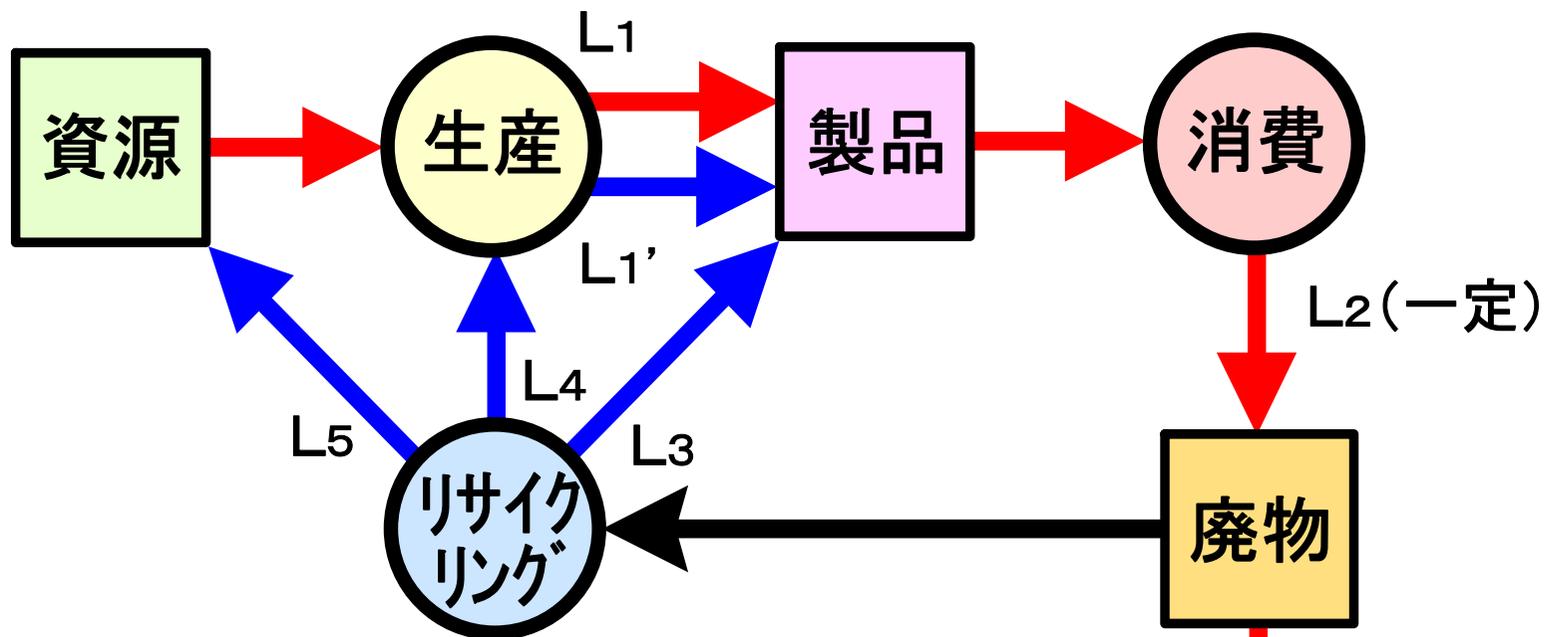


携帯電話中のレアメタル濃縮 およびその循環システム

2009年7月17日

廃棄物資源循環学会・リサイクルシステム研究部会

早稲田大学理工学術院 大和田秀二
(創造理工学部環境資源工学科)

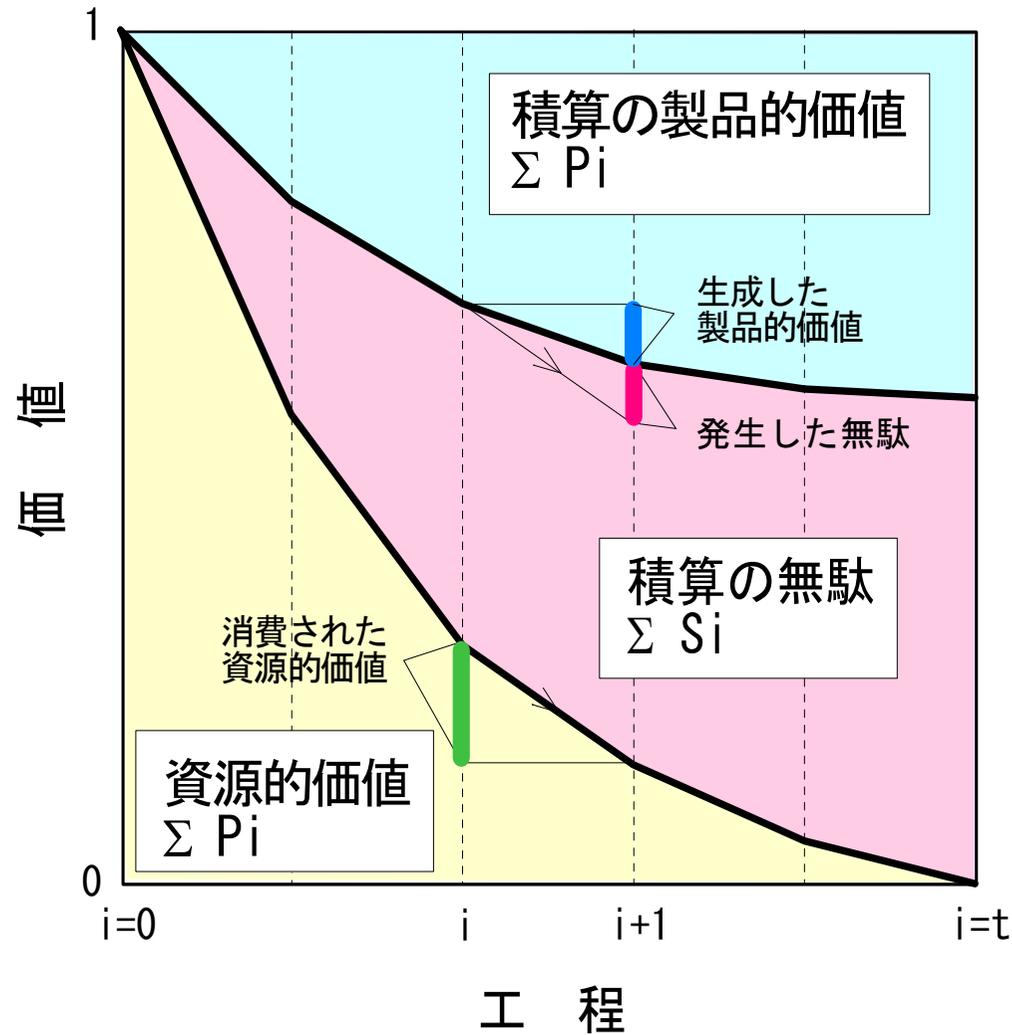


環境調和型リサイクルの条件

- $L3 < L1$ (+L**)
- $L4 + L1' < L1$ (+L**)
- $L5 < 0$ (+L**)

