

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25241022

研究課題名(和文)電気電子機器廃棄物からの新規有機・無機原料リサイクルプロセスの開発

研究課題名(英文) Simultaneous recycling of organic and inorganic materials from waste electrical and electronic equipment

研究代表者

吉岡 敏明 (Yoshioka, Toshiaki)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：30241532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,300,000円

研究成果の概要(和文)：電気電子機器廃棄物(WEEE)から化学原燃料および金属等の有価有機・無機化合物を回収するリサイクルプロセスの開発を目的に、WEEEに頻繁に用いられているプラスチック材料として、ポリカーボネート、フェノール樹脂、およびエポキシ樹脂の熱分解反応を検討した。これら樹脂の熱分解反応解析、臭素系難燃剤および金属を含むプリント基板の熱分解反応解析、臭化揮発反応の検討、およびカルシウム系吸収剤の添加効果の検討を実施した。樹脂単体および臭素系難燃剤を含む系の熱分解機構を明らかにし、また、吸収剤添加により得られるガスおよびオイルの品位が向上し、金属の臭化揮発反応が抑制されることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Pyrolysis researches of polycarbonate, phenol resin, and epoxy resin was investigated in detail to achieve simultaneous recovery of valuable organic and inorganic materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE). Pyrolysis mechanism for resin, interactions in resin, brominated flame retardants, and metals during pyrolysis, and effects of Ca-based additives on Br fixation to improve products quality and metal recovery rate were investigated in detail. These investigations revealed that specific pyrolysis mechanism not only resin but also resin combined with Br flame retardants and metals. In addition, Ca-based additives improve the oil and gas quality and metal recovery rates due to the fixation of Br from pyrolysates of materials.

研究分野：リサイクル化学

キーワード：電気電子機器廃棄物 熱分解 フィードストックリサイクル プラスチック 金属 臭素系難燃剤

1. 研究開始当初の背景

電気・電子機器には、構成材料として様々な熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が使用されている。これらの樹脂は、目的の機能を発現するため、レアメタル等の金属およびガラス繊維等の無機材料、難燃剤との複合材料として用いられている。樹脂単体であれば、材料リサイクルの他、熱分解油化、ガス化、モノマー化など、これまで蓄積されたりサイクル手法で概ね対応可能である。金属も同様に確立した金属精錬技術が存在している。しかし、これらが複合化された場合、樹脂と無機材料それぞれのリサイクルにおいて互いに不純物としてみなされ、従来の手法で対応することは極めて困難な状況にある。難燃剤においても同様に、樹脂や無機材料リサイクルの不純物となるばかりでなく、人体への健康被害も懸念されている。樹脂と無機材料の分離には、磁選・浮選・振動等の物理的分離が行われているが、その精度には限界があり、難燃剤と樹脂の物理的分離は現状不可能である。したがって、電気・電子機器には有用資源が多く含まれているにもかかわらず、効果的なリサイクル手法が確立していないのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究では、効果的なリサイクル手法の確立していない電気・電子機器廃棄物から、熱分解法により高収率・高品位の有機・無機原料を回収する手法の開発を最終目標とし、樹脂 - 難燃剤 - 金属間で進行する複数種の反応機構や相互作用を明らかにする。また、触媒や反応剤を用いることによって、プラスチック由来の熱分解生成物を高品位なものにアップグレードする検討も実施する。

3. 研究の方法

本研究では、WEEE に用いられているプラスチック材料として、ポリカーボネート、フェノール樹脂、およびエポキシ樹脂を対象とした。PC は電気電子機器の筐体やフィルムとして利用されている。フェノール樹脂およびエポキシ樹脂は主にプリント基板として用いられている。これらプリント基板は、多くが臭素系難燃剤および金属と複合化されて排出されるため、その実材料として、テトラプロモビスフェノール A (TBBPA)、リン系難燃剤、二酸化アンチモン (Sb_2O_3)、および銅を含む、フェノール樹脂製およびエポキシ樹脂製プリント基板を研究対象とした。

