

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22246118

研究課題名(和文)リサイクルによるレアメタル分離回収新技術の総合システム化に関する研究

研究課題名(英文)Research of total recycling system by rare metal new separation technologies

研究代表者

藤田 豊久 (TOYOHISA, FUJITA)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70124617

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,000,000円、(間接経費) 9,000,000円

研究成果の概要(和文)：リサイクルによるレアメタル回収新技術として以下の選択破碎、物理選別、化学処理の技術を研究した。RFIDによる部品管理、ラマン分光による黒色材料のソーター選別、リサイクルの前処理として水中爆砕と機械破碎を組み合わせた選択的材料剥離、電子基板の炭化法による臭素除去と共に銅薄膜の回収および実装部品の熱処理と物理選別によるタンタルとニッケル回収、リチウムイオン電池からのコバルトとリチウム回収、磨超硬工具からのタングステン回収、液晶ディスプレイからのインジウム回収、研磨材中のジルコン回収、吸着法によるレアアース、ホウ素回収技術を開発した。また、一部は従来技術と比較し、循環型社会に取り入れる検討を行った。

研究成果の概要(英文)：The following new rare metal separation techniques including selective crushing, physical separation and chemical treatment have been studied for recycling. The parts control by observing with RFID, the sorting technique using Raman spectroscopy, the selective material crushing using underwater explosion and mechanical crushing, the recovery of Cu by carbonization of printed circuit board with removal of Br and the Ta and Ni recovery from capacitor as electronic parts using physical separation and heat treatment, the Co and Li recovery from lithium-ion battery, the W recovery from used cemented carbide, the In recovery from liquid crystal display, the zircon recovery from polished powder, the recovery of rare earth and B using adsorption techniques have been developed. Some parts are compared with the conventional technology and the utilization in the recycling-oriented society is investigated.

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：廃棄物資源化 廃棄物処理 リサイクル 資源開発工学 レアメタル 熱処理 物理選別 化学処理

1. 研究開始当初の背景

レアメタルは多くが合金として使用されており、超硬工具、磁石などのリサイクルが必要である。一方、小型家電に使用されるレアメタルは部品、電池などとして少量ずつ各所に使用されているが総量は国内で使用されている数%以下である。しかし、日本で使用されている各種レアメタル使用量は世界における数十%程度という元素も多く、リサイクルすることが重要である。この場合、各種面からの総合的なリサイクルのイノベーション技術とシステムが必要となる。本研究ではリサイクルに際しての安全性や情報漏えい対策も含んで検討する、各種技術の評価に LCA を用いること、経済性の評価も行う必要があった。2011 年における中国から発したレアアースの供給不足とそれに追従するメタル資源の高騰は、本リサイクル研究の重要性を増した。当時レアメタルのリサイクルシステム化は国内外で進んでおらず、レアメタルの資源回収量の確保、リサイクル技術、リサイクルコストを考慮し、総合システム化を構築することは最重要課題であった。

2. 研究の目的

人工物の製造・使用・回収を機械的、化学的、物理的、生物的な新技術研究と調査から検討することで、レアメタルのリサイクルに向けた総合システムを構築し、循環型社会形成に寄与することを目的とした。主な新技術としては、RFID (IC タグ) の有効利用、水中爆砕の実用化、IR と干渉方式等によるプラスチックの判別分離、金属分離効率化のための炭化法の利用、レアメタル品位が低い部品からの金属浸出、微細藻類を用いた低濃度の金属の吸着と溶離濃縮などである。

3. 研究の方法

主に以下の新技術を研究・調査し、レアメタルの分離回収技術の総合システム化を図った。

(1)RFID (IC タグ) の有効利用研究

各種部品のリユース、電子機器などのストックのための収集後のレアメタルごとの分離、さらに希薄なレアメタルの経済的な資源量確保の把握のために IC タグの利用を検討した。