環境破壊型リサイクル

一般廃棄物のマテリアルリサイクルにおける環境負荷説明図

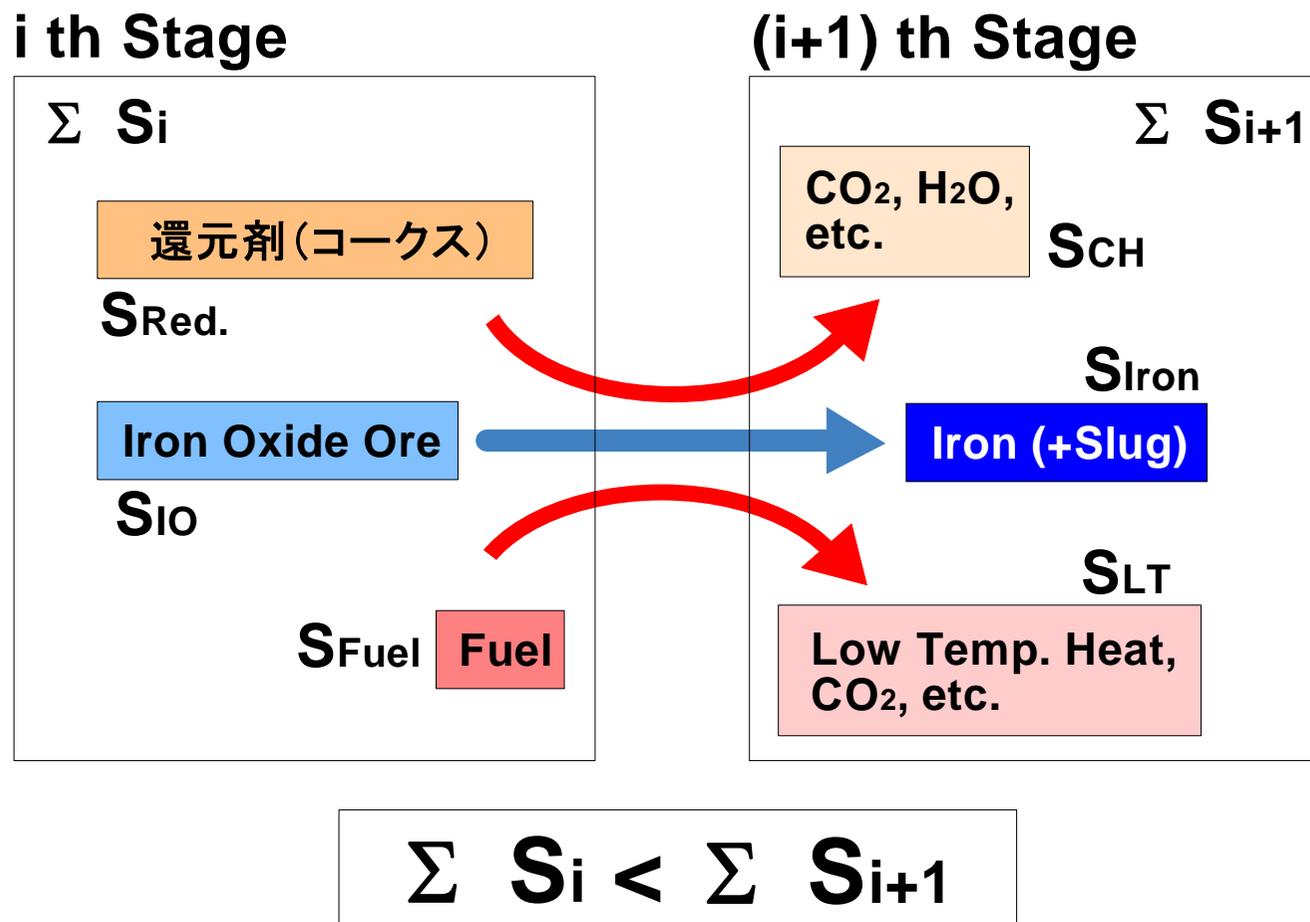


「資源」 → 「製品」

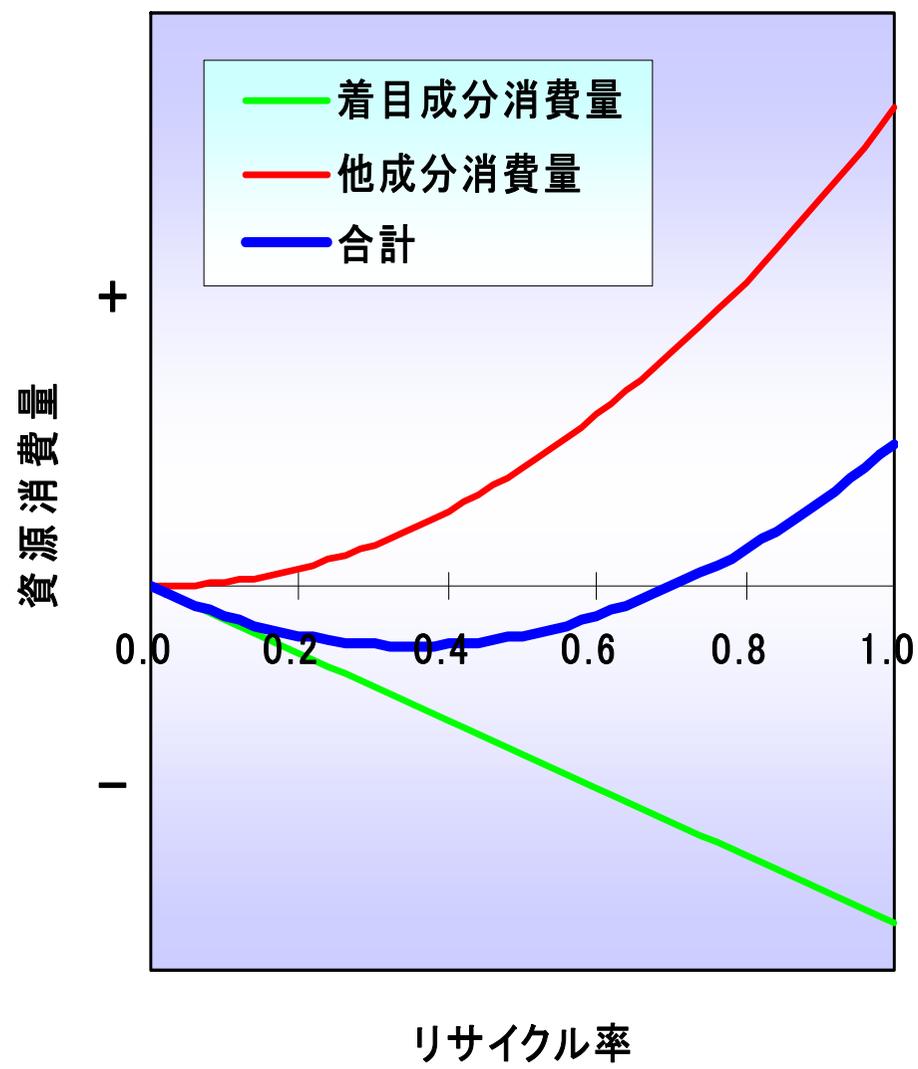
役に立つ：
「可能性」 → 「実体」

高濃度化
高配列化

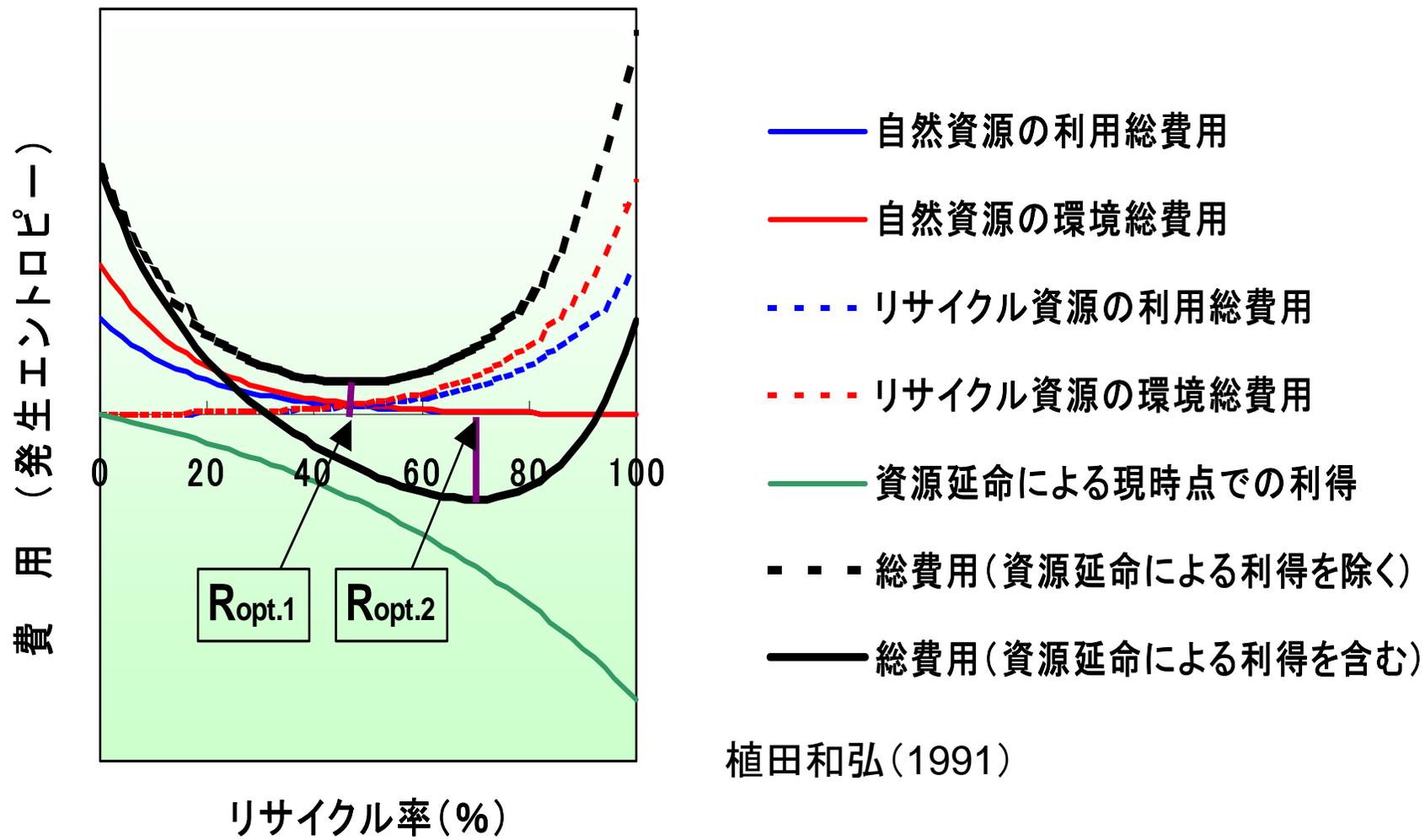
生産工程における資源的価値から製品の価値への転換



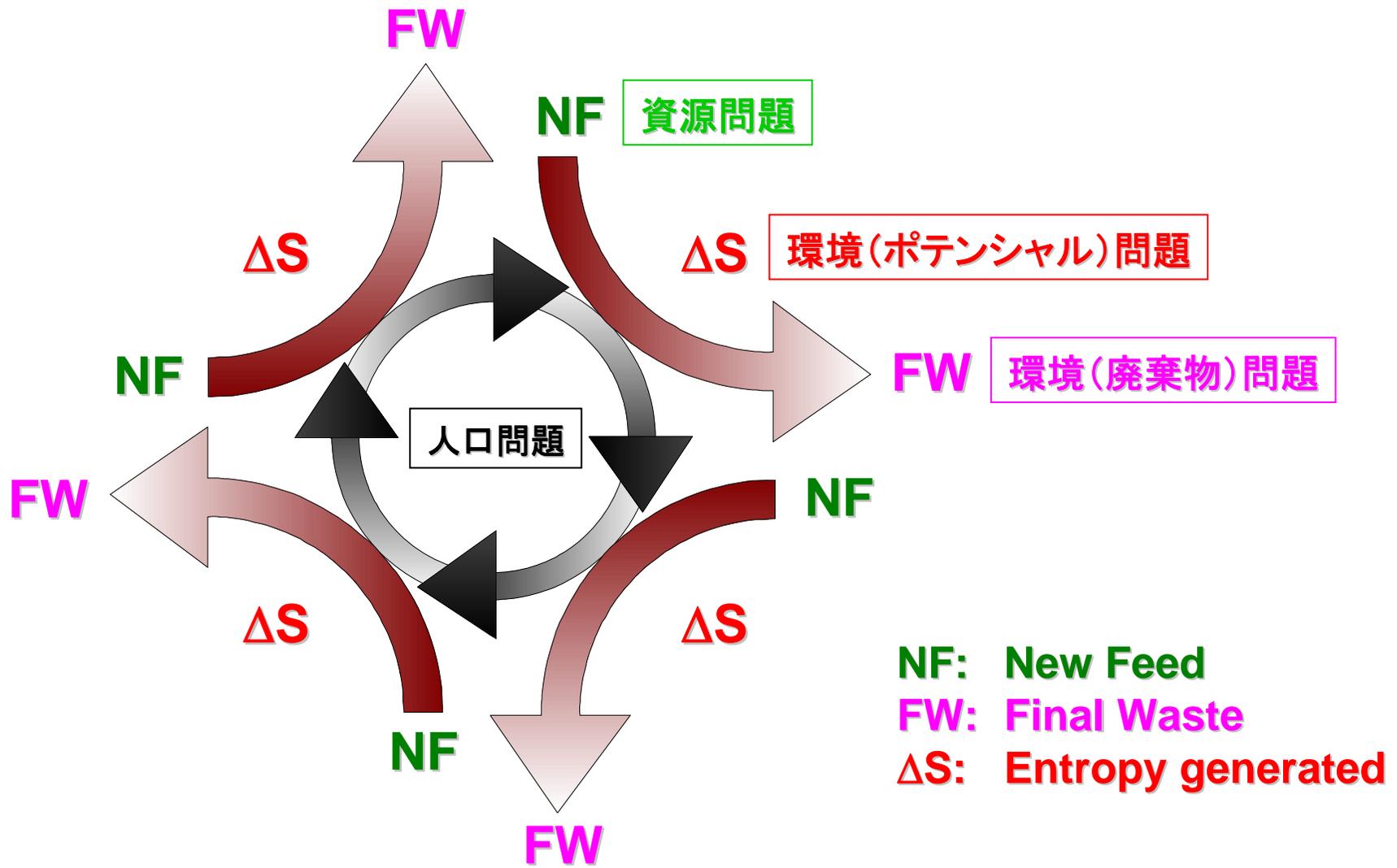
製鉄におけるエントロピー変化の概念図



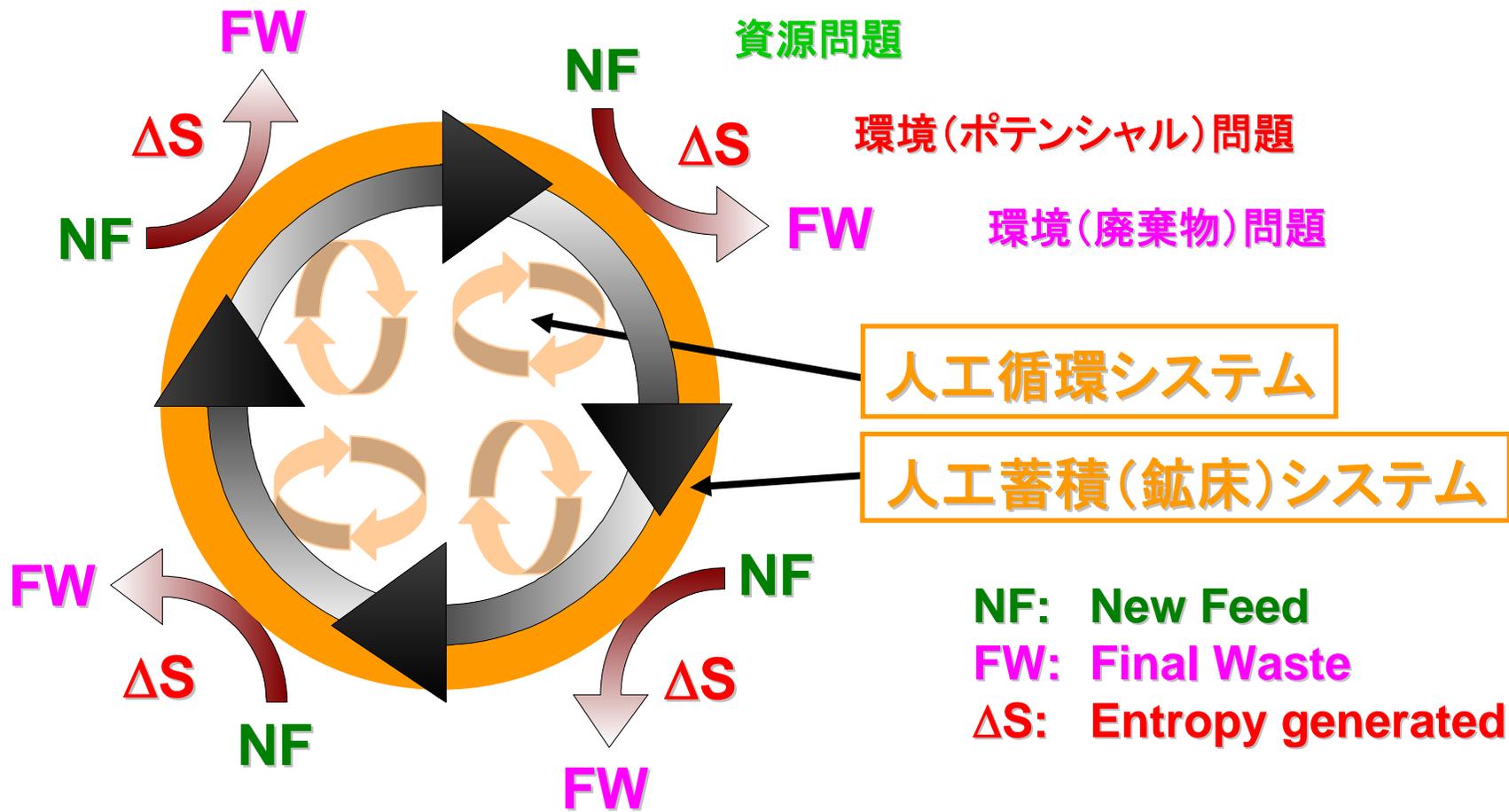
資源消費量とリサイクル率の関係



最適リサイクル率決定の概念

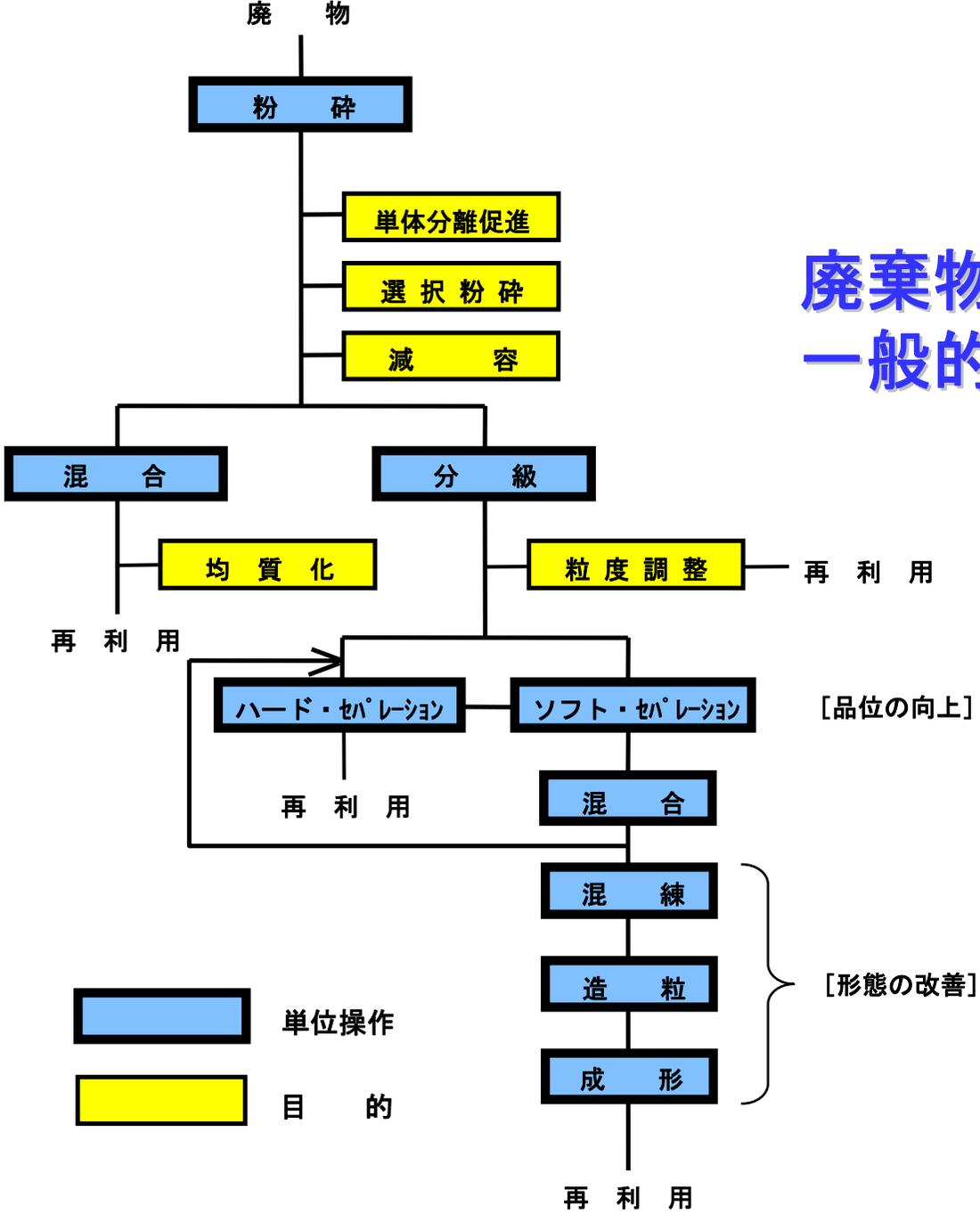


資源循環システムの現状



環境調和型資源循環(人工循環)システムのあり方

廃棄物処理の 一般的技術フロー



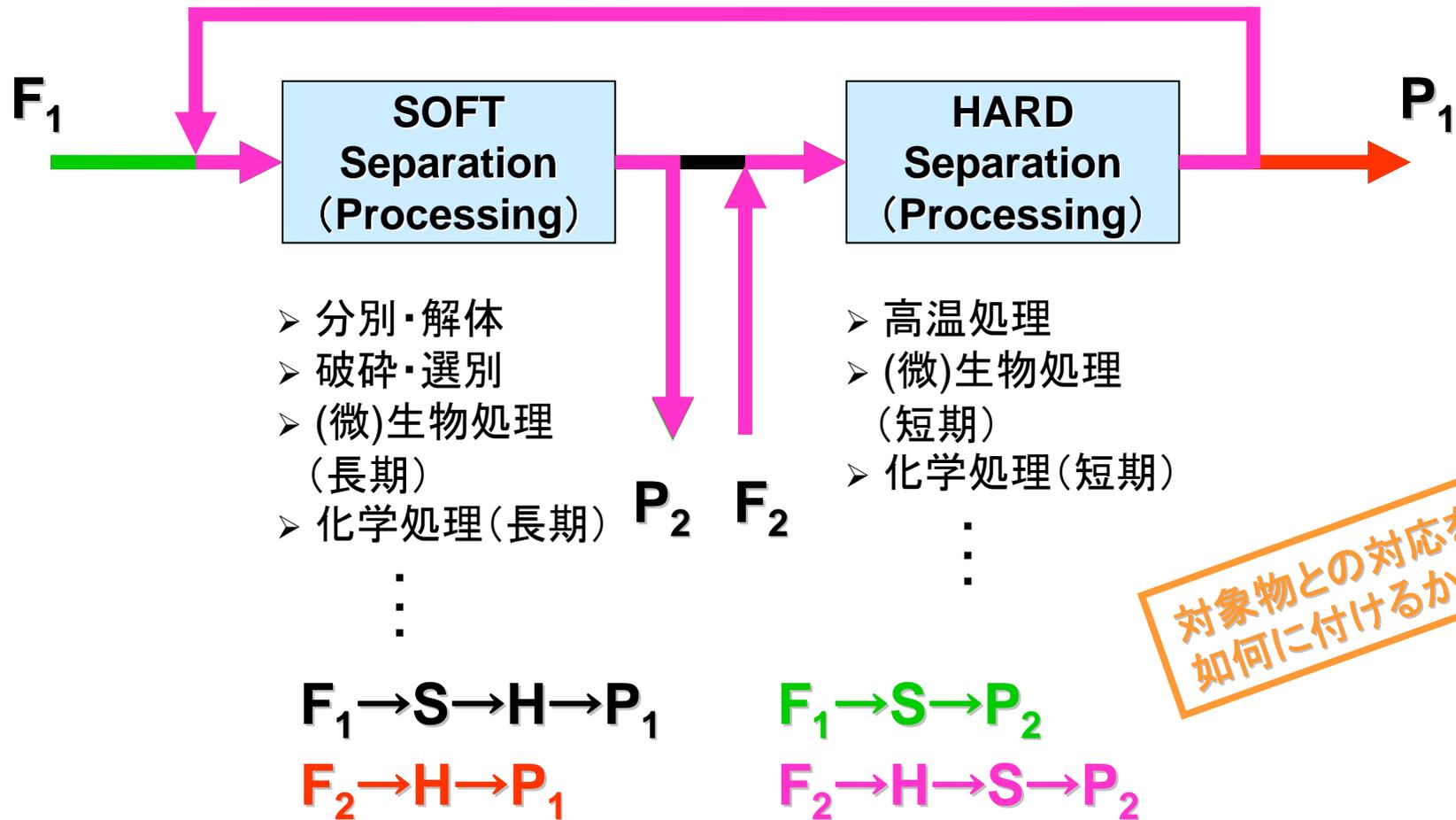
粉碎の目的

- ・単体分離性の向上
- ・選択粉碎の促進
- ・化学反応性の賦与
- ・流動性の賦与
- ・均一性の賦与
- ・連続分布の賦与
- ・成形性の賦与
- ・被覆性の賦与
- ・減量化(特に空隙率の高いものに対して)
- ・メカのケミカル反応の促進

