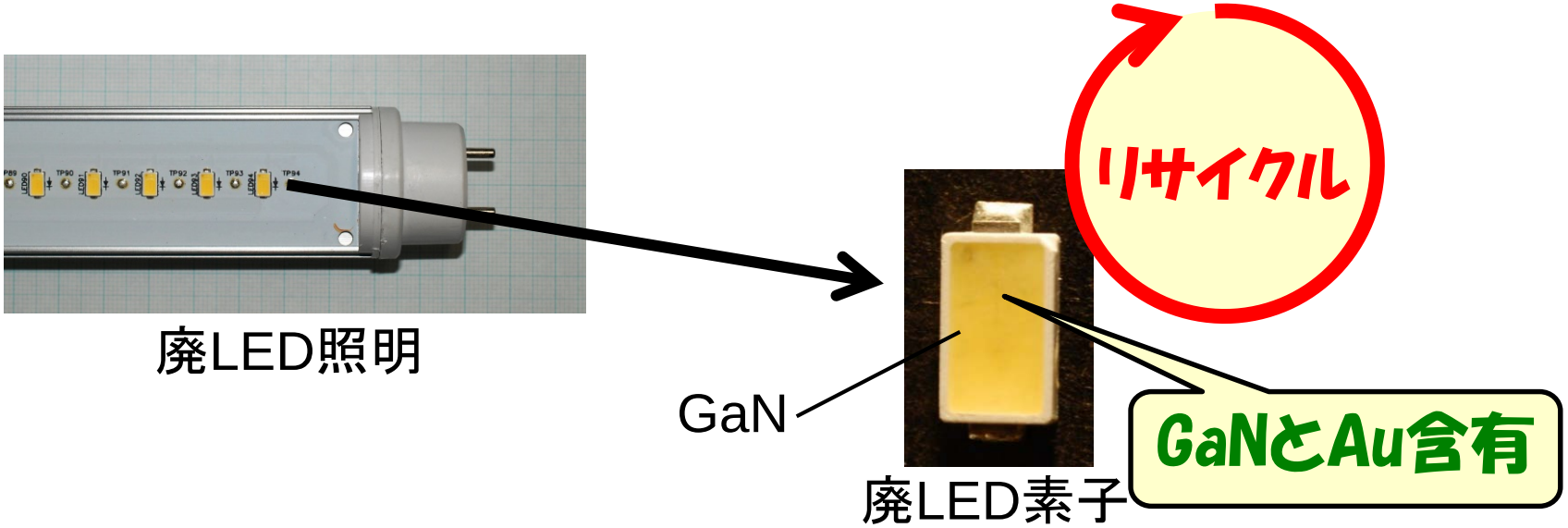
産学連携オンラインマッチングEXPO
2020年12月15-17日

還元噴流床を用いたレアメタルの分離・回収



法政大学　生命科学部　環境応用化学科
教授　明石孝也

2020年 12月 16日

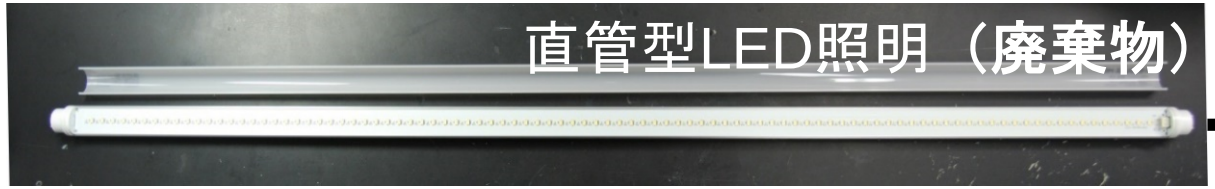
法政大学

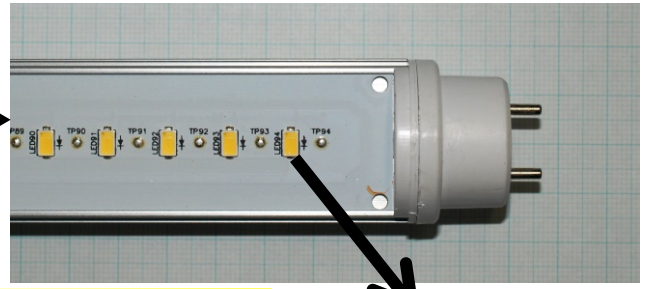
自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

