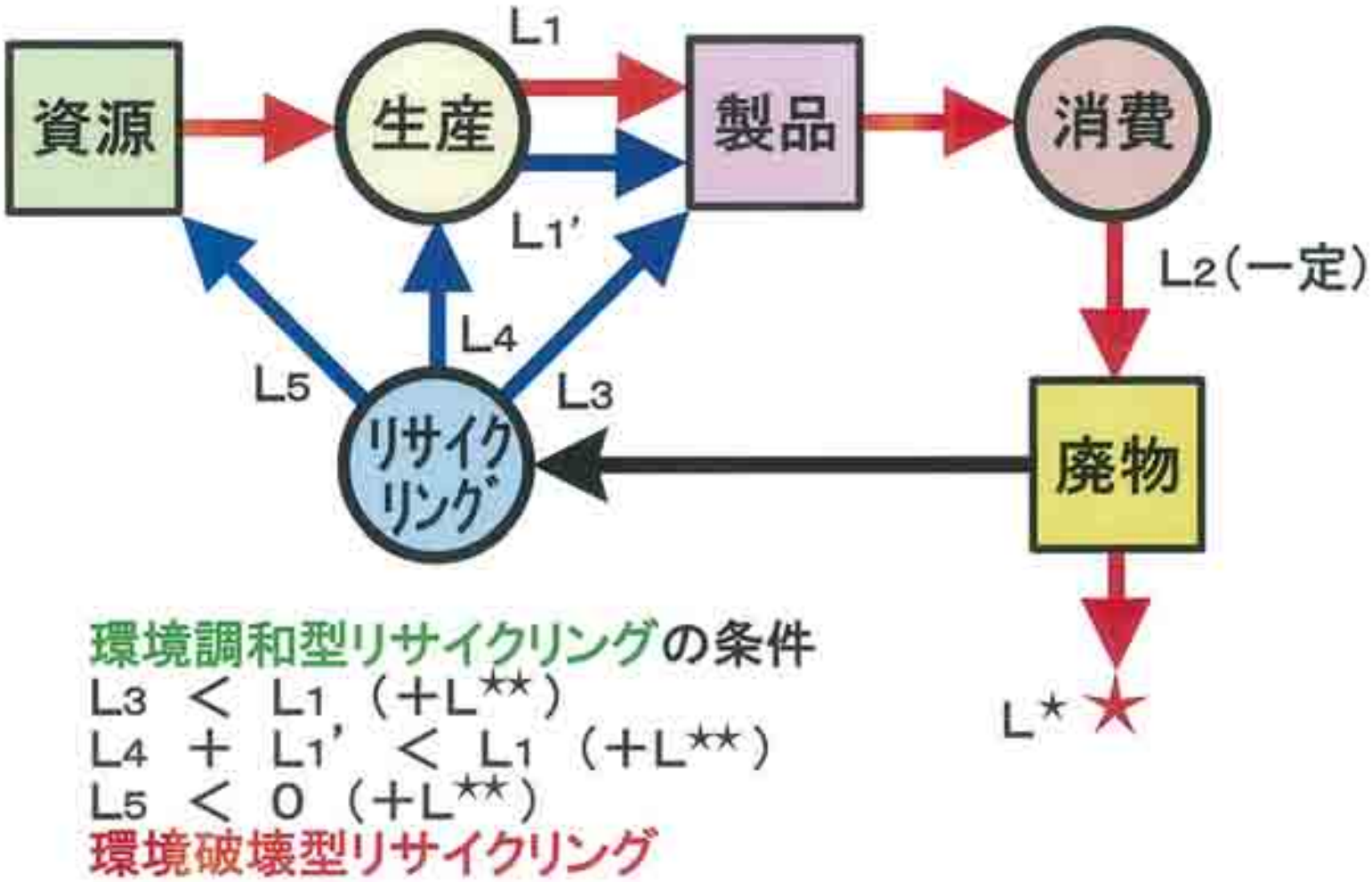
# 携帯電話中のレアメタル濃縮
# およびその循環システム

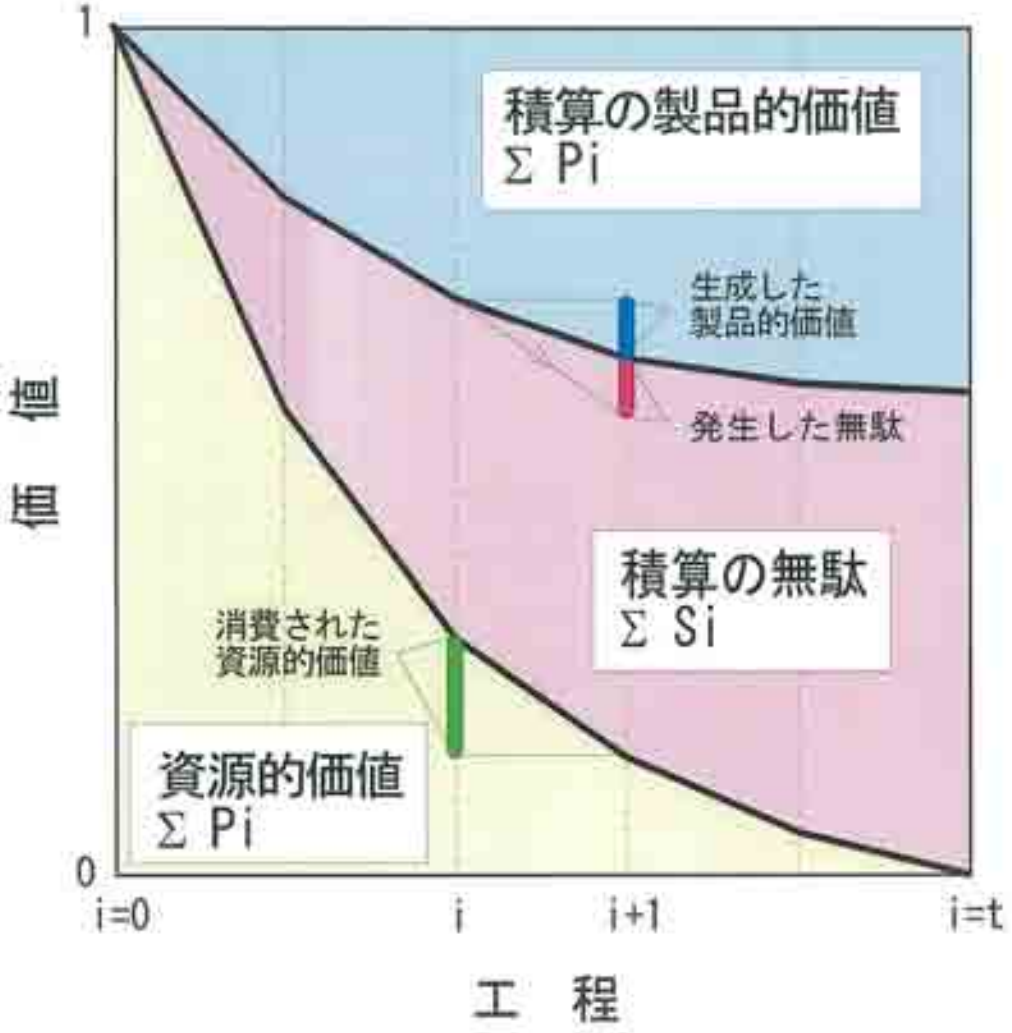
2009年7月17日

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）




一般廃棄物のマテリアルリサイクリングにおける環境負荷説明図

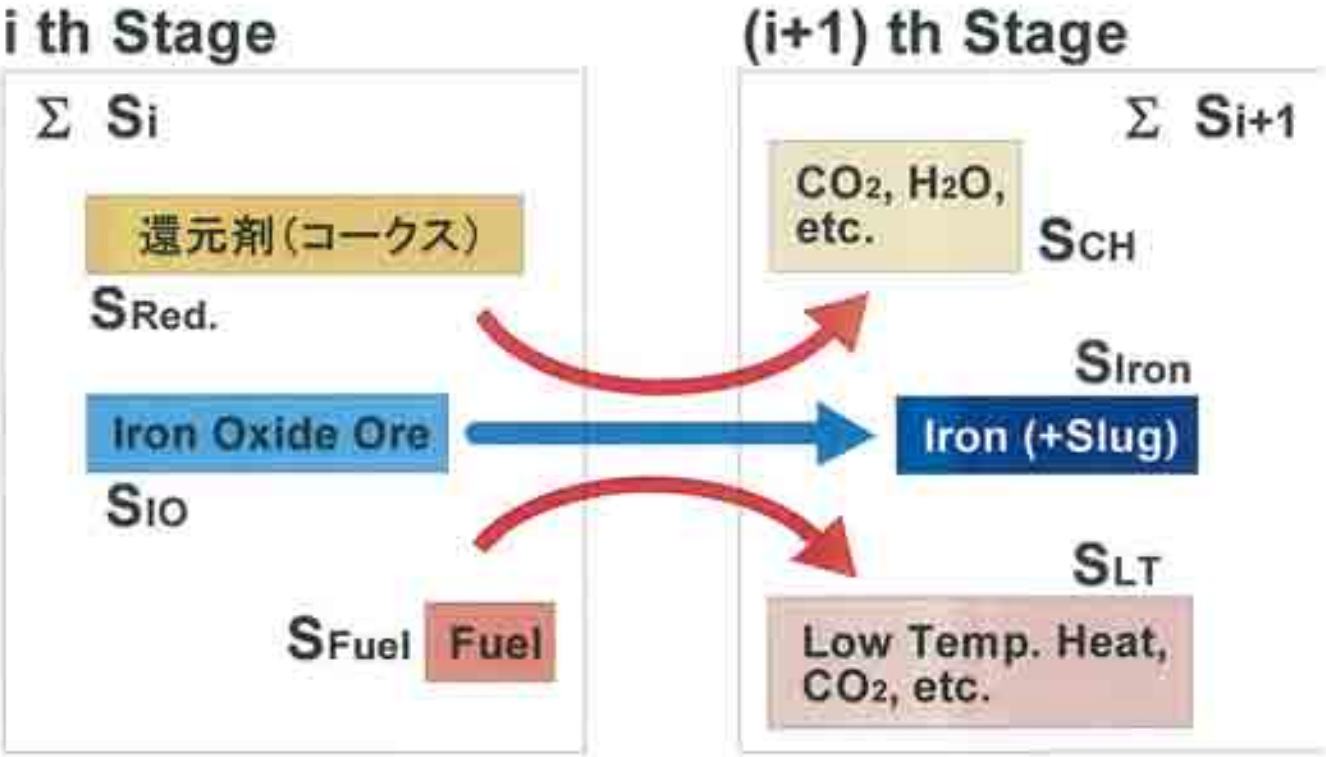



「資源」 → 「製品」

役に立つ:
「可能性」 → 「実体」

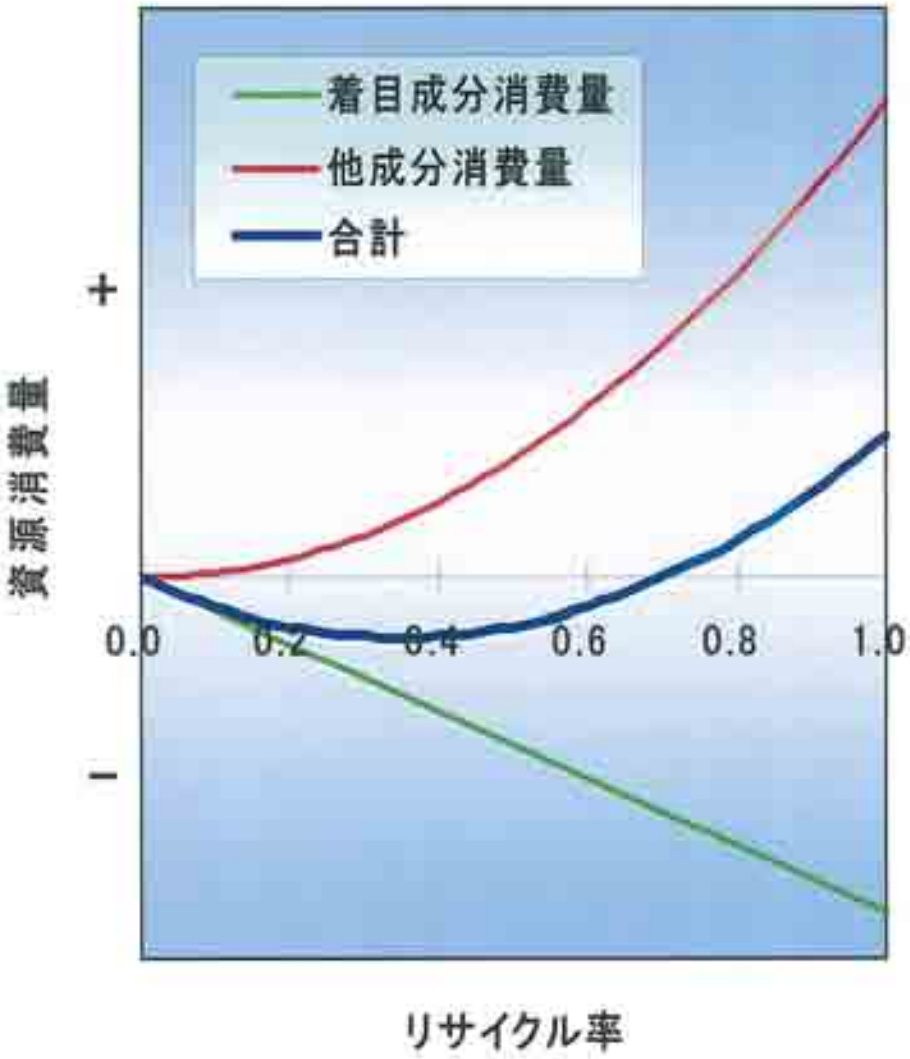
**高濃度化**
**高配列化**

生産工程における資源的価値から製品的価値への転換

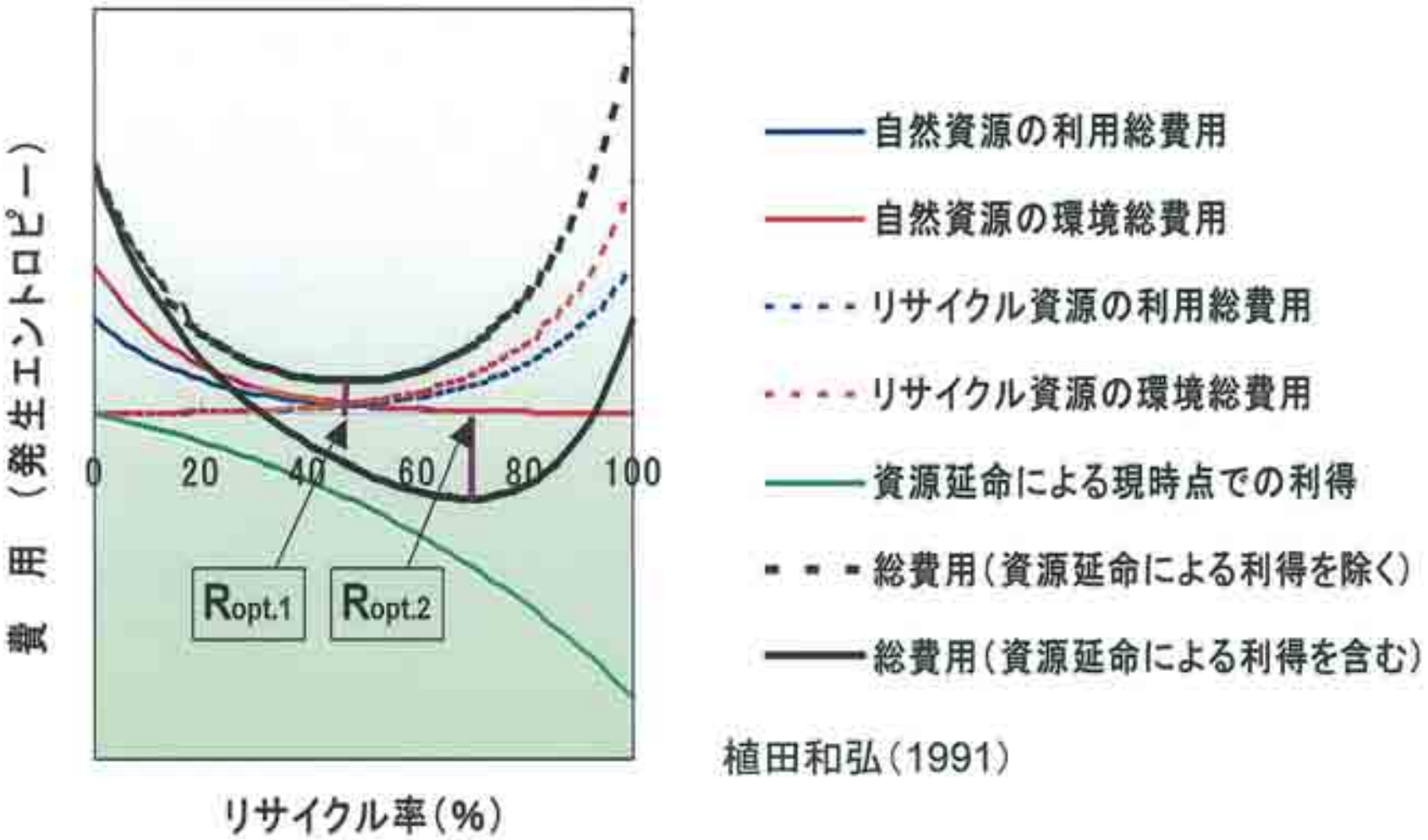



$$\Sigma S_i < \Sigma S_{i+1}$$

製鉄におけるエントロピー変化の概念図

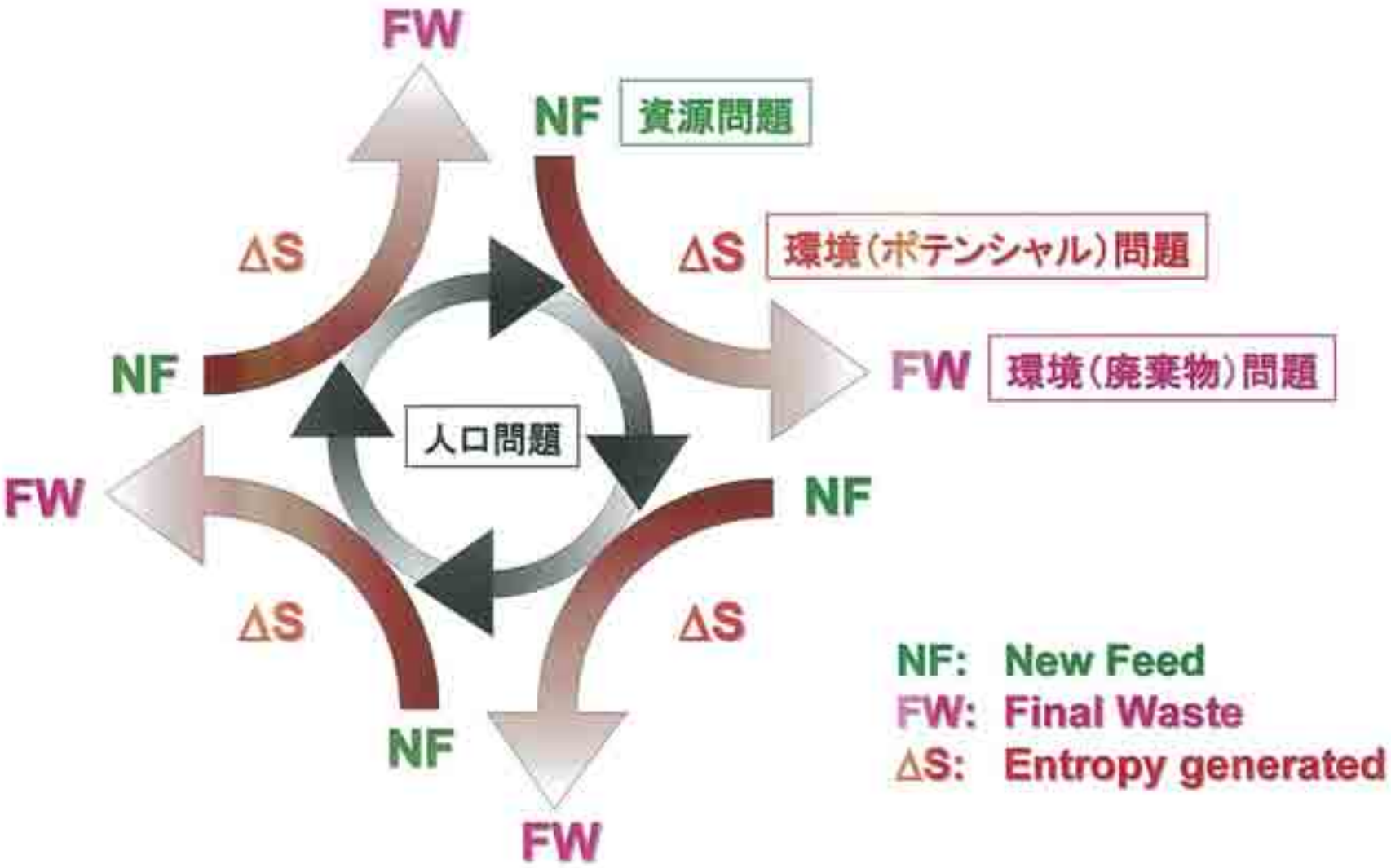