資源リサイクルにおける2種類の分離技術の比較

比較項目	ソフト・セパレーション (解体・破砕・選別技術)	ハード・セパレーション (高温・化学処理技術)
特徴	結晶構造を破壊せずに分離 不均一系の分離(固体の分離)	結晶構造を破壊して分離 均一系の分離(イオンの分離)
環境負荷	低(省物質・エネルギー的)	高(高物質・エネルギー消費的)
理論的背景	各操作に関する基礎理論のみ	各操作・イオンに対して理論あり
信頼性	低	高
有害物質	そのまま	無(有)害化の可能性

*「環境調和型分離システム」構築には、両者の効果的な組み合わせが必須。



リサイクルにおける分離技術の4つのコンセプト(ルート)

ソフトセパレーション一覧

物 性	選別技術
<p><バルク物性></p> <p>電磁気特性(透過性) 形 状 密 度</p> <p>磁氣的性質 電氣的性質(バルク電気伝導性) 放射性</p>	<p>光電選別 形状選別 重 選(重液選別) 磁性流体選別 比重選別: ジグ選別 薄流選別 スパイラル選別 テーブル選別 MGS (Multi-Gravity Sep.)</p> <p>風力選別 磁 選(磁力選別) 渦電流選別 放射能選別</p>
<p><表面物性></p> <p>色, 光沢, (形状・粒度・質感), 等 電磁波特性(反射性) 電氣的性質(表面電気伝導性) 水に対するぬれ性</p>	<p>手 選 光電選別(色彩選別を含む) 静電選別 浮選(浮遊選別), 液液抽出</p>

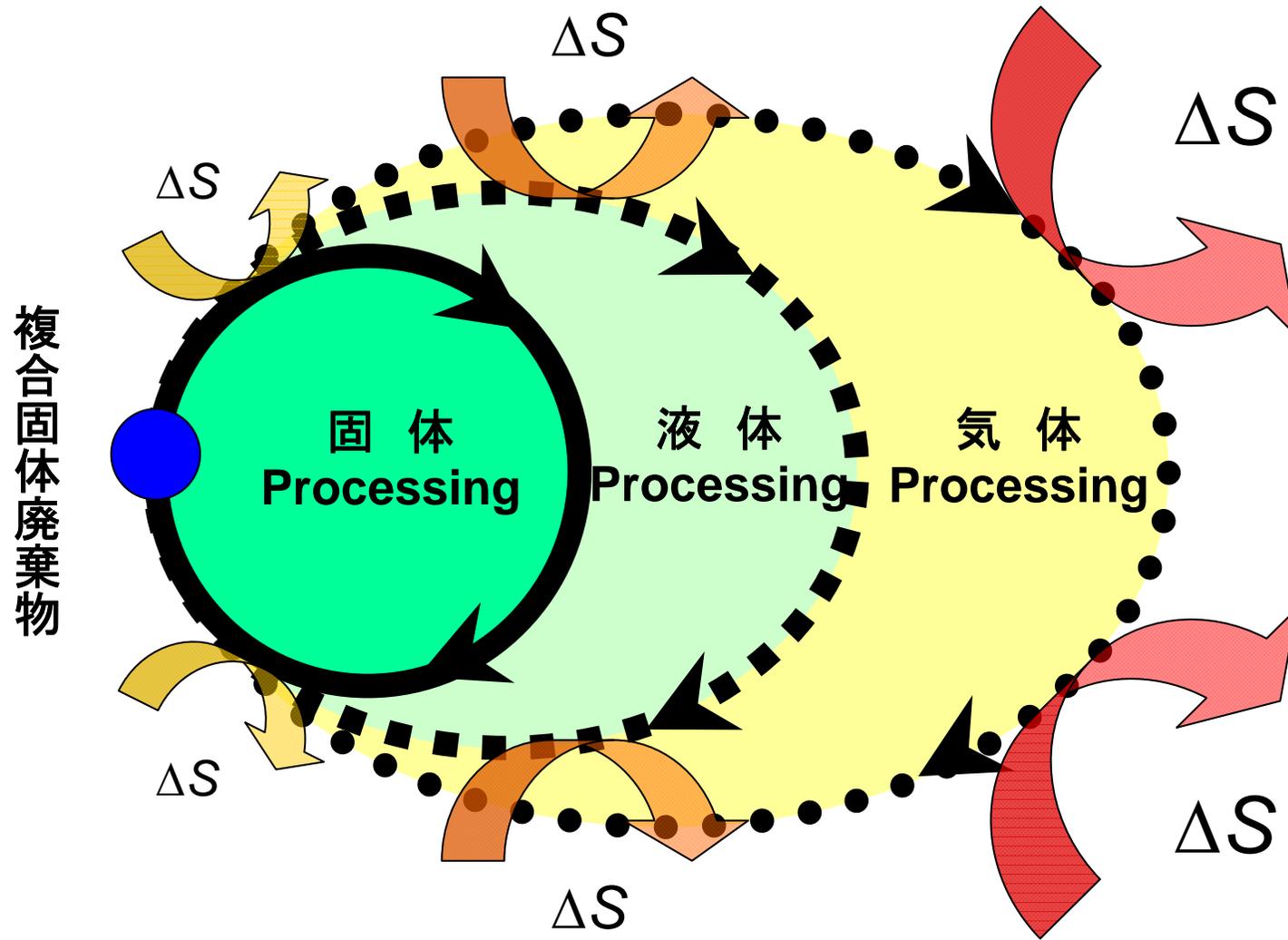
ハードセパレーション法一覧

乾式法:

焙焼(酸化・塩化・硫化・・・), セグレゲーション, 熱分解, 熔融, 還元, ...

湿式法:

溶解, 選択浸出, 沈殿(水酸化物・硫化物・・・), 晶析, セメンテーション, 溶媒抽出, イオン交換, ...



固体処理の基本コンセプト

携帯電話中のレアメタル濃縮

主な着目元素類

➤ 回収対象元素：

Co, Pd, Ag, In, Nd, Dy, Ta, W, Pt, Au

➤ 有害元素：**As, Br, Hg, Pb, (Cd)**

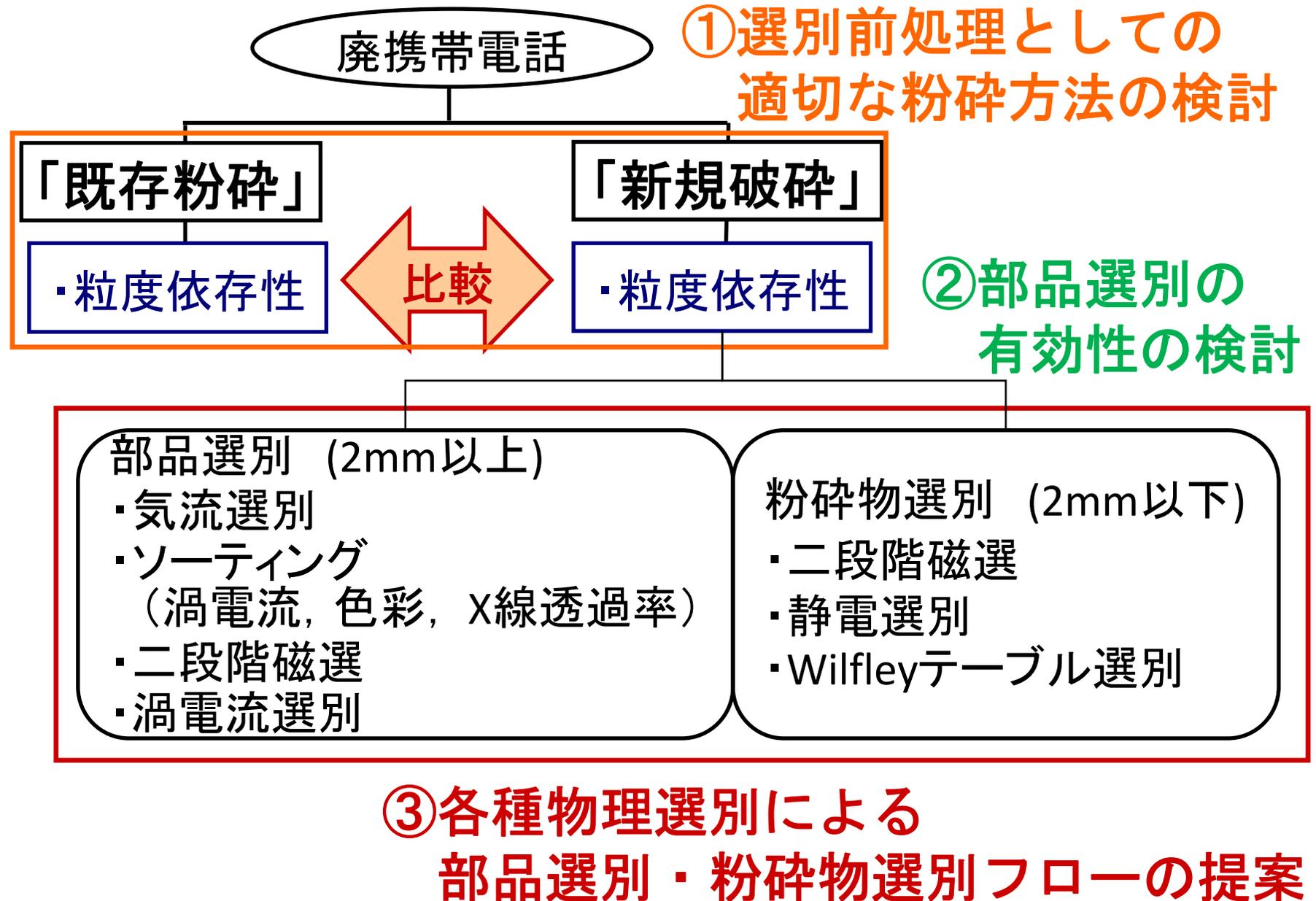
・レアメタル備蓄7元素：

V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W

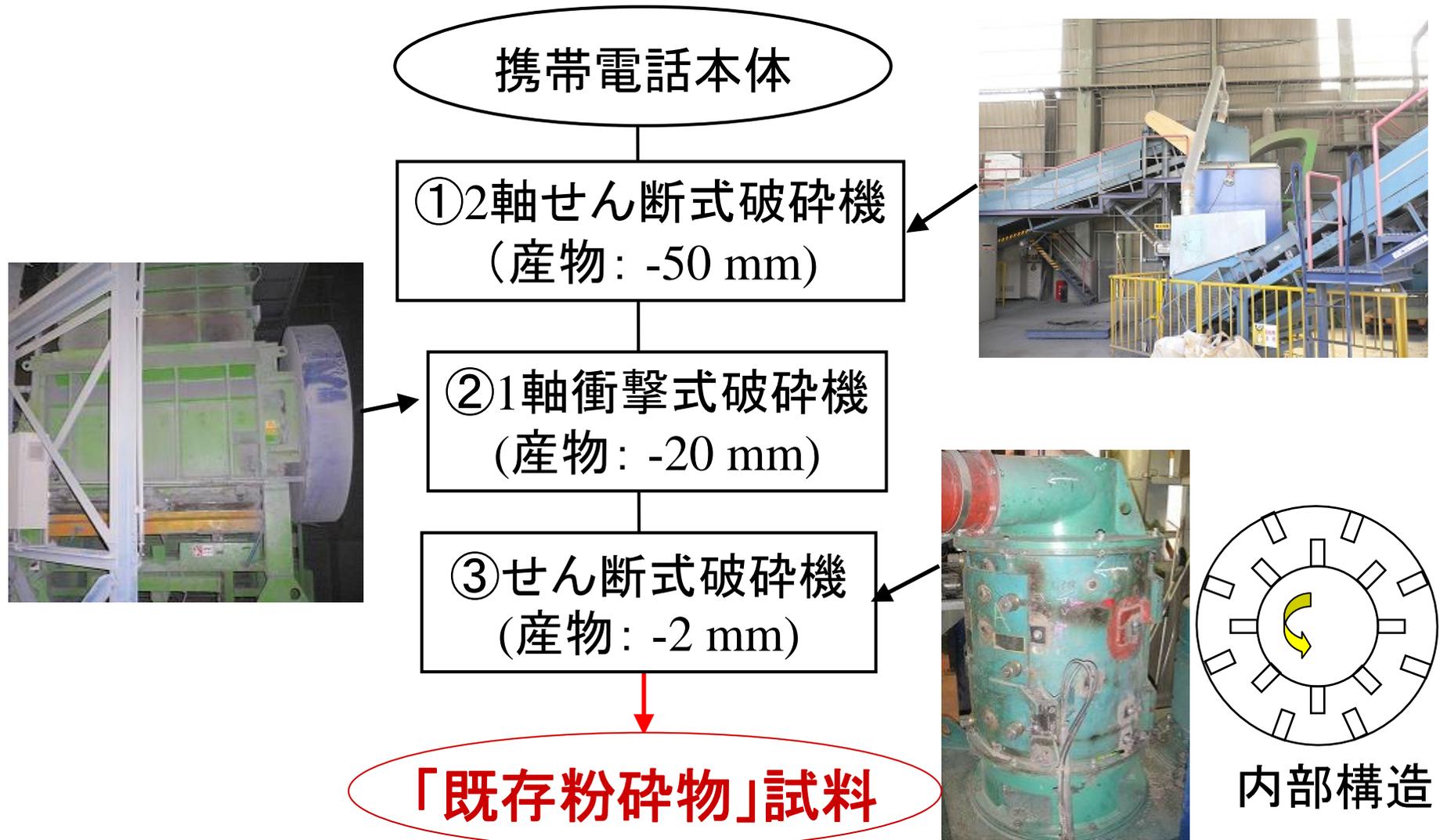
・レアメタル要注視7元素：

Ga, Sr, Nb, In, Ta, Pt, REE

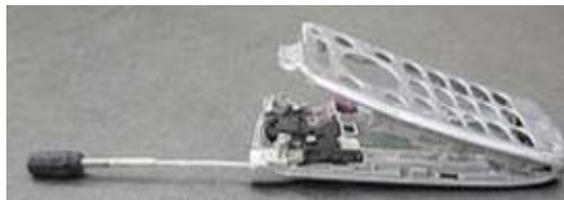
検討項目



3段階の「既存粉砕」プロセス



「新規破砕物」試料 2段階の「新規破砕」



携帯電話本体

破砕

手選



電子基板

液晶

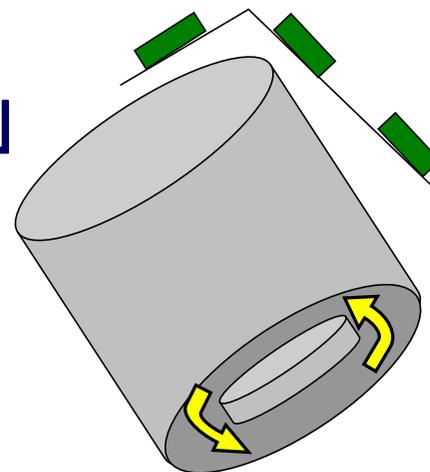
破砕

手選



基板

携帯電話基板破砕物
(部品, 粉碎物粒子)



衝撃式「新規破砕」装置概要

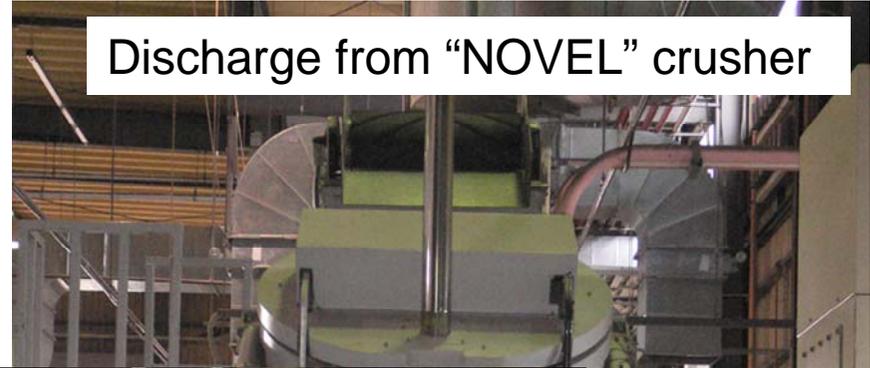
携帯電話本体破砕物
(ボディ片, 部品,
粉碎物粒子)



Introduction to "NOVEL" crusher



Discharge from "NOVEL" crusher



Hand sorting of the product

"NOVEL" crusher in "DOWA" plant.

