廃プラスチック・廃電子機器の固体選別技術の進歩

平成30年度 第1回ふくしま環境・リサイクル関連産業研究会 2018年11月22日@コラッセふくしま

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)

1

資源循環における2種類の分離技術

物理選別(固相分離) 化学分離(液相分離)



*「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。

物理選別の分離効率



廃棄物処理の一般的技術フロー



廃電子機器からのレアメタル回収

廃小型電子・電気機器のレアメタルリサイクル技術フロー(JOGMEC)



ドラム型衝撃式破砕機による2段階破砕



7

使用した破砕機(6機種・8条件)

パーツセパレータ I (PS-1)







ハンマクラッシャ I (HC-1)







ハンマクラッシャ II (HC-2)



部品剥離率と部品破壊率の関係(1)



9

部品剥離率と部品破壊率の関係(2)



10

DEMシミュレーション結果(ボールミル)



DEMシミュレーション結果(パーツセパレータ)



破砕時に発生するエネルギー分布



接線/法線方向の平均仕事率比と回転速度との関係(所, 2011)

ドラム型衝撃破砕機では、ボールミルよりも接線方向優位 → 実装部品類の表面剥離が促進

粉砕媒体の運動エネルギーと部品剥離率・部品破壊率



PS, CFS, HCでは比較的少ないエネルギーで部品剥離が起きている。
 BMでは多大なエネルギーが粉砕で発生しているが, 部品剥離は効率的には行なわれていない。BM粉砕は部品類を破壊しながら基板上から消失させていることがわかる。

加熱式CFS粉砕デモ機@佐藤鉄工







各種部品剥離率の温度依存性

• 858 rpm, 温度6条件, 3バッチずつ実施



各種部品剥離率の粉砕温度依存性

・100~155 ℃で、打撃の加わりにくい扁平なICや小型の部品の剥離率が低下する傾向 ⇒(後述)
 ・170 ~200 ℃で、大幅に剥離率が向上し、200℃では100%に (ハンダ融点・固相線:183 ℃)

粉砕速度による最適粉砕時間推定(1次速度式と仮定)



・小型のTaコンデンサの回収率向上には粉砕時間は10 s程度。 ・部品剥離速度の差からは、部品同士の選択剥離は難しい。

JOGMEC事業にて製作した連続加熱式CFS, 2014



二段階粉砕結果比較



電気パルス粉砕による電子基板の破壊状況



PCB実装部品のEDによる破壊状況



内部の金属類

接続部分の金属

破壊された プラスチック類

セラミックコンデンサ (1-2 mm)





基板上の部品剥離・破壊パターン



世界初のED導入リサイクルプラント

≻Selfrag AG: 高電圧パルス破砕機メーカ >Saidef incineration: 焼却+主灰処理プラント



Saidefでの焼却灰処理



Saidefでの焼却灰処理





SELFRAG社の電気パルス粉砕機(1t/h連続試験機2)





あなたの携帯電話・パソコン・デジタルカメラ等がメダルに生まれ変わります!





原田幸明 2016

認定事業者の分布状況(全国50者)







銅・亜鉛・鉛製錬における原料と各元素の流れと回収元素



(中村崇, 2013)

非鉄金属製錬で回収できる金属

回収金属	銅製錬	鉛精錬	亜鉛精錬
銅	*		
鉛		*	
亜鉛			*
金	*	*	
銀	*	*	
白金	*	*	
パラジウム	*	*	
カドミウム			*
ニッケル	*		
アンチモン		*	
ガリウム			*
セレン	*		
テルル	*		
ビスマス		*	
インジウム			*

物理選別のICT化・AI化・IoT化

<粉砕・物理選別工程の高度化>

- ▶ 入荷情報と操業条件を結ぶIoT化
 - ✓ 収集中の自動分析システムの開発
 - ✓ 情報転送の自動化, 等
- ▶ 各単位操作の高度モニタリングと自動化
 - ✓ フィード情報入力によるプロセス全体

