

【技術報告】

金属含有量調査のためのプリント基板の粉碎方法

Sample Preparation Method for Chemical Analysis by the Milling of Printed Circuit Boards

岩崎英二[※]、中野忠^{※※}、古賀博昭[※]、宇都宮彬[※]

Eiji IWASAKI, Tadashi NAKANO, Hiroaki KOGA and Akira UTSUNOMIYA

【要約】デジタル家電には貴金属やレアメタルの含有量が高いことが知られている。レアメタルの回収やリサイクルを促進するためには、まず、平均的な金属含有量の把握に努める必要がある。そのためには、偏りの少ない均質な試料を作成しなければならないが、均質な試料を得るためには、粉碎の過程が重要となる。そこで、汎用的な粉碎器であるカッティングミルと遊星型ボールミルを用いた粉碎法を検討した結果、液晶や殆どのプリント基板で、粒径 0.5mm 以下で比較的均質な試料の調整が可能であった。また、作成した微粉碎試料で金属含有量を測定した結果、金属含有量のバラツキは小さく、代表性のある均質な試料が得られていることが確認できた。これらのことから、プリント基板や液晶の金属含有量把握のための試料調整方法として本粉碎方法は有効な方法と考えられた。

キーワード：金属含有量、プリント基板、微粉碎、カッティングミル、遊星型ボールミル

1. はじめに

デジタル家電（デジタルカメラ、薄型テレビ、DVD デッキ、携帯電話等）は、市場の拡大に伴い、今後廃棄量も増加していくことが想定されるが、実用性のあるリサイクルシステムは構築されていない。また、デジタル家電は家電リサイクル法の対象の一般的な白物家電と比較し、サイズ、構成部品等が大きく異なるが、その性能から、貴金属やレアメタルの含有量が高いことも知られている¹⁾。

そして、レアメタルは少数の資源国に偏在し国内資源に乏しいことやその国際消費量の拡大が見込まれることから、レアメタル資源の供給源多様化に向けた取組に関する政策が推し進められ、使用済小型家電からのレアメタルリサイクルに関する事業が環境省と経済産業省の共同事業として推進されている²⁾。

これらのことから、デジタル家電の貴金属、レ

アメタルを高品位に含有する製品や電子部品の金属含有量に関する情報の蓄積は、レアメタルの回収・リサイクルの促進、廃棄コストの低減及び再資源化率向上に関して重要な要素となる。有用金属の含有量調査は、廃棄された家電の個々の製品を代表する含有量の把握に努めなければならない。多量の試料から、代表性を損なわずに少量の測定試料を抽出・採取する方法として、混合・縮分法が定められているが³⁾、大きさや形状も種々様々なプリント基板においては、偏りの少ない均質な分析試料を調整するために、さらに注意深い操作が求められる。また、後続の酸による分解や溶液化を容易にし、分析結果の変動が小さく再現性の良い結果を得るため、粒径のそろった微粉碎試料を調整しなければならない。

そこで、廃棄デジタル家電のプリント基板および液晶中の有用金属含有量を調査するための前処理方法として、汎用的な粉碎器であるカッティングミルと遊星型ボールミルを用いた粉碎方法について検討を行い、良好な結果が得られたので報告する。

2. 試料粉碎の検討方法

2.1 試料粉碎方法の概要

家電製品に含まれる有用資源のリサイクルの観

※(財)日本環境衛生センター西日本支局環境科学部

Dept. of Environmental Science,

West Branch, JESC

※※(財)日本環境衛生センター西日本支局企画事業部

Dept. of Project Promoting,

West Branch, JESC

点から、家電本体1台あたり、および製品の構成部品あたりの有用資源の含有量を把握しなければならない。レアメタルを始めとする有用金属の含有量は構成部品毎に偏在しており、プリント基板、液晶ディスプレイ、モーター、電池などの部品に有用金属類が高品位で含有することが知られている²⁾。このため、構成部品の有用金属含有量を測定し、家電1台あたりのレアメタル含有量に換算する方法が合理的であると考えられる。また、家電本体を測定対象とした場合のレアメタル含有量は相対的に低くなるのに比べて、構成部品の含有量を測定する場合は、その母集団を大きくすることができ、目的とする有用金属の分析濃度が相対的に高いことが利点としてあげられる。