【研究背景】LED照明リサイクルスキームの構築

- 直管型LED照明の多量廃棄計画があった。(2015年秋)
  （大手スーパー、コンビニの旧式LED照明の大量更新のため）



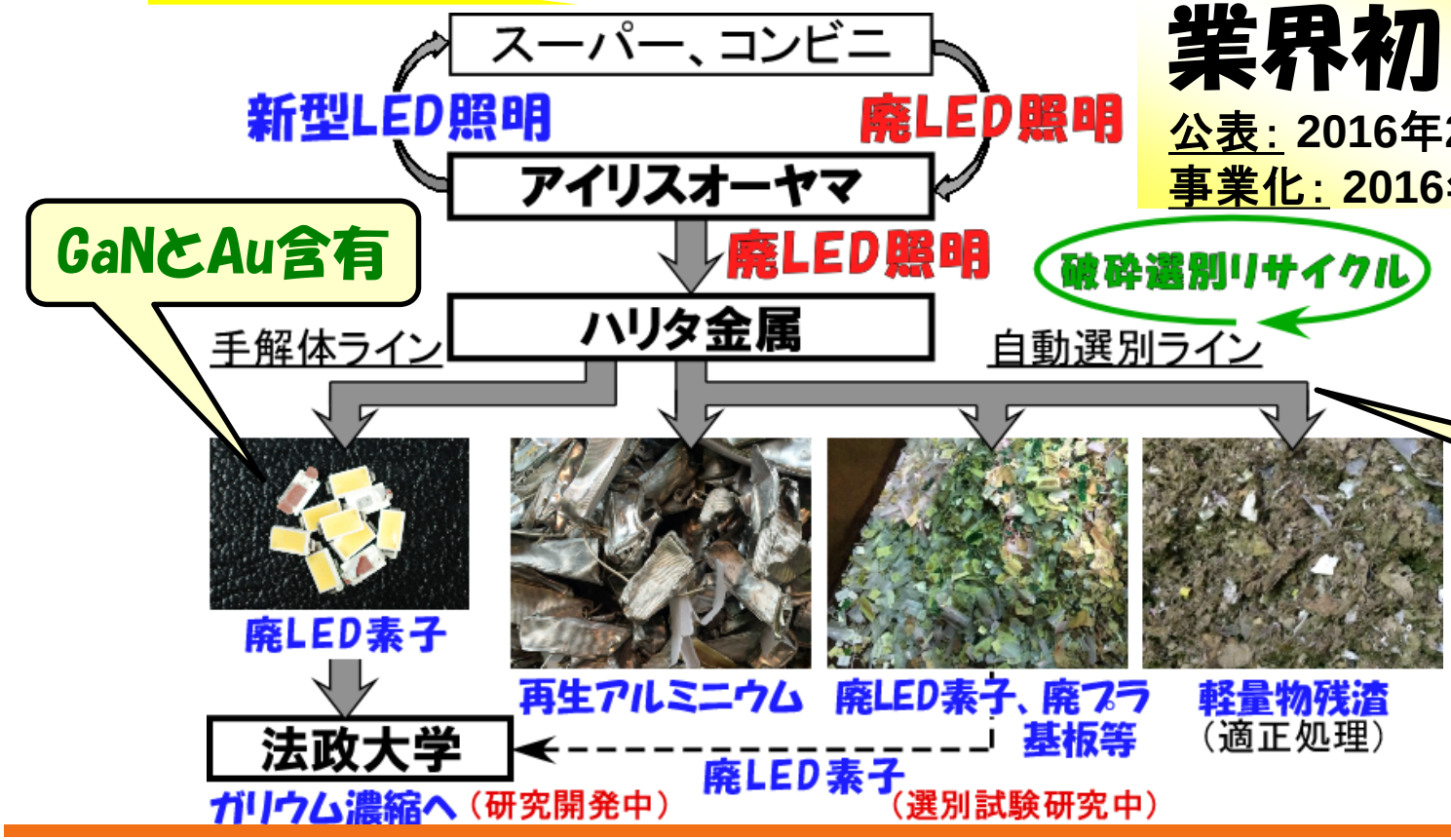


廃LED素子

- リサイクルスキームを構築

業界初

公表：2016年2月22日
事業化：2016年4月～



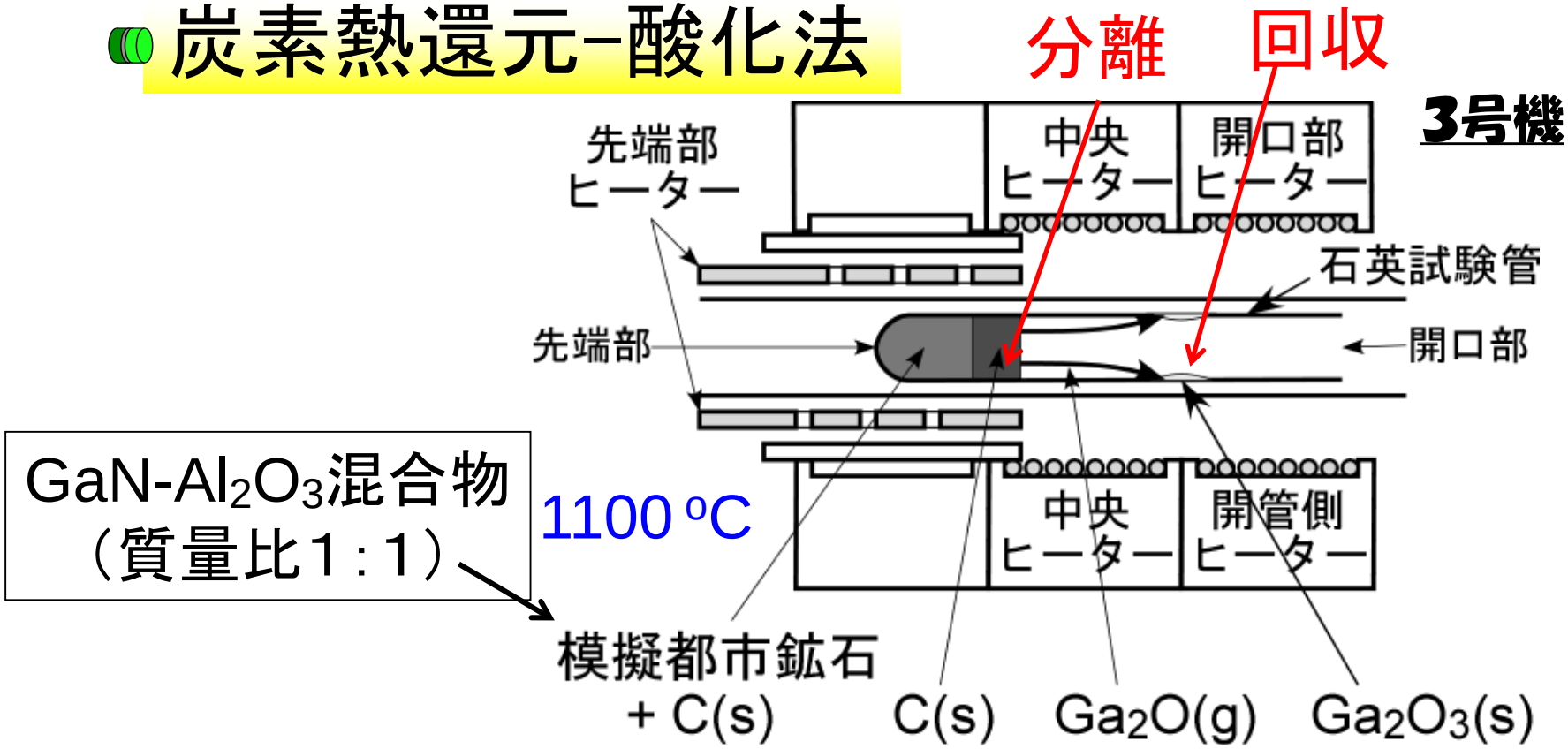
廃LED照明の物流を構築

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

従来の研究（実験方法：酸化ガリウム分離・回収）

炭素熱還元−酸化法



- 炭素熱還元（Ga価数：+3 → +1）

極微量

$$2GaN(s) + \underline{1/2\ O_2(g)} \rightarrow \boxed{Ga_2O(g)} + N_2(g)$$

分離

- 酸化

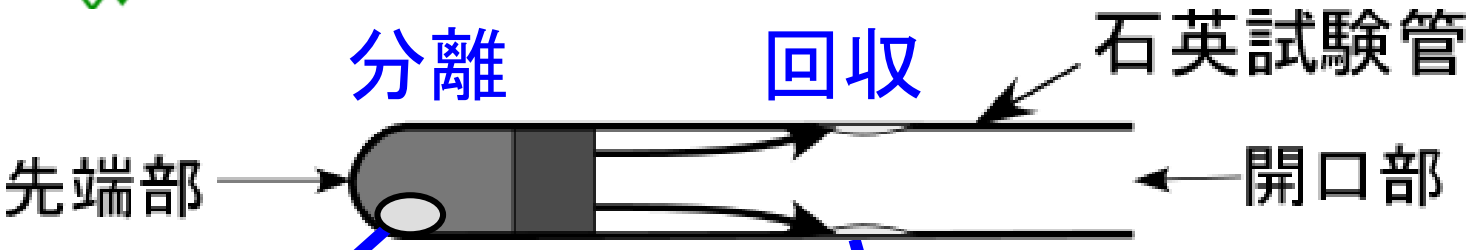
$$\boxed{Ga_2O(g)} + O_2(g) \rightarrow Ga_2O_3(s)$$

回収

自由を生き抜く実践知

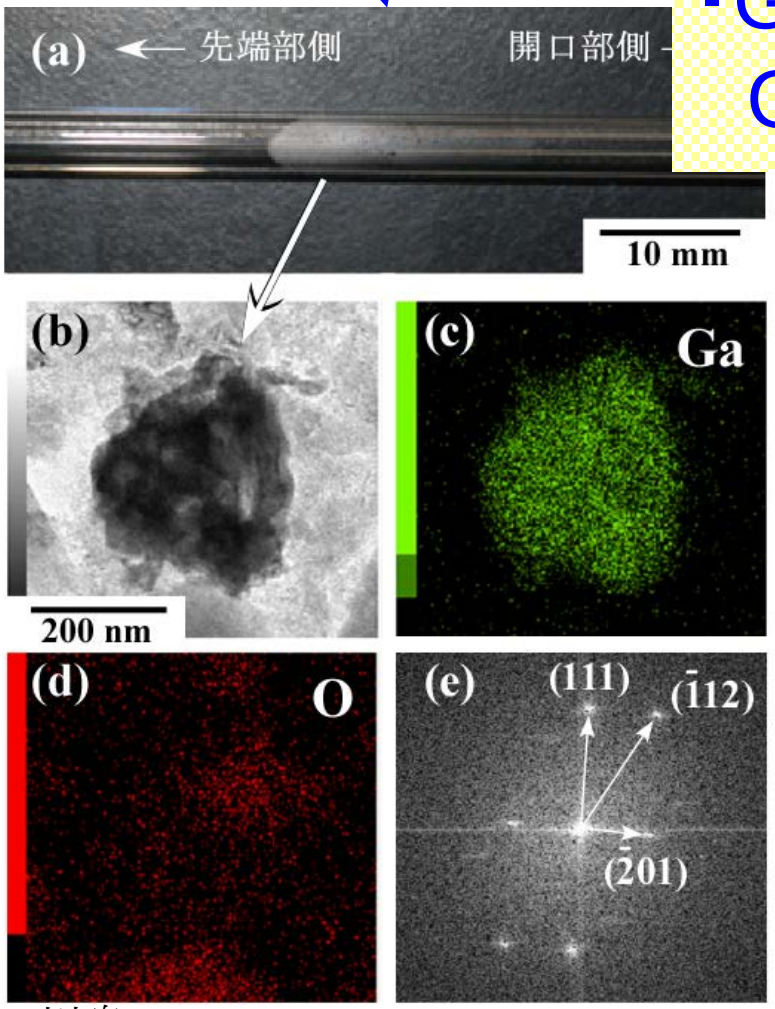
明石, 中根, 安藤, 佐々木, 川島, J. Soc. Inor. Mater. Japan **22**, 295-300 (2015).

従来の研究（石英製試験管に付着した白色物質）



金属Ga
残留

ガリウムの
分離が不十分



・$GaN\text{-}Al_2O_3$から
Ga_2O_3を分離・回収

収率測定不可能
(0.0001 g未満)

β-Ga_2O_3と同定

法政大学

自由を生き抜く実践知

明石, 中根, 安藤, 佐々木, 川島, J. Soc. Inor. Mater. Japan **22**, 295-300 (2015).

【研究目的】

- 廃LED素子から、ガリウム成分を分離・回収する新プロセスの設計を行う。
- 新プロセスの設計による装置を作製し、廃LED素子からガリウム成分を分離・回収する実証実験を行う。

廃LED素子

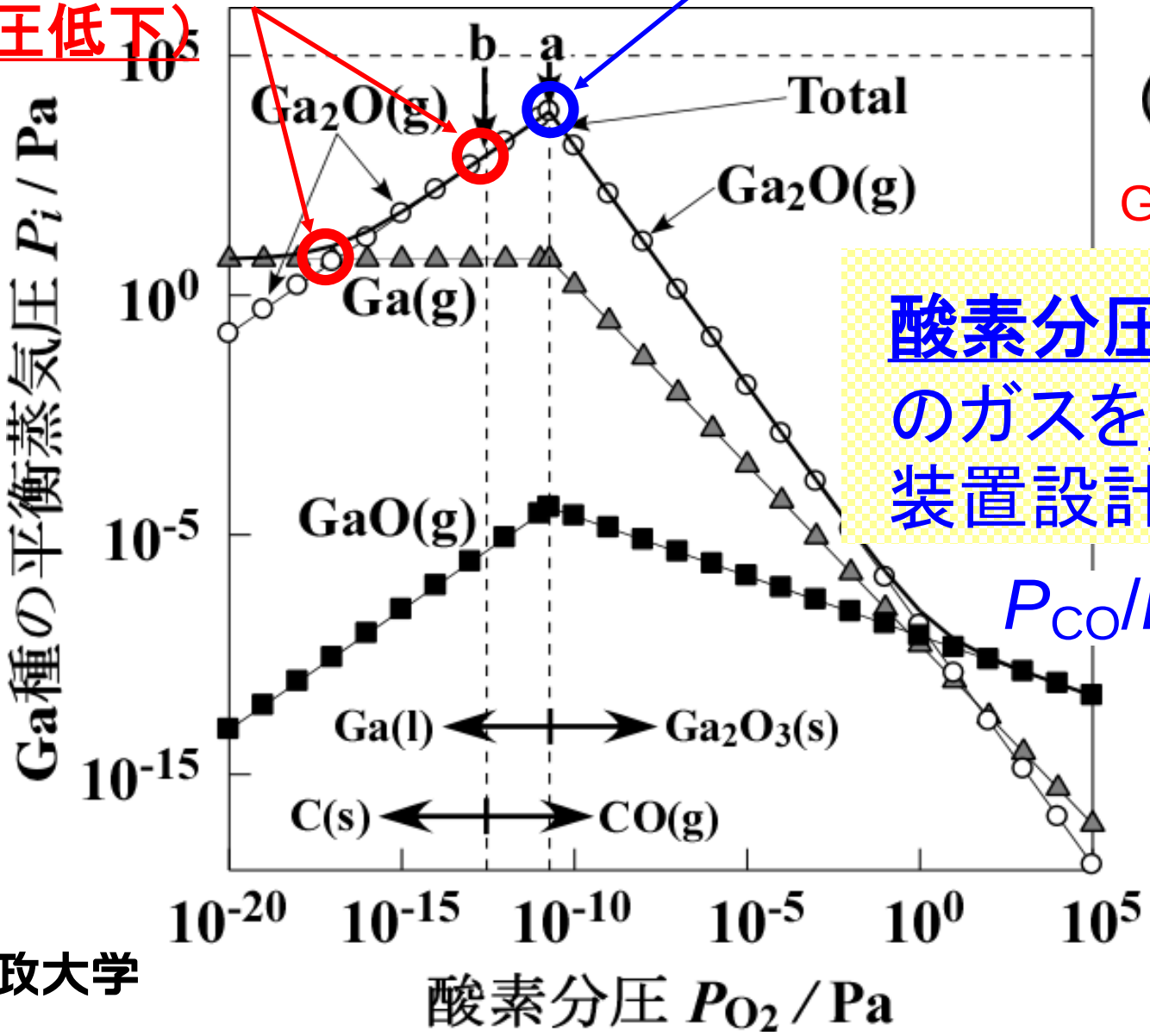
- 酸化ガリウム分離・回収の実証
- 運転条件の最適化
- 収率・投入エネルギーなどのデータ蓄積