資源消費量とリサイクル率の関係

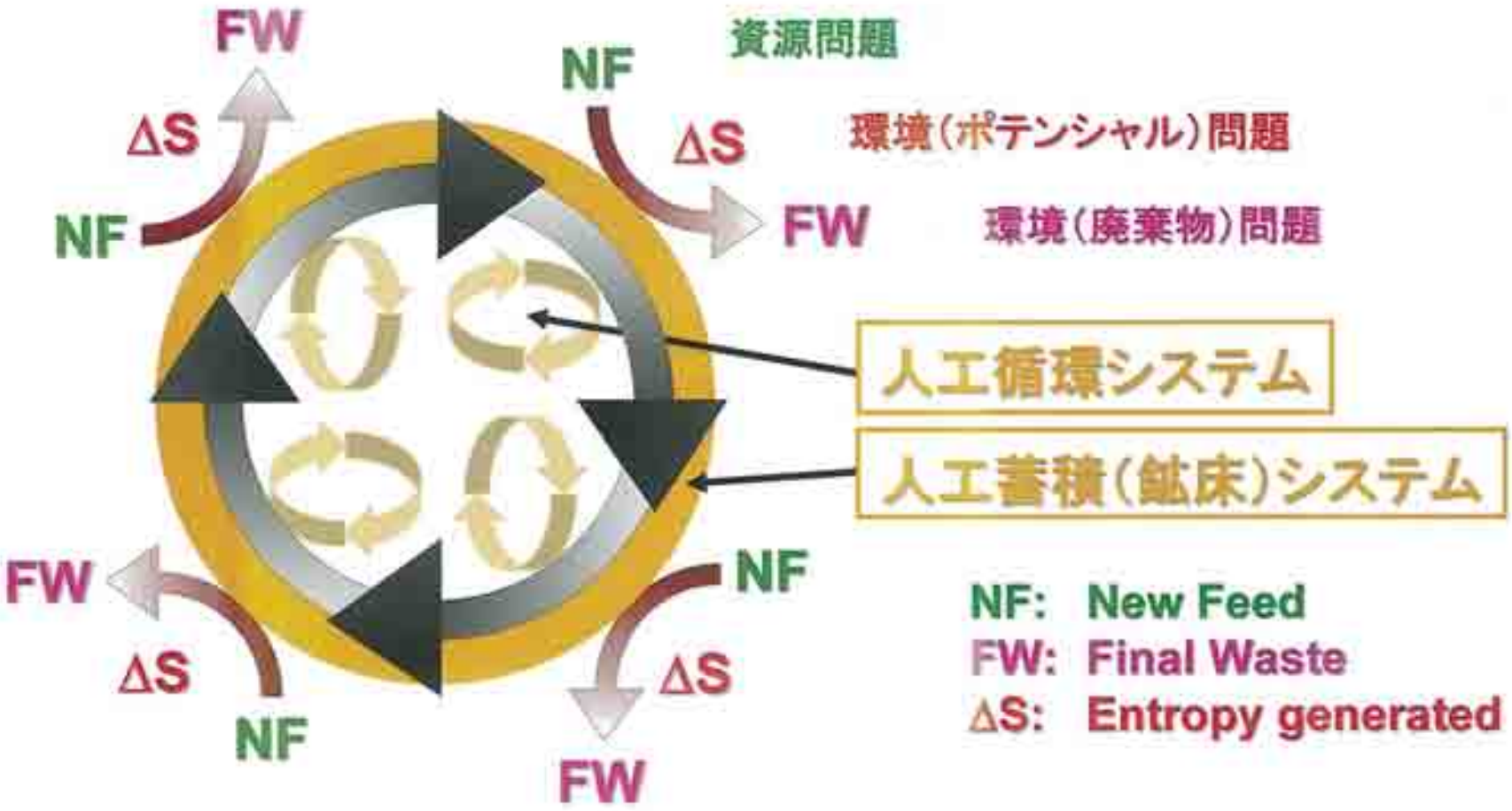



植田和弘（1991）

# 最適リサイクル率決定の概念

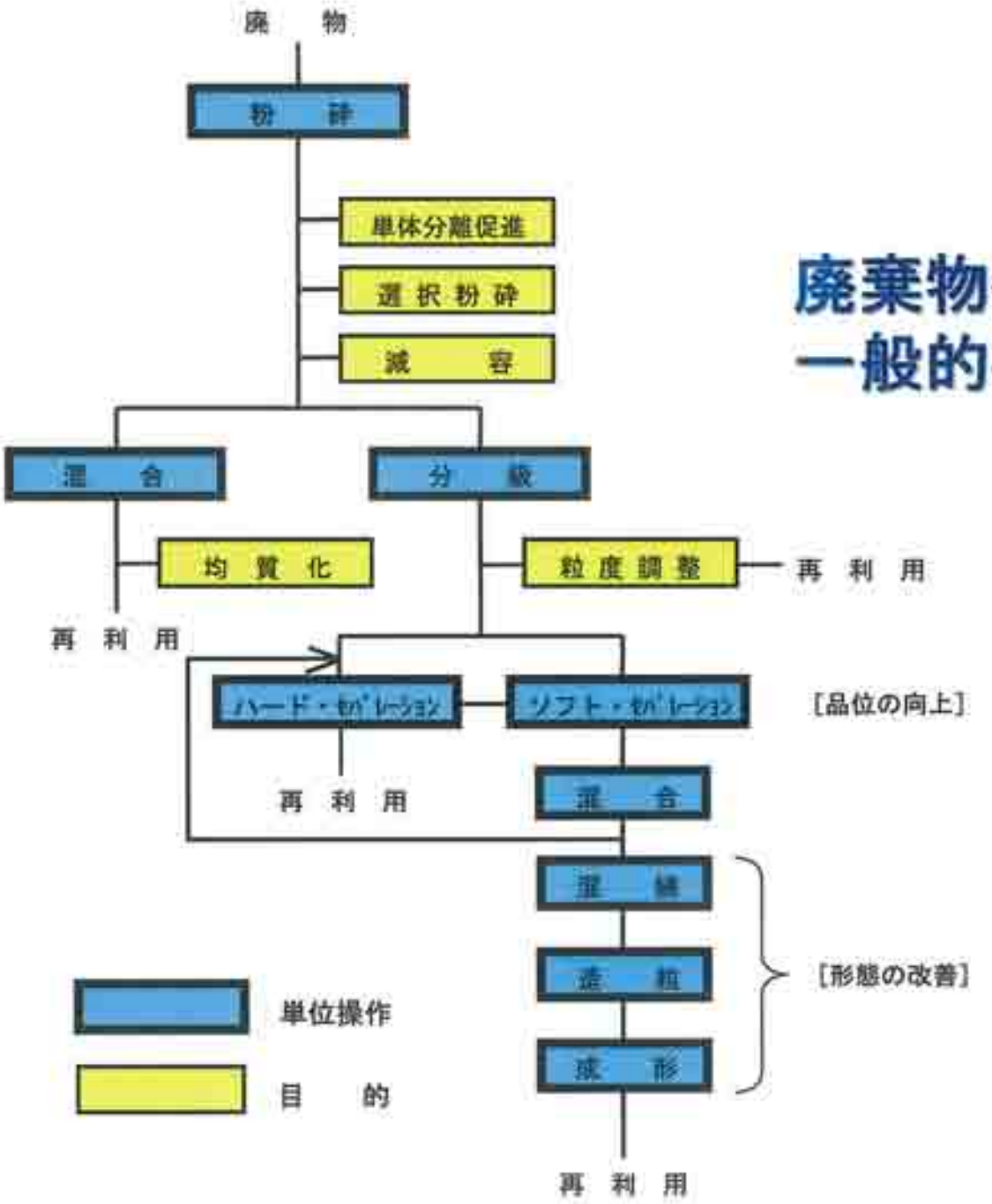



資源循環システムの現状




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



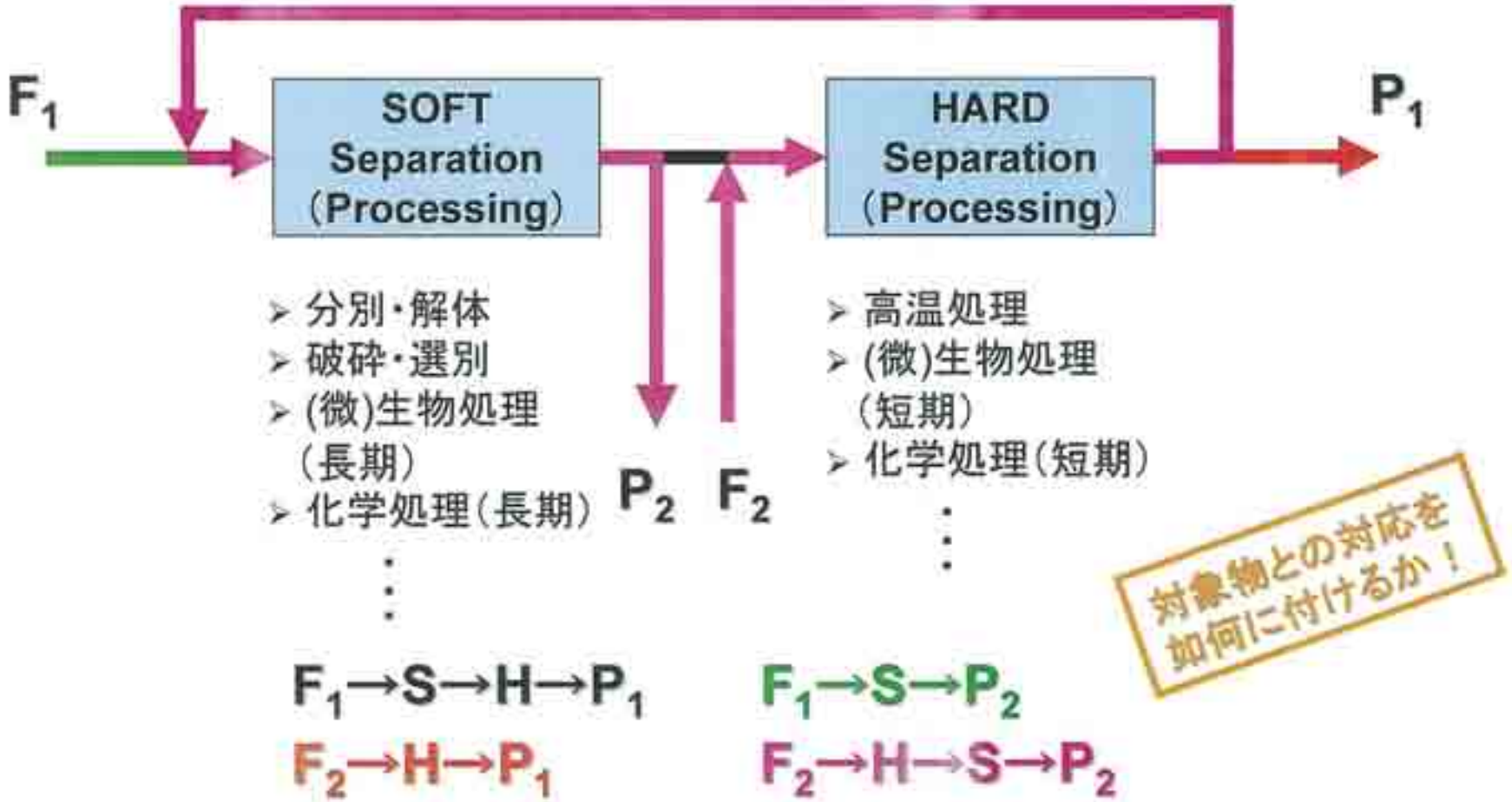
# 粉砕の目的

- 単体分離性の向上
- 選択粉砕の促進
- 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

# 資源リサイクリングにおける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<br>（解体・破砕・選別技術） | ハード・セパレーション<br>（高温・化学処理技術） |
|---|---|---|