含有量調査のための試料調整の概要は、廃家電を解体し構成部品に分け、この中でプリント基板と液晶ディスプレイを選別し、含有量調査の対象部品とした。分析のための試料調整は、代表性を確保するため、多量の廃家電を対象に行うことが望ましく、廃家電約20kgから解体・選別したプリント基板と液晶ディスプレイは混合・縮分をくり返して、全量または全量の約1/4量を抽出し、これを含有量調査のための試料として、分析室に搬入した。

2.2 粉砕方法と対象試料

化学分析に供する試料を微粉砕する目的は、粉砕により表面積を増大し、後に行われる試料の分解または溶解の反応が円滑に進むようにすること、試料の均質化などである。一般的に、破砕粒度によって破砕機を選択するが、微粉砕するために用いられる粉砕器の代表的なものとして、ボールミルがあげられる。また、粉砕粒度が大塊から微小粒子と細くなるにつれて、1バッチあたりの対象試料量は少量化する⁴⁾。

微粉砕の対象であるプリント基板は、ガラス繊維で補強したプラスチックボードに銅を被覆し、コンデンサーや抵抗、ICなどの電気・電子部品が搭載された複合材料で、硬度や強度の異なる素材の集合体である。このため、鉱石や岩石など比較的均質な試料と比べ、粉砕により均質な試料を調整することが難しいと思われる。さらに形状や大きさの異なる多量のプリント基板から偏りの少ない少量の分析試料を調整するためには、プリント

基板有姿の状態、混合・縮分を行っても試料の代表性を確保することは難しいと考えられる。このため、微粉砕操作の前段として、対象試料の形状を揃え、また、微粉砕効率を高めることを目的としてプリント基板の粗粉砕試料を調整する。

これらの条件を満足する粉砕方法として、カッティングミルで粗粉砕し、続いて遊星型ボールミルで微粉砕する方法を用い、プリント基板を粉砕した。粉砕効率や粒径分布を測定し、プリント基板中の金属類の含有量調査のための分析用試料の調整方法としての実用性について検討を行った。

プリント基板は家電の種類や機能により、搭載される電気・電子部品に違いがあり、大きく回路基板と電源基板の2種類に分けられる。対象としたプリント基板は、電源基板として電気部品が搭載され、比較的集積度の低いプリント基板（携帯ラジオ、電卓）を基板Aおよび基板Bとし、回路基板に近いものとして、小型の電子部品の集積度が高いプリント基板（携帯電話2種類）を基板Cおよび基板Dとした。また、液晶は、デジタルカメラ、ビデオカメラ、携帯電話などの画像表示や文字表示部品として用いられているが、今回は、デジタルカメラの液晶を対象試料として、粉砕効率の検討を行った。（図1、写真1～5）

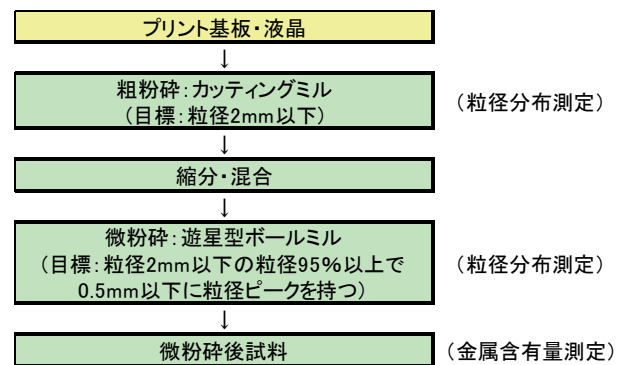


図1 粉砕方法の概要フロー



写真1 基板A（携帯ラジオ）



写真2 基板B (電卓)



写真3 基板C (携帯電話1)



写真4 基板D (携帯電話2)



写真5 液晶 (デジタルカメラ)

2.3 粗粉碎の方法

粗粉碎に用いたカッティングミル (ウイレー氏

粉碎機 1029 型、(株) 吉田製作所) は、800rpm～1000rpm で回転する回転刃と固定刃からなり、投入した試料が固定刃と回転刃を通過する際に、切断(カッティング)または衝撃により粉碎される。柔質なものから中硬質の試料が粉碎でき、プラスチック、木片、繊維などの試料の粉碎に用いられている。

対象試料のプリント基板及び液晶の粗粉碎は、1操作あたり約 500g とし、カッティングミルに約 100g ずつ順次投入した。粉碎された試料は、篩目 (2mm) を通過し粉碎室外に排出されるが、多くの試料は粉碎室の回転刃内に残留する。粗粉碎試料は、回転室内に残留する試料と篩いを通して粉碎室外に排出された試料とを合わせ、全量を回収した。

