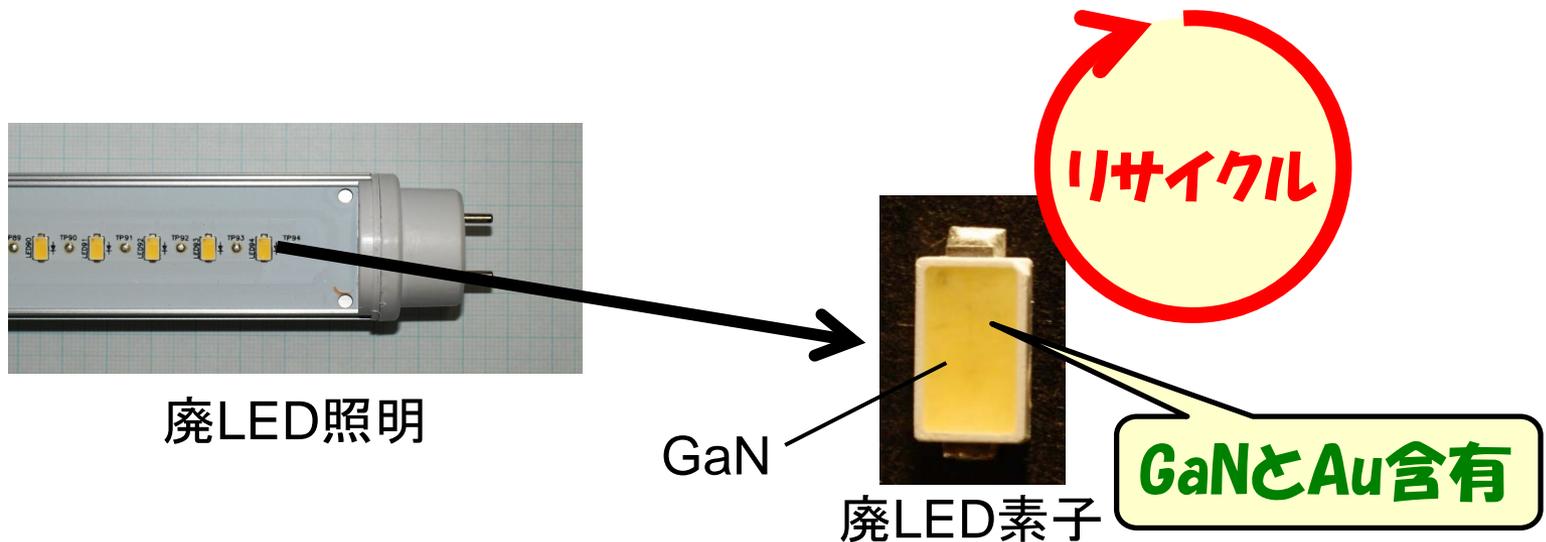


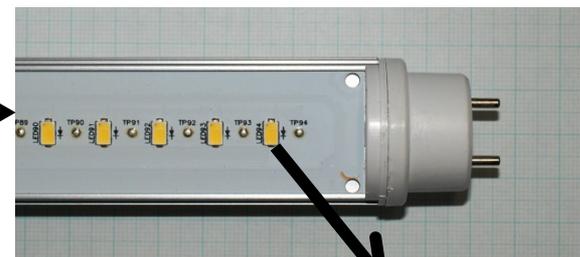
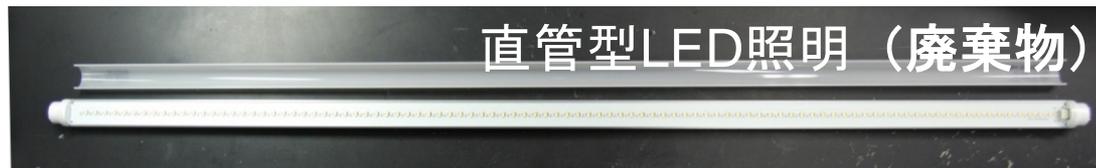
噴流床を用いた廃LED素子からの酸化ガリウムの 分離・回収における流れの可視化



明石 孝也

【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)



- **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素子

GaNとAu含有



破砕選別リサイクル

**廃LED照明の
物流を構築**

法政大学
ガリウム濃縮へ (研究開発中)

再生アルミニウム
廃LED素子 (選別試験研究中)
廃LED素子、廃フラ基板等

軽量物残渣
(適正処理)



【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。

- 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



廃LED素子

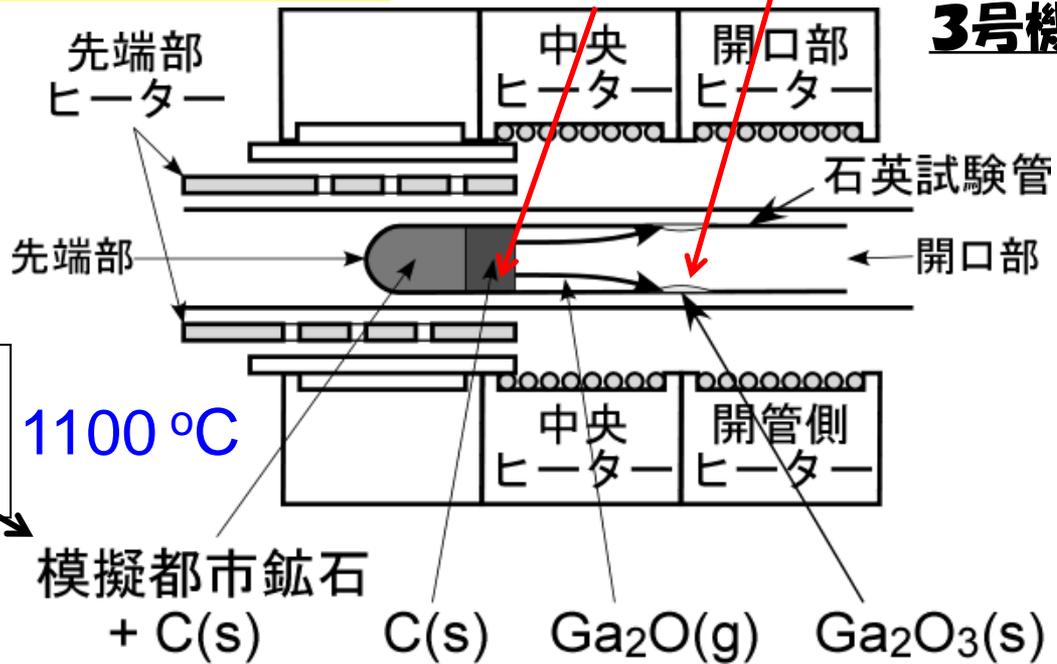


従来の研究(実験方法:酸化ガリウム分離・回収)

炭素熱還元-酸化法

分離 回収

3号機



GaN-Al₂O₃混合物
(質量比1:1)

1100 °C

模擬都市鉱石

+ C(s)

C(s)

Ga₂O(g)

Ga₂O₃(s)

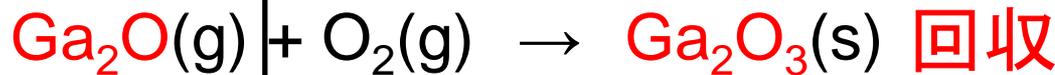
炭素熱還元 (Ga価数: +3 → +1)

極微量



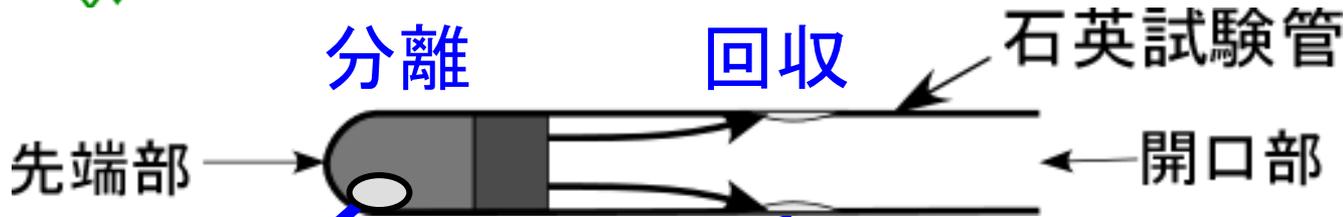
分離

酸化



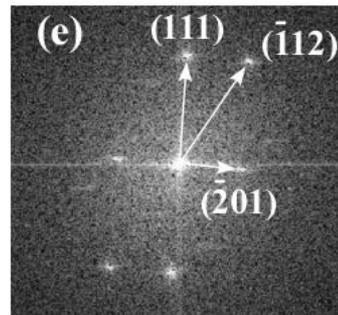
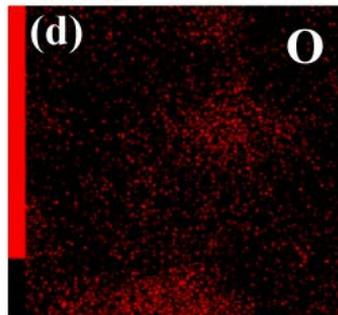
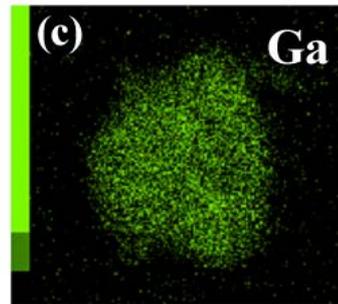
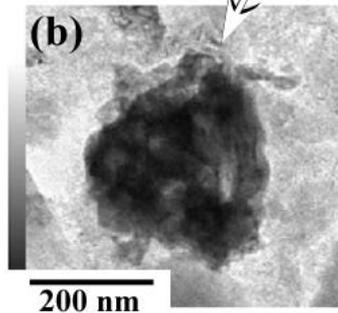