Feed of PC PWBs

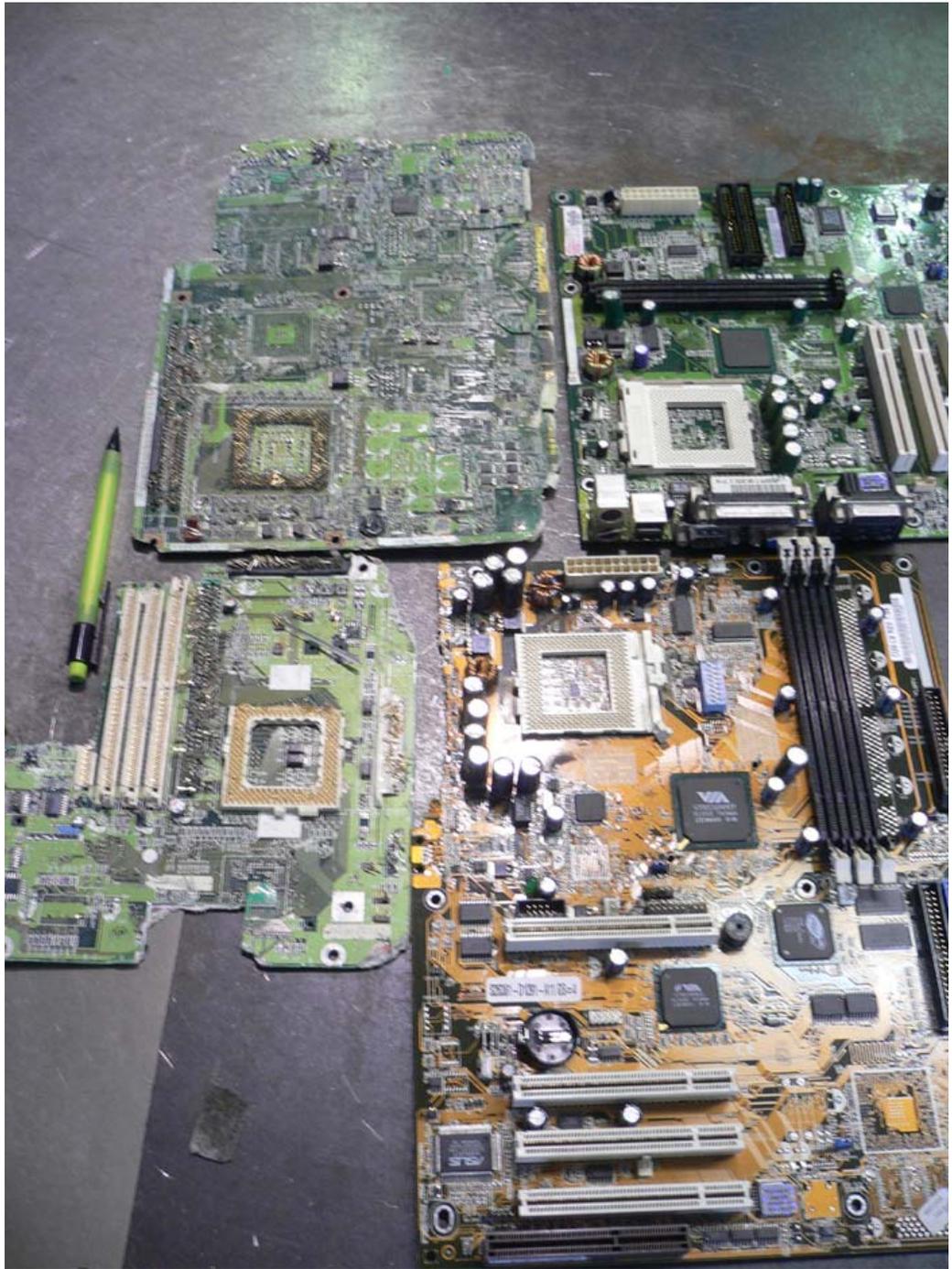


PC PWBs after crushing



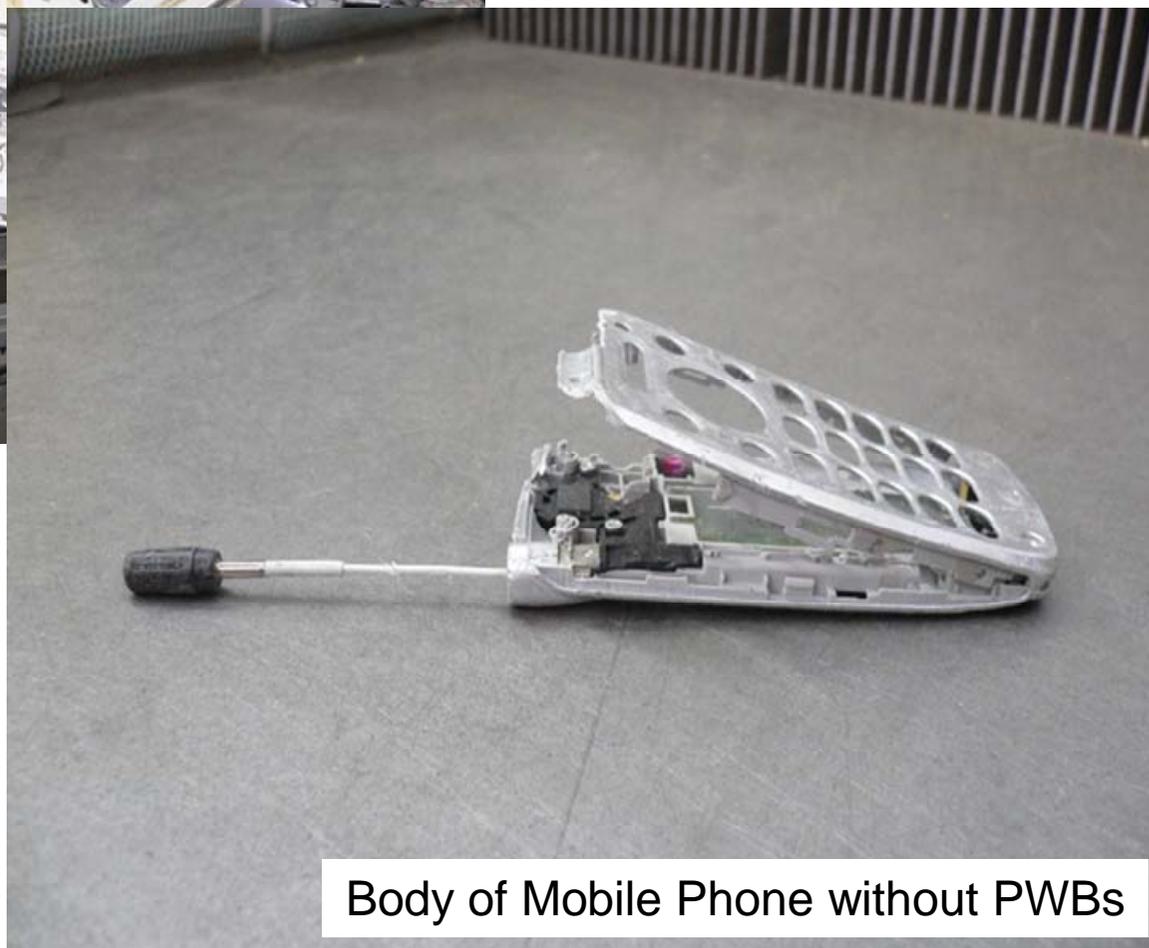
Parts dismantled by crushing





Products before and after crushing

Feed of Mobile Phones



Body of Mobile Phone without PWBs

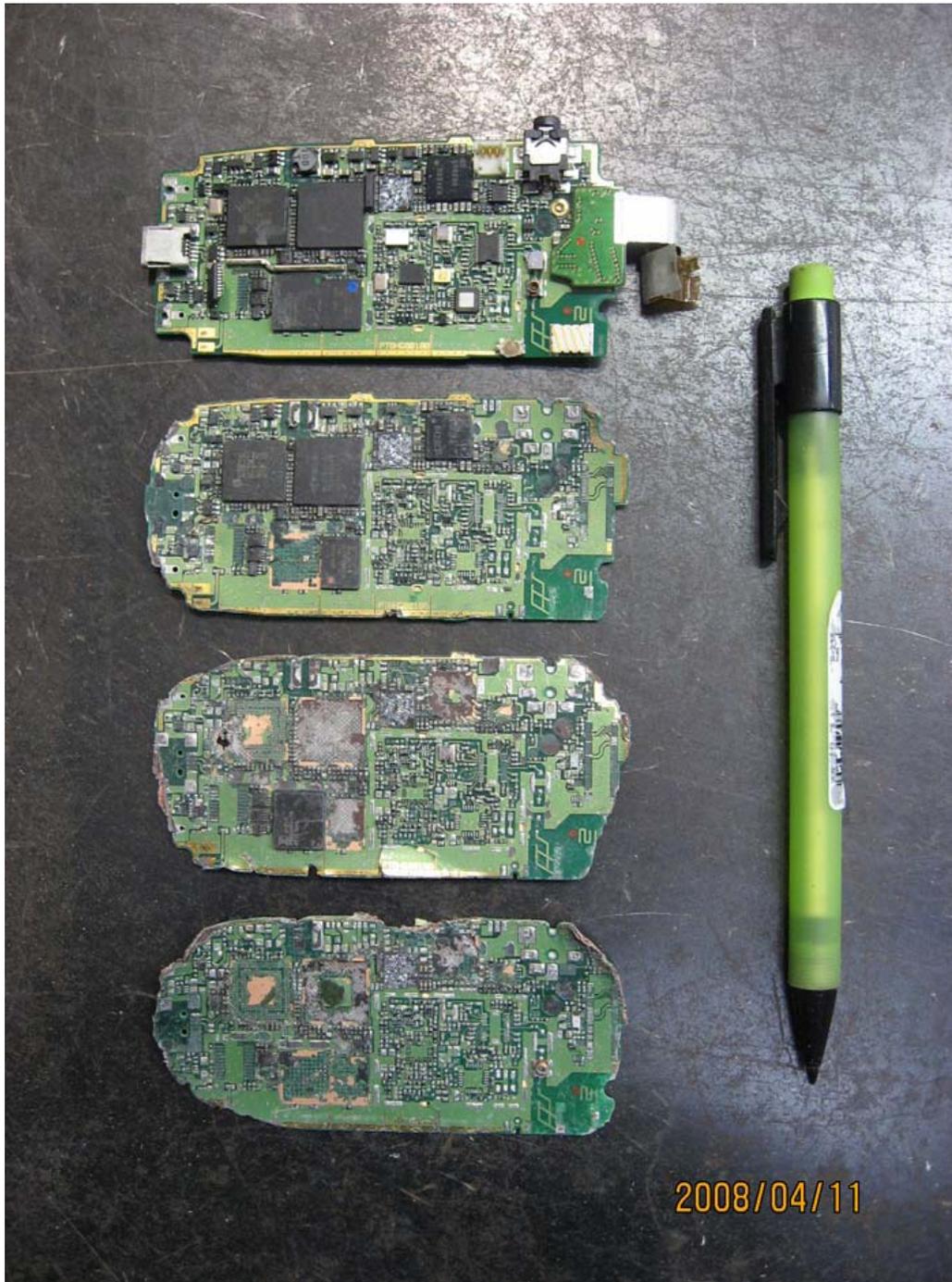
2nd Feed: PWBs of Mobile Phone



PWBs of Mobile Phone after crushing

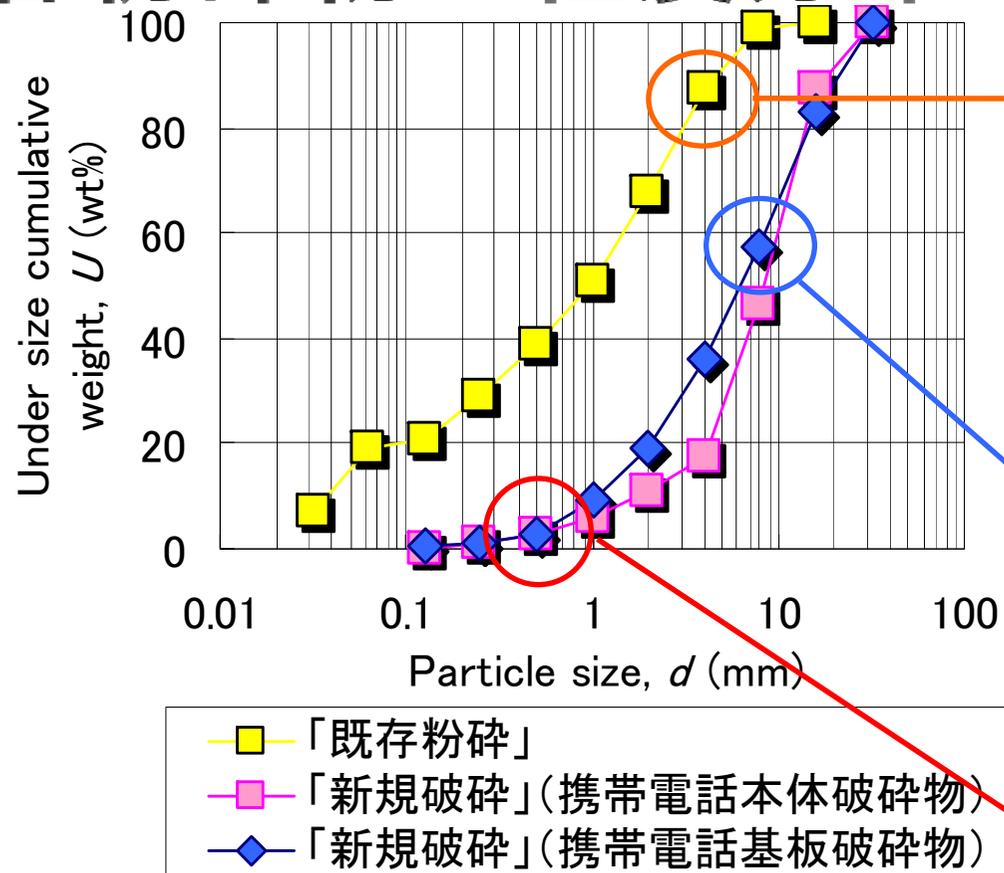


Parts separated by crushing



Several kinds of Mobile Phone PWBs after crushing under various conditions

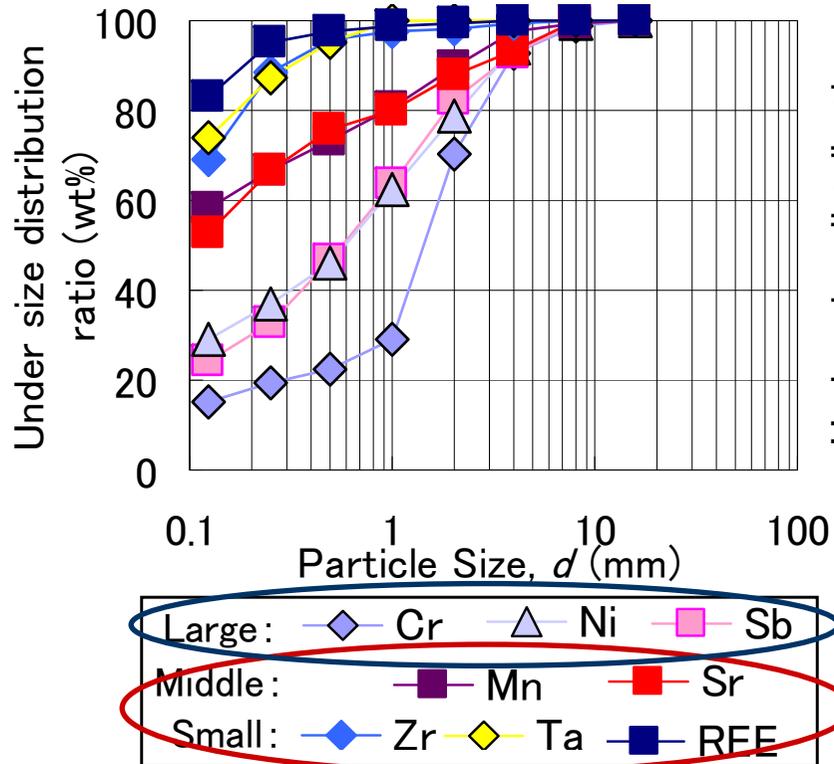
各粉碎物の粒度分布と外観



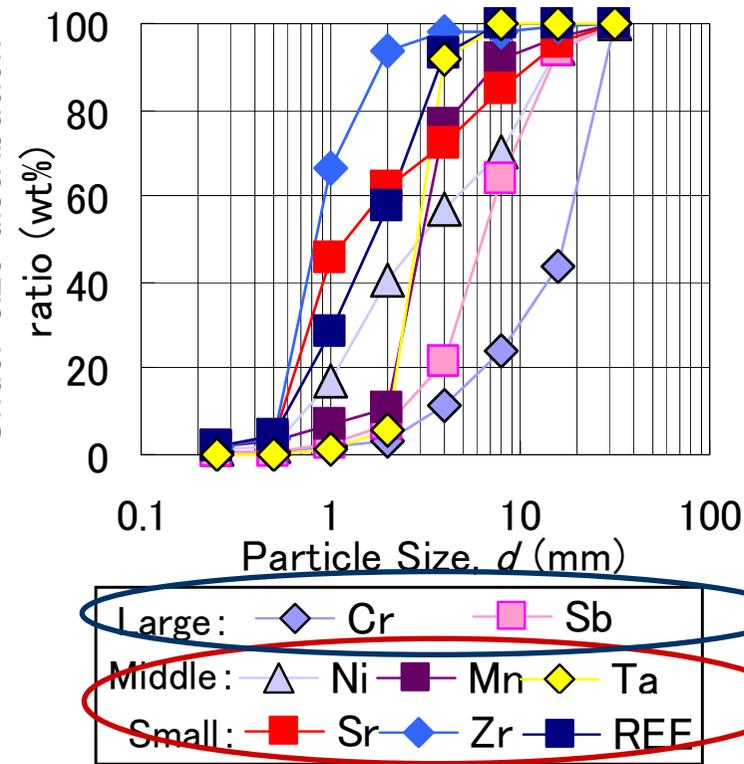
「既存粉碎」 : 部品は破壊されている

「新規破碎」 : 部品は未破壊, 粗粒域に残留

レアメタル含有率の粒度依存性



携帯電話「既存粉砕物」



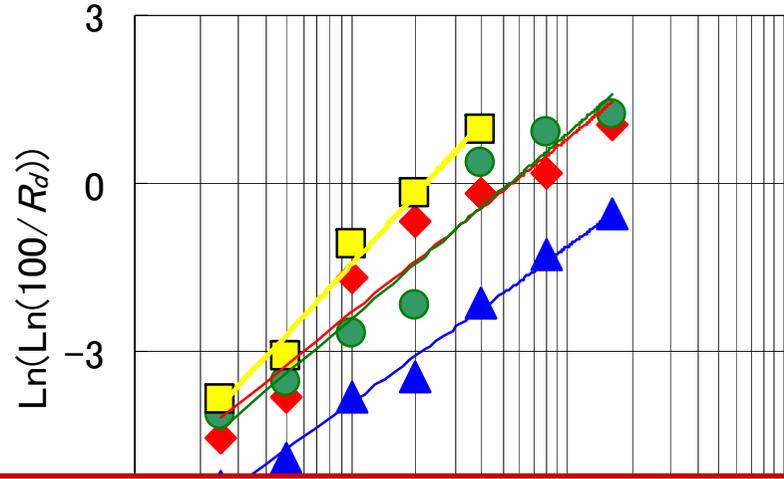
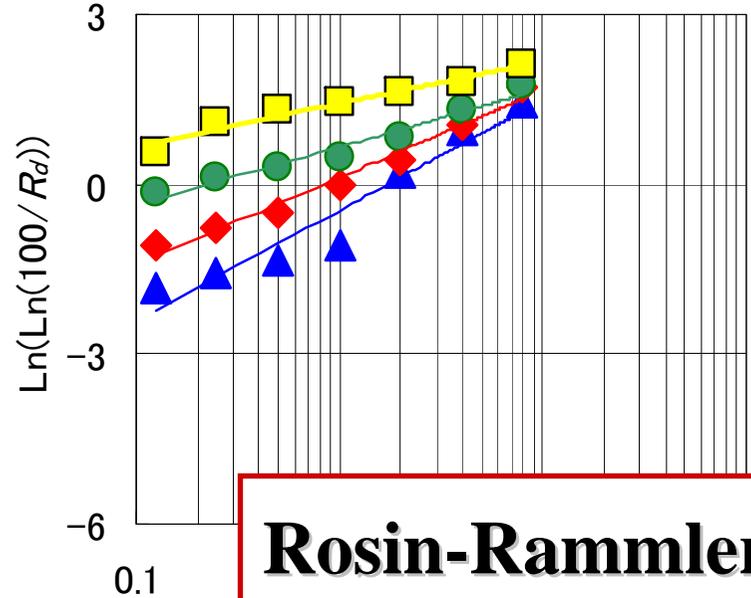
携帯電話基板「新規破砕物」

- ・ 粒度依存性は両粉砕物で顕著
- ・ 元素毎の粒度依存性は両粉砕物で同様

微粒濃集元素 ⇒ 機能材料

粗粒濃集元素 ⇒ 構造材料

粒度分布近似による粒度依存性の評価



Rosin-Rammler分布

- ・代表粒径: 粒度特性数
