

地域資源循環プロジェクトに関する研究	
題目	物理選別による非鉄製錬忌避元素の除去を目的とした廃電子基板の焙焼・粉碎プロセスの検討 その2 -基板部の粉碎挙動と中品位素子の粉碎・選別挙動-
著者	大和田秀二, 堤和真, 川上智, 田畑奨太

1. はじめに

電気・電子機器廃棄物は毎年増え続けており、今後も増加していくと予測されている。電気・電子機器廃棄物は有価金属を高品位で含むことから、都市鉱山とも呼ばれ、二次原料としての利用が求められている。本研究では、電気・電子機器の中でも Cu や貴金属を高品位で含む廃電子基板を対象とし、非鉄製錬二次原料化のための前処理方法の検討を行った。

本研究の概要は図 1¹⁾に示すようである。廃電子基板に含有されているアルミ電解コンデンサ (Al)、樹脂に含まれる難燃剤成分 (Br, Sb)、ステンレス (Cr 等)、はんだ (Pb, Sn, Bi)、ガラス繊維 (Al, Si, Ca) 等の製錬忌避成分を除去するとともに、Cu や Au などの有価金属を濃縮することがその目的である。

前報¹⁾では、廃電子基板をまず 300 °C で加熱することにより、基板からの実装素子類の剥離および基板中のエポキシ樹脂の脆化を行い、その後に、素子の付いていない「基板部」と剥離された「素子部」それぞれに対して、力学的・電氣的粉碎およびその産物の物理選別の検討を行なった。その結果、Cu 回収率 80.3 % (品位 38.9 wt%)、Al 除去率 64.7 %、Br 除去率 75.1 %、Sn 除去率 50.2 % を達成した。しかし、300 °C の加熱のみでは、その後の粉碎において「基板部」に含まれるガラス繊維が綿状化する現象が起き、それがその後の選別に悪影響を与えることも判明した。

そこで本研究では、この処理のさらなる高効率化を目指し、上記ガラス繊維の綿状化の防止および難燃剤の分解を目的として、上記「基板部」のより高温での焙焼を検討した。また、「素子部」については、選別の必要な中品位 (金含有率として) 素子を対象として電気パルス粉碎を適用し、各種構成成分の単体分離条件を検討した。なお、この処理プロセスでは、「素子部」中の高品位素子はそのまま製錬原料とし、低品位素子は無害化することを想定している。

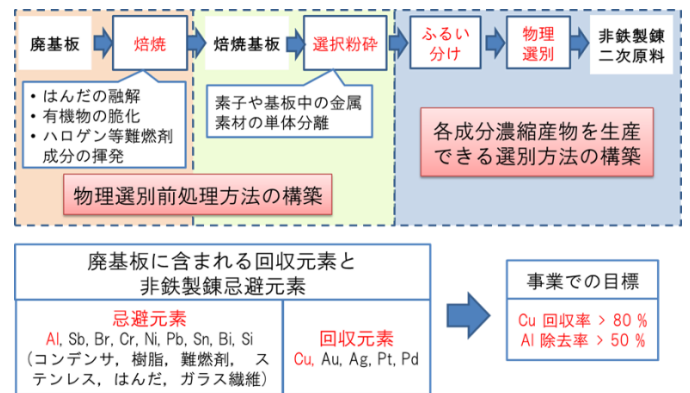


図 1 廃電子基板非鉄製錬二次原料化のための前処理技術開発の概要¹⁾

2. 本年度の想定処理フロー

図 2 に、本研究において新たに想定される処理フローを示した。まず、廃電子基板を 300 °C に加熱して基板部と素子部に分け、そのそれぞれに対して以下の操作を行う。

基板部：① ガラス繊維を脆化 (後段の粉碎における綿状化を防止) するとともに、難燃剤である Br 分の揮発除去することを目的として、加熱時よりも高温にて焙焼を行う。② 基板中のガラス繊維の綿状化を防止しながら適当なサイズに切断することを目的として一次粉碎を行ない、主としてガラス繊維と銅箔の単体分離を目的として二次粉碎を行う。③ 粉碎産物のふるい分けを行い、その後に各粒群の特徴に合わせて適切な物理選別を実施する。