2.4 微粉碎の方法

微粉碎試料は、金属含有量調査の化学分析用試料とするため、2mm 以下の粒径が 95%以上で、0.5mm 以下の微小粒径域にピークを持つ、均質な粉碎生成物を得ることを目的にした。また、微粉碎試料の最小量を 30g とし、この全量が粉碎・回収できる粉碎器として遊星型ボールミルを選択した。

微粉碎に用いた遊星型ボールミル (P-6 型、フリッチュ・ジャパン (株)) は、粉碎容器が自転運動し、容器台座部が公転運動する遊星型の運動で、ボールと容器面を使って、衝突と遠心力によるエネルギーで試料を粉碎する。また、粉碎試料の材質によって粉碎容器とボールの材質を、目標粉碎粒径によってボールの大きさを選択し、粉碎時間や回転数を変えて、最も効率的な粉碎条件を用いて粉碎を行うものである。

今回は、プリント基板に搭載される素材のなかでも比較的硬度の高い材質まで粉碎するため、ガラスや鉬石、スラグなどの粉碎に用いられるタンダステンカーバイド製 (モース硬度 8.5) の粉碎容器とボールを用いた。粉碎は、内容量 250ml の粉碎用容器に直径 20mm の粉碎用ボール 15 コと試料 50g を入れ、350rpm～400rpm で 1 バッチ 10 分間の粉碎を行った。

3. 検討結果

3.1 粗粉碎 (カッティングミルによる粉碎)

3.1.1 プリント基板の粗粉碎結果

粗粉碎を行うに際しては、プリント基板に付属する電源コネクタや比較的大型のトランス、金属補強フレームなどはカッティングミルの刃を破損する恐れがあり、粉碎が難しいため、目視により、プリント基板からこれらの部品を取り除いて粉碎を行った。粉碎物の目視による観察では、基板A、Bと基板C、Dとで、粒径や形状が異なっていた（写真6、写真7）。



写真6 基板A (粗粉碎試料)



写真7 基板D (粗粉碎試料)

粉碎生成物を0.5mm、1mm、2mm、5mmの篩いを用いて粒径分布を測定した。その結果、粒径分布は1mm～2mmになだらかな山を持つ分布を示し、粒径のそろった均質な分布は得られなかった（図2）。また、粒径分布はプリント基板によって異なり、電源基板の基板Aと基板Bが類似し、回路基板の基板Cと基板Dが類似していた。電源基板は、プリント基板自体の厚みがあることや、搭載電機部品が全体的に大型で、集積度も低く、大型の電気部品（大型のコンデンサ等）が回路基板に比べて多く含まれているため、粗粉碎物中の微小粒子の割合が低いと考えられた。なお、粒径分布（累積）は、プリント基板の種類にかかわらず、2mm以下の粒径の割合が概ね90%程度となっていた（図2）。

カッティングミルは、回転刃と固定刃の間を通

過するときには粉碎される構造で、試料の全てが同じ粉碎過程を受けるとは限らないため、均質な粉碎生成物を得ることは難しいと考えられる。このため、試料の均質性を確保するためには、粉碎の仕組みが異なる粉碎器で微粉碎する必要がある。

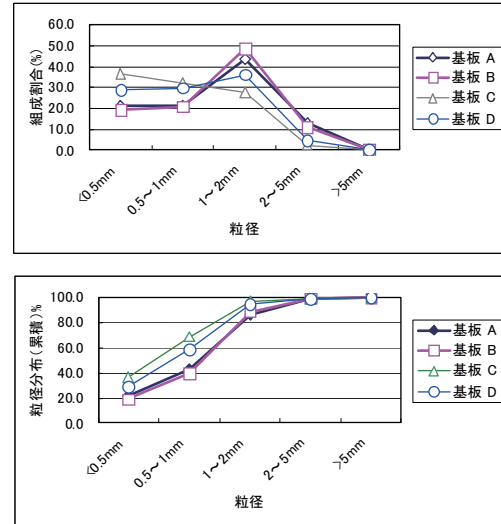


図2 プリント基板粗粉碎の粒径分布

3.1.2 液晶の粗粉碎結果

対象とした液晶ディスプレイは、約4cm×7cmの板状の部品で、ガラスやプラスチックの薄片と外周にプラスチック製または金属製の液晶封止材が用いられている。外枠の金属フレームを取り除いて、液晶ディスプレイをカッティングミルにより粗粉碎した。液晶ディスプレイは、プリント基板と比べ、材質が比較的均質なため、粉碎は容易であった。粒径分布はプリント基板と同様になだらかな山を持つ分布を示したが、プリント基板に比べて1mm以下の粒径の割合が高く、比較的均質な粉碎生成物が得られた（写真8、図3）。



