

P-11 電気・電子部品の化学リサイクルにおけるハロゲンおよび金属類の挙動

(産業技術総合研究所) ○佐藤芳樹*、近藤康彦、櫛山暁、伊藤信一
(日立化成工業株) 柴田勝司

概要

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ている。しかしプリント回路基板などの樹脂・無機物複合廃棄物については、難燃剤として臭素を含むことなどから、有効な再利用方法は提案されていない。本研究では、プリント回路基板などについて、ハロゲン固定化剤としてアルカリ炭酸塩を添加した液相分解法を行い、回収した気体・液体生成物のハロゲン含有率および性状の解析を行った。またハロゲン化アルカリを含む固体残渣から水洗浄によってハロゲンを分離・除去する方法について、アルカリの種類による分離効率ならびにその処理過程におけるハロゲン元素および金属類の構造形態変化を検討した。

1. 緒言

家電リサイクル法に基づいて、各地で大型プラントによる使用済み家電製品のリサイクルが実施されている。これらの工程では、大型ガラス部品などを解体、除去した後の廃棄物は細かく粉碎され、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埋立などが行われているだけで、未だに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数%含むことから、その脱ハロゲン化による無害化・再利用技術の確立が課題となっている。本研究ではプリント基板など家電製品からのプラスチック系廃棄物について、主に重油などの一般溶剤存在中、アルカリ炭酸塩を添加した 440℃での液相分解を行い、ハロゲン元素の固体残渣への固定化効率および固体残渣の水洗浄によるハロゲン除去方法を検討した。水洗浄によるハロゲン除去効率に与えるアルカリ金属種の影響ならびに固体残渣中に共存する金属類の形態変化についても検討した。

2. 実験

本実験ではコンピュータなどで使用されている標準的な回路基板を 200 メッシュ以下に粉碎して使用した。液相分解反応は内容積 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 CaCO₃、Na₂CO₃ または K₂CO₃などをハロゲン元素の固定化剤として加えた。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

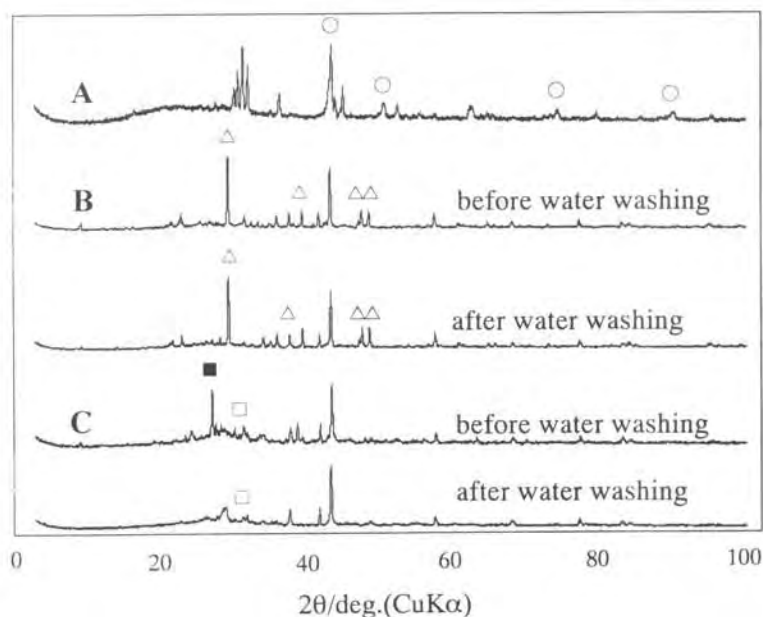
回路基板の製造ではエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が主に使用されている。本研究で取り上げる液相分解法ではテトラリンのような水素供与性溶剤を使用した場合、熱硬化性樹脂をほぼ 100%分解し、フェノール類などのモノマーを生成できることが知られている。一般溶剤を使用しても特殊な構造の樹脂を除いてほとんどのプラスチックを可溶化できる。表1に廃棄物サンプルをテトラリン、デカリンおよび石油系溶剤・LCO(石油精製工程中の FCC 設備から生成す