従来の研究(石英製試験管に付着した白色物質)



金属Ga
残留

ガリウムの
分離が不十分



・GaN-Al₂O₃から
Ga₂O₃を分離・回収

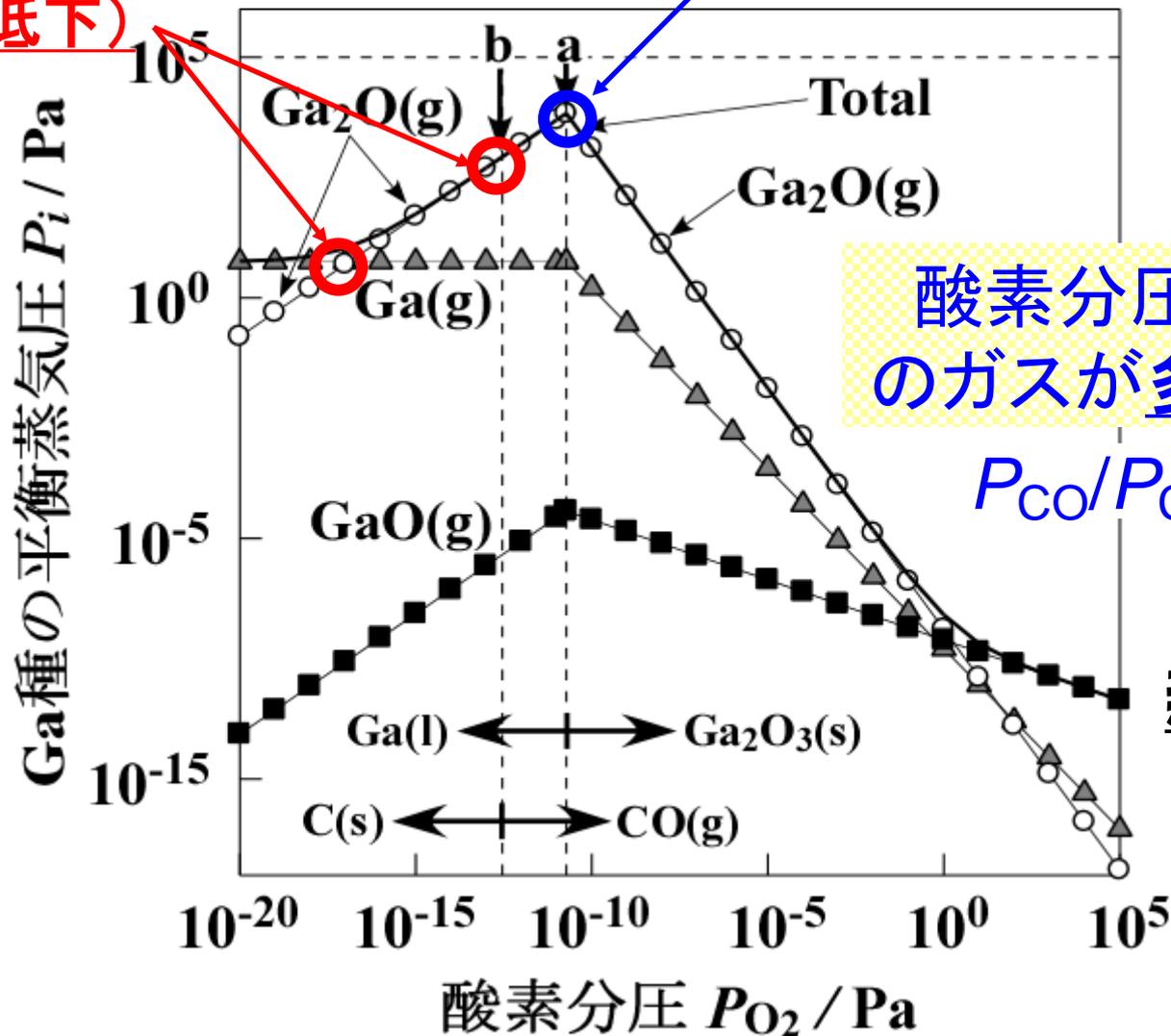
収率測定不可能
(0.0001 g未満)

β-Ga₂O₃と同定

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)

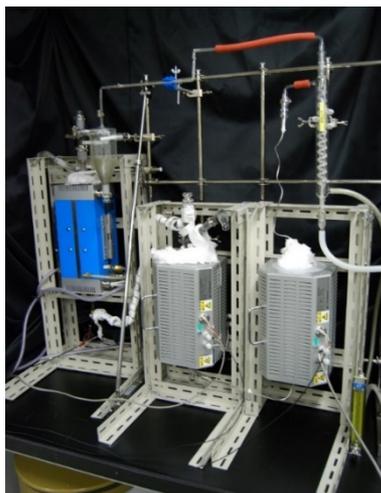
Ga種の蒸気圧の最大値



新装置を
開発

噴流床による酸化ガリウムの分離・回収プロセス

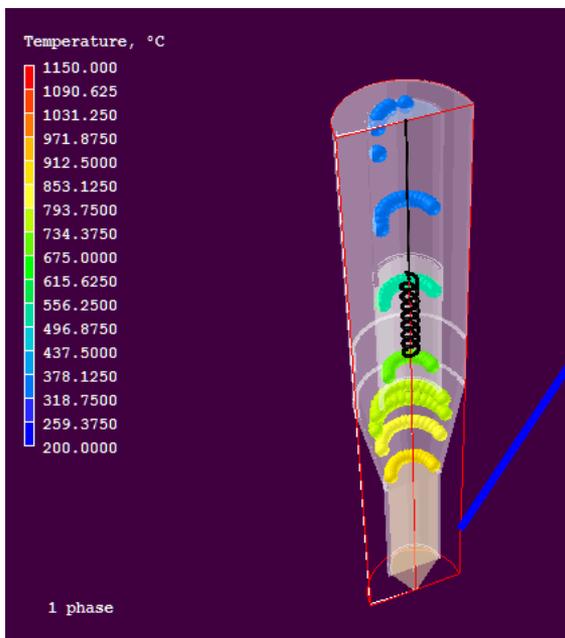
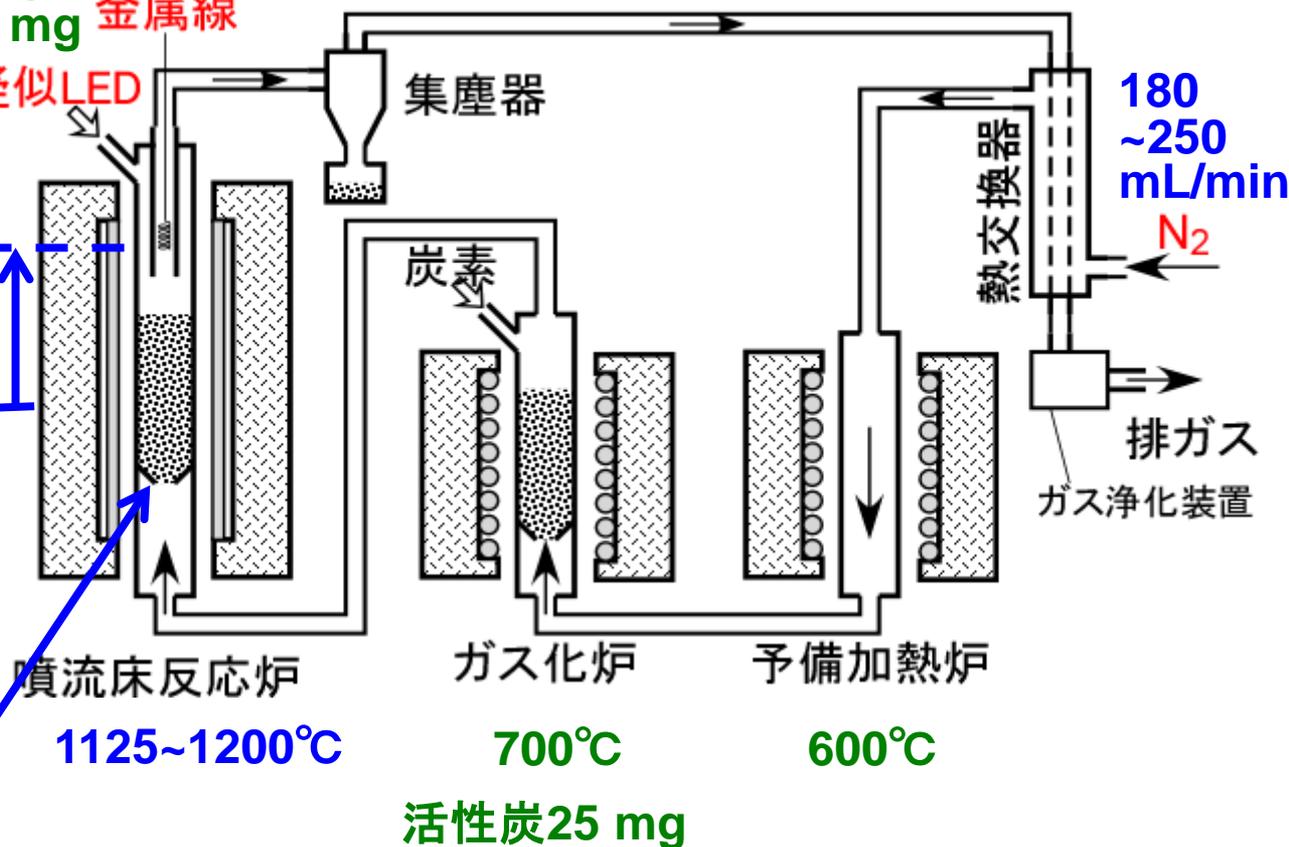
特願2015-253386, 「金属化合物濃縮装置」, 法政大学