樹脂 - 難燃剤 - 金属間の熱分解における相互作用を解明するため、熱重量分析装置 - 質量分析装置 (TG-MS) を用いた熱分解生成物のその場分析を始め、図 1 および 2 に示す熱分解装置を主に用いた熱分解生成物の回収試験を実施した。回収試験で得た生成物は種々ガスクロマトグラフィー (GC/MS、GC/FID、GC/TCD、GC/ECD) を用いて、定性的かつ定量的に解析を実施した。金属等無機成分の解析

には、X線回折装置 (XRD) および高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を用い、有機物と同様、定性的かつ定量的に解析した。

PC の分解を促進させるため、酸化マグネシウム (MgO) や、TBBPA 由来の臭素の捕捉剤として水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) を使用した。これらのキャラクタリゼーションは X 線回折装置 (XRD)、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES)、および電子線マイクロアナライザ (EPMA) 等を用いて実施した。

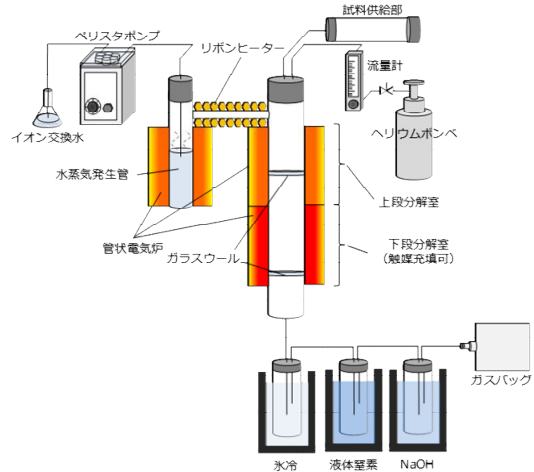


図 1 固定床熱分解装置

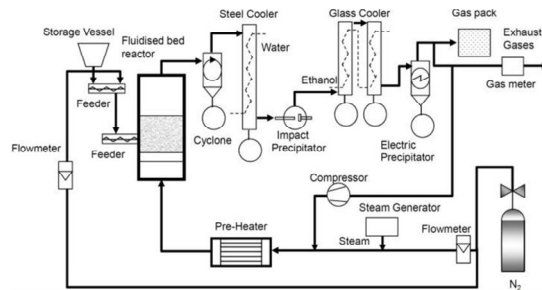


図 2 流動床熱分解装置

4. 研究成果

(1) ポリカーボネートの熱分解

ポリカーボネートはビスフェノール A (BPA) を骨格に含むため、熱分解することにより BPA を生成する他、ポリカーボネートの熱分解温度では BPA も熱分解し、フェノール、イソプロピルフェノール (IPP)、およびイソプロピルフェノール (iPr-PhOH) 等を生成する。IPP および iPr-PhOH は工業的需要が小さいため、ポリカーボネートから積極的にフェノールを生成することを着想し検討を行った。まず、PC の分解効率を上げるため、流動層反応装置 (図 2) に固体塩基触媒である酸化マグネシウム (MgO) を流動媒体として充填し、かつ水蒸気を導入することで、PC のアルカリ加水分解を促進させた。その結果、 $480\text{ }^\circ\text{C}$ において BPA や IPP の分解が大きく促

進され、フェノールの選択性が大きく向上したことから、図3および図4に示す反応が促進されたと考えられる。本研究で得られた詳細な結果は Grause *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 4215 (2014)に掲載されている。

