

平成21年4月6日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360410
 研究課題名（和文） レアメタルの人工鋳床のための濃縮・保持素材に関する研究
 研究課題名（英文） Research of the material for concentrate and retaining of rare metal Artificial Deposit
 研究代表者
 白鳥 寿一（SHIRATORI TOSHIKAZU）
 東北大学・大学院環境科学研究科・教授
 研究者番号：20396469

研究成果の概要：

現在ほとんど廃棄されている小型電気機器の金属リサイクルを今後行っていくことを考える際に、使用量の少ないレアメタル類を濃縮・保持し、工業的に回収が可能な量までにするための方法、「人工鋳床」を考慮する一つである。調査や分析作業により、保持すべき金属種の絞り込みと、粘土素材による吸着実験を行い、レアアース類についてはいずれも十分な吸着結果が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	11,000,000	3,300,000	14,300,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：有価物回収、レアメタル、人工鋳床

1. 研究開始当初の背景

レアメタル類は、多くのハイテク機器に使用されており、我が国の産業の国際的な優位性の一端を担っているものである。しかしながら、市場に一旦出て廃棄される電気電子機器（EOL）からのレアメタルの回収は、使用量が少量であることや、本質的に我が国が精製工程を持たないことが理由となり、ほとんど行われていない。

2. 研究の目的

現在ほとんど廃棄されている小型電気電子機器の金属リサイクルを今後行っていくことを考える際に、使用量の少ないレアメタル類を濃縮・保持し、工業的に回収が可能な

量までにするための方法、「人工鋳床」が対応策の一つとして考えられる。このためには、EOLからの抽出物からレアメタルを濃縮保持する事が重要である。

回収を目指す対象の電気電子機器は一旦市場に出た後に廃棄されるため、その実態と、過去の機器におけるレアメタル使用の状況を把握することは重要であり、その調査を目的として、国内の電気電子機器排出量およびその中に含まれる金属量の推算、海外フローおよびEOLのインベントリ調査を実施した。

また、人工鋳床のための吸着保持素材として粘土鋳物に着目し、その金属吸着挙動について実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 電気電子機器の排出実態調査

①国内発生量の推定

2005年の産業統計（生産量＋輸入量－輸出量）から日本国内において発生する使用済み機器の台数を得た。さらに個々の機器の重量および金属含有量の情報を加味することで電気電子機器の廃棄に伴う金属類の排出量についても推算した。

②海外への流出について

香港および寧波のスクラップ・リサイクル業者への現地視察・ヒアリング調査を実施した。

③EOLのインベントリ

代表的な電子機器である携帯電話端末とハードディスクドライブ（HDD）について、製造年代ごとの機器重量、基板重量、主要部品重量を計測し、また、基板の金属含有量、希土類磁石の希土類元素含有量について化学分析により測定し、それぞれの年代ごとのインベントリを作成した。

(2) レアメタルの吸着

粘土鉱物などのレアメタル吸着能力については、中国のイオン吸着鉱石などを入手して調査する予定であったが、2006年の中国当局の方針変更で入手が困難となったため、高濃度ベースメタルで特性を把握しつつ、電子部品などからの抽出液を想定したレアメタル含有液からの吸着試験を実施した。

①金属類（Cu, Ni, Zn, Mn）の土壌への吸着実験は、有姿土壌 6g および所定濃度（約 100mg/L, 約 1,000mg/L）の対象物質の水溶液 40mL を、バイアル瓶にて混合し、1 分間振り混ぜた後、さらに振とう機を用いて 5 分、60 分、180 分間振とうした。振とう後、遠心分離を行い、上澄み液を採取し、0.45 μm メンブランフィルターで濾過を行い検液とした。測定成分は、陽イオンは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄および対象成分の 6 成分、陰イオンは、塩素および硫酸の 2 成分とし、同時に pH も測定した。

