

1-13

家電製品などからの廃棄プラスチック類の 液相分解法によるハロゲン固定とケミカルリサイクル

(産業技術総合研究所) ○佐藤芳樹、伊藤信一、Rodrigo Gonzalez
(日本ピクター) 川合 登、辻田公二、(大紀アルミ) 富井奎司
(新日鐵化学) 宮永俊明

1. 緒言

本年4月より家電リサイクル法が実施されたのに伴い、各地で使用済み家電製品の収集・選別が精力的に行われ、粉碎・選別・再利用を一環して行うための実証プラントの運転も開始されている。これらの工程では、家電製品からバッテリーあるいは大型ガラス部品などを解体、除去した後の廃棄物は一般にシュレッダーによって細かく粉碎され、比重分離などのマテリアルリサイクルによって有価な金属類を回収している。しかしプリント回路基板などのプラスチック廃棄物については現状埋立などが行われているだけで、有効な再利用方法は提案されていない。これらのプラスチック部品には難燃剤として臭素を含むことから、その脱ハロゲン化技術の開発が課題となる。本研究ではプラスチック部品を含む家電製品などからの廃棄物について、主に重油などの一般溶剤存在中、440℃での液相分解を行い、ハロゲン元素の分布解析に基づいて、ハロゲン元素の固体残渣への固定化の可能性および液状生成物のケミカルリサイクルについて検討した。

2. 実験

本実験で使用した廃棄物は (A) バッテリーなどを解体除去した携帯電話廃棄物、(B) コンピュータなどで使用される回路基板、(C) テレビ等のポリスチレン製の外枠、(D) 自動車解体過程で生成したシュレッダーダストである。液相反応は内容積 200ml の電磁攪拌式オートクレーブにより、溶剤と粉碎した廃棄物との重量比、2.5:1 で仕込み、窒素加圧下 (0.5~2MPa)、440℃、反応時間 1hr の条件で行った。幾つかの実験では CaCO_3 または Na_2CO_3 などをハロゲン元素の固定化剤として加えた。実験に使用した廃棄物粉碎品は 820℃、4時間、空气中で燃焼し金属、ガラスなどの無機物の含有量を測定した。反応によって生成したガス中の塩素、臭素類は水に吸収させた後イオンクロマト法にて定量した。またスラリー状の反応生成物はろ過法によって固体残渣と液状生成物とに分離し、各々塩素、臭素含有量をポンプ燃焼・イオンクロマト法にて定量した。液状生成物についてはさらに 330℃、400Pa での真空蒸留を行い、留出油についてはガスクロマトグラフによって組成解析を行った。

3. 結果および考察

家電製品などでは多種多様なプラスチックが使用されており、回路基板などを中心にエポキシ、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂も使用されている。本研究で取り上げる液相分解法ではテトラリンのような水素供与性溶剤を使用した場合、熱硬化性樹脂をほぼ 100%分解し、フェノール類などのモノマーを生成できることで知られている。LCO や重油などの一般溶剤を使用しても特殊な構造の樹脂を除いてほとんどのプラスチックを可溶化できる。表1に廃棄物試料を重油または LCO(石油精製工程中の FCC 設備から生成する軽質残油成分)を溶剤として 440℃で液相分解した結果を示した。表中には各生成物の収率および塩素、臭素の含有率とともに廃棄物試料中の金属、ガラスなど無機物および塩素、臭素の含有量も付記してある。液状生成物の塩素、臭素分析値には溶剤、溶剤からの反応生成物、プラスチックからの分解生成物が含まれている。表1によると4種の廃棄物の内(D)を除いて、有機成分の 61~94wt%がガスまたは液状成分に転換された。テトラリンを溶剤として同条件での液相分解反応を行った場合には、有機質の転化率はほ

Table 1 Experimental result

Run No.	A		B		C		D	
Sample waste	Mobile Phone		Printed Circuit Board		TV Back Cover		Car Dust	
Inorganics (wt%)	27.8		71.2		0.18		40.0	
Cl (wt%)	0.30		0.16		<0.01(ppm)		4.34	
Br (wt%)	1.33		3.91		8.00		<0.01(ppm)	
React. Temp (C)	440	440	440	440	440	440	440	440
React. Time (hr)	1	1	1	1	1	1	1	1
Solvent	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	LCO	Rec. Heavy Oil	Rec. Heavy Oil
Additives		CaCO ₃		CaCO ₃		CaCO ₃		CaCO ₃
Conv. (wt%)	69.3	71.4	18.9	25.7	74.8	80.7	33.8	35.5
Gas (wt%)	27.0	31.8	17.8	8.9	4.0	5.6	18.8	25.1
Cl (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	<0.01
Br (ppm)	0.50	<0.01	2.70	0.38	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
Liquid (wt%)	41.0	38.2	0.3	10.9	70.0	73.3	10.1	8.4
Cl (ppm)	3.00	3.00	32.00	27.00	<0.01	<0.01	40.00	37.00
Br (ppm)	8.00	8.00	<0.01	<0.01	2000.00	102.00	<0.01	<0.01
Water (wt%)	1.3	1.4	0.9	5.9	0.8	1.8	4.9	2.0
Residue (wt%)	30.7	28.6	81.1	74.3	25.2	19.3	66.2	64.5
Cl (wt%)	0.10	0.14	0.065	0.06	0.01	78(ppm)	2.84	2.21
Br (wt%)	2.00	1.99	2.60	1.72	11.00	9.52	0.22	0.12