| 特　徴 | 結晶構造を破壊せずに分離<br>不均一系の分離（固体の分離） | 結晶構造を破壊して分離<br>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。




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

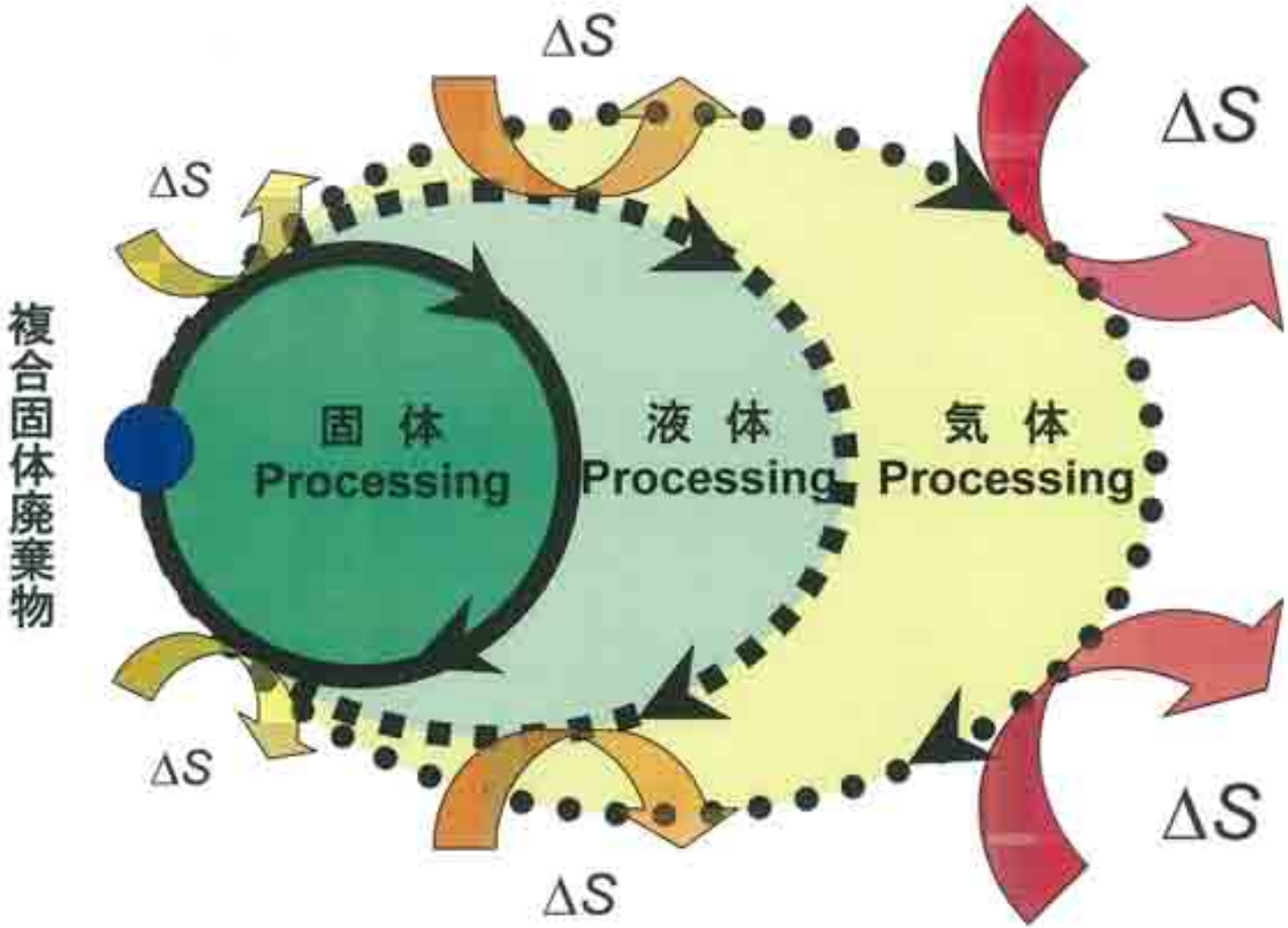
# ハードセパレーション法一覧

## 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

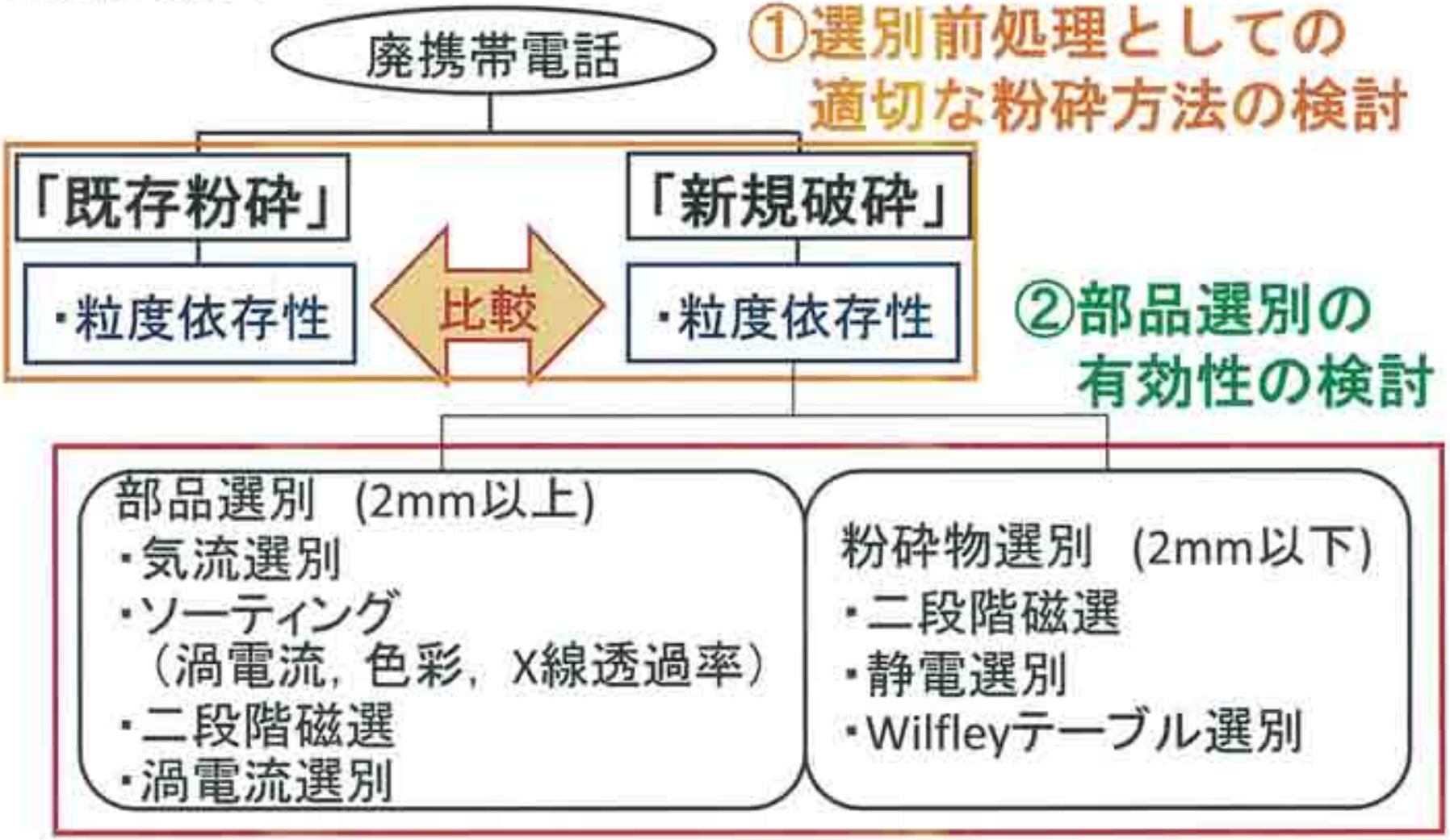
# 携帯電話中のレアメタル濃縮

# 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各種物理選別による
部品選別・粉砕物選別フローの提案

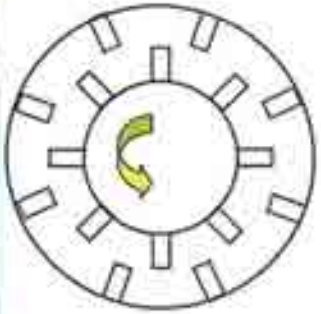
# 3段階の「既存粉砕」プロセス

携帯電話本体

①2軸せん断式破砕機
(産物: -50 mm)

②1軸衝撃式破砕機
(産物: -20 mm)

③せん断式破砕機
(産物: -2 mm)