②希土類元素（ネオジム、ジスプロシウム）の粘土鉱物（モンモリロナイト、カオリナイト）への吸着実験は、所定濃度（2.5～250mg/L）、所定 pH（1～7、モンモリロナイトへのネオジム吸着のみ 11 まで）に調整したネオジムまたはジスプロシウム水溶液をキャップ付の遠沈管に 30mL 分取し、これに粘土鉱物を 20mg 秤量して投入した。pH 調整には HCl または NaOH を用いた。懸濁液を入れた遠沈管は振とう機を用いて 1 時間振とうさせた後、遠心分離機（4000rpm、5 分間）によ

り得られた上澄み液を 0.45 μm のメンブランフィルターによりろ過した。得られたろ液は ICP-AES によりネオジムあるいはジスプロシウムを定量した。水溶液中のネオジムあるいはジスプロシウムの初期濃度と平衡濃度との差から粘土鉱物への吸着量を評価した。この一連の実験操作は 25℃ の温度条件下にて実施した。

4. 研究成果

(1) 電気電子機器の排出実態調査

これまでリサイクル原料となる使用済み電気電子機器の実態については不透明な部分が多かったが、本研究では、国内発生量の推定、海外流出フローに関する調査を行い、さらにレアメタル含有量の製造年代ごとのインベントリ調査などを通じて以下のことを明らかにした。

①国内発生量の推定

- 日本の廃電気・電子機器の年間排出総量は約 250 万 ton、これは国民一人あたりに換算した場合に 19.4kg であった。現状で年間 20kg に迫るといわれている EU での WEEE と比較して同様の重量範囲になることが明らかになった（Table1）。また、家電リサイクル法の施行により、すべてが回収されれば 27% 程度の重量は回収される。
- 推計された廃棄される可能性のある機器での Cu 含有量は年間約 110,000ton、Pb については年間約 10,000ton であった。Sn は年間約 5,300ton といった結果となった。貴金属類も使用量が少ないが、SDA では含有量が高いため、数 10ton 以上の廃棄量が予想された（Table2）。

Table1 The weight estimation of Japanese WEEE

Category listings	Weight [1,000 ton]	Weight/Person [kg/person]
Four kinds of appliances collected by the law	671	5.3
Kitchen appliances	217	1.7
Clean-up & Bath appliances	114	0.9
Living & Outdoor appliances	96	0.8
LCD, PDP, Audio & Video-sets	212	1.7
Entertainment & Telecommunication equipments	121	0.9
IT-Equipments	156	1.2
Car appliances	19	0.1
Electronic Tools	12	0.1
Lightning Equipments	570	4.5
Medical & Industrial appliances	104	0.8
Other appliances	188	1.5
Total	2,479	19.4

Table2 Estimation amount of metals in WEEE

Element	Estimated Amount of Metals in WEEE [ton]	Element	Estimated Amount of Metals in WEEE [ton]
Au	41	In	18
Ag	710	Ge	4
Pt	2	Ba	4,600
Pd	4	Ta	123
Cu	110,900	Sr	4,200
Pb	10,300	Se	3
Sn	5,300	Te	0
Zn	26,200	Bi	108
Ni	5,400	Li	276
Co	2,300	REE	1,281
Ga	23	Sb	920

②海外への流出について

- 中国へ輸出される（流出する）銅・鉄スクラップ等に非意図的ながらも混入する基板（Fig.1）は、1%弱程度であるが、全体では数万トンに匹敵すると考えられる。
- 基板の質自体は低く、レアメタル類を含むものは少なく、多くは銅を回収することしか行われていない実態があった。
- モーター類は日本で銅・鉄を分離できないことから流出が非常に多く、これらにネオジム系の磁石の使用があると、多くのレアメタルが流出してしまっている可能性がある。



Fig.1(1) スクラップの分別風景(寧波)



