### 平成23年度

# 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書

# 溶融炭酸塩を用いた使用済み電子機器からの レアメタルの回収に関する研究 (K2142), K22060, K2348

## 平成 24 年 5 月

独立行政法人産業技術総合研究所	加茂	徹
	小菅膨	券典
	竹森	信
	小寺洋	<b>É</b> ─
	安田	肇
千葉大学	中込刻	<b>≶樹</b>
東京工業大学	吉川邦	『夫
	波岡知	印昭

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成21年度~平成23年度)
- 所 管 環境省
- 国庫補助金 86,299,000 円
- 研究課題名 溶融炭酸塩を用いた使用済み電子機器からのレアメタルの回収に関する研究
- 研究期間 平成 21 年 4 月 1 日 ~ 平成 24 年 3 月 31 日
- 代表研究者名 加茂 徹(独立行政法人産業技術総合研究所)
- 共同研究者名 小菅勝典(独立行政法人産業技術総合研究所)
  - 竹森 信(独立行政法人産業技術総合研究所)
  - 小寺洋一(独立行政法人産業技術総合研究所)
  - 安田 肇(独立行政法人産業技術総合研究所)
  - 中込秀樹 (千葉大学)
  - 吉川邦夫 (東京工業大学)
  - 波岡知昭 (東京工業大学)

1	研究目的	4
	1.1 背景	4
	1.2 ソルボリシス法による使用済み電子機器からの資源回収	6
	1.3 混合炭酸塩を用いた水蒸気ガス化	6
<b>2</b>	研究方法	8
	2.1 試料	8
	2.2 実験操作	12
	2.2.1 半流通式反応装置を用いた混合炭酸塩共存下における各種電子基板の水蒸気ガス化	12
	2.2.2 水平移動床方式熱分解装置による加熱処理	17
	2.2.3 小型半流通式ロータリーキルン炉を用いたエポキシ基板の水蒸気ガス化	17
	2.2.4 循環流動式ロータリーキルン炉を用いた水蒸気ガス化	18
	2.2.5 急速熱分解装置を用いたモデル化合物の反応	19
	2.2.6 2 段プロセスによる使用済み電子機器のガス化(東工大)	21
3	結果と考察	22
	3.1 活性炭の水蒸気ガス化反応に対する炭酸塩の効果	22
	3.1.1 水蒸気ガス化に対する炭酸塩の添加効果	22
	3.1.2 水蒸気存在下での炭酸塩の平衡組成	25
	3.1.3 水蒸気ガス化に対する混合炭酸塩の効果	30
	3.2 ガラス繊維強化エポキシ基板の水蒸気ガス化	35
	3.3 フェノール基板の水蒸気ガス化	38
	3.3.1 炭酸塩の添加効果	38
	3.3.2 水蒸気ガス化に対する粒子径の影響	40
	3.3.3 フェノールの熱分解に対する昇温速度の影響	43
	3.4 水蒸気ガス化によるエポキシ基板の処理	46
	3.4.1 各種の炭酸塩によるエポキシ樹脂の除去	46
	3.4.2 廃電子基板の水蒸気ガス化による水素の生成	49
	3.5 ポリイミドフィルムの水蒸気ガス化(千葉大)	52
	3.5.1 ポリイミドフィルムの熱分解	52
	3.5.2 ポリイミドフィルムの熱分解残渣の水蒸気ガス化	54
	3.6 タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化(千葉大)	57
	3.6.1 タンタルコンデンサーからの資源回収	57
	3.6.2 タンタルコンデンサーのモールド樹脂の熱分解	58
	3.6.3 タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化	60
	3.7 小型半流通式ロータリーキルン炉を用いたエポキシ基板の水蒸気ガス化	61
	<b>3.8</b> 連続処理装置を用いた電子基板の処理	62
	3.8.1 連続装置を用いた使用済み電子機器からのレアメタルの回収	62
	3.8.2 装置構造に関する検討	63
	3.8.3 外熱式ロータリーキルンによるポリプロピレンのガス化	69
	3.8.4 アルカリ炭酸塩とガラス繊維の反応	74
	3.8.5 アルカリ金属炭酸塩によるガラス繊維のケイ酸塩への粉体化	76
	3.8.6 実装回路基板の処理	77
	3.9 モデル化合物を用いたプラスチックの急速熱分解反応挙動の解析	80

## 目 次

	3.9.1 反応温度の影響	80
	3.9.2 炭酸塩の影響	80
é	3.10 2 段プロセスによる使用済み電子機器のガス化(東工大)	82
é	3.11 溶融炭酸塩に対する反応器の耐蝕性の検討	92
4.	結論	96
5.	研究発表(発表誌名、巻号、頁、発行年月日等記入)	99
ł	5.1 論文発表	99
ł	5.2 総説	99
ł	5.3 学会発表	99
Į	5.4 講演	100
6.	知的財産権の取得状況	100
(	3.1 特許出願	100
7.	引用文献	101

8. 巻末付図

1. 研究目的

1.1 背景

電気電子工業は日本の経済を支える重要な産業であり、IT 機器の普及によりその重要性は益々高まっ ている。近年、中国やインドなどの新興国(BRICs)の経済成長に伴い、電気電子製品の製造に不可欠 な貴金属やベースメタルおよびレアメタルなどの資源への需要が急増している。特にレアメタルなどの 鉱物資源は偏在し、経済的に採掘可能な埋蔵量は少なく、また資源の囲い込みや外交の道具に利用する 動きもあり、将来重大な供給不足が起きる可能性が指摘されている。最近起きた中国によるレアメタル の輸出制限はその一例であり、資源ナショナリズムの高揚に伴い他国でも同様なことが起きると考えら れている。

日本では図 1に示すように毎年およそ 250 万トン<sup>1</sup>の使用済み電気電子機器が排出されていると推定 されている。テレビ放送のデジタル化に伴うアナログテレビの一時的な大量廃棄を除けば、家電リサイ クル法で回収された資源量は全体で約 41 万トン (2008 年)<sup>2</sup>に過ぎない (図 2)。携帯電話やパソコン には金などの貴金属の他にタンタルやネオジムなどのレアメタルが多く使用されており<sup>3</sup>例えば表 1 に 示すよう一台のデスクトップ型パソコンには、 金 12 ppm,銀 70 ppm,ネオジム 2031 ppm などが含 まれていると報告されている<sup>4</sup>。使用済み電気電子機器は鉱物資源の乏しい日本にとって重要な国内資 源であり、「都市鉱山」として注目されている。しかし実際に回収されているパソコンや携帯電話は、 年間に出荷される量の約 4%<sup>5</sup>あるは 23%<sup>6</sup>程度に過ぎない。



図 1 使用済み電気電子機器の排出量(単位 万トン)

	銀	金	バラジウム	アルミニウム	銅	鉄	ニッケル	亜鉛	ネオジム	スズ	アンチモン	鉛
ケース	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	580,000	0	1,840	0.0	0	118	0.0
ネジ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2,630	1,270	1,450	0.0	0	0.0	0.0
基板	47.6	9.4	11.6	7,400	13,100	762	214	17.5	7.0	2,080	4.4	1,323
ドライブ	22.0	3.0	4.7	29,200	5,690	46,300	3,520	3,410	2,020	385	0.9	257
その他	0.0	0.0	0.0	0.0	9,440	0	0	0	0	0	58.7	172
合計	69.5	12.4	16.3	36,600	28,200	630,000	5,000	6,720	2,030	2,470	182	1,750

表 1 パソコンに含まれる主な金属の含有量 (ppm)



図 2 家電リサイクル法で回収された資源量

エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂は加熱しても熱分解し難く丈夫で電気伝導性が低いなどの優れた 性質を有しているため、プリント基板などの電子材料として多用されている。しかしこれらの優れた性 質は、いったん廃棄された後は再資源化を困難にしている主な原因となっている。現在、プリント基板 から金属を回収する場合、基板をいったん粉砕あるいは焼却した後に比重差などを利用して金属を分別 しているが、基板の微粉砕や金属の分離回収に多大なエネルギーが必要であり、しかも使用済み電子機 器のプラスチックには多くの臭素や塩素が含まれているため、材料や燃料として再度利用することは困 難であり、大部分は埋め立てあるいは単純焼却処理されているに過ぎない。使用済み電子機器には、貴 金属やレアメタル等の有用資源が多く含まれているが、現状では貴金属を多く含む一部の基板から金等 が回収されている。



図 3 バイオマス由来溶媒を用いたエポキシ基板の可溶化

1.2 ソルボリシス法による使用済み電子機器からの資源回収

当研究グループでは、廃木材などの廃棄物系バイオマスから安価なタール状溶媒を製造し、エポキシ 基板を 250~300℃の常圧下で可溶化して貴金属やレアメタルなどを効率良く回収できる技術を開発し た(図 3)<sup>7</sup>。本法ではエポキシ樹脂は完全に溶け、ガラス繊維と銅配線および各電子素子が回収され、 クレゾールを主生成物とする液体生成物が得られた。このプロセスでは、バイオマスからタールを製造 する際に使用した溶媒を再生でき、しかもすべての反応を大気圧下で操作できるために高価な高圧装置 は不要であり、短時間でエポキシ基板を可溶化できる。本法はバイオマスの特異な化学構造を生かして エポキシの溶媒として利用するもので、バイオマスの新しい利用法としても注目されている。

バイオマスを溶媒として利用した可溶化法は、電子製品から取り出したエポキシ樹脂製の電子基板から有用な金属を回収する方法としてしては優れている。しかし小型電子製品のように汎用の ABS や HIPS などの熱可塑性樹脂の使用割合が高く、個々の製品から基板を取りだすことが困難な場合には適用することはできなかった。

1.3 混合炭酸塩を用いた水蒸気ガス化

炭酸塩は安価で、石炭<sup>8</sup>やバイオマス<sup>9</sup>などのガス化反応を促進することが知られている<sup>10</sup>。混合炭 酸塩共存下で使用済み電気電子機器を水蒸気ガス化すると(図 4)、筐体や基板など多様なプラスチッ クを一括して除去できる。また炭酸塩を利用すると比較的低い温度で処理できるので放熱によるエネル ギーロスが少なく経済性が高い。さらに炭酸塩共存下では有害な臭素や塩素は無害で安定な無機塩素と して回収され、固体残渣にハロゲン化合物はほとんど残留せず、生成した水素は比較的クリーンであり 燃料電池のエネルギー源として利用できる。



 $C + 2H_2O \xrightarrow{600^{\circ}C} 2H_2 + CO_2$ 

図 4 溶融炭酸塩共存下における水蒸気ガス化による使用済電気電子機器からの資源回収

本研究グループは、溶融混合炭酸塩を用いて使用済み電子機器の筐体、基板、配線等の有機成分をガ ス化することにより、効率よく金属やレアメタルを回収する技術を提案した。本プロセスの大きな特徴 は、手作業で筐体や基板を解体し基板を微粉砕する工程が省かれるために非常に経済的であり、またこ れまでほとんど有効利用されていない筐体や基板のプラスチックを水素へ転換してエネルギー源とし て利用でき、将来的には地域のエネルギーを供給するスマートグリッド用燃料電池のエネルギーとして 供給できる点にある。また反応系内は還元雰囲気であるために回収された金属はスラグ化せず、炭酸塩 共存下では有害な臭素や塩素は無害で安定な無機塩素に転換されるためにガス生成物や固体残渣には 有害なハロゲン化合物はほとんど残留しない。さらに有害で揮発性が高い鉛等の塩化物の沸点よりも低 い 500~700℃でプラスチックをガス化するため、揮発して飛灰中に残留する重金属濃度を抑制できる特 徴を有している。

本研究では、初年度に混合炭酸塩共存下での水蒸気ガス化の反応挙動を検討するため、1) チャーのモ デル化合物として活性炭を用い、水蒸気ガス化反応に対する炭酸塩の組成の影響を検討した。次に 2) 半流通式反応装置を用いて混合炭酸塩共存下における各種のプラスチック、電子部品および実際の使用 済み電子基板の反応挙動を解析した。反応の質量バランスなどを正確に測定するには半流通式反応式は 優れた装置であるが、工業的な実用化を目指す場合にはロータリーキルンを用いた実験が不可欠である。 本研究の2年目および3年目では、3) 机上の小型半流通式ロータリーキルンおよび循環流動式ロー タリーキルンの 2 種のロータリーキルン炉を用いて実用化プロセスへの課題を検討した。また反応初 期の急速加熱による熱分解反応挙動を詳細に検討するため、4) プラスチックの急速熱分解装置を用いて 各種モデル化合物を分解しその挙動を検討した。

使用済み電子機器を混合炭酸塩に直接投入して水蒸気ガス化する一段ガス化法は、ガス化効率が高く 優れた手法であるが、腐食性の高い炭酸を使用することが大きな課題である。炭酸塩でのガス化炉を小 型化して経済性を高めるため、初めに試料を熱分解して残渣と液体生成物を製造し、次に液体生成物を ルテニウム担持触媒などでアップグレードし、残渣を水蒸気ガス化する2段ガス化法についても基礎研 究を行った。

炭酸塩は水蒸気ガス化反応を促進することが知られているが、高温時に金属等を腐食させるために工業的に利用するは困難であった。本研究では、反応器内表面の腐蝕を防ぐために各種のシリカコーティング法を検討した。

7

2. 研究方法

2.1 試料

半流通式反応装置を用いて実験には、顆粒状活性炭(図 5、20-40 mesh、ALDRICH 社)、ガラス繊維 強化エポキシ基板(図 6)、銅箔付きガラス繊維強化エポキシ樹脂板(図 7)、市販のフェノール基板、 (図 8)、東洋紡製のポリイミドフィルム(厚さ 25 µm)(図 9)、実際の電子機器から取り外したタン タルコンデンサー(図 10)、メモリーボード(図 11)を用いた。各試料の元素分析値をに示す。

水平移動床方式熱分解装置を用いた実験ではでは、含臭素および臭素不含のプレプリグを破砕し、10 mm以下になったものを試料として用いた。プレプリグ破砕物 1.0 kg、炭酸カリウム 1.0 kg、硅砂 0.5 kg の混合物を反応器内壁温度約 600℃、滞留時間 20 分で加熱した。供給はホッパーから自重でスクリューに落ちる方式で実施した。分解揮発物のホッパーへの逆流による融着・ブロッキングや破砕物自身によるブリッジングはなく、円滑な供給を確認した。処理速度は 1.25 kg/h であった。

外熱式ロータリーキルンを用いた実験では、初めにポリプロピレン(日本ポリプロ製汎用ポリプロピレンペレット ノバテック MA3)を用い、次に臭素含有銅張基板(E・ガラスと呼ばれるガラス繊維に 臭素含有エポキシ樹脂を含浸させ、16 µm または 35 µm 厚の銅箔を両面に接着し、硬化させたもの) を 10 mm 以下に破砕したものを試料として用いた。16 と 35 µm のそれぞれ両面張りの混合品の破砕 物を用いた場合と 35 µm 両面張りのみの破砕物を用いた場合がある。いずれも住ベリサイクル(株)か ら提供を受けた。35 µm 両面張り臭素含有銅張基板の素材別重量組成は、ガラス繊維(E・ガラス)47.1、 樹脂(臭素含有) 35.7、銅箔 17.2 重量%であった。また実装回路基板としては、使用済みのパーソナ ルコンピューターのマザーボード(図 12)を処理試料として用いた。

半流通式反応装置や小型半流通式ロータリーキルン炉を用いた実験では、混合炭酸塩として高純度 (和光純薬(株))の炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸カリウム (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を 用い、超純水製造装置で精製した超純水を水蒸気源として使用した。混合炭酸塩の各組成に対する融点 を図 13 に示す。また水平移動床あるいは外熱式ロータリーキルンを用いた実験では、関東化学製の一 級品の炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムをそのまま用いた。ガラス繊維は市販の E-ガラス 製ガラス繊維を入手した。これは、実験で使用した未実装の銅張回路基板に使用されているのと同じも ので、成分仕様は、SiO<sub>2</sub> 52~56、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12~16、CaO+MgO 20~25、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~0.8、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~10 重量%である。融点は 840 °C、真密度 2.55 g/cm<sup>3</sup> である。

試料名	С	Н	N	O(diff)	ash*
活性炭	73.5	1.3	0.5	24.8	14.6
ガラス繊維強化エポキシ基板	58.8	6.1	1.3	33.8	60.1
銅箔付きエポキシ基板	58.8	6.1	1.3	33.8	63.1 48.1(ガラス) 4.9(銅)
フェノール基板	58.2	6.3	0.5	34.9	0.13
ポリイミドフィルム	69.0	2.4	6.9	21.7	-
タンタルコンデンサー					91.1

表 2 各基板試料の元素分析値



図 5 顆粒状活性炭



図 6 ガラス繊維強化エポキシ基板



図 7 銅箔付きガラス繊維強化エポキシ樹脂板



図 8フェノール基板



図 9 ポリイミドフィルム



図 10 タンタルコンデンサー



図 11 メモリーボード



図 12 パソコンマザーボード



図 13 混合炭酸塩の融点

#### 2.2 実験操作

2.2.1 半流通式反応装置を用いた混合炭酸塩共存下における各種電子基板の水蒸気ガス化

本研究では、初めに活性炭等の固体試料を反応器内入れた後に窒素と水蒸気を流しながら昇温する小型の半流通式反応装置(装置1)と、反応器が所定の温度に達した後にガラス繊維強化エポキシ樹脂板等の試料を投入できる装置2および装置3の3つの半流通式実験装置を使用した。

装置1の概要を図 14 および図 15 に示す。反応器には、金製の内管を装着した内容積約 30 ml のハ ステロイ製オートクーブを使用した(図 15)。活性炭試料(0.4g、炭素 20.9 m mol)に炭酸塩 75.5 m mol(炭 酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムの合計)をそれぞれ所定のモル比で加えて反応を行った。各 実験では、脱気して溶存酸素を除去した超純水と窒素を 500℃で加熱してプレヒータを介して反応器へ 導入した。反応器は 20 分で 700℃まで昇温させ、反応が終了するまで一定温度に保持した。反応器から 流出したガス生成物を冷却した後に水を分離し、ガス生成物の流量及び組成を湿式ガスメーターおよび 迅速ガスクロマトグラフ(ジーエルサイエンス社製 CP-4900)で約5分毎に分析した。



図 14 半流通型水蒸気ガス化装置(装置1)の概要



図 15 装置1の写真(左)および反応器(右)

半流通式反応装置(装置2)の概要を図16、図17に示す。装置2では、高温時の気体生成物のリークを予防するため、接続に全てVCRを用い、実験ごとにガスケットを交換し、内径30mm 長さ125mm 体積100 mlの金製の内管を備えた反応器を用いた。炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムをそれぞれ13.3gずつ加えた混合炭酸塩の温度が所定の値に達した後、溶存酸素を脱気した超純水と窒素を500℃で加熱したプレヒータを介して反応器へ導入し、反応器からの流出ガスの組成が安定したことを確認してから試料を反応器上部に設けたボールバルブから投入した。反応器から流出したガス生成物を冷却した後に水を分離し、ガス生成物の流量及び組成を湿式ガスメーターおよび迅速ガスクロマトグラフで約5分毎に分析した。



