

プラスチック化学リサイクル研究会ニュース No.12
Research Association for Feedstock Recycling of Plastics, Japan

高温高压水によるハロゲン含有プラスチック部材の分解処理と再資源化

ソニーイーエムシーエス(株) 環境推進部門 佐藤則孝、野口勉
ソニー(株) 環境研究所 渡辺春夫

1. 緒言

2001 年 4 月から施行された家電リサイクル法を始めとし、今後、電子機器に用いられているプラスチック部材のリサイクルは必須となる。電子機器に用いられるプラスチックの多くは難燃性が求められ、難燃剤にハロゲン系のものが多く用いられている。このようなハロゲンを含むプラスチックをマテリアルリサイクルしようとしても、現在は別種の難燃剤に置き換わっていたり、また近年の環境関連物質の管理基準のため、再生したプラ

スチックの用途が限定されてきている。

そこで筆者らは、使用済みテレビの筐体をリモネンで溶解して難燃剤を分離し、ポリスチレンを再生する方法を提案した¹⁾。分離した難燃剤のデカブロモジフェニルエーテル (以下、DBDE) には廃棄処理が必要となるが、非常に分解しにくく、適切な分解処理方法が望まれている。

超臨界水による PCB 等の難分解性化合物の分解処理には多くの報告がある²⁾。そこで筆者らは超臨界水を含む高温高压水を用いて DBDE の分解を検討したので

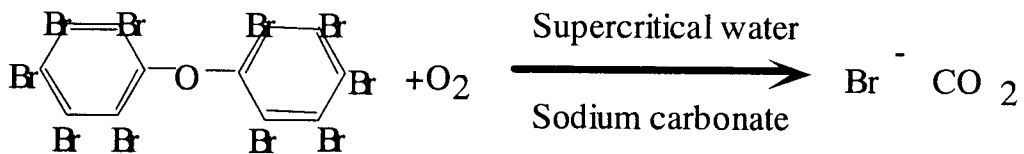


図1 デカブロモジフェニルエーテルの推定分解スキーム

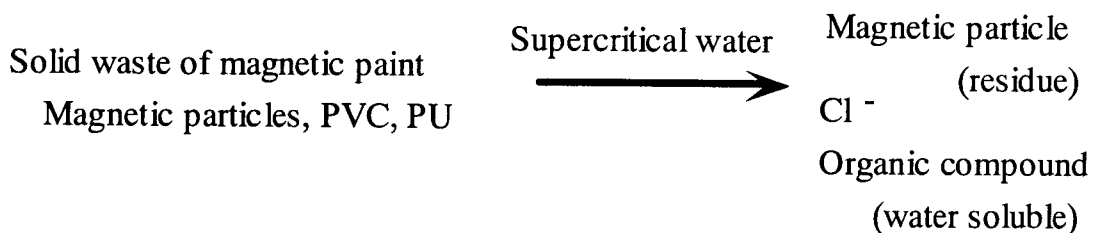


図2 磁性塗料廃材からの磁性粒子の回収スキーム

報告する (図1)。

また、超臨界水を含む高温高压水中での有機物の分解では、有機物と無機物とを含む複合物の有機物だけを分解して可溶化し、無機物を回収可能である³⁾。筆者らは磁気テープの生産で発生する磁性塗料の廃材を、高温高压水を用い、脱ハロゲン化し、磁性粒子を回収できたので合わせて報告する⁴⁾ (図2)。

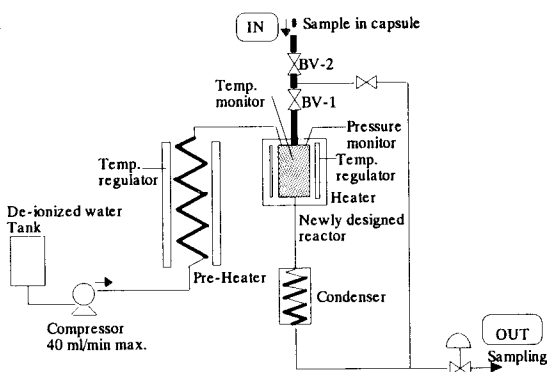


図3 高温高压水の反応装置のスキーム

2. 実験方法

DBDE の分解の検討には、被反応物としてテレビ筐体の破碎物 (ペレット状) あるいは試薬の DBDE (粉体) を用いた。テレビ筐体の樹脂の主な成分はハイインパクトポリスチロールと DBDE と三酸化アンチモン (難燃助剤) である。また、炭酸ナトリウムの添加効果も検討した。