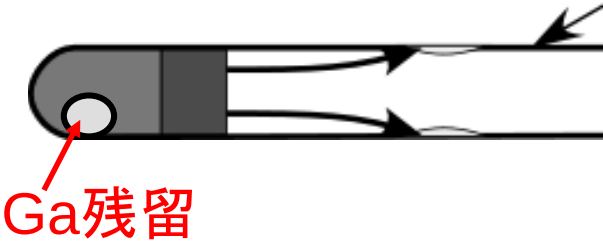
©Copyright Hosei University

Ga種蒸気圧の酸素分圧依存性（1400 K）

金属Ga-C平衡状態
（蒸気圧低下）

Ga種の蒸気圧の最大値





酸素分圧10^{-11} Pa
のガスを**多量に**送る
装置設計が必要

$P_{CO}/P_{CO_2} = 10^2$

法政大学

自由を生き抜く実践知

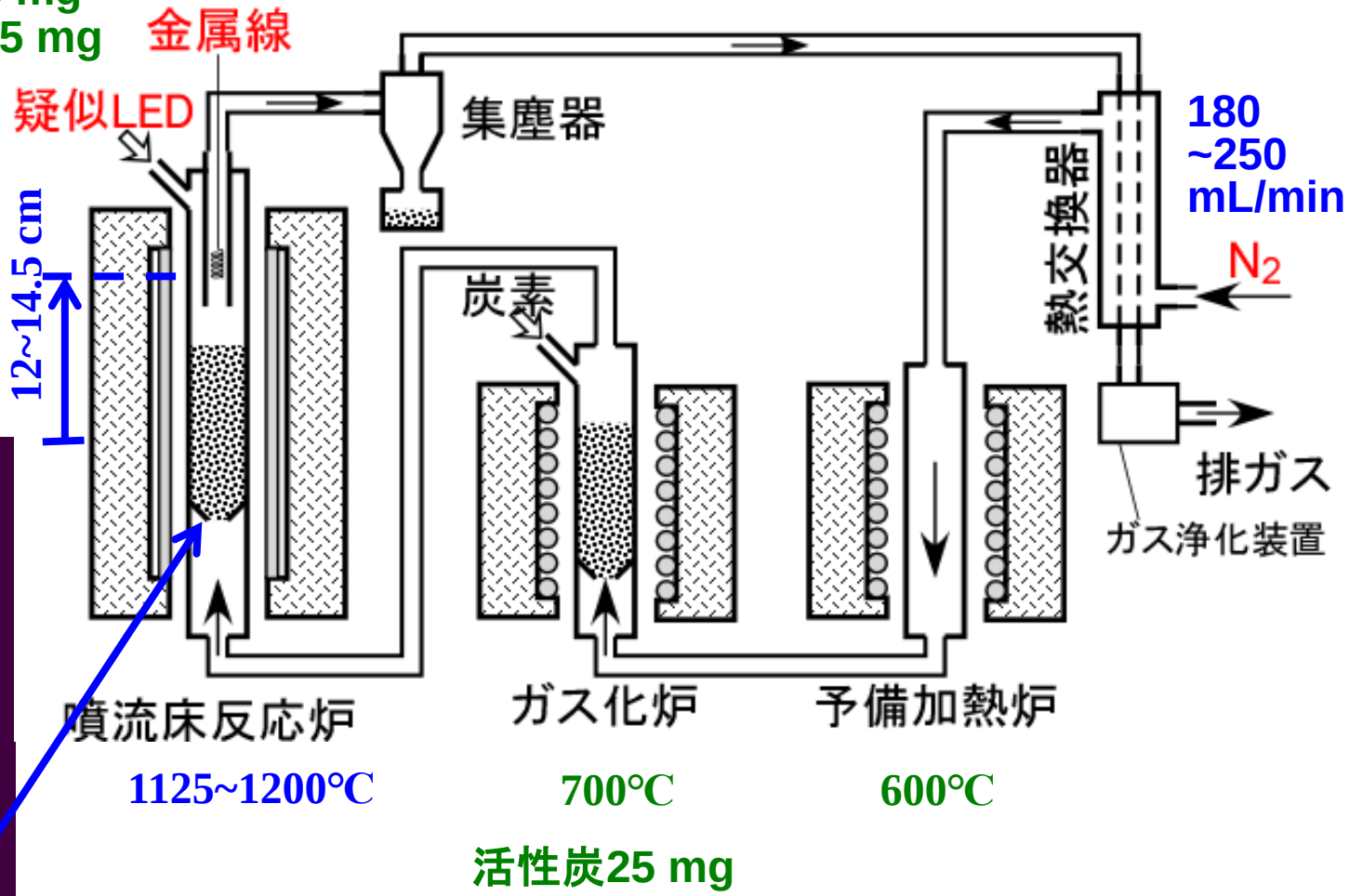
明石, 中根, 安藤, 佐々木, 川島, J. Soc. Inor. Mater. Japan **22**, 295-300 (2015).