図 16 半流通型水蒸気ガス化装置(装置 2)の概要



図 17 装置2の反応器(左)および金製内管(右)の概要

半流通式反応装置を用いて使用済み基板を処理するため、比較的大型のハステロイ製の内管(内径 60 mm、長さ 600 mm,体積 1000 ml)を装着した装置 3 の概要を図 18 に示す。この装置では、反応器が 所定の温度に達してから最大幅 15mm の試料を反応器上部のボールバルブを介して投入することが可 能である。



図 18 半流通式反応装置(装置3)の概要

ポリイミドフィルムおよびタンタルコンデンサーの水蒸気ガス化で使用した半流通式反応装置(千葉 大)の概要を図19に示す。実験には、内側に厚さ3mm、内径37mm、長さ245mm、内容積が約200 mlのSUS304と、外側に厚さ2mm、内径48mm、長さ250mmのSUS316の2つのステンレス製 反応器を使用した(図20)。初めに混合した炭酸塩2.0gを反応器に入れ、プレヒーターを介して窒素 を流量160ml/minで流しながら反応器を加熱し、反応器が設定温度に達した後に蒸留水を1ml/min で導入した。これにより、反応器内の分圧はH2O:N2=9:1となる。ポリイミドフィルムの水蒸気ガ ス化では、フィルム状の試料を反応器へ直接入れることが困難であったため、いったん熱分解してチャ ーに転換した後に反応器へ投入した。約1.5gの試料を投入した後、液体生成物を回収すると共に、一 定時間間隔でガス生成物をガスバッグで捕集し、ガスクロマトグラフィ(GC)で分析した。



図 19 半流通型水蒸気ガス化装置(千葉大)



図 20 山崎製作所製ステンレス反応器

#### 2.2.2 水平移動床方式熱分解装置による加熱処理

水平移動床方式熱分解装置は、管状炉中に設置したスクリュー搬送機で原料ホッパー中の試料を電気 ヒーターの加熱帯に一定時間滞留させることで試料を熱分解する装置である。研究で使用した装置の概 略を図 21 に示した。



図 21 水平移動床方式熱分解装置

スクリュー搬送機はインバーター制御のモーターで作動し、加熱帯での試料の滞留時間を調節できる。 試料の分解で得られた固形残渣と熱分解油は残渣受器に貯えられ、ガス生成物はガス導管を通じて装置 外へ取り出される。反応管の内径は70 mm、長さは1200 mmで、電気ヒーター(200V,3kW ヒータ -3 基)で加熱されている。3本の熱電対で温度制御され、均熱帯の長さは600 mmである。スクリュ ーピッチは60 mmである。スクリューと反応管のクリアランスは設計時に4 mmとしている。

試料は試料ホッパーに充填し、水封機構付のふたをし、窒素ガスを流通し、内部を窒素で満たした。 電気ヒーターで所定温度まで反応管を加熱した後、インバーターモーターを作動させ、一定速度で試料 を反応管に送り、所定の滞留時間で加熱した。得られる熱分解ガスをガスバッグに収集した。

2.2.3 小型半流通式ロータリーキルン炉を用いたエポキシ基板の水蒸気ガス化

使用済み電子機器を処理では、基板中のガラス繊維、電子素子の封止材であるケイ素、難燃剤や絶縁 材に含まれるハロゲン化合物などが炭酸塩を消失させる。実際の工業プロセスでは、有機物の水蒸気ガ ス化を促進させるために必要程度の炭酸塩を添加しながらガス化すること妥当であり、本研究では机上 タイプの小型半流通式ロータリーキルン(図 22)と、循環流動式ロータリーキルン炉(図 23)を用い てエポキシ基板の水蒸気ガス化を検討した。各実験では、水蒸気を導入しながらロータリーキルン炉を 所定の温度に加熱した後、試料を投入し、ガス状生成物を約 10 分毎に採取しながら反応挙動を検討し た。また反応後に残渣および液体生成物を回収した。



図 22 小型半流通式ロータリーキルン炉

2.2.4 循環流動式ロータリーキルン炉を用いた水蒸気ガス化

循環流動式ロータリーキルンは、試料を大口径の回転する円筒に供給し、加熱する装置で、試料の混 合と加熱を同時に行うことができる。この装置の主要な構成機器は、試料ホッパー、試料供給機、回転 内筒、残渣受器、ガス導管、および電気ヒーターであり、目的により異なる構造の回転内筒を使用した。 その他の機器についても、研究の過程で得られた知見をもとに交換や調整を行った。



図 23 循環流動式ロータリーキルンの概略図

試料は連続式とバッチ式の 2 通りの方法で処理した。連続式の場合、試料ホッパーにいれた試料を、 一定の供給量で試料搬送機から加熱した回転内筒へと導入した。バッチ式の場合、ガス導管の設置され た点検口から回転内筒へと試料を投入した。回転内筒は内径 200 mm、長さ 600 mm で、毎分 5.9 回転 で用いた。加熱温度は、電気ヒーターの電熱線に近接した熱電対の示度により調節する他、回転内筒の 外表面に接した熱電対、回転内筒の後方から回転軸に沿って挿入した熱電対で回転内筒外表面温度と内 部の中心温度を測定した。また、回転内筒内部に水蒸気を供給するため、内部温度が 100℃を越えてか ら回転内筒の後方からステンレス管を通じて水をおよそ 25 cc/min で注入した。

#### 2.2.5 急速熱分解装置を用いたモデル化合物の反応

高温反応場に有機化合物からなる原料を投入する場合、一般的に反応媒体(本研究開発の場合は水蒸 気)との反応に先行し、反応媒体が関与しない急速熱分解反応が起きる。プリント基板中樹脂成分のガ ス化における水蒸気との反応は急速熱分解により生じる各種生成物(中間生成物)の水蒸気による改質 反応と理解できる。そこで、水蒸気と直接反応する中間生成物の組成を知ることを目的に実験的検討を 行った。水蒸気流通下の反応場では中間生成物が水蒸気と反応してしまうため、ここでは水蒸気が存在 しない不活性雰囲気下(窒素中)で試験を行った。また、各生成物への反応転換率を精度良く調べるた め、化学組成が既知のモデル物質を採用した。

モデル物質としてビスフェノールAを試料に用い、雰囲気は窒素とした。炭酸塩を用いなくても均一 な窒素雰囲気中で急速加熱を行うため、加圧下に試料投入を行うことができる反応装置(噴射型熱分解 試験装置)を用い、3MPaの窒素雰囲気に試料を投入して実験を行った。使用した試験装置を図 24 に 示す。本装置は、熱分解を所定の時間で停止させ、すべての生成物を定量分析できる特徴を有している。 本装置では微粉試料を、あらかじめ所定の温度圧力の雰囲気に設定した反応室中に噴射し、反応を開始 させる。反応器にはバルブを介して真空に排気したガス貯槽を接続し、決められた反応時間を経過した ら、バルブを開放して生成ガスをガス貯槽内に瞬時に吸引する。この操作により生成ガスが急冷される と同時に圧力が急降下し、反応が停止する。ガス生成量は貯槽内の圧力上昇と貯層容積から算出し、ガ ス組成はガスの一部をガスシリンジで分取し、ガスクロマトグラフで分析する。チャー生成量は反応室 内の残渣を秤量して求め、物質収支の確認に用いた。タール(ガス・チャー以外の成分:液状または低融 点固体成分)は試験終了後に装置内をTHFで洗浄して回収し、ガスクロマトグラフで分析(定性および定 量)する。試料噴射時に反応が開始され、生成ガス排出時に反応が停止したと考え、1秒以上の任意の反 応時間で試験できる。全ての生成物を装置内に封じ込めた上で定量分析する回分式試験であるため、外 因性の誤差を生じる恐れが小さく、信頼性の高い物質収支による分析を実現できる。

図 25 に反応室の詳細を示す。中間部分にグリッド(Grid)と称する構造を設けた。グリッドにより粉体 試料の反応室内への分散を促進させることができる。ただし、本研究では炭酸塩を用いる際にグリッド への付着と見られる現象が問題になり、取り外した。温度は 700℃および 800℃とし、試料投入後 80 秒後に生成物を回収・急速冷却し、その成分を分析・定量した。試料には前述の通りビスフェノールA を用い、試料量は 0.5g, 2.0g とした。また、炭酸塩存在有無の影響を調べるため、混合炭酸塩を合計 1.5g (炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムそれぞれ 0.5g) 用いた。

19



図 24 噴射型熱分解試験装置の概略



2.2.6 2段プロセスによる使用済み電子機器のガス化(東工大)

混合炭酸塩を用いて使用済み電子機器をガス化する場合、最も設備コストが高くなると考えられる炭酸塩ガス化炉をなるべく小型化するために、使用済み電子機器をいったん熱分解し、次に熱分解ガスを 抽出した残りの残渣を炭酸塩ガス化炉でガス化する2段プロセスを検討した。

実験装置は図 26 に示すように、上部の熱分解炉で試料を熱分解し、生成したタールに水蒸気を添加 しながら下部の固定床触媒層で改質を試みた。次に図 27 に示す実験装置を用いて、熱分解温度及び改 質温度を変化させて、ポリエチレンの二段ガス化プロセスの物質収支、気体生成物の組成、液体生成物 の性状の評価を行った。改質触媒としては、シリカアルミナ・ゼオライトを使用した。



図 26 使用済み電子機器のガス化プロセスの概要



図 27 熱分解・接触改質二段ガス化装置

3. 結果と考察

3.1 活性炭の水蒸気ガス化反応に対する炭酸塩の効果

3.1.1 水蒸気ガス化に対する炭酸塩の添加効果

本実験では水素と二酸化炭素が主に生成し、この他に微量の一酸化炭素やメタン、極微量のエタンや プロパンが観測された。反応温度 700℃、反応圧力 0.1 MPa での各種炭酸塩共存下における活性炭と水 蒸気との反応において生成した水素と二酸化炭素の生成速度の時間変化を図 28~31 に、生成したガス 全量を図 32 および表 3 に示す。各反応条件溶融塩が共存する場合の水素や二酸化炭素の生成速度は炭 酸塩が無い場合に比べて飛躍的に高く、水素生成反応に対する炭酸塩の促進効果は明らかである。水素 や二酸化炭素の生成速度の対数値は反応時間に対して直線的に減少しており、本実験ではガス化反応に 対して擬一次反応を仮定して速度を算出した。

図 29,30 に示すように、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムを用いた場合、水素の生成モル量は常に二酸 化炭素の約2倍であったことから、下記のような反応が進行していると考えられる。

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 \tag{3}$$

一方、炭酸リチウムを用いた場合(図 31)、初めに多くの二酸化炭素が生成した。また炭酸リチウムや炭酸ナトリウムを共存させた場合、原料中の炭素よりも多くの二酸化炭素が検出されたことから、大過剰の水蒸気が存在する本実験条件下では、化学的に不安定で炭酸塩の一部が水酸化物へ分解していると考えられる。



図 28 活性炭の水蒸気ガス化における主なガス生成物の時間変化



図 29 炭酸ナトリウム共存下で発生した主なガス生成速度



図 30 炭酸カリウム共存下で発生した主なガス生成速度



図 31 炭酸リチウム共存下で発生した主なガス生成速度



図 32 原料および生成物中の炭素(700℃)

原料および生成物	炭酸塩なし	炭酸リチウム	炭酸ナトリウム	炭酸カリウム
活性炭	20.9	20.9	20.9	20.9
炭酸塩		75.5	75.5	75.5
二酸化炭素	5.2	47.2	23.2	16.4
一酸化炭素	0.8	0.6	1.2	0.5
メタン	0.0	0.1	0.0	0.0

#### 表 3 原料および生成物中の炭素(m mol)

#### 3.1.2 水蒸気存在下での炭酸塩の平衡組成

大過剰の水蒸気共存下(H<sub>2</sub>O/C=10)における炭酸カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸リチウムの平衡 組成を図 33、表4に、気体生成物の平衡組成を図 34に示す。300℃以下では各炭酸塩の水和物が生成 されるが、300~650℃の温度範囲では炭酸塩が最も安定である。反応温度が高くなるに従って炭酸塩の 一部が水酸化物へ分解されることが示唆された。また、水蒸気ガス化反応が起こる 500℃以上では、気 体生成物の平衡組成に対する炭酸塩の影響はほとんど無いことが明らかである。

本実験が行われている 700℃における各炭酸塩の平衡組成および気体生成物の組成に対する水蒸気の 影響を図 35、表 5 および図 36、表 6 に示す。水蒸気が多くなると炭酸塩が分解して水酸化物の割合が 増加し、特に炭酸リチウムや炭酸ナトリウムに対して水蒸気の影響は顕著であると推算された。本実験 装置ではパイプから水蒸気を直接溶融炭酸塩へ吹き込んでおり、局所的に水蒸気の存在比は高い。前述 したように炭酸リチウムや炭酸ナトリウムを用いた場合、炭酸塩の一部が分解して活性炭に含まれてい るよりも多くの二酸化炭素が実験で生成したことは平衡計算の結果と良く一致した。水蒸気の共存量が 少ない場合、気体生成物中には多くの一酸化炭素が生成するが、水蒸気の量が多くなるに従って一酸化 炭素と水から二酸化炭素と水素が生成する反応が進行した。



図 33 炭酸塩の平衡組成に対する温度の影響(H2O/C=10)

反応温度(℃)	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1,000
Li2CO3	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	99.6	98.6	96.2	93.1	89.2	84.4
LiOH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	1.4	3.8	6.9	10.8	15.6
LiOH*H2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na2CO3	10.4	34.3	97.2	99.8	99.9	99.8	99.1	96.8	91.6	83.1	72.6
Na2CO3*10H2O	35.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*3NaHCO3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*7H2O	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*H2O	35.0	23.3	1.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*NaHCO3*2H2O	5.3	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NaHCO3	13.7	41.0	1.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NaOH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.9	3.2	8.4	16.9	27.4
NaOH*H2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K2CO3	0.1	2.0	63.0	91.9	97.9	99.3	99.5	99.0	97.1	93.0	87.1
K2CO3*0.5H2O	1.4	10.8	31.3	7.8	2.0	0.6	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0
K2CO3*1.5H2O	76.0	44.7	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
КНСОЗ	22.5	42.5	3.6	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
КОН	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.9	2.8	6.9	12.8
KOH*2H2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
KOH*H2O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

4  火酸塩の干肉組成に対する値及の影音(1120/
----------------------------



炭酸ナトリウム共存下における気体生成物の平衡組成





炭酸カリウム共存下における気体生成物の平衡組成

図 34 各種炭酸塩共存下にける気体生成物の平衡組成



図 35 炭酸塩の平衡組成に対する水蒸気の影響(700℃)

H2O/C(mol/mol)	1	10	100
Li2CO3	98.8	96.2	88.5
LiOH	1.2	3.8	11.5
LiOH*H2O	0.0	0.0	0.0
Na2CO3	99.0	96.8	90.3
Na2CO3*10H2O	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*3NaHCO3	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*7H2O	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*H2O	0.0	0.0	0.0
Na2CO3*NaHCO3*2H2O	0.0	0.0	0.0
NaHCO3	0.0	0.0	0.0
NaOH	1.0	3.2	9.7
NaOH*H2O	0.0	0.0	0.0
K2CO3	99.7	99.0	96.9
K2CO3*0.5H2O	0.0	0.1	0.1
K2CO3*1.5H2O	0.0	0.0	0.0
КНСО3	0.0	0.0	0.0
КОН	0.3	0.9	3.0
KOH*2H2O	0.0	0.0	0.0
КОН*Н2О	0.0	0.0	0.0

表 5 炭酸塩の平衡組成に対する水蒸気の影響(700℃)



図 36 各炭酸塩共存下におけるガス生成物の平衡組成に対する水蒸気の影響(700℃)

表	6	各炭酸塩共存下におけろガス生成物の平衡組成に対する水蒸気の影響
11	0	日次酸塩六付「にもりるべ工成物の干肉植成に内」る小芯入の泉音

	Li2CO3			K2CO3			Na2CO3		
H2O/C	1	10	100	1	10	100	1	10	100
H2(g)	50.07	63.58	62.20	50.97	64.98	65.91	50.66	64.49	64.54
CO2(g)	10.05	31.77	37.32	9.71	30.56	33.66	9.83	30.98	35.01
CH4(g)	2.39	0.00	0.00	2.48	0.00	0.00	2.45	0.00	0.00
CO(g)	37.48	4.65	0.48	36.84	4.46	0.43	37.06	4.53	0.45

#### 3.1.3 水蒸気ガス化に対する混合炭酸塩の効果

水蒸気ガス化反応を一次反応と仮定し、水素の生成速度から式(2)を用いて算出した各炭酸塩共存下に おける水蒸気ガス化反応速度(*k*)を図 37、表7に示す。炭酸塩が共存しない場合、反応速度は0.004 1/min に過ぎなかったが、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム共存下ではそれぞれ 0.03/min, 0.08 /min, 0.10 /min に増加し、水蒸気ガス化による水素の生成反応が炭酸塩によって促進さているこ とが明らかである。また、単独の炭酸塩を用いた場合よりも3種の混合炭酸塩を用いた場合に反応速度 は更に増加した。



図 37 水素生成速度に対する炭酸塩の効果(700℃)

表 ′	7 名	<b>予</b> 炭酸塩共存 <sup>-</sup>	下におけ	る水素生成速度
-----	-----	-----------------------------	------	---------

炭酸塩	k (1/min)
_	0.0042
Li2CO3	0.0303
Na2CO3	0.0794
K2CO3	0.1022
Li2CO3/Na2CO3/K2CO3	0.1065

2種の炭酸塩を混合した場合に観測された水蒸気ガス化反応速度および混合炭酸塩の融点炭酸と炭酸塩組成との関係を図 38~図 40 に示す。本反応条件下では、先に述べたように炭酸リチウムの一部が水酸化リチウムへ分解していると推定される。炭酸リチウム単独の融点は 726℃であるが、水酸化カリウムを添加すると融点は低下して炭酸リチウムと炭酸カリウムの等モル混合塩の融点は 494℃となる。一方、炭酸カリウムの割合がさらに増加すると融点は高くなり、炭酸カリウム単独では 898℃であった。水蒸気ガス化における水素生成反応に対する炭酸リチウムの効果は低く、炭酸リチウム単独の場合の水素生成速度は、0.0303 1/min に過ぎない。水素の生成速度は混合塩の融点の変化に関わりなくほぼ直線的に増加した。これらの実験結果から、炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合塩を用いた場合、水蒸気ガス化反応における水素生成速は主に炭酸カリウムの共存割合に比例しており、炭酸リチウムは安定な希釈剤となっていると考えられる。



図 38 水素生成速度に対する炭酸リチウム・炭酸カリウム混合炭酸塩の効果

炭酸ナトリウムと炭酸リチウムの混合塩を用いた場合、水素の生成速度は図 39 に示すように混合塩 に含まれる炭酸ナトリウムの割合が増加するに従って急激に増加した。水素生成速度の増加は、混合塩 の融点の低下と同じように増加していることから、炭酸塩が流動化することによって固体の活性炭、液 状の炭酸塩、気体の水蒸気の接触効率が向上することによって反応が促進されたと推定できる。一方、 水素生成速度の最大値を示す混合塩組成と融点が最も低い混合塩組成が一致しないことから、水素の生 成速度は単に炭酸塩の融点だけでなく、混合塩による相互作用の影響もあると示唆された。



