

平成22年6月14日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760574
 研究課題名（和文） 電磁波エネルギーの選択的注入による金属・樹脂接合廃棄物の分離・資源化
 研究課題名（英文） Separation for Recycle of Metal/Resin Composite Wastes by Selective Input of Electromagnetic Energy
 研究代表者
 小林 潤 (KOBAYASHI JUN)
 独立行政法人国立環境研究所・循環型社会・廃棄物研究センター・研究員
 研究者番号：60314035

研究成果の概要（和文）：

高周波誘導加熱による金属・樹脂接合面の選択的軟化・溶融により、その分離を容易にする金属・樹脂複合廃棄物の資源化プロセスについて基礎的検討を行った。その結果、比較的単純な積層構造材料であれば、100℃前後の低温度領域でも金属樹脂接合面の分離が容易になることが明らかとなった。一方、構造が複雑な電子回路基板については、樹脂部分が熱分解・炭化する結果となり、加熱方法に関する具体的課題が抽出された。

研究成果の概要（英文）：

Basic research on unique material recycle process for metal/resin composite waste such as electric circuit boards was carried out. Using induction heating of metal, the surface is heated selectively and then the bonded surface between metal and resin will turn soft or melt. Finally, the bonded surface will be separated and each metal and resin is recovered with minimum material loss. When metal/resin films with simple laminate structure were used as experimental samples, easy separation of the bonded surface was confirmed by using induction heating.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：固固分離，金属，樹脂，高周波誘導加熱

1. 研究開始当初の背景

導電性を有する材料は、センチ波（一般的なマイクロ波）以下の周波数領域帯の電磁波の照射により渦電流が生じるため、その電気抵抗が大きいほど選択的な加熱が可能であ

ることが知られている。高周波誘導加熱と呼ばれる当該技術は、一般家庭において普及している電磁調理器によって広く知られているが、金属表面の焼き入，溶接，鋳造などの分野においても実用化されている。その特徴

として、周波数の増加に伴い加熱領域が表面近傍に集中するという現象が報告されており、この特性を考慮して被加熱物の形状を考慮した周波数帯が使用されている。当該申請課題において、この加熱原理を金属・樹脂複合材料からの有価金属回収に利用した資源循環・廃棄物有効利用技術の確立を目指す。具体的には、Fig. 1 に示すように電子回路基板やメッキ加工を施された樹脂製品に対し、比較的短波長（高周波数）の高周波を照射することで微小な金属片や金属薄膜を選択的に加熱し、樹脂との接合面を軟化・溶融もしくは熱分解することにより物理的に分離し、これら金属製品と樹脂部品を分別回収するための高効率プロセスの開発を試みる。上記提案に類似する学術的な検討例はこれまでのところ皆無であるが、導体または半導体に対する高周波誘導加熱を利用した材料合成等についていくつかの報告がある。一方、出願特許については同様の手法による金属・樹脂分離技術に関する申請が2件なされている（特開 2000-190327「メッキ樹脂成形体のリサイクル方法」、特開平 5-131449「複合構造体の金属シートの分離方法」）。しかし、金属・樹脂接合面の加熱時における接着強度（引張強度）の変化、高周波誘導加熱による金属・樹脂接合面の昇温特性、適用電磁波の最適波長、処理温度・圧力・雰囲気組成等の影響など、プロセスの最適化・高効率化に不可欠な理論的裏付けや学術的知見は乏しい。

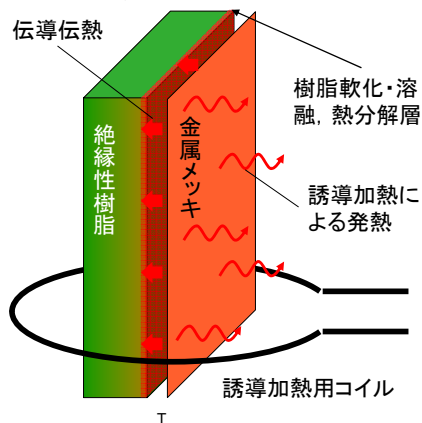


Fig. 1 Conceptual diagram of prospective metal/resin separation mechanism by induction heating