の最適化

- ✓ 自己診断機能
- ✓ 自動修復機能
- ✓ 自己最適化機能, 等
- ▶ 単位操作間の連携の自動化・最適化



ZEN-ROBOTICSシステム導入のプラント @シタラ興産・サンライズFUKAYA工場



バルク選別法1(ジグ選別)


多成分系ジグ選別における各種粒子の配列の一例



北海道大学·恒川昌美教授提供

白(ABS):1.05 緑(ABS):1.16

選別度基準による評価

空気中での分離 $\frac{1.2-0.0}{1.1-0.0} = 1.1$ $\frac{5.0-0.0}{3.0-0.0} = 1.7$

水中での分離 $\frac{1.2-1.0}{1.1-1.0} = 2.0$ $\frac{5.0-1.0}{3.0-1.0} = 2.0$





\square		Gr	ade(Wt	:%)	Reco	Newton's		
	\searrow	PET	ABS	PS	PET	ABS	PS	Efficiency
JIG1	Under Product	<u>99.9</u>	0.1	0.0	<u>100.0</u>			<u>0.999</u>
	Under Product	0.0	<u>98.7</u>	1.3		<u>96.6</u>		0.054
JIG2	Over Product	0.0	3.3	<u>96.7</u>			<u>98.8</u>	0.954

バルク選別法2(摩擦帯電型静電選別)



2種類の静電選別機

物質	仕事関数(eV)	物質	仕事関数(eV)	物質	仕事関数(eV)					
Zn	3.63	BaO	1.10	ホ [°] リエチレンLDSR*)	5.24 ± 0.24					
C(graphite)	4.00	CaO	1.60 ± 0.20	ホ [°] リエチレンLDNSR*)	6.04±.047					
AI	4.06-4.26	Y2O3	2.00	ポリプロピレンSR*)	5.43±0.16					
Cu	4.25	Nd2O3	2.30	ポリプロピレンNSR*)	$5.49 \pm .034$					
Ti	4.33	ThO2	2.54	ホ[°]リスチレン	4.77±0.20					
Cr	4.50	Sm2O3	2.80	ポリ塩化ビニル	4.86±0.73					
Ag	4.52-4.74	UO2	3.15	ホ[°]リカーホ[•]ネー ト	3.85 ± 0.82					
Si	4.60-4.91	FeO	3.85	アクリル	4.30±0.29					
Fe	4.67-4.81	SiO2	5.00	テフロン	6.71 ± 0.26					
Co	5.00	AI2O3	4.70	ポリイミト゛	4.36 ± 0.06					
Ni	5.04-5.35	MgO	4.70	ポリエチレンテレフタレート	4.25±0.10					
Pt	5.12-5.93	ZrO2	5.80	ナイロン66	4.08 ± 0.06					
Au	5.31-5.47	TiO2	6.21	パイレックス7740	4.84±0.21					

表1 各種物質の仕事関数の一例

*) LDSR: Low Density, Stress Relieved, LDNSR: Low Density, Not Stress Relieved

SR: Stress Relieved, NSR: Not Stress Relieved



2種類の静電選別機

摩擦帯電式静電選別における試料と容器の帯電



- $W_{C} < W_{A} < W_{B}$ $\rightarrow A-, B-, C+$
- $W_A < W_C < W_B$ \rightarrow A+, B-, C-
- $W_A < W_B < W_C$ \rightarrow A+, B+, C-

個別選別法(Sensor Based Sorting)



ソーティングの概念図



各種電磁波を利用するソーティング



軽元素を含め全元素検知可能(ppmオーダーにて) 1 mmサイズ粒子も基本的にOK

レーザー誘導発光分光(LIBS)ソータ



世界初 Y-scanシステム付きLIBSソータの導入@東北大学, 2015年02月



ハリタ金属に導入した世界初の産業用LIBSソータ, 1502



ハリタ金属に導入したLIBSソータ, 1502

LIBSソータ試験結果

「3D検知システム」と"Mopa-LIBS (**Y-scan**)"による 標準試料検知結果

		フィードのベルト位置	Si	Mn	Zn	Cu	Та	Au
左側 1		1	100	100	100	100	100	100
		2	100	100	100	100	100	100
中央		3	100	100	100	100	100	100
		4	100	100	100	100	100	100
右側	/	5	100	100	100	100	100	100