素子部：① 適切な素子選別により、各素子を種類ごとに選別する。② 選別対象となる中品位素子に対して、構成素材の単体分離性の向上が期待される電気パルス粉碎 (ED) を適用する。③ 粉碎産物のふるい分けを行い、その後に各粒群の特徴に合わせて適切な物理選別を実施する。

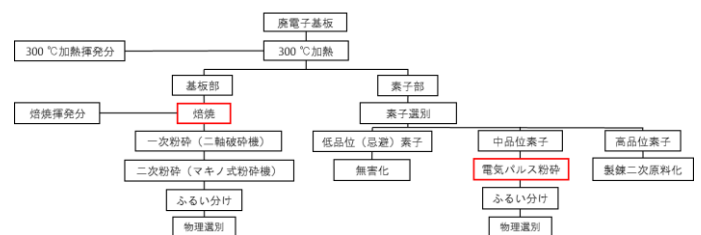


図 2 本研究における廃電子基板の処理フロー

3. 基板部に対する焙焼条件の検討

前章で示した基板部の処理フローに従って、ここでは、機械的二段粉碎の前に焙焼を行うことで、基板のエポキシ樹脂を脆化・分解することにより、エポキシ樹脂中の難燃剤(Br)の分解除去およびガラス繊維の綿状化抑制が達成できると考え、それに最適な焙焼温度の検討を行った。

3.1 実験試料

DOWA エコシステムが収集した国内産の PC 用廃電子基板(すべて同一基板であり 1 枚のサイズは、222.8×264.4×1.1 mm である)を 300 °Cで加熱して素子類を取り除いた「基板部」を試料とした。ここでは、試料量を確保するために、1 枚の基板を 9 等分したものを 1 バッチの試料とした。

3.2 実験装置・方法

各基板試料の焙焼は各種温度にて 1 h 行ない、焙焼前後の重量変化から以下のように焙焼残存率を算出した。焙焼残存物に対しては、一次粉碎として銚による数十 mm 程度への切断(実用プロセスとしては別の切断型破砕機を使用の予定)を、その後二次粉碎としてマキノ式粉碎機(榎野産業製, DD-2 型)による粉碎を行った。二次粉碎の条件は、綿状化の度合いを比較するために比較的綿状化が起こりやすい条件(前報りの条件 DD-No.3)とした。得られた二次粉碎産物について手選を行い、以下の定義にて各種素材の片刃粒子割合およびガラス繊維の綿状化率を求めた。

$$\text{焙焼残存率} = (\text{焙焼後の基板中に残存する着目元素量}) / (\text{焙焼前の基板中の着目元素量})$$

$$\text{片刃粒子割合} = (\text{片刃粒子として存在する粒子の重量}) / (\text{フィード全体の重量})$$

$$\text{綿状化率} = (\text{綿状化したガラス繊維の重量}) / (\text{綿状化したガラス繊維の重量} + \text{布状を保って存在するガラス繊維の重量})$$

3.3 実験結果

各温度条件での焙焼における基板構成成分の残存率を図 3 に示す。基板構成成分である C・Cl・Br は焙焼温度の上昇とともに次第に減少し、Cl は約 400 °Cで、C・Br は約 500 °Cでほぼすべてが揮発し、基板の分解が進むことが分かる。酸素 O は 350 °C付近まではエポキシ樹脂の分解とともに減少するが、それ以上の温度では Cu 箔の酸化により次第に増加する。

上記二段粉碎後の産物の手選により求めた片刃粒子割合と(ガラス繊維の)綿状化率の関係を図 4 に示す。片刃粒子と綿状物質は後段の物理選別において効率を低下させる原因となるので、ここでは、片刃粒子割合と綿状化率の和を一つの指標として、その値の小さいものを適切な粉碎条件と判断した。図 4 より、この指標(図中の斜め線が等値線)は、焙焼温度の上昇とともに低下するが、500 °C以上ではほぼ一定となるので、この指標からは 500 °Cが適切な焙焼温度を判断された。