Fig.1(2) スクラップに混入した基板

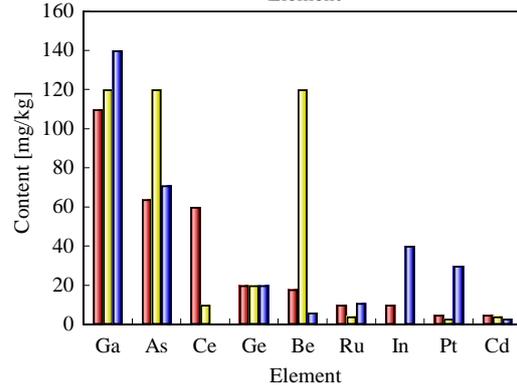
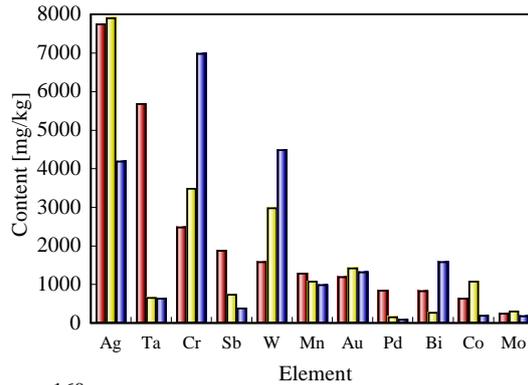
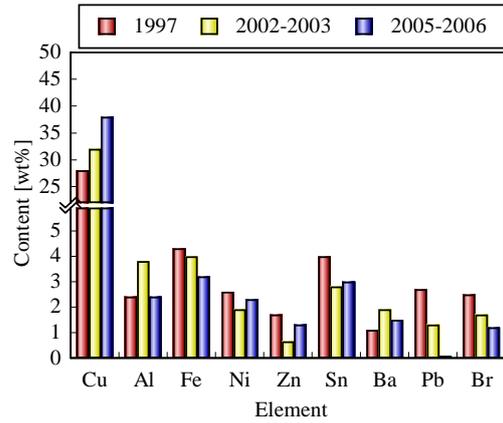


Fig.2 Element Content in Mobile phone's PCB

③EOL のインベントリ調査

Fig.2 に携帯電話基板の金属含有量を示す。

- 携帯電話や HDD の基板には、従来の基板からのリサイクルで主に回収対象とされてきた Cu、Au、Ag 以外にも多くの種類のレアメタル類が使用されており、幾つかの元素についてはその使用量が大きく変動していた。
- 携帯電話端末の国内出荷 4,800 万台（2005 年）に含まれる金属総量は、Cu が約 500t、Al・Fe・Ni・Zn・Sn・Ba が 20～40t、Au・Ag・Pb・Cr・W・Mn・Bi が約数 t、Ta・Sb・Pd・Co・Mo・Ga が約数 100kg と見積もられた。
- 金属資源の供給不安や価格高騰により、Pd の代替材料（Pd から Ni へ）あるいはタンタルコンデンサの代替部品（タンタルコンデンサからセラミックコンデンサ

- へ)への移行が進み、PdおよびTaの使用量が減少傾向にあることが示された。
- 環境への放出が懸念される物質の使用抑制などにより、PbやSb、Brなど有害性のある幾つかの元素の使用量が減少していることが示された。また、それに対応して代替材料となる元素の増加がみられた。このような傾向は今回調査した携帯電話端末やHDDに限ったことではなく、他の電子機器においても基本的にはほぼ同様であると考えられる。
 - HDDに使用されるNd-Fe-B磁石についても、その搭載重量は年々減少傾向にある。また、磁石需給リスクの特に高いDyの磁石への添加量は減少傾向にあることも明らかになった。
 - しかしながら、HDDの世界生産台数は上昇を続けており、また、希土類元素（ネオジウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、テルビウム）の資源セキュリティの面から考えても、我が国においてリサイクル源として希土類磁石を回収し、リサイクルを検討することは今後ますます重要になっていくと考えられる。