図 39 水素生成速度に対する炭酸リチウム・炭酸ナトリウム混合炭酸塩の効果

炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの混合炭酸塩を用いた場合、水蒸気ガス化による水素生速度は図 40 に示すように炭酸カリウムの共存割合が増加するに従って増加し、極大値が観測された。炭酸ナトリウ ムと炭酸カリウムの混合炭酸塩の融点は、いずれの場合でも本実験が行われた 700℃よりも高い。しか し先に示した炭酸塩の平衡組成計算から、水蒸気が大過剰に共存する場合には炭酸塩の一部が水酸化物 へ分解するために混合塩の融点が低下して部分的に液状となり、水蒸気や活性炭との接触効率を促進さ せるために水素生成速度の極大値が観測されたと推定される。



図 40 水素生成速度に対する炭酸ナトリウム・炭酸カリウム混合炭酸塩の効果

33

炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムの3種の混合炭酸塩を用い、水蒸気ガス化における水素生成速度と水蒸気分圧との関係を図41に示す。この図には、反応圧力を0.51MPaに一定にして 水蒸気と窒素の流量比を変える実験と、窒素と水蒸気の流量比を一定にして反応圧力を変える実験の2 つの結果を合わせて示した。実験法の違いにも係わらず水素生成速度は水蒸気分圧に対してほぼ直線的 に増加し、水素生成反応において水蒸気が極めて重要な役割を担っていることが明らかにされた。



図 41 水素生成速度に対する水蒸気分圧の影響

3.2 ガラス繊維強化エポキシ基板の水蒸気ガス化

675℃で加熱した半流通式反応装置の反応器1に水蒸気およびエポキシ基板(0.5g)を導入した際に 観測された主なガス生成物の生成速度を図42に示す。溶融した混合炭酸塩へ水蒸気を導入すると二酸 化炭素が発生することが観測され、炭酸塩の一部が過剰な水蒸気共存下で水酸化物へ分解したと考えら れる。大過剰の水蒸気共存下での炭酸塩の脱炭酸は、熱力学的な平衡組成計算からも支持された。エポ キシ基板(0.5g)を導入すると、主に水素の生成が観測され、その他に微量な二酸化炭素、一酸化炭素、 メタン、エタンの生成が検出された。通常の水蒸気ガス化反応では、炭素の消失量に対して同モル量の 二酸化炭素と二倍モル量の水素が発生するが、本実験条件下では大過剰の混合炭酸塩および水酸化物が 共存するため、生成した二酸化炭素が水酸化物と反応していったん吸収され、その後ゆっくり放出され ていると考えられる。



図 42 混合炭酸塩共存下の水蒸気ガス化において観測された主なガス生成物

エポキシ基板を炭酸塩共存下あるいは炭酸塩無で水蒸気ガス化した場合の生成物分布(原料中の炭素 基準)を図43に示す。本反応系で二酸化炭素は水蒸気ガス化反応と炭酸塩の加水分解の2つの異なる 反応から生成されるため、水蒸気ガス化反応で生成した二酸化炭素量は、観測された水素の生成量から 熱分解の際に生成した水素量を差し引き、その1/2と仮定して算出した。炭酸塩がない場合、エポキシ の炭素は主に残渣と液状物質に転換され、ガス化された量は20%程度に過ぎなかった。一方、混合炭酸 塩共存下では、残渣や液状生成物の収率は劇的に減少しガス生成物の収率が飛躍的に増加し、混合炭酸 塩が水蒸気ガス化反応を促進していることが明らかである。


図 43 水素生成速度に対する混合炭酸塩の効果



図 44 水素生成速度に対する混合炭酸塩の効果

675℃で加熱した溶融混合炭酸塩にエポキシ基板の試験片を投入した際に生成した水素生成速度の時 間変化を図44に示す。プラスチックの水蒸気ガス化反応では、反応初期の急激な熱分解とチャーの水 蒸気ガス化反応の2段階で起こると考えられている。炭酸塩が共存する場合、熱分解およびチャーの水 蒸気ガス化から得られる水素の生成速度は著しく増加し、炭酸塩による促進効果は明らかである。水素 の生成速度の対数値(ln(V<sub>H2</sub>))は反応時間(t)の経過によって直線的に減少し、水蒸気ガス化反応におけ る水素の生成が擬一次反応と仮定できるので、直線の傾きから(1)式を用いて水蒸気ガス化反応速度定数 (k)を算出した。

 $\ln(V_{\rm H2}) = -kt + \ln(2kA_0)$ 

(1)

VH2 : 水素生成速度 (m mol/min)

k : ガス化反応速度定数 (1/min)

Ao : 原料中の炭素 (m mol)

異なる粒子径の試料を用いた場合に観測された水素の生成速度を図 45 に示す。水素の生成速度は粒 子径が小さくなるに従って増加することから、固体のチャーと液状の溶融混合炭酸塩および気相の水蒸 気が直接反応に関与する本反応系では三相の物理的な接触が重要であることが明らかである。また、粒 子径が十分小さい場合には水素生成速度は一定値に収束し、物理的な影響は無視できることが分かった。



図 45 水蒸気ガス化速度に対する試料粒子径の影響

### 3.3 フェノール基板の水蒸気ガス化

# 3.3.1 炭酸塩の添加効果

微粉砕したフェノール基板を炭酸塩無および炭酸塩共存下 675℃で水蒸気ガス化した場合に観測され た水素の生成速度の時間変化を図 46 に示す。水素の生成速度は、反応時間約 10 分の所に変曲点を有す る 2 つ直線で表わすことができ、炭酸塩の有無に係わらずフェノール基板の反応では、反応初期のフェ ノール基板の急激な熱分解反応と後段のチャーの水蒸気ガス化の 2 つの反応経路から水素が主に生成さ れていることが明らかである。また炭酸塩共存下での水素の生成速度は、炭酸塩を用いない場合に比べ て非常に大きく、水素生成反応に対する炭酸塩の促進効果は明らかである。



図 46 フェノール基板の水蒸気ガス化における水素生成速度

微粉砕したフェノール基板を 675℃で熱分解および混合炭酸塩共存下で水蒸気ガス化した場合の生成 物分布を図 47 に示す。各生成物の収率は、前述のエポキシ基板の場合と同様に原料中の炭素を基準と して示した。また水蒸気ガス化反応で生成した二酸化炭素量は、観測された水素の生成量から熱分解の 際に生成した水素量を差し引き、その 1/2 と仮定して求めた。フェノール基板の熱分解では多くのチャ ーやタールが生成したが、混合炭酸塩共存下での水蒸気ガス化では前述のエポキシ基板の場合と同様に チャーやタールの収率が顕著に減少し、ガス化反応によって生成する二酸化炭素が増加し、混合炭酸塩 が水蒸気ガス化を促進していることが分かった。



図 47 フェノール基板の水蒸気ガス化における生成物の分布

混合炭酸塩共存下での水蒸気ガス化では、反応物が3つの異なる相、すなわち固体のチャー、液状の 炭酸塩および気体の水蒸気に存在するため、各反応物相互の物理的な接触効率を高めることが極めて重 要であり、試料の粒径は水蒸気ガス化反応を解析する際に重要なパラメーターとなる。ガス化反応の転 嫁率(x)は、初期原料中の炭素(*Mco*)および反応物中の炭素(*Mc*)から式(1)で定義され、粒子中の 全ての炭素が同程度の反応速度を有する体積モデルを仮定すると、水素の生成速度(*VH2*)の対数値は 式(4)から反応時間(*t*)に対して直線的に減少し、その直線の傾きから反応速度定数(*k*)が容易に求められ る。一方、ガス化反応が試料粒子表面のみで起きていると仮定すると、ガス化反応速度は粒径が小さく なる従って低下し、縮小コアモデルから導出される式(8)を用いると水素の生成速度の平方根が反応時間 (*t*)に対して直線的に減少し、その傾きから反応速度定数(*k*)が算出される。

$$x = \frac{M_{C0} - M_C}{M_{C0}}$$
(1)  
$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (1 - x)$$
(2)

$$\frac{dM_c}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot V_{H_2} \tag{3}$$

 $ln V_{H2} = -k \cdot t + \ln\left(2k \cdot M_{C_0}\right) \qquad (4)$ 

X	:転嫁率
Mco	:初期反応物中の炭素(mol),
$M_c$	:反応時間 t における炭素(mol)
k	:反応速度定数(1/min)
$V_{H2}$	:水素の生成速度(mol/min)

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k \cdot t$$

$$(V_{H2})^{\frac{1}{2}} = -\sqrt{6M_{C_0}k^3} \cdot t + \sqrt{6M_{C_0}k}$$
(6)

# 3.3.2 水蒸気ガス化に対する粒子径の影響

粒径の異なる5種のフェノール粒子(<0.15mm,0.15mm,0.25mm,1.0mm,2.0mm)を炭酸塩共存 下で水蒸気ガス化した場合の水素生成速度を図48に示す。試料粒径が0.15mmまたはそれ以下の十分 小さい場合、水素の生成速度の対数値は反応時間と共に直線的に減少しており、水蒸気ガス化反応が体 積モデルの仮定に従って進行していることが示唆される。すなわち、フェノール基板の初期熱分解によ って生成したチャー粒子の内部に炭酸塩や水蒸気が十分に浸透し(図49)、チャー粒子内の炭素はほぼ 同定の反応速度を有していることが分かる。一方試料粒子径が大きい場合、水素の生成速度の対数値は 反応時間に対して直線的に低下するが、反応開始約30以降水素生成速度の低下は抑制された。



図 48 粒子径が異なるフェノール基板の水蒸気ガス化反応における水素生成速度



図 49 体積モデルおよび縮小コアモデルの概要



図 50 粒径 0.15mm および 1.0mm のフェノール基板を水蒸気ガス化させた場合に観測された 水素生成速度

フェノール粒子径 0.15mm および 1.0mm を炭酸塩共存下で水蒸気ガス化させた場合の水素生成速度 と反応時間との関係を図 50 に示す。この図では、粒子径 0.15mm を用いた場合に観測された水素生成 速度は対数値(ln VH2)で、粒子径 1.0mm を用いた場合の水素生成速度は平方根(VH2<sup>0,5</sup>)で示している。粒 子径 0.15mm のフェノール基板を使用した場合、水素生成速度の対数値は反応時間に対して直線的に減 少した。また反応初期で直線よりも若干大きい水素生成速度が観測されたのは、初期熱分解によって水 素が生成したためと考えられる。粒子径が 1.0mm のフェノール基板を用いた場合、観測された水素生 成速度の平方根は反応時間に対して直線的に減少し、ガス化反応が縮小コアモデルによって説明される ことが明らかである。

粒子径の異なるフェノール基板を用いた水蒸気ガス化の反応から、粒子径が十分小さい場合には溶融 状態の炭酸塩や気相の水蒸気がチャー全体に浸入し、粒子径内で均一に水蒸気ガス化が起きていると推 定される。一方粒子径が大きい場合、急激な初期熱分解が終了した後は炭酸塩や水蒸気が一定の厚さま で浸入した外層内部で水蒸気ガス化が進行し、外層が消失した後はチャー表面で反応が進行したと考え られる。



図 51 3つの異なる昇温速度で生成したチャーの水蒸気ガス化における水素生成速度

#### 3.3.3 フェノールの熱分解に対する昇温速度の影響

微粉砕したフェノール基板粒子(<0.15mm)を 5℃/min, 50℃/min, および 600℃/min の昇温速度 でいったん熱分解してチャーを生成し、次にそのチャーを炭酸塩共存下で水蒸気ガス化した際に観測さ れた水素の生成速度を図 51 に示す。水素の生成速度は昇温速度が大きくなるに従って増大しており、 昇温速度がチャーの反応性に大きな影響を与えていることが明らかである。微粉砕したフェノール基板 粒子を 5℃/min~ 600℃/min の昇温速度で熱分解して得られたチャーの比表面積を図 52 に、5℃/min および 600℃/min の昇温速度で熱分解して生成したチャーの SEM 写真を図 53 に示す。昇温速度が大 きくなるに従って生成したチャーの比表面積が増大しており、また SEM の図からもチャー表面の割れ が増加していることが観測された。

炭酸塩共存下でのフェノール基板の水蒸気ガス化では、図 54 に示すように試料が溶融炭酸塩の液面 で急速に熱分解され、比較的比表面積の大きなチャーが生成される。試料粒子径が十分小さい場合には、 溶融状態の炭酸塩や気相の水蒸気は粒子内部まで浸透し反応は粒子内でほぼ均一に進行する。一方、粒 子が大きい場合には炭酸塩や水蒸気は一定の厚さの外層に浸入してガス化反応が進行し、外層が消費さ れた後はチャー表面で反応が進行すると考えられる。



図 52 各昇温速度で熱分解されたチャーの比表面積



(a) 5 °C/min

(b) 600 °C/min

図 53 5℃/min および 600℃/min の昇温速度で熱分解して生成したチャーの SEM 写真



図 54 炭酸塩共存下でのフェノール基板の水蒸気ガス化反応の概要

溶融混合炭酸塩共存下でエポキシ基板およびフェノール基板を水蒸気ガス化した場合のアレニウス プロットを図 55 に示す。各ガス化反応の活性化エネルギーはそれぞれ 122 kJ/mol、175 kJ/mol と測定 され、炭酸塩無で既に報告されている石炭の水蒸気ガス化反応の活性化エネルギー210 kJ/mol に比べて 小さく、混合炭酸塩が水蒸気ガス化反応を触媒的に促進していることが示唆された。



図 55 炭酸塩共存下でのエポキシ基板およびフェノール基板を水蒸気ガス化 反応のアレニウスプロット

- 3.4 水蒸気ガス化によるエポキシ基板の処理
- 3.4.1 各種の炭酸塩によるエポキシ樹脂の除去

ガラス繊維強化エポキシ基板をA(混合炭酸塩)、B(炭酸塩なし)、C(極微量の混合炭酸塩)、D(炭酸カ リウム)の4つの反応条件下(図 56)で水蒸気ガス化を検討した。エポキシ基板には重量の約 60%を 占めるガラス繊維が含まれているため、大量のエポキシ基板を混合炭酸塩中で処理するとエポキシ基板 に含まれるガラス繊維と炭酸塩との反応でケイ酸塩が生成し、溶融塩の粘度が上昇して水蒸気ガス化速 度は低下した(図 57)。



図 56 水蒸気ガス化反応条件 (A ~D)

両面を銅箔で覆われたエポキシ基板を反応条件 B~D で水蒸気ガス化した場合に回収された試料を図 57~59 に示す。炭酸塩を用いない場合(反応条件 B)、エポキシ基板の樹脂は熱分解され固体炭素残渣 として回収された(図 58)。極微量の混合炭酸塩や固体の炭酸カリウムを共存させた場合、回収試料中 に固体炭素残渣は殆ど認められず、大部分が水蒸気ガス化反応によって除去された(図 59、図 60)。ガ ラス繊維はいずれの反応条件でも繊維として回収され、炭酸塩との反応による柔軟性の劣化による粉末 化は全く観測されなかった。



反応後に回収された炭酸塩と残渣



回収された銅箔 回収されたケイ酸 図 57 反応条件A水蒸気ガス化されたエポキシ基板(675℃)









650°C675℃図 58 反応条件 B で水蒸気ガス化後に回収された銅箔



600°C

 $625^{\circ}\!\mathrm{C}$ 





 650℃
 675℃

 図 59 反応条件 C で水蒸気ガス化後に回収された銅箔









625℃675℃図 60 反応条件 D で水蒸気ガス化後に回収された銅箔

### 3.4.2 廃電子基板の水蒸気ガス化による水素の生成

エポキシ基板を極微量の混合炭酸塩あるいは炭酸カリウム共存下で水蒸気ガス化した場合の水素生成量および炭素残渣量に対する反応温度の影響を図 61 に示す。いずれの反応条件下でも、反応温度が高くなるに従って水素生成量は増加して炭素残渣量は低下した。また、675℃で混合炭酸塩や炭酸カリウムの添加量を増加させると水蒸気ガス化反応は促進され、水素の生成量は増加して炭素残渣の収率は減少した(図 62)。



図 61 エポキシ基板の水蒸気ガス化における水素生成量および炭素残渣に対する反応温度の影響

炭酸カリウムが水蒸気ガス化を促進することは既に知られており、本実験でも炭酸カリウムの共存量 を多くすると水素生成量は増加した。また炭酸カリウム単独の融点は反応温度よりも高く、本反応条件 下で炭酸カリウムは固体と考えられるためにガラス繊維との反応は抑制され、反応後に繊維状のガラス が回収された(図 63)。一方、本実験条件下で混合炭酸塩は液状であるため、添加量が微量でも水素の 生成量は固体の炭酸カリウムに比べて接触効率が良く多く水素が生成した。また、混合炭酸塩の添加量 はエポキシ樹脂をガス化するには十分であるが、ガラス繊維と反応して劣化させる量よりは少なくガラ ス繊維ほぼ完全な形で回収された(図 64)。



図 62 エポキシ基板の水蒸気ガス化における水素生成量および炭素残渣に対する共存炭酸塩の影響



図 63 反応条件 D で水蒸気ガス化されたメモリー基板



図 64 反応条件 C で水蒸気ガス化されたメモリー基板

### 3.5 ポリイミドフィルムの水蒸気ガス化(千葉大)

従来のポリイミド樹脂の分解に関する研究は、熱分解や、アルコールやアミン。アンモニアといった 窒素化合物を用いた液相による分解等が報告されている。ポリイミドは熱分解され難く、窒素中 570℃ で熱分解しても残渣の収率が約 80wt%と大部分が残渣となる<sup>11</sup>。ポリイミドをイミド基モル量に対し 20 倍から 80 倍の水酸化イオン (OH-)存在下のアルカリ中 40℃~100℃で処理すると低分子化するこ とができる<sup>12</sup>。しかしこの手法では大過剰の水酸化ナトリウムが必要であり、実用化は困難である。ま たポリイミドをアンモニアまたは尿素を含む水溶液中で加水分解すると<sup>13</sup>、90℃~200℃でほぼ完全に 分解することができるが、実用化には至っていない。

## 3.5.1 ポリイミドフィルムの熱分解

ポリイミドフィルムを窒素雰囲気下、昇温速度 5℃/min で 570℃まで昇温し、その後 5 分間保持した 際に観測された重量変化を図 65 に示す。試料重量は 450℃付近から低下し、550℃で約 80wt%が残渣 として回収された。



図 65 ポリイミドフィルムの熱分析 (TGA および DrTGA)

ポリイミドフィルム 1.00 g を 700℃、675℃、657℃、625℃で熱分解させた場合の生成物分布を図 66 に示す。各温度のガス、タールおよび残渣の組成はそれぞれ 700℃で、29%、13%、58%、675℃で、 27%、14%、59%、650℃で、25%、13%、62%、625℃で、19%、16%、65%であった。625℃の残 渣率は 65 wt%を超えるのに対し、700℃の場合、約 58wt%と約 7wt%減少した。水蒸気ガス化実験に は、ポリイミドフィルムをいったん窒素雰囲気下 700℃で 2 時間熱分解して得られた残渣を使用した。 残渣の元素分析値を表 8 に示す。ガス化実験には、ポリイミドフィルムを窒素雰囲気下 700℃で 2 時間 熱分解して得られた残渣を使用した。元素分析の結果から反応温度が高くなるにしたがって残渣の炭化 が進んでいることが示唆される。