2. 研究の目的

上記に鑑み、本申請の研究では期間内に以下に挙げる項目の解明を図る。

- ・ 対象となる廃棄物材料の熱物性（示差熱、熱重量分析）の把握
- ・ 高周波照射時における金属メッキ加工樹脂の昇温特性と金属小片の剥離挙動の解明
- ・ 流動層による金属・樹脂分離特性の評価

- ・ 高周波誘導加熱における金属と樹脂との接合面近傍の非定常熱伝導の評価およびその伝熱挙動が接合面の剥離挙動に及ぼす影響の解明

3. 研究の方法

3. 1 実験試料

本研究の目的において述べられている通り、電子回路基板や金属メッキ処理を施された材料など、リベットやボルトナットなどの接合機構を用いずに、単純に金属と樹脂がその接触面において物理的に接着するのみで十分な機械的強度を有する材料を対象とする。本報告では、実際に廃棄処分されたパーソナルコンピュータの回路基板を 5mm 角程度に粗粉碎した試料を用いることとした。一方、金属メッキ処理材料として適当な試料が無かったため、金属ラミネートフィルム（酸素透過防止用アルミラミネートフィルム）も併せて適用した。なお、試料形状が結果に及ぼす影響について検討するため、アルミラミネートフィルムについては形状をある程度任意に変えて用いることとした。当該試料の外観を Fig. 2 に示す。

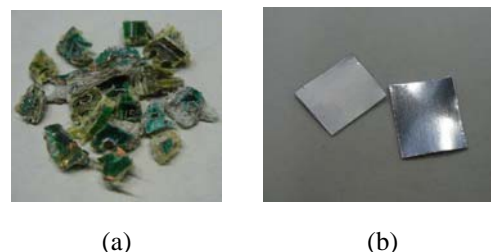


Fig. 2 Photographs of metal/resin sample ((a) circuit board, (b) aluminum laminate film)

3. 2 実験装置

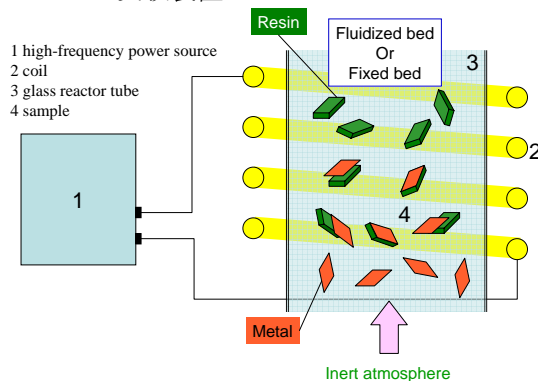


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

本研究で使用した実験装置の概念図を Fig. 3 に示す。実験装置は内径 30 mm の石英管外部に誘導加熱用コイルを設置したもので、石英管内に試料を投入し高周波誘導加熱を行う構造となっている。高周波印加装置には出力操作が可能な市販の装置（Ameritherm Inc.,

Hotshot1) を用いた。同装置は、高周波電源部、コイル冷却用恒温層および加熱用コイルからなり、最大出力は 1 kW、周波数は加熱対象物の形状や電気伝導度によって 150-400 kHz の範囲で自動的に最適化するように予めプログラムされている。コイルには直径 6.35 および 3.2 mm の銅パイプを用い、巻数はそれぞれ 2 および 5 巻きとし、そのときの鉛直方向のコイル長さはそれぞれ 25 および 45 mm であった。

3. 3 実験方法

石英反応管を用いた実験の際には、試料の流動性および分散性を確保するため、粒径約 100 μm のガラスビーズを試料と併せて投入している。実験は、試料流動用（固定層の場合はパージ用）窒素を石英管下部より供給し、高周波電流を調整した上で、一定時間加熱するという方法で行った。実験パラメータとして、供給窒素 0.2-1.3 L/min, 高周波電流 30-200 A, 試料重量 0.2-2.0 g とした。一方、より単純化した加熱実験を行うため、アルミラミネートフィルムを幅約 10 mm の帯状に裁断した試料をコイル内に設置し、大気中で高周波印加を行った。なお、上述の通り高周波の周波数は試料形状によって最適に変動するようにチューニングがなされるため、この値については実験結果として示すこととする。加熱後の試料を目視で観察すると共に、加熱時に発生した熱分解生成物（凝縮性成分）をアセトン抽出し、GC/MS により定性分析を行った。