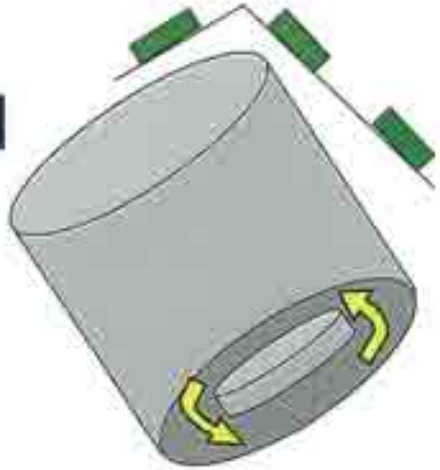


内部構造

「既存粉砕物」試料

# 「新規破砕物」試料

## 2段階の「新規破砕」



衝撃式「新規破砕」装置概要

携帯電話本体

破砕

手選

電子基板

液晶

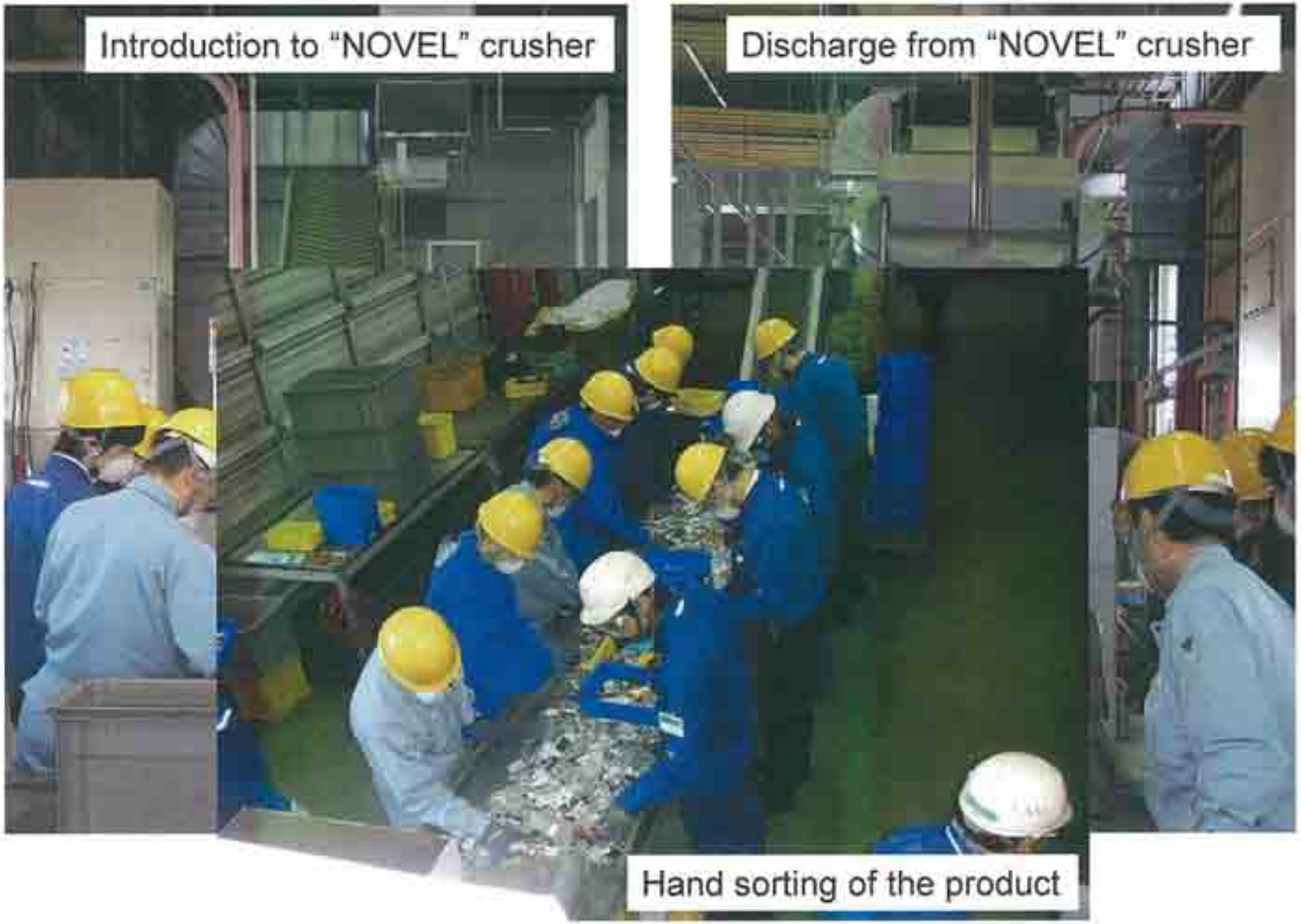
携帯電話本体破砕物
（ボディ片，部品，
粉砕物粒子）

破砕

手選

基板

携帯電話基板破砕物
（部品，粉砕物粒子）




# "NOVEL" crusher in "DOWA" plant.

Feed of PC PWBs

PC PWBs after crushing

Parts dismantled by crushing

**Products before and after crushing**

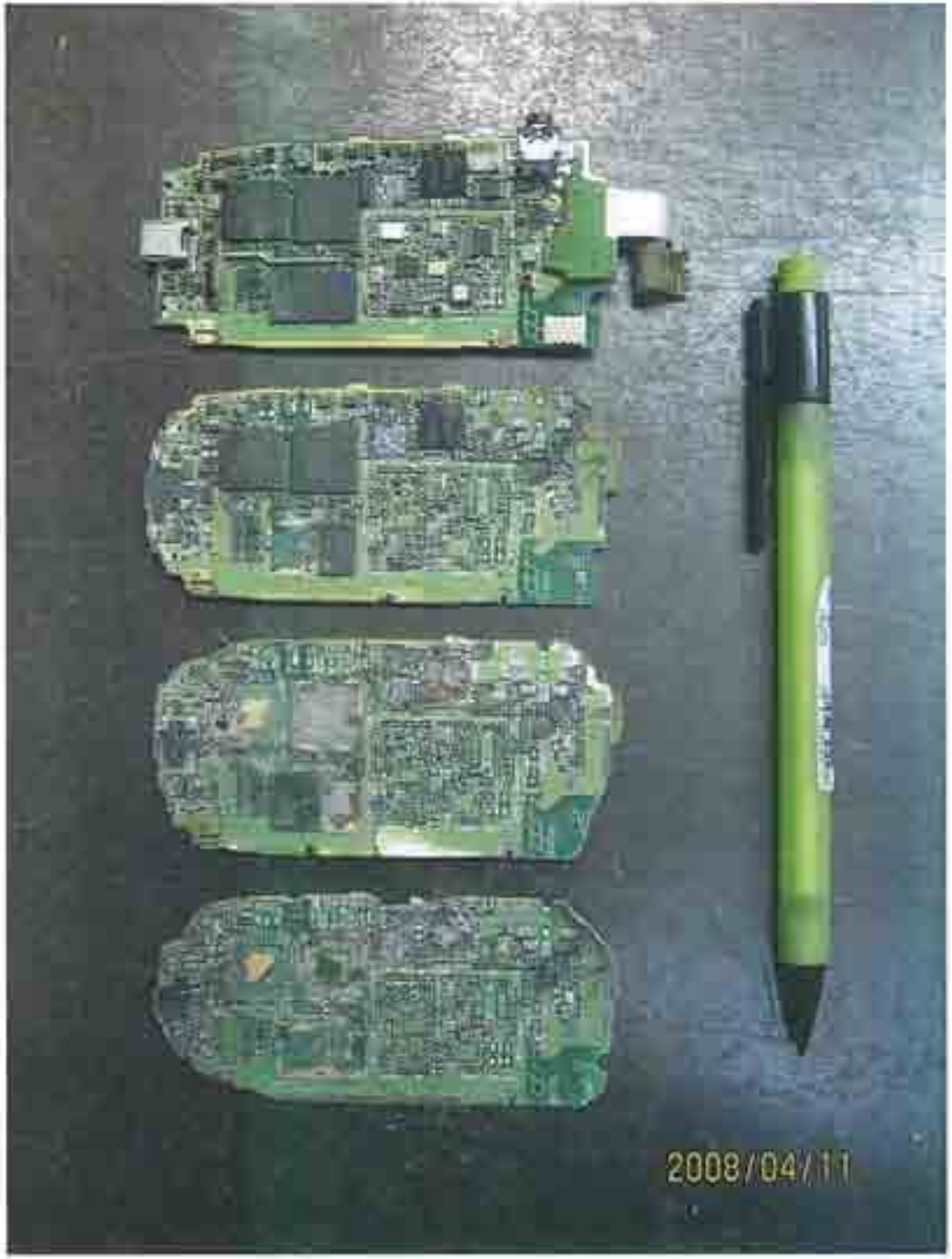
Feed of Mobile Phones

Body of Mobile Phone without PWBs

2nd Feed: PWBs of Mobile Phone

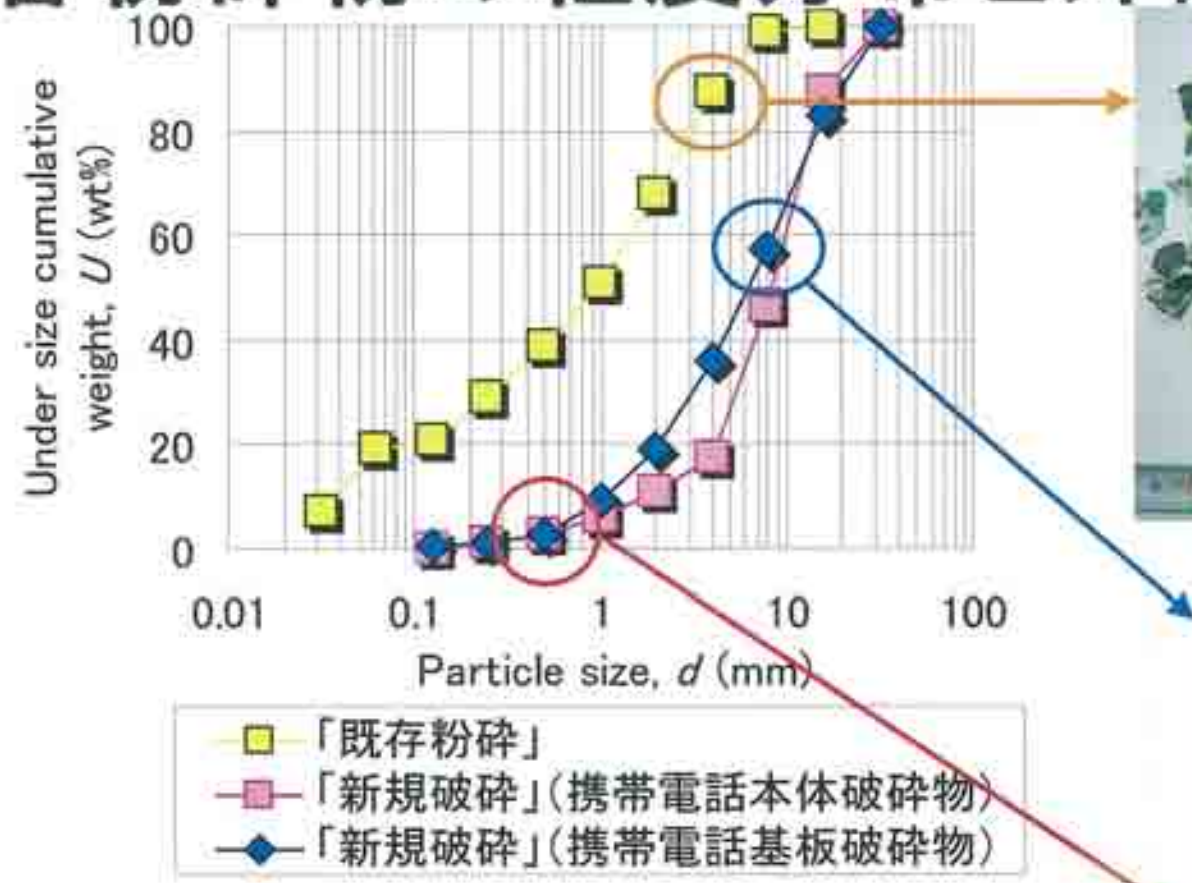
PWBs of Mobile Phone after crushing

Parts separated by crushing




**Several kinds of Mobile Phone PWBs after crushing under various conditions**

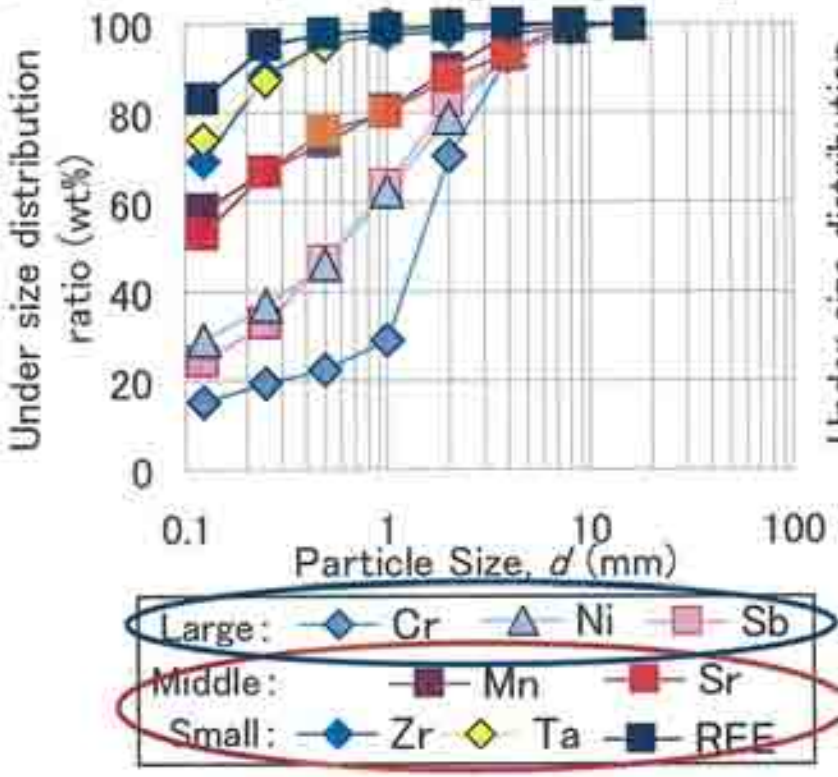
# 各粉砕物の粒度分布と外観



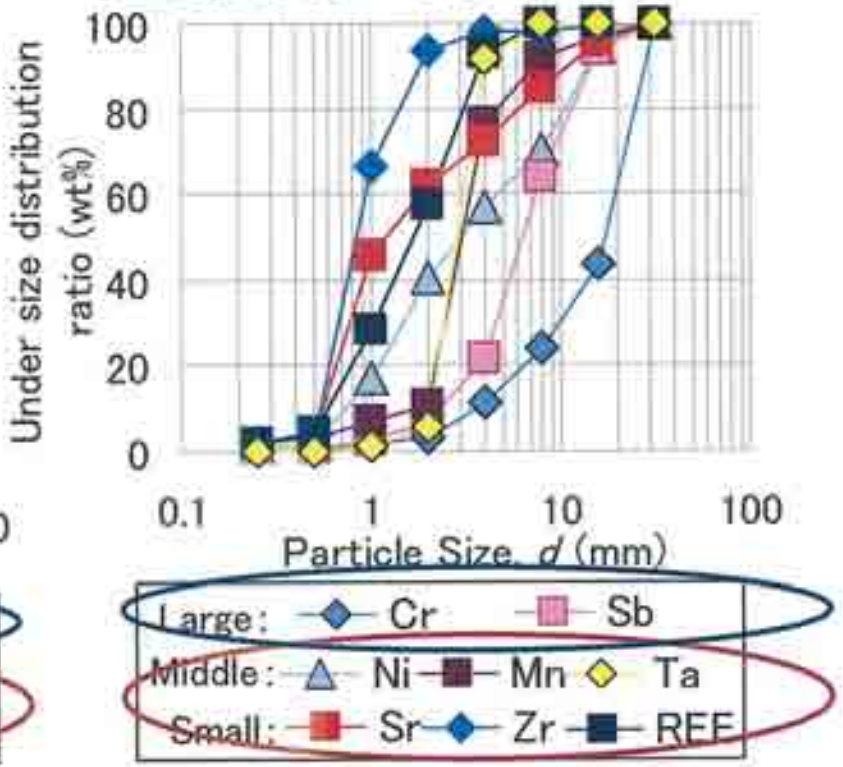
**「既存粉砕」**　：部品は破壊されている

**「新規破砕」**　：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」



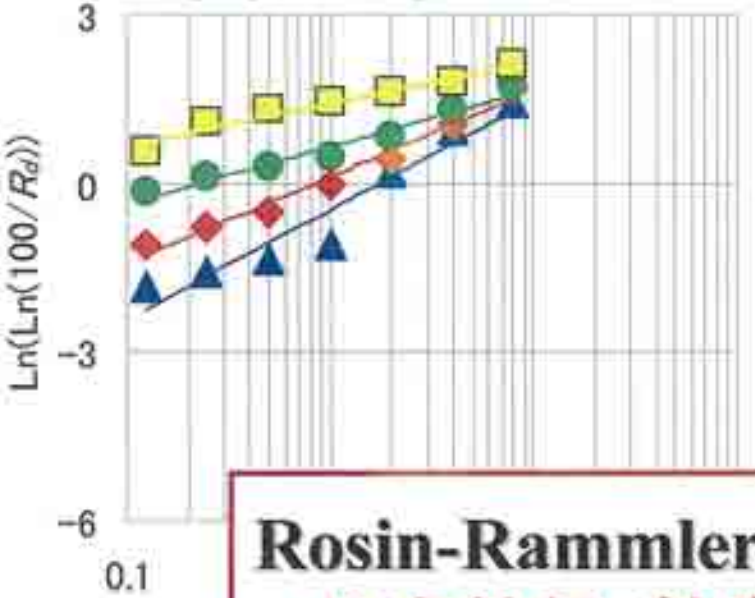