GaN: 25 mg
Al₂O₃: 25 mg 金属線

5号機

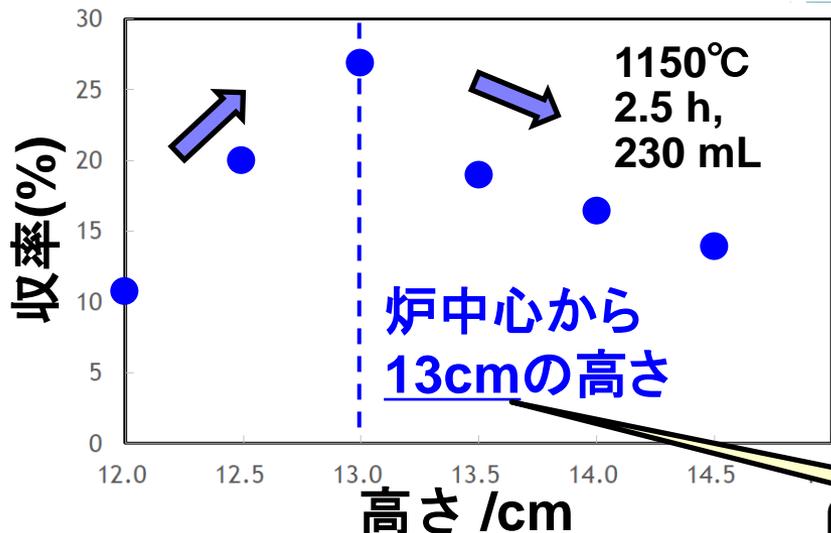
疑似LED
12~14.5 cm



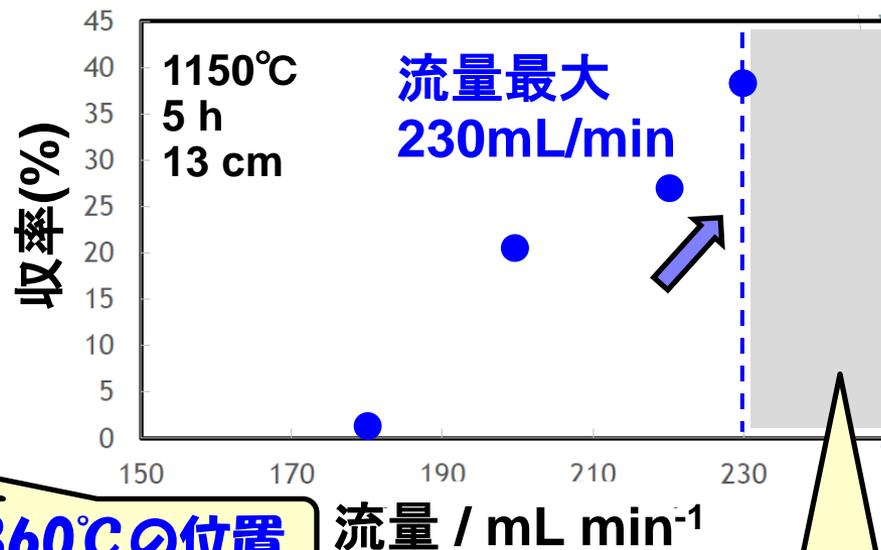
有限体積法 (Phoenics) による
熱流体シミュレーション

疑似LED*を用いた各種運転条件の最適化

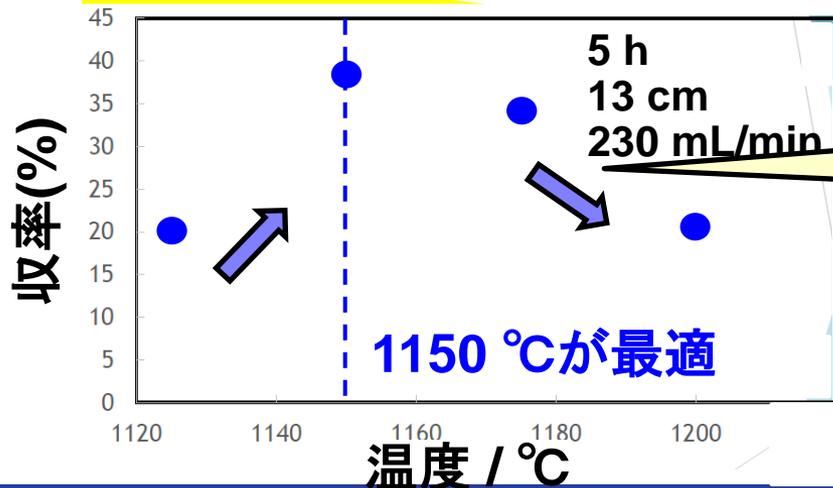
回収部(らせん状)高さ



窒素ガス流量



噴流床反応温度

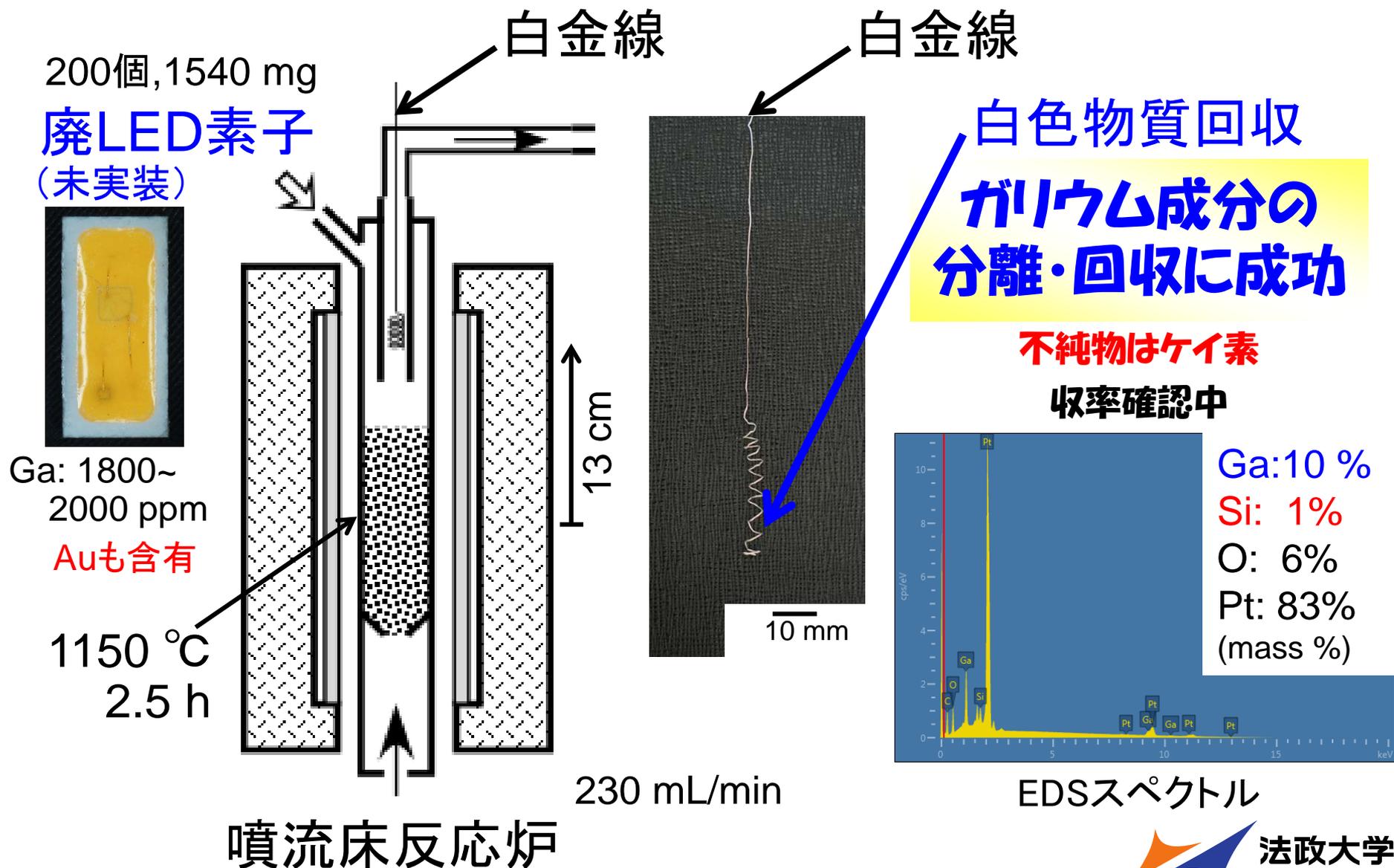


回収部より
下流に輸送

粉体が下流に
飛散

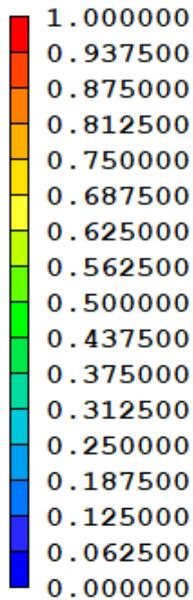
* 疑似LED: GaN-Al₂O₃混合粉末

廃LED素子から分離・回収された白色物質

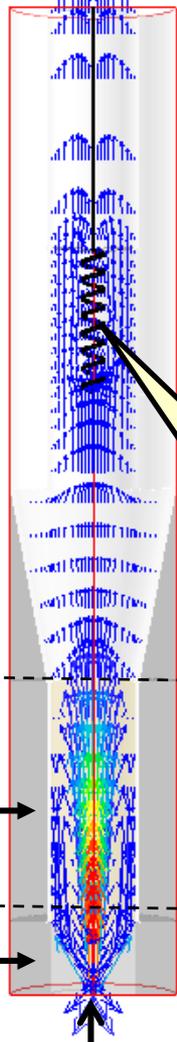
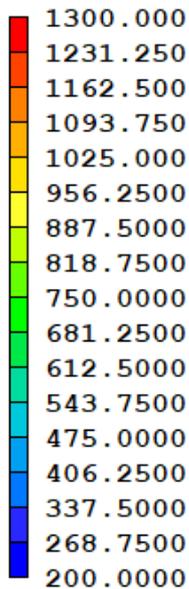


噴流床内の気体の流れと温度分布

Velocity



Temperature



気流の乱れ

核生成促進

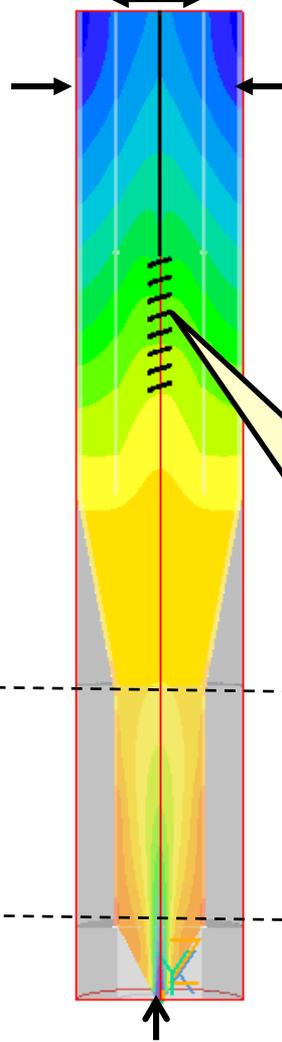
230 mL/min

孔: 1.5mmφ

粉体充填率: 30%

粉体充填率: 30%

17 mmφ



有限体積法
(Phoenics)による
熱流体シミュレーション

32 mmφ

適度な温度勾配

酸化

200 °C

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)