この二段粉碎において、各種の成分が選択的に粉碎されるようであれば、その後のふるい分けによってある程度の成分分離を行うことができる。そこで、各温度にて焙焼した産物をふるい分けて粒群別に XRF 分析をした結果から、各種成分の粒群別分配率分布を求め、あるカットサイズを決めて粗粒側と細粒側に分離すると、各種の成分はどちらかに濃縮することになる。今回の結果では Cu 分は細粒側に、Al 分は粗粒側に濃縮するので、細粒側を Cu 濃縮物とすることができる。図 5 は、そのようにして求めた細粒側での Cu 品位・回収率、Al 混入率および Cu の Al に対する分離効率(以下、Cu-Al 分離効率)を焙焼温度ごとに示したものである。ここに、各焙焼温度の産物に関するカットサイズは Cu-Al 分離効率が最大となるように設定している。

この図より、Cu-Al 分離効率は 450 °C前後で最大となることが分かる。しかし、図 3 で示されたように、Br(および Cl)の揮発は 450 °Cでは十分でなく、これらの除去および既述の粉碎産物の状況を合わせて考えると、総合的に焙焼温度は 500 °Cが最適であると判断された。

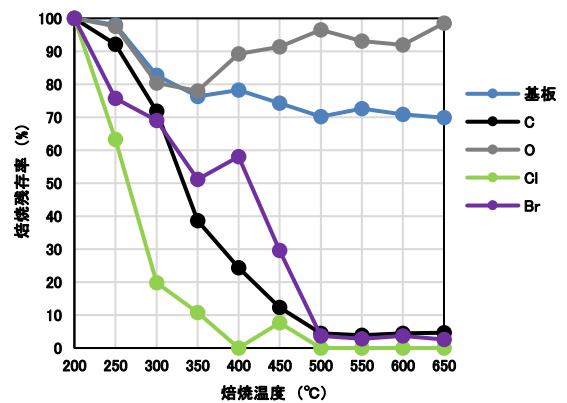


図 3 各温度条件での焙焼における基板構成成分の残存率

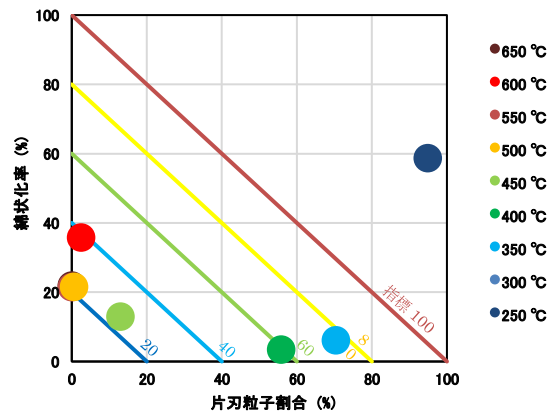


図 4 基板二段粉碎産物の片刃粒子割合と綿状化率

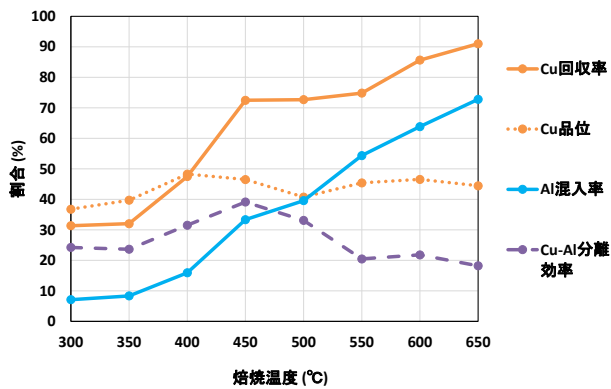


図5 ふるい分けによるCu-Al分離の各種指標と焙焼温度との関係

4. 素子部(中品位素子)に対する電気パルス粉碎条件の検討

ここでは、中品位素子に対して電気パルス粉碎を施し、構成素材類の単体分離を図ることを目的とする。特に、金含有金属類の金非含有金属類およびプラスチックからの単体分離に着目する。