- ・分布の度合い: 均等数

粒度依存性の評価に適用

$y = 0.32$
 R^2

$y = 0.669 \ln(x) + 0.121$
 $R^2 = 0.975$

$y = 0.843 \ln(x) - 0.457$
 $R^2 = 0.931$

$y = 1.356 \ln(x) - 2.32$
 $R^2 = 0.936$

$y = 1.21 \ln(x) - 3.92$
 $R^2 = 0.988$

▲ Cr ◆ Ni
● Mn ■ REE

▲ Cr ◆ Ni
● Mn ■ REE

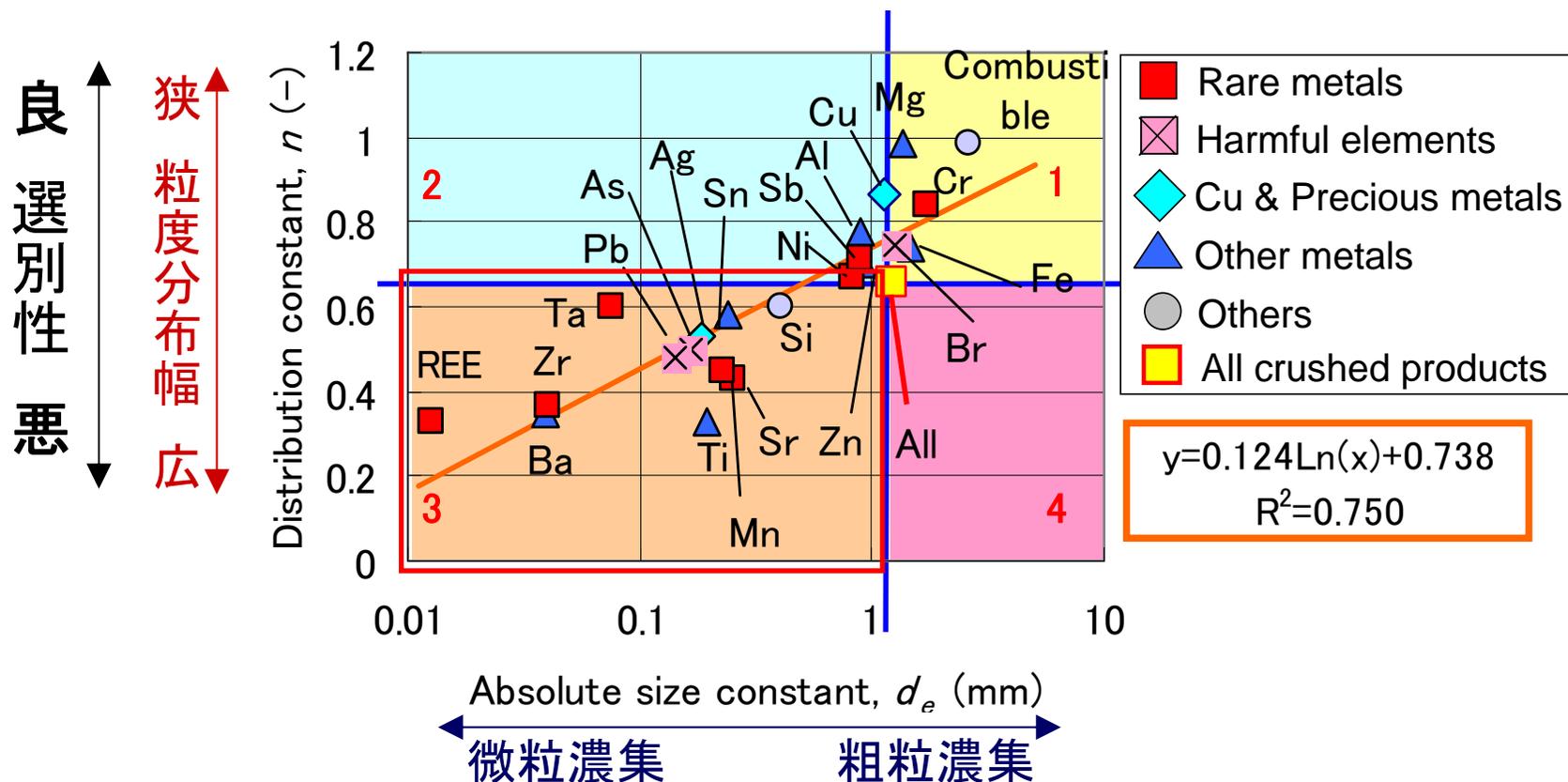
携帯電話「既存粉砕物」

携帯電話基板「新規破砕物」

全元素の粒度分布が概ねRosin-Rammler分布に適合

.42

Rosin-Rammler分布による評価(携帯電話「既存粉砕物」)



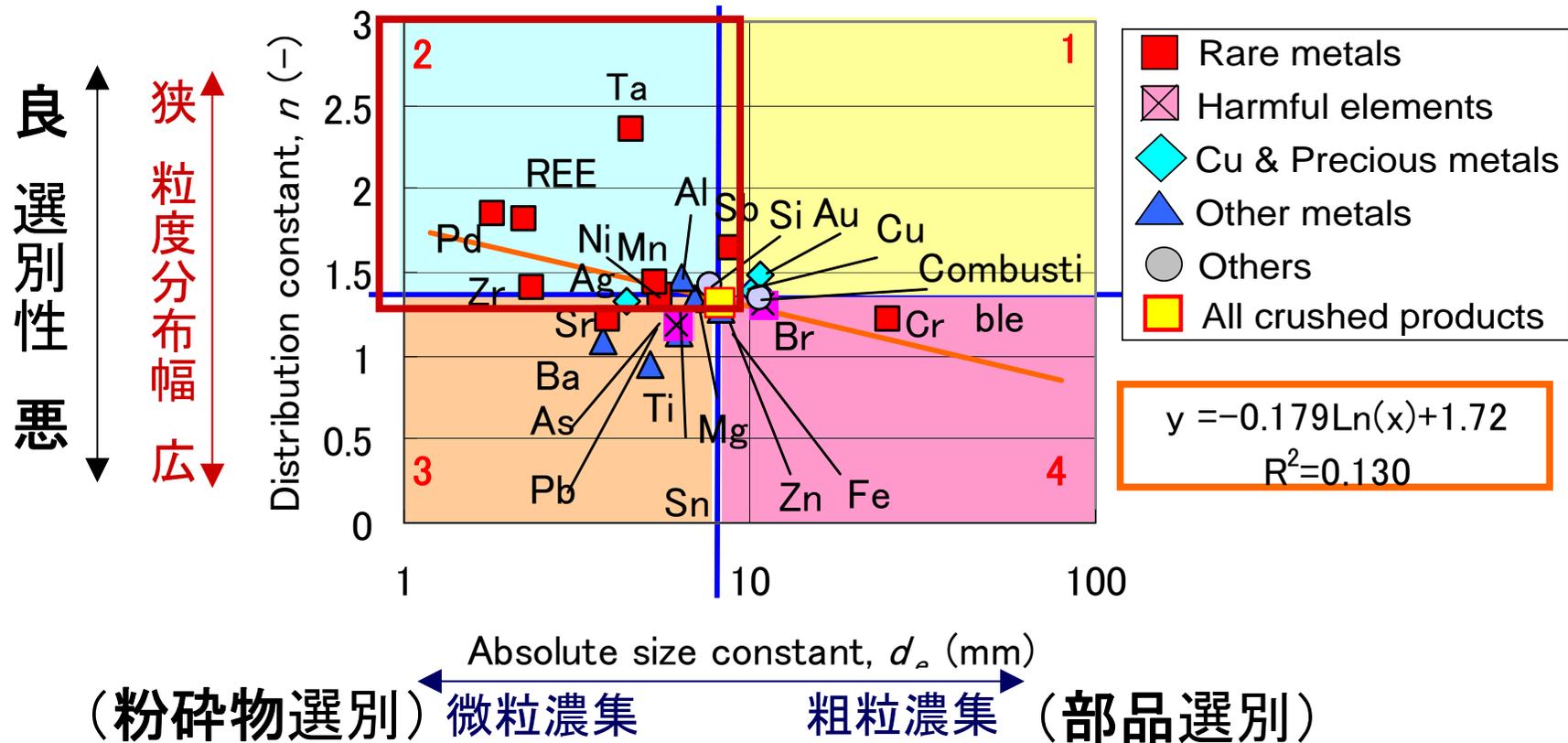
携帯電話破砕物中の各元素の粒度特性数と均等数の関係(「既存粉砕物」)

「既存粉砕物」試料

レアメタルは**第3象限**に集中(Ta, REE, Zr, Mn, Sr)

⇒**微粒濃集傾向があるが、選別が困難**

Rosin-Rammler分布による評価(携帯電話基板「新規破碎物」)



携帯電話基板破碎物中の各元素の粒度特性数と均等数の関係(「新規破碎物」)

「新規破碎物」試料

レアメタルは**第2象限**に集中(Ta, REE, Pd, Mn, Ni)

⇒ **1~5 mm粒群対象の物理選別が有効**

事前粉砕法の検討総括

	「既存粉砕物」試料	「新規破砕物」試料
未破壊部品	なし	+2 mmに多く存在
レアメタルの 粒度依存性	顕著に存在	顕著に存在
Rosin-Rammler 分布による評価	$d_e: 0.01 \sim 1.2 \text{ mm}$ $n: 0.3 \sim 0.8$ 選別が比較的困難	$d_e: 1.8 \sim 25 \text{ mm}$ $n: 1.2 \sim 2.3$ 選別が比較的容易