アルミ合金元素標準試料での検知結果

* ベルト速度: 1 m/s

LIBSソータによるアルミ合金相互分離結果

	2000系	3000系	4000系	5000系	6000系	7000系	鋳造材
品位 (wt%)	100	100	100	100	100	100	100
回収率 (%)	99.9	99.2	100	100	100	99.5	100





Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen アーヘン工科大学 9学部,260研究室,学士・修士130コース 在籍教授496名,学生37,917人(2012時点)



Content 1, SBSC 2018

High volume sensor-based ore sorting solutions

Christopher Robben, TOMRA Sorting GmbH Evaluation of sensor based sorting technology for the pre-concentration of **Sn-Nb-Ta-Y-REE ore** from Pitinga, Brazil Carlos Petter, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) Operation of **LIBS elemental analyzer** for inline volume flow analysis of minerals in mining and steel industry Amit Ahsan, SECOPTA analytics GmbH Next generation urban mining – Laser-based sensing and sorting of electronic scrap Sven Conneman, Fraunhofer Institute for Laser Technology Non-ferrous scrap metals classification by hyperspectral and multi-energy X-ray transmission imaging Lorraine Braibant, University of Liège, Faculty of Applied Sciences Towards smart e-waste demanufacturing systems exploiting multisensor vision system capabilities Nicoletta Picone, ITIA-CNR - Istituto di Tecnologie Industriali e Automazione Characterise-to-sort: Advanced solid waste characterisation by multi-sensor data Roeland Geurts, Sustainable Materials Managment, VITO RhoVol – a new method for **rapid particle density analysis** Anthon Voight, De Beers Technologies South Africa

Application of area-scan sensors in sensor-based sorting

Georg Maier, Fraunhofer Institute of Optronics

Large scale waterjet printing for the ultra-fast high definition sensor sorting technology

Pingping Wen, Delft University of Technology

Application of optical sensor-based sorting for preconcentration of **seafloor massive sulphides**

Klaus Hahn, AMR - Unit of Mineral Processing, RWTH Aachen University

Quantitative chemical imaging in the industry

Matthias Kerschhaggl, EVK DI Kerschhaggl GmbH

Content 2, SBSC 2018

Machine vision based measurement system for quantity and quality inspection of **aggregates** transported on conveyer belts Anna Bzymek, Institute of Fundamentals of Machinery, Silesian University of Technology Evaluation of bulk and particle sensor-based sorting strategies for the New Afton **block caving operation** Stefan Nadolski, NBK - Institute of Mining Engineering, The University of British Columbia Analysis of **intra-particle heterogeneity** to assess **XRF sorting** Santiago Seiler, NBK - Institute of Mining Engineering, The University of British Columbia Assessing **ore heterogeneity** for bulk sorting at the New Afton copper mine Bern Klein, NBK - Institute of Mining Engineering, The University of British Columbia Methodology for the **evalutation of ore sorting** potential: approach in CIS Alexey Kobzev

Capabilities of the newly developed **XRF-Sensor** for process analysis – XRFline

Günter Buzanich, LLA Instruments GmbH

Short wave infrared hyperspectral imaging based procedures for quality control of recycled aggregates from end-of-life concrete Silvia Serranti, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome An evaluation of plastic classification techniques using Hyperspectral Near-Infrared Imaging

Marcel Bosling, I.A.R. - Department of Processing and Recycling, RWTH Aachen University Hyperspectral imaging applied to quality control of end-of-life plastics waste

Giuseppe Bonifazi, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome On-line analysis for the classification of **metal and plastic scrap** using **laser-induced breakdown spectroscopy** and machine learning algorithms

Jonas Petersson, Swerea KIMAB

Drill core analysis by neutron activation (Drill Core Analyzer "CorA")

Marius Hirsch, AiNT - Aachen Institute for Nuclear Training GmbH

Demonstration of a magnetic resonance analyser for bulk copper ore sorting

David Miljak, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO)



発表の組織別分類



発表の対象別分類



発表の国別分類



Giuseppe Bonifazi, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome



Figure 1: Digital images of the eight representative waste polymer samples utilized to $\boldsymbol{\varsigma}$ calibration model

▶ 検討対象廃プラスチック類のデジタル画像





Figure 2: Digital images of the EOL plastics constituting the validation set.