4.1 実験試料

前章と同様、国内産のPC用廃電子基板を300℃で加熱して剥離された素子類の中から、金含有率が比較的高い3種の中品位素子、コネクタ・コネクタ端子・ポート、を試料とした。各中品位素子の外観および断面図を図6~8に示した。

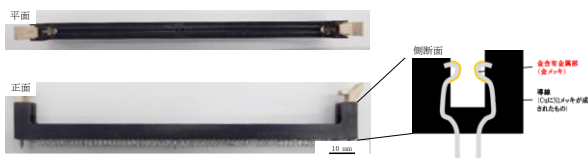


図6 コネクタの外観と側断面図(一例)

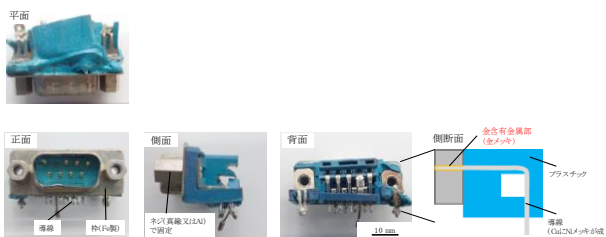


図7 コネクタ端子の外観と側断面図(一例)

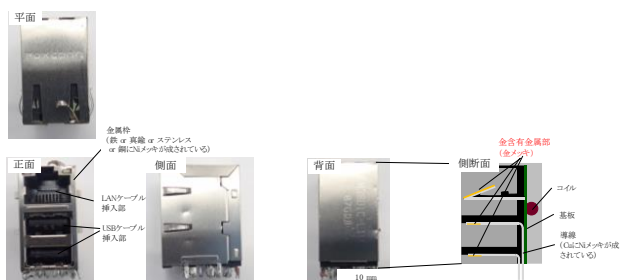


図8 ポートの外観と側断面図(一例)

4.2 実験装置・方法

使用した電気パルス粉碎装置は、東北大学所有のSELFRAG社製SELFRAG Lab S2.0であり、印加電圧180kV、パルス印加周波数5.0Hz、電極間距離20mm(コネクタ・コネクタ端子)、30mm(ポート)として、パルス印加回数変化させて実験を行った。粉碎後の産物を手選して、金含有金属類・金非含有金属類・プラスチック類の3種に分け、金含有金属類のその他素材に対する単体分離度を求めた。

4.3 実験結果

金含有金属類の金非含有金属類およびプラスチック類からの単体分離度とパルス印加回数の関係を図9に示す。単体分離のしやすさは、コネクタ>コネクタ端子>ポートの順であり、金含有金属類の単体分離度がほぼ100%となるために要するパルス印加回数は、それぞれ、320、320、1280であった。ポートは金属筐体に囲まれた構造をしており、ほとんどの電気パルスがこの部分に流れて各種素材の界面を通る確率が低かったものと思われる。

電気パルス粉碎(ED)後の産物をふるい分けると、主として、コネクタについては、金含有金属類(Cu, Ni, Au等で構成)やはんだ(Sn等で構成)が-2.0mmに、金非含有金属類が2.0-8.0mmに、プラスチック類(Al, Br, Sb等で構成)が2.0-8.0mmに、それぞれ濃縮した。コネクタ端子については、主として、金含有金属類やはんだが-2.0mmに、金非含有金属類である筐体(Feで構成)が8.0-31.5mmに、同ネジ(Al, Fe, 真鍮で構成)やプラスチック類が2.0-8.0mmに、それぞれ濃縮した。ポートについては、主として、金含有金属部やはんだ成分が-2.0mmに、金非含有金属類である筐体(Fe, ステンレス, 真鍮で構成)が8.0-31.5mmに、プラスチック類が2.0-8.0mmに、それぞれ濃縮した。

したがって、全ての中品位素子について、2mmをカットサイズとすれば、金含有金属類を細粒群側に濃縮することができる。このときの金含有金属類の品位・回収率および金含有金属類のその他素材に対する分離効率を、それぞれの中品位素子について表1に示した。金含有金属類の他素材に対する分離効率はその素子の構造を反映して様々であるが、金含有金属類の回収率は想定に反して低く、他の粒群を含めて物理選別を施す等、よい高い回収率を目指す必要があることが認識された。

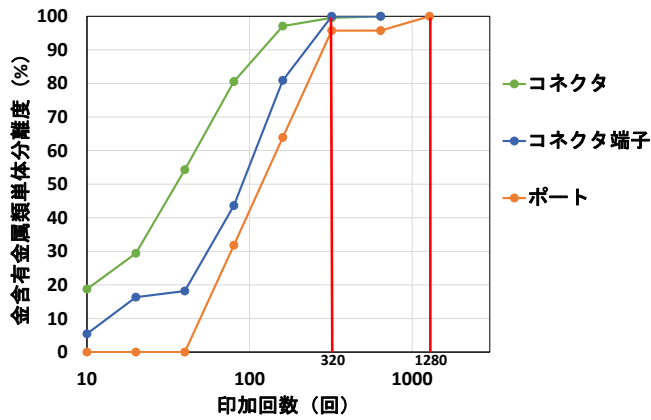


図9 金含有金属類の金非含有金属類およびプラスチック類からの単体分離度とパルス印加回数との関係

表1 中品位素子電気パルス粉碎産物のふるい分けによる成分分離状況 (-2 mm 粒群を Au 濃縮物をした場合)

中品位素子の種類	金含有金属類-金非含有金属類の分離効率 (%)	金含有金属類-プラスチックの分離効率 (%)	金含有金属類-金含有金属類及びプラスチックの分離効率 (%)	金含有金属類の回収率 (%)
コネクタ	35.0	75.5	73.0	99.4
コネクタ端子	79.1	68.9	73.2	79.1
ポート	94.4	90.6	92.4	97.7

5. まとめ

廃電子基板から Cu と製錬忌避成分を分離することを目的に、その前処理技術として、「基板部」の焙焼・粉碎条件および「素子部」の電気パルス粉碎条件を検討した結果、① 「基板部」の焙焼温度は 500 °C が適当であること、② 電気パルス粉碎において、「素子部」中の 3 種中品位素子、コネクタ・コネクタ端子・ポート、の金含有金属類の単体分離度が 100 % となるパルス印加回数が、それぞれ 320, 320, 1280 であることを示した。また、これらの粉碎産物をふるい分けることにより、「基板部」「素子部」を構成する各種素材の相互分離が達成されることを示した。ただし、「素子部」の金含有金属類はさらに濃縮する必要があり、今後、各種の物理選別手法を適用すべきことも判明した。

謝辞：本研究は、「JOGMEC 令和元年度 低温焙焼によるリサイクル製錬原料の高品質化技術の開発」の支援を受けて行なわれたものであり、ここに関係各位に御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 杉澤建, 瀬尾 卓, 西麻衣子, 大和田秀二, 所千晴, 川上智, 田畑翔太：物理選別による非鉄製錬忌避元素の除去を目的とした廃電子基板の焙焼・粉碎プロセスの検討, 資源・素材学会春季大会講演要旨集, pp.1-6, (2019)
- 2) 寺田翔, 杉澤建, 瀬尾 卓, 大和田秀二, 所千晴, 川上智,

田畑翔太： 廃電子基板からの製錬忌避元素分離のための焙焼・電気パルス粉碎条件の検討, 資源・素材学会春季大会講演要旨集, pp.1-6, (2018)

- 3) Sahajwalla R, Cayumil R, Khanna M, Ikram-Ul-Haq R, Rajarao P, S. Mukherjee, A. Hill: Recycling Polymer-Rich Waste Printed Circuit Boards at High Temperatures: Recovery of Value-Added Carbon Resources, J. Sustain. Metal, Vol.1, pp.75-84, (2015)
- 4) 山崎泰正, 小澤祥二, 小島義弘, 松田仁樹： 臭素・アンチモン系難燃性プラスチックの熱分解挙動, 廃棄物学会論文誌, Vol.16, No.1, pp.35-43, (2005)
4. 小室隆将, 鈴木涼, 小野龍幸, 大和田秀二, 所千晴： 廃電子基板中のレアメタル濃縮における各種粉碎機の粉碎挙動比較, 資源・素材学会春季大会講演要旨集, pp.210-211, (2012)