「新規破砕」



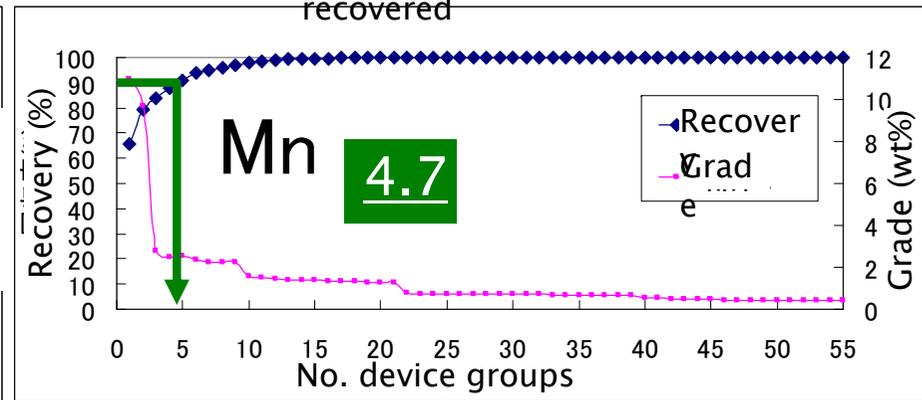
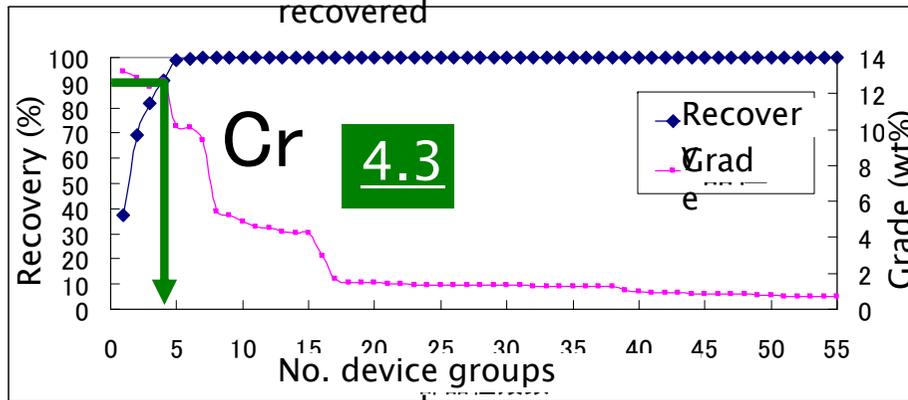
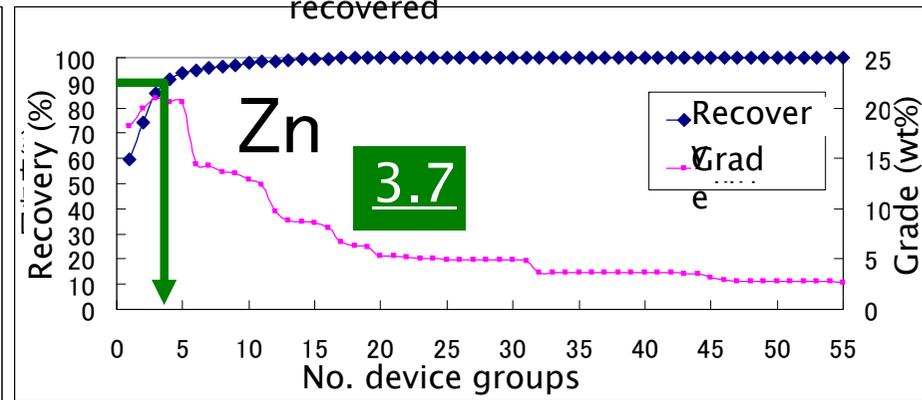
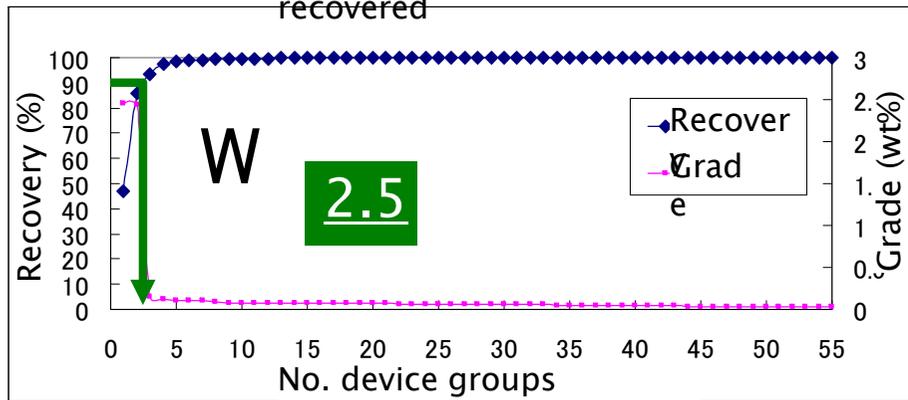
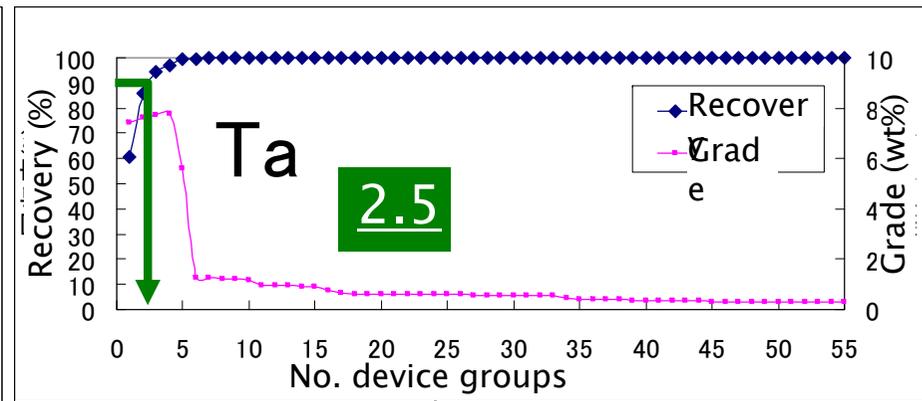
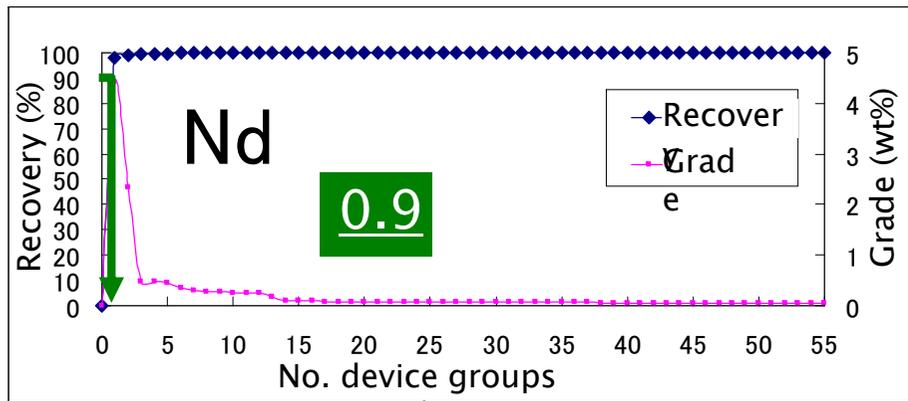
物理選別によるレアメタル濃縮の
前処理として効果的

②部品選別の有効性の検討

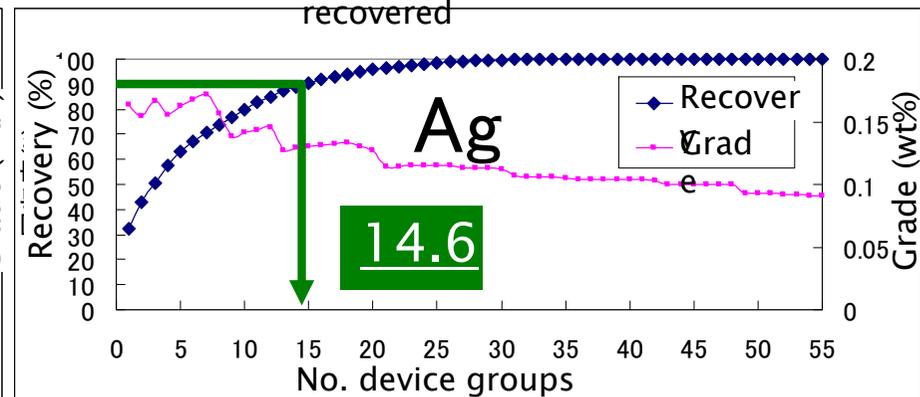
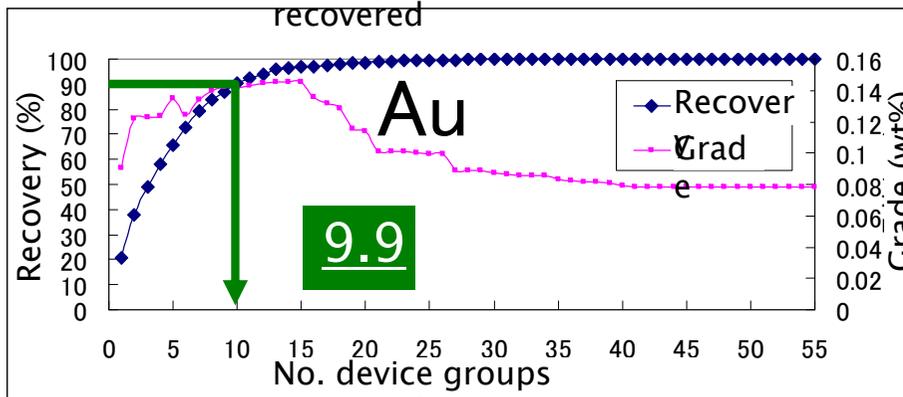
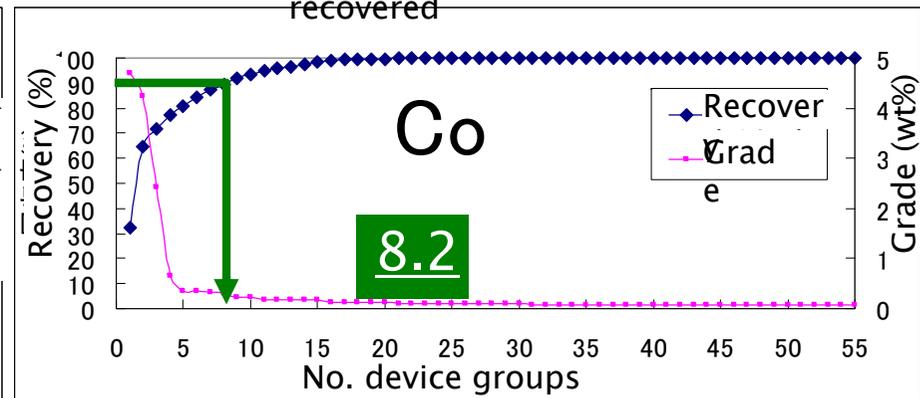
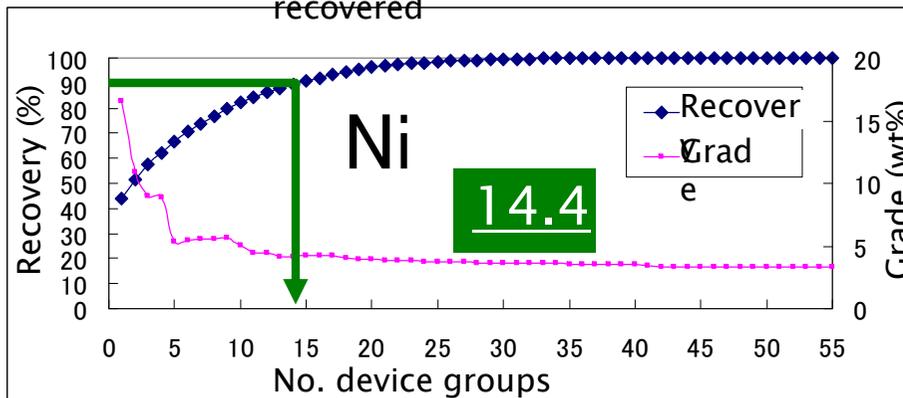
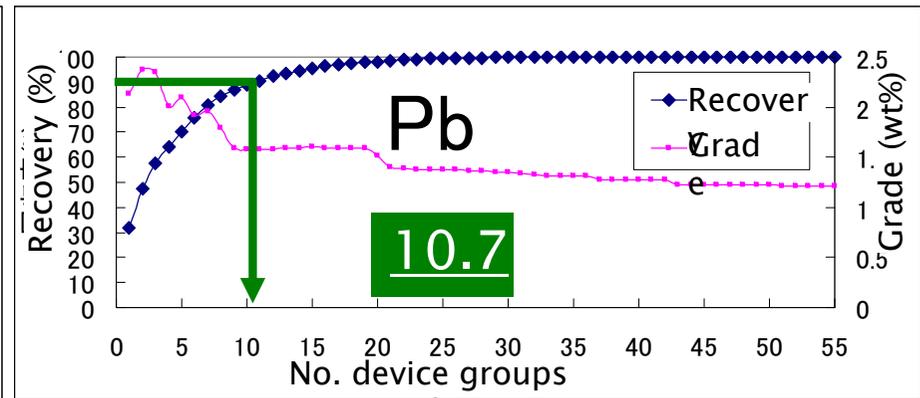
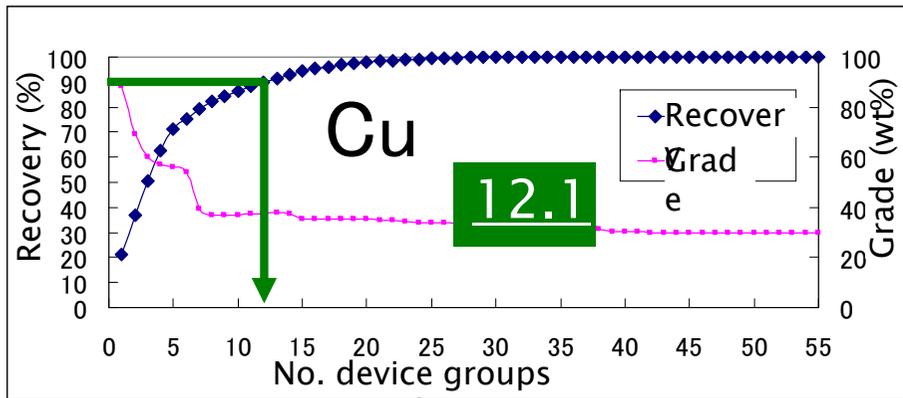
- ・部品の元素分析

- ・試料中の部品重量割合

⇒元素**分布率**が高い順に部品を回収した場合の
元素の回収率・品位を算出



高回収率達成に必要な部品種類数が**少ない**
 ⇒ **濃集型メタル(部品選別が有効)**



高回収率達成に必要な部品種類数が多い
⇒分散型メタル(部品選別が困難)

濃集型メタル ⇒ 機能素材
分散型メタル ⇒ 構造材, 接点材料

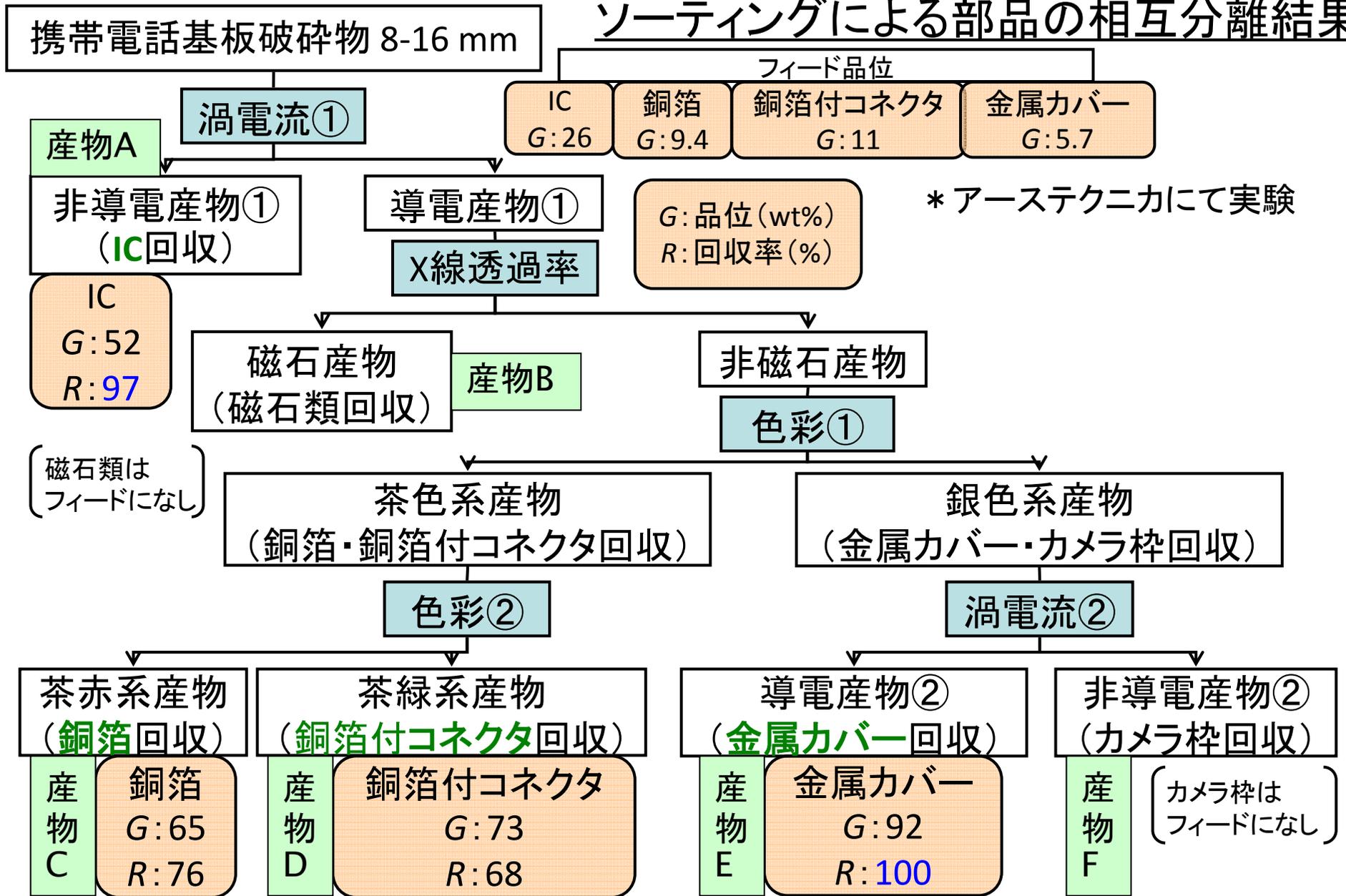
回収率90%に必要な部品種類数

Nd	Dy	Ta	W	La	Ce	Zn	Cr	Pd	Mn	Sr	Fe	Co	Au	Pb	Cu	Zr	Ni	Ag	Pt
0.9	1.6	2.5	2.5	2.7	3.4	3.7	4.3	4.4	4.7	6.1	6.9	8.2	9.9	10.7	12.1	12.2	14.4	14.6	17.8

濃集型メタル ←————→ 分散型メタル
大 ←———— 部品選別の有効性 —————→ 小

③「新規破砕物」を対象とした
各種物理選別

ソーティングによる部品の相互分離結果



部品の相互分離にソーティングが有効

元素の濃縮結果 (携帯電話基板破砕物 8-16 mm), wt%

	feed	産物A		産物B		産物C		産物D		産物E		産物F	
	品位	品位	分配率	品位	分配率	品位	分配率	品位	分配率	品位	分配率	品位	分配率
Cu	29.0	15.8	32.0	19.6	1.2	60.0	27.5	49.5	20.1	54.3	13.9	21.3	5.4
Zn	4.8	4.1	50.2	50.4	18.5	0.3	0.8	0.2	0.6	12.5	19.6	6.8	10.4
Pb	2.9	4.2	85.1	0.2	0.1	0.9	4.2	1.8	7.4	0.3	0.9	0.9	2.4
Cr	0.1	0.1	44.9	0.0	0.8	0.2	23.3	0.0	2.6	-	-	0.4	28.4
Ni	1.9	0.8	25.9	1.9	1.8	0.8	5.6	0.8	5.0	14.9	58.1	1.0	3.8
Sb	0.5	0.8	86.3	0.5	1.6	0.2	3.9	0.2	4.8	-	-	0.2	3.3
Ag	0.095	0.127	78.6	0.058	1.1	0.059	8.3	0.054	6.7	0.014	1.1	0.055	4.2
Au	0.054	0.064	70.2	0.010	0.3	0.056	13.9	0.043	9.3	0.004	0.5	0.042	5.7