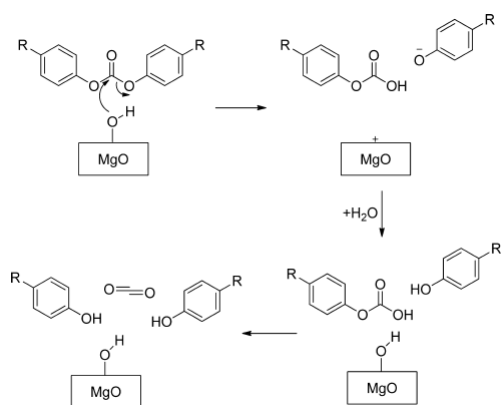


図3 PCのアルカリ加水分解

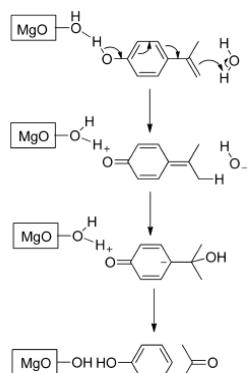


図4 IPPのアルカリ加水分解

さらに、BPAが熱分解することでPhOHおよびIPPに選択的に分解することは知られていたが、イソプロペニル基に二重結合を持つIPPの高い反応性が誘導する二次反応機構については明らかになっていなかった。よって、BPAおよびIPPを試料として熱分解機構を検討したところ、IPP同士が熱的に重合し、オリゴマーを形成することが確認された。さらに、生成したオリゴマーが熱分解することで、オリゴマー主鎖の開裂反応が進んだ。これより、本来、IPPからイソプロペニル基を熱的に直接脱離することは難しいが、オリゴマー主鎖の開裂に伴い、フェノールが生成する機構も明らかになった (Kumagai *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, in press)。

(2) フェノール樹脂およびエポキシ樹脂製プリント基板

TBBPAを含むプリント基板を熱分解することで、ガスやオイルに臭化水素(HBr)や臭素系有機化合物が混入し、生成物品位を低下することが知られている。さらに、プリント基板に金属や難燃剤としてアンチモンが含

まれている場合、HBrにより金属が臭化物となり、沸点が下がることで金属臭化物が揮発する現象が起こる。これは、熱分解残渣から金属を回収するプロセスを想定した場合、負の因子となる。本研究では、難燃剤としてTBBPA、リン系難燃剤、 Sb_2O_3 、導電部位のCuを含むPRおよびER基板を試料としてその熱分解機構を検討した。

図5にフェノール樹脂およびエポキシ樹脂製基板単体および $Ca(OH)_2$ と混合した場合の熱分解TG曲線を示す。さらに、本測定で得た臭素を含む熱分解生成物のフラグメントイオンの挙動の一部を図6に示す。詳細なTG-MSの結果は、Kumagai *et al.*, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 19, 282 (2017)に掲載されている。

フェノール樹脂製基板は4段階の重量減少を示し、1段階(300℃以下)は基板に含まれる紙材(セルロース)の熱分解および樹脂末端等の弱い結合の切断に相当し、 H_2O 、 CO_2 、フェノールの放出が主であった。2段階(300~340℃)は、TBBPAの熱分解によりHBr(図6(a))およびプロモフェノール類(図6(b)および(c))が生成し、樹脂が徐々に分解されフェノール類が生成した。3段階(340~450℃)では樹脂の分解がメインとなり、4段階(450℃以上)はチャー形成およびチャー中の残留物の相互作用によって生成したと考えられるプロモメタンやTBBPA由来のBrラジカルによって樹脂中のメチレン基の切断が誘発された可能性が示唆された。

エポキシ樹脂製基板は、フェノール樹脂とは骨格が異なる上、難燃剤であるTBBPAが基本骨格中に化学結合して含まれていることから、異なる温度域の4段階の重量減少を示した。TBBPAの分解に相当するHBr、硬化剤であるフェノールノボラックに相当するフェノールの生成ピーク温度位置はフェノール樹脂製基板と概ね一致した。一方、PR基板に見られたような、Brラジカルによる主鎖解列等の相互作用は確認されなかった。よって、TBBPAの樹脂中における含有形態によって、熱分解挙動および樹脂難燃剤間の相互作用に違いが生じることを実験的に明らかにした。

フェノール樹脂およびエポキシ樹脂製基板共に、HBrの捕捉剤として $Ca(OH)_2$ を添加したところ、図6に示す臭素を含む化合物の各フラグメント強度からも確認される通り、臭素系化合物の放出が抑制された。よって、 $Ca(OH)_2$ が脱水して生成する酸化カルシウム(CaO)がHBrを吸収したと考えられる。一方、 $Ca(OH)_2$ の添加により、 $Ca(OH)_2$ の脱水反応で発生する水蒸気によるフェノール樹脂およびエポキシ樹脂の分解促進効果、および CaO による固体塩基としての触媒作用を期待したが、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂の熱分解挙動に大きな影響を及ぼさないことが確認された。