写真8 液晶 (粗粉碎試料)

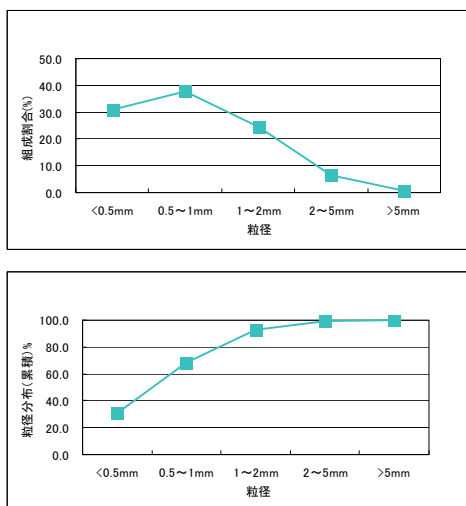


図3 液晶粗粉碎の粒径分布

3.2 微粉碎（遊星型ボールミルによる粉碎）

遊星型ボールミルによる粉碎は、10分間の粉碎で容器の温度が50℃～60℃になるため、350rpmで10分間粉碎し約60分放冷した後、400rpmでさらに10分間粉碎した。350rpmの第1段階の粉碎後、2mmの篩いで粒径別に分け、2mm以上の粉碎困難物を目視で観察した（写真9）。粉碎困難物としては、金属製の薄板、10mm程度の金属線、4mm～5mm程度の塊状の金属、プラスチックフィルム、ゴム状物質などであった。これら2mm以上の粉碎困難物は、形状や硬度から、遊星型ボールミルによる粉碎を継続しても粉碎が困難であると考えられるため、ハサミやニッパーを用いて手作業で細かく（おおよそ2mm以下）裁断し、2mm以下の篩い下と合わせて第2段階の粉碎（400rpm、10min）を行い、微粉碎試料を調整した。微粉碎試料は、2000 μ m、840 μ m、420 μ m、250 μ m、150 μ m、105 μ m、74 μ mの篩いを用いて粒径分布を測定した。



写真9 2mm以上の粉碎困難物

3.2.1 プリント基板の微粉碎結果

微粉碎を行った結果、目視による観察で基板Aと基板B、C、Dに明らかな違いが見られた（写真10、写真11）。基板Aは、金属片を多く含む粒状で、これに対し基板Dの微粉碎生成物は粉状であった。基板Aは他の基板に比べて、基板が厚く、大型の電気部品が搭載され、アルミニウム端子や鉛ハンダの割合が多いため、遊星型ボールミルによる粉碎が困難であったと思われる。

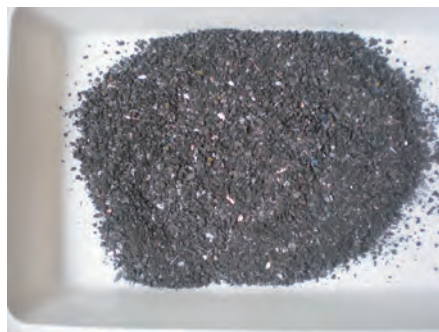


写真10 基板Aの微粉碎試料



写真11 基板Dの微粉碎試料

粒径分布は、基板Cは粒径0.074～0.105mm、基板Dは粒径0.105～0.150mm、基板Aは粒径0.840～2.000mm、基板Bは粒径0.250～0.420mmにピークを有する試料が得られた。なお、粒径分布（累積）は基板B、基板C、基板Dについては0.42mm以下の割合が95%以上で微粉碎されていたが、基板Aは、0.42mm以下の割合が20%程度、残りが0.42mm以上の分画となっており、他とは異なる粒度分布となっていた（図4）。

遊星型ボールミルによる粉碎で、第1段階で排出される2mm以上の粒径部分を、手作業で2mm程度まで裁断して、第2段階の粉碎を行うことで、粉碎効率が向上し、ほぼ全量が2mm以下の粒径に粉碎された。基板によって、最大粒径が異なるが、粒径のそろった比較的均質な粉碎試料が得られた。