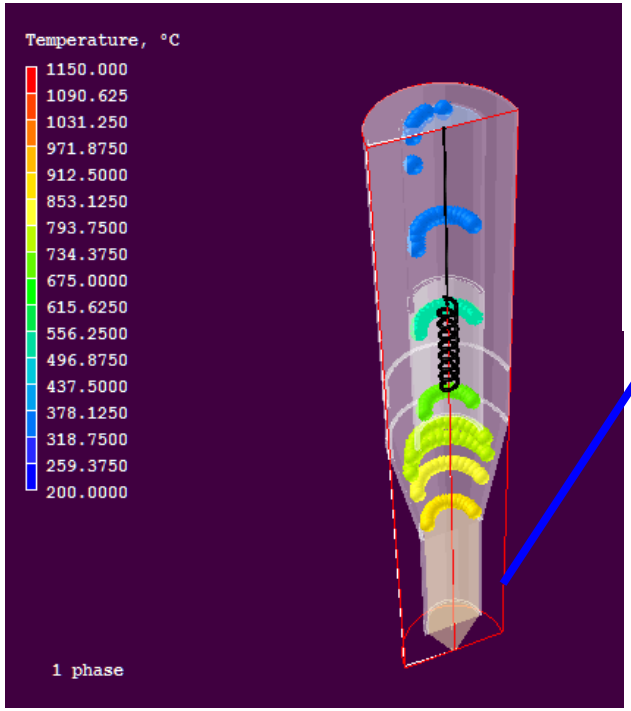
噴流床による酸化ガリウムの分離・回収プロセス

GaN: 25 mg
Al_2O_3: 25 mg

5号機

特願2015-253386, 「金属化合物濃縮装置 」, 法政大学





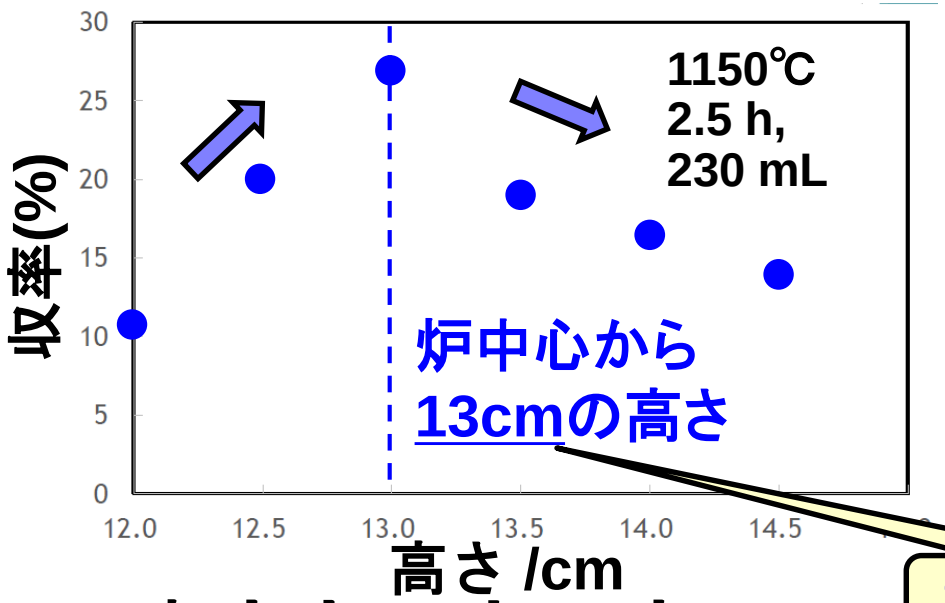
有限体積法(Phoenics)による
熱流体シミュレーション

自由を生き抜く実践知

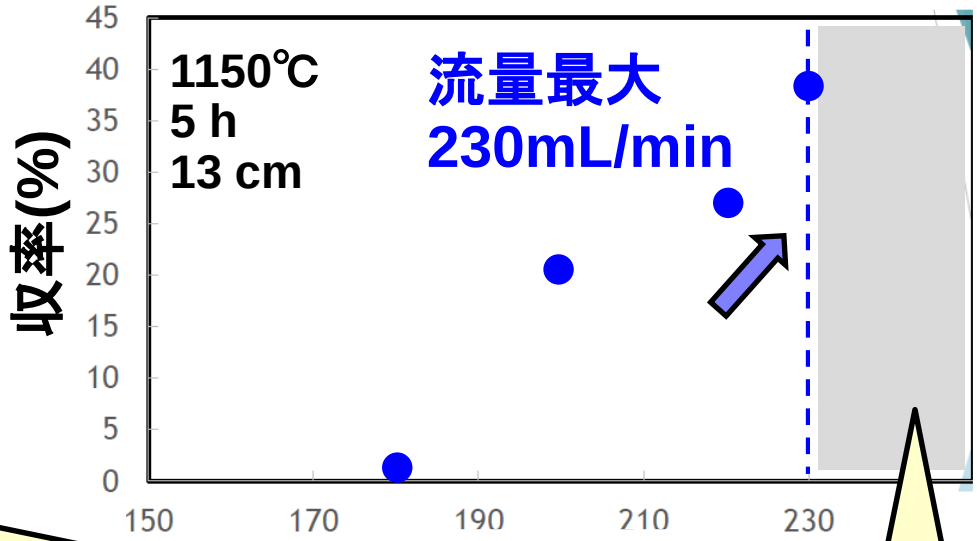
©Copyright Hosei University

疑似LED※を用いた各種運転条件の最適化

回収部(らせん状)高さ



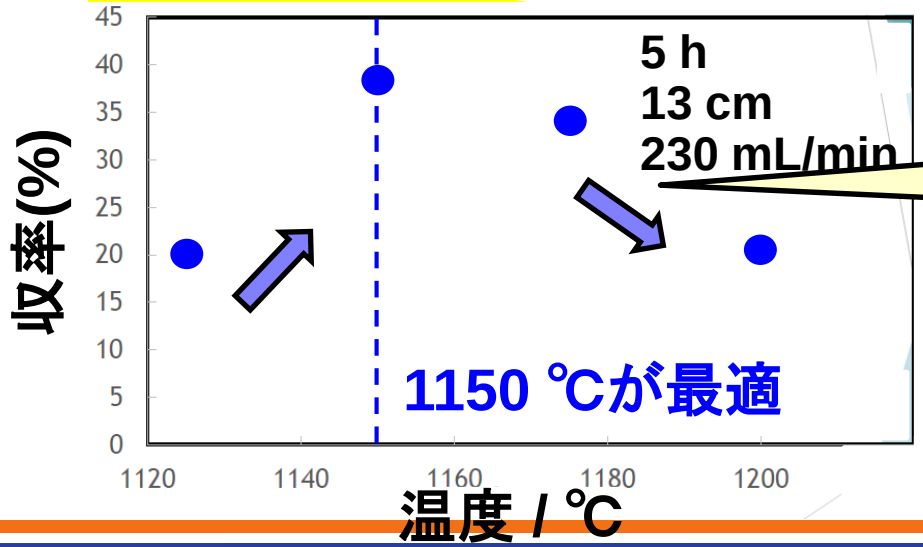
窒素ガス流量



860℃の位置

粉体が下流に飛散

噴流床反応温度



回収部より下流に輸送

※ 疑似LED: GaN-Al_2O_3混合粉末

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

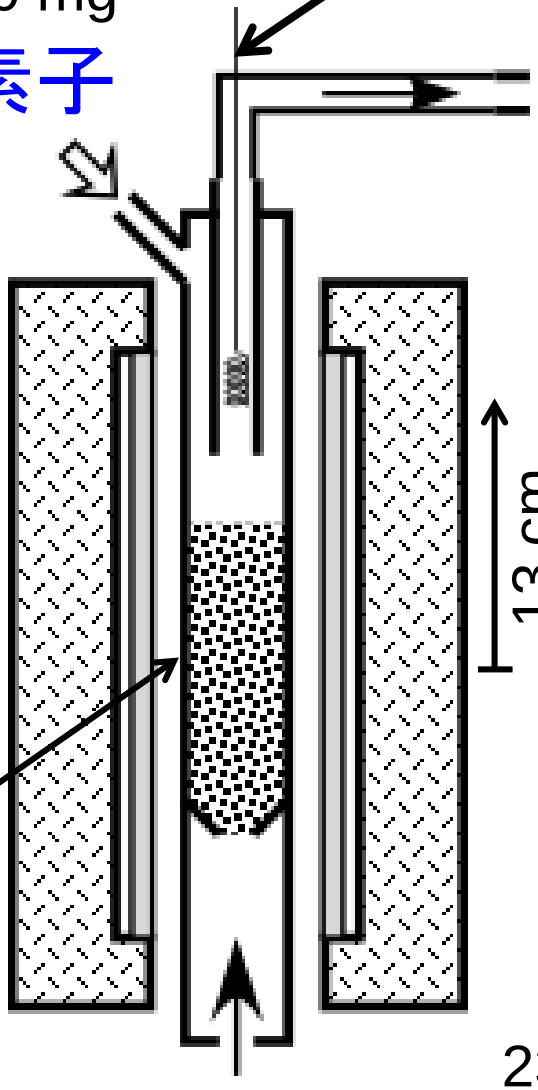
廃LED素子から分離・回収された白色物質

200個,1540 mg

廃LED素子
（未実装）

Ga: 1600~
1800 ppm

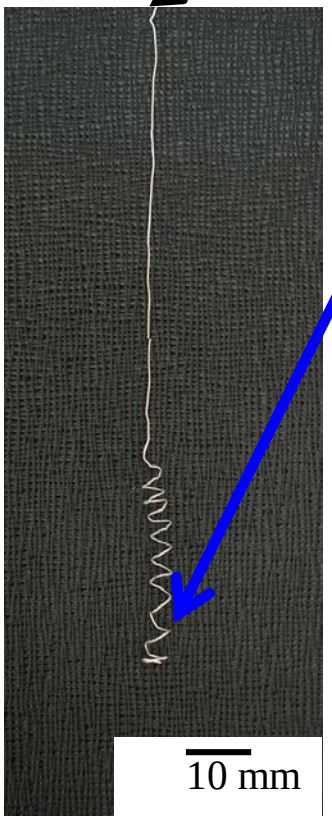
Auも含有



1150 ℃
2.5 h

230 mL/min

噴流床反応炉

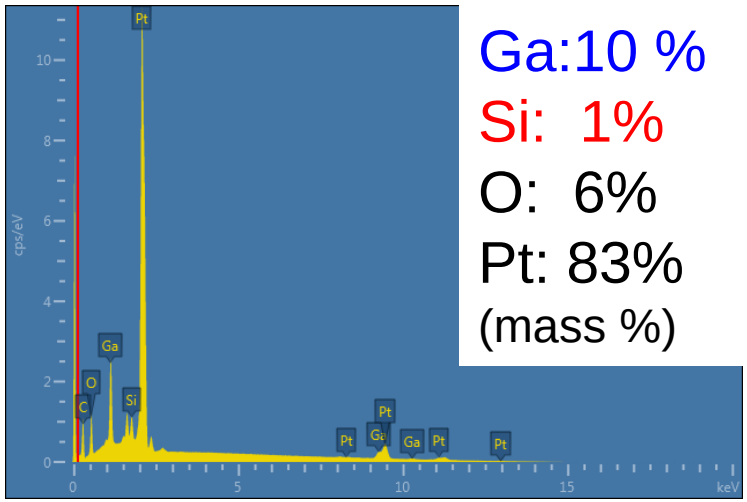


白色物質回収

ガリウム成分の分離・回収に成功

不純物はケイ素

収率確認中



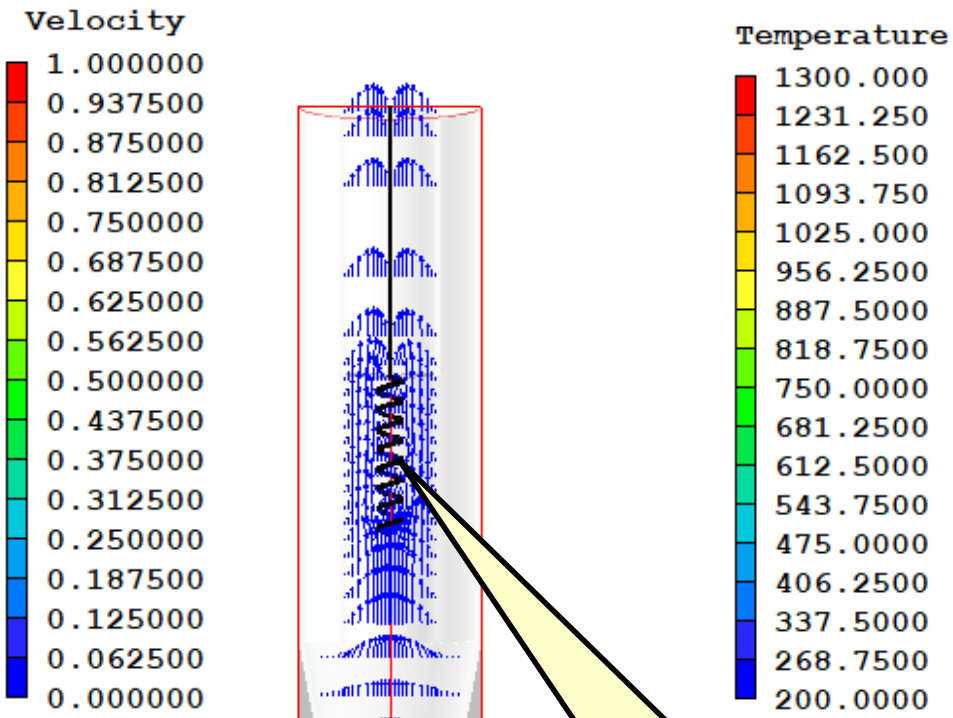
Ga:10 %
Si: 1%
O: 6%
Pt: 83%
(mass %)

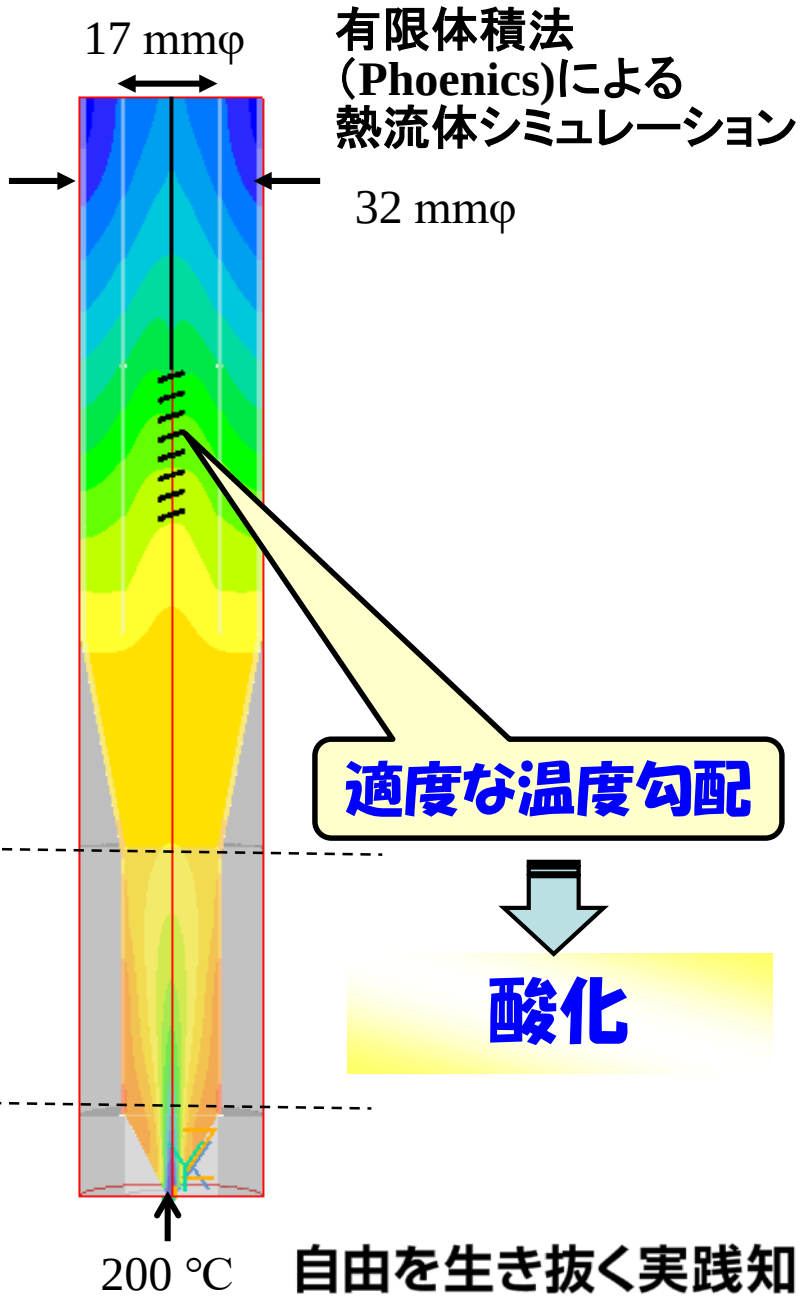
EDSスペクトル

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

噴流床内の気体の流れと温度分布





気流の乱れ

適度な温度勾配

核生成促進

酸化

粉体充填率: 30%

粉体充填率: 30%

孔 : 1.5mmφ

230 mL/min

法政大学

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

回収物（M1, M2）および残渣のWDX分析結果

試料	回収物(M1)	回収物(M2)	残渣
収量 / mg	2.745	2.464	
	wt%	wt%	wt%
Mg	0	0	0
Al	4.5	2.69	1.56
Si	12	13.4	38.2
P	0.742	1.25	0.0908
S	2.07	2.42	0.0261
Ca	2.82	3.65	0.0824
Ti	0	0	14.8
Fe	4.31	4.46	1.55
Ni	3.16	2.83	0
Cu	6.52	4.29	20.2
Zn	24.9	26.8	0
Sr	0	0	1.25
Ag	0	0	1.46
Ga	5.85	7.28	0