高温高压水の反応装置として、図3に示す半回分式の装置を用いた。予め、DBDEとして10mgを反応容器に入れておき、過酸化水素を0.5%添加したイオン交換水を高压ポンプによって20~40ml/分の流量で予熱器を経由して連続的に反応容器(200ml)に送り込み、室温から所定の温度まで次第に加熱した。水は反応容器を

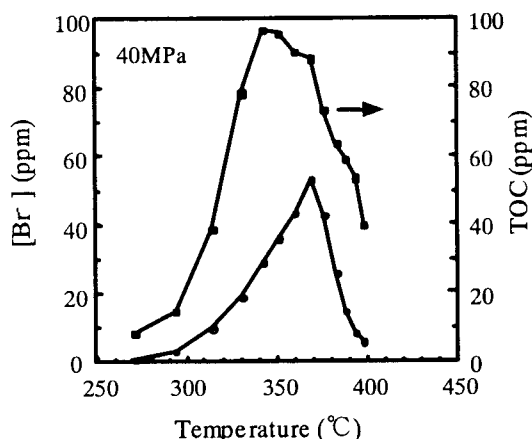


図4 DBDEの分解の温度の影響

通り冷却器を経て装置外へ排出され、の排水を採取した。排水は全有機炭素濃度 (TOC) やイオンクロマトグラフィーによって臭素イオン濃度を測定した。

この装置は、予め反応容器内を所定の温度および圧力の高温高压水にしておき、被反応物を反応容器上部の予圧室を経由して室温高压状態から高温高压の反応容器へ急速に投入することが可能である。すなわち、被反応物を所定の温度かつ所定の圧力の条件だけで反応を行わせることが可能である。反応条件の検討には、DBDE を反応容器へ急速投入する方法を採用した。

磁性粒子の回収の検討においては、磁気テープの製造に用いる磁性塗料を乾燥させ、有機溶媒を除去した磁性塗膜を用いた。この磁性塗膜は、コバルト変成のγ酸化鉄の磁性粒子64%、熱硬化性バインダー27%、および研磨剤9%から成る。熱硬化性バインダーはポリウレタン、ポリ塩化ビニル (PVC) およびポリイソシアネート系の架橋剤とから成る。バインダーにPVC含有の磁性塗膜のほか、PVCを含まない磁性塗膜でも実験した。高温高

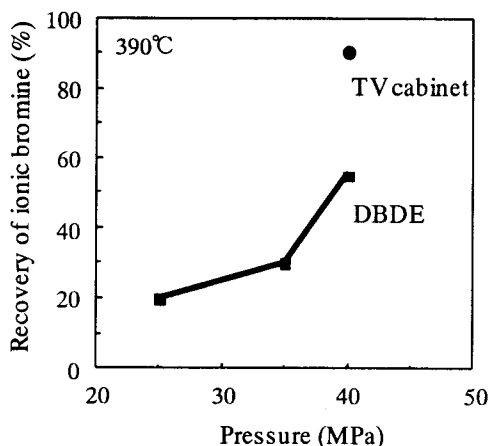


図5 DBDEの分解の圧力の影響

圧水にはイオン交換水を用いた。20mgの磁性塗膜を反応容器に急速に投入し、排水を採取して塩素イオン濃度などを測定した。反応容器の冷却後に磁性粒子を回収し、その磁気特性などを分析した。また、イオン交換水に予め過酸化水素を0.5%添加した処理も行った。

3. 結果

3.1. DBDEの分解

予め反応容器にテレビ筐体の破砕物を入れ、次第に加熱して得られた排水の分析結果を図4に示す¹⁾。臭素イオン濃度は370°C付近で最大となり、DBDEは超臨界水で良く分解されるとわかった。排出液量と臭素イオン濃度とから臭素の回収量を計算し、そして別途定量した破砕物中の臭素量とを用いて臭素の回収率を求めたところ89%であった。11%の未回収分については、DBDEは分解しなかったか、あるいは比較的低温で部分的に分解して臭素が付加している有機酸を生じたと考える。排水のTOCは臭素イオンとほぼ同様に上昇し、これはポリスチレンの分解によるものと考え、400°C以下では