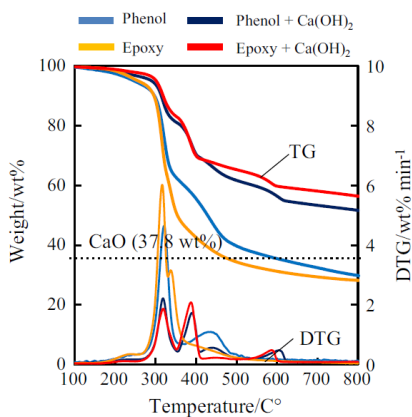
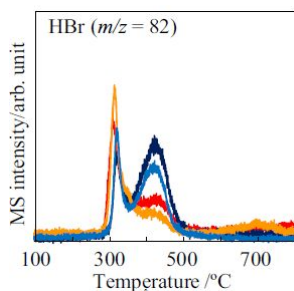
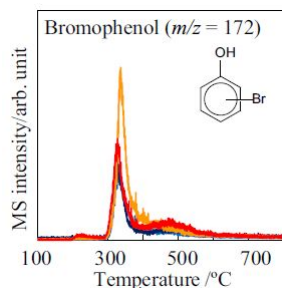


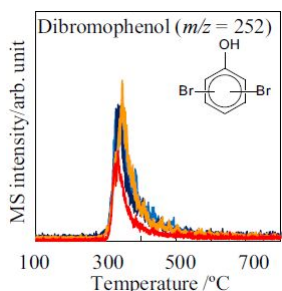
図 5 フェノール樹脂製基板およびエポキシ樹脂製基板のTG 曲線



(a)



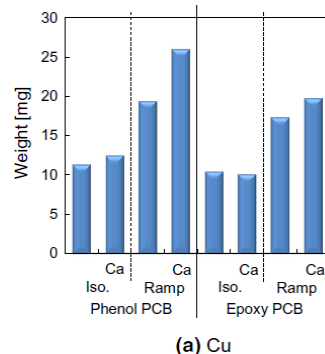
(b)



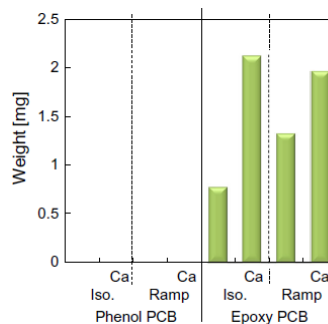
(c)

図 6 (a) m/z 82 (HBr), (b) m/z 172 (Bromophenol), および(c) m/z 252 (Dibromophenol)のMS スペクトル

を投入して分解する急速熱分解および室温から $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で $800\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温しながら熱分解する低速熱分解の2つの方法で行った。各元素の回収量をまとめた結果を図7に示す。エポキシ樹脂製およびフェノール樹脂製基板ともに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加により Cu の回収量が僅かに増加し、むしろ、熱分解方法の影響を強く受けることが明らかとなった。一方、Sb および P に関しては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加による回収量増加の効果が大きかった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加による金属回収量増加は、金属と反応する HBr が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ により捕捉され、これら金属との反応が抑制されたことに起因する。なお、Cu および Sb の臭化揮発反応に関する熱力学的解析を実施したところ、今回の熱分解温度域である $300\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ において、これらの反応は熱力学的に有利であることが確認された。全体的に急速熱分解時に金属回収量が低下している理由として、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ の炉に試料を投入した際、TBBPA が急速に熱分解し、生成した HBr と金属との高い接触性を確保したこと、また急速熱分解が高温であることから、臭化反応が速度論的に有利であったと考えられる。一方、低速熱分解の場合、TBBPA の熱分解温度域は $300\text{ }^\circ\text{C}$ 付近であり、平衡論的にも臭化反応が進むことは予想されるが、低い温度においては反応速度論的に急速熱分解に比べて不利であったと考えられる。よって、金属の揮発が抑制されたと考えられる。



(a) Cu



(b) Sb

続いて、各基板材に含まれている Cu、Sb、および P の挙動を熱分解生成物回収試験によって検討した。熱分解は、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ の炉に試料

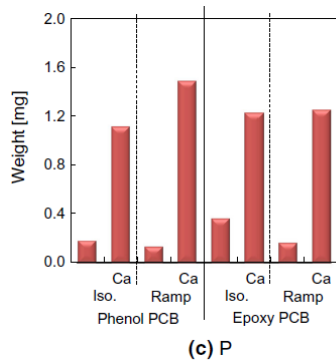


図7 熱分解試験後における(a) Cu、(b) Sb、および(c) Pの回収量

熱分解試験後の金属含有残渣のXRD解析を実施したところ、残渣中に金属銅が残留することを確認した。一方、臭化銅に由来するピークは確認されず、臭化銅となった銅は揮発したことが予想される。リンはリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) として残渣中に残存していると考えられるが、リンのもとの含有量が 0.3 wt%と少ないため、XRDのピークとして検出されなかったと考えられる。Sbについても同様に、揮発しなかったSbは Sb_2O_3 として残存していると思われるが、その含有量は 0.6 wt%と少ない。よって、定性的な評価はXRDにおいて出来なかったが、EPMAにより、残渣中にPおよびSbの両方が含まれていることを確認している。

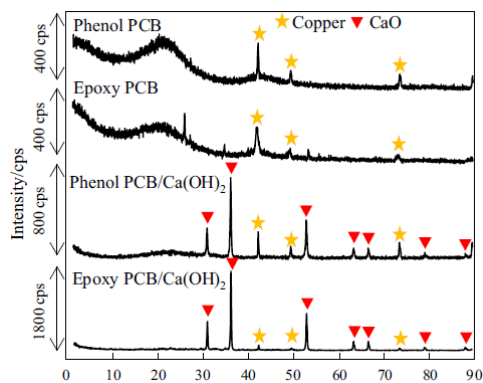


図8 回収金属含有残渣のXRDスペクトル

以上より、電気電子機器を構成するプラスチックとして代表的なポリカーボネート、フェノール樹脂製およびエポキシ樹脂製プリント基板の熱分解反応の解析および有機・無機原料の回収試験を実施した。回収した金属は既存の銅精錬プロセスに供給することで再資源化可能であると考えられる。さらに、これまでは金属回収のみに主眼が置かれていたが、プラスチック由来の液体生成物(オイル)についても、収率改善等の今後の課題は残されているものの、難燃剤由来の臭素、リン、アンチモンを反応剤や触媒添加によりコントロールすることで、石油化学原料や燃

料として利用できる可能性も見出した。

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)

[雑誌論文](計17件)

- Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Thermal decomposition of tetrabromobisphenol-A containing printed circuit boards in the presence of calcium hydroxide, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 査読有, **19**, 2017, 282-293, DOI:10.1007/s10163-015-0417-4
- Stanislav Honus, Shogo Kumagai, Ondrej Nemcek, Toshiaki Yoshioka, Replacing conventional fuels in USA, Europ, and UK with plastic pyrolysis gases-Part : Experiments and graphical interchangeability methods, *Energy Conversion and Management*, 査読有, **126**, 2016, 1118-1127, DOI:10.1016/j.enconman.2016.08.055
- Stanislav Honus, Shogo Kumagai, Ondrej Nemcek, Toshiaki Yoshioka, Replacing conventional fuels in USA, Europ, and UK with plastic pyrolysis gases-Part : Multi-index interchangeability methods, *Energy Conversion and Management*, 査読有, **126**, 2016, 1128-1145, DOI:10.1016/j.enconman.2016.08.054
- Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Feedstock Recycling via Waste Plastic Pyrolysis, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 査読有, **59**, 2016, 243-253, DOI:10.1627/jpi.59.243
- Guido Grause, Juan Diego Fonseca, Hisatoshi Tanaka, Thallada Bhaskar, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, A novel process for the removal of bromine from styrene polymers containing brominated flame retardant, *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, **112**, 2015, 303-309, DOI:10.1016/j.polyimdegradstab.2014.12.017
- Juan Diego Fonseca, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Effects of steam on the thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride)resin and flexible poly(vinyl chloride)under atmospheric pressure, *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, **117**, 2015, 8-15, DOI:10.1016/j.polyimdegradstab.2015.03.011
- Shogo Kumagai, Tomoyuki Hosaka,

Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka,
Steam Pyrolysis of Polyimides: Effects
of Steam on Material Recovery,
Environmental Science & Technology,
査読有, **49**, 2015, 13558-13565,
DOI:10.1021/acs.est.5b03253

〔学会発表〕(計 30 件)

Toshiaki Yoshioka, Chemical
processing for feedstock recycling of
waste plastics, *21st International
Symposium on Analytical and Applied
Pyrolysis*, Nancy, France, [2016.5.9]
Shunsuke Ono, Shogo Kumagai, Tomohito
Kameda, Toshiaki Yoshioka, Phenol
recovery through the pyrolysis of
bisphenol A, *2016 Spring Scientific
Conference by Korea Society of Waste
Management*, Seoul, Korea [2016.5.12]
Guido Grause, J.D.Fonseca, Tomohito
Kameda, Toshiaki Yoshioka,
Interaction of plasticizer and
poly(vinyl chloride) degradation in
the presence of steam, *8th
International Symposium on Feedstock
Recycling of Polymeric Materials*,
Leoben, Austria [2015.9.2]
Suguru Hirahashi, Guido Grause, Shogo
Kumagai, Tomohito Kameda, Toshiaki
Yoshioka, Development of a recycle
method for composite materials
consisting of poly(ethylene
terephthalate) and poly(vinyl
chloride), *8th International
Symposium on Feedstock Recycling of
Polymeric Materials*, Leoben,
Austria [2015.9.2]
Shogo Kumagai, Guido Grause, Tomohito
Kameda, Toshiaki Yoshioka, Thermal
decomposition of
tetrabromobisphenol-A containing
printed circuit boards in the presence
of calcium hydroxide, *8th
International Symposium on Feedstock
Recycling of Polymeric Materials*,
Leoben, Austria [2015.9.2]
Guido Grause, Rikard Karrbrandt,
Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka,
Effect of the bed material on the
reaction pathway of polycarbonate
steam hydrolysis in a fluidized bed
reactor, *2nd Symposium on Urban Mining*,
Bergamo, Italy [2014.5.19]
Toshiaki Yoshioka, Feedstock
Recycling Situation in Japan and its
Future View, *7th International
Symposium on Feedstock Recycling of
Polymeric Materials*, New Delhi,
India [2013.10.23]

Guido Grause, Rikard Kaerbrant,
Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka,
Recovery of Phenols from A
Polycarbonate in the Presence of MgO,
*7th International Symposium on
Feedstock Recycling of Polymeric
Materials*, New Delhi,
India [2013.10.24]
Guido Grause, Hisatoshi Tanaka,
Thallada Bhaskar, Tomohito Kameda,
Toshiaki Yoshioka, Novel process for
the removal of bromine from styrene
polymers containing brominated flame
retardants, *Proceedings of 2013
International Symposium on
Environmental Science and Technology*,
Dalian, China [2013.6.4]

〔図書〕(計 0 件)

該当無し

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

該当無し

取得状況 (計 0 件)

該当無し

〔その他〕

ホームページ等

東北大学大学院 環境科学研究科 資源循環
プロセス学講座 リサイクル化学分野
吉岡研究室ウェブページ

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~env/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉岡 敏明 (YOSHIOKA TOSHIAKI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 30241532

(2) 研究分担者

亀田 知人 (KAMEDA TOMOHITO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60333895

Grause Guido (GRAUSE GUIDO)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号: 60570017