携帯電話基板「新規破砕物」

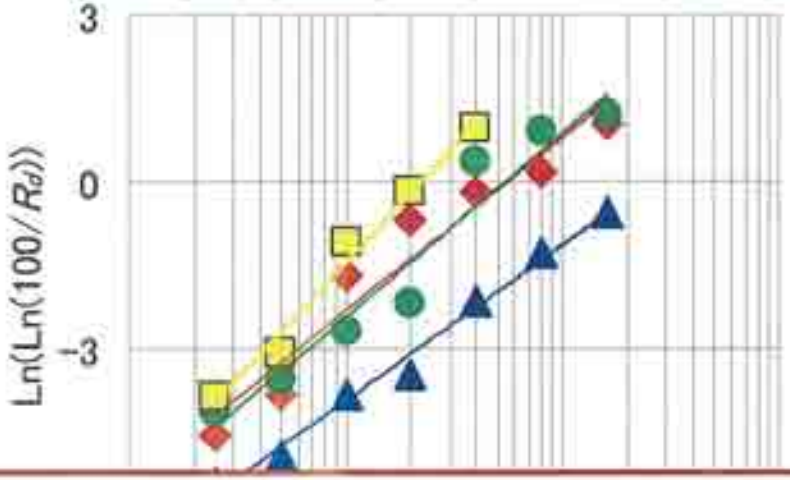
- 粒度依存性は両粉砕物で顕著
- 元素毎の粒度依存性は両粉砕物で同様

**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 … .42
R² …

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

y = 0.843Ln(x) − 0.457
$R^2$ = 0.931

y = 1.356Ln(x) − 2.32
$R^2$ = 0.936

y = 1.21Ln(x) − 3.92
$R^2$ = 0.988

▲ Cr ◆ Ni ● Mn □ REE

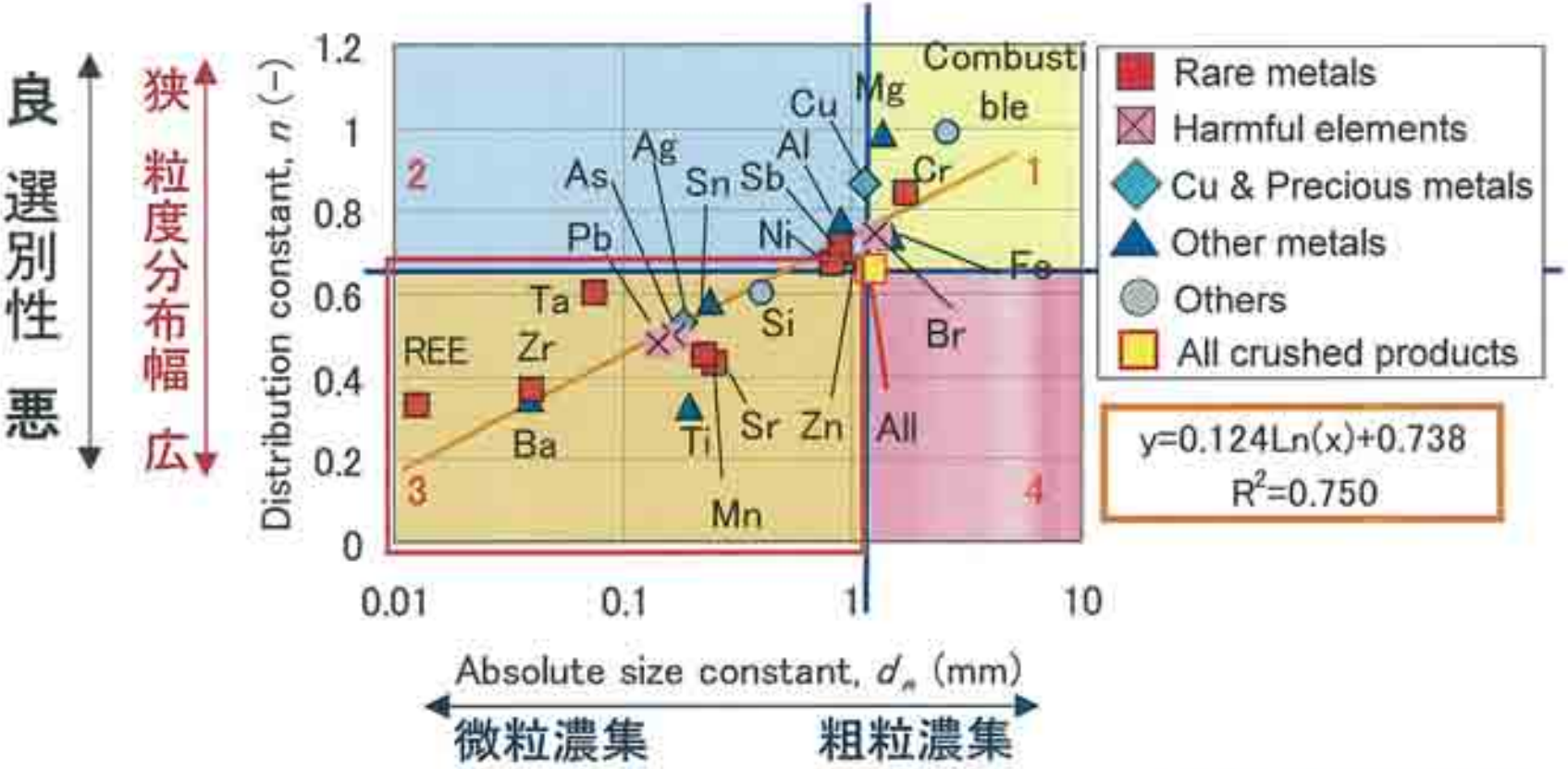
携帯電話「既存粉砕物」

▲ Cr ◆ Ni ● Mn □ REE

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**

# Rosin-Rammler分布による評価（携帯電話「既存粉砕物」）



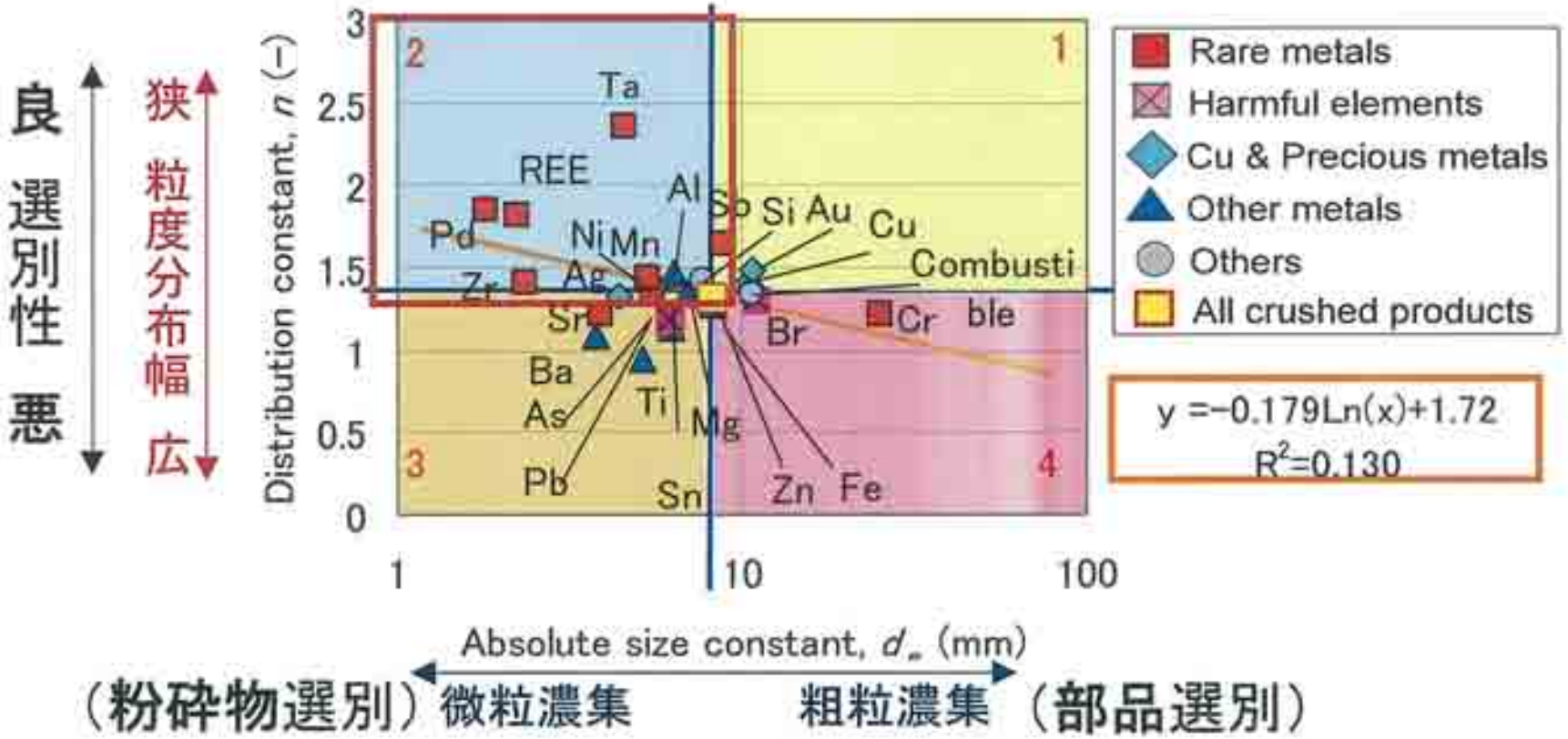

携帯電話破砕物中の各元素の粒度特性数と均等数の関係（「既存粉砕物」）

**「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「新規破砕物」）




（粉砕物選別）微粒濃集　　粗粒濃集（部品選別）

携帯電話基板破砕物中の各元素の粒度特性数と均等数の関係（「新規破砕物」）

**「新規破砕物」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 | $d_e$: 0.01～1.2 mm<br>$n$: 0.3～0.8<br>**選別が比較的困難** | $d_e$: 1.8～25 mm<br>$n$: 1.2～2.3<br>**選別が比較的容易** |