(2) レアメタルの吸着

- ①人工鉱床の吸着素材として土壌・粘土鉱物に着目して、レアメタル等（レアアース）金属イオンの吸着挙動および吸着能力の検討を行い、以下のことを明らかにした。
- XRDによる分析結果から、ローム層においては、ローム上部層、下部層ともに非晶質石英が確認され、ローム層下部の土壌では、ハロイサイトのピークが明瞭に確認された。海浜堆積層では、砂層、シルト層ともにモンモリロナイト、イライト、非晶質石英が確認された。また、示差熱分析により、ローム層下部にハロイサイト、そしてローム層上部、下部ともに、アロフェンの存在が示唆された。
 - 土壌試料における金属（Cu, Ni, Zn, Mn）の吸着機構は、今回の対象成分においては、粘土鉱物による吸着が主と考えられるが、陰イオンに影響された沈殿等による濃度減少も示唆された。この沈殿等による濃度減少は、高濃度溶液あるいは海浜堆積層を用いた場合に多く見られた。
 - いずれの金属種、陰イオン種においても、土壌への吸着量はローム層上部>ローム層下部>海浜シルト部>海浜砂部の順になっている。これはローム層土壌に多く含まれるアロフェンの陽イオン交換量が大きいことに由来すると考えられた。
 - ローム層においては銅、マンガンの吸着量がニッケルおよび亜鉛と比べて大きく、海浜堆積層においては、ニッケルの吸着量が銅およびマンガンと同等かそれ以上

となった。

- ニッケルはローム層下部に存在するハロイサイトへの吸着が弱い可能性が示唆された。

Table3 土壌試料への金属吸着量
(金属水溶液初期濃度:約1,000mg/L)

土壌	陰イオン	吸着量 [mmol/kg]			
		Cu	Ni	Zn	Mn
ローム層上部	SO ₄ ²⁻	72.4	51.1	58.1	87.4
	Cl ⁻	70.3	46.6	37.7	70.4
ローム層下部	SO ₄ ²⁻	54.6	38.6	39.8	43.7
	Cl ⁻	56.6	37.5	34.7	51
海浜砂部	SO ₄ ²⁻	8.4	12.5	4.1	12.1
	Cl ⁻	12.6	11.4	10.2	24.3
海浜シルト部	SO ₄ ²⁻	11.5	15.9	3.1	17
	Cl ⁻	19.9	18.2	17.3	25.5

②ネオジウムおよびジスプロシウムの粘土鉱物への吸着結果をFig. 3に示す。

- 希土類元素（Nd, Dy）のモンモリロナイトへの吸着はラングミュア式で整理され、pH7における理論飽和吸着量はネオジウム：476mmol/kg（約7wt%）、ジスプロシウムは300mmol/kg（約5wt%）と高い値を示した。一方、カオリナイトへの吸着はラングミュア式で整理することはできなかった。両者の吸着機構は、モンモリロナイトは永久荷電による陽イオン交換による粘土層間への吸着が主であり、カオリナイトは変異荷電による粘土表面・端面への吸着が主である。
- イオン吸着鉱床の主要粘土鉱物であるとされるカオリナイトへの希土類元素の吸着は、ネオジウムおよびジスプロシウムともに実験値として、0.5~1wt%の吸着量が示された（pH7）。これは天然のイオン吸着鉱石（0.05-0.2wt%）よりも高い濃度である。
- カオリナイトは低pH（1および3）においては全く吸着能力を発揮しなかったのに対し、モンモリロナイトは低pHにおいても高い吸着能力を発揮した。このことから、モンモリロナイトは酸溶液からのレアメタルの吸着回収にも適用できる可能性があることが示された。

以上のように、使用金属は、性能・機能の問題もあるが、種々の規制や原料価格高騰といった社会的要因から短期間で大きく変化していくことが明らかになった。その中でも、永久磁石等に使用される希土類元素については、今後も需要の伸びが予想され、また、供給上のリスクも高いことからEOLからのリサイクルが強く求められる。今回、そのリサイクル手法の一つとして、今回報告した粘土鉱物の吸着能力を利用することで、EOLに低