(2)大量分解が可能な水中爆砕の実用化研究

対象物の調査と、リサイクルの前処理として水中爆砕と機械破碎を組み合わせ、レアメタル含有部品の選択的材料剥離を調査した。

(3)IR と干渉方式等によるプラスチックの判別分離ソーターの研究

従来の IR では分析が困難な黒色プラスチックを含むプラスチックの判別をラマン分光を用いて行い、分離ソーター選別を検討した。

(4)基板や部品中の金属分離効率化のための炭化法の利用

基板や部品を炭化処理し、炭素分は熱源に、酸化されない金属は物理的な選別にて濃縮し、分離回収の効率化を調査した。

また、現行の方法との経済性評価および環境影響評価を試みた。

(5)レアメタル品位が低い部品からのソフトな金属の浸出と環境評価

機能性部品として少量使用されているレアメタル回収のため、チオ硫酸塩等を用い浸出を行った。浸出後は吸着により、レアメタルを濃縮した。さらに、レアメタル回収システムの環境への影響を評価した。

(6)浸出したレアメタルの藍藻等の微細藻類を用いた吸着と溶離濃縮

藻類を多孔質のペレットとし、希薄なレアメタル溶液からレアメタルを吸着後、溶離し、濃縮を試みた。

4. 研究成果

(1)RFID (IC タグ) の有効利用研究

IC タグ (μチップ) とアンテナの特性と部品への設置方法、センサーの配置により、読み取り感度を増加させる方法を調査した。アンテナ部を部品のカドに設置して 2 方向から読み取ることで精度が高くなることを示した。ついで、各種部品のリユース、電子機器などのストックのための収集後の分別、さらに希薄なレアメタルの含有情報を得るための IC タグの活用を調査し、自動車部品の保管に有効であることを示した。さらに、自動車部品の車体部分、内装部品、サスペンションやブレーキ類に分類して、リユース率とリサイクル率を変化させた場合の二酸化炭素排出量を比較した。リユース、リサイクル以外は廃棄埋め立てとし、リユースがリサイクルよりも二酸化炭素排出量削減に有効であり、リユースの中でも車体部分のリユースが特に効果的であることを示した。

(2)大量分解が可能な水中爆砕の実用化研究

水中にレアメタル等を含有する廃棄物を配置し、水中で少量の火薬を爆発させることで、1)機械破碎では困難な超硬材料の粉碎、2)大量処理を必要とする電子機器部品などの密度差による剥離分解、3)電池などの危険物の破碎と分解、4)DVD など記録媒体の情報完全消去とリサイクルのための破碎、に有効であることを示した。

例えば iPhone の破碎では、PC ディスプレイと同様の電気破碎法では、その伝導性の高さのためか破碎できないが、機械破碎と水中爆砕を比較し、エネルギー効率は水中爆砕の方が優れていた。

リサイクルの前処理として水中爆砕と機械破碎を組み合わせた選択的材料剥離も検討した。

(3) IR と干渉方式等によるプラスチックの判別分離ソーターの研究

532nm のラマン散乱分光励起レーザーを用いて、廃家電に利用されるポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS) による黒色プラスチックの識別条件を検討し、その特徴となるピークにより、露光時間 1.0 s で PP とカーボンブラック含有率 1.0% 以下の PS を識別することができた。廃家電プラスチックの選別実験では、露光時間 1.0 s において、PP 品位 100%、PS 品位 95.6% で選別できた。ソーター選別をベルト幅 1.0m と仮定すると、処理量は約 1000kg/h となる。

(4) 基板や部品中の金属分離効率化のための炭化法の利用

プリント基板をプリント配線板と実装部品とに分離した後、実装部品のコンデンサを集めて熱処理と物理選別を試みた。回収タンタルコンデンサは空气中 673K でシリカ粉が生成し、0.5 mm の篩い分けでシリカ粉を分離した。ついで空气中 723K で加熱するとタンタルが粉化し、同様に 0.5 mm の篩い分けでタンタル粉を分離回収できた。一方、積層セラミックコンデンサは低酸素雰囲気下 873K での熱処理と 4 mm の篩い分け、0.1T の磁選で各金属を分離した。-4 mm 磁着物はニッケル品位が 0.2% から 6.7% に上昇し、ニッケルの実収率 74% を得た。+4 mm では銅の品位が処理前の 23% から 31% へ向上し、銅の実収率 90% を得た。-4 mm の非磁着物は鉛実収率 82%、錫実収率 92% でハンダを回収することができた。