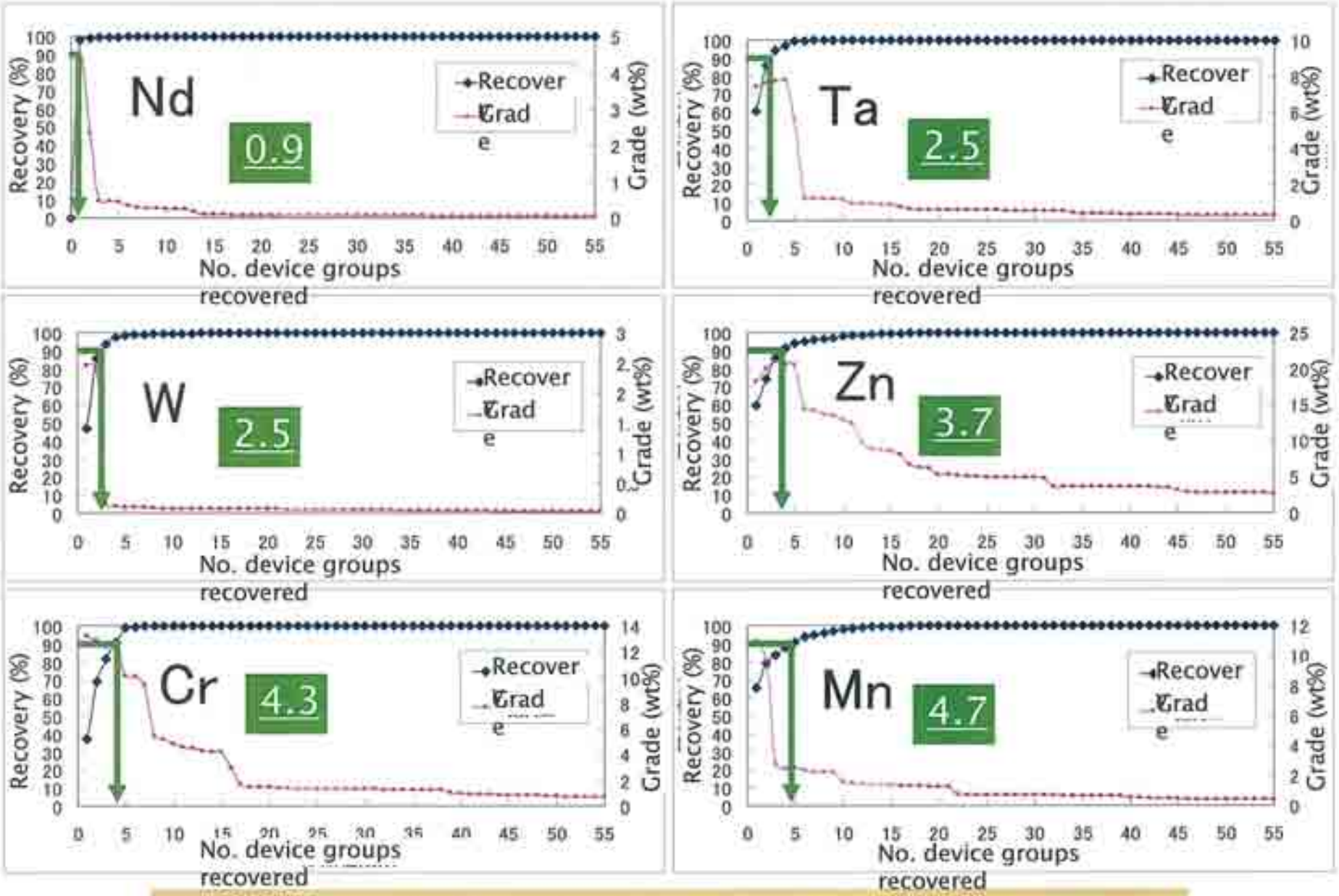
「新規破砕」

⇩

物理選別によるレアメタル濃縮の前処理として効果的

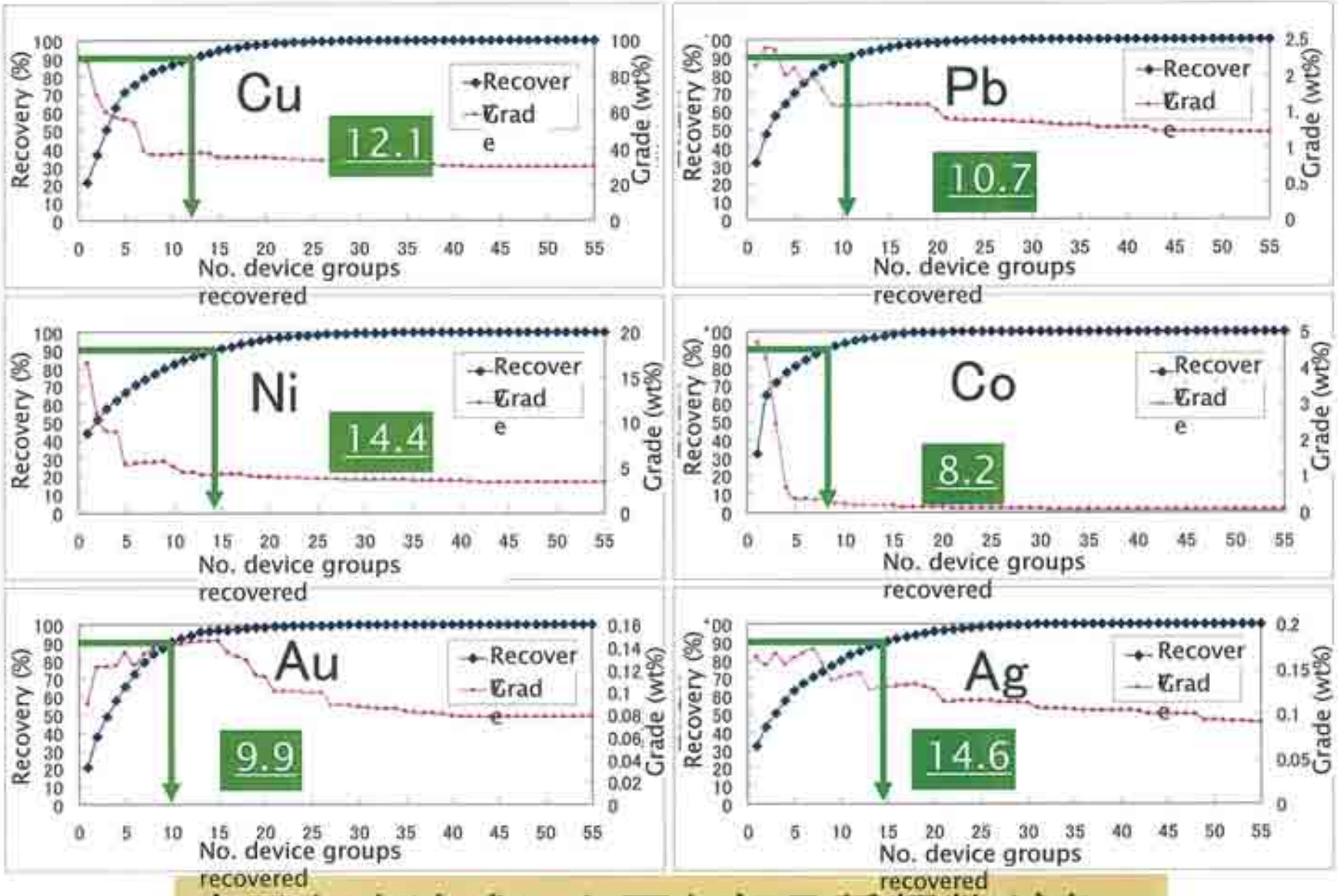
# ②部品選別の有効性の検討

・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

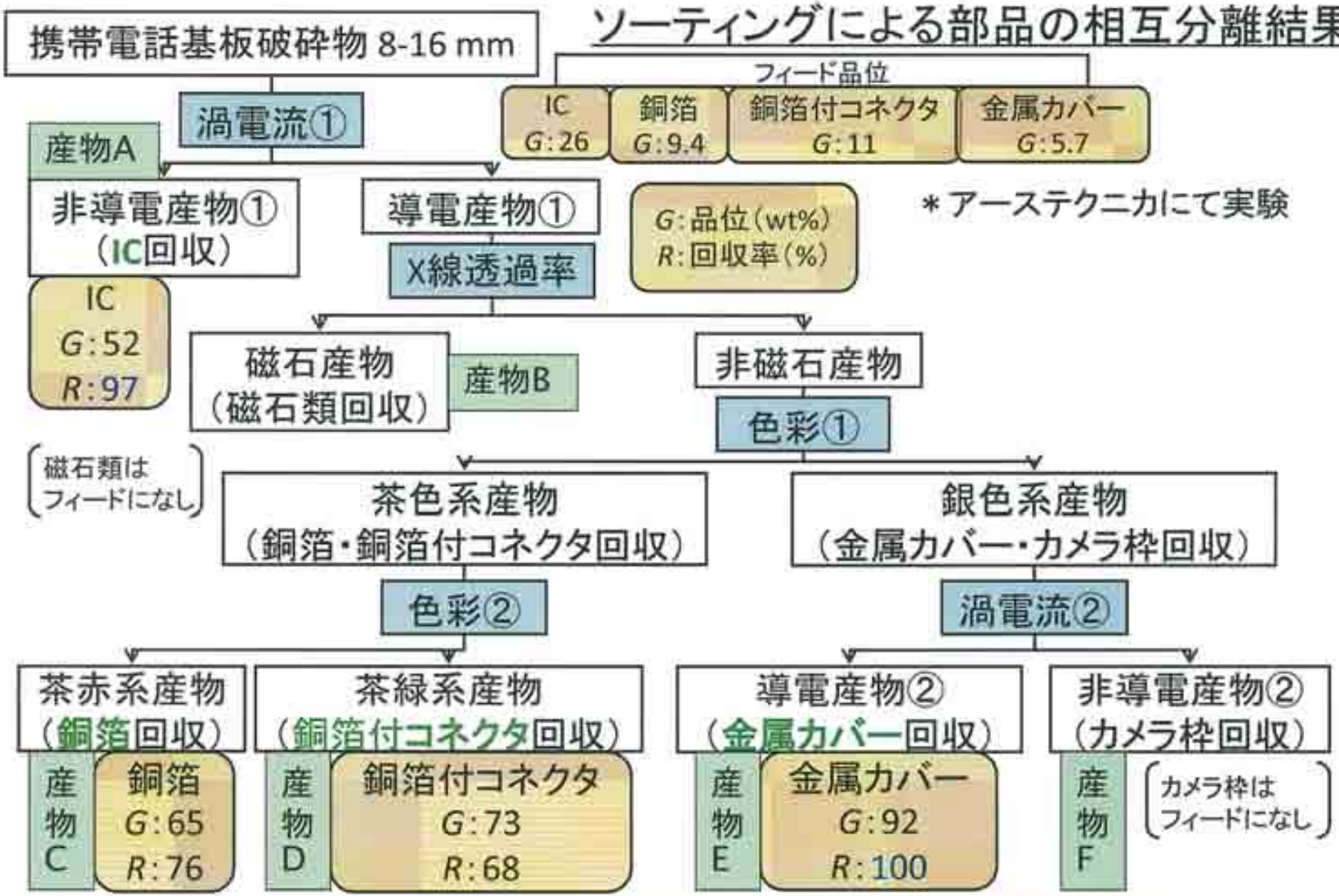
| Nd | Dy | Ta | W | La | Ce | Zn | Cr | Pd | Mn | Sr | Fe | Co | Au | Pb | Cu | Zr | Ni | Ag | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.9 | 1.6 | 2.5 | 2.5 | 2.7 | 3.4 | 3.7 | 4.3 | 4.4 | 4.7 | 6.1 | 6.9 | 8.2 | 9.9 | 10.7 | 12.1 | 12.2 | 14.4 | 14.6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

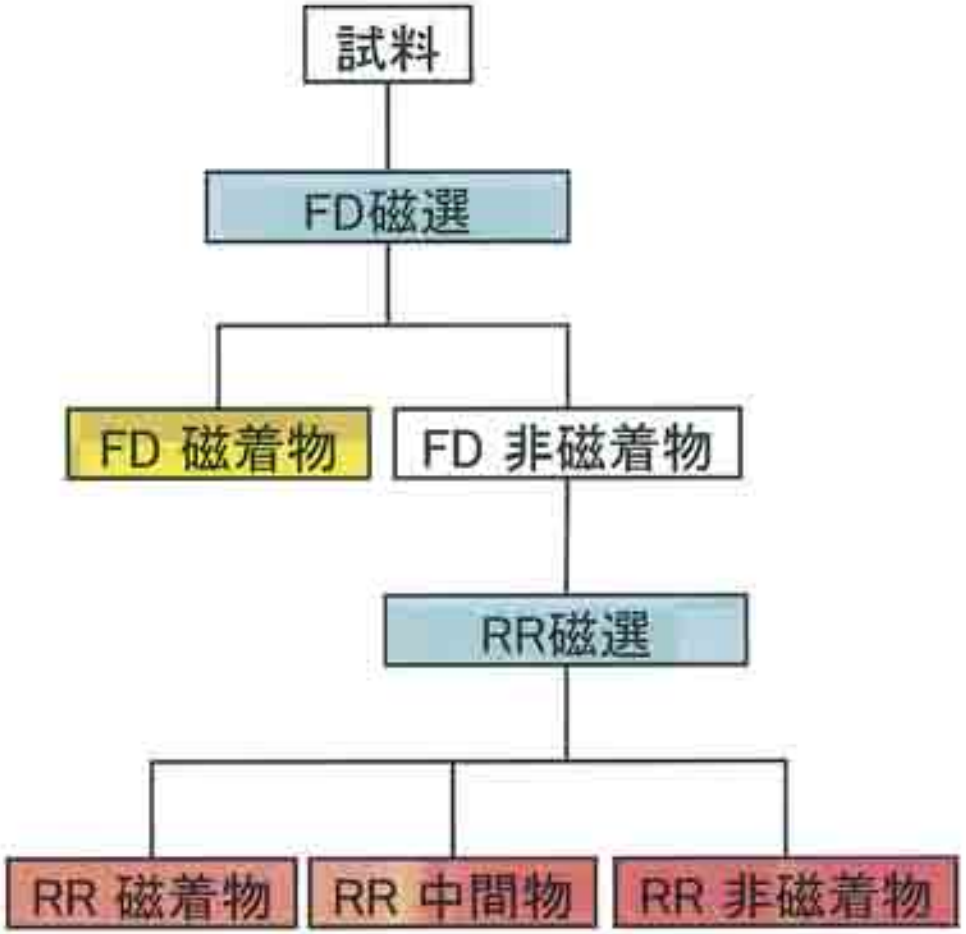
二段階磁選による元素濃縮

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



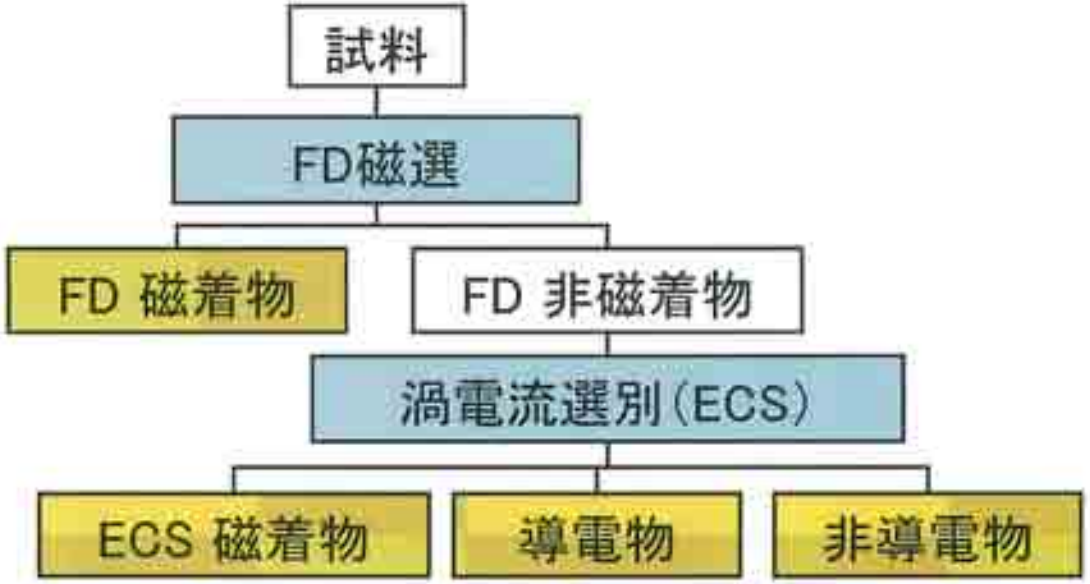

※日本エリーズマグネチックス㈱にて実験

## 【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㈱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

- 試料
  - FD磁選
    - FD 磁着物
    - FD 非磁着物
      - RR磁選
        - RR 磁着物
        - RR 中間物
        - RR 非磁着物