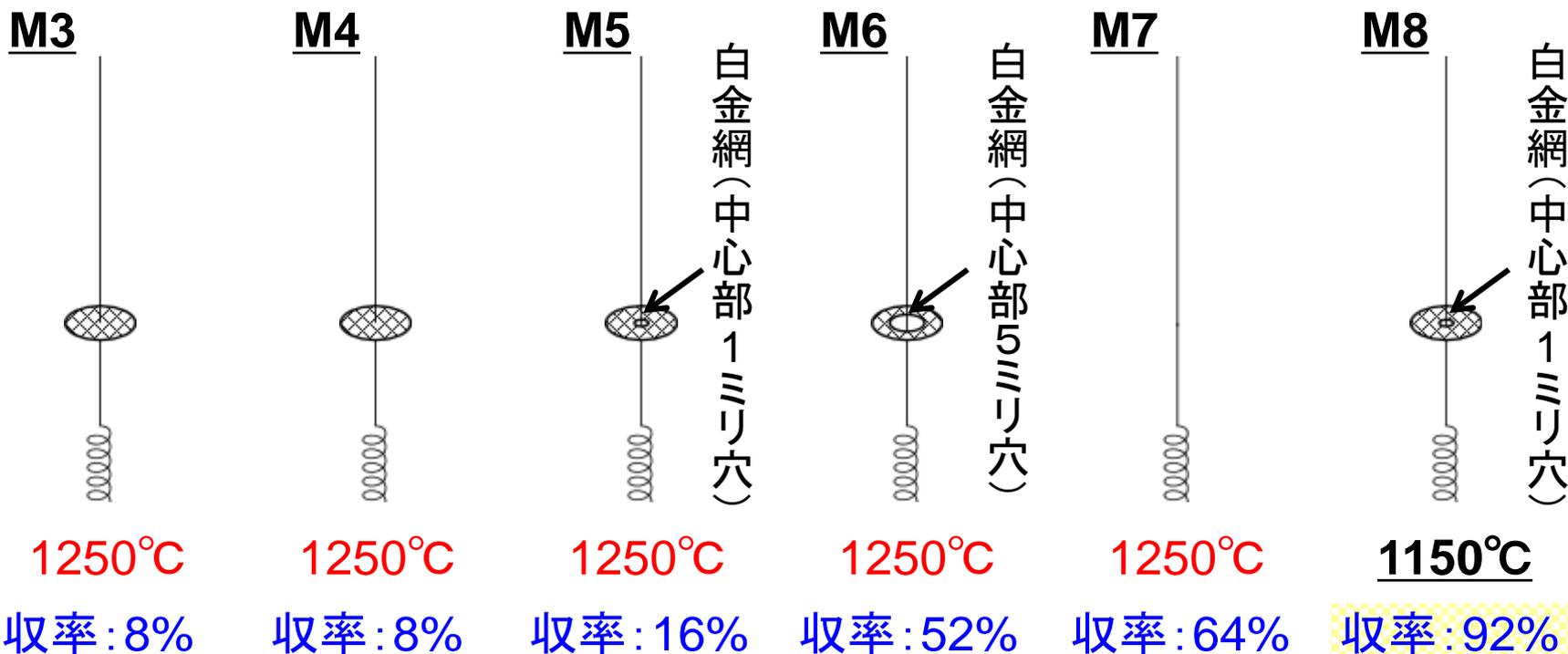
Ti は残渣にのみ検出

残渣にGaは残存しなかった。

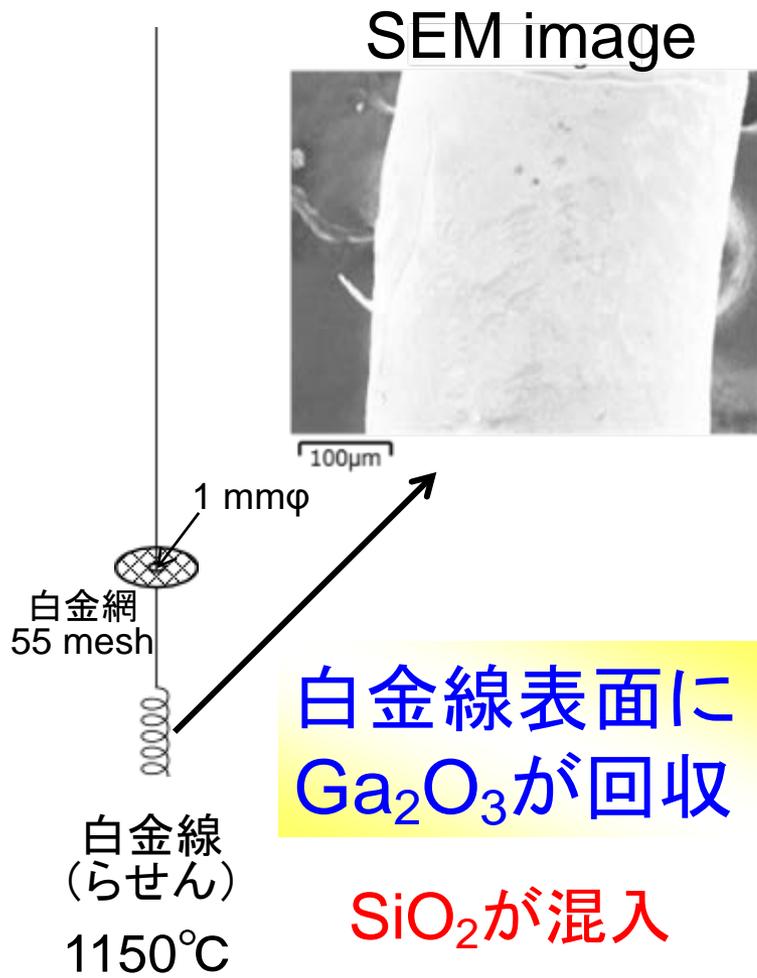
Ga回収部に課題あり

回収物(M3~M8)のICP分析結果

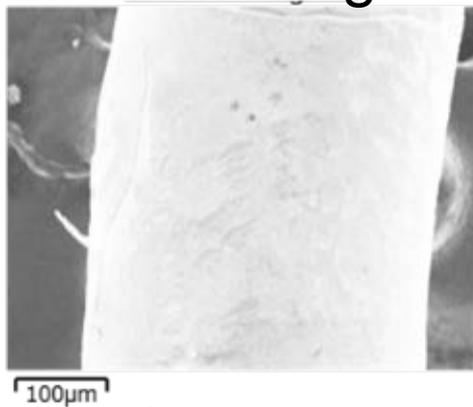
試料名	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Pt網穴径	穴無し	穴無し	1 mm φ	5 mm φ	網無し	1 mm φ
還元層中心部温度 / °C	1250	1250	1250	1250	1250	1150
Ga収量 / mg	0.19	0.18	0.4	1.3	1.6	2.3



回収部白金線のSEM像とEDSマップ (Ga回収率92%)



SEM image

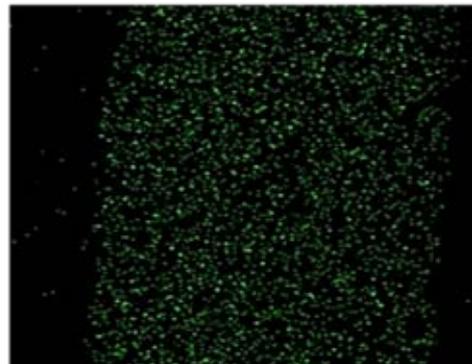


白金線表面に
 Ga_2O_3 が回収

SiO_2 が混入

収率: 92%

Ga



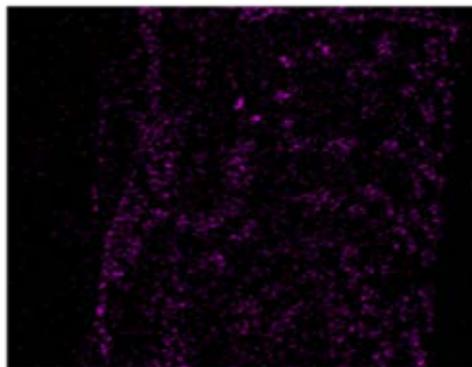
全体的に分布

Si



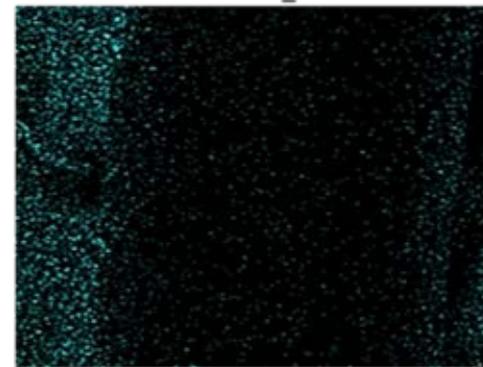
局所的に分布

O



不均一だが、
全体的に分布

C





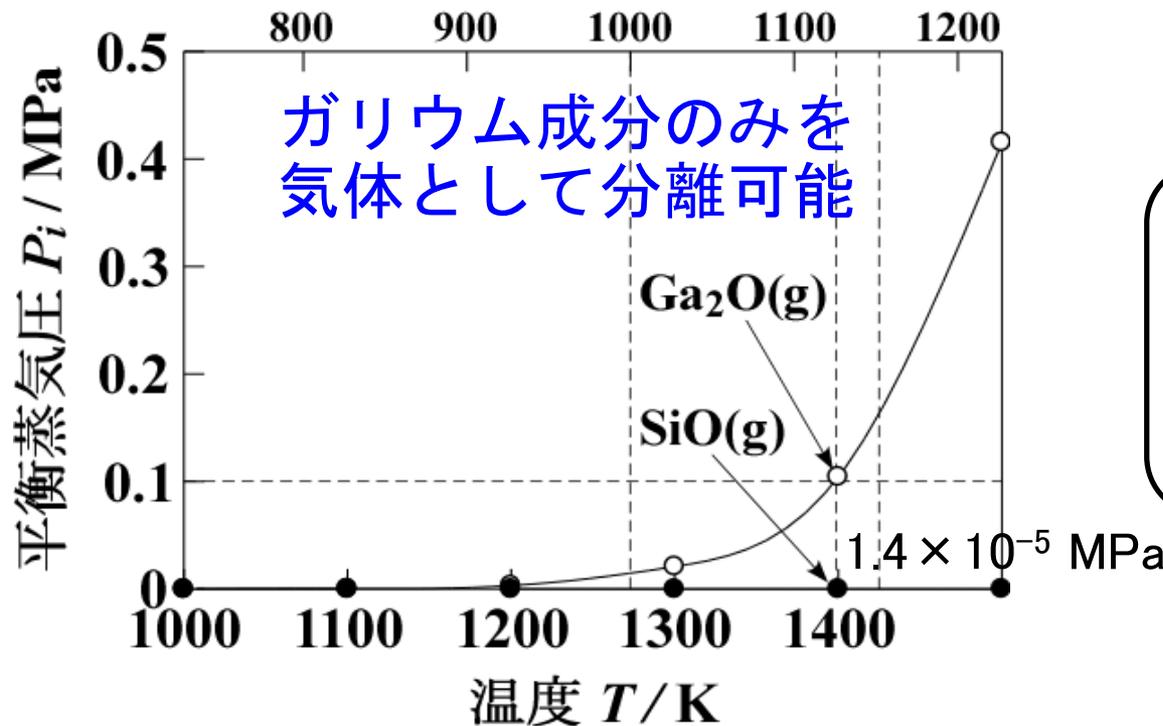
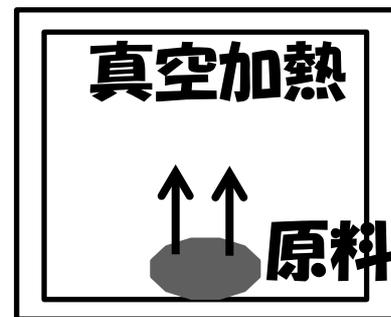
高温加熱で起こる気体生成反応