Giuseppe Bonifazi, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome



Figure 4: Average reflectance spectra acquired in the SWIR range (1000-2500 nm) of EOL plastic samples (LDPE, PA, HDPE, PET, PP, POM, PS and PVC) (a) and PCA score plots (PC-PC2) related to them (b).

- ▶ SWIR: 1,000~2,500 nmの帯域。(NIR: 750~1,000 nm, VL: 400~750 nm)
- ▶ PCA: Principal Component Analysis(主成分分析) と PLS: Partial Least Square (Regression)(部分最小二乗(回帰)法)の組合せで解析。

Giuseppe Bonifazi, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome

Rule	Preprocessing		Classification output
1	Standard Normal Variate (SNV) Mean Center (MC)	91.8 %分散	a) LDPE/HDPE/PP/PVC b) PA/POM c) PET/PS
2	Multiplicative Signal Correction (MSC) Mean Center (MC)	94.7 %分散	a) PA b) POM
3	Multiplicative Signal Correction (MSC) Mean Center (MC)	96.6 %分散	a) PET b) PS
4	Multiplicative Signal Correction (MSC) Mean Center (MC)	97.3 %分散	a) LDPE/HDPE b) PP/PVC
5	Standard Normal Variate (SNV) 1st Derivative (window: 15 pt) Mean Center (MC)	85.8 %分散	a) PP b) PVC
6	Standard Normal Variate (SNV) Smoothing (window: 9 pt), 1st Derivative (window: 15 pt) Mean Center (MC)	99.5 %分散	a) LDPE b) HDPE

Table 1: Description of the pre-processing strategies applied to the spectra of the different plastics for each rule of the hierarchical PLS-DA classifier.

Giuseppe Bonifazi, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome



Figure 2: Dendrogram showing the hierarchical model structure utilized to perform the classification of the eight different polymer samples: LDPE, PA, HDPE, PET, PP, POM, PS and PVC

Giuseppe Bonifazi, Department of Chemical Engineering, Materials & Environment, Sapienza University of Rome



Figure 5: Source images and corresponding prediction maps obtained applying the developed hierarchical PLS-DA based classifier to post-consumer plastic flakes resulting from mechanical processing (i.e. comminution, classification and separation).

▶ 各種のプラスチック素材の識別が,通常のNIRより高精度で識別可能。

Large scale waterjet printing for the ultra-fast high definition sensor sorting technology

Pingping Wen, Delft University of Technology







Figure 2: Water droplet sequences from the waterjet printing device. The diameter of the droplets is approximately 60 um.

- Air jetでは6 mmサイズ以下の粒子を正確に分離することはできないが、Waterjet printerの機構を利用すれば、理論的には60 µmの粒子の分離が可能。
- ▶ -10 mmの混合廃棄物をプラスチック類・金属類・鉱物類に分離し、その後、プラは色ごとに分離、鉱物も色ごとに分離、金属は・・・。
- ➢ Waterjet Printing Technology: -100 µm粒子を-10 µsで分離。

ラマン分光の原理



- ▶ 物質に光を照射すると、光と物質の相互 作用により反射、屈折、吸収などのほか に散乱と呼ばれる現象が起こる。
- ▶ 散乱光のなかには入射した光と同じ波長の光が散乱されるレイリー散乱(弾性散乱)と、分子振動によって入射光とは異なる波長に散乱されるラマン散乱(非弾性散乱)がある。
- ▶ ラマン散乱光の強度はレイリー散乱のそれの10⁻⁶倍ほどだが、分子振動情報を含むため、その微弱な光を分光すれば、分子レベルの構造解析ができる。