◎渦電流選別（ECS）機
（表面磁束密度：2000 G）

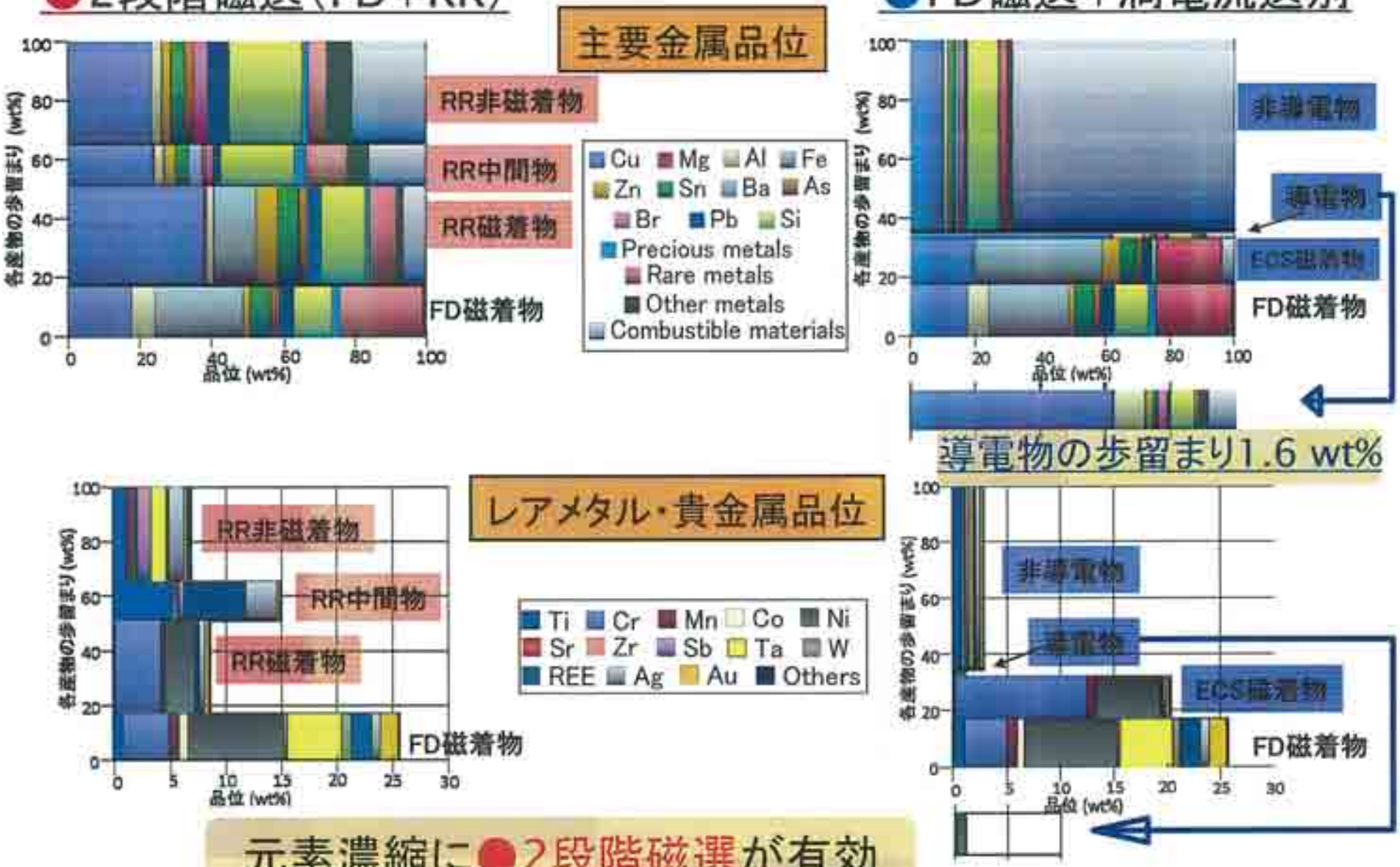
- 試料
  - FD磁選
    - FD 磁着物
    - FD 非磁着物
      - 渦電流選別（ECS）
        - ECS 磁着物
        - 導電物
        - 非導電物

※日本エリーズマグネチックス㈱にて実験

# 元素分析（携帯電話基板破砕物 2–4 mm）

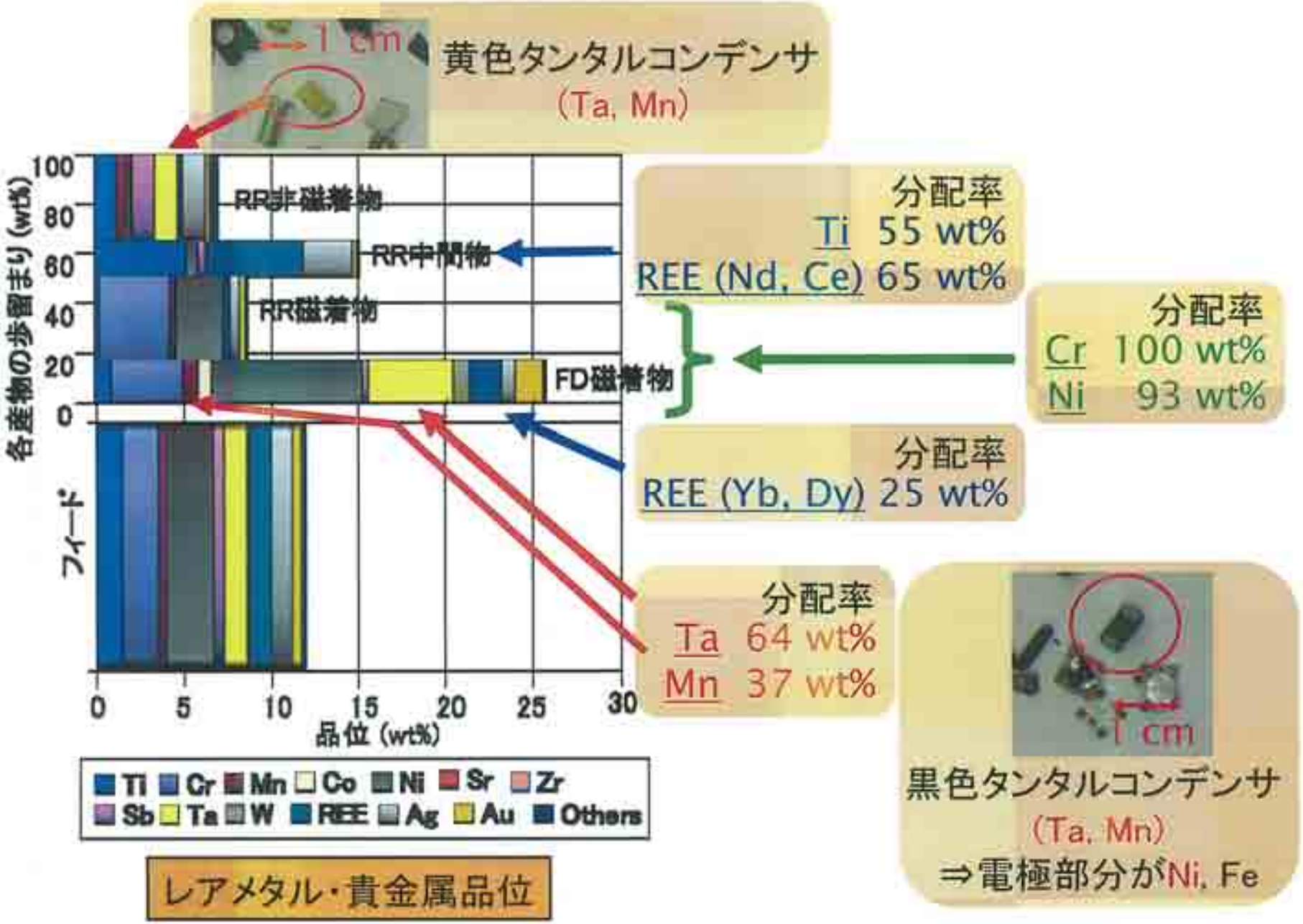
## ●2段階磁選（FD+RR）

## ●FD磁選＋渦電流選別



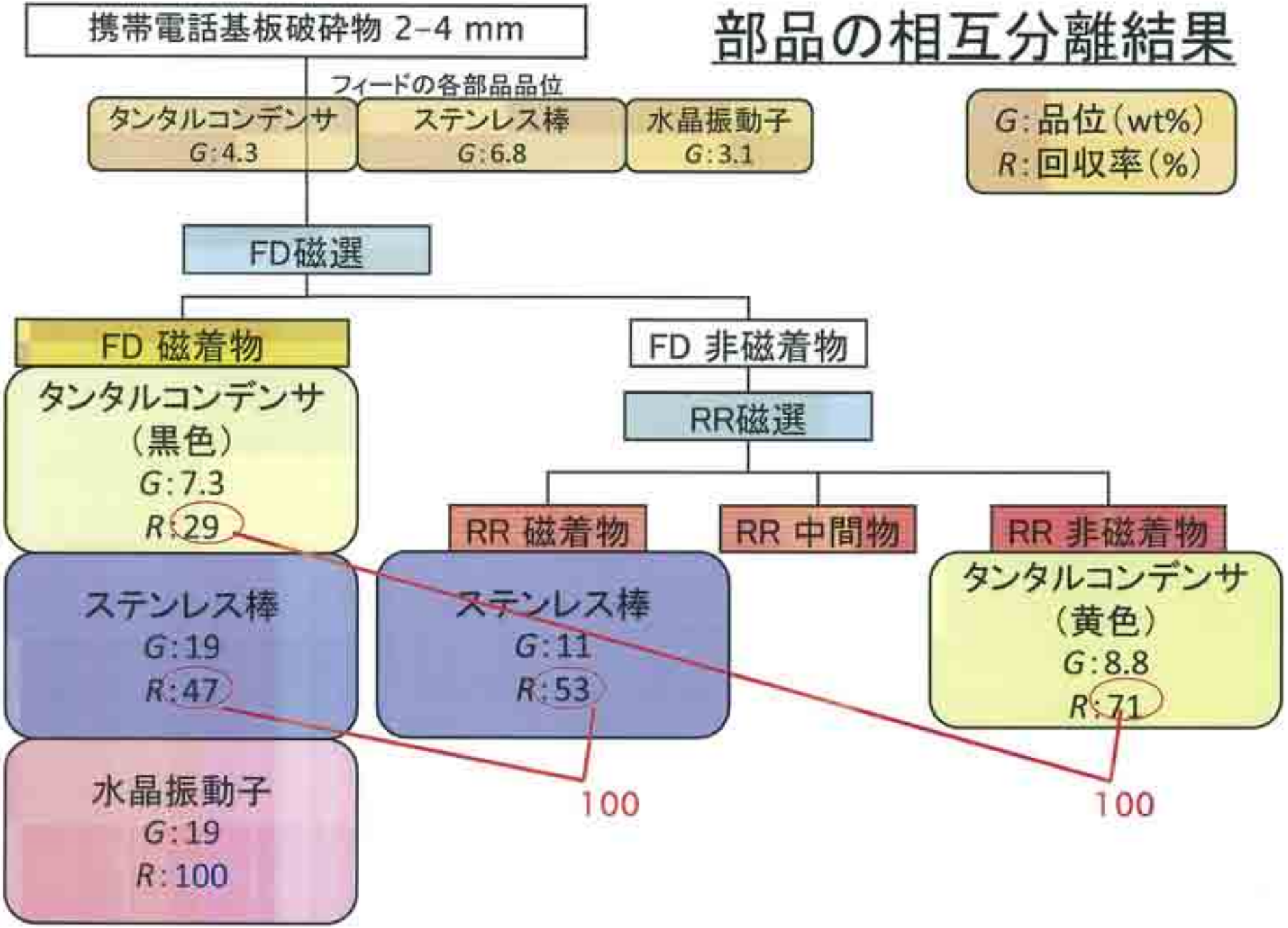

元素濃縮に●2段階磁選が有効

# 元素分析結果（携帯電話基板破砕物 2-4 mm）●2段階磁選




レアメタル・貴金属品位

# 部品の相互分離結果


携帯電話基板破砕物 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
FD 非磁着物
タンタルコンデンサ
(黒色)
G:7.3
R:29
RR磁選
RR 磁着物
RR 中間物
RR 非磁着物
ステンレス棒
G:19
R:47
ステンレス棒
G:11
R:53
タンタルコンデンサ
(黄色)
G:8.8
R:71
水晶振動子
G:19
R:100
100
100

# 元素の濃縮結果（携帯電話基板破砕物 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

携帯電話本体破砕物試料（2–32 mm）
携帯電話基板破砕物試料（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

| 2–4 mm | 4–8 mm | 8–16 mm | 16–32 mm |
|---|---|---|---|
| 二段階磁選 | 二段階磁選 | ソーティング | ソーティング |
| 4つの産物 | 4つの産物 | 7つの産物 | 7つの産物 |

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 % |

【粉砕物選別】

・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

「新規破砕物」-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

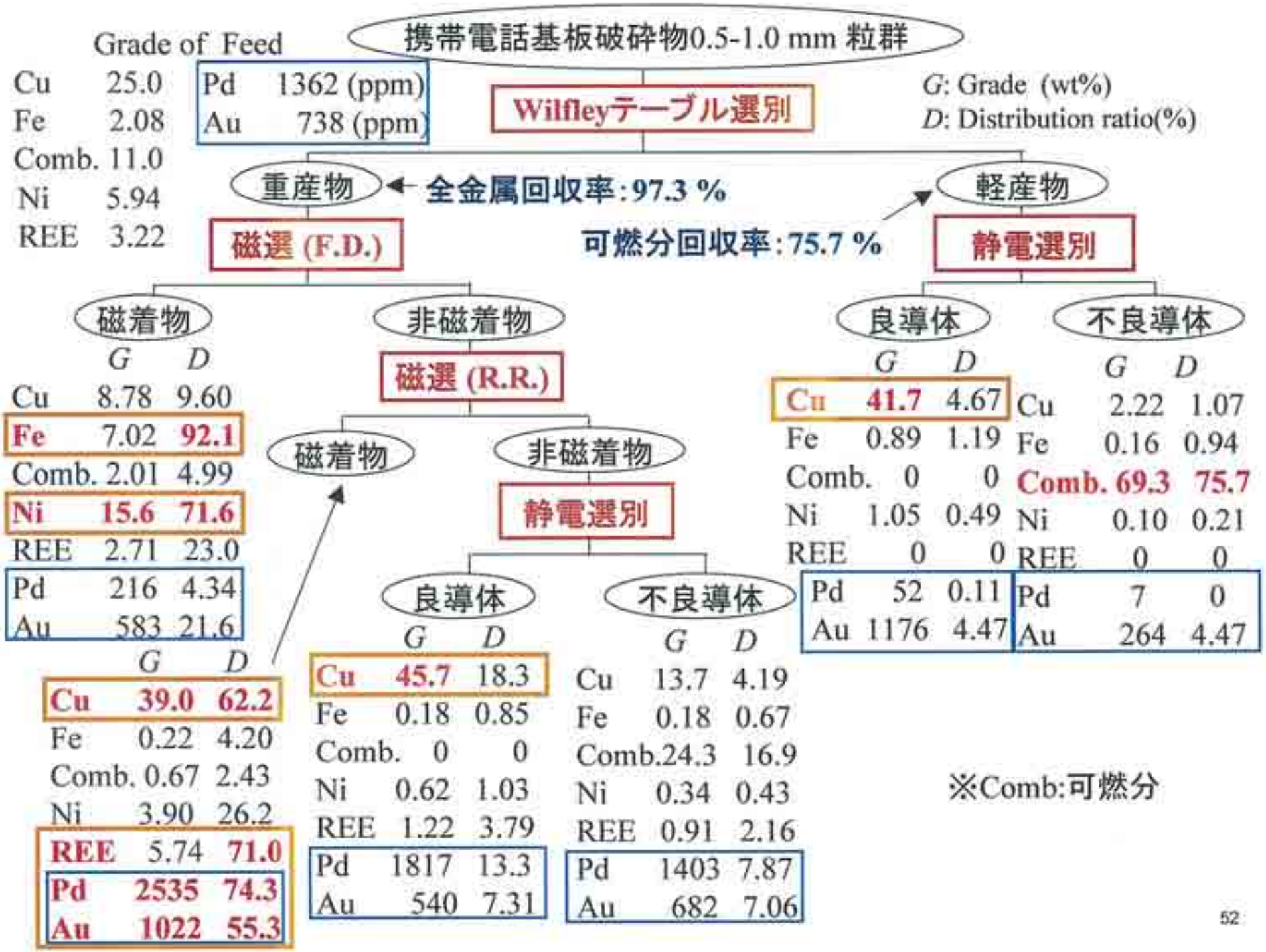
・RR磁選
磁着物に多くの金属が濃縮

## 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

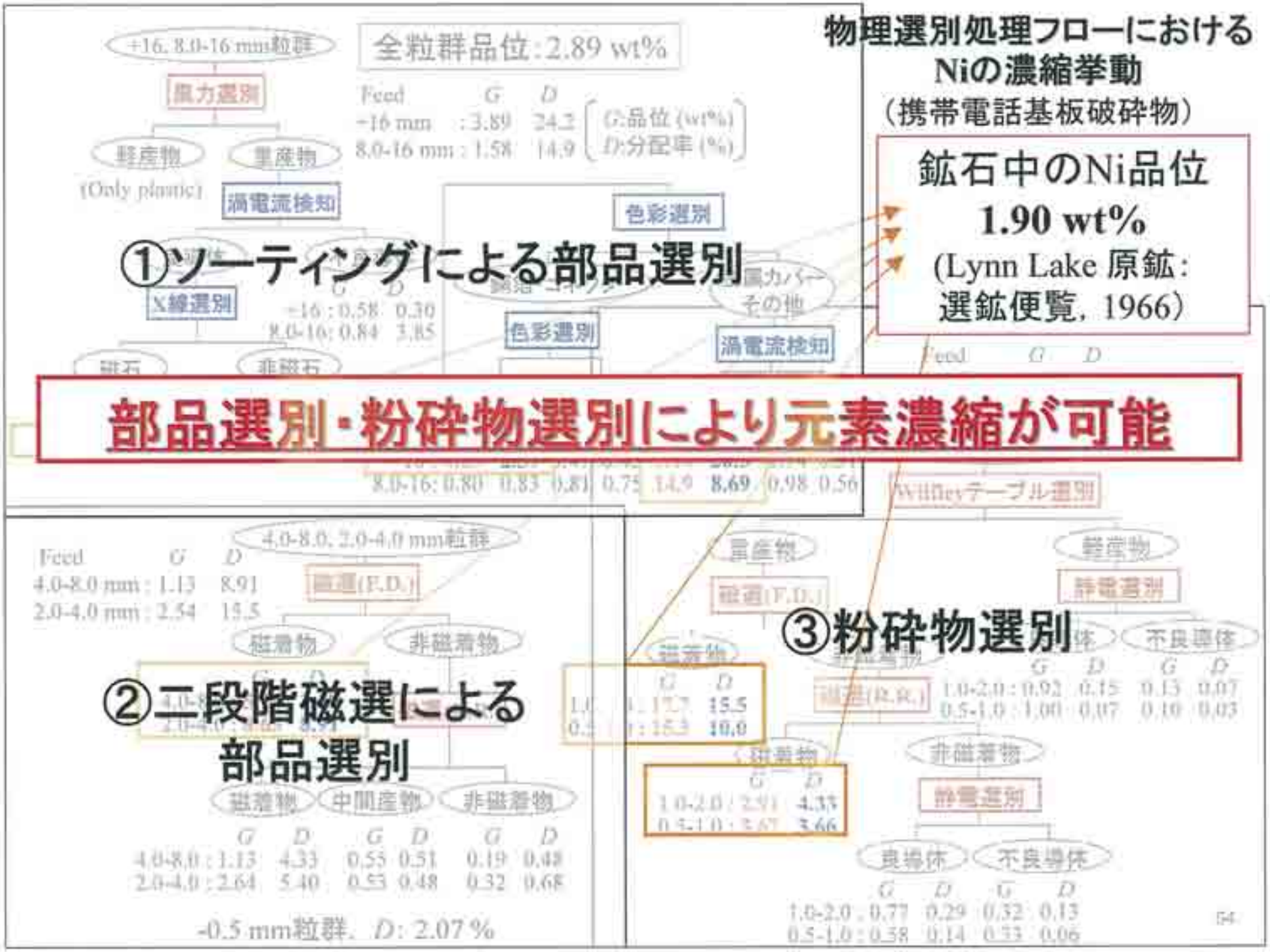

携帯電話基板破砕物0.5-1.0 mm 粒群
Grade of Feed
Cu 25.0
Fe 2.08
Comb. 11.0
Ni 5.94
REE 3.22
Pd 1362 (ppm)
Au 738 (ppm)
Wilfleyテーブル選別
G: Grade (wt%)
D: Distribution ratio(%)
重産物
全金属回収率:97.3 %
軽産物
可燃分回収率:75.7 %
磁選 (F.D.)
静電選別
磁着物
非磁着物
良導体
不良導体
G D
Cu 8.78 9.60
Fe 7.02 92.1
Comb. 2.01 4.99
Ni 15.6 71.6
REE 2.71 23.0
Pd 216 4.34
Au 583 21.6
磁選 (R.R.)
磁着物
非磁着物
静電選別
良導体
不良導体
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
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
※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)

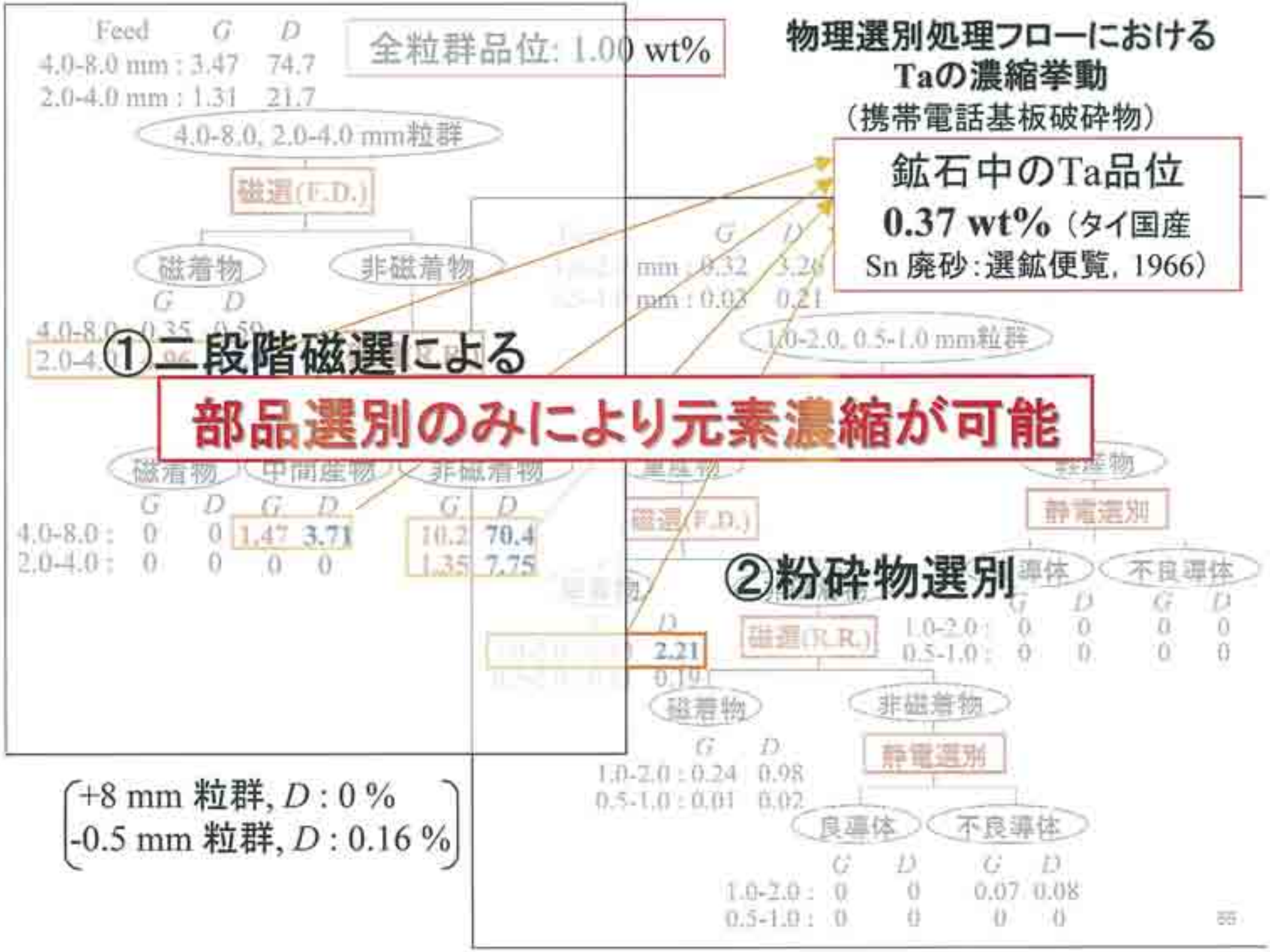



①ソーティングによる部品選別

②二段階磁選による部品選別

③粉砕物選別

**部品選別・粉砕物選別により元素濃縮が可能**


物理選別処理フローにおける
Taの濃縮挙動
（携帯電話基板破砕物）
鉱石中のTa品位
0.37 wt%（タイ国産
Sn 廃砂：選鉱便覧，1966）
全粒群品位: 1.00 wt%
Feed G D
4.0-8.0 mm : 3.47 74.7
2.0-4.0 mm : 1.31 21.7
4.0-8.0, 2.0-4.0 mm粒群
磁選(F.D.)
磁着物
非磁着物
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
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粉砕物選別
1.0-2.0, 0.5-1.0 mm粒群
磁選(R.R.)
磁着物
非磁着物
1.0-2.0 : 0.24 0.98
0.5-1.0 : 0.01 0.02
静電選別
良導体
不良導体
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 | | 物理選別による濃縮産物（原鉱品位以上）（本体・基板両破砕物を処理） |
|---|---|---|
| Cu : 7.44 wt% | ⇨ | Cu: 品位 24.7 wt%, 回収率 99.0 %<br>（精鉱品位以上: 品位34.7 wt%, 回収率 80.3 %） |
| Ni : 1.09 wt% | | Ni : 品位 8.87 wt%, 回収率 86.7 % |
| Ta : 0.12 wt% | | Ta : 品位 4.16 wt%, 回収率 98.2 % |
| REE: 0.27 wt% | | 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**