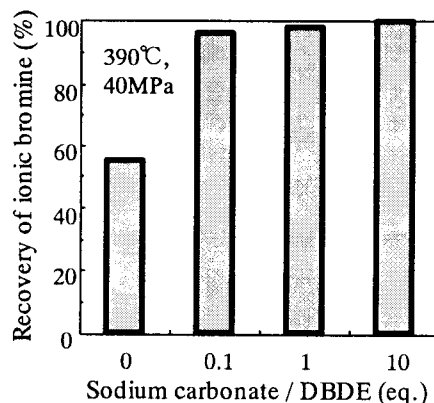


図6 炭酸ナトリウムの添加効果

有機物の酸化分解が不完全になると判断した。

試薬のDBDEを用い、温度390°Cとし圧力の影響を調べた(図5)。圧力が高いほど、臭素の回収率が高かった。さて、水のイオン積は常温常圧では $1 \times 10^{-14} [\text{mol/l}]^2$ であるが、高温高压水では大幅に増大し⁵⁾、水自体に酸およびアルカリの触媒効果が発現する。圧力が高いほど水は解離するので、DBDEの分解に水の酸あるいはアルカリの触媒効果が影響するものと考え。また同様の実験で、テレビ筐体に含まれるDBDEからの臭素の回収率の方が、試薬のDBDEからのより高

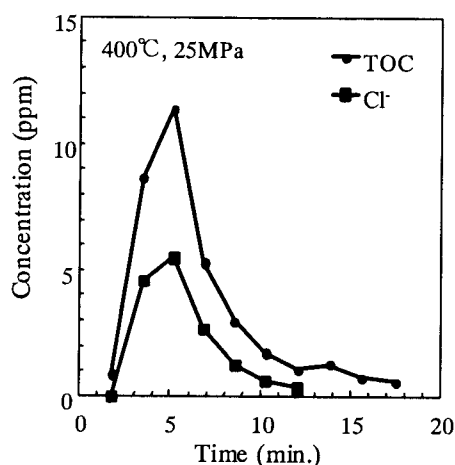


図7 塩ビ含有の磁性塗膜の分解

かった。テレビ匡体の樹脂に含まれる三酸化アンチモンがアルカリ触媒となり、デカブロモジフェニルエーテルの分解を促進したと推測した。

そこで、アルカリとして炭酸ナトリウムを試薬の DBDE に添加して、390℃、40MPa で分解処理を行った (図 6)。DBDE の臭素量に対して炭酸ナトリウムのナトリウム量が 0.1 等量の添加でも、未添加のに比べ臭素の回収率が大幅に向上した。この結果から、アルカリ触媒が DBDE の分解を促進すると判断した。なお、ナトリウム量を 10 倍等量添加することで、臭素の回収率が 100% となり、DBDE を完全に分解できた。

3.2. 磁性塗膜からの磁性粒子の回収

PVC 含有の磁性塗膜を 400℃、25MPa の反応容器に急速に投入の後、排出水の塩素イオン濃度および TOC は 5 分で最大となり、それらはおよそ 10 分間持続した (図 7)。TOC の上昇は、PVC およびポリウレタンが加水分解し水溶性の有機物質が生成したことによるものと判断する。反応容器内の水の比重が 0.5 とすると、ポンプでの流量は 40ml/分であるから反応容器内での水の滞留時間は最短で 3 分程度であると見積もる。よって、脱塩酸および加水分解は数分程度で速やかに完了したと考える。塩素の回収率は 300℃

Table I The magnetization (Hc) and the coercive force (σs) of the magnetic particles from magnetic layer with polyvinyl chloride

	Hc (Oe)	σs (emu/g)
Before treatment	900	72 a)
After treatment at 300 °C	740	66
After treatment at 400 °C	780	58

a) Although the magnetization magnitude of new magnetic particles is inherently 82 emu/g, the magnetization magnitude before treatment is compensated using the weight ratio of magnetic particles and abrasives with no magnetism. The magnetic particles after treatment still contains abrasives.