- **回収部** (らせん状)

Ga, Zn, Al, Si, Ca, Fe, Ni, Cuが検出

Ga収率: 6～7 %

（LED素子200個中のGa含有量を2.5 mgとして算出）

- **残渣** (噴流床内)

Ti は残渣にのみ検出

残渣にGaは残存しなかった。

Ga回収部に課題あり

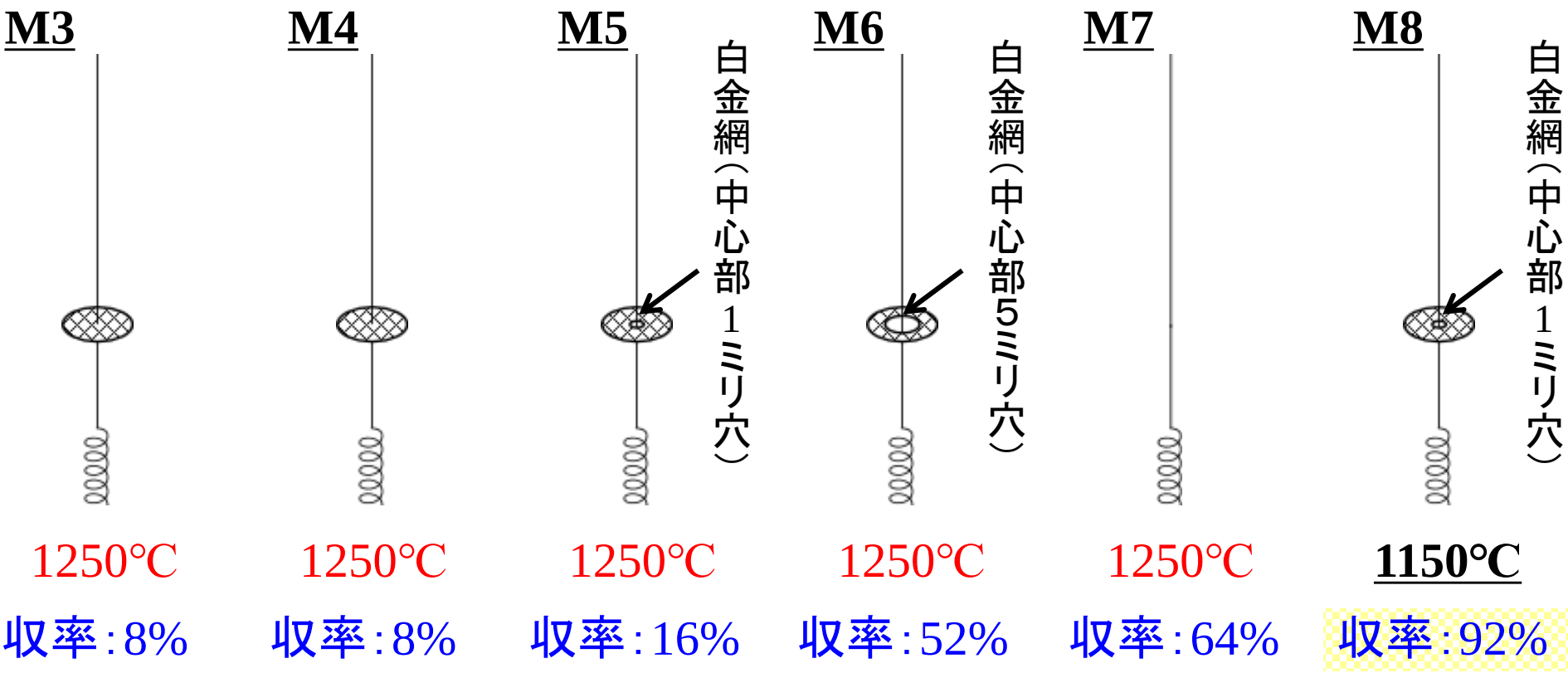
自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

回収物（M3～M8）のICP分析結果

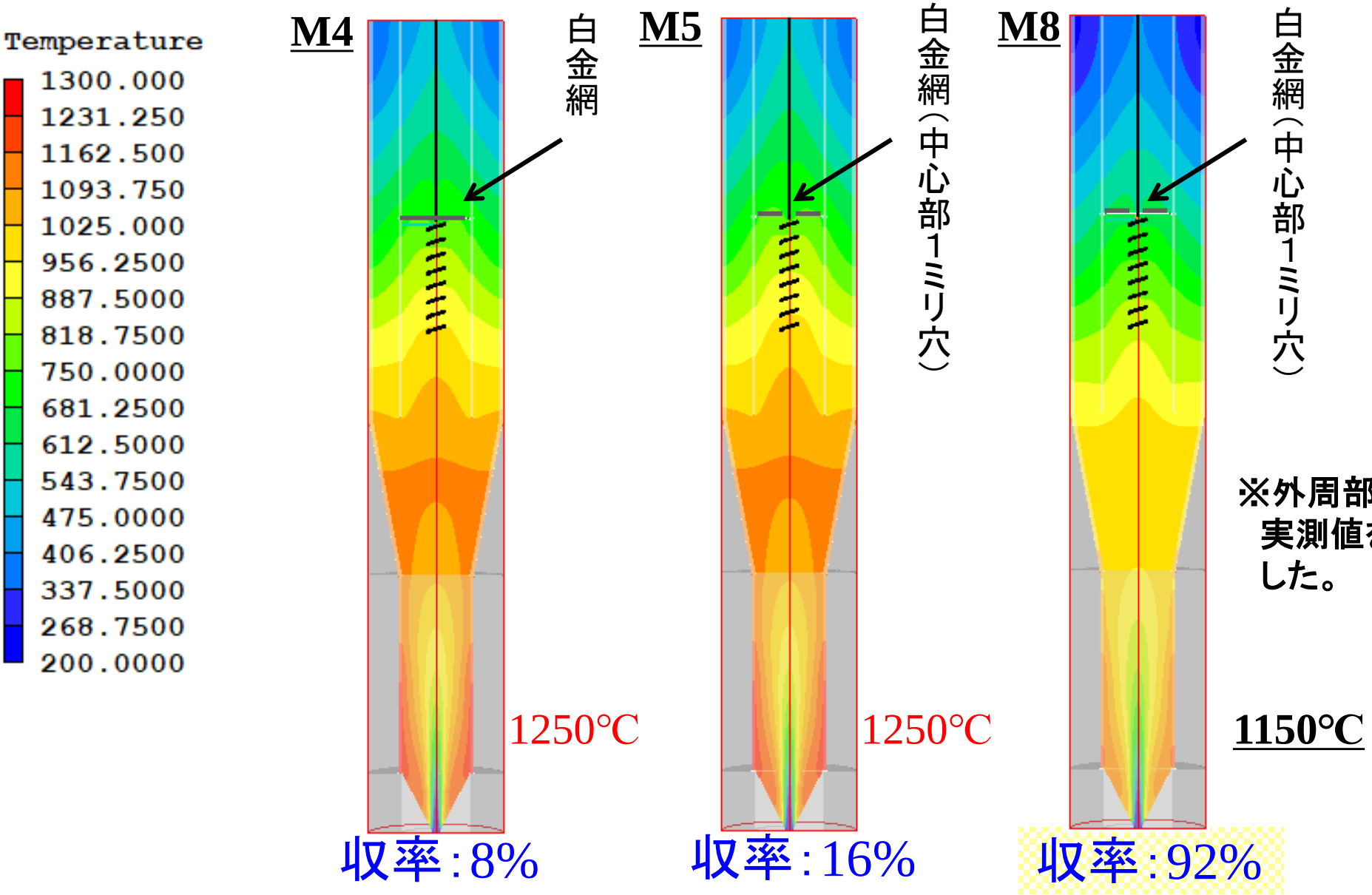
焼成時間: 5 h

試料名	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Pt網穴径	穴無し	穴無し	1 mmφ	5 mmφ	網無し	1 mmφ
還元層中心部温度 / ℃	1250	1250	1250	1250	1250	1150
Ga収量 / mg	0.19	0.18	0.4	1.3	1.6	2.3