濃度で含まれるレアメタル類の安価な天然の吸着媒体を用いた人工鉱床の構築の可能性が示すことができた。

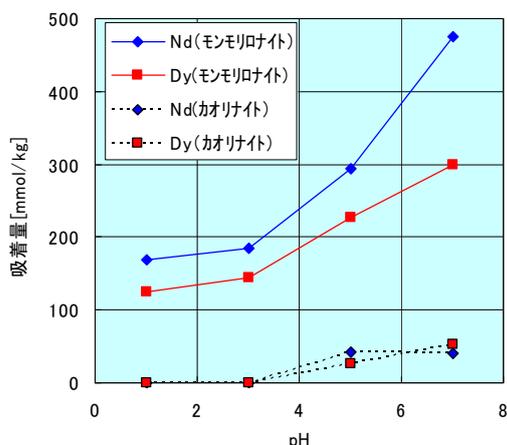


Fig.3 Nd および Dy の粘土鉱物への最大吸着量

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1)湯本徹也, 白鳥寿一: WEEE中の金属リサイクルに関する研究—金属含有量イベントリ作成のための調査—, 資源と素材(J.MMIJ), 125,75-80,(2009). 査読有
- (2)白鳥寿一, 中村崇: 人工鉱床構想2 —廃電気・電子機器の金属含有ポテンシャルの推定と経済的意味—, 資源と素材(J.MMIJ), 123, 171-178,(2007). 査読有
- (3)Toshikazu Shiratori、Takashi Nakamura: Investigation of recycling system of Japanese WEEE, G7-10, 415-416, EARTH2007, (2007). 査読無
- (4)Y. Chida, T. Shiratori and Emile H. Ishida: Soil remediation mechanism using iron powder and its application, P-43, p.592-595, EARTH2007, (2007). 査読無
- (5)T.Yumoto, T.Shiratori: Investigation of Metal Composition in WEEE for Efficient Recycling, P-27, 432-434, EARTH2007, (2007). 査読無

[学会発表] (計 6 件)

- (1) 白鳥寿一:秋田エコタウンでのSDA収集試験, 資源素材学会秋季大会, 2008.10.8, 仙台
- (2) 湯本徹也, 白鳥寿一:E-wasteの組成の製造年代による変遷, 資源素材学会秋季大会, 2008.10.8, 仙台
- (3) 千田善秋, 白鳥寿一:メッキに使用される重金属の土壌への吸着, 第14回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2008.6.25, さいたま

- (4) 白鳥寿一: 廃電気電子機器の回収リサイクルシステム, 廃棄物学会, 2008.6.10, 東京
- (5) 白鳥寿一:大館市における小型電子機器収集実験, 資源素材学会秋季大会, 2007.9.26, 名古屋
- (6) 白鳥寿一:小型家電からの有用金属の回収, 化学工学会秋季大会, 2007.9.14, 札幌

[図書] (計 2 件)

- (1) 白鳥寿一・中村崇 (分担執筆) CMC出版
レアメタルの代替材料とリサイクル(2008), pp.262-272.
- (2)白鳥寿一・中村崇 (分担執筆) N T S出版
貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成(2007), pp.485-495.

[その他]

- (1)ゼロエミッションフォーラム(秋田) 2007.8.31
 - (2)小型家電回収に関する市民会議 (2007 年度 4 回)
 - (3)マテリアルフロー研究会(経済産業省事業) 2008.7.18
 - (4)レアメタルフォーラム (東京) 2008.10.10
 - (5)オープンキャンパス(仙台)年間一回
 - (6)希少金属等高効率回収システムの開発調査 (JOGMEC)、WG も含め数回
 - (7)レアメタル研究会委員会 (経産省・環境省 合同モデル事業)、WG も含め 5 回
 - (8)出張授業(八戸北高) 2008.11.19 など
- その他、EOLに関連することから、業界だけでなく、一般市民、学生などからの多くの要望に応え、マスコミ取材などにも対応した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白鳥 寿一 (SHIRATORI TOSHIKAZU)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：20396469

(2) 研究分担者

中村 崇 (NAKAMURA TAKASHI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20112360

土屋 範芳 (TSUCHIYA NORIYOSHI)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：40207410

井上 千弘 (INOUE CHIHIRO)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：30271878

高橋 英志 (TAKAHASHI HIDEYUKI)
東北大学・大学院環境科学研究科・講師
研究者番号：90312652

(3) 連携研究者