4. 研究成果

4. 1 予備試験

一般に、高周波誘導加熱の原理から導電性材料の電気抵抗が高いほど発熱量が高くなると言われている。しかし、対象とする金属・樹脂複合廃棄物は、いわゆる E-Waste 等に含まれる導電性の高い貴金属や銅・アルミニウムが金属部分の大半を占めるため、高周波誘導加熱による温度上昇および樹脂部分の軟化・溶融、熱分解挙動について確認する必要がある。そこで、予備試験として 5 mm 角に調整した電子回路基板およびアルミラミネートフィルムに対し、高周波誘導加熱試験を行った。実験条件は、窒素ガス流量 0.2 L/min, 高周波出力 150 W, 同周波数 270 kHz とし、試料は固定層状態で加熱した。

加熱開始直後から試料より煙が立ち上り、熱分解が進行していることが確認された。約 3 分間加熱した後の試料の外観を、Fig. 4 に示す。電気回路基板(a)は熱分解がかなり進行し、一部炭化している様子が確認された。金属との接合部分も密着した状態のままであり、分離は確認されなかった。一方、アルミラミネートフィルム(b)は全体的に茶褐色に変色していたが、容易にアルミから分離することが

可能であることが明らかとなった。このとき発生した煙成分を抽出し GC-MS により分析を行った結果、電子回路基板ではフェノールやビスフェノール A のピークが、アルミラミネートフィルムではカプロラクタムのピークがそれぞれ確認され、樹脂の主成分が分解していることが示された。

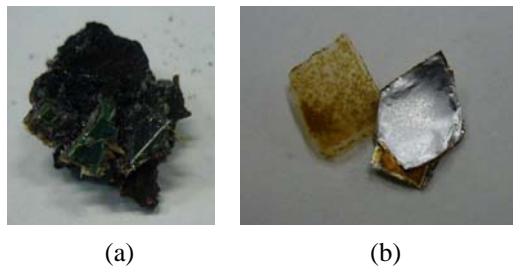


Fig. 4 Sample appearances after induction heating ((a) circuit board, (b) aluminum laminate film)

電子回路基板は主要な構成要素が熱硬化性のエポキシ樹脂とガラス繊維であり、さらに難燃剤（製造時期によって異なるが、比較的最近のものであればリン系、それ以前では臭素系有機化合物）が含まれている。そのため、加熱されても軟化せず、さらに難燃剤に起因する有害なガスも発生するため、当該試料に対する提案技術の適用については、手法や条件についてさらに検討する必要がある。一方、アルミラミネートフィルムに対しては非常に有効であることが明らかとなったので、以降の検討では当該試料を用いることとする。

4. 2 熱的特性

アルミラミネートフィルムの高周波誘導加熱による昇温特性および熱分解挙動について検討する上で、試料の熱的特性を把握することは重要である。そこで、示唆熱・熱重量分析装置を用いて、当該試料の熱的特性について調査を行った。その結果を Fig. 5 に示す。なお、キャリアーガスには熱伝導度を考慮しヘリウムを用い、昇温速度 2 K/min にて測定を行った。