©Copyright Hosei University

噴流床内の温度分布シミュレーション（有限体積法（Phoenics））

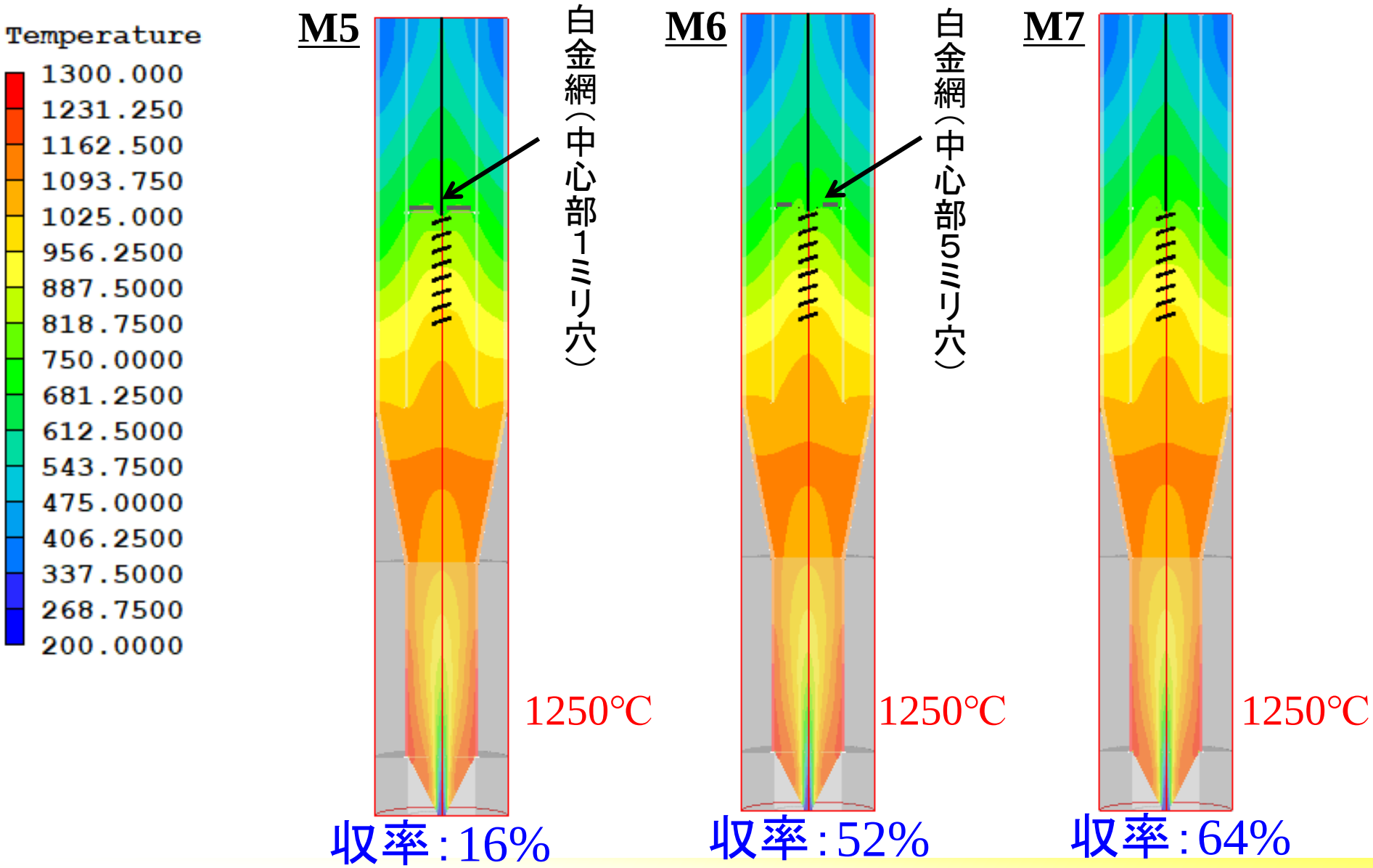


※外周部温度は実測値を参考にした。

法政大学　炉内**温度分布**が収率に及ぼす影響は大きい。

©Copyright Hosei University

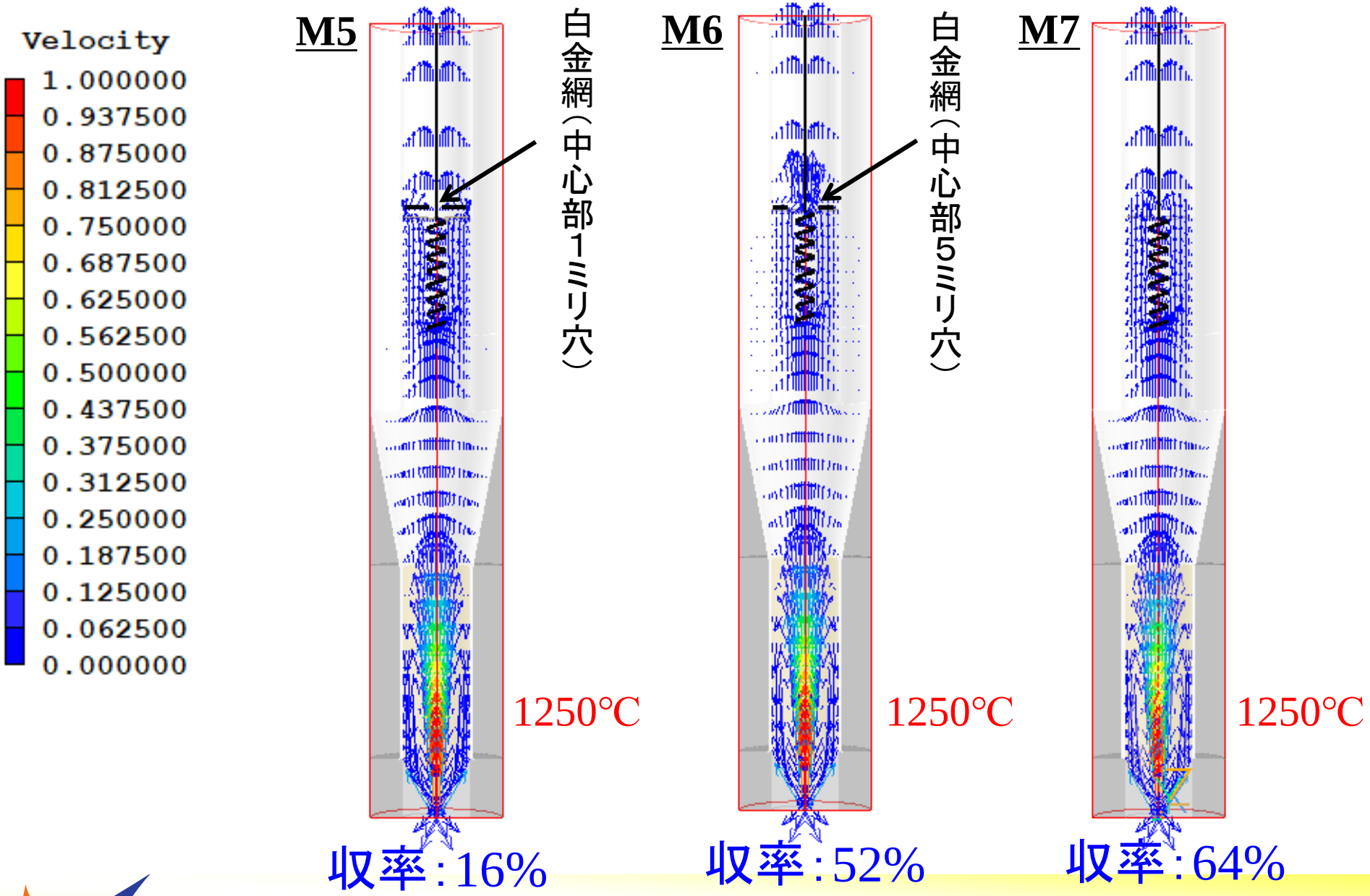
噴流床内の温度分布シミュレーション（有限体積法（Phoenics））



法政大学　回収部の白金網が**温度分布**に及ぼす影響は小さい。

©Copyright Hosei University

噴流床内の気流のシミュレーション（有限体積法（Phoenics））



法政大学 回収部の白金網は、**流れ**に影響を及ぼしている。

©Copyright Hosei University

実証研究のまとめ

2017年度末時点

- 廃LED照明の資源リサイクルスキームが構築され、事業化された。
- 廃LED素子から酸化ガリウムを回収する噴流床を用いた新装置※を設計し、卓上装置を作製した。

※特願2015-253386

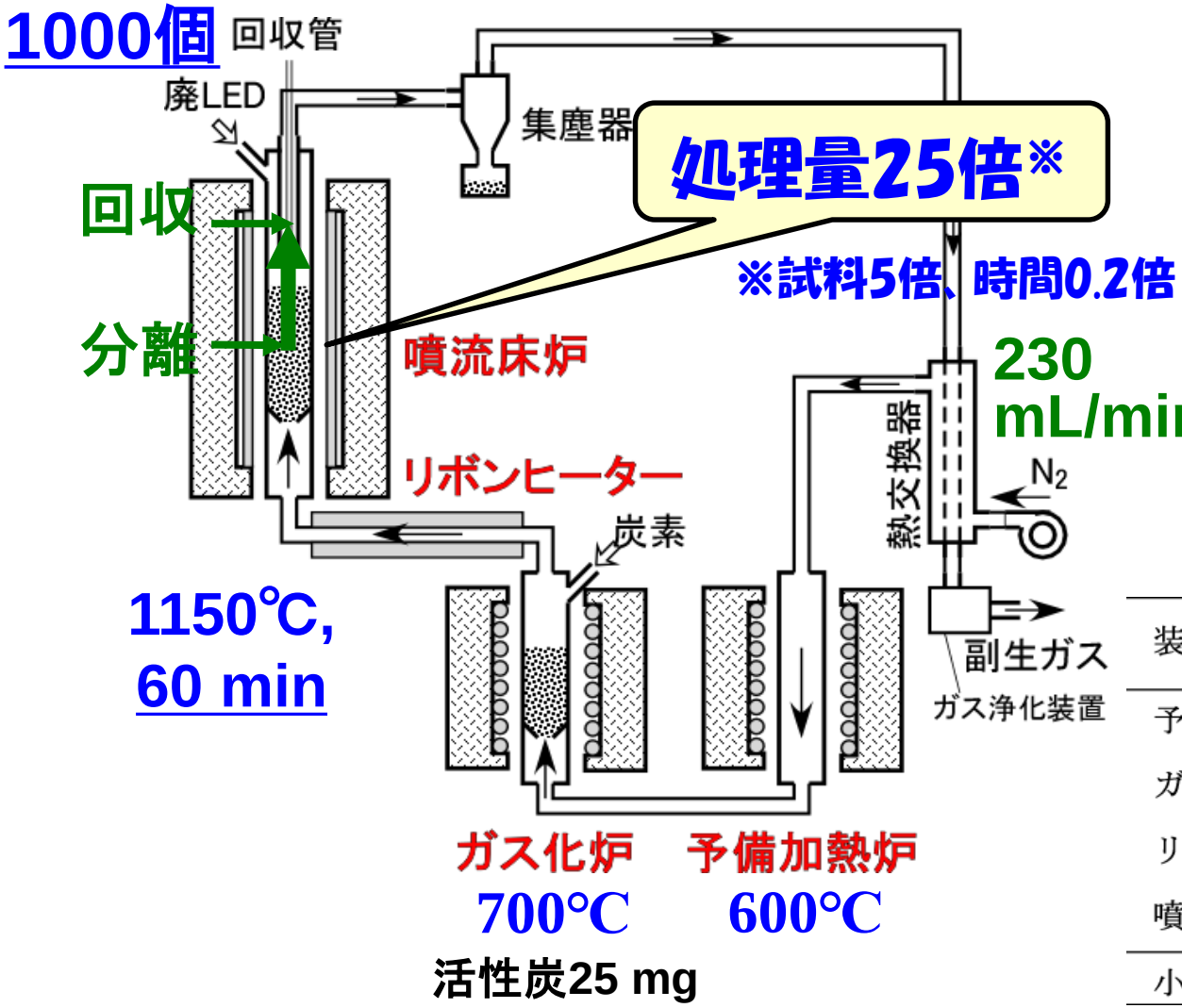
- 噴流床を用いた熱還元−酸化法によって、**廃LED素子から白色粉末（主成分Ga_2O_3）を分離・回収**した。
  - **ガリウムの選択的分離・回収に成功。収率：52%～92%。**　**（従来法：<0.05%）**
  - **電力：35 kWh、窒素ガス：69 L使用。 → 投入エネルギー削減が必要。**
- 熱流体シミュレーションにより、回収部の付近で急な**温度勾配**と**流れの乱れ**が生じることを確認した。