プリント配線板は、炭化により臭素除去と共に銅薄膜を良好に剥離することを示した。

現行の銅製錬によるプリント基板の処理プロセスと、熱処理と物理選別を用いた本方法では、タンタル濃縮プロセスは 50% の消費エネルギー増加となったが、経済性評価ではタンタル濃縮物の売却利益が大きく影響し利益増となり、環境負荷も既存プロセスより低下した。ニッケル濃縮プロセスは 20% の消費エネルギー増加となったが、経済性評価ではわずかに利益増となり、環境負荷も既存プロセスより低下した。鉱石の採掘から製品が廃棄されるまでの全プロセスを考慮した場合、日本では国内でリサイクルすることはエネルギー的にも経済的にも利点があることが考察された。

(5) レアメタル品位が低い部品からのソフトな金属の浸出と環境評価

廃超硬工具からのタングステン回収
液晶ディスプレイからのインジウム回収
研磨材中のジルコン回収

等について検討した。

レアメタル含有スクラップから金を回収するシステムの環境評価では、王水、シアン溶液、チオ硫酸アンモニウム溶液を用いた。

また、スクラップの前処理により浸出液中の金濃度に差をつけ、低濃度の場合はキレート樹脂吸着、高濃度では電解回収をすることとし、これらも比較した。LCA ソフトとして MiLCA を使い、各インベントリデータなどの計算を行い、LIME2 を用いて各工程におけるインベントリデータから被害評価を行い、その影響を円に換算した統一指標を得た。その結果、単一指標ではチオ硫酸アンモニウム溶液の環境負荷が最も低く、次いでシアン溶液、王水の順となった。金回収においては、電解回収の方がキレート樹脂吸着より負荷が小さいことが分かった。

(6) 浸出したレアメタルの藍藻等の微細藻類を用いた吸着と溶離濃縮

吸着法によるレアメタル、ホウ素回収技術について検討した。試料としてベトナム鉱石からのレアメタル回収を行い、粉碎した鉱石を硫酸アンモニウム溶液で浸出し、粉末にした藍藻 (フォルミディウム属) で吸着した。Nd の吸着では活性炭や鉄系吸着剤、焼成ドロマイトと同程度であった。一方、クレイから乾燥あるいは炭化したパラクロレラを用い、Y(III)、La(III)、Sm(III)、Dy(III)、Pr(III)、Nd(III)、Gd(III) の吸着と酸による脱着を検討し、パラクロレラが良好で低価格な吸着剤となることを示した。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 27 件; 一部の寄与を含む)

T. Fujita, H. Ono, G. Dodbiba, K. Yamaguchi, Evaluation of a recycling process for printed circuit board by physical separation and heat treatment, *Waste Management*, 査読有, Vol. 34, 2014, 1-10.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.002>

J. Ponou, L. P. Wang, G. Dodbiba, K. Okaya, T. Fujita, K. Mitsunashi, T. Atarashi, G. Satoh, M. Noda, Recovery of rare earth elements from aqueous solution obtained from Vietnamese clay minerals using dried and carbonized parachlorella, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 査読有, Vol. 2, Issue 2, 2014, 1070-1081.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.04.002>

山路悠太、岡屋克則、ドドビバ ジョルジ、王立邦、藤田豊久、ラマン分光法を利用した黒色プラスチックを含む廃家電プラスチックの選別技術に関する基礎的研究、*環境資源工学*、査読有、Vol.60、No. 2、2013、65-71.

<http://dx.doi.org/10.4144/rpsj.60.65>

G. Dodbiba, H. Nagai, L. P. Wang, K. Okaya, T. Fujita, Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical

disintegration in context of LCA, Waste Management, 査読有, Vol. 32, Issue 10, 2012, 1937-1944.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.016>

J. Ponou, J. A. Kim, L. P. Wang, G. Dodbiba, T. Fujita, Sorption of Cr(VI) anions in aqueous solution using carbonized and dried pineapple leaves, Chemical Engineering Journal, 査読有, Vol. 172, 2011, 906-913.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.081>