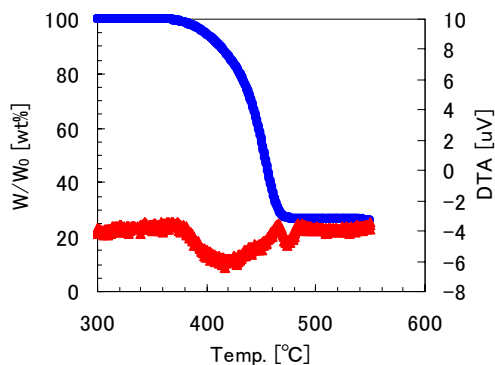


Fig. 5 TG and DTA curves for aluminum laminate

本図より、重量減少は概ね 380°C 近傍から始まり、460°C 近傍でほぼ停止しており、この間吸熱による示差熱の減少ピークが確認された。このことから、当該試料の熱分解反応は 380°C 近傍より有意な速度を有することが明らかとなった。一方、重量減少以前の温度域において、示差熱ピークは確認されず、同試料は明確なガラス転移点を持たないことも併せて確認された。なお、460°C 以上で確認されている 2 つ目の示差熱ピークは、アルミニウムの再結晶に起因するものと考えられる。

4. 3 誘導加熱特性

帯状のアルミラミネートフィルムを用いて、開放形での高周波誘導加熱試験を行った。その際の試料表面温度の経時変化を Fig. 6 に、外観写真と、実験開始後 3 分経過時におけるサーモグラフィ画像を Fig. 7 にそれぞれ示す。なお、実験条件としては高周波出力のみを約 200~600 W (電流値で 100~200 A) と変化させており、この時の周波数は 170 kHz であった。

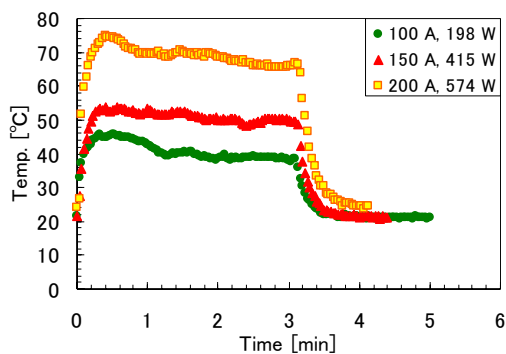


Fig. 6 Temperature changes of sample surface

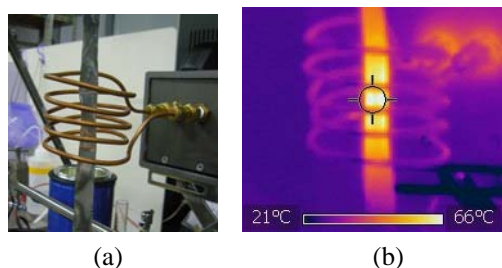


Fig. 7 Sample appearances after 3 min induction heating at 150 A and 415 W ((a) optical camera photo, (b) thermographic photo)

Fig. 6 より、いずれの条件においても高周波印加直後に急激な温度上昇を示し、以降ほぼ一定温度となることが示された。高周波出力の影響については、その増大に伴い試料表面温度が上昇する傾向が確認された。全体的に温度が低い原因としては、大気・室温下での試験であるため自然対流による放熱の影響が大きいこと等が挙げられる。また、サーモグラフィによる測定結果からは、試料温度はコイルのほぼ中央部分で最も高いこと

が確認された。

以上の結果から、高周波誘導加熱による昇温挙動は極めて早く、本実験条件では短時間で定常状態に到達することが確認された。

次に、1 mm 角および 10 mm 角に寸法を調整した同試料をガラスビーズ流動層で流動化させつつ高周波誘導加熱を行った。窒素流量は 1.3 L/min, 試料重量は共に 0.4 g, 高周波出力は 200 W とし、6 分間加熱を行った。このときの 6 分後のガラス反応管表面のサーモグラフィ画像を Fig. 8 に示す。

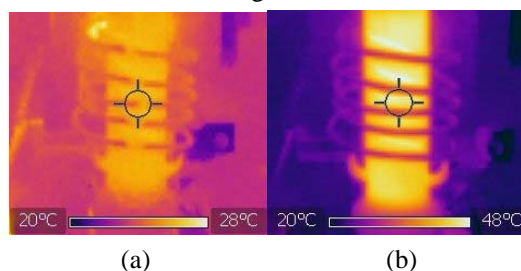


Fig. 8 Thermographic measurements 6 min after induction heating ((a) 1 mm square, (b) 10 mm square)