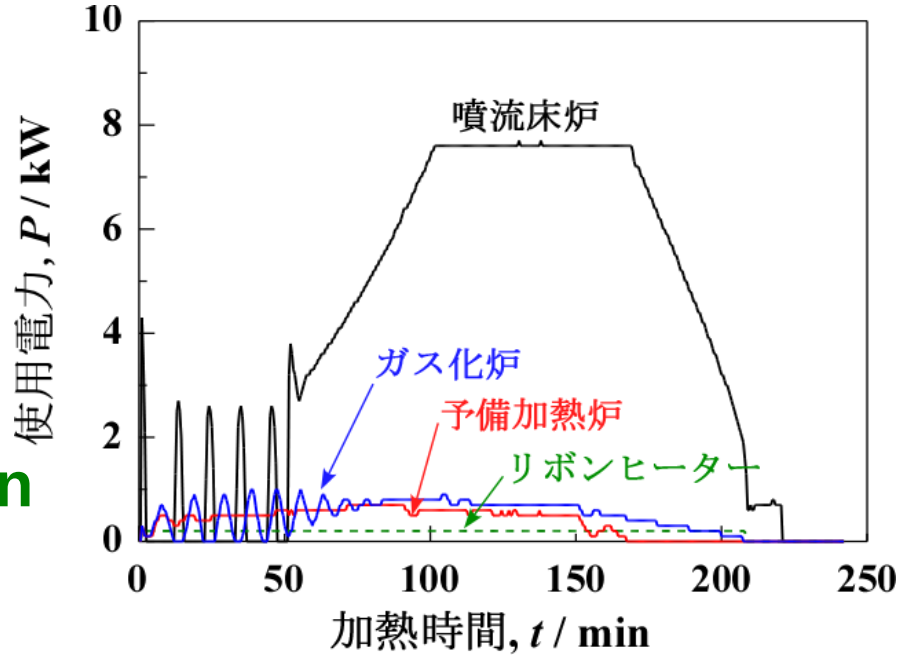
GaNは酸に溶けにくい。 → 乾式製錬に優位性

©Copyright Hosei University

【実用に向けた検討】処理量増加と使用電力量削減

特願2015-253386, 「金属化合物濃縮装置 」, 法政大学





装置	使用電力量, E / kWh 昇温	保持	降温	小計
予備加熱炉	0.902	0.506	0.000	1.408
ガス化炉	0.904	0.760	0.174	1.838
リボンヒーター	0.404	0.267	0.158	0.829
噴流床炉	4.644	8.516	3.335	16.495
小計	6.854	10.049	3.667	**20.570**

噴流床炉の赤外線加熱炉（電力8.0 kW）には断熱材は用いられていない、シリコニット発熱炉（容量4.4 kW）を用いて断熱をすれば、大幅な使用電力量削減（1/3以下）が見込まれる。

法政大学 HOSEI University

©Copyright Hosei University

LED素子の熱処理による減容化

- **熱処理前**

4.5 mL

7.654 g

熱処理

1150℃
1時間
還元雰囲気

- **熱処理後**

金資源としての価値向上

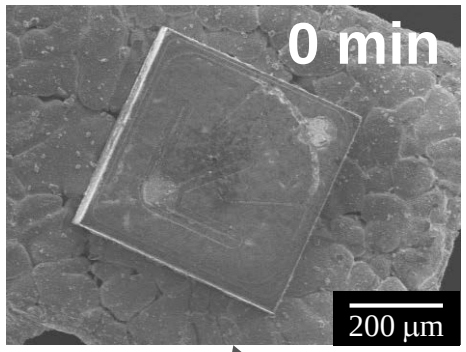
4.1 mL (9%減容)

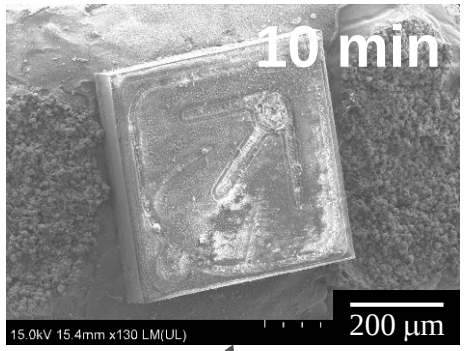
6.808 g (11%減量)