ラマン分光ソータの概念図





ラマン分光プラスチックソータ (モデルRPS-250-R50)

http://www.saimu-net.ne.jp/soter/technical_info.pdf

臭素系添加剤の検知



http://www.saimu-net.ne.jp/soter/technical_info.pdf

- ➤ 一般的にプラスチック製品に は添加剤が含まれている。
- ▶ 左図は、GPPSとGPPSに臭 素系難燃剤であるDeBDEを 添加したもののラマンスペク トルである。
- ▶ 1500cm⁻¹付近にGPPS単体で はみられなかったピークが GPPS+DeBDEでは確認でき る。
- ➤ このように添加剤が含まれる プラスチックでもその添加剤 のピーク位置を確認すること によって添加剤の有無、又は 添加量を識別することが可能 である。

臭素系添加剤の検知



http://www.saimu-net.ne.jp/soter/technical_info.pdf

- ▶ プラスチックリサイクルでの工 業的な大量処理には高速な識別 が不可欠である。
- ➤ この識別機ではわずか3ミリ秒で、高精度に判定できるSN比の高いスペクトルを測定することができる。
- ▶ 右図は、3種類(PP, PS, ABS) のプラスチックをサンプルとし て測定した結果である。
- ▶ それぞれのプラスチックに特徴 的な2,3のピークに着目するだ けで容易に識別可能なことが分 かる。

■ラマンプラスチックソータと他技術との比輔

	ラマン	近赤外	赤外
大量処理能力	0	0	×
材料の水濡れ、汚れ、曲がり	0	×	×
識別速度	0	0	×
識別精度	0	×	—
コスト	×	\bigtriangleup	×
費用対効果	0	×	×

http://www.saimu-net.ne.jp/soter/soter.pdf

	ラマ	ン	プ	ラ	ス	チ	ッ	ク	ソ		タ	の	仕	:様
--	----	---	---	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	----

処理対象	粉砕プラスチック	*材質データベースは容易に登録可能です。
処理サイズ	5mm 以上粉砕品	*材質は PET、PVC、POM、PC、PMMA、PE、
処理量	200~2,000kg/ 時間	HIPS、PC/ABS、ABS、PS、PP、AS
	(諸条件により変動します。)	DeBDE や TBBA の含有を検出 (10 種類のみ登録
ベルト幅	100~500mm	できます。ご注文時に上記よりご指定ください。)
コンベアスピード	100m/分(1.7m/秒)	*商品改良のため、仕様、外観は予告なく変更す
検出方法	ラマン分光法	
分別方式	エアガン (圧縮空気)	る场口がのりより。
電源	3相200V、単層100V、アース2系統	

http://www.saimu-net.ne.jp/soter/soter.pdf
■ラマンプラスチックソータのラインアップ

 ラマンプラスチックソータはベルト幅を基本として標準で2系統6モデルを用意しています。
ラマンプラスチックソータの仕様決定には粉砕プラスチックの大きさ、取り付けるセンサーの数、時間あたりの処理量等を 基準にしてください。ご検討の際は自社の利用場面、将来的計画なども考慮してください

3	下表に適応	しない場合	は特別仕様	となり	ます。
---	-------	-------	-------	-----	-----

標準ベルト幅	粉砕サイズ	最大搭載 センサー数	ベルト有効幅	処理能力※ (弊社理論値)	モデル
250mm	5mm 以上	50 個	250 mm	400kg/H	PRS-250-R50
	25mm 以上	10 個	250 mm	360kg/H	PRS-250-R10
	50mm 以上	5 個	250 mm	1,200kg/H	PRS-250-R05
500mm	10mm 以上	50 個	500 mm	1,200kg/H	PRS-500-R50
	30mm 以上	16 個	480 mm	2,000kg/H	PRS-500-R16
	100mm 以上	5 個	500 mm	1,960kg/H	PRS-500-R05

※上表の処理能力は弊社が理論的に計算した数値です。

http://www.saimu-net.ne.jp/soter/soter.pdf