

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246158

研究課題名(和文)希少金属の高度リサイクルに向けた金属臭素化物の物理化学

研究課題名(英文)Physical chemistry of bromide metals for an advanced recycling of rare metals

研究代表者

中村 崇(Nakamura, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20112360

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,600,000円、(間接経費) 11,580,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、廃電気電子機器等の乾式処理による金属リサイクルプロセスを想定して、まず、金属臭素化物の蒸気圧の測定ならびに昇華エンタルピー等の各種熱力学データの取得を、クヌッセンセル蒸気圧測定装置を用いて行った。測定した金属臭素化物は臭化銅、臭化亜鉛、臭化鉛であり、質量分析計により蒸気種の同定も行った。また、臭素系難燃プラスチックの熱分解処理と同時に、発生した臭化水素ガスによる金属成分の臭素化揮発に関して検討を行った。実験では、臭素系難燃剤ならびに臭素系難燃剤入りのプラスチックを金属化合物や電炉ダストと混合して熱処理を行い、難燃剤の熱分解機構や各金属成分の臭素化揮発挙動を検討した。

研究成果の概要(英文)：In this study, vapor pressures and thermodynamic data such as standard sublimation enthalpy for bromide metals were obtained using a Knudsen cell apparatus, assuming to a metal recycling process from waste electric and electronic equipment by a pyro-metallurgical process. Vapor pressures of copper bromide, zinc bromide and lead bromide were measured, and their vapor species were identified using a mass spectrometry. Thermal decompositions of brominated flame retardant (BFR) plastics and simultaneous brominating reactions of mixed metal compounds were investigated using a small electric furnace. In the experiments, BFRs such as TBBPA and plastics containing BFR were mixed with metal compounds or electric arc furnace (EAF) dust. The thermal decomposition mechanisms of BFRs and bromide vaporization behaviors of metal compounds were investigated in the experiments.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：金属臭素化物 臭素系難燃剤 蒸気圧 クヌッセンセル

1. 研究開始当初の背景

通常、廃電気電子機器から有価金属を回収する場合、焼却処理や銅熔錬炉への直接装入等の乾式処理が施される。この場合、樹脂に含まれる臭素系難燃剤から発生した臭化水素ガスと金属成分が反応し、金属臭化物として揮発してダストへと分配し、ロスすることが考えられる。あるいは、この臭素化揮発挙動を積極的に希少金属の高度リサイクルに応用するような技術も考えられる。このようなケースにおいて各種金属臭素化物の揮発挙動を正確に把握するためには、信頼のできる蒸気圧・蒸気種の情報が必要不可欠であるが、利用できるデータが非常に限られているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、まず、物理化学的データである金属臭素化物の蒸気圧の測定と各種熱力学データの取得を、作製したクヌッセンセル質量分析装置を用いて行うことを目的とする。同時に、廃電気機器等に使用される臭素系難燃プラスチックの熱分解による臭素系難燃剤の無害化処理と同時に、発生した臭化水素ガスによる各種廃棄物（めっきスラッジや製錬ダストなど）中の非鉄金属と希少金属の臭素化揮発によるリサイクルプロセスの開発に必要な基礎的知見の取得を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

① クヌッセンセル法による金属臭素化物の蒸気圧測定

本研究では、重要なベースメタルである Cu、Zn、Pb の臭素化物の融点以下の温度域での蒸気圧測定と蒸気種同定を試みた。

白金製のクヌッセンセル（内径・高さ 3.7 mm、オリフィス直径 0.16 mm）を作製し、クヌッセンセル法にて蒸気圧測定を行った。測定試料を封入したクヌッセンセルを熱天秤（Thermo plus TG8120, Rigaku）内にセットし、 5×10^{-4} Pa まで真空引きした後、測定温度まで温度を上昇させ、蒸気種のセルからの漏出に伴う重量減少を測定して平衡蒸気圧 p [Pa] を推算した。装置定数は NaCl を参照物質として用いて算出し、値の補正に用いた。蒸気種は文献で報告されている主要な蒸気種である Cu_3Br_3 、 ZnBr_2 、 PbBr_2 と仮定した。また、蒸気種の直接同定を行うため Skimmer-MS (STA409CD/3/403/5/G, Netzsch, MS: QMG422, Inficon) を用いて蒸気種を直接質量分析した。また、質量分析計 (JEOL JMS-QI050GC) のイオンチャンバー内に直接試料を導入する方法で高真空下（約 10^{-4} Pa）での蒸気種同定も行った。

② 臭素系難燃剤の熱分解と金属化合物の臭素化揮発

臭素系難燃剤単独または臭素系難燃剤入りのプラスチックの熱分解と金属化合物の

臭素化反応に関して実験を行った。実験では、臭素系難燃剤または臭素系難燃プラスチックと金属化合物を各重量比で混合したペレットをアルミナ製ボートに乗せ、小型炉 (Fig.1) に設置してある石英製の反応管の中央に設置した。その後、目的温度まで試料を加熱して臭素系難燃剤の分解と金属化合物の臭素化反応を起こさせた。反応後は、すぐに外部から空気を吹き付けて反応管を急冷し、反応管内部は Ar ガスを流通させて冷却中の二次的な反応を抑制した。実験後の熱分解残渣、反応管壁での凝集物、フィルターでの捕捉物ならびに捕集されたガス状成分の分析を行った。

実験は、種々のサンプルで行い、まずは、プリント基板などの電子機器に含まれる金属銅 (Cu)、銀 (Ag) ならびに金 (Au) と臭素系難燃剤である TBBPA または TTDE の混合試料を用いて実験を行い、それぞれの金属の臭素化反応と臭素化揮発を比較検討した。

その後、亜鉛を含有した電炉ダストを用いて実験を行い、臭素系難燃プラスチックの熱分解処理による金属製錬ダストの再資源化プロセスの可能性検討とその反応解析を行った。実験では、ポリスチレンやポリカーボネート等の臭素系難燃剤含有のプラスチックと亜鉛含有の電炉ダスト試料を所定量比で混合した試料を用いて実験を行い、亜鉛の臭素化揮発反応を解析した。

また、廃プリント基板の熱分解処理における臭素ならびに含有金属の挙動解明を目的とし、プリント基板 (エポキシ基板 FR-4) の熱分解処理過程における含有金属の臭素化挙動を実験的に検討した。この実験では、モデル基板 (2.54 mm pitch dot pattern Hole diameter 0.9 mm) を 100~300 μm の粒度まで微粉砕した試料を用いて同様の実験を行った。

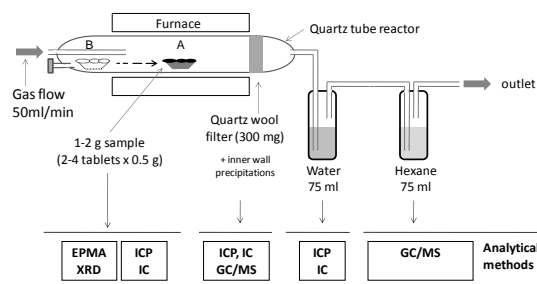


Fig.1 小型炉実験装置概略図

4. 研究成果

① クヌッセンセル法による金属臭素化物の蒸気圧測定

クヌッセンセル法によって測定された CuBr 、 ZnBr_2 及び PbBr_2 の平衡蒸気圧の測定結果を Figs.2-4 に示す。いずれの金属臭化物についても既存の報告例は非常に限られたデータしか存在していないが、比較を行ったところ CuBr では既存の報告値 (Shelton, 1961) と比較して数倍高い蒸気圧が観察されてい

た。ZnBr₂ や PbBr₂ においても既存の報告値 (Niwa et al., 1939) と比較して数倍高い蒸気圧が観察されていた。

測定温度域における各金属臭化物の平衡蒸気圧は以下のようにフィッティングすることができた。

$$\begin{aligned} \text{CuBr (from 528.6 to 658.1 K):} \\ \ln(p/\text{Pa}) = -(14930 \pm 334)(\text{K}/T) \\ + (23.72 \pm 0.48) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ZnBr}_2 \text{ (from 452.4 to 573.9 K):} \\ \ln(p/\text{Pa}) = -(13869 \pm 446)(\text{K}/T) \\ + (26.69 \pm 0.76) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{PbBr}_2 \text{ (from 532.3 to 633.9 K):} \\ \ln(p/\text{Pa}) = -(16373 \pm 603)(\text{K}/T) \\ + (26.23 \pm 1.15) \end{aligned}$$

また CuBr, ZnBr₂ 及び PbBr₂ の標準昇華エンタルピー及びエントロピーは、それぞれ、124.1 ± 2.8, 115.3 ± 3.7, 136.1 ± 5.0 kJ/mol 及び 197.2 ± 4.0, 221.9 ± 6.3, 218.1 ± 9.6 J/mol·K と算出された。

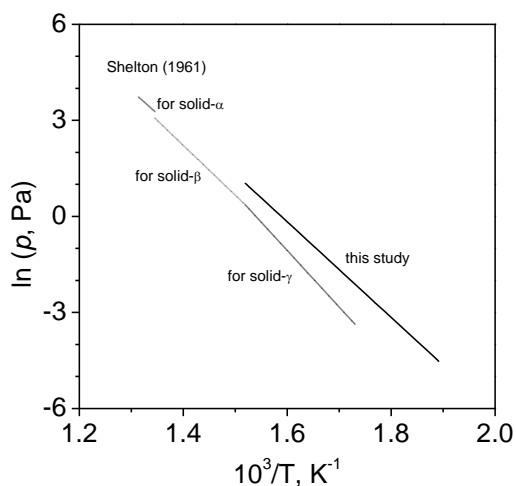


Fig.2 CuBr の蒸気圧と既存の報告値との比較

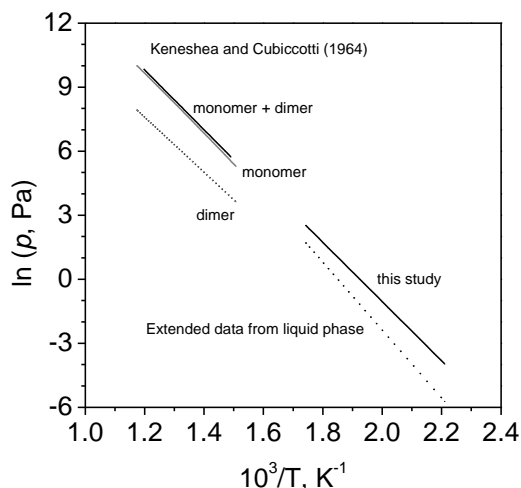


Fig.3 ZnBr₂ の蒸気圧と既存の報告値との比較

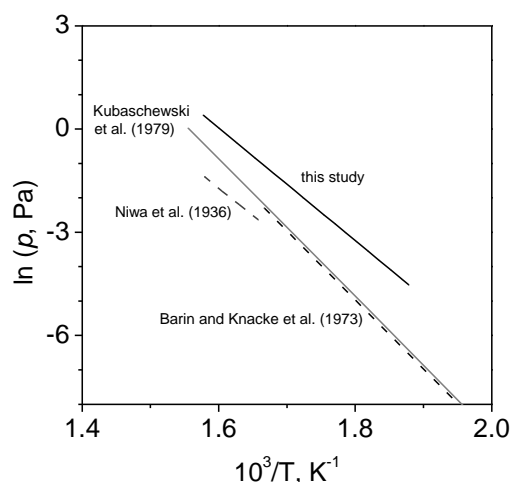


Fig.4 PbBr₂ の蒸気圧と既存の報告値との比較

続いて、クヌッセンセル法における蒸気種の仮定の妥当性を検討するため、各金属臭化物の蒸気種の質量分析を行った。

Skimmer-MS system を用いた測定の結果、CuBr では 800 K 付近から大きな重量減少が確認され、それに伴い、三量体 (Cu₃Br₃) に由来すると考えられるイオンが検出された (Fig.5)。二量体や単量体の形状のイオンも検出されたが、これらのイオンは既存の報告 (Shelton, 1961) では、三量体由来のフラグメントイオンであると解釈されている。573 K において高真空条件下 (約 10⁻⁴ Pa) での CuBr の蒸気種の質量分析を行ったところ、三量体 (Cu₃Br₃) が主に検出され、次いで単量体、二量体由来と考えられるイオンが検出された。また、四量体～六量体由来と考えられるフラグメントイオンも少量検出された。

ZnBr₂ の蒸気種を Skimmer-MS system を用いて分析したところ、700 K 付近から大きな重量減少が確認され、それに伴って単量体に由来すると考えられるイオン種が検出された (Fig.6)。513 K において高真空条件下での ZnBr₂ の蒸気種の質量分析を行ったところ、検出されたイオンのうち、主要なものは単量体及びそのフラグメントイオンであった。

PbBr₂ の蒸気種を Skimmer-MS system を用いて分析したところ、800 K 付近から大きな重量減少が確認され、それに伴って単量体及びそのフラグメントイオンと考えられるイオン種が検出された (Fig.7)。二量体に由来すると推定されるイオン種は観察されなかった。573 K において高真空条件下での PbBr₂ の蒸気種の質量分析を行ったところ、検出された主要なイオン種は単量体及びそのフラグメントイオンであった。二量体や PbBr₄ に由来すると推定されるイオン種はほとんど観察されなかった。

以上の質量分析の結果から CuBr, ZnBr₂ 及び PbBr₂ の固体上での主要な蒸気種は、それぞれ三量体 (Cu₃Br₃)、単量体 (ZnBr₂)、単量体 (PbBr₂) であると考えられた。

以上の研究によって、重要なベースメタルである Cu、Zn、Pb の臭素化物の融点以下の温度域での蒸気圧測定を行い、各種熱力学データを取得することができた。また、それぞれの蒸気種の同定を試み、主要な蒸気種についての情報を得ることができた。

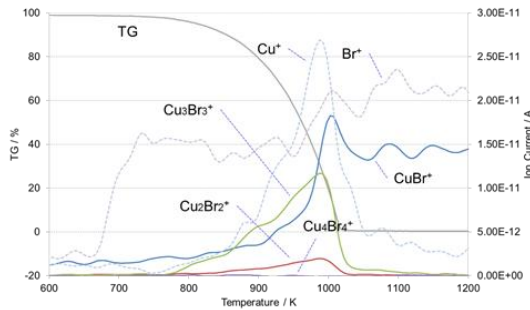


Fig.5 CuBr の蒸気種測定結果

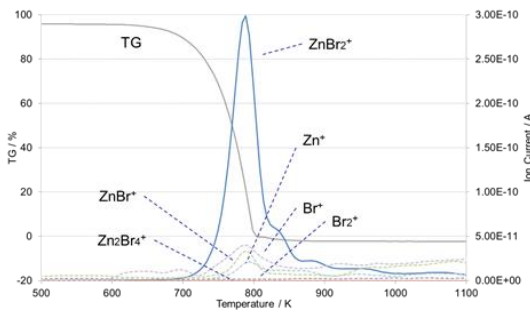


Fig.6 ZnBr₂ の蒸気種測定結果

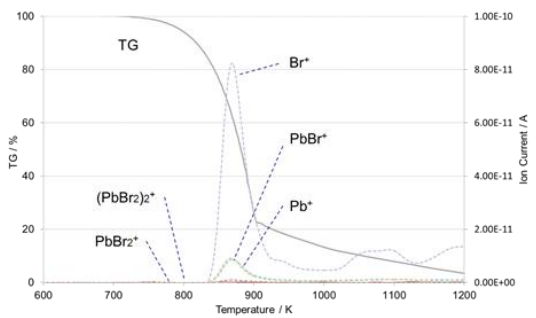


Fig.7 PbBr₂ の蒸気種測定結果

②臭素系難燃剤の熱分解と金属化合物の臭素化揮発

実験結果の一例として、まずは、Cu、Ag ならびに Au と臭素系難燃剤との混合試料の熱天秤(TG)測定結果を Fig.8 に示している。これより、難燃剤は 300°C 付近から分解し始めることがわかり、この分解時に臭化水素 (HBr) ガスを発生する。Cu に関しては、臭素化物の揮発に起因すると見られる重量減少が 500°C 付近で見られ、Ag も 700°C 付近で

臭素化物の揮発と考えられる重量減少が確認される。一方で、Au は発生した HBr とは反応せずに、熱力学的に予想できるように金属として安定であることがわかる。

さらに詳細に反応機構を解析するために Cu ならびに Ag と臭素系難燃剤の混合試料を小型炉を用いて熱処理した際の、各温度における金属の分配を Fig.9 に示している。熱処理は Ar ガス中で行い、10°C/min の昇温速度で目的温度まで加熱した。Fig.9 を見ると、Cu の場合は、難燃剤が分解する 370°C 付近から一部の Cu が臭素化されており、600°C 以上になると臭素化銅 (CuBr) が揮発していることがわかる。Ag も同様の挙動を示していることがわかる。

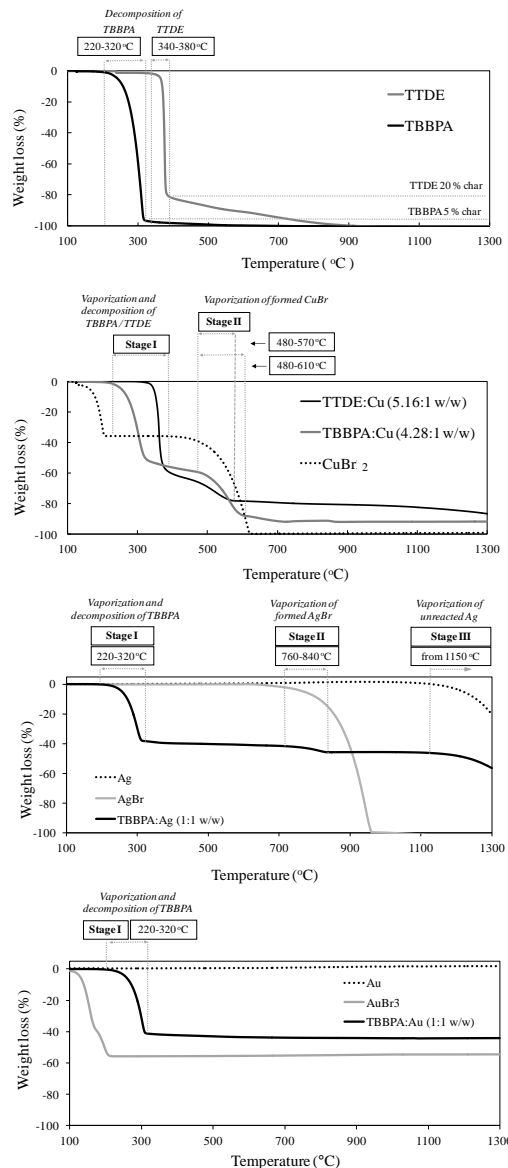


Fig.8 各混合試料の TG 分析結果

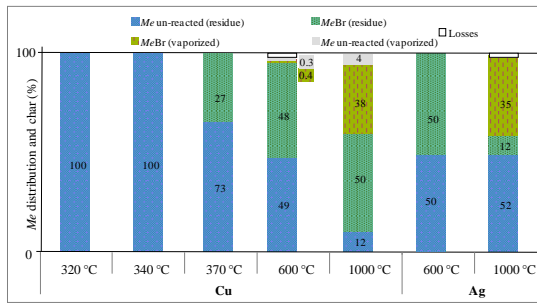


Fig.9 Cu ならびに Ag と臭素系難燃剤混合試料の各温度での熱処理後における金属の分配値

亜鉛含有の電炉ダストと TBBPA を含有したポリカーボネート (25mass% Br) とポリスチレン (12mass% Br) の混合試料を用いて同様の実験を行った。反応温度は 550°C とし、反応時間は 80 分とした。混合試料は炉内が 550°C になった時点で炉内に装入している。その結果、これらの臭素系難燃プラスチックの熱分解により電炉ダスト中の亜鉛と鉛を効率良く臭素化物として揮発分離できることがわかった。結果の一例として、臭素系難燃ポリカーボネートと電炉ダストの混合試料 (PC-Br:EAFD) を熱処理した後の残渣の XRD 分析結果を Fig.10 に示す。この結果より、残渣中の $ZnFe_2O_4$ 、 ZnO 、 PbO のピークが熱処理により減少していることがわかる。本実験条件下での最適値としては、Ar-20% O_2 ガス中で PC-Br:EAFD (9:1 w/w) の場合で、81% の亜鉛と 94% の鉛が揮発分離していた。また、臭素系難燃ポリスチレンとの混合試料 PS-Br:EAFD (9:1 w/w) の場合で、65% の亜鉛と 60% の鉛が揮発分離していた。

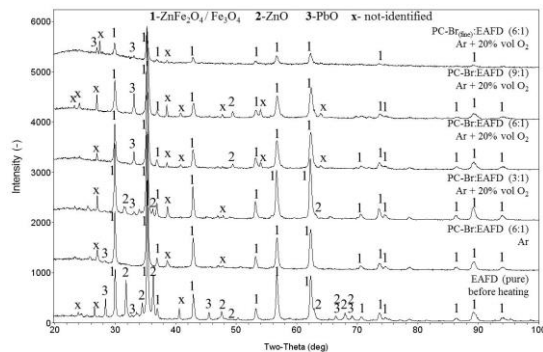


Fig.10 PC-Br:EAFD 混合試料の熱処理後 XRD 分析結果 (550 °C、80 分)

続いて、プリント基板の熱処理実験結果を示す。Table 1 に粉砕したモデル基板の組成を示す。熱処理は Ar ガス中で、10°C/min の昇温速度で 650°C まで加熱した。Table 2 に熱分解後の各金属の分配値を示す。プリント基板 (FR-4) の熱分解により Cu と Ni の一部 (約 7%) が臭素化したが、650°C では揮発せずに熱分解残渣中に残存することが明らかとなった。

Table 1 粉砕プリント基板の組成

Cu	Ni	Fe	Au	Al	Ca	Si	Br
14.3	2.13	0.274	0.0349	2.58	6.68	1.38	6.68

Table 2 プリント基板の熱処理実験後 (Ar 雰囲気 650°C) の各元素の分配

	In residue (Total)	In residue (Bromide*)	Vaporized (Metal**)	Vaporized (Bromide*)
650 °C	%	%	%	%
Cu	90.7	6.7	0.3	0.3
Ni	92.0	6.3	0.0	0.0
Fe	100.0	0.0	0.0	0.0
Au	100.0	0.0	0.0	0.0
Al	100.0	0.0	0.0	0.0
Ca	99.9	0.1	0.0	0.1

*Dissolved in H₂O

**Disolved in 0.05M HCl

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- [1] Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Fate of lead oxide during thermal treatment with tetrabromobisphenol A, Journal of Hazardous Materials, 査読有, 261(15), 163-171 (2013)
- [2] Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Study of the reactions between tetrabromobisphenol A and PbO and Fe₂O₃ in inert and oxidizing atmospheres by various thermal methods, Thermochemica Acta, 査読有, 566(20), 218-225 (2013)
- [3] Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Distribution of copper, silver and gold during thermal treatment with brominated flame retardants, Waste Management, 査読有, 33(9), 1835-1842 (2013)
- [4] Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, TG and TG-MS methods for studies of the reaction between metal oxide and brominated flame retardant in various atmospheres, Thermochemica Acta, 査読有, 527(10), 13-21 (2012)

[学会発表] (計 6 件)

- [1] 飯塚 淳, 柴田 悦郎, 佐藤 真樹子, 小野寺 直美, 中村 崇, クヌッセンセル法による CuBr, ZnBr₂, PbBr₂ の蒸気圧測定及び蒸気種の同定, 資源・素材学会 平成 26 年度春季大会, 東京大学生産技術研究所, 東京,

- (2014.3.26-28)
- [2] Etsuro Shibata, Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Michal Rzyman, Takashi Nakamura, Behaviors of Antimony Oxide, Copper and Silver During the Thermal Decomposition of Brominated Flame Retardants, Copper International Conference 2013, Chile, Santiago ,(2013.12.1-4)
- [3] Mariusz Grabda, Sylwia Oleszek, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Study of Behaviour of Antimony, Zinc, Lead and Iron Oxides During Themal Processing of BFR-Containing Waste Plastics With Using A Laboratory, 7th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric materials, India, New Delhi, (2013.10.23-26)
- [4] 飯塚 淳, 柴田 悦郎, 佐藤 真樹子, 小野寺 直美, 中村 崇, クヌッセンセル法による金属臭素化物の蒸気圧測定及び蒸気種の同定, 資源・素材 2013-秋季大会-, 北海道大学, 札幌 ,(2013.9.3-5) (ポスター発表)
- [5] Mariusz Grabda, Sylwia Oleszek-Kudlak, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Concept of EAF dust treatment using waste plastic containing Brominated Flame Retardants, European Metallurgical Conference 2013, Germany, Weimar, (2013.6.23-26)
- [6] Mariusz Grabda, Sylwia Oleszek, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Fate of Copper and Silver during Themal Treatment of E-waste, WasteEng Conference2012, Portugal, Porto, (2012.9.10-13)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称 : Sposób odseparowania metali obecnych w pyłach pochodzących z elektrycznych pieców łukowych (The method of separation of metals present in the dust from electric arc furnaces)

発明者 : Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

権利者 : Institute of Environmental Engineering of Polish Academy of Sciences, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland

種類 : Polish Patent

番号 : P. 406547 (WIPO ST 10/C PL406547)

出願年月日 : December 16th, 2013

国内外の別 : 国外 (ポーランド)

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 崇 (NAKAMURA Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号 : 20112360

(2)研究分担者

柴田 悦郎 (SHIBATA Etsuro)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号 : 70312650

飯塚 淳 (IIZUKA Atsushi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号 : 70451862