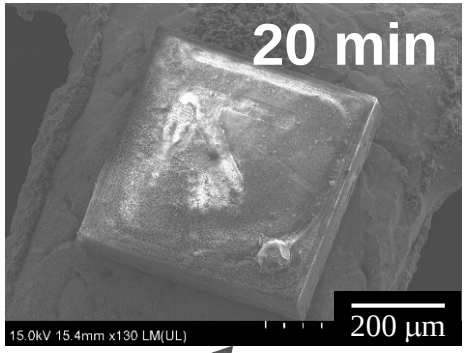
法政大学 HOSEI University

©Copyright Hosei University

LED素子処理時間とサファイア基板上のGa濃度の関係

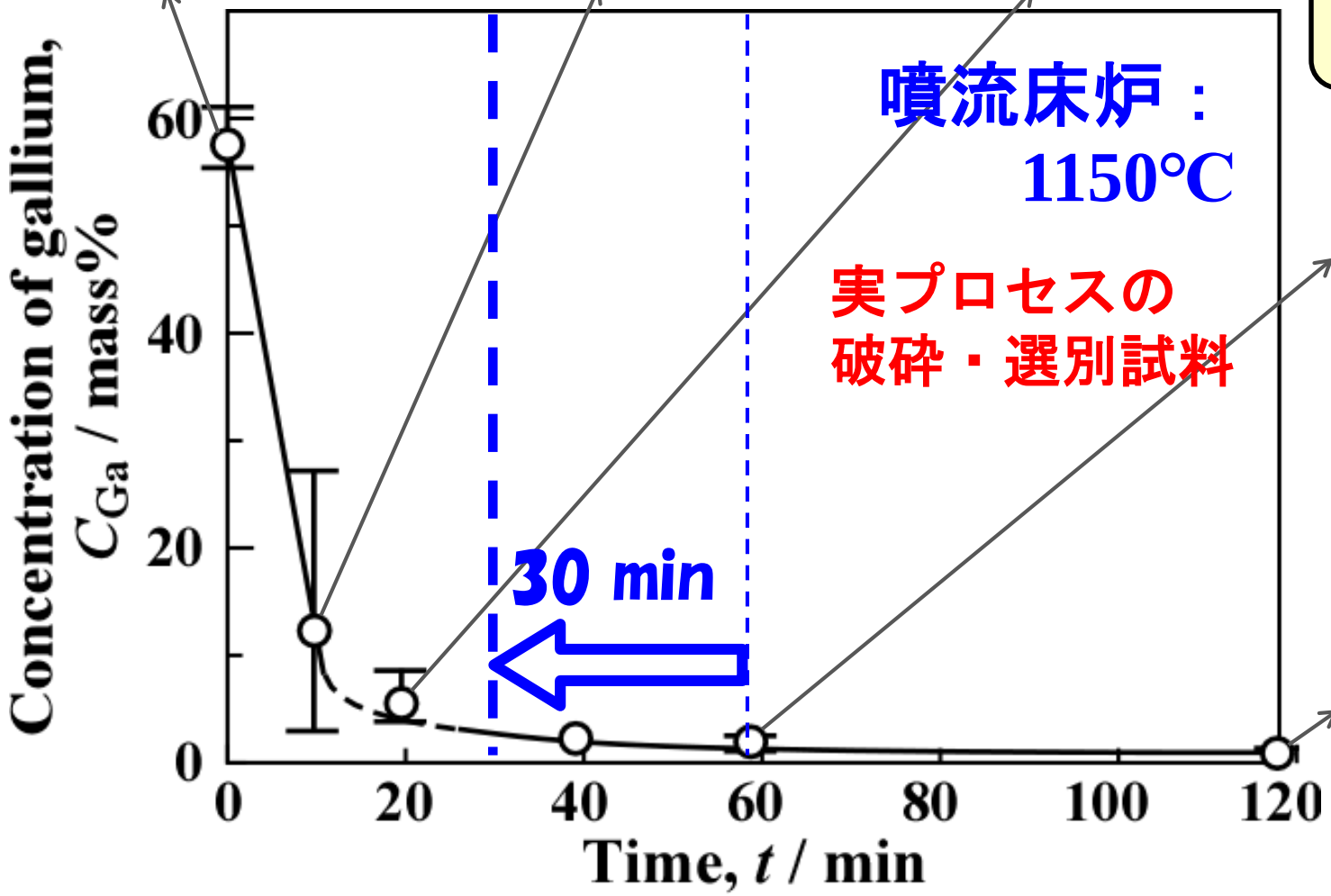


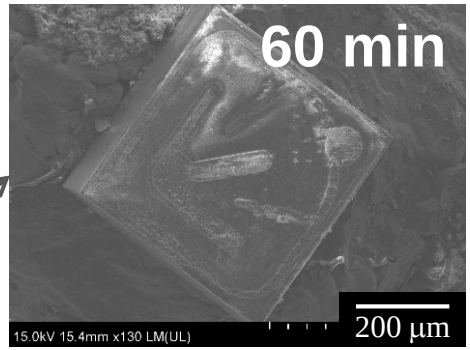


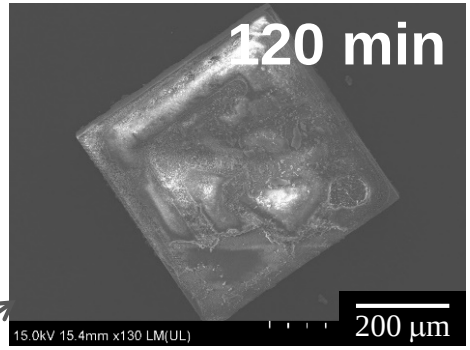


30 minにまで時間短縮が可能

処理量50倍達成可能







法政大学 HOSEI University

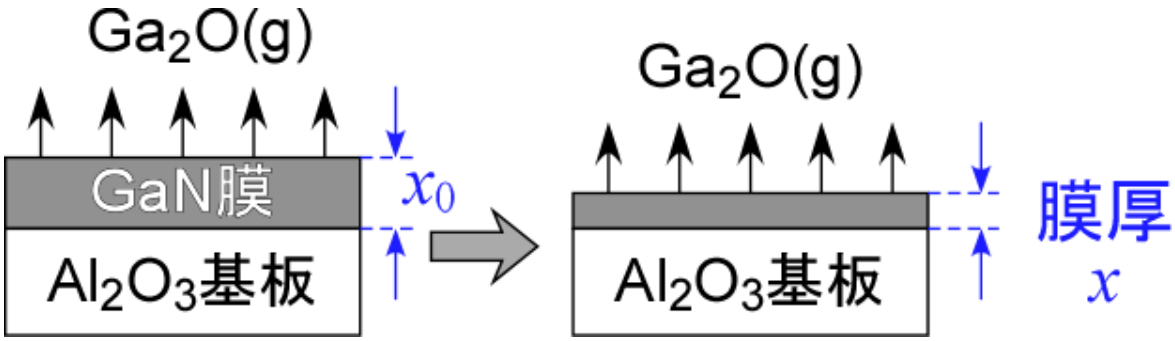
©Copyright Hosei University

GaN分解の速度論

- １次元の界面反応律速（R1）モデル

妥当

$$\frac{dx}{dt} = -k$$



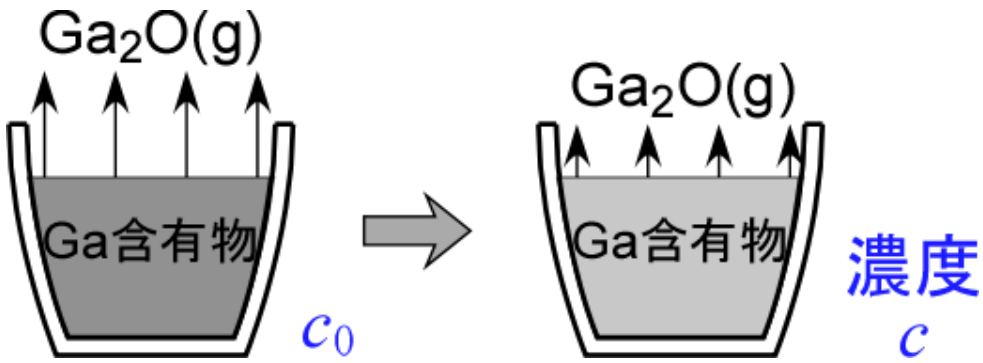
$$x = x_0 - kt$$

Ga含有量は直線的に減少する。

k：反応速度定数

- １次反応モデル

$$\frac{dc}{dt} = -kc$$



$$c = c_0 \exp(-kt)$$

Ga含有量は指数関数的に減少する。

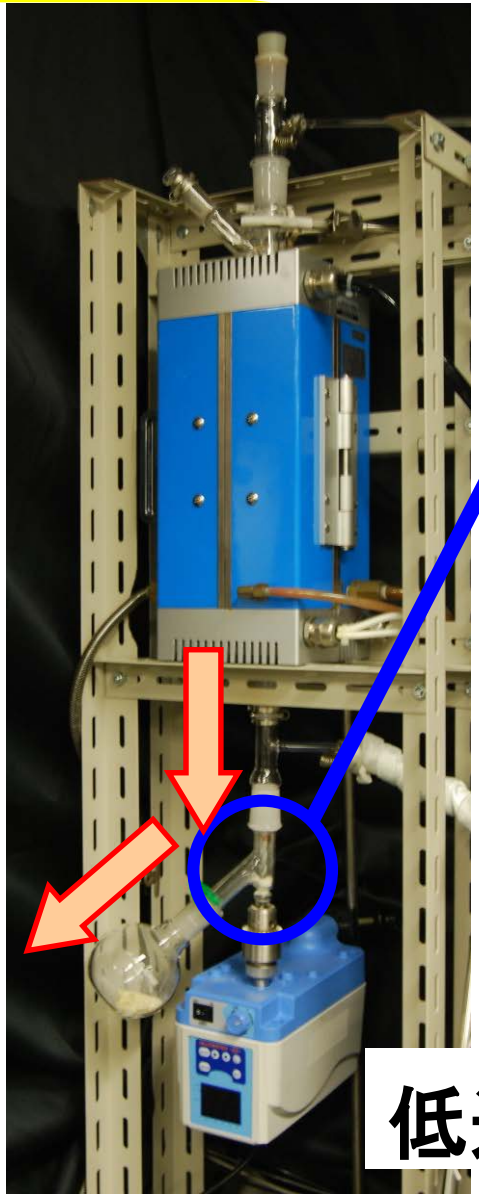
k：反応速度定数

法政大学 HOSEI University

©Copyright Hosei University

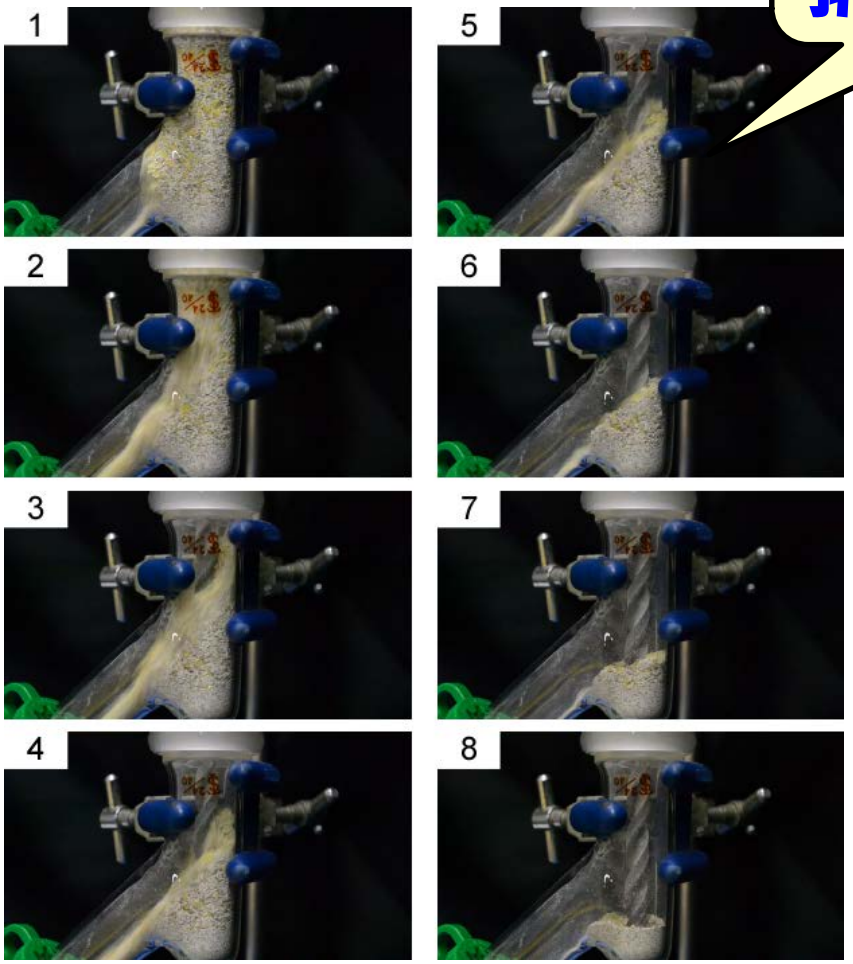
連続化のための装置改修（連続排出機構の設置）

- 低速ドリルによる連続排出



残渣排出

低速ドリル



LED素子の排出を確認

可視化のためにガラスを用いた。

法政大学 HOSEI University

©Copyright Hosei University

【まとめ】処理量増加と使用電力量削減に向けた検証

乾式プロセスの処理量増加

従来の25倍の処理量(5 mL / 60 min)にて、LED照明の破砕・選別によって得られた試料の還元分離・濃縮処理を行った。

- サファイア基板からのGaの分離は、30 min以下の処理で可能。（50倍の処理拡大の実現可能性を示唆）
- 全使用電力量は20.570 kWhであり、80%は噴流床炉で使用。
- 減量化により、Au資源としての価値は向上した。
- LED素子の単体分離の高効率化が望まれる。
- LED素子への混入物の影響を明らかにする必要がある。

プロセス連続化のための装置の改修

低速回転ドリルを活用して、連続的に残渣を排出できるように噴流床炉の改修を行った。

法政大学 HOSEI University

©Copyright Hosei University

想定される用途

本技術は、以下の用途への適用も想定される。

- Cu-In-Ga-Se化合物半導体(CIGS)太陽電池からのInとGaのリサイクル
- In-Ga-Zn-Oアモルファス半導体(IGZO)液晶ディスプレイからのInとGaのリサイクル
- 酸化スズドープ酸化インジウム（ITO）透明導電膜からのInのリサイクル

©Copyright Hosei University

本技術に関する知的財産権

【基本特許】

- 発明の名称: 金属化合物の濃縮方法
- 公開番号: WO2014/34925
  (US2015/225812 A1、CN104603307 A
- 登録番号: 特許6192645
- 出願人: 学校法人 法政大学
- 発明者: 明石孝也

【装置特許】

- 発明の名称: 金属化合物濃縮装置
- 公開番号: 特開2017-119914
- 出願人: 学校法人 法政大学
- 発明者: 明石孝也

©Copyright Hosei University

産学連携の経歴

- 1993年-1996年　日本鋼管(株)（現JFEスチール(株)）にて研究開発に従事
  - 「高結晶水含有鉱石の焼結鉱原料としての有効利用」
  - 「製鉄所内発生亜鉛含有ダストのリサイクル」
  - 「焼結プロセスへの転炉スラグのリサイクル」
- 2011年-2012年　吉澤石灰工業(株)との共同研究
  - 「国内産鉱石からの炭素熱還元ー酸化法を用いた酸化ガリウムの分離・回収」
- 2016年　アイリスオーヤマ(株)とハリタ金属(株)との共同で直管型LED照明のリサイクルスキームを構築

©Copyright Hosei University

お問い合わせ先

法政大学　研究開発センター
産学連携コーディネーター　中江 博之
TEL　042－387－6501
FAX　042－387－6335
e-mail　liaison@ml.hosei.ac.jp

法政大学　生命科学部　環境応用化学科
教授　明石　孝也
TEL　042－387－6242
e-mail　akashi@hosei.ac.jp

法政大学　自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University

謝 辞

・本課題の基礎研究に関しては、
JST平成23年度A-STEP FSステージ探索タイプと
JST平成25年度知財活用促進ハイウェイの助成を受けた。

・本研究の応用研究に関しては、
環境省平成27-29年度環境研究総合推進費補助金3K153012と
環境省平成31年度省CO2型リサイクル等設備技術実証事業
（研究代表者：ハリタ金属（株））
の交付を受けて実施した。

ご清聴ありがとうございます。

法政大学

自由を生き抜く実践知

©Copyright Hosei University