無酸素状態※で進行する気体生成反応

※計算のための仮定



温度 $\theta / ^\circ\text{C}$



他の成分は
(ほとんど)
気体にならない

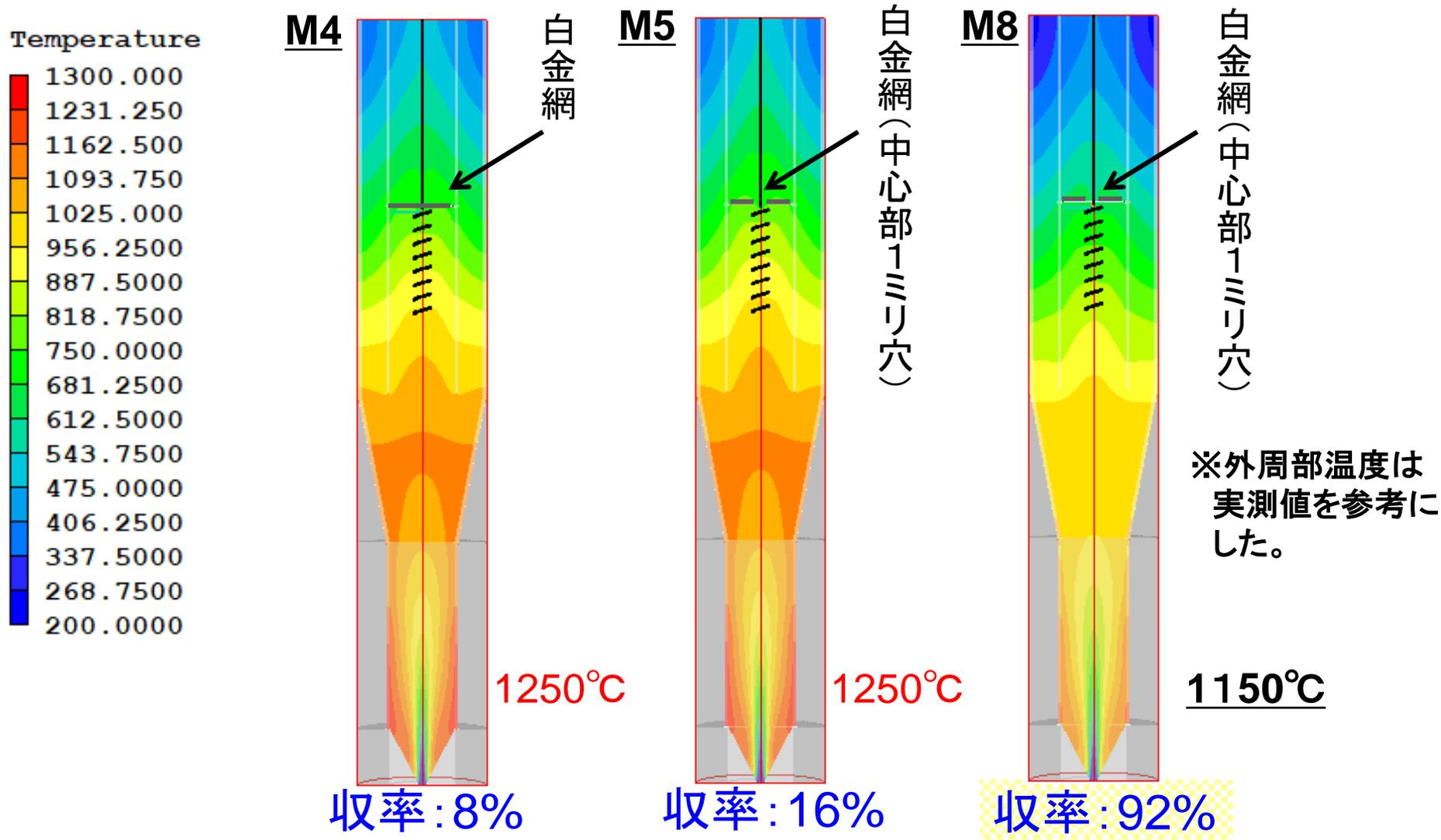
Al₂O₃, Lu, Ti, Fe, Sr

要検討

Au, Ag, Cu, Sn, (Na)

熱力学的には、更なるケイ素の除去は可能

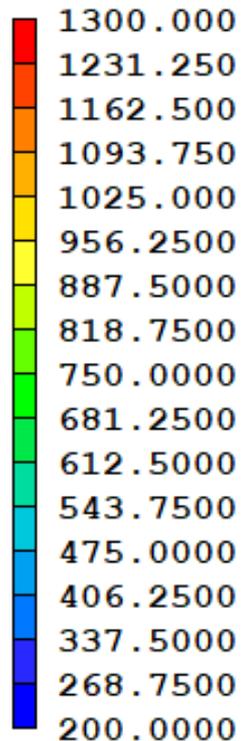
噴流床内の温度分布シミュレーション(有限体積法(Phoenics))



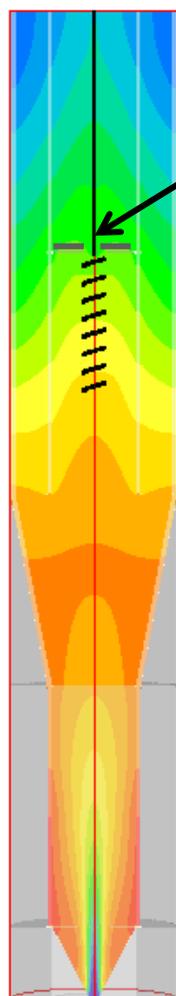
炉内温度分布が収率に及ぼす影響は大きい。

噴流床内の温度分布シミュレーション(有限体積法(Phoenics))