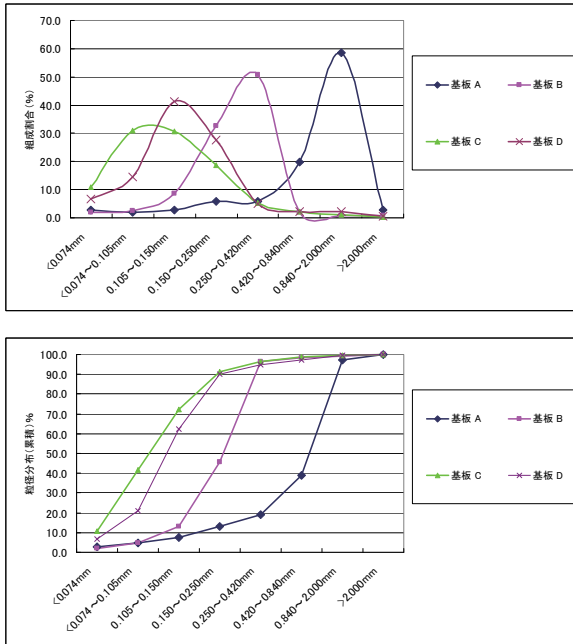


図4 プリント基板の微粉碎の粒径分布

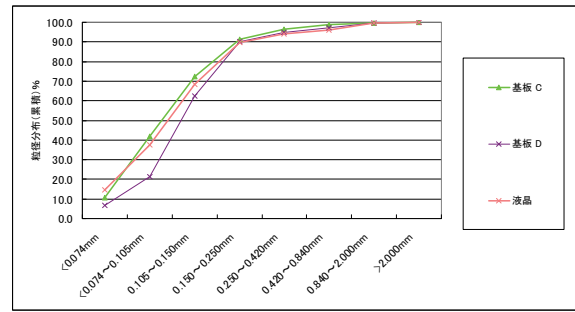
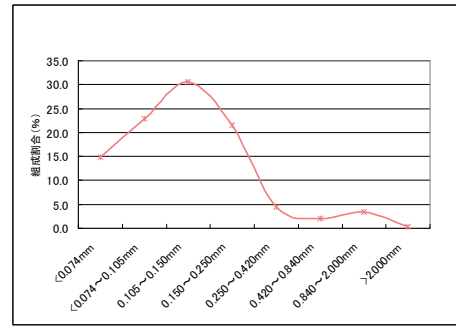


図5 液晶の微粉碎の粒径分布

以上の結果から、この方法で、比較的安価な家電製品で電源基板に近いプリント基板から、集積度の高いプリント基板まで、粒径 2mm 以下の比較的均質な粉体を得ることが出来た。また、殆どのデジタル家電のプリント基板は 0.5mm 以下の粒径にピークを持つ、微粉体試料を調整することが出来た。

3.2.2 液晶の微粉碎結果

粒径分布は、粒径 0.105~0.150mm にピークを有し、回路基板（プリント基板 C、D）に似た分布となっていた。液晶は、プリント基板と比べ、材質に偏りがなく粉碎は容易で、プリント基板に比べ比較的均質な粉碎生成物が得られた(写真 1 2、図 5)。



写真 1 2 液晶（微粉碎試料）

3.3 分析結果

本粉碎法で調整した微粉碎試料を用いて、プリント基板中の金属含有量について 3 回の繰り返し測定を行った。デジタルカメラおよび携帯電話のプリント基板を微粉碎した試料 1g を精秤し、Cu、Fe、Ni、Pb、Au、La、Nd は王水、Ta はフッ化水素酸-硝酸で分解し、ICP 発光分析法で金属含有量を測定した。Ta 以外の元素については、バラツキは小さく再現性の良い結果が得られた(図 6)。Ta のバラツキについては、Ta はフッ化水素酸でのみ分解が可能で、分解困難な金属の一種であり、分析時の分解状況に起因するものと考えられた。このことから、本粉碎方法で調整した試料は、均質で偏りが少なく、分析対象試料としての代表性が確保されていると考えられた。