産物A
IC
回収率 97%
↓
Pb, Sb, Au, Ag
が高分配率

産物C
銅箔
回収率 76%
↓
Cuが高品位

産物D
銅箔付コネクタ
回収率 68%
↓
Cuが高品位

産物E
金属カバー
(Cu-Zn-Ni合金)
回収率 100%
↓
Niが高分配率
Cuが高品位

着目部品の相互分離により元素濃縮が達成

【部品選別】

二段階磁選による元素濃縮

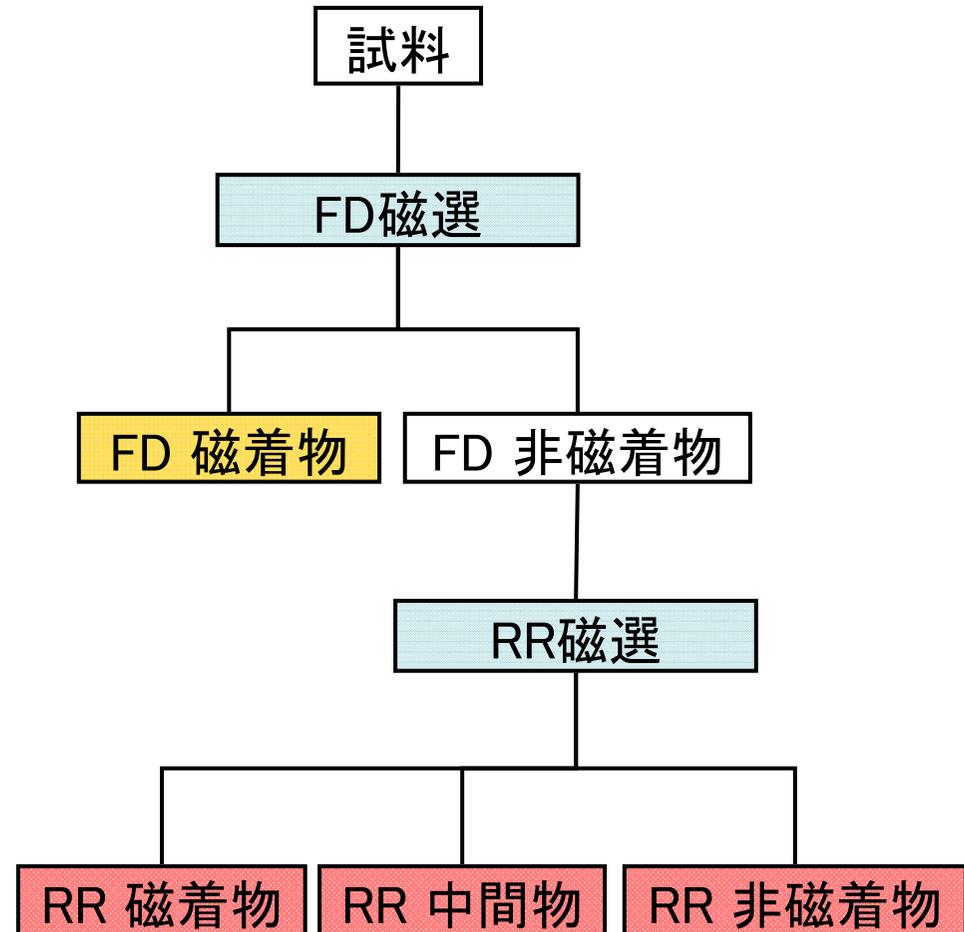
対象粒群： 2-4, 4-8 mm

装置

◎低磁場
(表面磁束密度:1500 G)の
フェライトドラム(FD)型磁選機



◎高磁場
(表面磁束密度:8000 G)の
レアアースロール(RR)型磁選機



※日本エリーズマグネチックス(株)にて実験

【部品選別】FD磁選+渦電流選別 対象粒群:2-4, 4-8 mm

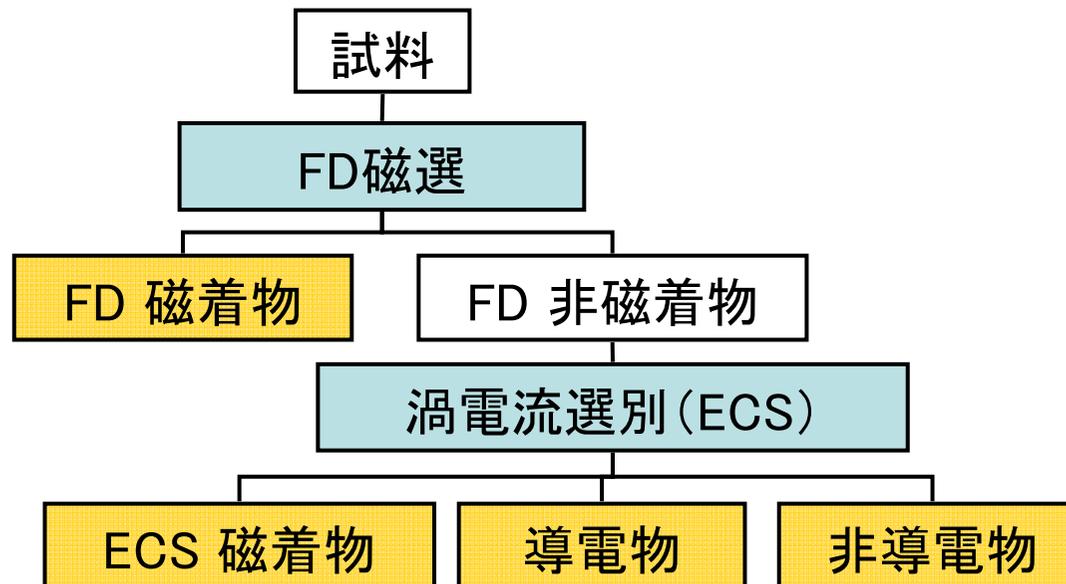
◎低磁場(表面磁束密度:1500 G)の
フェライトドラム(FD)型磁選機



◎渦電流選別機(ECS)
(表面磁束密度:2000 G)



※日本エリーズマグネチックス(株)にて実験



【部品選別】 対象粒群: 2-4, 4-8 mm

● 2段階磁選 (FD+RR)

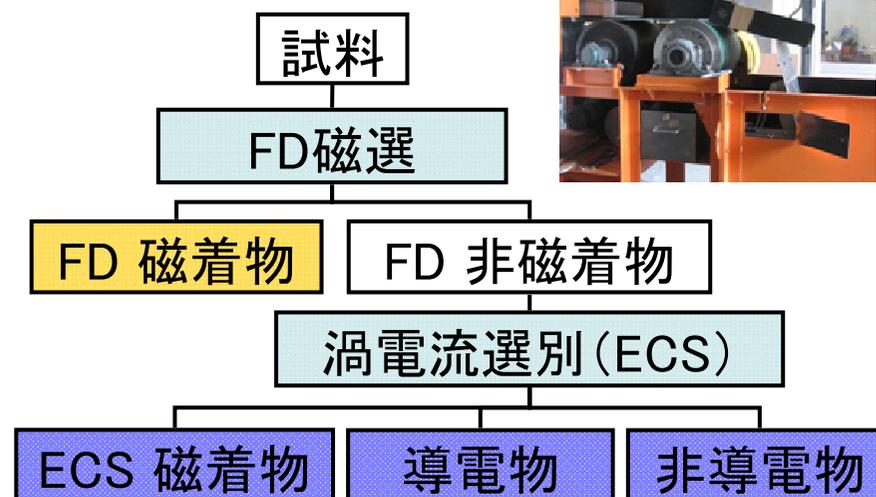
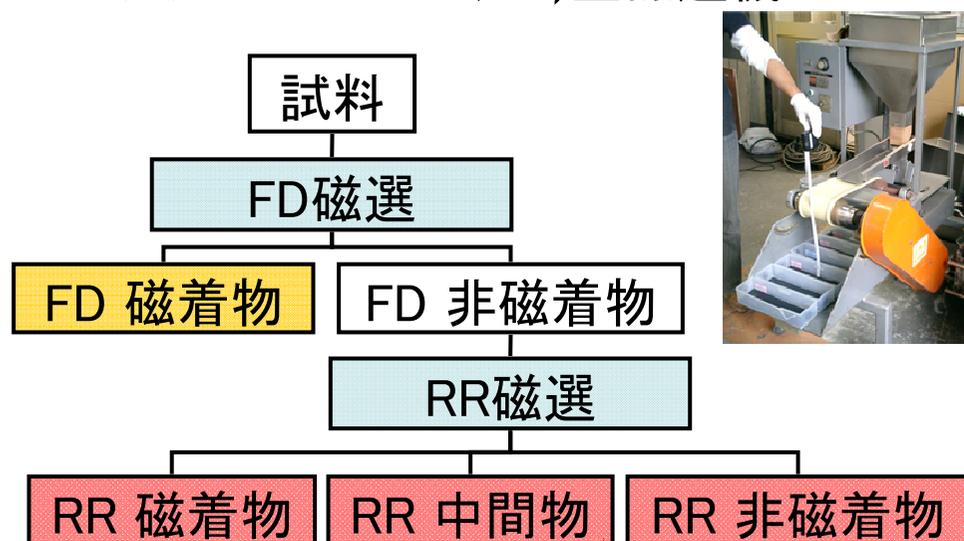
● FD磁選 + 渦電流選別

◎低磁場
(表面磁束密度: 1500 G)の
フェライトドラム (FD)型磁選機



◎高磁場
(表面磁束密度: 8000 G)の
レアアースロール (RR)型磁選機

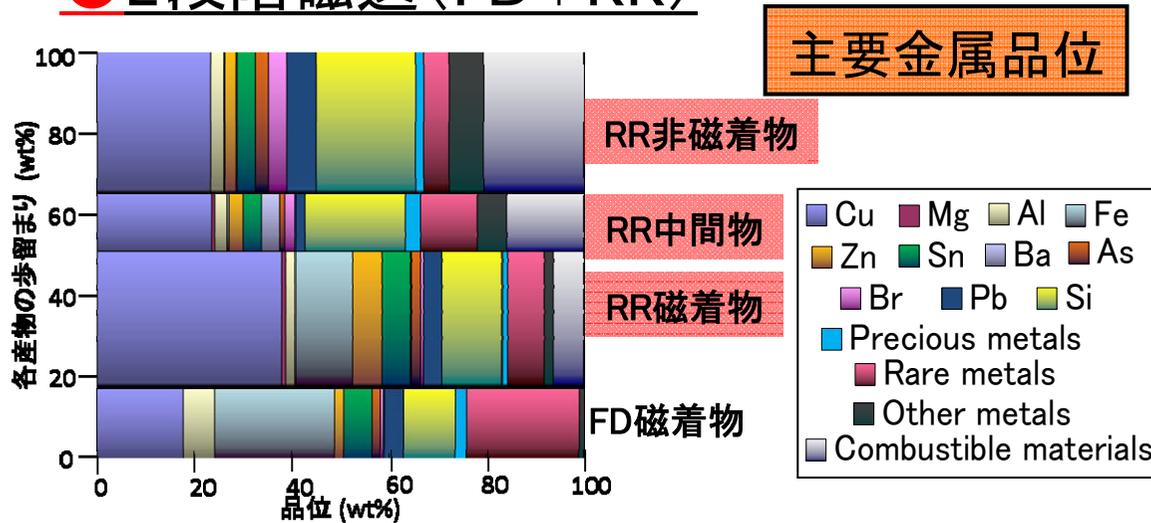
◎渦電流選別 (ECS) 機
(表面磁束密度: 2000 G)



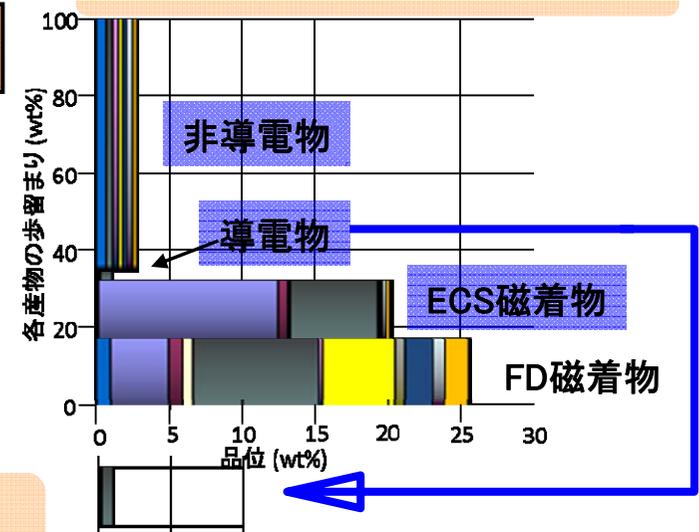
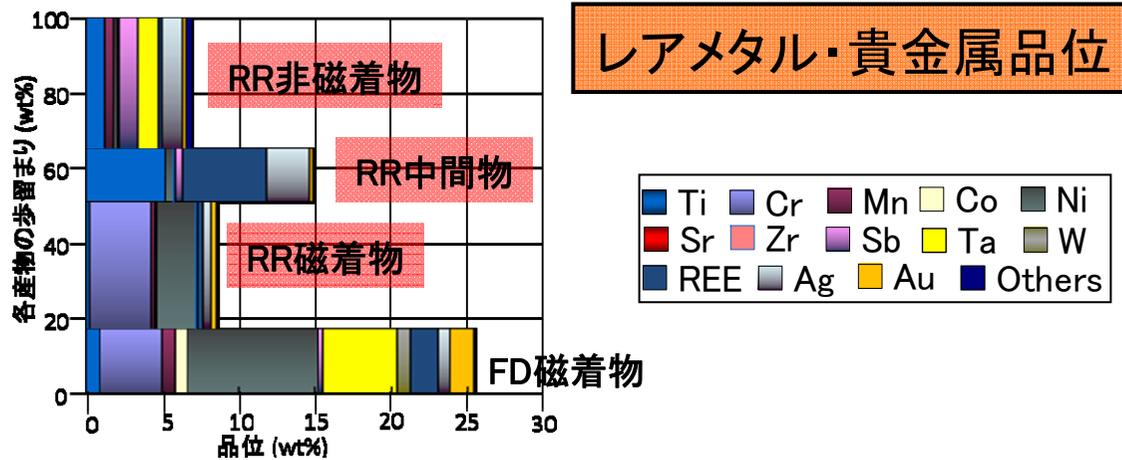
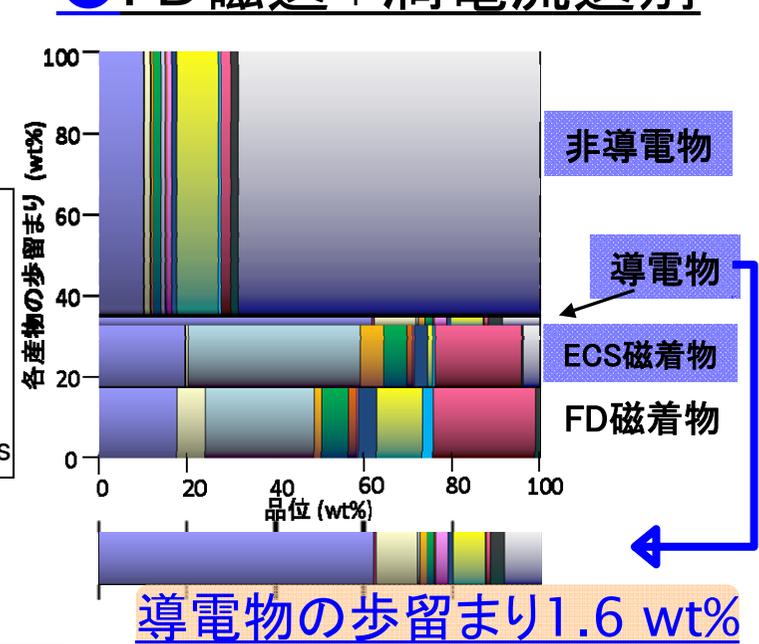
※日本エリーズマグネチックス(株)にて実験

元素分析(携帯電話基板破碎物 2-4 mm)

● 2段階磁選(FD+RR)