小野浩之、ドドビバ ジョルジ、定木 淳、藤田豊久、熱処理と磁力選別を利用したプリント基板からのニッケル濃縮と含有金属成分の挙動、Journal of MMIJ、査読有、Vol. 127、2011、584-591.
10.2473/journalofmmij.127.584

小野浩之、藤田豊久、熱処理によるプリント基板からのタンタル回収、Journal of MMIJ、査読有、Vol. 127、2011、519-525.
10.2473/journalofmmij.127.519

Y. Yamaji, G. Dodbiba, S. Matsuo, K. Okaya, A. Shibayama, T. Fujita, A novel flow sheet for processing of used lithium-ion batteries for recycling, Resources Processing, 査読有, Vol. 58, 2011, 9-13.
<http://dx.doi.org/10.4144/rpsj.58.9>

〔学会発表〕(計62件；一部の寄与を含む)

藪井耕史、藤田豊久、Dodbiba Gjergj、基板の炭化処理による金の研究、資源・素材学会春季大会、平成26年3月26日-28日、東京大学(東京)

藤田豊久、辻沙由里、松尾誠治、Dodbiba Gjergj、貴金属含有スクラップからの金浸出回収システムの環境影響評価、資源・素材学会春季大会、平成26年3月26日-28日、東京大学(東京)

T. Fujita, H. Ono, G. Dodbiba, Recycling and evaluation of printed circuit board by physical separation and heat treatment, The 14th International Waste Management and Landfill Symposium, 平成25年9月30日-10月4日, Sardinia (イタリア)

藤田豊久、村田健司、水中爆砕の資源リサイクルへの応用と課題、資源・素材2013(札幌)平成25年9月3日-5日、北海道大学(北海道)

藪井耕史、藤田豊久、ドドビバ ジョルジ、小野浩之、熱処理と物理選別を用いたプリント基板からの金属回収の評価、資源・素材学会関東支部『第10回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会』、平成25年8月1日、東京大学(東京)

K. Yabui, G. Dodbiba, T. Fujita, Recycling of metal contained in lamellas,

The 11th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 平成25年6月18日, 関西大学(大阪)

ドドビバ ジョルジ、藤田豊久、廃棄液晶ディスプレイからのインジウム回収のための機械破碎と水中爆砕の比較検討、資源・素材学会春季大会、平成25年3月28日-30日、千葉工業大学(千葉)

大神寛人、藤田豊久、ドドビバ ジョルジ、スマートフォンのリサイクルに関する基礎研究、資源・素材学会春季大会、平成25年3月28日-30日、千葉工業大学(千葉)

金光慶紘、ドドビバ ジョルジ、藤田豊久、リチウム回収のための電界吸着の基礎研究、資源・素材学会春季大会、平成25年3月28日-30日、千葉工業大学(千葉)

梁弘生、山根正嗣、ポヌ ジョリアヌ、王立邦、野村明良、ドドビバ ジョルジ、藤田豊久、水中レアメタルの吸着浄化および回収実験、レアメタル-リサイクル国際協力シンポジウム 眠る都市鉾山、平成24年10月2日、京都テルサ(京都)

T. Fujita, K. Murata, G. Dodbiba, Underwater Explosion for Liberating Discarded Composite Materials for Recycling, WasteEng 2012, 平成24年9月10日, ポルト(ポルトガル)

H. Ono, Y. Ebisu, G. Dodbiba, T. Fujita, Assessment of recycling process of PCB, The 10th Anniversary Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 平成24年5月30日, Daejeon(韓国)

K. Okaya, Y. Yamaji, S. Matsuo, G. Dodbiba, T. Fujita, A Novel separation method for plastic of discarded appliance including black plastic by using Raman spectroscopy, The 10th Anniversary Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 平成24年5月29日, Daejeon(韓国)

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/xfujita-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 豊久 (FUJITA, Toyohisa)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：70124617

(2) 研究分担者

ドドビバ ジョルジ (DODBIBA, Gjergj)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：10466782

定木 淳 (SADAKI, Jun)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：60332582
(平成24年9月6日削除)

村上 進亮 (MURAKAMI, Sinsuke)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40414388

岡屋 克則 (OKAYA, Katsunori)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：80134493

松尾 誠治 (MATSUO, Seiji)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：20302755