LCO Cl: <1ppm Br: <1ppm Recovered heavy oil Cl: 848ppm, Br: <0.01ppm

ば 100% (D で 82wt%) と高く、水素供与性能をほとんど持たない重質系の一般溶剤を使用した場合には一部の熱硬化性樹脂などの分解が進まなかったと考えられる。ガス生成物収率は A,B,D のサンプルの場合には廃棄物重量に対して 20wt%前後と高い。主な成分は A,B では C₃,C₄ 炭化水素、C ではメタン、D では CO₂ が約 50wt%であり、表 1 に示したように塩素、臭素含有量は極めて低い。溶剤成分も含めた液状生成物中の塩素、臭素含有量はほとんどの場合極めて低い。廃棄物(C)から生成した液体生成物中の臭素含有率は 2000ppm と高いが、反応系に CaCO₃ を添加したところ 100ppm と激減した。したがって廃棄物中に含まれる金属成分あるいは添加した CaCO₃ などによってハロゲン元素のほとんどが固定化されたため、液状生成物中には塩素、臭素が含まれなかったと考えられる。固定化剤については、今後さらに検討を加える。液状生成物中には A では主に BTX、B ではフェノール類、C では 60~70wt%の高収率でスチレン、エチルベンゼンが検出され、D からは広い炭素数範囲の n-パラフィンが生成した。本研究では図 1 に示したように、リサイクル設備内の動力用に使用されている重質油を溶剤とした場合を想定して、各種廃棄物を液相分解法によって処理し、得られたガスおよび液状生成物を設備内で再利用する一方、ハロゲン元素を金属とともに残渣として固定できる方法を検討した。今後、家電製品などのリサイクル率の向上あるいは一層の環境対策が求められる場合にはマテリアルリサイクルとの組み合わせによって、液相分解法は選択種の一つになり得る。さらに同種の廃棄部品が高濃度で収集される状況では、液状生成物から有用な化学原料を回収することも可能と考えられる。

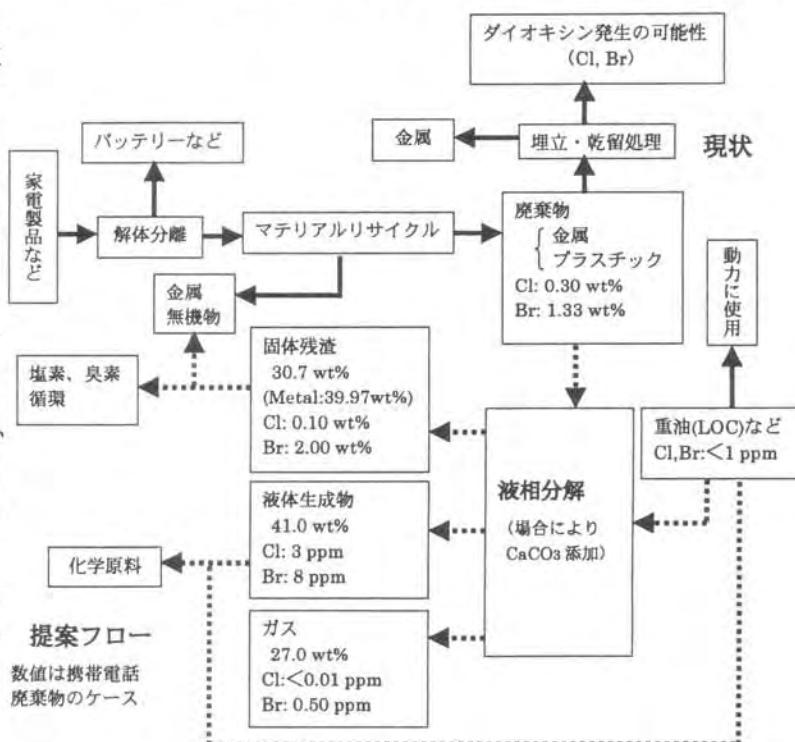


図 1 リサイクルフロー