表 8 残渣の元素分析値 (\*)700℃で2時間熱分解して得られた残渣の元素分析値

温度(°C)	C(%)	н(%)	N(%)	0 (%) diff
625	81.14	2.45	8.01	8.4
650	84.08	2.08	7.23	6.61
675	84.5	1.87	7.11	6.52
700	85.1	1.96	7.02	5.92
700(*)	87.36	1.48	6,66	4.5

3.5.2 ポリイミドフィルムの熱分解残渣の水蒸気ガス化

混合炭酸塩共存下、ポリイミドを 700℃で熱分解した際に生成した残渣 0.5 g と水蒸気(流速 1. 0ml/min)を温度 675℃、650℃、625℃、600℃で 120 分反応させた場合の水素生成速度の時間変化を 図 67 に示す。反応温度が 675℃および 650℃の場合、30min まで水素の生成速度が上昇し、30min か ら 90min の間に徐々に低下し 100min でほぼ反応が終了した。これらの実験結果から、混合酸塩を用 いた水蒸気ガス化では、650℃以上の温度が必要だと考えられる。



図 67 ポリイミドの熱分解で得られたチャーの水蒸気ガス化

水素の生成速度から算出したガス化反応速度の対数値と反応時間との関係を図 68 に示す。水素の生 成速度の対数値は反応時間に対して直線的に減少し、各温度の反応速度定数は直線の傾きから 0. 0196(675℃)、 0.0152(650℃)、0.0096(625℃)、0.0047(600℃)であった。ポリイミドの熱分解で得られ たチャーの水蒸気ガス化反応のアレニウスプロットを図 69 に示す。直線の傾きから活性化エネルギー は、約 131.24 k J/mol と算出された。



図 69 ポリイミド熱分解残渣を用いた水蒸気ガス化反応の活性化エネルギー

ポリイミドの熱分解で生成したチャーの水蒸気ガス化おける水蒸気の影響を検討するため、チャー 0.5gに混合炭酸塩 10g を添加し、反応温度 675℃でガス反応を行った。ガス化速度は水蒸気分圧が高く なる従って直線的に増加した(図 70)。



実際の使用済みポリイミド基板に混合炭酸塩 10g を添加し、水蒸気流量 1.0 ml/min、窒素流量 40ml/min、675℃で2時間ガス化した結果を図 71 に示す。ポリイミド基板や電子部品中の有機成分は 水蒸気ガス化によって完全に除去され、銅配線や各種の金属部品を容易に回収することができた。



図 71 使用済みポリイミド基板を水蒸気ガス化して回収された金属類

3.6 タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化(千葉大)

3.6.1 タンタルコンデンサーからの資源回収

タンタルはコンデンサーや超硬工具等に用いられるレアメタルの一種であり、日本では産出せず、ア メリカ、中国、ドイツから全量を輸入している。タンタルの日本での輸入価格は 2009 年で 1kg あたり 約 300\$であり、電気電子機器の小型化に伴いタンタルコンデンサーの需要は年々増加している。タン タルコンデンサーの製造工程で発生するスクラップは 95%以上がリサイクルされているが、使用済み電 気電子製品からタンタル製品のリサイクルはほとんど行われていない。タンタルの鉱石には化学的性質 の似ているニオブが多量に含まれており、その分離に大きなエネルギーを要するが、タンタルコンデン サーにはニオブがほとんど含まれず高品位のタンタルが回収できると期待される<sup>14</sup>。本研究では、混合 炭酸塩を用いてタンタルコンデンサの有機成分をガス化することにより、効率よくモールド樹脂を分解 し、タンタル焼結体を分離する技術を検討した。

図 72 にタンタルコンデンサの概略図を示す。タンタルコンデンサーは図 73 に示すように電極となる タンタル粉末を焼結した焼結体、焼結体のケースとなるモールド樹脂、及び電極につながる端子から成 る。またモールド樹脂は、図 74 に示すようシリカ粉末を難燃性の高い OCN 型エポキシ樹脂、フェノ ールノボラックで固めたもので、金属には鉄、銅、銀、ニッケル、マンガンが含まれている。タンタル の質量はコンデンサー質量の約 43%を占め、焼結体に高濃度で集中している。



図 72 タンタルコンデンサー概略図



図 73 タンタルコンデンサー成分比



図 74 タンタルコンデンサーのモールド樹脂部の組成

タンタルコンデンサーからのタンタルの分離に関する研究としては、高温での酸化によるモールド樹 脂と金属類の分離、また、塩化物廃棄物を用いて塩化製錬することによる回収したタンタルの高純度化 が報告されている。この手法では、空気雰囲気下 1150K でタンタルコンデンサーを酸化するとモール ド樹脂の形状が崩れ、タンタル焼結体を容易に分離することが可能である。また、溶媒を用いタンタル コンデンサーのモールド樹脂の可溶化では<sup>15</sup>、Nーメチルピロリドンに三リン酸カリウムを添加し高圧 下で4時間可溶化すると、有機分の 95%を除去出来ることが報告されているが、高圧容器で行うことに よるコストと安全性、反応時間の長さが問題であった。

本研究では、炭酸塩を用いてタンタルコンデンサーの有機成分をガス化することにより、比較的穏和 な条件でモールド樹脂を分解し、タンタル焼結体を回収することを検討した。

3.6.2 タンタルコンデンサーのモールド樹脂の熱分解

タンタルコンデンサーを粉砕して得たモールド樹脂部を窒素および空気雰囲気下5℃/minで580℃ま で昇温した後に5分間保持し、得られた試料の重量変化を測定した。窒素雰囲気下ではコンデンサーに 使用されているモールド樹脂の熱分解は250℃付近から始まり、約410℃で大きな吸熱的な熱分解が観 測され、600℃まで加熱しても揮発成分は僅か15%であった(図75)。空気雰囲気でも同様に250℃付 近からモールド樹脂の熱分解は始まり、600℃で約20%の重量減少が観測された(図76)。重量減少の 割合は、モールド樹脂成分のOCN エポキシとフェノールノボラックの組成に一致し、これらの有機成 分が空気中で酸化され消失したと考えられる。



図 75 タンタルコンデンサーのモールド樹脂の熱分析(窒素雰囲気)



図 76 タンタルコンデンサーのモールド樹脂の熱分析(空気雰囲気)

3.6.3 タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化

図 77 にタンタルコンデンサーを 550℃で 10 分間熱分解あるいは水蒸気ガス化させた後に回収した残 渣の写真を示す。タンタルコンデンサーを 550℃で熱分解してもモールド樹脂が炭化するだけでタンタ ル焼結体を回収することはできなかった。しかし混合炭酸塩共存下でタンタルコンデンサーを水蒸気ガ ス化すると、反応温度 550℃以上で急速に樹脂部がガス化され、550℃10 分で樹脂や金属端子の付いて いないタンタル焼結体を回収することに成功した。図 78 にタンタルコンデンサーを 550℃で熱分解あ るいは水蒸気ガス化した場合に生成した主なガス生成物を示す。水蒸気ガス化反応は混合炭酸塩共存下 でも 650℃以上で進行するが、本反応系は 550℃の比較的低温で速やかにモールド樹脂がガス化され水 素が生成した。タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化が比較的低温で進行したのは、端子などにふくま れるニッケルなどの金属成分が触媒として作用したためと推定される。



図 77 タンタルコンデンサーを 550℃、10 分で熱分解(左) あるいは 水蒸気ガス化(右) した後に回収された残渣



図 78 タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化における主なガス生成物 (反応時間 10分間)

3.7 小型半流通式ロータリーキルン炉を用いたエポキシ基板の水蒸気ガス化

エポキシ基板やフェノール基板を用いた実験結果から、炭酸塩共存下で水蒸気ガス化反応は飛躍的 に促進され、650℃程度の比較的穏和な条件下でも各種の電子基板や電子素子のプラスチック部分を除 去して金属を容易に回収できることが明らかにされた。しかし、昨年の研究成果で既に報告しているよ うに、試料中にガラス繊維等の無機物が多く含まれている場合、炭酸塩はケイ酸塩となり、溶融炭酸塩 の粘度が急激に増加すると共に水蒸気ガス化に対する触媒的促進効果が減少するが、エポキシ基板など の有機物の水蒸気ガス化は、極微量の炭酸塩を添加しても十分進行することが見出された。

本年度はエポキシ基板に極微量の炭酸塩を添加し、半流通式ロータリーキルン炉を用いて水蒸気ガス 化を行った。水素の生成量は図 79 に示すように炭酸塩の添加量が多くなるに従って増加した。原料に 対して 10%、50%および 200%の炭酸塩を添加し、650℃で水蒸気ガス化後に回収された残渣を図 80 に示す。炭酸塩の添加量が 10%程度では、残渣中にまだ多くの炭素が残留しているが、炭酸塩の添加量 が多くなるに従って残留炭素は減少した。しかし 200%もの炭酸塩を添加した場合、ガラス繊維と炭酸 塩との反応によって繊維が粉状された。これらの実験結果から、最適な炭酸塩を添加することにより、 電子基板の有機成分のみを効率良くガス化できることが示唆された。



図 79 半流通式ロータリーキルン炉を用いたエポキシ基板の水蒸気ガス化



炭酸塩 10% 炭酸塩 50% 炭酸塩 200% 図 80 半流通式ロータリーキルン炉を用いたエポキシ基板の水蒸気ガス化で回収された残渣 水蒸気 1g/min 、700℃

## 3.8 連続処理装置を用いた電子基板の処理

### 3.8.1 連続装置を用いた使用済み電子機器からのレアメタルの回収

電気電子機器は筐体、電子回路基板、端子・電線類などの部分から構成される。材質はプラスチック、 ガラス繊維、セラミック、金属からなる。レアメタルを効果的に回収する技術とは、レアメタル以外の 成分を効果的に減容あるいは分離を行うことに他ならない。レアメタルが含まれ、また、複雑な素材か ら構成されるのが電子回路基板で、電子素子とガラスエポキシ基板からなる。また、廃棄物の輸送や処 理を念頭に置いたとき、特にに嵩高くコスト上昇に影響を与えるのがガラスエポキシ基板である。基板 はガラス繊維、銅箔、樹脂からなり、さらに樹脂としては電子回路基板にはエポキシ樹脂が多用され、 難燃性を付与するため、臭素化合物が含まれている。ケーブルコネクターにはポリプロピレンの他、ポ リエステル類、ポリアミド類、ポリブチレンテレフタレートなど多様な材質が使用されている。電線は ポリ塩化ビニルが使用される。レアメタル回収の効率化の前提となるのが、基板の処理で、量的に多い、 銅箔やガラス繊維、樹脂、臭素成分の簡便な除去が重要な要素課題である(図 81)。この解決に向けて アルカリ金属炭酸塩を用いた反応と実用的な装置の構造を検討した。



図 81 3つの要素課題

実用的なシステム構築上の検討必要事項は、1)試料形状、2)加熱装置への供給方法、3)伝熱と加熱温度の把握、4)滞留時間の制御、5)反応生成物の抜出、である。ベンチプラントの構造から商業機のシステムは大きく変更になることもある。しかし、あらかじめ、処理対象物質や熱分解生成物の機械的、化学的特徴をベンチプラントで把握することは円滑な供給・反応・残渣抜出を実現する上で必要不可欠である。

プリント基板等電子電気機器廃棄物の含臭素合成樹脂成分の無害化・ガス化処理の連続化を図るため、 これまで熱可塑性樹脂でガス化の実績をもつ水平移動床方式ベンチプラントおよび新たに設置した外 熱ロータリーキルン方式ベンチプラントの利用の可能性を検討した。特に1.水平移動床方式ベンチプラ ントで、ガラスエポキシ破砕物の熱分解実験を行った。外熱キルン型ベンチプラントは、そのシステム 上の特徴を知るため、2.ポリプロピレンのガス化実験、3.ガラスエポキシ破砕物の熱分解実験、4.使用 済み電子回路基板の熱分解、をそれぞれ実施した。

使用済み電気電子機器の筐体、フレーム、電源装置は素材が偏り、手解体で素材別の分離が比較的容 易である。しかし、電子回路基板は多種多様な素材を含み、レアメタルも電子素子として基板に装着さ れている。基板からのレアメタルの回収の方針として、合成樹脂成分を熱分解分離し、その際副生する 臭素成分は中和無害化する。さらに基板に含まれる電子素子類、ガラス繊維、銅箔をお互いに分離可能

62

な性状とすることが求められる。基板を対象にしたレアメタルの回収を念頭に、レアメタル以外の成分、 特にプラスチック、ガラス、銅を効率よく除去、減容することが重要である。

## 3.8.2 装置構造に関する検討

#### 3.8.2.1 反応構造の選定の基本

本研究の処理の対象は、使用済み電子回路基板である。レアメタルの回収の当面の対象は特定家電お よび小型電子電気機器の解体物から得られる基板を念頭にしている。本研究の処理手法を実用に供する 場合、装置は、基板のみでなく、たとえばプラスチック製筐体の油化あるいはガス化処理にも使用する ことが想定される。処理原料の供給、レアメタル回収、プラスチックの油化やガス化、熱分解生成物と レアメタルを含む金属の回収や残渣の取出しが円滑に実施可能な装置でなければならない。

本研究で使用する試料の内、基板破砕物は加熱しても主要部分は固体である。また、アルカリ金属炭 酸塩は高温時に液体になるが、反応器に投入する時点では固体である。固体資料を加熱するのに適した 反応器の主な形式は、内熱または外熱式のロータリーキルン、スクリュー搬送管状反応器、固定床反応 器、流動層反応器、があげられる。一方、タンク式反応器は固形物への伝熱が悪く、撹拌装置を設けた としても液相反応に適している。流動層反応器は熱媒体砂とその流動化のための流動化ガスが必要で装 置が大がかりとなる。そのため、タンク式反応器および流動層反応器は、実用に不向きと考え検討対象 としなかった。

3.8.2.2 水平移動床方式熱分解装置の運転

臭素含有および臭素不含のプレプリグ(エポキシ樹脂とガラス繊維の複合材)の破砕物を水平移動床 熱分解装置で熱分解を行った。スクリュー搬送機を作動させ、管状炉外表面温度 700℃、均熱帯での滞 留時間約 20 分の条件で 5 回の熱分解を行った。プレプリグ試料は珪砂と混合し、試料ホッパーに充填 した。ここから自重でスクリューに落ちる。たとえば、ポリスチレンの熱分解では、分解揮発物(スチ レン蒸気)が、ホッパーへ逆流し融着・ブロッキングを起こすことがある。この実験では、ブロッキン グは起きず、円滑な供給を確認した。処理速度は 1.25 kg/h だった。

硅砂を入れない場合、熱分解ガスの発生量が入れた場合の 4 割に留まり、反応管の閉塞が見られた。 生成ガス臭素含有のガラスエポキシの分解では、一部、塊状の炭化物(図 82)が観察された。これは、 臭素不含の場合に比べ、臭素水素脱離に伴う活性種の生成で芳香環カップリング・炭化反応が促進した ためと考えている。反応管外表面温度 700℃(内表面推定温度 600℃)に加熱した。試料はガラスエポ キシ積層板(臭素含有)の破砕物(10 mm 以下に粉砕)1.0 kg,炭酸カリウム 1.0 kg, 硅砂 0.5 kg の混 合物を使用した。滞留時間 20 分で加熱した結果、表 9 の結果を得た。

運転時にしばしばスクリューの回転が停止した。これには2つの原因がある。破砕物の破片がステン レス管とスクリュー羽根の隙間(約4mm)に噛み込みをおこしたこと、そして加熱で炭化物とタール 分が生成し、破砕試料同士がタール成分で互いに固着したこと、また、タール成分がさらに分解炭化し ながら、固着物の炭化成分が成長し、スクリュー搬送機内で閉塞をおこしたことが原因と考えられる。 このスクリューを用いた熱分解装置の場合、微粒から塊状へと炭化物が発達しており、これによるスク リューの回転障害がしばしば発生した。回転障害を回復させるため、スクリューの正転逆転を繰り返し た結果、スクリューシャフトの破断を生じた。また、スクリュー出口部の温度低下部分(ヒーター加熱 が行われない箇所で概ね外表面温度が100から200℃程度、管径100mm)では、炭化物が滞留と流路 の閉塞が観察された。タール分が温度低下のため、流動性を失い、高粘度となり、これにガラス繊維破 砕物や炭化物が付着し、閉塞を引き起こしたと考えられる。反応後の固形残渣の観察から推定される傾 向として、臭素成分を含まないプレプリグに比べ、臭素成分含有のプレプリグ試料は塊状の炭化物の生 成が著しかった。硅砂をプレプリグに混入し、分散させ、塊状物の成長を防ぐよう試みたが、ステンレ ス管とスクリュー羽根の隙間への噛み込みによるスクリュー回転への障害は回避できなかった。

炭化を回避するためには、過熱水蒸気と炭化物の反応で、炭化物をガス化し、炭化物の成長を抑制す る方法が考えられる。しかし、スクリュー搬送機を内蔵する反応管内部に 800℃以上の高温の過熱水蒸 気を供給することが困難で、このガス化方法は採用できなかった。プレプリグはタール分を放出しなが ら炭化し、生成する炭化物が塊状に固化し、また、塊状になっていない試料でもスクリューへの噛み込 みが著しいという特徴から考えて、プリント基板破砕物の熱処理にスクリューを使用する水平移動床方 式は不適であると結論した。



図 82 臭素含有ガラスエポキシ破砕品、炭酸カリウム、硅砂の混合物の加熱残渣 (反応管内壁温度約 600℃、滞留時間 20 分)。

試料 (実験番号)	条件	生成物
臭素不含プレプリグ	臭素不含プレプリグ 1.0 kg	ガス 106.3 L
(S27)	炭酸カリウム 1.0 kg	液体 trace (0.68 g)
	硅砂 なし	残渣 1.574 kg
臭素不含プレプリグ	臭素不含プレプリグ 1.0 kg	ガス 249.7 L
(S29)	炭酸カリウム 1.0 kg	液体 none
	硅砂 0.5 kg	残渣 2.320 kg
臭素含有プレプリグ	臭素含有プレプリグ 1.0 kg	ガス 324.4 L
(S28)	炭酸カリウム 1.0 kg	液体 none
	硅砂 0.5 kg	残渣 2.165 kg
臭素含有プレプリグ	臭素含有プレプリグ 1.0 kg	ガス 274.1 L
(S30)	炭酸カリウム 1.0 kg	液体 none
	硅砂 0.5 kg	残渣 2.366 kg
臭素含有プレプリグ	臭素含有プレプリグ 1.0 kg	ガス 91.2 L
(Oct01)	炭酸カリウム なし	液体 3.55 g
	硅砂 0.5 kg	残渣 0.921 kg

表 9 熱分解実験の結果

3.8.2.3 外熱式ロータリーキルンの運転

外熱式ロータリーキルンベンチプラントを用いて臭素含有銅張積層板の破砕物を熱分解した。このプ ラントでは連続処理の場合、スクリュー式原料供給機を用いて試料ホッパー中の試料を電気ヒーターで 加熱された回転内筒に投入した。基板破砕物は供給機のステンレス管とスクリュー羽根の隙間に噛み込 みを起こすこともあったが、水平移動床熱分解装置に比べてスクリュー長さが約4分の1で、十分な回 転トルクを有し、温度も低いことから機械的強度も保たれ、試料搬送は可能だった。また、ステンレス 管とスクリュー回転軸のそれぞれに循環冷却水による冷却機構を内蔵する構造であるので連続供給、連 続運転の中でも伝熱や輻射熱による試料の溶着や炭化閉塞は起きなかった。主要な機器構成を図83に まとめた。機器の役割や運転実験の過程で生じたトラブルとその解決に関する対策を列記する。