Temperature



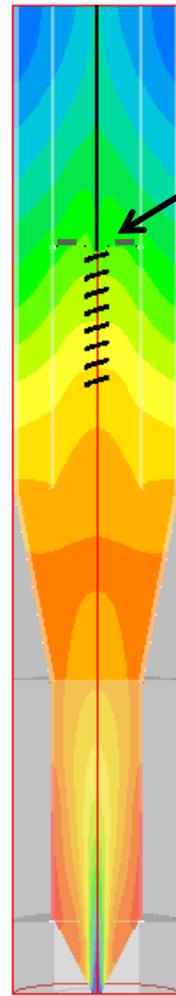
M5



1250°C

収率: 16%

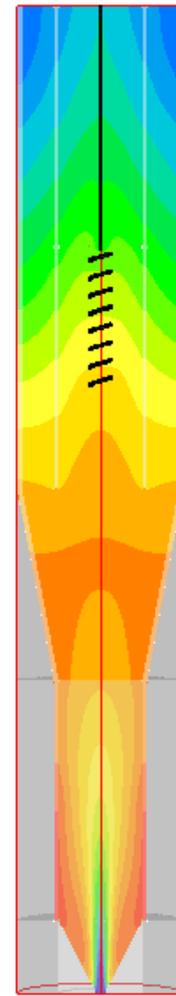
M6



1250°C

収率: 52%

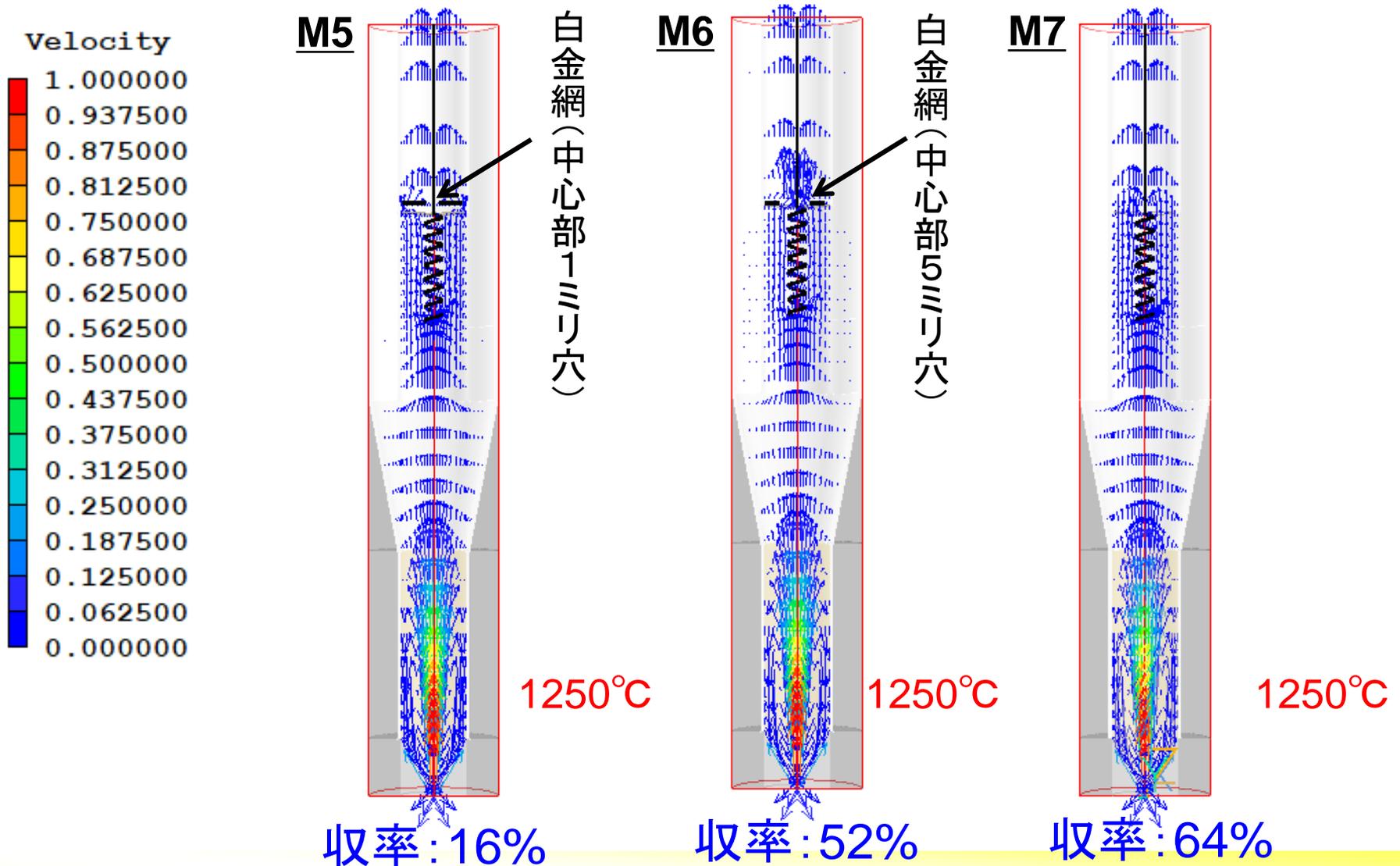
M7



収率: 64%

回収部の白金網が**温度分布**に及ぼす影響は小さい。

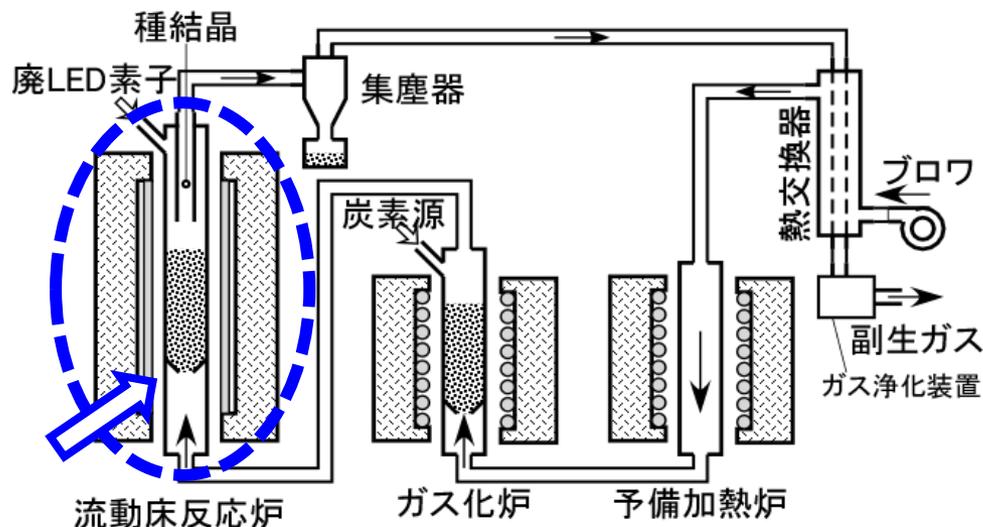
噴流床内の気流のシミュレーション(有限体積法(Phoenics))



回収部の白金網は、**流れ**に影響を及ぼしている。

噴流床式 v.s. 吹込みノズル式 (浸漬ノズル式)

噴流床



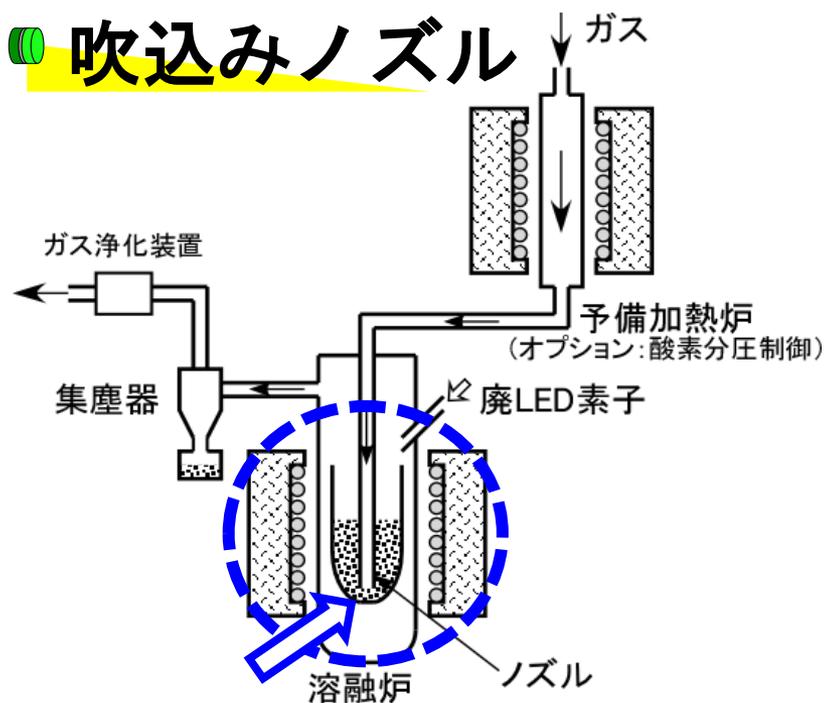
噴流床式 (5号機)

- ・酸化ガリウム分離・回収に特化した設計