Table 1 Experimental results (Reaction Temperature : 440 °C , Reaction Time : 1 hr)

Sample waste	Printed Circuit Board									
Inorganics (wt%)	67.8									
Organics (wt%)	32.2									
Br (wt%)	5.20									
Cl (wt%)	0.028									
Solvent	Tetralin		Decalin		LCO*					
	non	K ₂ CO ₃ (22 wt%)	non	K ₂ CO ₃ (22 wt%)	non	CaCO ₃ (22 wt%)	Na ₂ CO ₃ (22 wt%)	K ₂ CO ₃ (11 wt%)	K ₂ CO ₃ (22 wt%)	K ₂ CO ₃ (45 wt%)
Conv./waste (wt%)	36.4	34.7	32.2	32.8	26.0	30.1	32.8	30.6	22.7	8.5
Gas (wt%)	6.6	2.8	0.0	0.2	10.6	10.2	0.3	7.3	3.6	6.1
Br (ppm)	2.70	0.38	2.70	0.38	2.70	0.38	0.38	-	0.38	-
Cl (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	-
Liquid (wt%)	28.6	30.6	31.3	32.1	14.3	18.1	31.8	21.8	16.8	0.5
Br (ppm)***	53.0	2.0	15.0	<1	746.8	845.9	44.2	-	10.8	-
Cl (ppm)***	-	-	-	-	85.3	9.9	17.6	-	7.9	-
Water (wt%)	1.2	1.3	0.9	0.6	1.1	1.8	0.7	1.5	2.0	2.3
Solid (wt%)	63.6	65.3	67.8	67.2	74.0	69.9	67.2	69.4	77.3	91.5
Br (wt%)	2.60	2.40	2.80	1.50	3.5(2.4**)	2.4(1.4**)	0.6(0.026**)	2.7(0.037**)	2.6(0.017**)	1.7(0.019**)
Cl (ppm)	-	-	-	-	160	35	2	-	6	-

* LCO : Cl, Br < 1ppm, ** After washing solid product by water, *** Halogen content in liquid product with solvent

る軽質残油成分)を溶剤として 440°C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サンプル中の金属、ガラスなどの無機物および塩素、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**によるとテトラリン、デカリンを溶剤とした場合には、有機質の転化率は、ほぼ 100%と高く、K₂CO₃を添加することによってガスおよび液体生成物中の臭素濃度を数 ppm 以下に抑えることができた。水素供与性能をほとんど持たない石油系の一般溶剤を使用した場合には転化率は若干低下しており、一部の熱硬化性樹脂などの分解が進まなかったためと考えられる。いずれの場合もガス生成物中の臭素濃度は数 ppm 以下と十分低いが、アルカリ塩を使用しない場合には液体生成物中の臭素濃度は約 750ppm と高い。CaCO₃を使用してもその濃度は 800ppm 以上と高いが、Na₂CO₃、K₂CO₃使用によって 44 および 11ppm に低下した。固体残渣の水洗浄前後の XRD パターンを **図 1** に示した。廃棄物中には Cu および Si が各々 32 および 19wt%含まれている。CaCO₃ 使用の場合には水洗浄前後で CaCO₃ の存在には変化は無く、臭化物が生成した様子は見られない。しかし K₂CO₃ を使用した場合には水洗浄前には多量の KBr が検出され、水洗によって効果的に分離・除去されたことがわかる。**表 1** 中の固体生成物の臭素濃度は水洗浄前は 2wt%前後であったが、洗浄後は 200ppm 以下と劇的に減少した。



○ Cu, △ CaCO₃,
□ K₂CO₃, ■ KBr

Fig.1 XRD patterns of
(A) printed circuit board,
(B) solid product from
the reaction with CaCO₃
(C) solid product from
the reaction with K₂CO₃