で 94% であり脱塩酸は不十分で、400℃で 100% となり完全に脱塩酸できた。電線の PVC 被覆の処理を目的とした検討では、PVC 粉は 400℃、27MPa の超臨界水の 1 時間のバッチ処理で PVC に含まれている塩素を塩酸としてほぼ回収できたと報告されている⁶⁾。

回収した磁性粒子の保磁力は、処理前に比べて 13~18% 低下した (表 1)。回収した磁性粒子の SEM 観察により処理前と同様の針状の粒子であることが確認された。処理前の磁性体は針状結晶の表面にコバルト被着の構造を有しているが、超臨界水の処理によってコバルトが針状結晶の内部へ熱拡散したことや溶出したことなどにより、コバルト被着の構造が損傷を受けたと考える。

Table II The magnetization (Hc) and the coercive force (σs) of the magnetic particles from magnetic layer with no polyvinyl chloride

	Hc (Oe)	σs (emu/g)
Before treatment	670	73 a)
After treatment at 300 °C	690	65
After treatment at 400 °C	640	64

a) Although the magnetization magnitude of new magnetic particles is inherently 82 emu/g, the magnetization magnitude before treatment is compensated using the weight ratio of magnetic particles and abrasives with no magnetism. The magnetic particles after treatment still contain abrasives.

PVC を含まない磁性塗膜でも排出水の TOC の上昇が見られた。回収された磁性体の保磁力はほぼ維持されていた (表 2)。PVC を含まない磁性塗膜であれば、磁気特性をほぼ保ったまま磁性粒子を回収できるとわかった。

水に過酸化水素を 0.5% 添加して、25MPa、400℃の超臨界水で磁性塗膜を処理し、回収した磁性粒子の磁気特性を表 3 に示す。PVC を含む磁性塗膜から回収された磁性粒子の保磁力は、処

Table III The magnetization (Hc) and the coercive force (σ_s) of the recovered magnetic particles after the treatments with hydrogen peroxide

	Hc (Oe)	σ_s (emu/g)
Magnetic layer with PVC	2700	8
Magnetic layer with no PVC	670	54

理前の3倍となり、磁化量はおよそ1/10に低下した。この磁性粒子をSEM観察したところ、多数の板状の粒子が観察された。X線回折パターンには、 α 酸化鉄のほか、コバルトフェライトの回折パターンも見られた(図8)。一方、PVCを含まない磁性塗膜の場合、保磁力は変化が無く、磁化量が水のみで処理の場合よりも低下し、磁性粒子の酸化が増しただけと

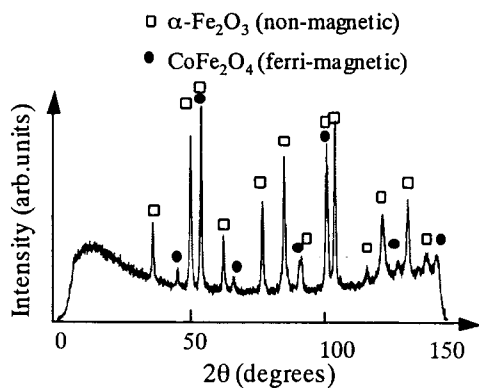


図8 塩ビ含有の磁性塗膜を過酸化水素を含む高温高圧水で処理し、回収した磁性粒子のX線回折パターン

なった。これらの結果から推測すると、PVCから発生した塩酸が磁性粒子を溶解し、このとき過酸化水素が存在すると鉄は酸化して大部分が板状で非磁性の α 酸化鉄となり、その一部はフェリ磁性のコバルトフェライトに変化するものと考えられる。磁性塗膜を高温高圧水で処理すると、有機バインダーを分解除去し磁性粒子を回収できるばかりでなく、処理条件によ

っては高保磁力の磁性粒子を生成し得るとわかった。

4. まとめ

臭素系難燃剤のデカブロモジフェニルエーテルは、アルカリを添加した超臨界水による処理で100%分解でき、無機性臭素として再資源化できる。

無機-有機複合物である磁性塗膜を高温高圧水で処理することで、有機バインダーを分解し、脱塩酸でき、磁気特性をほぼ保持した磁性粒子を回収できた。また、処理条件によっては、新たな特性の磁性粒子として再資源化できる。

5. 参考文献

- 1) Tsutomu Noguchi et. al., PP-30, ISFR '99 (1999)
- 2) Takeshi Sako, et. al., 830-832, 32, J. Chem. Eng. Jap. (1999)
- 3) 吉田隆 編, 98, 超臨界流体の環境利用技術(1999)
- 4) Noritaka Satoh et. al., A-32, ISFR '02 (2002)
- 5) S. Ramayya, et. al., Fuel, 66(10), 1365 (1987)
- 6) Yoshiyuki Sato, et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 6270 (1998)