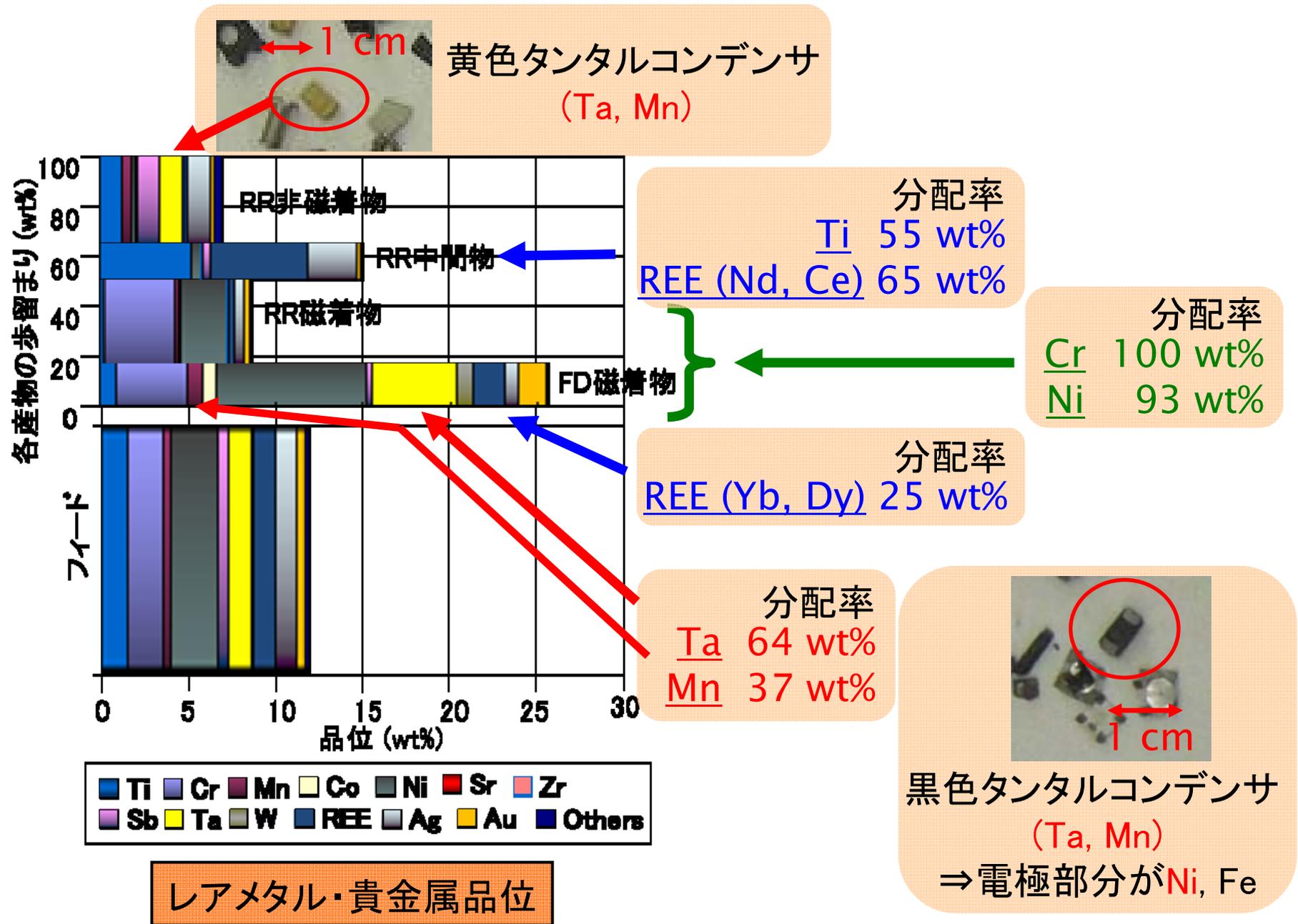


● FD磁選+渦電流選別



元素濃縮に●2段階磁選が有効

元素分析結果(携帯電話基板破碎物 2-4 mm) ●2段階磁選



部品の相互分離結果

携帯電話基板破碎物 2-4 mm

フィードの各部品品位

タンタルコンデンサ
G: 4.3

ステンレス棒
G: 6.8

水晶振動子
G: 3.1

G: 品位 (wt%)
R: 回収率 (%)

FD磁選

FD 磁着物

タンタルコンデンサ
(黒色)
G: 7.3
R: 29

ステンレス棒
G: 19
R: 47

水晶振動子
G: 19
R: 100

FD 非磁着物

RR磁選

RR 磁着物

ステンレス棒
G: 11
R: 53

RR 中間物

RR 非磁着物

タンタルコンデンサ
(黄色)
G: 8.8
R: 71

100

100

元素の濃縮結果 (携帯電話基板破碎物 2-4 mm)

	feed	FD磁着物		RR磁着物		RR中間物		RR非磁着物	
	品位	品位	分配率	品位	分配率	品位	分配率	品位	分配率
Cu	27.6	18.1	11.1	38.1	46.4	24.0	12.9	23.6	29.5
Fe	8.4	25.1	50.9	11.8	47.3	0.5	0.9	0.2	0.9
Cr	2.1	4.0	33.2	4.1	66.8	-	-	-	-
Mn	0.4	0.9	37.4	0.2	17.8	-	-	0.6	44.8
Co	0.1	0.8	93.0	0.0	7.0	-	-	-	-
Ni	2.6	8.8	58.0	2.7	34.5	0.5	3.1	0.3	4.4
Ta	1.3	5.1	64.5	-	-	-	-	1.4	35.5
W	1.3	1.3	100.0	-	-	-	-	-	-
Ag	0.251	0.263	17.8	0.2	32.7	0.2	14.4	0.3	35.1

FD磁着物
水晶振動子
回収率 100%

↓

W 分配率 100%
Co 分配率 93.0%

FD磁着物+RR磁着物
ステンレス棒
回収率 100%

↓

Cr 分配率 100%
Fe 分配率 98.2%

FD磁着物+RR非磁着物
タンタルコンデンサ
回収率 100%

↓

Ta 分配率 100%
Mn 分配率 82.2%

部品の相互分離により元素濃縮が可能

【部品選別による元素濃縮】

2-4, 4-8, 8-16, 16-32 mm

携帯電話本体破碎物試料 (2-32 mm)
携帯電話基板破碎物試料 (2-32 mm)

フィード品位
Ta : 0.56 wt%
Cr : 2.81 wt%
W : 0.0021 wt%

篩い分け



合計
22産物

Ta濃縮産物	品位	分配率
2-4 mm FD磁着物	⇒ 5.07 wt%	15.2 %
2-4 mm 非磁着物	⇒ 1.37 wt%	8.3 %
4-8 mm 非磁着物	⇒ 10.3 wt%	69.0 %

3種のTa濃縮産物合計

品位	分配率
5.85 wt%	92.5 %

タンタルコンデンサ 回収率 88.0 %

Cr濃縮産物	品位	分配率
2-4 mm FD磁着物	⇒ 3.96 wt%	18.8 %
2-4 mm RR磁着物	⇒ 4.08 wt%	37.7 %
16-32 mm 産物E	⇒ 8.73 wt%	37.8 %

3種のCr濃縮産物合計

品位	分配率
5.36 wt%	94.2 %

ステンレス類(棒・コネクタ)の回収率 96.7 %

W濃縮産物	品位	分配率
2-4 mm FD磁着物	⇒ 0.79 wt%	92.0 %

水晶振動子 回収率 89.6 %

【粉碎物選別】

- ・Wilfleyテーブル選別
- ・二段階磁選
- ・静電選別

個別試験結果のまとめ

「新規破碎物」-2.0 mm粒群

二段階磁選

・FD磁選

磁着物にFe, Ni, Ti, Ba, Zr等が濃縮

・RR磁選

磁着物に多くの金属が濃縮

静電選別

良導体にCu, Ni, Sn等が濃縮

Wilfleyテーブル選別

金属類とプラスチック類の分離を達成

携帯電話基板破碎物0.5-1.0 mm 粒群

Grade of Feed

Cu	25.0
Fe	2.08
Comb.	11.0
Ni	5.94
REE	3.22

Pd	1362 (ppm)
Au	738 (ppm)

Wilfleyテーブル選別

G: Grade (wt%)
D: Distribution ratio(%)

重産物

全金属回収率:97.3%

軽産物

磁選 (F.D.)

可燃分回収率:75.7%

静电選別

磁着物

非磁着物

良導体

不良導体

	G	D
Cu	8.78	9.60
Fe	7.02	92.1
Comb.	2.01	4.99
Ni	15.6	71.6
REE	2.71	23.0
Pd	216	4.34
Au	583	21.6

磁選 (R.R.)

磁着物

非磁着物

静电選別

良導体

不良導体

	G	D
Cu	41.7	4.67
Fe	0.89	1.19
Comb.	0	0
Ni	1.05	0.49
REE	0	0
Pd	52	0.11
Au	1176	4.47

	G	D
Cu	2.22	1.07
Fe	0.16	0.94
Comb.	69.3	75.7
Ni	0.10	0.21
REE	0	0
Pd	7	0
Au	264	4.47

	G	D
Cu	39.0	62.2
Fe	0.22	4.20
Comb.	0.67	2.43
Ni	3.90	26.2
REE	5.74	71.0
Pd	2535	74.3
Au	1022	55.3

	G	D
Cu	45.7	18.3
Fe	0.18	0.85
Comb.	0	0
Ni	0.62	1.03
REE	1.22	3.79
Pd	1817	13.3
Au	540	7.31

	G	D
Cu	13.7	4.19
Fe	0.18	0.67
Comb.	24.3	16.9
Ni	0.34	0.43
REE	0.91	2.16
Pd	1403	7.87
Au	682	7.06

※Comb:可燃分

部品選別・粉砕物選別の
組み合わせによる
物理選別処理フローの提案

物理選別処理フローにおける
Niの濃縮挙動
(携帯電話基板破砕物)

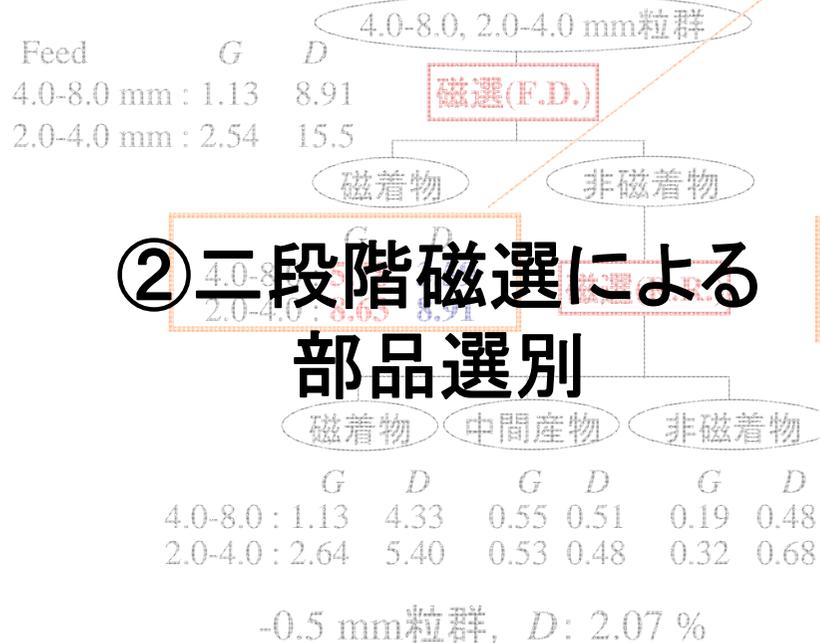
鉱石中のNi品位
1.90 wt%
(Lynn Lake 原鉱:
選鉱便覧, 1966)

①ソーティングによる部品選別

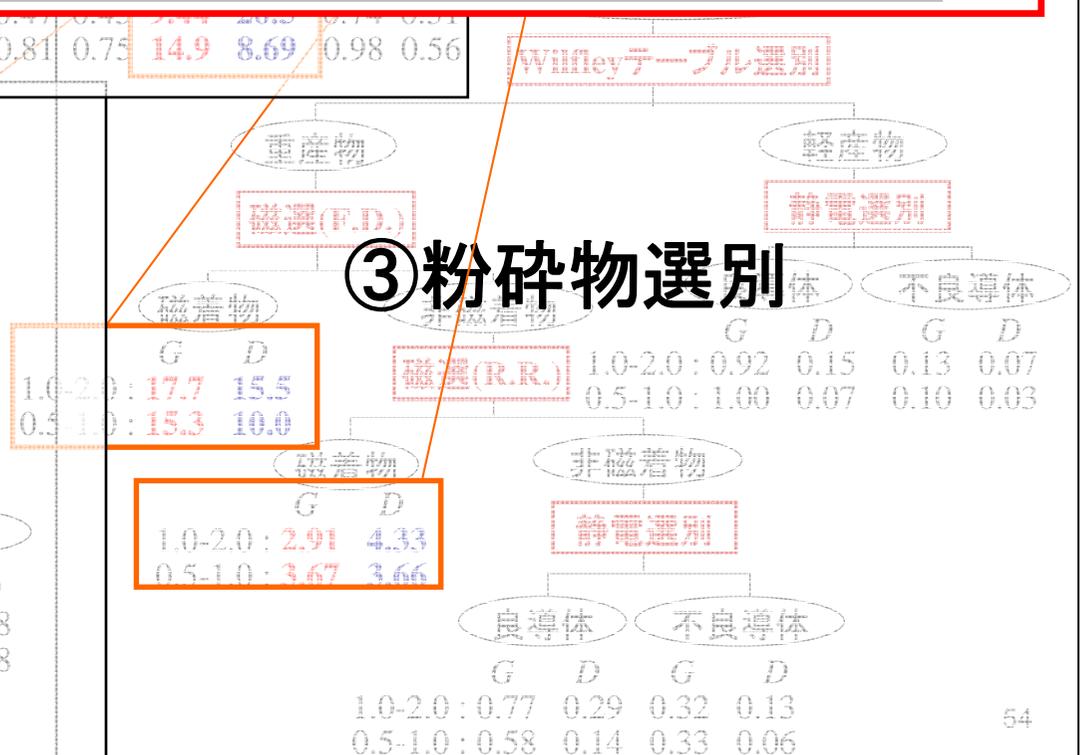


部品選別・粉砕物選別により元素濃縮が可能

②二段階磁選による
部品選別



③粉砕物選別



Feed	G	D
4.0-8.0 mm	3.47	74.7
2.0-4.0 mm	1.31	21.7

全粒群品位: 1.00 wt%

物理選別処理フローにおける
Taの濃縮挙動
(携帯電話基板破碎物)

4.0-8.0, 2.0-4.0 mm粒群

磁選(F.D.)

磁着物

非磁着物

Feed	G	D
1.0-2.0 mm	0.32	3.26
0.5-1.0 mm	0.03	0.21

鉱石中のTa品位

0.37 wt% (タイ国産
Sn 廃砂: 選鉱便覧, 1966)

① 二段階磁選による

部品選別のみにより元素濃縮が可能

	磁着物		中間産物		非磁着物	
	G	D	G	D	G	D
4.0-8.0:	0	0	1.47	3.71	10.2	70.4
2.0-4.0:	0	0	0	0	1.35	7.75

② 粉碎物選別

磁選(F.D.)

静電選別

磁着物

非磁着物

良導体

不良導体

Feed	G	D
1.0-2.0	0.93	2.21
0.5-1.0	0.11	0.19

磁選(R.R.)

	良導体		不良導体	
	G	D	G	D
1.0-2.0:	0	0	0	0
0.5-1.0:	0	0	0	0

磁着物

非磁着物

静電選別

良導体

不良導体

	G	D
1.0-2.0	0.24	0.98
0.5-1.0	0.01	0.02

	良導体		不良導体	
	G	D	G	D
1.0-2.0:	0	0	0.07	0.08
0.5-1.0:	0	0	0	0

(+8 mm 粒群, D: 0 %
-0.5 mm 粒群, D: 0.16 %)

廃携帯電話からの元素濃縮の社会的効果

携帯電話全体中の品位

Cu : 7.44 wt%

Ni : 1.09 wt%

Ta : 0.12 wt%

REE: 0.27 wt%



物理選別による濃縮産物(原鉱品位以上)
(本体・基板両破碎物処理)

Cu: 品位 24.7 wt%, 回収率 99.0 %
(精鉱品位以上: 品位34.7 wt%, 回収率 80.3 %)

Ni : 品位 8.87 wt%, 回収率 86.7 %

Ta : 品位 4.16 wt%, 回収率 98.2 %

REE:品位2.34 wt%, 回収率 73.6 %

携帯電話の年間出荷台数
48,755 (千台) (JEITA, 2006)
携帯電話1台当たりの重量
120.81 g (中野ら, 2006)

各元素の携帯電話用途
による国内年間消費量
Cu: 438 t/y Ni : 64.0 t/y
Ta : 6.97 t/y REE: 15.9 t/y

各元素の廃携帯電話からの年間回収重量

Cu : 434 t/y Ni : 55.5 t/y Ta : 6.85 t/y REE : 11.7 t/y