1. 試料ホッパー(水封式、容量 10 kg またはボルト密閉型、容量 5 kg)
2. 試料供給機(スクリュー式、水冷ジャケットおよび水冷シャフト付)
3. 回転円筒(電気ヒーター加熱)
4. ガス導管(残渣受器付)
5. 水スクラバー
6. ミスト除去器
7. ガス排出ポンプ
8. ガスメーター
9. 水封器

## 図 83 主要機器の構成

1. 試料ホッパー:破砕試料(10 mm 以下)は試料ホッパーに試料を充てんしキルンに供給した。使 用済みプリント基板は破砕せずに3つに切断し(おおむね 100 x 320 mm)、キルン後流側の点検口から 投入した。試料ホッパーのふたは、破砕試料を試料ホッパーに充てんする際、多数のボルトナットを使 用した大口径のふたは脱着に手間がかかる。また、ロータリーキルン内部の圧力は熱分解反応に伴い上 昇するが、何らかの原因でキルンより後流側のガス排気系が閉塞した場合、内圧が著しく高まり、爆発 の危険がある。これを考慮して、ホッパー側のふたを水封構造とすることで内圧が著しく上昇した場合 には生成ガスが抜け出る構造を採用した。水封はホッパー本体側の円周部に深さ10cmの溝を作り、こ こにふたを置き、溝の部分に数センチメートルの深さで水を満たすことで封をした。ホッパーには、試 料のブリッジング対策として、試料撹拌機を設置した。また、ホッパー壁面には、運転前の窒素ガスパ ージのため、窒素ガス導入口を設置した。

2. 試料供給機: 試料供給機の先端部のおよそ 13cm はキルンの回転内筒の内側に入り込み、輻射熱で 回転内筒と同様な高温にさらされる。そこで、試料搬送機のスクリューを包む内径 10cm の管の外側に は水冷ジャケットを設置するとともに内蔵のスクリューの回転軸にも水冷管を設置した。ジャケットの 外側はキルンの回転内筒のグランドパッキンに接する構造とした。ポリプロピレンペレットを供給して も試料搬送機内でプラスチックが溶融や分解を起こさないことを確認した。

3.回転内筒: SUS310 で製作した内径 200mm、長さ 600mm の加熱反応容器。反応の目的や投入材料に応じて、内部構造の異なる回転内筒を製作した。1) プリント基板を用いた実験では主に内部構造を

もたない回転内筒を用いた。2)熱可塑性樹脂を対象にした実験では、順方向スクリュー型回転内筒<sup>16</sup> (図 84) と循環移動床型の仕切板型回転内筒<sup>17</sup>(図 85)を用いた。



図 84 順方向スクリュー型回転内筒を用いた外熱式ロータリーキルン概略図

試料ホッパーに蓄えられた試料はスクリュー型の試料供給機で回転内筒内に供給される。熱媒体砂を 回転内筒内にあらかじめ入れておくと、内筒中央部の円柱状のブロック内に設置された2本のスクリュ ー内にも熱媒体砂が入り、内筒入口部分で分解し生成する熱分解油やその蒸発成分が熱媒体砂との接触 でガス化が促進される構造となっている。仕切板型回転内筒(図85)では、固形物の滞留時間を延ばす ための構造が採用されている。内筒に投入された試料は、左側からの固形試料の導入で回転に伴い、ま ず固形試料はAの空間から仕切板2の左右両側に入る。回転とともにフィン3の作用で固形試料がB の側に移動する部分とBからAへと戻ってくる部分が生じる。その結果、AとBの間を固形試料が循 環移動することになる。キルン内に十分試料が供給された時点でBの側から固形残渣が排出される。図 86のように入口側Aと出口側Bに、堰が設けてあり、一定量の固形試料が内筒内に滞留する構造とな っている。これまで熱媒体砂を使って水平移動床方式熱分解装置でプラスチック分解を行うときには、 プラスチックと同時に熱媒体砂を供給しなければならなかったが、この構造を採用することで、熱媒体 砂を循環利用した熱分解ガス化が可能になった。



4. ガス導管:商業器では、粉塵や煤塵、タール分が導管内に付着することがあるため、閉塞防止の対 策が重要である。たとえば、タール分の付着を抑えるため、電気ヒーターを巻き付け、約400℃への加 熱などが行われる。今回の研究の中では、閉塞に至らないことから特に対策を採らなかった。ガス導管 の下方には、残渣受器を置き、回転内筒から排出される固形残渣を回収した。ガス導管には微差圧計を 取り付け、内部圧力を測定した。

5. 水スクラバー:水スクラバーは熱分解で発生する臭化水素や塩化水素などの水溶性ガス、オイルミ ストの除去に利用できる。だが、発生するガスが急速に冷却される結果、キルンの内部圧力の変動が大 きくなる。生成ガスの定量を行う場合、ガスポンプで熱分解ガスの生成に伴って上昇する圧力を検知し、 一定圧以上になったときに熱分解ガスを排出することでガスメーターによる生成ガス量の定量が可能 になる。水スクラバーを作動させたときには圧力制御を行いながらガス排出を行うことが非常に困難に なった。大型の実用装置では、安定した内部圧力のもとでオイルスクラバーにより熱分解ガス中の油分 の除去が行われているが、ベンチスケールでは困難だった。圧力バッファータンクの設置で改善が可能 と思われる。 6. ミスト除去器:フィルターとトラップからなる。熱分解ガスには、タール分や粉塵が含まれること が多い。これらがガスポンプやガスメーターに入ると故障の原因となる。後段での熱分解ガスの定量ば かりでなく、その改質や利用のためには、ガスクリーニングが重要になる。ここでは、定量用機器の汚 れを防ぐため、スチールウール製のフィルターと約 30cm 四方の平板を交互に組み合わせたトラップを ガス流路に設置した。20L/min 程度までの流速では、ガスポンプに目立った汚れは生じなかったが、ポ リプロピレンペレットを試料として用いた 50L/min 程度のガス発生の場合、ガスポンプなどガス流路に 熱分解ガス中にミスト状に混入した油分による汚れが生じた。

7. ガスポンプ:ガスポンプにより回転内筒内で生成した熱分解ガスをガスメーター側に送り、ガス生成の量を測定した。当初ポンプではなくブロアーを設置したが、ブロアーの場合、機器の接続部が密閉されておらず、排出ガスに外気が混入することが分かった。予測される最大ガス生成量に応じて能力の異なる電動ポンプを用意した。キルン内部の圧力を微差圧計で読み取り、0~約 500Pa の間に保たれるように手動による ON-OFF で圧力制御を行った。ガス流路の後流側には、ガスメーターを含む長いガス配管があり、これが大きな流路抵抗となるため、回転内筒内で発生する自生圧ではガスメーターを動かすことも水封器から大気放出(または LP ガス燃焼後大気放出)もできない。さらに、可燃性ガスが試料ホッパーの水封を破って逆流することもあった。

8. ガスメーター:熱分解ガスの最大生成速度にあったガスメーターを設置した。湿式、乾式ともに使 用可能である。ガス流速が大きい場合、ポンプを停止後、ガスメーターが惰性で回転をつづけた後、逆 回転するという現象が生じた。ポンプ、ガスメーターともに適正な大きさのものを使用することが正確 な測定につながる。

9. 水封器:ガスメーターからのガス導管を水封し、外気の流入を防止した。なお、可燃性ガスは大気 に拡散させる以外に、LP ガスのフレアスタックで燃焼させる方法や電気ヒーターで加熱した触媒層で 燃焼させる方法がある。

現実のレアメタル回収の原料となる実装回路基板や筐体等の廃棄物では、金属片などスクリュー搬送 機の回転障害を引き起こす材質や形状の廃棄物が混入する可能性もあり、スクリュー搬送機ではなく、 二重ダンパー式の供給機が適当と考えられる。他にもロータリーフィーダーやプッシャー式供給機も供 給機構の候補としては考えられる。試料の挟み込みガス化装置からホッパーへの可燃性ガスの逆流の防 止を考慮すると、2つの開閉ダンパー構造とその間の空間に窒素を流通させ空気の流入を防ぐ構造が望 ましいと考えられる。 3.8.3 外熱式ロータリーキルンによるポリプロピレンのガス化

熱分解装置内で処理対象物を加熱する温度と時間の制御がガス化収率に反映される。温度は、熱電対 で測定できるが、その温度の環境での滞留時間が熱分解の度合いを決めることから、滞留時間の測定は 重要である。プレプリグの熱分解実験に先立って、順方向スクリュー型回転内筒を内蔵した外熱式ロー タリーキルンを用いて、固形試料の滞留時間の測定とポリプロピレンのガス化反応を実施した。

滞留時間の測定は、珪砂5号(粒径範囲 0.3~0.8 mm)で行った。測定の内容は以下のとおりである。 1.回転内筒を取り外し、試料供給機のみの試料搬送量、搬送速度を測定した。2.試料供給機であら かじめ2kgの珪砂を回転内筒に充てんし、試料供給機を停止し、次に回転内筒のみを回転させ、試料の 排出量と排出速度を測定した。3.試料供給機と回転内筒を作動させ、試料排出量を測定し、試料の供 給量と排出量の差から滞留時間を算出した。

試料ホッパーに珪砂2kgを入れ、試料供給機を制御盤示度20、30、40Hzで作動させ、時間の経過と ともに試料が供給される量を図87にまとめた。装置の原理上、珪砂の排出前、排出中、排出終了後は それぞれ、時間と排出量の関係は直線で表される。あとの計算のため、各種の関数に近似した。直線と 近似曲線も併せて図に示した。

図 87の各データの場合、Sigmoid 曲線 (y = K0 + K1/{1 + exp[-(x - K2)/K3]}、y は排出量、x は時間) に近似した。供給機モーターの制御盤上での示度 20 Hz では、K0 = -86.84, K1 = 2054.4, K2 = 16.566, K3 = 4.3556、30 Hz では、K0 = -102.81, K1 = 2196.86, K2 = 8.74353, K3 = 2.43343、40 Hz では、 K0 = - 123.65, K1 = 2241.96, K2 = 5.61804, K3 = 1.67648 であった。



○20Hz、□ 30Hz、△ 40Hz

試料供給機の珪砂供給速度を算出し、図 88 にまとめた。ホッパー中の珪砂仕込み量を 2 kgよりも多 くすると、図 88 の供給速度の最大域が長い時間続くことになる。たとえば、20Hz の場合、10~25 分 付近で 100 g/min となっているが、この 100 g/min の値が、25 分よりも長く持続されることになる。



回転内筒の内部には、羽根が設置してあり、試料供給機により供給された珪砂は出口側から排出される。羽根の形状で珪砂の滞留時間が加熱時間を決まる。回転内筒から残渣受器への硅砂の排出速度を異なる回転数で調べた(図 89)。



図 89 回転内筒からの硅砂の排出量 ○示度 20、□ 示度 30、△ 示度 40

珪砂の排出量と時間の関係を指数関数(y = K0 + K1 x exp(- K2 ×x) + K3× exp(- K4 × x)、y は排出量、 x は時間)に当てはめた。制御盤の内筒回転の示度 20 では、K0 = 2186.3, K1 = - 1119.77, K2 = 0.00625374, K3 = - 1383.41, K4 = 0.054364。示度 30 では、K0 = 2039.73, K1 = - 1253.42, K2 = 0.0272292, K3 = - 1318.96, K4 = 0.161803、示度 40 では、K0 = 1943.04, K1 = - 1411.73, K2 = 0.0486032, K3 = - 1127.64, K4 = 0.267218、であった。なお、示度 20、30、40 で回転内筒の回転数は、 直線関係があり、回転数の測定結果は図 90 にまとめた。



図 90 回転内筒の回転速度

試料供給機 20Hz、回転内筒 30 回転で珪砂 5 号 2 kgを室温で装置に供給したときの、出口から排出 される珪砂の量を図 91 に示した。これを Hill 方程式 (y = K0 + (K1 - K0) × (x^K2/(x^K2 + K3^K2))、 y は砂の排出量、x は時間) に当てはめた。K0 = - 32.9772, K1 = 1652.24, K2 = 4.21174, K3 = 39.0489 となった。また、この時の排出速度を図 92 にまとめた。最高排出量 (60g/min = 3.6 kg/h) が持続する ことなく、排出速度が減少した。



図 91 試料供給機と回転内筒の同時運転時の珪砂排出量



図 92 試料供給機と回転内筒の同時運転時の珪砂排出速度


図 93 試料供給機の珪砂供給量と試料供給機・回転内筒の同時運転時の珪砂排出量

- 試料供給機 20Hz のみの硅砂供給量
- 試料供給機(20Hz)と回転内筒(示度 30)の同時運転時の出口排出量

以上の測定から、 $\bullet$ の近似曲線を求め、 $\circ$ の近似曲線と比較し、曲線の時間方向の差が回転内筒における平均滞留時間に相当する。たとえば、試料供給機により 500g の試料が供給されるのに要する時間はおよそ 14 分である。出口から 500g の珪砂が排出されるのはおよそ 32 分であるから、500g の珪砂の場合は、32-14=28 分が平均滞留時間となる。図 93 に試料供給機(回転数示度 20Hz)による硅砂供給量と試料供給機(20Hz)と回転内筒(示度 30)の同時運転時の残渣受器への硅砂の排出量をまとめた。これを実際に計量された出口排出量 1662 g までの間で滞留時間を求めると 13.3~60 分が得られるが、これらの値を平均すると 23.9 分となる。つまり平均滞留時間は約 24 分となった。なお、試料供給機と回転内筒の同時運転による硅砂排出量の変化は Hill 方程式 y = K0+ (K1 – K0)\* (x^K2/(x^K2 + K3^K2))に近似した。K0 =  $\cdot$ 32.9772, K1 = 1652.24, K2 = 4.21174, K3 = 39.0489 が得られた。試料供給機による硅砂供給量は Sigmoid 曲線(y = K0 + K1/{1 + exp[-(x - K2)/K3]}、y は排出量、x は時間))に近似した。K0 =  $\cdot$ 93.9953, K1 = 2083.11, K2 = 16.6516, K3 = 4.45953 が得られた。x 軸とy 軸を入れ替えると、図 94 が得られた。2 つの曲線の値の差を平均し、滞留時間は 25.1 分と算出された。



図 94 珪砂供給量および珪砂排出量と時間 ●出口排出量(30回転)○試料搬送機排出量(20Hz)

電気ヒーターの温度を 800℃に設定したとき、回転内筒の外表面に接した熱電対は 850℃を示した。 回転内筒の回転軸付近に設置した熱電対は、試料入口部分と出口部分で低く、中央部で 800 ℃だった(図 95)。



特殊羽根設置の外熱ロータリーキルン方式ベンチプラントと水平移動床方式ベンチプラントで、ポリ プロピレンの熱分解を行った。順方向スクリュー内蔵の回転内筒を使用した。ポリプロピレン 800g と 硅砂 3200g を混合し、熱分解した。表1に記した温度はいずれも回転内筒の表面温度である。キルンの 場合、試料が供給されていないときには回転内筒の外表面温度 850℃のときに中央部温度は約 800℃と なっている。しかし、試料が供給され熱分解生成物が揮発するにつれ、温度示度は低下し、約 750℃に なった。水平移動床の場合、外表面 700℃で内表面 650℃と推定される。平均滞留時間はキルンで 25 分、水平移動床で 20 分である。どの条件でも主生成物はメタン、エチレン、プロピレンだった。その 他として表記された生成物は C4 以上の炭化水素の混合物である。一酸化炭素および二酸化炭素は、反 応器内に混入した空気との反応で生じたものと推測される。成分はいずれの場合もメタン、エチレン、 プロピレンが主成分であった。水平移動床による熱分解で水素が他の例よりも多く、またキルンの場合、 700℃の場合よりも 800℃の場合の方が水素の生成割合が多い理由は不明である。

温度	収率	$H_2$	CO	$\mathrm{CO}_2$	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_6$	Other
キルン									
700°C Vol%		5.0	0.7	1.0	21.6	23.5	0.0	29.3	19
Wt%	62	0.3	0.6	1.2	10.0	18.9	0.0	35.4	34
800°C Vol%		0.3	0	0	39.0	35.6	0.0	15.1	10
Wt%	87	0	0	0	21.6	34.5	0.0	22.0	22
水平床									
700°C Vol%		12.9	2.3	0.7	40.0	15.7	0.0	17.0	11
Wt%	63	1.0	2.4	1.1	23.9	16.4	0.0	26.6	29

表 10 ポリプロピレンガス化の収率と成分組成

3.8.4 アルカリ炭酸塩とガラス繊維の反応

回路基板上の金属を回収するため、重要な課題の一つがガラス繊維の分離である。ガラス繊維をもとの形状のまま金属と分離するのは容易とはいえない。電子回路基板上の金属成分には次のようなものある。銅張基板の銅箔、電子素子の金属部材、配線、端子や放熱板である。ガラス繊維を大きなまま、他の廃棄成分とともに分離操作を行うか、ガラス繊維を粉体化し、分離する方法がある。ガラス繊維を大きなまま残して金属回収する手法はすでに条件が明らかになっている。ここではガラス繊維を粉体化して分離処理を進めるため、粉体化に関わるデータを取得する一環として、TG-DSC分析を行った。アルカリ金属炭酸塩混合物とガラス繊維の混合物の溶融や反応が起きる温度を知ることができる。

図 96 は炭酸リチウムと二酸化ケイ素の反応過程の TG-DTA 曲線である<sup>18</sup>。各温度域で存在する化学 種の分析から炭酸リチウムと二酸化ケイ素の変化が式(1)から(7)で表される。炭酸リチウムと二酸化ケ イ素の複数の反応が並行して進行することから、反応と吸熱、発熱の対応は複雑である。



図 96 炭酸リチウムと二酸化ケイ素の反応についての TG-DTA 測定の結果

$Li_2CO_3 + SiO_2$ (amorphous)	$\rightarrow$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ·SiO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	(1)
$\rm Li_2CO_3$ + 2 SiO <sub>2</sub> (amorphous)	$\rightarrow$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ·2SiO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	(2)
$2 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + \operatorname{SiO}_2 (\text{amorphous})$	$\rightarrow$	$2 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 \cdot \operatorname{SiO}_2 + 2 \operatorname{CO}_2$	(3)
$\operatorname{Li}_2\operatorname{CO}_3$ + $\operatorname{Li}_2\operatorname{CO}_3$ ·2SiO <sub>2</sub>	$\rightarrow$	$2 (\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{SiO}_2) + \text{CO}_2$	(4)
$2 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + \operatorname{SiO}_2$ (quartz, crystobali	te) $\rightarrow$	$2 (\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{SiO}_2) + 2 \text{CO}_2$	(5)
$2 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 \cdot \operatorname{SiO}_2$	$\rightarrow$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ·SiO <sub>2</sub> + liquid	(6)
$\operatorname{Li}_2\operatorname{CO}_3$ ·2SiO <sub>2</sub>	$\rightarrow$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ·SiO <sub>2</sub> + liquid	(7)

炭酸リチウムと二酸化ケイ素はそれぞれの融点に達する以前の470℃付近から二酸化炭素を遊離しな がら反応し始め、ケイ酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>)を生成し、融点は1201℃である<sup>19</sup>。炭酸ナトリウム<sup>20</sup> や炭酸カリウム<sup>21</sup>も高温では金属酸化物と二酸化炭素へと分解を始めるが、炭酸リチウムよりも高温で 分解が始まる。ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウムは多様な形態をとり、明確な融点はないとされ る<sup>22</sup>。二酸化ケイ素の融点は明確には表れないが、1気圧では、概ね1400~1600℃で液体になるとさ れる<sup>23</sup>。TG-DSC分析によれば、炭酸リチウムの鋭い吸熱ピークが 720.2℃に現れ(巻末図表 A-7参照)、 これは融点に相当する。なお、炭酸ナトリウムの融点,は 851 ℃<sup>24</sup>、炭酸カリウムの融点は 891 ℃<sup>25</sup>、 E-ガラス軟化点は 844 ℃<sup>26</sup>である。

測定番号/図番 号	試料	組成,重 量%	TG-DSC の特徴
1/A-7,8	$Li_2CO_3$	100	720.2 °C
2/A-9,10	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$	50:50	505.5 ℃(共融点)
3/A-11,12	$Li_2CO_3$ , $K_2CO_3$ ,	50:50	486.9℃(共融点)
4/A-13,14	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ガラス繊維	33:33:33	491.7℃ (共融点)、500-700℃に幅広
			な吸熱ピーク
5/A-15,16	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ガラス繊	33:33:33	502.7℃(共融点)、500-700℃に幅広
	維		な吸熱ピーク
6/A-21,22	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	33:33:33	409.3℃(共融点)
4/A-23,24	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$	50:25:25	408.8℃(共融点)
5/A-25,26	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$	25:50:25	409.4 ℃(共融点)
6/A-27,28	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$	25:25:50	413.5℃(共融点)
7/A-29,30	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$	40:40:20	409.7℃(共融点)
8/A-31,32	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$	40:20:40	410.9℃(共融点)
9/A-33,34	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$	20:40:40	416.4℃(共融点)
10/A-35,36	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$ ,	22:22:22:33	413.1℃(共融点)
	ガラス繊維 (測定1)		702 ℃以上に大きな吸収
11/A-37,38	$Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$ ,	22:22:22:33	418.2℃(共融点)
	ガラス繊維(測定2)		694 ℃以上に大きな吸収

表 11 アルカリ炭酸塩およびガラス繊維との混合試料の TG-DSC 分析

炭酸リチウムと炭酸ナトリウム混合物、炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合物の TG-DSC で鋭い吸 熱ピークが、それぞれ 505.5、486.9℃にあり、また、3種のアルカリ金属炭酸塩の混合物は、測定した 範囲で混合比を変えても概ね 409-418 °C に鋭い吸熱ピークがあり、これが共融点であると考えられる (表 11、測定番号 6~11)。それぞれの炭酸塩の融点は 720~891℃と高く、2種または 3種のアルカリ 金属炭酸塩の共融点が低いことから、2種または 3種の塩の混合は、低温での溶融を通じてガラス繊維 と塩の混合が容易になり、さらにガラス繊維の溶融の効率化が期待される。リチウム、ナトリウム、カ リウムの炭酸塩の場合、(Lio.44Nao.30Ko.26)2CO3 で融点が 401℃まで低下することが報告されている<sup>27</sup>。

電子基板上のはんだは 200 °C 前後で溶融する。汎用品である Sn-Pb 共晶系は最も融点が低い(融点 183 °C)、鉛フリーはんだはこれよりも 20~30 °C 高温で融ける。例えば Sn-Zu 200 °C、Sn-Ag-Cu 217 °C、Sn-Cu や Sn-Cu-Ni 227 °C である。回路基板の処理温度(およそ 700 °C以上を標準的な実験条件 としている)で、適当な衝撃を与えれば、回路基板上の電子素子や端子類は基板から外れていく。測定 番号 10,11 では、アルカリ金属炭酸塩にガラス繊維を混ぜて TG-DSC 測定を行った。混合状態に違い があり、数値に違いが生じているが、共に 700 °C 前後から大きな吸熱が観察された。アルカリ炭酸塩 と二酸化ケイ素の反応熱とこの反応で生じた二酸化ケイ素化合物の融解熱の結果生じた吸熱ピークが 含まれると考えられる。アルカリ炭酸塩と実装回路基板を 700 °C で反応させ、得られた固形残渣の一部 について TG-DSC 分析を行ったところ、700 °C 前後から同様な吸熱ピークが観察された。ただ、各種の

炭酸塩が混合していること、複数の反応が協奏的に起きていることから、吸熱ピークと個々の化学種の 反応や溶融と対応付けることはできない。

3.8.5 アルカリ金属炭酸塩によるガラス繊維のケイ酸塩への粉体化

今回用いた銅張積層基板中のエポキシ樹脂の熱分解反応はTG分析によると、窒素中でおおむね280 ~340 ℃の領域である。また、アルカリ炭酸塩とガラス繊維の反応の速度論的研究が700~750℃で行 われており、実用的にも、回路基板中のガラス繊維を粉体のケイ酸塩として分離する条件は700℃前後 の加熱温度で、臭素含有銅張積層板破砕品を対象とした外熱式ロータリーキルンベンチプラントによる 加熱処理実験を行った。

電気ヒーター温度 700、750、800 ℃で加熱し、それぞれ回転内筒中央部の温度はおよそ 650、700、750℃であった。あらかじめキルン内に所定量の原料(積層板破砕品 2 kg、炭酸リチウム 0.17 kg、炭酸ナトリウム 0.17 kg、炭酸カリウム 0.17 kg)とノッカー錘(約 300gの鉄製重り 5 個)を入れ、内部温度が 100℃を上回ったのちに水を供給した。内筒を回転させ、1 時間半かけて所定温度に昇温した。 1~2 時間反応を続けた後、加熱を止め、放冷した。水の供給速度は約 29 g/min で 2 時間の反応の場合、水の総供給量は昇温過程での供給量を含めておよそ 5 kg であった。

表 12 に臭素含有銅張積層板破砕品の処理の結果をまとめた。この処理方法で、ヒーター温度 700℃ であれば、ガラス成分がおおむね 1mm ほどの粉体状に変化したほか、2 時間で 59~94%の銅箔片が塊 状へと変化した。ガラス成分が粉体となったことでふるいを使って容易に銅をガラス繊維由来の粉体か ら分離できるようになった。ヒーター温度が 750℃(回転内筒内表面温度約 700℃)を上回ると、粉体 状であったケイ酸塩が溶融し、銅箔や銅塊と一体の塊状となり、銅箔とガラス繊維由来の残渣とを分離 することができなかった。ヒーター温度 800℃(回転内筒内表面温度約 750℃)では、ケイ酸塩はほぼ 全量溶融し、回転内筒の内表面に融着した。融着は伝熱不良を引き起こす。回転内筒内壁の融着物は、冷却後、バールで破砕し剥離した。以上の結果から、ケイ酸塩を生成しガラス繊維を粉体化し、かつケ イ酸塩の融着を回避できる条件は電気ヒーター温度 700℃(回転内筒内表面温度約 650℃)、反応時間 2 時間であった。

実験番号	電気ヒーター温度 (℃)	反応時間	銅回収率(%)
1	700	1	45
2	700	2	59
3	700	2	84
4	700	2	94
5	700	2	70
6	750	1	- (※1)
7	750	2	- (※1)
8	800	1	- (※1)

表 12 臭素含有銅張積層板破砕品の処理

※1 反応生成物が溶融し、銅塊と一体の塊状物を形成したため銅のみを分離回収することができなか った。実験番号8では、固形残渣のほとんどが回転内筒の内壁に融着した。 表 12 の全ての実験で、固形残渣には、ガラス繊維破砕物の原形をとどめているものはなかった。実験 1 から 5 でガラス繊維は全て粉体化しており、これには未反応の炭酸塩が含まれる。さらに銅箔やこれがお互いに丸く集まって固まった銅塊が回収された(図 97)。粉体と銅は目開き約 2 mm のふるいで分離できた。銅塊と銅箔を併せた重量と原料中の銅の計算重量から銅回収率を算出した。銅塊にはそれら異物が内包されておらず、また、大部分の銅箔は異物の付着はなかった。一部の銅箔には、異物(ガラス繊維片や炭化物)の付着があったが、回収率の算出にあたっては、異物付着のないものを選り分けて秤量した。



図 97 実験番号2で得られた固形残渣(700℃、2時間)

### 3.8.6 実装回路基板の処理

水蒸気存在下、アルカリ金属炭酸塩による実装回路基板の加熱処理の内容と結果を表13にまとめた。 パーソナルコンピューターのマザーボードを3つに切断し処理試料(図98)とした。アルカリ金属炭 酸塩等重量混合物201g(炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムをそれぞれ67gの混合物)と 試料とを回転内筒に充填した。内部を窒素で満たした後、内筒を回転させ、約1時間30分かけて所定 温度に昇温した。水は内部温度が100℃を上回ってから供給し、ヒーター加熱を継続する間、供給し続 けた。処理を所定時間続けた後、加熱を止め、回転は継続したまま送風機で冷却した。内部温度が200℃ を下回った時点で冷却を止め、固形残渣をロータリーキルン点検口から取り出した。処理により、電子 素子がすべて基板から外れ、樹脂部分が炭化やガス化した。3つの条件で得られた固形残渣の内、基板 残渣と端子類を撮影したのが、図99、100、101である。

炭酸塩やケイ酸塩、そして電子素子の内、処理で粉体となったものは写真中にはない。この部分に貴 金属やレアメタルが濃縮されていることになる。電解コンデンサは実験番号1では、アルミニウム箔と なって観察されたが、もっとも温度の高い条件(実験番号3)では、アルミニウム箔は原形をとどめず 全く観察されなかった。すべて粉体部分に含まれていることになる。

実験番号	試料	反応条件	回収量
	基板 456 g	ヒーター温度 700℃、内部温度	固形残渣 258 g
1	混合炭酸塩 201 g	630℃、昇温後2時間反応。水供	内、基板部分89g(写真3)
		給量 5.74 kg (29 mL/min)	
	基板 454 g	ヒーター温度 725℃、内部温度	固形残渣 203 g
2	混合炭酸塩 201 g	650℃、昇温後4時間。水供給量	内、基板部分 60g(写真4)
		6.24 kg (19 mL/min)	
	基板 449 g	ヒーター温度 750℃、内部温度	固形残渣 260 g
3	混合炭酸塩 201 g	670℃、昇温後4時間。水供給量	内、基板部分31g(写真5)
		7.61 kg (24 mL/min)	

表 13 実装基板の処理



図 98 試料の実装基板



図 99 処理後の基板(表5実験番号1)



図 100 処理後の基板(表5実験番号2)

図 101 処理後の基板(表5実験番号3)

表 14 に熱処理の固形残渣の TG-DSC 分析の結果を要約した。各種アルカリ金属炭酸塩や炭酸塩とガ ラス繊維の TG-DSC 分析の際に観察された鋭いピークは見当たらず、分析結果は、アルカリ金属炭酸 塩がほとんどガラス繊維との反応に消費されたことを示唆している。670℃以上の大きな吸熱は、ケイ 酸塩類の溶融に起因するピークと考えられる。内部温度が 750℃のとき、固形残渣が回転内筒内に溶着 したこと結果(12)と一致する。したがって、ガラス繊維を炭酸リチウムを含むアルカリ試剤でケイ酸 リチウムへと粉体化するときは、670℃以下の温度で行わないと反応器内で溶着し、伝熱障害や反応器の閉塞を引き起こすことになる。

測定番号 /図番号	試料	TG-DSC の特徴
1 / A-17,18	表3実験番号2の固形残渣	520℃を中心に幅広な吸熱ピーク。 670℃以上で急激な吸熱。
2 / A-19,20	表3実験番号3の固形残渣	500℃を中心に幅広な吸熱ピーク。 670℃以上で急激な吸熱。

表 14 熱処理固形残渣の TG-DSC 分析結果

ガラス繊維に対するアルカリ金属炭酸塩の作用の程度を変化させることで、レアメタル回収には2つ の手法が考え得る。一つはガラス繊維の原形をできるだけ保ちながら回路基板上の電子素子を回収する 方法、もう一つはガラス繊維をケイ酸塩の粉体にまで変化させ、電子素子ごと減容化する方法である。 1)実験番号1のようにアルカリ金属炭酸塩を加えた加熱処理で銅箔付き基板を残し、電子素子が含ま れる部分を回収し、銅箔・基板・端子部分とその他部分(電子素子と炭酸塩との反応残渣)に分ける方 法。銅箔付基板は別途、分離が必要になる。2)実験番号3で見込まれるように、基板を完全に粉体化 し、その結果残る端子部分、銅箔(銅塊)、その他部分(ガラス繊維および電子素子と炭酸塩の反応残 渣)に分ける方法。1)と2)を比較すると、レアメタルを含む粉体状残渣はケイ酸塩で増量されると はいえ、いかなる基板にも含まれる共通の有価金属の銅の回収をレアメタル回収に先立って実施する場 合、2)の方法がより簡便である。いずれの方法を採用するかは後段の金属精錬プロセスの工程や経済 性も検討して判断することになる。 3.9 モデル化合物を用いたプラスチックの急速熱分解反応挙動の解析

3.9.1 反応温度の影響

ビスフェノールAを 700℃,800℃で急速熱分解試験を行った結果、主要生成物はメタン、ベンゼン、 水素、一酸化炭素、二酸化炭素、フェノールであった。表 15 に結果を示す。メタン、ベンゼン、一酸 化炭素、二酸化炭素の収率は炭素量換算(生成物中の炭素量/試料ビスフェノールA中の炭素量)で示し た。水素は単位試料重量当たりの体積換算で 0.16L/g、0.33L/g 生成し、表では重量換算収率を示した。 フェノール以下の液状生成物は重量換算収率を示した。700℃と 800℃における主要生成物の収率を比 較すると、急速熱分解によるメタン・一酸化炭素・二酸化炭素・水素各収率は温度上昇に伴い上昇する のに対し、ベンゼン・フェノール・クレゾールは温度上昇により収率が低下した。比較的重質な生成物 が減少し、温度上昇に伴い軽質化が進行したと理解できる。なお、合計で 100%に達していないが、残 りは主に未反応および熱分解により生成した固体残渣である。溶融炭酸塩中でプリント基板中の樹脂成 分が水蒸気と反応する際には、表 15 に示した分布を持つ様な中間生成物が気相で水蒸気改質し、その 後時間をかけて固体残渣が水蒸気ガス化する反応が進行すると推測できる。

(圧)	力:3MPa,窒素雰囲気,	反応時間:80秒,ビスス	フェノールA試料量:0.5g)
		700°C	800°C
	$ m CH_4$	11.1%-C	13.2% <b>-</b> C
	$C_6H_6$	14.3%-C	11.7%-C
	CO	5.8%-C	8.9%-C
	$\mathrm{CO}_2$	1.2%-C	3.4%-C
	${ m H}_2$	$1.5 \mathrm{wt.\%}$	2.9wt.%
	$C_6H_5OH$	5.2wt.%	0.3wt.%
	$C_6H_4(CH_3)OH$	1.1wt.%	0.0wt.%
	$C_{10}H_8$	0.8wt.%	0.9wt.%
	$C_{14}H_{10}$	0.6wt.%	$0.5 \mathrm{wt.\%}$
	Other liquids	4.9wt.%	2.0wt.%

表 15 ビスフェノールAの急速熱分解生成物

3.9.2 炭酸塩の影響

急速熱分解過程に与える炭酸塩の存在による影響を調べるため、ビスフェノールAと炭酸塩を混合し、 不活性雰囲気で急速熱分解反応を行った。表 16 に 700℃でビスフェノールA単独およびビスフェノー ルAと炭酸塩を混合して急速熱分解を行った時の生成物収率を示す。炭酸塩の影響を調べる前に、反応 装置特性の影響について述べる。炭酸塩を用い図 25 のグリッドを入れて反応試験を行うと、炭酸塩の 噴射が阻害され、再現性のあるデータを取得することができなかった。グリッドを外して試験を行うと、 不具合が解消し、再現性のあるデータを取得できた。グリッドは元来粉体試料の分散を促進させるため に設けており、グリッドの有無により反応の進行に影響を与える可能性がある。そこで、ここではまず、 グリッド有無の影響を調べるため、表 15 と同様の条件で試験を行った。表 16 にその結果を BPA(0.5g) として示した。表 15 の 700℃の結果と比較すると、700℃と 800℃の比較の方向性で温度に置き換える と、グリッドなしではより低温での試験に相当する傾向を示したと見られ、グリッドを外すことにより、 反応の進行が遅くなったと解釈できる。

表16にビスフェノールAと炭酸塩を同時に投入し反応試験を行った時の結果をBPA+Saltと示した。 この時、ビスフェノールAの量は0.5gであるが、BPA(0.5g)の結果と比較すると、主生成物のメタンや ベンゼンが 1/3 程度に減少し、反応が大きく抑制された傾向を示した。本装置は回分式(バッチ式)の 急速熱分解装置であり、そのため投入される試料量により試料の昇温速度が異なることが考えられる。 そこで、試料の総量を同じにするためビスフェノールAを 2.0g として試験を行った。BPA(2.0g)と BPA+Salt を比較すると、一酸化炭素と二酸化炭素が顕著に増加したが、それ以外の生成物では若干の 増減があるのみで、大きな差は見られない。なお、一酸化炭素と二酸化炭素は炭酸塩を高温場に投入す ると炭酸塩の分解により若干量生成する。BPA+Salt では炭酸塩中の炭素量をカウントせず、ビスフェ ノールA中の炭素をベースに計算した値であるので、炭酸塩単独での熱分解により生成する一酸化炭素 と二酸化炭素の量を仮想的にビスフェノールA0.5gに対する百分率で計算すると、それぞれ約3%と8% となった。BPA(2.0g)と BPA+Salt の差はおよそこの値に一致するため、ビスフェノールAの急速熱分 解反応は、混合炭酸塩の共存による影響をほとんど受けなかったと考えられる。

(圧力:3MPa, 音	窒素雰囲気,反応時間	:80秒,温度700℃,	グリッドなし)
	BPA	BPA	BPA+Salt×
	(0.5g)	(2.0g)	(0.5+1.5g)
$CH_4$	8.7%-C	5.7%-C	2.9%-C
$C_6H_6$	14.4% <b>-</b> C	4.1%-C	4.7%-C
СО	6.2% <b>-</b> C	1.4%-C	4.0%-C
$\mathrm{CO}_2$	5.0%-C	0.7%-C	6.4%-C
$H_2$	0.9wt.%	0.4wt.%	0.8wt.%
$C_2H_x$	1.0%-C	1.0%-C	0.9%-C
$C_3H_x$	0.0%-C	0.0%-C	0.1%-C
$C_4H_x$	0.0%-C	0.0%-C	0.1%-C
$C_7H_8$	2.3% <b>-</b> C	0.6%-C	0.9%-C
$C_8H_x$	0.1%-C	0.0%-C	0.1%-C
$C_6H_5OH$	$7.2 \mathrm{wt.\%}$	$26.4 \mathrm{wt.\%}$	$20.2 \mathrm{wt.\%}$
$C_6H_4(CH_3)OH$	1.1wt.%	4.4wt.%	1.1wt.%
$C_{10}H_8$	0.3wt.%	0.2wt.%	0.2wt.%
$C_{14}H_{10}$	0.1wt.%	0.3wt.%	0.1wt.%
Other liquids	2.1wt.%	9.1wt.%	4.8wt.%

表 16 ビスフェノールAの急速熱分解生成物

 $(*Salt: Li_2CO_3 0.5g + Na_2CO_3 0.5g + K_2CO_3 0.5g)$ 

高温反応場にプリント基板を投入する場合に水蒸気との反応に先行して起きる急速熱分解反応に注 目し、モデル物質の急速熱分解試験を行った。窒素雰囲気下でビスフェノールAの急速熱分解試験を行 った結果、主要生成物はメタン、ベンゼン、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、フェノールであることが 示された。700℃と 800℃では高温で反応がより進行するが、800℃でも未反応および熱分解により生成 した固体残渣が残る。また、急速熱分解過程に与える炭酸塩の存在による影響は小さいと認められた。 溶融炭酸塩中でプリント基板中の樹脂成分が水蒸気と反応する際には、上記主要生成物等の中間生成物 が気相で水蒸気改質し、その後時間をかけて固体残渣が水蒸気ガス化する反応が進行すると推測された。 3.10 2段プロセスによる使用済み電子機器のガス化(東工大)

炭酸塩ガス化炉を用いて使用済み電子機器のガス化を行う場合、最も設備コストが高くなると思われ る炭酸塩ガス化炉をなるべく小型化するために、使用済み電子機器をまず熱分解し、熱分解ガスを抽出 した残りの残渣であるチャーのみを炭酸塩ガス化炉でガス化するシステムの検討を行った。平成22年 度は、図102に示す、熱分解と熱分解ガスの接触水蒸気改質を組み合わせたプロセスIを検討し、平成 23年度は、図103に示す、熱分解と熱分解ガスの接触改質油化を組み合わせたプロセスIIの検討を行った。 電子廃棄物



## 3.10.1 プロセス I の検討

プロセスIにおいては、使用済み電子機器が熱分解炉に供給され、得られたチャーが炭酸塩ガス化炉 において水蒸気ガス化され、熱分解ガスが接触改質炉において水蒸気改質される。図 104 に示すように、 使用済み電子機器中のプラスチック成分をまず熱分解炉で低分子化し、その熱分解ガスを改質炉内で接 触水蒸気改質し、水素含有量の高い燃料ガスを得る。このプロセスを実証するために、図 26 に示す実 証実験装置を用い、改質触媒として 4.4wt% Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を利用して、ポリプロピレン (PP) とポリ スチレン (PS)のガス化特性を調べた。



図 104 熱分解/接触水蒸気改質プロセスの原理

3.10.1.1 PS 及び PP の炭素転換率に及ぼす改質温度の影響

熱分解温度=400℃、WHSV.=0.1 [1/h]および S/C=4 [-]の条件下における PS および PP の炭素転換率 に及ぼす改質温度の影響を図 105 に、コークの炭素転換率に及ぼす改質温度の影響を図 106 に示す。 PS と PP は構造が異なるが、高活性触媒を用いたことにより、いずれのプラスチック材料でも 630℃の 改質温度で完全にガス化するが、両プラスチック材料とも、温度上昇と共にコーク生成量が増加し、特 に改質温度 680℃ではその増加傾向が強くなった。このことから、最適な改質温度は 630℃であると結 論できる。



図 105 PS 及び PP の炭素転換率に及ぼす改質温度の影響



図 106 コークへの炭素転換率に及ぼす改質温度の影響

3.10.1.2 PS 及び PP の炭素転換率に及ぼす熱分解温度の影響

改質温度 630℃、WHSV 0.1 [1/h]、S/C=4 [-]の条件下における熱分解温度の影響を PS と PP で比較 した(図 107)。PS が PP のおよそ 4 倍の残さを発生させ、コーク量は両物質ともほとんど差異がない結 果となった。PS が PP に比べ残渣量が多い理由は、熱分解反応(コーク生成反応)に対して化学構造の 違いやその熱分解速度の違いが影響を及ぼしたものと考えられる。以上の結果より、熱分解温度 400-500℃の範囲では温度によらずコーク生成量は一定であるため、より残渣生成量が少ない熱分解温 度 400℃が最適な運転条件と考えられる。



3.10.1.3 PS 及び PP の炭素転換率に及ぼす WHSV の影響

熱分解温度 400℃、改質温度 580℃、S/C=4 [-]の条件下における炭素転換率に及ぼす WHSV の影響 を PS 及び PP で比較した(図 108)。どちらも接触時間の増加に伴いオイル及び軽質炭化水素ガスが合成 ガスへ転換したが、コーク生成量も増加した。生成量の増加は PP の 2 倍に対し、PS の場合は 3 倍で あった。これも両物質の化学構造及び改質速度の違いがコーク生成量に影響を与えたものと考えられる。



図 108 PS 及び PP の炭素転換率に及ぼす WHSV の影響

3.10.1.4 PS 熱分解油を用いた水蒸気改質反応の速度解析

Ru 触媒を用いた廃プラスチック熱分解生成物の水蒸気改質炉の最適設計を行うためには、炉内で生 じている化学反応をモデル化する必要がある。しかしながら、実際には高分子の分解反応は複雑で、工 学的には単純な反応モデルとして表現することが重要である。そこで本装置を利用して PS 熱分解油を 生成し、それを用いて PS 熱分解ガスの水蒸気改質反応の反応速度解析を行った。

> $r = -\frac{dX_{CxHx}}{d(W/F_{CxHx})}$   $r = k p^{a} c_{xHx} p^{b}_{H_2O}$  X: 炭素転換率[-] W: 触媒重量[kg] F: PS熱分解油投入量[mol/s] k: 反応速度定数 a, b: 反応次数 p: 分圧 [kPa]

上式の反応モデルについて、フィッティングにより反応次数(a=0.40、b=0.36)と反応速度定数を求めた。水蒸気改質温度は、530℃、580℃、630℃、680℃の4条件を選定した。本実験では PS 熱分解油のガス化率は、CO、CO2の生成量を測定することで求めた。結果を Fig.9 に W/F<sub>CxHx</sub>(contact time)と X<sub>CxHx</sub>の関係で示した。反応速度は図 109 に示すような接触時間と反応率の近似関数の一次微分値とした。結果的に得られた反応速度パラメーターは、頻度因子が 400 mol kg/cat/s kPa<sup>-0.73</sup>、活性化エネルギーが 107 kJ/mol であった。



図 109 ガス生成物への炭素転換率と接触時間の関係

# 3.10.2 プロセス II の検討

プロセス II においては、使用済み電子機器が熱分解炉に供給され、得られたチャーが炭酸塩ガス化炉 において水蒸気ガス化され、熱分解ガスを接触改質して燃料油が生成される。また、熱分解ガスから油 分を抽出した残りのオフガスは、内燃機関を駆動して発電に利用できる。このプロセスを実証するため に図 27 に示す実験装置を用いて、熱分解温度及び改質温度を変化させて、ポリエチレンの二段ガス化 プロセスの物質収支、ガス生成物の組成、液体生成物の性状の評価を行った。改質触媒としては、シリ カアルミナ・ゼオライトを使用した。

3.10.2.1 物質収支

図 110 には、改質温度を 450℃に固定して熱分解温度を変化させた時の物質収支の変化の様子を、図 111 には、熱分解温度を 450℃に固定して改質温度を変化させた時の物質収支の変化の様子をそれぞれ 示す。熱分解温度を上げると、液体生成物と残渣が減少し、気体生成物が増加している。一方で、改質 温度を上げていくと、最初はワックスが減少して液体生成物が増加するが、ワックスがなくなった後は、 液体生成物が減少し、気体生成物が増加している。以上より、液体生成物の量を最大にする最適な温度 条件としては、熱分解温度が 450℃、改質温度が 450℃であることがわかる。



図 110 物質収支に及ぼす熱分解温度の影響



熱分解温度=450℃

図 111 物質収支に及ぼす改質温度の影響

3.10.2.2 気体生成物の発熱量・平均分子量

図 112 には、改質温度を 450℃に固定して熱分解温度を変化させた時の気体生成物の発熱量と平均分 子量の変化の様子を、図 113 には、熱分解温度を 450℃に固定して改質温度を変化させた時の気体生成 物の発熱量と平均分子量の変化の様子をそれぞれ示す。熱分解温度を上げると、軽質な気体成分が増加 し、重質な気体成分が減少するため、発熱量は減少し、平均分子量も減少している。一方で、改質温度 を上げていくと、液体成分が気体成分へと転換するために、軽質な気体成分が減少し、重質な気体成分 が増加し、その結果として、発熱量、平均分子量共に増加している。いずれにせよ、内燃機関の駆動に 十分な発熱量を持った気体生成物が生成されており、気体生成物を用いた発電が可能である。



改質温度=450℃

図 112 熱分解温度と気体生成物の発熱量・平均分子量の関係



熱分解温度=450℃

図 113 改質温度と気体生成物の発熱量・平均分子量の関係

# 3.10.2.3 液体生成物の炭素数分布

図 114 には、改質温度を 450℃に固定して熱分解温度を変化させた時の液体生成物の炭素数分布の変 化の様子を、図 115 には、熱分解温度を 450℃に固定して改質温度を変化させた時の液体生成物の炭素 数分布の変化の様子をそれぞれ示す。熱分解温度は液体生成物の炭素数分布には大きな影響を与えない のに対して、改質温度を上げていくと、液体生成物がより軽質化している。望ましい炭素数分布を持っ た液体生成物を得る上で、改質温度が重要であることがわかる。



図 114 熱分解温度と液体生成物の炭素数分布の関係



図 115 改質温度と液体生成物の炭素数分布の関係

# 3.10.2.4 液体生成物の粘度

図 116 には、改質温度を 450℃に固定して熱分解温度を変化させた時の液体生成物の粘度の変化の様 子を、図 117 には、熱分解温度を 450℃に固定して改質温度を変化させた時の液体生成物の粘度の変化 の様子をそれぞれ示す。熱分解温度は液体生成物の粘度にはほとんど影響を与えないのに対して、改質 温度を上げていくと、液体生成物がより軽質化する結果として粘度も低下している。



図 116 熱分解温度と液体生成物の粘度の関係



図 117 改質温度と液体生成物の粘度の関係

3.10.3 2段プロセスの概要

ポリプロピレン (PP) 及びポリスチレン (PS) を試料とし、4.4wt% Ru/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いて、熱 分解/接触水蒸気改質実験を行った結果、以下のことがわかった。

・熱分解温度=400℃、WHSV=0.1 [1/h]、S/C=4 [-]、触媒担持量 4.4 [wt%]の条件下における水蒸気改 質温度 580-680℃の範囲での最適な温度は、十分なガス化が可能であり、さらにコーク生成量が 680℃ に比べ少ない 630℃である。

・改質温度=630℃、WHSV=0.1 [1/h]、S/C=4 [-]、触媒担持量 4.4 [wt%]の条件下における熱分解温度 400-500℃の範囲での最適な温度は、十分な熱分解ガス化速度があり、また熱分解温度 500℃に比べ残 さ量が少ない 400℃である。

・得られた PS の最適運転条件は、PP の運転条件とも一致したため、PS と PP の構造は大きく異なる が Ru 触媒の使用によりその水蒸気改質反応速度差が小さくなり、ほぼ同じ条件で十分反応できること が分かった。さらにその最適とされる温度は、一般的な水蒸気改質に比べ 200℃低い温度である。

ポリエチレンを試料とし、シリカアルミナ・ゼオライト触媒を用いて、熱分解/触媒改質実験を行った 結果、以下のことが分かった。

・生成物の性状に熱分解温度はそれほど大きな影響を与えず、主として、改質温度によって、生成物の 性状が決まる。

・改質温度が低すぎるとワックスが生成するが、450℃以上の改質温度であれば、ワックスは生成せず、 改質温度の上昇に伴って、液体生成物が減少するものの軽質化し、気体生成物が増加する。

・熱分解温度を 450℃、改質温度を 450℃に設定した場合、液体生成物の割合が最大値である 70.0%に 達した。したがって、液体燃料を製造するという観点からは、この運転条件が最適であると結論できる。

### 3.11 溶融炭酸塩に対する反応器の耐蝕性の検討

炭酸塩はエポキシ基板などの水蒸気ガス化に対して優れた促進効果を有しているが、金属に対する腐 食性が高いために実用化の大きな障害となっていた。ステンレスまたは低合金鋼の耐蝕性を向上させる 技術としては、① 金属 Al コーティング、② ガラス溶射コーティング、③ 特殊ステンレスの使用、④ ステンレスの成分(Cr等)の選択酸化処理、等がある。①,②は、使用前にも欠陥のないコーティング を得ることが難しく、また①では、Al と Fe が、脆い金属間化合物を形成しやすいなどの問題がある。 ③ は普通の規格ではないので経済的に実用化が難しい、④ は特殊な雰囲気中での加熱処理が必要にな ること等の問題があった。その他に Ni を多く含む特殊合金や、カンタル合金(Fe-Cr-Al 合金)が溶融 炭酸塩腐食に強いことが知られているが、機械加工が困難である上に部分的な腐食が起こる可能性が指 摘されている。また、溶融炭酸塩に対する耐蝕性に優れたセラミックスの研究も行われ、Li2MnO3 が 溶融炭酸塩中で特に安定であることが報告されている<sup>28</sup>が、Li2MnO3 は厚い良質なコーティングする ことが困難である。

本研究では、汎用のステンレスに各種のコーティング処理をして耐蝕性を向上させる方法と、特殊な 合金やステンレスを用いること耐蝕性を向上させる2つの手法を用いて反応器の防食技術を検討した。

3.11.1 ステンレスのコーティング処理

ステンレス片(SUS304)にシリカを一種のゾル・ゲル法によりコーティングした後、空気中 700℃ で 10 時間加熱してコーティングを定着させた。次に試験片と炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リ チウムの混合溶融炭酸塩をセラミック製るつぼに入れ、空気中で 700℃に 10 時間加熱して腐食試験を した。比較のために未処理の試験片も同時に腐食試験を行った。腐食試験後に試験片表面を SEM およ び電界放射型走査型電子顕微鏡(EDX)で観測すると、金属光沢部、黒色部、灰色部の3種が観測され た(図 118~図 120)シリカでコーティングした試験片は、未処理の試験片に比べて溶融炭酸塩処理後 も金属光沢の部分が多く、耐食性が向上していることが示唆された。しかし図 118 に示すように粒界の 腐食は進み、粒界以外の部分でもピット状の腐食が見られた。XPS で深さ方向に分析を行うと、シリ カ膜は僅かで、Cr の濃縮層は膜にも下地にも見られず、Ni の濃縮層が下地に見られた(図 121)。こ れらの現象は中性から酸性雰囲気中でのステンレスの腐食とは異なり、溶融炭酸塩中での腐食に特有な ものである。なおシリカ膜中には、坩堝由来の Ca, Mg が検出された。

シリカ・コーティングを行わなかった SUS304 では水洗後も、黒色の結晶形の腐食生成物(主成 分は Fe, O で、少量の Cr を含む)、灰色の数種類の結晶と繊維状物質と不定形物質から成る腐食生成 物(主成分は Si, O で、Fe, Al, Mg, Na, Ca, C を少量含む)が多く表面に強く付着していた。なお高 Si ステンレスついても同様な腐食試験を検討したが、SUS304 と比較して明らかな耐食性の優位性は 認められなかった。



図 118 ステンレス片 (SUS304) にシリカコーティング後、混合炭酸塩中で 750℃10 時間腐蝕 させた試料片光沢部 (SEM 倍率 3,000 倍)



図 119 ステンレス片 (SUS304) にシリカコーティング後、混合炭酸塩中で 750℃10 時間腐蝕 させた試料片黒色部 (SEM 倍率 3,000 倍)



図 120 ステンレス片 (SUS304) にシリカコーティング後、混合炭酸塩中で 750℃10 時間腐蝕さ せた試料片灰色部 (SEM 倍率 3,000 倍)



図 121 ステンレス片 (SUS304) にシリカコーティング後、混合炭酸塩中で 750℃10 時間腐蝕させた 試料片 (光沢部)の XPS 分析

本研究では次に、前述のシリカ・コーティングをベースに、繊維状シリカ、ジルコニウム・アルコキ シド、酢酸マンガンを添加し、流動パラフィンを用いて SUS304 のコーティングを行った。繊維状シ リカの添加と流動パラフィンによる後処理は主としてコーティングの剥離の抑制を、ジルコニウム・ア ルコキシドと酢酸マンガンは耐アルカリ性の向上を意図した。水中でバブリングさせて水蒸気を含ませ た窒素を溶融塩に吹き込みながら腐食試験を行った。試料片は図 122 に示す様に黒みがかった一見緻密 な保護性の膜ができていた。



図 122 改良型シリカ・コーティング処理した後、水蒸気を吹き込みながら混合炭酸塩中で腐蝕させた 試料片 日本パーカライジング㈱で最近開発されたメッキ処理(PALNECS)を施した SUS304 や 粉末法で 作製されたカンタル合金(サンドビック㈱製)に対しても同様の試験を行った結果、SUS304に比べて 耐蝕性の向上が認められた。溶融炭酸塩中のステンレス、Ni その他、多くの金属材料の腐食挙動は、 溶融炭酸塩に浸した場合より塗布した場合の方が激しくなり<sup>29</sup>、昇温速度や雰囲気などの条件も重要で あることが報告されている。

シリカでコーティングした試験片は、未処理の試験片に比べて溶融炭酸塩処理後も金属光沢の部分が多 く、耐食性が向上していることが示唆された。 4. 結論

### 4.1 混合炭酸塩共存下での活性炭の水蒸気ガス化

活性炭の水蒸気ガスに炭酸塩を添加するとガス化速度は加速され、促進効果は炭酸カリウム>炭酸ナ トリウム>炭酸リチウムの順であった。水蒸気ガス化条件下では、炭酸リチウムは不安定で一部が加水 分解され、原料中の炭素よりも多くの二酸化炭素が生成した。炭酸カリウムと炭酸リチウムの混合塩の 系では、水蒸気ガス化反応速度はカリウム濃度の増加と共に大きくなった。一方、炭酸ナトリウムと炭 酸リチウムの反応系では、水蒸気ガス化速度は極大多値を持ち、混合塩の融点が低い場合に水蒸気ガス 化速度は加速された。炭酸カリウムと炭酸ナトリウムの反応系では、水蒸気ガス化反応速度は混合炭酸 塩の融点と混合塩中のカリウム濃度の影響を受け、これらが重要な加速因子であるが示唆された。反応 温度よりも若干高い融点を持つ混合炭酸塩を用いた場合でも流動化による促進効果は観測されたのは、 大過剰の水蒸気が共存する本実験条件下では炭酸リチウムや炭酸カリウムの一部が水酸化物に分解し て混合塩の融点を下げているためと推定され、熱力学的平衡計算からも支持された。

# 4.2 エポキシ基板の水蒸気ガス化

混合炭酸塩共存下でエポキシ基板を水蒸気ガス化法すると、ガス生成物としては主に水素、二酸化炭素および一酸化炭素、液体生成物としてはフェノールやタールが生成した。混合炭酸塩共存下での水蒸気ガス化では、炭素と水蒸気との反応で生成した二酸化炭素はいったん炭酸塩に取り込まれ、時間の経過とともにゆっくり放出された。エポキシ樹脂の水蒸気ガス化反応は、反応初期の急激な熱分解と、後段の比較的遅いチャーの水蒸気ガス化反応の2つのからなる。炭酸塩共存下では2つの反応がそれぞれ加速され、チャーやタールの収率が顕著に減少し、水素の生成速度が飛躍的に増加した。試料粒子径が小さくなるに従って反応速度は増加したが、試料粒子が十分小さい場合には一定値に収束した。水素の生成速度の対数値は反応時間の経過によって直線的に減少した。水蒸気ガス化反応は擬一次反応とし見なすことができ、水蒸気ガス化反応の活性化エネルギーは122 kJ/mol と測定された。

4.3 フェノール基板の水蒸気ガス化

混合炭酸塩が共存する場合、フェノールの水蒸気ガス化反応も促進され、チャーやタールの収率は顕 著に減少した。試料粒子径 0.15mm 以下の試料を用いた場合、水素の生成速度の対数値は反応時間と共 に直線的に減少し、水蒸気ガス化反応を体積モデルで説明することができた。すなわち、粒子径が十分 小さい場合には溶融炭酸塩や水蒸気が十分粒子内部まで浸入し、ガス化反応は粒子内で均一に起きてい ると考えられる。試料粒子が大きい場合、初期の熱分解後の水蒸気ガス化は、溶融塩や水蒸気が浸入し た粒子外層で主に起こり、外層が消失した後はチャー表面で起きていると考えられる。フェノールの熱 分解で生成するチャーの比表面積は、熱分解時の昇温速度が速くなるに従って大きくなる傾向が観測さ れた。フェノール基板の水蒸気ガス化反応の活性化エネルギーは、175 kJ/mol と測定された。

### 4.4 水蒸気ガス化によるエポキシ樹脂の除去

大量のエポキシ基板を混合炭酸塩中で処理するとエポキシ基板に含まれるガラス繊維と炭酸塩との 反応でケイ酸塩が生成し、溶融塩の粘度が上昇して水蒸気ガス化速度は低下した。微量な混合炭酸塩あ るいは固体の炭酸カリウムを加えてエポキシ基板を水蒸気ガス化すると、エポキシ樹脂は十分にガス化 されるが、ガラス繊維と炭酸塩との反応を抑制することができた。特に混合炭酸塩を用いた場合には添加量に対して水素の生成量は多く、混合炭酸塩が溶融状態にあるために基板と物理的な接触効率が高まり、水蒸気ガス化が促進されたと考えられる。微量な混合炭酸塩を添加して水蒸気ガス化する手法は、 ガラス繊維などを多く含む電子基板の処理に対しては、炭酸塩の消費を抑制する上で重要である。

4.5 ポリイミドフィルムの水蒸気ガス化

ポリイミドフィルムを窒素雰囲気下で加熱すると450℃付近から分解が始まり、550℃で約80%が残 渣となった。混合炭酸塩共存下でポリイミドフィルムを水蒸気ガス化すると、650℃以上で有機成分は 完全にガス化され、金属部品を容易に回収することができた。またいったん熱分解して生成したチャー のガス化反応の活性化エネルギーは、131 kJ/mol であった。

4.6 タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化

混合炭酸塩共存下でタンタルコンデンサーを水蒸気ガス化すると、反応温度 550℃以上で急速に樹脂 部がガス化され、550℃10 分で樹脂や金属端子の付いていないタンタル焼結体を回収することに成功し た。タンタルコンデンサーの水蒸気ガス化が比較的低温で進行したのは、端子などにふくまれるニッケ ルなどの金属成分が触媒として作用したためと推定される。

4.7 小型半流通式ロータリーキルン炉を用いたエポキシ基板の水蒸気ガス化

試料や各反応条件に対して最適な混合炭酸塩を添加すると、電子基板の有機成分のみがガス化され、 炭酸塩を消耗させるガラス繊維との反応も抑制できることが、実用装置に近いロータリーキルン炉を用 いて確認できた。

4.8 連続処理装置を用いた電子基板の処理

プレプリグはタール分を放出しながら炭化し塊状に固化する。また、塊状になっていない試料でもス クリューへの噛み込みが著しいという特徴から考えて、プリント基板破砕物の熱処理にスクリューを使 用する水平移動床方式は不適であった。試料供給機と回転内筒の同時運転による硅砂排出量の変化は Hill 方程式で、試料供給機による硅砂供給量は Sigmoid 曲線で近似され、2 つの直線の差からロータリ ーキルン内での試料の平均滞在時間を算出した。ポリプロピレンをロータリーキルン炉で熱分解すると、 主生成物はメタン、エチレン、プロピレンだった。キルンでは、700℃の場合よりも 800℃の場合の方 が水素を多く生成した。アルカリ金属炭酸塩にガラス繊維を混合し加熱すると、700℃ 前後からアルカ リ炭酸塩と二酸化ケイ素(ガラス)との反応に起因する大きな吸熱が観察された。ガラスと炭酸塩との 反応で生成するケイ酸塩は、ヒーター温度 750℃では融解して塊状となった。ガラスと炭酸塩との反応 からケイ酸塩を生成し、かつケイ酸塩の融着を回避できる条件は電気ヒーター温度 700℃ (回転内筒内 表面温度約 650℃)、反応時間 2 時間であった。ガラス繊維を含む基板を炭酸塩を添加して処理する場 合、極微量の炭酸塩を添加してガラス繊維の原形を保ちながら処理する方法と、過剰な炭酸塩を加えて ガラス繊維を粉状のケイ酸塩として回収する 2 つの手法がある。

4.9 モデル化合物を用いたプラスチックの急速熱分解反応挙動の解析

ビスフェノールAを 700℃,800℃で急速熱分解試験を行った結果、主要生成物はメタン、ベンゼン、 水素、一酸化炭素、二酸化炭素、フェノールであった。反応温度が高くなるに従ってメタン・一酸化炭 素・二酸化炭素・水素各収率は大きくなり、一方ベンゼン・フェノール・クレゾールの収率が低下した。 ビスフェノールAの急速熱分解反応は、混合炭酸塩の共存による影響をほとんど受けなかった。

4.10 二段プロセスによる電子基板のガス化

ポリプロピレン(PP)及びポリスチレン(PS)を400℃熱分解し、次に液体生成物を4.4wt% Ru/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いて630℃で接触水蒸気改質すると、残渣の収率が低く最適である。シリカアルミナ・ゼオラ イト触媒を用いた場合、熱分解温度を450℃、改質温度を450℃に設定すると液体生成物の割合が最大 70.0%に達した。

4.11 溶融炭酸塩に対する反応器の耐蝕性の検討

シシリカでコーティングした試験片は、未処理の試験片に比べて溶融炭酸塩処理後も金属光沢の部分 が多く、耐食性が向上していることが示唆された。

4.12 まとめ

エポキシ基板、エポキシ基板、ポリイミドフィルムなど使用済み電子機器に使用されている各種のプ ラスチックを混合炭酸塩共存下で水蒸気ガス化すると、600~700℃程度の比較的穏和な条件下でプラス チックはすみやかに完全にガス化され、水素を主成分とするガスに転換することができた。混合炭酸塩 を用いた場合、タールなどの副生成物の発生は抑制され水素の収率が飛躍的に増加した。実用装置に近 いロータリーキルン炉を用いて使用済み電子基板を水蒸気ガス化すると、最適な混合炭酸塩を添加した 場合には基板の有機成分のみがガス化され、銅などの金属類を還元状態で容易に回収することができた。 これらの実験成果から、溶融混合炭酸塩を添加して使用済み電子機器を水蒸気ガス化し、プラスチック 類をガス化して水素に転換してレアメタルなどの有用な資源を回収することは可能であり、本法は有望 な資源循環技術であることが確認された。 5. 研究発表(発表誌名、巻号、頁、発行年月日等記入)

- 1) Shangzhong ZHANG, Kunio YOSHIKAWA, Hideki NAKAGOME, Tohru KAMO, "Kinetic Study on the Steam Gasification of Phenol Circuit Board in the Presence of Carbonates", 投稿中
- 2) Shangzhong ZHANG, Kunio YOSHIKAWA, Hideki NAKAGOME, Tohru KAMO, "Steam gasification of epoxy board used in electronic equipments under the presence of carbonates", J. Material Cycles and Waste Management 印刷中
- 3) Tomoaki Namioka, Atsushi Saito, Yukiharu Inoue, Yeongsu Park, Tai-jin Min, Seon-ah Roh, Kunio Yoshikawa, "Hydrogen-rich Gas Production from Waste Plastics by Pyrolysis and Low-temperature Steam Reforming over a Ruthenium Catalyst", Applied Energy, Vol. 88, No.6, pp. 2019-2026, 2011
- 4) Tohru Kamo, Beili Wu, Yuriko Egami, Hajime Yasuda, and Hideki Nakagome, "Influence of the Mixed Molten Carbonate Composition on Hydrogen Formation by Steam Gasification", J. Mater. Cycles Waste Manag., 13(1), 50-55(2011).
- 5) Hajime Yasuda, Tohru Kamo, Mariko Adachi, Satoshi Sajima, and Hideki Nakagome, "Rapid hydropyrolysis of model compounds for epoxy resin oligomers and biomass tar", J. Mater. Cycles Waste Manag., 12(2), 128-135 (2010).

5.2 総説

- 1) 加茂 徹,「使用済み電気電子機器からの資源回収」、ケミカルエンジニアリング, 57(4), 50-56(2011).
- 2) 加茂 徹,「加茂 徹,「使用済み電気電子機器からの資源回収」、レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端」、㈱フロンティア出版,126-138(2011).
- 3) 加茂 徹,「使用済み電気電子機器からの有用資源の回収」、溶融塩および高温化学,57(1), 12-20(2011).
- 4) 加茂 徹,「廃電子基板の可溶化および貴金属・レアメタルの回収」、電子材料,49(1),165-168(2010).
- 5.3 学会発表
- Tohru Kamo, "Construction of integrated management system of material and energy using an information technology. -Invitation to the Smart Recycle-", EcoDesign 2011, Kyoto (Japan), November 2011.
- 2) 加茂 徹、小寺洋一、中込秀樹、吉川邦夫、張尚中、「フェノール基板の水蒸気ガス化による有用資源の回収」,第22回廃棄物資源循環学会研究発表会,東京,2011年11月.
- 3) Shangzhong ZHANG, Kunio YOSHIKAWA, Hideki NAKAGOME, Tohru KAMO," Steam gasification of epoxy board with ternary eutectic carbonates ", 6th Int. Symp. on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, Toledo (Spain), October 2011.
- 4) 安田 肇、加茂 徹、山田 理、海保 守、川崎 一彰、中込秀樹, "Fuel Production by Rapid Hydropyrolysis of Polymeric Materials", 6th Int. Symp. on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, Toledo (Spain), October 2011.
- 5) Wu Hu, Mochamad Syamsiro, Shuta Komoto, Kunio Yoshikawa, "Co-production of Liquid and Gaseous Fuels from Polyethylene by Employing the Combined Pyrolysis and Catalytic Reforming Process", International Symposium on EcoTopia Science '11, Nagoya, Japan, December 2011
- 6) Syamsiro Mochamad,, Prawisudha Pandji, Hu Wu, Kunio Yoshikawa, "Co-production of liquid and gas fuels from waste plastics", 4th AUN/SEED-Net Regional Conference on New and Renewable Energy, Ho Chi Minh City, Vietnam, October 2011.
- 7) 加茂 徹、小寺洋一、中込秀樹、張尚中、吉川邦夫、「混合炭酸塩共存下での水蒸気ガス化を用いた 使用済み電子機器からの資源の回収」,日本エネルギー学会大会,大阪,2011年8月.
- 8) Tohru Kamo, Shangzhong Zhang, Jin Dongchun, Hajime Yasuda, Tomoaki Namioka, Kunio

<sup>5.1</sup> 論文発表

Yoshikawa, Hideki Nakagome, "Steam gasification of plastics in end-of-life electronic equipments in the presence of various carbonates", Pacifichem 2010, Honolulu (USA), December 2010.

- 9) 張尚中、金東春、中込秀樹、波岡知昭、吉川邦夫、加茂 徹「Basic study on steam gasification of epoxy board in the presence of molten eutectic carbonates」, プラスチックリサイクル化学研究会 研 究討論会,千葉, 2010年9月.
- 10) 安田肇、加茂 徹、山田理、海保守、川崎一彰、佐島 慧、中込秀樹、「石炭、廃プラスチック、バイ オマスの急速水素化熱分解による燃料製造」、第19回日本エネルギー学会大会,東京、2010年8月
- 11) Tohru Kamo, Yuriko Yegami, Hajime Yasuda, Hideki Nakagome, "Influence of the Mixed Molten Carbonate Composition for Hydrogen Formation by Steam Gasification of Waste Materials", The 5<sup>th</sup> Int. Symp. on Feedstock and Mechanical Recycling of Polymeric Materials, Chendgu (China), October 2009.
- 12) Hajime Yasuda, Tohru Kamo, Mariko Adachi, Satoshi Sajima, Hideki Nakagome," Effect of pressure or hydrogen on rapid pyrolysis of oligomers' model compounds from resin and biomass tar ", The 5<sup>th</sup> Int. Symp. on Feedstock and Mechanical Recycling of Polymeric Materials, Chendgu (China), October 2009.
- 5.4 講演
- 1) Tohru Kamo, "Recovery of useful resources from enf-of-life electronic devices by using liquefaction or steam gasificasion", International Conference on Advancements in Polymer Materials, Ahmedabad (India), 2012/2.
- 2) Tohru Kamo, "Recovery of useful resources from E-waste", Indian Institute of Petrorium, Dehra Dun (India), 2012/2.
- 3) 加茂 徹,「プラスチックリサイクルの現状と課題 」,産業技術総合研究所オープンラボミニ講演会, つくば,2011 年 10 月.
- 4) Tohru Kamo, "Overview of the waste plastic recycling system in Japan and future tasks", 6th Int. Symp. on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, Toledo (Spain), October 2011.
- 5) 加茂 徹,「循環型社会を実現させるためのプラスチック処理技術」,化学工学会第43秋季大会,名 古屋,2011年9月.
- 6)加茂 徹,「使用済み電子機器からの貴金属やレアメタルの回収 ーバイオマス由来溶媒を用いた可溶 化法あるいは水蒸気ガス化法を用いた新しい資源回収技術の開発ー」,山形大学国際事業化研究センター講演会,米沢,2011年7月.
- 7) 加茂 徹, 「バイオマス起源の溶媒による可溶化および水蒸気ガス化による使用済み電子機器からの 有用資源の回収 ー 貴金属、レアメタル回収技術 ー」,技術セミナー,東京,2011 年 4 月.
- 8) 加茂 徹, 「使用済み電気電子機器からの有用資源の回収 」, 電気化学会 溶融塩委員会, 大阪, 2011年1月.
- 9) 加茂 徹、「可熱硬化性樹脂の可溶化あるいはガス化法を用いた使用済み電子機器からの有用資源の 回収」,廃棄物資源循環学会 リサイクルシステム部会,東京,2011年1月.
- 10) 加茂 徹、「熱硬化性樹脂の可溶化あるいはガス化法を用いた使用済み電子機器からの有用資源の回 収」, RtoS 研究会, 東京, 2010 年 8 月.
- 6. 知的財産権の取得状況
- 6.1 特許出願
- 1) 八太昭道、小寺洋一、特願 2012-080970、「有機廃棄物のガス化装置」
- 2) 小寺洋一、加茂徹、八太昭道、特願 2012-088849、「回路基板からの金属を回収する方法及び金属回 収装置」
- 3) 加茂徹、小寺洋一、中込秀樹、吉川邦夫、特願 2010-101424、「アルカリ塩共存下に水蒸気ガス化反応を用いる使用済み電気電子機器から資源を回収する方法」

7. 引用文献

- <sup>1</sup> T. Shiratori, T. Nakamura, Journal of MMIJ, 123, 171-178(2007).
- <sup>2</sup> 財団法人家電製品協会ホームページ http://www.aeha.or.jp/

<sup>3</sup> 経済産業省 使用済小型家電からのレアメタルの回収及び適正処理に関する研究会(第1回)-配付 資料

<sup>4</sup> 白波瀬朋子, 貴田晶子、廃棄物資源循環学会誌, 20(4), 217-230(2009).

<sup>5</sup> 環境省総合環境政策局環境計画課 環境統計集 http://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/

<sup>6</sup> 社団法人 電気通信事業者協会 http://www.mobile-recycle.net/result/index.html

<sup>7</sup>加茂徹、劉宇峰、赤石直也、足立 真理子、安田肇、中込秀樹、Preprint of International Symposium on Feedstock and Mechanical Recycling of Polymeric Materials, 5, 186-192(2009).

<sup>8</sup> N.C. Nahas, Exxon catalytic coal gasification process, Fuel, 62, 239-241(1983).

<sup>9</sup> M. Kajita, T. Kimura, K. Norinaga, C. Z. Li, J. Hayashi, Energy Fuels, 24, 108-116(2010).

<sup>10</sup> D. W. McKee, Fuel, 62, 170–175(1983).

<sup>11</sup>沼田俊一, 金城徳幸, "芳香族ポリイミドの等温熱分解", 高分子論文集, Vol.42, No.7, pp.443-451, 1985

<sup>12</sup>赤池克美, 岩元誠, "ポリイミドのアルカリ加水分解方法および低分子量体の回収方法", 特開 2006-124530, 2006

<sup>13</sup>前田郷司,吉田武史,"ポリイミドの分解・回収方法",特開 2009-51957, 2009;土屋俊之,前田郷 司,"ポリイミドの分解・回収方法",特開 2008-280424, 2008;前田郷司,吉田武史,"ポリイミドの 分解・回収方法",特開 2009-51958,

14 峯田邦夫, 岡部徹 "コンデンサスクラップからのタンタルの分離回収法と塩化物廃棄物を利用する塩化法" 資源と素材, p284-290 (2005)

<sup>15</sup> M.Sasaki, S.Ishikawa, K.Nasu, A.T.Quitan, M.Goto "RECOVERY OF TANTALUM FROM CAPACITOR WITH SOLVOTHERMAL TREATMENT" ISFR2011, p147-148

16八太環境技術事務所、國井大蔵、北見工業大学、特許第4547244 号 (P4547244)、登録日 2010.7.9。

<sup>17</sup> チサキ、太平洋セメント、國井大蔵、特許第 3629045 号(P3629045)、登録日 2004.12.17。

<sup>18</sup> O. Yamaguchi, A. Moriyama, K. Shimizu, Kinetics and Mechanism of the Reaction between Lithium Carbonate and Silica, 粉体および粉体冶金、28(7) 251-256 (1981).

<sup>19</sup> Merck Index, 11th ed., pp.872, Merck, Rahway USA, 1989.

<sup>2</sup> <sup>0</sup> W. Richard Ott, Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Sodium Carbonate and Silica, Ceramurgia International, 5(1), 37-41 (1979).

<sup>2</sup> <sup>1</sup> R. L. Lehman, Jeffery S. Gentry, N. G. Glumac, Thermal Stability of Potassium Carbonate near its Melting Point, Thermochimica Acta, 316, 1-9 (1998).

<sup>2 2</sup> See Merck Index, and references therein.

<sup>23</sup> Melting point of glass, http://hypertextbook.com/facts/2002/SaiLee.shtml (Accessed on May 14, 2012).

<sup>24</sup> Merck Index, 11th ed., pp.1359, Merck, Rahway USA, 1989.

<sup>2 5</sup> Merck Index, 11the ed., p.1212, Merck, