

循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題名=有機臭素系難燃剤を含有した低級廃プラスチックの熱分解を利用した重金属含有汚泥の資源化プロセスに関する研究

・研究番号= K1913, K2057, K2156

・国庫補助金精算所要額（円）=57,092,000（複数年度の総計）

・研究期間（西暦）=2007-2009

・代表研究者名=中村 崇（東北大学）

・共同研究者名=柴田悦郎（東北大学）

・研究目的（400字）=

金属資源の需要増大に伴い、国内でのリサイクル資源の確保が懸念されている中、電気機器に含有される有価金属の回収が注目されている。しかし、廃電気機器はプラスチックが混在しており、特に臭素系難燃プラスチックの処理が問題である。高温分解が有効な手段の一つだが、その際に分解生成する炭化水素ガスならびに臭素化ガスを処理または有効利用する必要がある。臭素化ガスにより有価金属が臭素化揮発する可能性が考えられる。加えて、国内で大量に排出される汚泥の資源化処理を目的として、重金属類を含有する汚泥を同時に熱処理することにより、炭化水素ガスの燃焼で高温乾燥・焼成を行い、分解生成した臭素化ガスで汚泥中重金属の臭素化揮発分離を行うことが可能となる。本研究では、このような難処理廃棄物である臭素系難燃プラスチックと重金属含有汚泥を同時に資源化処理するプロセスに関する基礎研究を行い、開発に向けた具体的提案を行う。

・研究方法（400字）=

示差走査熱量計(DSC)ならびに示差熱天秤-質量分析計(TG-MS)による臭素系難燃剤(TBBPA)の熱分解挙動ならびにそれに伴う金属酸化物(ZnO, PbO, Fe₂O₃, Cu₂O, Sb₂O₃)の臭素化反応を詳細に調べるとともに、小型炉を用いた実験も行った。DSCではTBBPAの熱分解温度ならびに金属酸化物の臭素化開始温度を調査した。TGの実験ではTBBPAの熱分解温度ならびに各種金属酸化物の臭素化反応に関して開始温度ならびに揮発量を調査した。またGC/MSによりTBBPAの熱分解による発生有機化合物の同定を行った。小型炉の実験は、TBBPAと各種金属酸化物の混合粉末ペレットの熱分解を行い、実験後の試料（固体残渣、フィルター揮発回収物、ガス水洗回収物、ガス有機溶媒回収物）の分析をXRD、EPMA、ICP、イオンクロマトグラフィ、GC-MSにより行い、詳細な反応機構の解明を行った。また、臭素系難燃プラスチックと汚泥などの重金属含有産業廃棄物の低環境負荷同時資源化プロセスの具体的な実機想定モデルを提案した。

・結果と考察（800字）＝

TBBPA 単独の DSC ピークより TBBPA は 180°C 付近で溶解し、300°C 付近で熱分解により HBr 等熱分解ガスを顕著に発生することがわかった。各金属酸化物 (ZnO, PbO, Fe₂O₃, Cu₂O, Sb₂O₃) と混合した試料の DSC 測定より、各金属酸化物が 300°C 以下で臭素化反応による発熱ピークを示すことを明らかにした。また、例えば、TBBPA+ZnO (重量比 3.34:1) 混合試料では、TG-MS の実験では、3 段階の重量減少を示していた。220~320°C の一段目は TBBPA の熔融後の揮発、またその間に同時に ZnO の ZnBr₂ への臭素化が進行していた。330~550°C の二段目で ZnBr₂ の揮発が進行していた。小型炉の実験では、290°C 以降、ZnBr₂ の生成が顕著となり、550°C 以降で揮発が優先的に進行していた。340°C 以降は ZnBr₂ の生成量としては変わらず、ZnO の約 65% が ZnBr₂ に臭素化されていることがわかった。650°C では初期の ZnO の約 27% が ZnBr₂ として揮発していた。TBBPA+Sb₂O₃ (2.82:1) 混合試料では、350°C 以降で、Sb の臭素化揮発が進行しており、500°C で Sb の臭素化揮発がほぼ終了していた。また、XRD 測定より 490°C から還元生成した金属アンチモン(Sb)のピークが見られた。それ以外は、Sb₈O₁₁Br₂ のピークであり、490°C では揮発せずに残渣中に残留している。540°C、640°C と Sb₈O₁₁Br₂ のピークが低下していることと、アンチモンの揮発量は増加してないことから、還元されて金属アンチモンとして残渣中に残っていることがわかった。低温側を見ると、250°C で既に、Sb₄O₅Br₂ のピークが見られ、臭素化が進行していた。TBBPA+Cu₂O (3.80:1) 混合試料では、300°C 以上で TBBPA の熱分解が進行し、それに伴い 340°C 付近から CuBr が生成し始めていた。また、600°C 以上で CuBr の揮発が進行することがわかった。また、流通ガス中に酸素 (5vol%) 混合した実験では、本実験条件下では顕著な影響は見られなかった。混合粉末ペレット内部の TBBPA の熱分解とそれに伴う金属酸化物の臭素化が主要な反応サイトとなるので雰囲気酸素分圧は影響しなかったと考えられる。その他、主要な臭素系難燃剤である TBBPA の熱分解生成有機化合物に関しても詳細に調査した。

・結論（400字）＝

主要な臭素系難燃剤である TBBPA の熱分解挙動ならびにそれに伴う金属酸化物の臭素化反応機構を明らかにした。例えば、TBBPA の熱分解に伴う ZnO の臭素化揮発速度に関して TBBPA の熱分解速度が影響しており基本的に TBBPA の熱分解が速やかに進行すれば、発生した HBr により重金属が臭素化する。汚泥などのさまざまな廃棄物に含有される ZnO の臭素系難燃プラスチックによる揮発処理が可能であることが明らかとなった。また、主要な臭素系難燃プラスチック源であるプリント基板に含有される Cu に関しても調査を行った。その結果、Zn や Sb ほど顕著ではないが発生した HBr により CuBr が生成することがわかった。銅製錬原料となる Cu に関しては、残渣に残留させる方が良く考えられ、その場合、温度を制御することで生成した CuBr の揮発を抑えることが出来る。また、研究結果を踏まえて、臭素系難燃プラスチックの焼却ならびに重金属含有廃棄物の臭素化揮発処理炉を備えたプラント概要の提案を行った。

英語概要

・研究課題名＝「Removal and recovery process of heavy metals in sludge using pyrolysis of waste plastic containing brominated flame retardants」

・研究代表者及び所属＝

Takashi Nakamura

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Etsuro Shibata

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

・要旨（200 語以内）＝

It becomes important to recover valuable metals contained in electric and electronic equipment (e-waste) due to the rising demand of metallic resources. However, e-waste contains plastics such as brominated flame retardant (BFR) plastics, which have some problem for their treatment. One of the effective treatments of brominated flame retardant plastics is a thermal combustion, but it is necessary to treat and reduce the formed hydrogen bromide gas from BFRs. The hydrogen bromide gas can brominate the contained metallic compounds, such as ZnO, PbO etc in the solid wastes. The formed metallic bromide can easily vaporize, and then they can be separated and recovered from the treated solid wastes. Sludge containing heavy metals is one of the largest waste, thus the pyrolysis of brominated flame retardant plastics with sludge containing heavy metals have possibility to dry the wet sludge and the bromination of heavy metals. In this study, we investigate about the simultaneous treatment of BFR plastics and sludge containing heavy metals. Tetrabromobisphenol A (TBBPA), which is the most common BFR was used for thermal decomposition, and the formed hydrogen bromide gas reacts with heavy metal oxides. Their thermal decomposition and reaction mechanisms were investigated using DSC, TG and small furnace.

・キーワード（5 語以内）＝TBBPA, e-waste, sludge, heavy metal, bromination

表1 TBBPA と各金属酸化物の混合物の DSC 測定結果ならびに反応生成物

$M_xO_y + \text{TBBPA}$ (mass ratio)	DSC analysis of $M_xO_y \rightarrow \text{MeBr}_z$ reaction		Products analysis			
	Start / Max / End [°C] of the reaction	ΔH_r [kJ/mol]	EPMA		XRD	
			Main	Rare	Main	Rare
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{TBBPA}$ (1 : 3.80)	265 / 350 / 385	-118.18	Cu-Br		CuBr	
$\text{PbO} + \text{TBBPA}$ (1 : 1.22)	252 / 324 / 357	-50.82	Pb-Br	Pb-O	PbBr₂ , PbO	
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{TBBPA}$ (1 : 2.80)	286 / 301 / 322	-43.81	Sb-O	Sb-Br	Sb₄O₅Br₂	Sb_2O_3
$\text{CuO} + \text{TBBPA}$ (1 : 3.42)	270 / 277 / ?	?	Cu-Br	Cu- O	CuO, CuBr	
$\text{ZnO} + \text{TBBPA}$ (1 : 3.34)	238 / 272 / 312	-26.77	Zn-O	Zn-Br	ZnO	ZnBr_2
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TBBPA}$ (1 : 3.40)	207 / 274 / 298	-44.67	Fe-Br	Fe- O	Fe₂O₃	FeBr_2 (?)
$\text{FeO} + \text{TBBPA}$ (1 : 3.78)	235 / 252 / 272	-5.26	Fe-O	Fe-Br	FeO	FeBr_2 (?)
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{TBBP}$ (1 : 3.52)	212 / 242 / 300	-85.46	Fe-Br	Fe-O	Fe₃O₄	FeBr_2 (?)

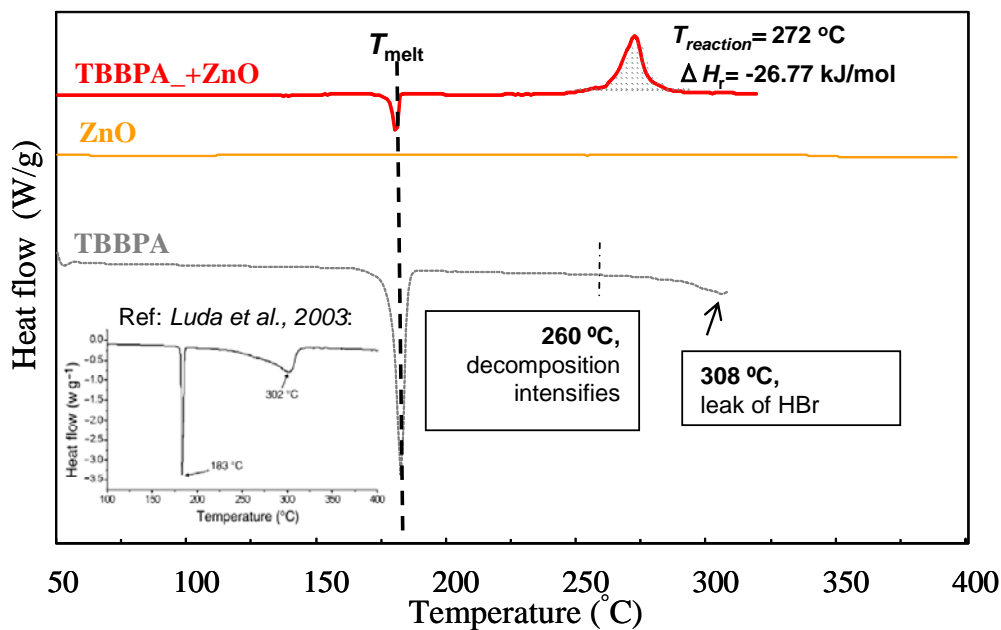


図1 TBBPA+ZnO 混合試料ならびに、TBBPA 単独、ZnO 単独の DSC 測定結果

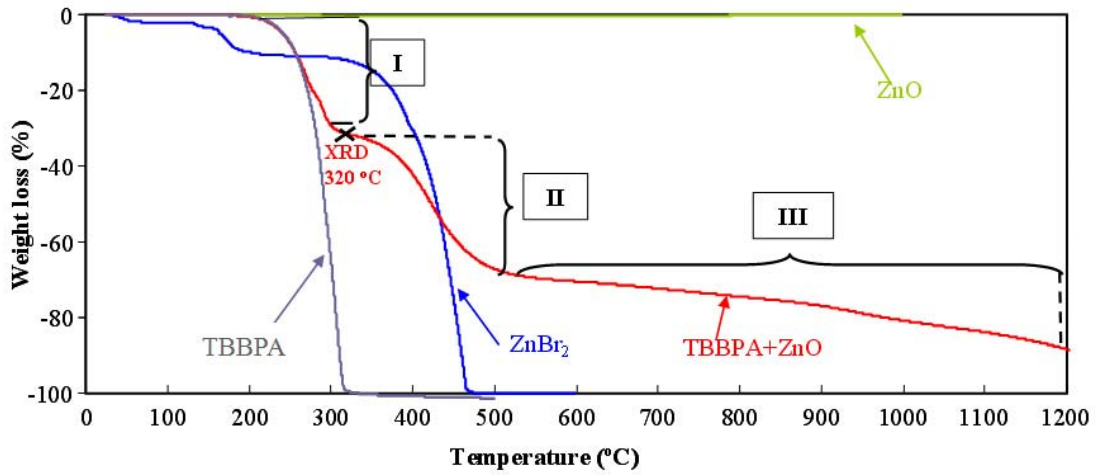


図2 TBBPA+ZnO 混合試料ならびに、TBBPA 単独、ZnBr₂ 単独、ZnO 単独の DSC 測定結果

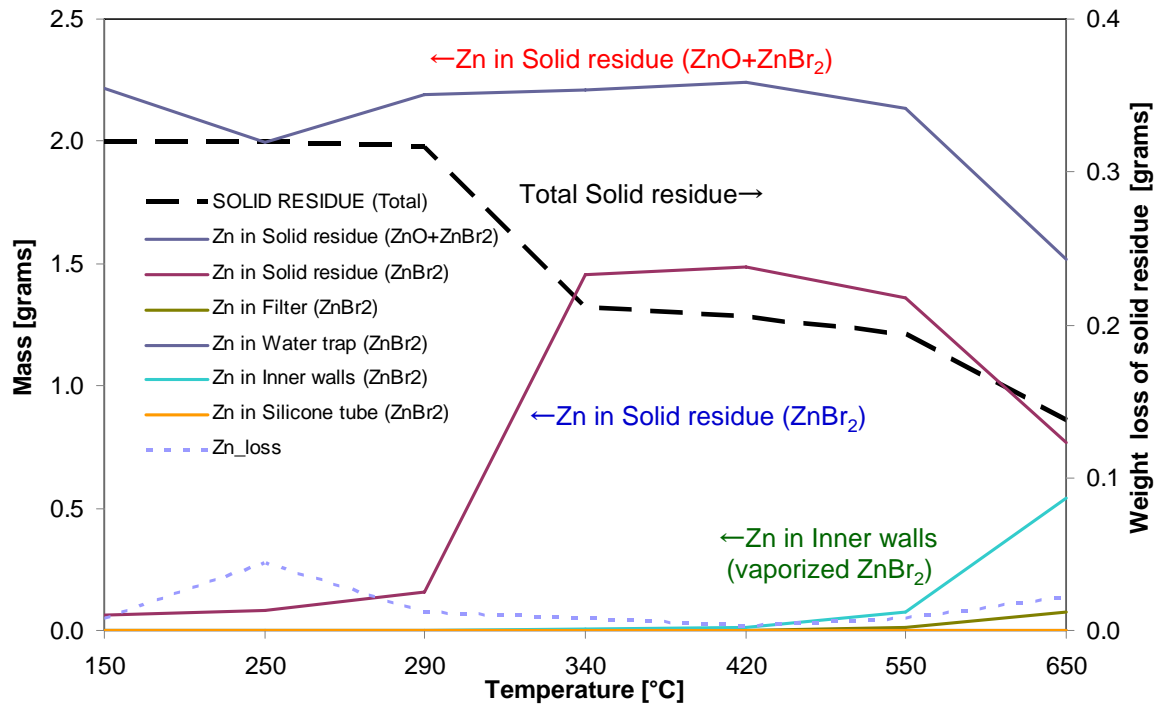


図3 TBBPA+ZnO 混合試料の熱処理実験における固体残渣の重量変化ならびに ZnBr₂ の生成ならびに揮発量

表 2 He ガス中の熱重量分析 (TG) による反応量解析結果 (TBBPA+M_xO_y)

TBBPA+M _x O _y / stoichiometric mass ratio	Stage I	Stage II		Stage III			
	evaporation of	evaporation of		evaporation of		evaporation of	
	TBBPA (up to 310 °C)	MBr _z		M _x O _y		M	
		Temp/ °C	%	Temp/ °C	%	Temp/ °C	%
TBBPA+Sb ₂ O ₃ (2.82:1 w/w)	61 ± 2.0 %	310-370	21 ± 0.6 (SbBr ₃)	520-580	83 ± 2.0 (Sb ₂ O ₃)	-	-
TBBPA+Fe ₂ O ₃ (3.40:1 w/w)	63 ± 2.0 %	500-660	22 ± 3.8 (FeBr ₃ /FeBr ₂)	-	-	-	-
TBBPA+ZnO (3.34:1 w/w)	51 ± 3.1 %	340-490	53 ± 4.0 (ZnBr ₂)	-	-	890-1020	47 ± 8.0 (Zn)
TBBPA+PbO (1.22:1 w/w)	20 ± 0.5 %	450-580	78 ± 2.4 (PbBr ₂)	810-970	20 ± 3.0 (PbO)		

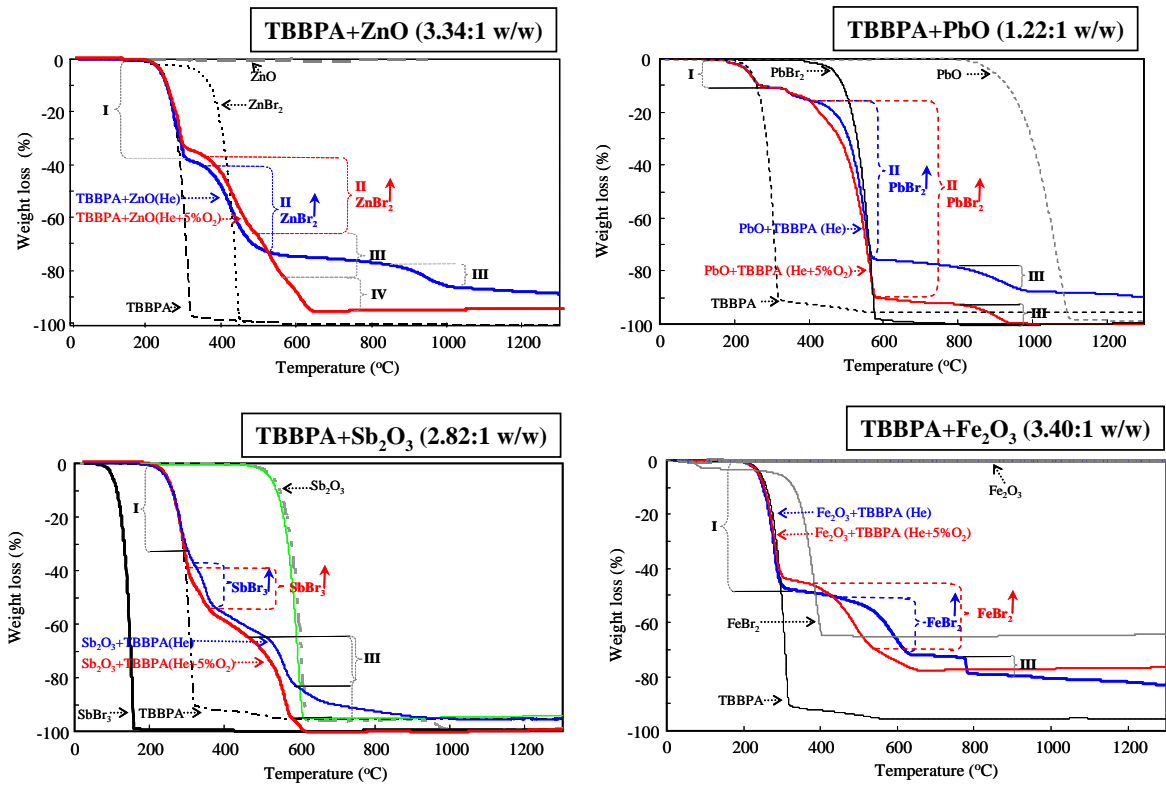


図 4 He ガス中ならびに He+5%O₂ ガス中における熱重量分析 (TG) 結果 (TBBPA+M_xO_y)

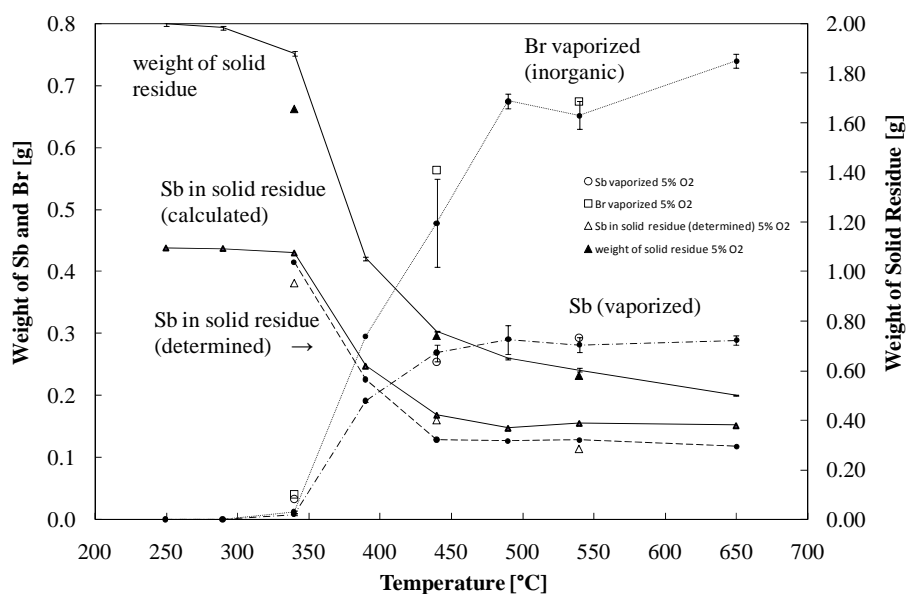


図5 TBBPA+Sb₂O₃ (2.82:1)試料の一定昇温による反応実験結果 (Ar ガス中)

表3 TBBPA+Sb₂O₃ (2.82:1)試料の一定昇温反応実験結果 (Ar ガス中)

Temp.	Total sample weight (before heating)	Weight of solid residue	Sb (in Sb ₂ O ₃)	Sb (in SbBr ₃)	Br (in evaporated SbBr ₃)	Fraction of Sb (in SbBr ₃)	Fraction of Br (in SbBr ₃)	Fraction of Br (in HBr)
			Solid residue	Condensed phase (filter + inner wall)		Condensed phase (filter + inner wall)		Water trap
[°C]	g	g	g	g	g	[%]	[%]	[%]
250	2.009	2.008	n.d.	0.0005	0.0001	0.12	0.02	0.00
	2.003	1.999	n.d.	0.0004	0.0001	0.08	0.01	0.00
290	2.000±0.004 (n=3)	1.983±0.008	n.d.	0.0002 ± 0.0001	0.0003 ± 0.0005	0.05±0.03	0.04±0.05	0.00±0.00
340	2.008	1.870	0.415	0.010	0.012	2.19	1.43	0.00
	2.001	1.889	n.d.	0.007	0.012	1.63	1.42	0.00
390	2.005	1.045	0.226	0.189	0.296	43.19	34.09	0.00
440	2.001	0.758	0.129	0.255	0.399	58.40	45.91	0.98
	1.998	0.762	n.d.	0.282	0.488	64.55	56.25	7.20
490	2.000	0.644	0.127	0.267	0.680	61.15	78.44	0.82
	2.004	0.654	n.d.	0.313	0.641	71.48	73.80	2.47
540	2.001	0.595	0.127	0.270	0.656	61.70	75.54	2.18
	1.996	0.610	n.d.	0.293	0.602	67.21	69.49	3.31
650	2.007	0.498	0.118	0.297	0.729	67.71	83.77	2.50
	2.028	0.504	n.d.	0.282	0.716	63.58	81.35	1.56

n.d. – not determined

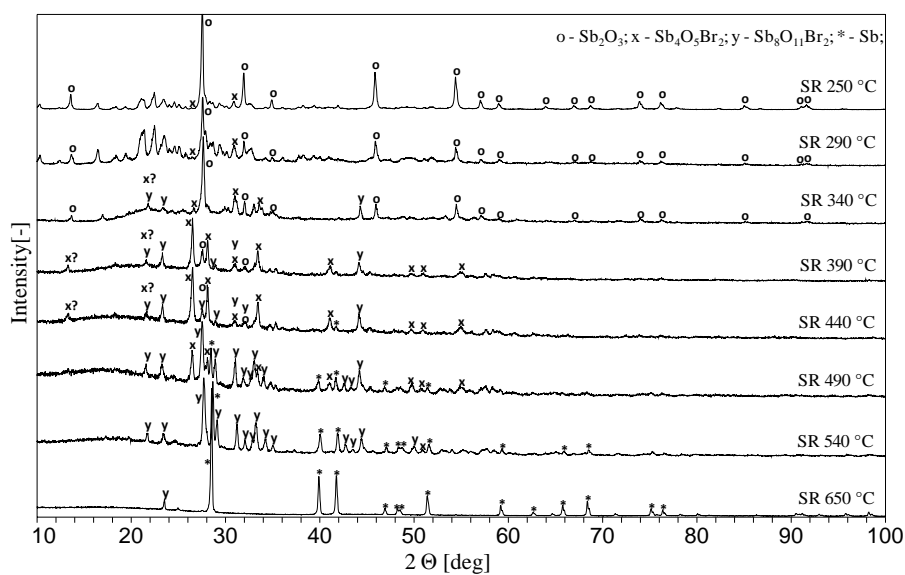


図6 TBBPA+Sb₂O₃ (2.82:1)試料の一定昇温による反応実験後 (Ar ガス中) の残渣の XRD 分析結果

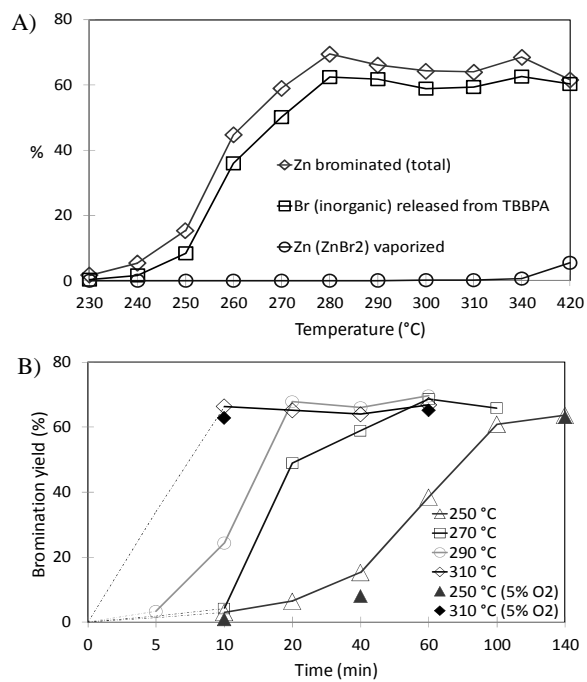
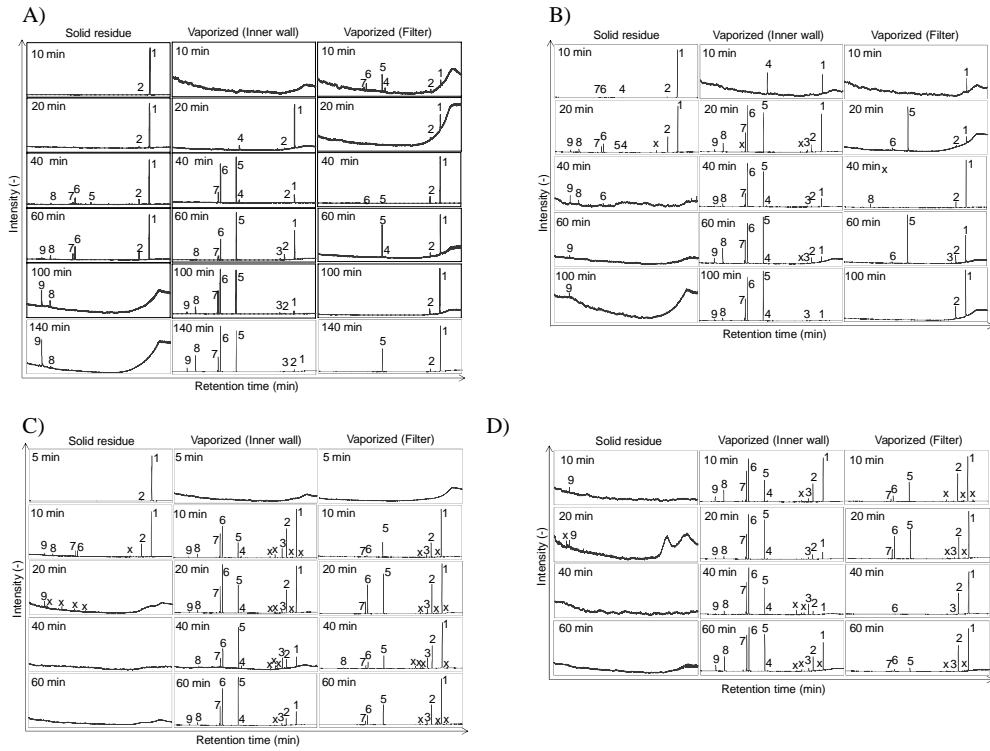


図7 各一定温度での TBBPA+ZnO (3.34:1) 混合試料の熱処理における Zn ならびに Br の挙動



1) -TBBPA, (2) - tribromobisphenol, (3) - dibromobisphenol, (4) (5) - dibromo compounds, (6) (7) – dibromophenol, (8) - bromophenol, (9) – phenol, (x) - unidentified

図 8 TBBPA+ZnO (3.34:1) 混合試料の熱処理における発生有機化合物のトータルイオンクロマトグラフ (TIC) (A) 250°C, (B) 270°C, (C) 290°C, (D) 310°C