酸化ガリウム回収の収率向上を目指す。

特願2015-253386, 法政大学

吹込みノズル



吹き込みノズル式 (6号機)

- ・既存設備の改造を想定した設計

既存製錬プロセスと両立させて、投入熱量の低減を図る。

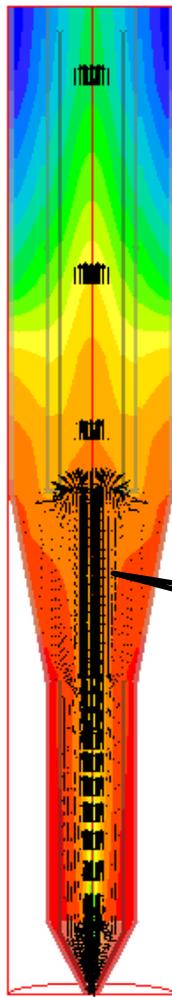
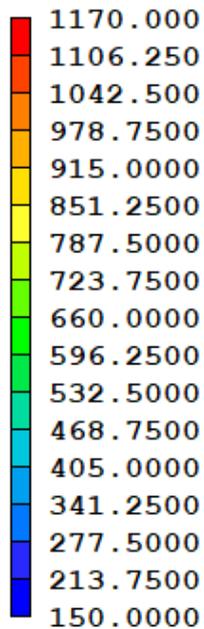
特願2016-249502, 法政大学

噴流床のアドバンテージ

噴流床

吹込みノズル ↓ 吹込み口

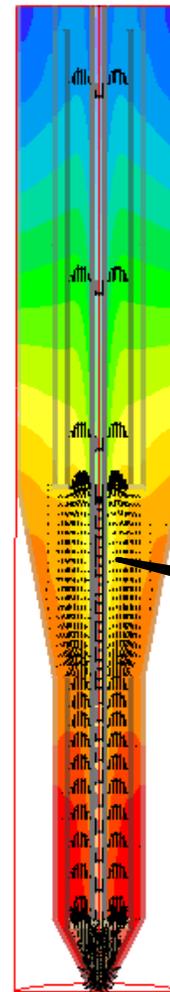
Temperature



熱いガスを噴き上げる

分離を促進

↑ 噴出口



冷たいガスを吹き込む

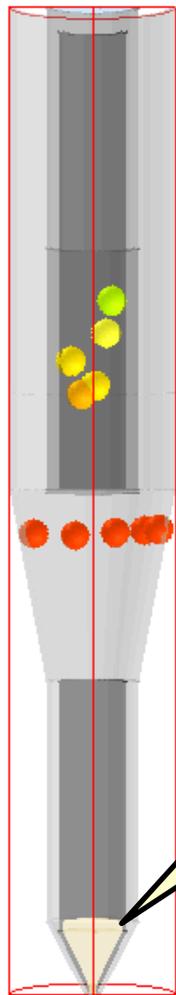
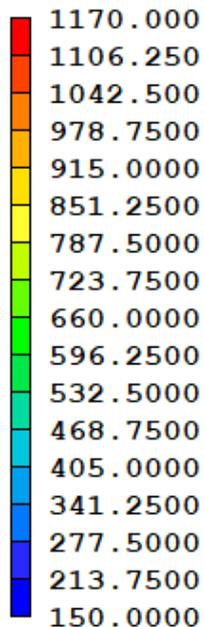
噴流床のアドバンテージ