試料形状が高周波誘導加熱特性に及ぼす影響は非常に大きく、1 mm 角の試料では温度上昇がほとんど認められなかった。試料の流動性は 1 mm 角の方が優れており、そのため流動媒体との混合状態、あるいはガラス管壁面の伝熱性が良好となったため、見かけ上温度上昇が抑制された可能性もあるが、形状によって高周波誘導加熱が困難となる可能性も考えられ、この点についてはさらに検討する必要がある。なお、いずれの試料寸法も使用した高周波の波長 (2 km 弱) と比較して極めて小さいものであることを留め置く。また、いずれの条件においても樹脂とアルミの分離は確認されなかった。

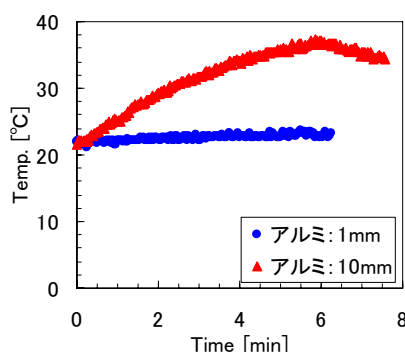


Fig. 9 Temperature changes of the reactor surface (fluidized bed condition)

このときの反応管外表面温度の経時変化を Fig. 9 に示す。10 mm 角の試料を用いた場合、反応管温度は徐々に上昇し、高周波印加を終了した直後から徐々に温度が低下することが明らかとなった。流動媒体であるガラ

スピーズの熱容量が大きいため、熱拡散率が小さくなり伝熱速度が全体的に低下したものと考えられる。一方、1 mm 角の試料を用いた場合はほとんど温度変化が観測されず、経時変化の比較からも熱拡散率の影響よりも高周波誘導加熱挙動そのものに大きな相異があるものと考えられる。そこで、窒素流量を 0.2 L/min まで下げ、試料が流動化しない固定層状態で同様の加熱試験を行った結果を Fig. 10 に示す。なお、加熱時間は 3 分間とした。

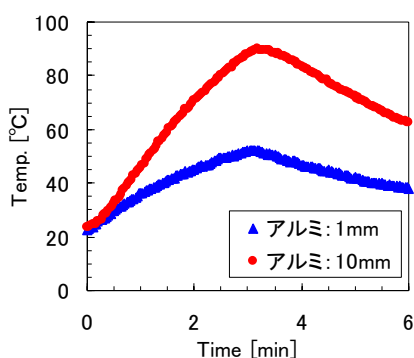


Fig. 10 Temperature changes of the reactor surface (fixed bed condition)

本図より、いずれの結果においても流動層状態と比較して昇温速度が増加し、1 mm 角の試料を用いた場合でも十分な温度上昇が確認された。しかし、両試料の差は明確に存在しており、伝熱特性以外の特徴の相異が結果に影響している可能性が示唆された。なお、この時の 10 mm 角の試料については、樹脂フィルムの一部が分離する、もしくは容易に分離することが出来る状態になっていることが明らかとなった。

4. 3 電気炉による加熱



(a) (b)

Fig. 11 Sample appearances after irradiation heating ((a) about 220°C, (b) over 300°C)

高周波誘導加熱による金属・樹脂接合面の分離が、樹脂部分全体の軟化・熔融または熱分解に起因するのか、接合面での選択的熱分解に起因するのか、そのいずれかを確認するため、電気炉を用いてアルミラミネートフィルムの加熱実験を行った。その時の外観写真を Fig. 11 に示す。当該写真より、軟化および熱分解による樹脂部分の収縮が確認されたが、樹脂部分の剥離は生じず、意図的に分離を試みても容易に分離出来ないことが確認

された。このことから、高周波誘導加熱の金属・樹脂複合材料の分離に及ぼす効果が改めて示された。

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)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 小林 潤；高周波誘導加熱技術を利用した金属・樹脂複合廃棄物の分離・資源化；化学工学会第 75 年会；平成 22 年 3 月 18 日；鹿児島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 潤 (KOBAYASHI JUN)
独立行政法人国立環境研究所・
循環型社会・廃棄物研究センター・研究員
研究者番号：60314035

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし