

令和元年6月4日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00664

研究課題名(和文) 使用済み小型家電の高度再資源化技術開発のための基礎的研究

研究課題名(英文) A Fundamental Study on High Recycle Technology Development of WEEE

研究代表者

葛原 俊介 (Kuzuhara, Shunsuke)

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：60604494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、PCBの加熱時に起こる金属や有機化合物の反応挙動の基礎的知見を得るための試験を行った。加熱試験を電気炉で行い、温度400～800℃で、ArもしくはAr-O₂雰囲気中で40分間ガスを流通して、発生ガスと固体残渣の化学形態を検討した。

その結果、400℃以上でHBrが発生して、含有Brの30%(400℃)-75%(800℃)がガスに分配されることがイオンクロマトグラフィーの結果から分かった。また、Cuの臭素化反応によりCuBrが生成して20%以上が揮発することがICP-AESとXRDの分析から分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、小型家電をターゲットにしたリサイクルプロセスの実用化に向けた取り組みを行った。その結果、資源価値が高いメモリ基板における金属の散逸挙動のみならず、金属リサイクルの際に発生する有害有機化合物の発生に関する基礎的知見を得ることができた。実プロセスへの適用へはクリアすべき課題はあるものの、最終的には本研究で得られた成果を発展させることにより、市場が桁違いに大きい自動車産業へ展開する可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：In the present work, we conducted thermal tests using a PC memory board to obtain basic knowledge of reaction behaviors of metal elements and organic compounds. Thermal test were conducted in an electric furnace at temperatures from 400 degree C to 800 degree C in an Ar or Ar-O₂(5%) atmosphere for a heating period of 40 min. After tests, gas trap and solid residue was analyzed by such as XRD, SEM-EDS, ICP, and IC. It revealed that 30wt%(400℃) to 75wt%(800℃) of the initial bromine in the solid sample is distributed to the gas traps, suggesting hydrogen bromide generated over 400 degree C. In this experimental condition, the results of weight loss of copper were over 20% because of bromination of Cu to CuBr.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：WEEE TBBPA 金属リサイクル 臭素化反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

使用済み小型家電に含まれるプリント基板は、金、銀、銅などの有価金属の品位が鉱石より高いのに加え、レアメタル類も数多く使用されている。そのため、リサイクルへのニーズが極めて高いという一方で、鉱石には含有しない臭素やフッ素などのハロゲンの存在がリサイクル促進を妨げていた。

2. 研究の目的

本研究では、電子基板およびリチウムイオン二次電池をターゲットにしてハロゲンの処理と有効利用を同時に実現する金属回収プロセスの構築を目的とする。基礎実験および熱力学計算から得られた知見をもとに、家電産業のみならず将来的には自動車産業など廃棄物処理量の多い産業へ展開することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、小型電気電子機器のプリント基板に含まれるレアメタルの臭素化反応および揮発挙動を検討することを目的として、模擬試料および実試料を用いて加熱試験を行った。実際に臭素系難燃化プラスチックの主成分である TBBPA (テトラブロモビスフェノール A)、レアメタル類 (金属、酸化物などの形態) で調製したプリント基板の模擬試料や PC 用のメモリでの加熱試験を通じて、マテリアルバランスや排ガス中に含まれる有機化合物の定性分析、水溶性 Br の定量分析を行った。また、結晶構造解析および金属の化合物形態についても検討した。

4. 研究成果

模擬試料では、TBBPA と Pd、Sn、Bi の混合試料を用いて加熱試験を行い、金属および臭素のマテリアルバランスや化合物形態について検討を行った。模擬試料での検討の後、実試料 (PC 用メモリ基板) を用いて、以下の示す成果を得ることができた。

試料の熱重量減少挙動を把握するために、10 /min の昇温速度で室温 ~ 1000 まで Ar または He+O₂ (5%) 雰囲気中で TG 測定を行った。重量減少率は雰囲気によって大きな差は無かったが重量減少挙動は異なった。また、TG と加熱試験における重量減少率にも大きな差は見られなかった。XRD、SEM-EDS などの分析結果やマテリアルバランスから、どの加熱条件でも Cu が HBr と反応して CuBr を形成し、13~27wt% 揮散した。Ar+O₂ 雰囲気、800 の条件では Cu 酸化物の存在も確認できた。C、Br は温度上昇に伴い減少傾向にあったが、Br の一部は金属と臭化物を形成して固体に残留した。

残渣試料の元素分析では C と Br で減少挙動に違いが見られた。C は 600 以降の温度では揮散速度が一定だが、Br は 600 の加熱条件下でも緩やかに Br が揮散した。800 での両元素の残留が認められたことから、C は炭化物、Br は金属臭化物の化学形態で存在していると結論付けた。また、雰囲気による元素揮散速度の差はなかった。

GC-MS による定性・半定量分析では、加熱温度に問わず有機化合物の発生は加熱開始から 5 分間で最も発生することがわかった。なお、最も発生した有機化合物はフェノールで、発生物はフェノール類、ブロモフェノール類、フラン類の三つに分類することができた。雰囲気別に発生量を半定量値で比較すると、オーダーが変わるほどの差がなかった。有機化合物の発生量が最大となったのは 600、一方最小となったのは 800 であった。

フェノールの発生量が最大となったのは 600、最少となったのは 800 の加熱時であった。雰囲気中で比較すると Ar+O₂ 雰囲気では発生量が 30~45% 減少した。これらの減少率は発生有機化合物の減少量と対応した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

Osamu Terakado, Shunsuke Kuzuhara, Hironori Takagi, Masahiro Hirasawa: Thermal Decomposition of Printed Circuit Board in the Presence of Zinc Oxide under Inert and Oxidative Atmosphere: Emission Behavior of Inorganic Brominated Compounds, 査読有、Engineering, 10, 2018, 606-615.

<https://doi.org/10.4236/eng.2018.109044>

Shunsuke Kuzuhara, Ayaka Sano: Bromination of Pd Compounds during Thermal Decomposition of Tetrabromobisphenol A, 査読有、Engineering, 10, 2018, 187-201.

<https://doi.org/10.4236/eng.2018.104013>

[学会発表] (計 1 1 件)

工藤克之, 葛原俊介: プリント回路基板の熱分解時における無機・有機化合物の挙動. 資源・素材学会東北支部 平成 30 年度秋季大会, 2018 年

山田悠人, 葛原俊介, 工藤克之: 廃基板からの加熱処理時における Au、Cu の散逸と有機化合物の発生挙動. 第 29 回廃棄物資源循環学会 研究発表会, 2018 年

佐藤晟南, 葛原俊介, 柴田悦郎: 廃基板の加熱分解における雰囲気ガスによる CO および CO₂ 発生量の比較. 第 23 回高専シンポジウム, 2018 年

山田悠人, 葛原俊介, 柴田悦郎: WEEE 加熱処理時に発生する有機化合物. 第 23 回高専シン

ポジウム, 2018 年

工藤克之, 葛原俊介, 柴田悦郎: 加熱処理が廃基板中の金属の化学形態へ及ぼす影響. 第 23 回高専シンポジウム, 2018 年

山田悠人, 葛原俊介, 飯塚淳, 柴田悦郎: PC メモリの熱・酸化分解時に発生する有機化合物の経時変化. 第 17 回多元物質科学研究所研究発表会, 2017 年

佐藤晟南, 葛原俊介, 飯塚淳, 柴田悦郎: 廃基板の熱分解時における CO および CO₂ の発生挙動. 第 17 回多元物質科学研究所研究発表会, 2017 年

山田悠人, 葛原俊介: PC メモリの熱分解時における臭素系有機化合物の発生挙動. 2017 八口ゲン利用ミニシンポジウム, 2017 年

瀬戸川敬, 葛原俊介, 寺門修: IC チップ加熱時における Au, Cu の散逸と有機化合物の発生挙動. 第 22 回高専シンポジウム, 2017 年

瀬戸川敬, 葛原俊介, 飯塚淳, 柴田悦郎: IC チップの加熱分解に伴う有価金属の分配および有害化合物の発生挙動. 第 16 回東北大学多元物質科学研究所発表会, 2016 年

瀬戸川敬, 葛原俊介: IC チップ熱処理時における有機化合物の発生と金属の分配挙動. プラスチックリサイクル化学研究会第 19 回討論会, 2016 年

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 寺門 修

ローマ字氏名: Osamu TERAKADO

所属研究機関名: 函館工業高等専門学校

部局名: 物質環境工学科

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 90402487

研究分担者氏名: 林 英男

ローマ字氏名: Hideo HAYASHI

所属研究機関名: 東京都立産業技術研究センター

部局名: 事業化支援本部技術開発支援部先端材料開発セクター

職名: 上席研究員

研究者番号 (8 桁): 10385536

(2)研究協力者

研究協力者氏名 :

ローマ字氏名 :

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。