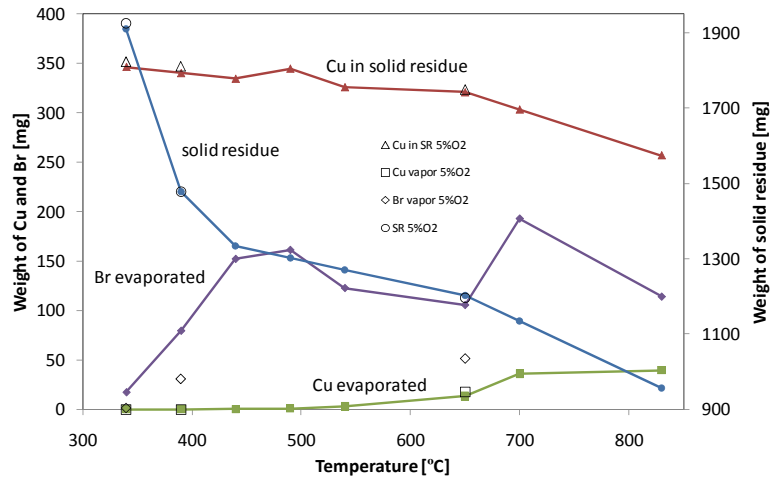


図 9 TBBPA+Cu₂O (3.80:1) 混合試料の小型炉熱処理における Cu ならびに Br の挙動

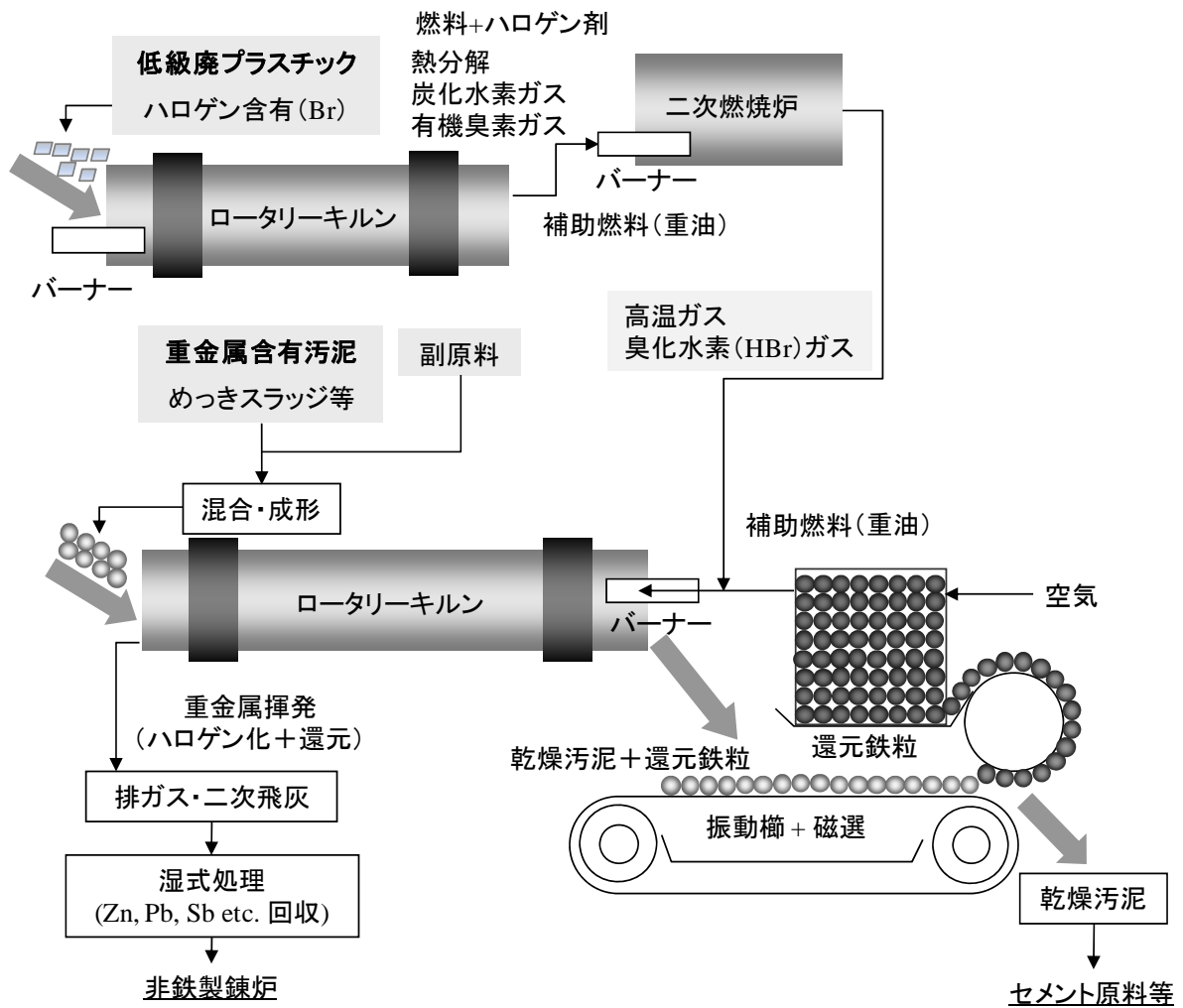


図 10 臭素系難燃プラスチックと汚泥などの重金屬含有産業廃棄物の同時資源化プロセスの概要