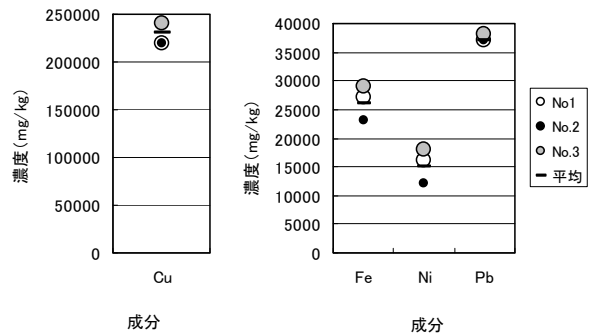


図6 微粉碎試料の化学分析（その1）

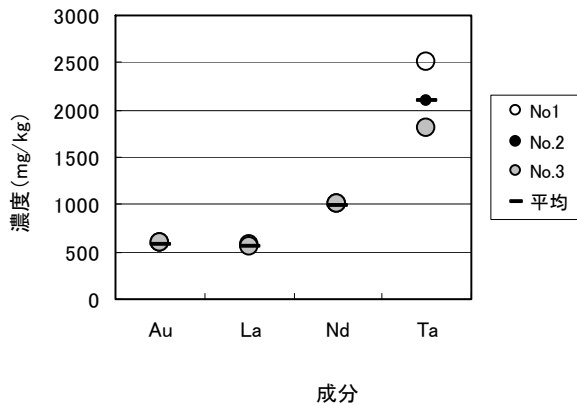


図6 微粉碎試料の化学分析 (その2)

4. まとめ

プリント基板や液晶などの電気・電子部品は、プラスチック、金属、ガラス繊維などの複合材料で構成され、その形状も針状の金属や板状の金属から円筒形、シート状と多種多様である。偏りの少ない分析試料を調整するため、形状や大きさおよび硬度の異なる材質の複合体であるプリント基板をカッティングミルと遊星型ボールミルとを組み合わせた粉碎方法により粉碎した。

カッティングミルによる粗粉碎を行った結果は、2mm以下の粒径粒子が約90%に粉碎されるが、粒径分布は1mm～2mmになだらかな山を持つ分布を示し、粒径のそろった均質な分布は得られなかった。しかし、分析対象の試料を少量抽出するための試料の混合操作、および0.5mm以下に微粉碎するための前段の粉碎操作としては有効であった。

分析対象試料としては、微小粒子の割合が高く、均質な試料が望ましいため、さらに遊星型ボールミルで微粉碎を行った結果は、液晶や殆どのプリント基板で、粒径0.5mm以下で比較的均質な試料の調整が可能であった。但し、集積度が低く電源基板に近いプリント基板は、比較的大きい電機部品や金属片を多く含むことから、0.5mm以下に粉碎することは困難であったが、均質な粉碎生成物が得られた。

微粉碎した試料で金属含有量を測定した結果、金属含有量のバラツキは小さく、プリント基板中の金属含有量を測定するための試料として、均質な試料が得られた。これらのことから、本粉碎方法は、プリント基板や液晶ディスプレイの金属含

有量測定のための化学分析試料を作成する際に、代表性を有する偏りの少ない試料を得るための粉碎方法として有効な方法と考えられた。また、カッティングミルおよび遊星型ボールミルは、ともに汎用的な粉碎器であることから、これらを用いた粉碎方法は、実用性も高い方法と考えられた。

5. 謝辞

本研究は、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) からの委託事業 (使用済小型電子・電気機器からのレアメタルリサイクルのシステム構築に係る調査) として実施した。

有用金属成分の含有量調査のための粉碎方法の検討にあたり、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構及び財団法人 福岡県環境保全公社 リサイクル総合研究センターをはじめ、ご指導ご協力いただいた各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 総合資源エネルギー調査会鉱業分科会 (2004) : レアメタル対策部会—中間報告—
<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g40728a01j.pdf>
- 2) 環境省, 経済産業省 (2009) : 平成20年度使用済小型家電からのレアメタルの回収及び適正処理に関する研究会とりまとめ
<http://www.meti.go.jp/committee/summary/0004564/g90604aj.html>
- 3) 日本工業標準調査会 : 日本工業規格 JISK0060-1992 産業廃棄物のサンプリング方法
- 4) 日本分析化学会編 (1978) : 試料調整, 丸善株式会社, pp361-366

Summary

It is an accepted fact that the precious metal contents are high in small digital appliances. To make the metal recycling system about small electrical and electronic equipment waste, it is necessary to find the average metal contents in each appliance. Therefore, the sample preparation for chemical analysis

is important to obtain appropriate results. In this paper, the milling method for printed circuit board and liquid crystal display are studied. The homogeneous and fine particles, under 0.5mm particle size, are possible to be prepared by cutting mill and ball mill. We are able to confirm that this milled resultant sample is homogeneous for chemical analysis by results of measured metal contents.

This milling method is regarded as an effective and practical method as a sample preparation method to measure metal contents in a printed circuit boards and liquid crystal display.