噴流床

吹込みノズル

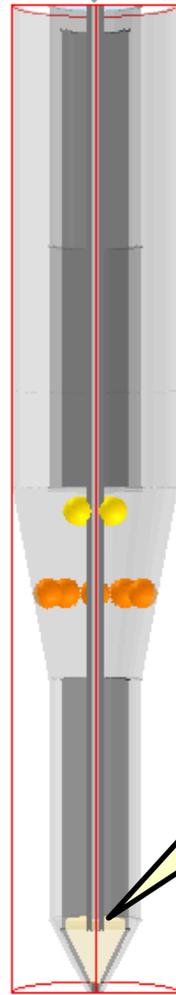
吹込み口

Temperature



熱いガスを
巻き上げる

1 phase, Spouted Bed at 1150 C
噴出口



冷たいガスを
吹き込む

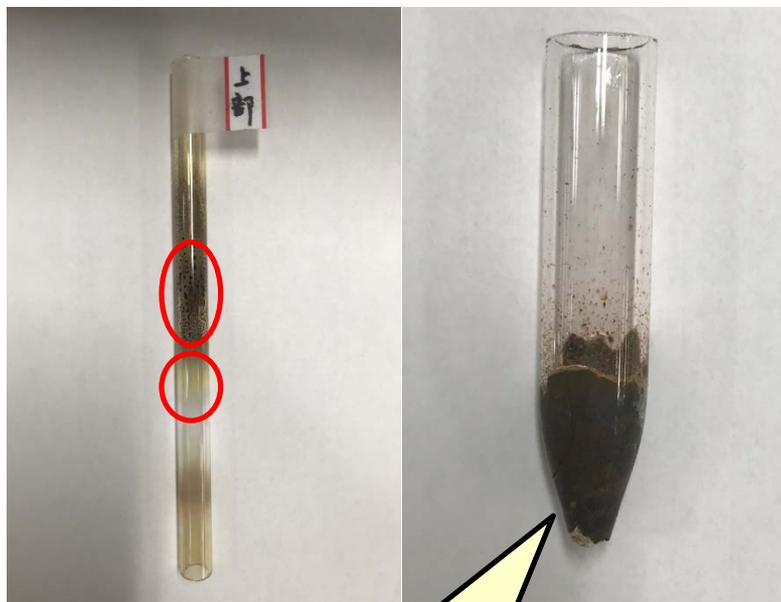
1 phase, Blow Nozzle at 1150 C

噴流床のアドバンテージ

噴流床

石英回収管

残渣



炭化が促進

吹込みノズル

ノズル 石英回収管

残渣



炭化が不十分

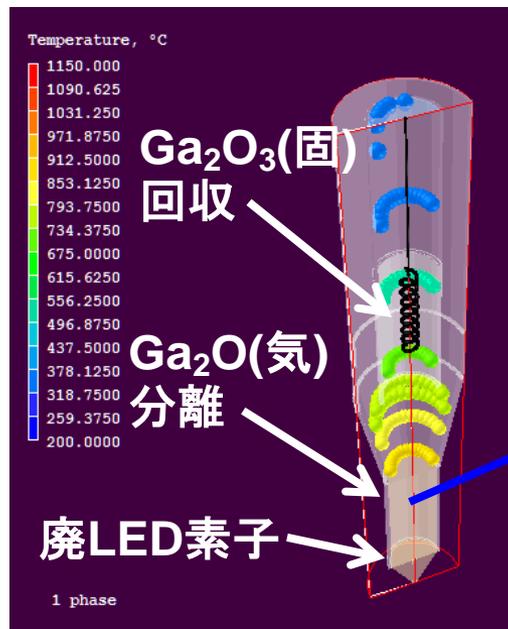
※極端な例を示しています。(傾向は妥当です。)

- ・残留素子は噴流床式の方が炭化が進んだ。
- ・噴出床式の方が下方に物質が付着した。

LED素子からの酸化ガリウム(レアメタル)の分離・回収

- 廃LED素子から酸化ガリウムを回収する新装置を設計し、
卓上装置にて実証した。

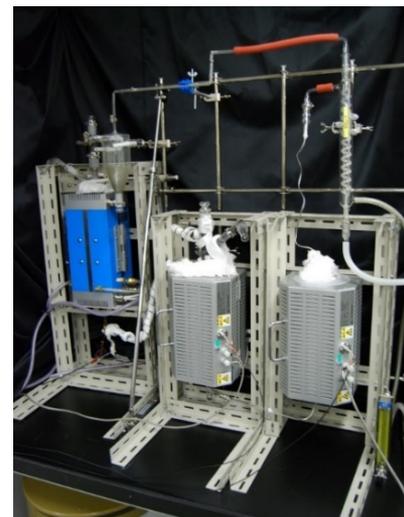
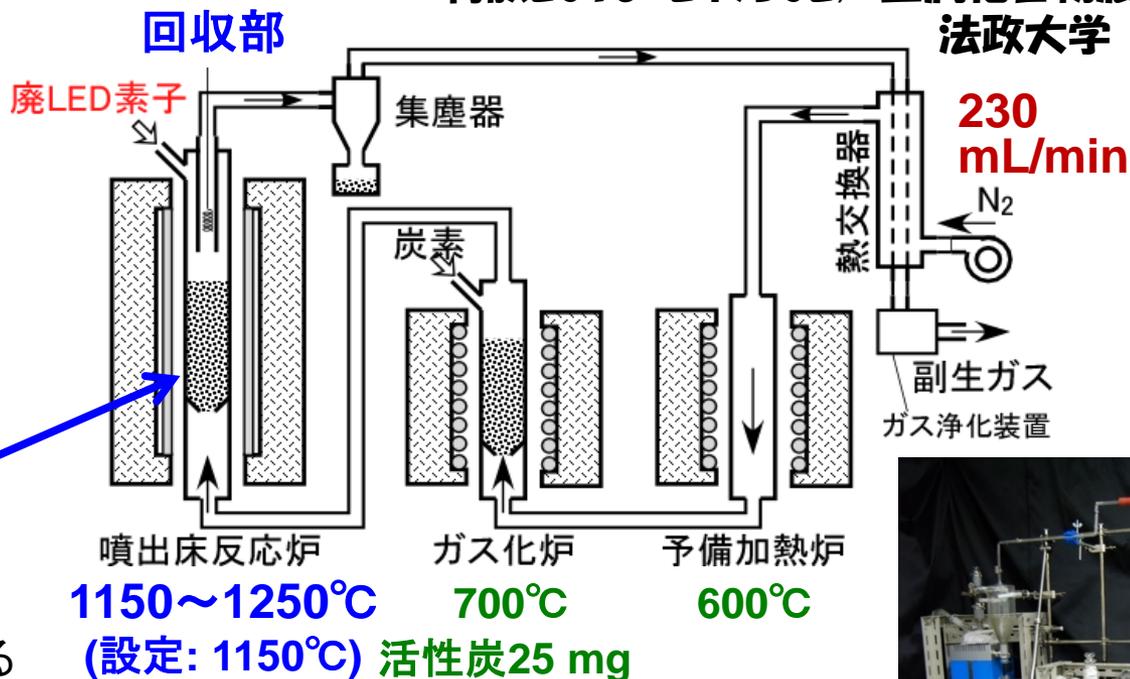
特願2016-249502, 「金属化合物濃縮装置」,
法政大学 明石孝也



有限体積法(Phoenics)による
熱流体シミュレーション

原料 (廃LED素子200個) 中のGa含有量: 2.5 mg

新装置により、収率92%(最大値)で回収



卓上リサイクル装置

まとめ

- 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。 → 乾式精錬に優位性

謝 辞

- ・本研究は、**環境省**平成27-29年度**環境研究総合推進費**補助金3K153012の交付を受けて実施した。
- ・本研究は、**環境省**令和1年度**省CO2型リサイクル等設備技術実証事業**(研究分担)の交付を受けて、研究を行っている。
- ・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。



ご清聴ありがとうございます。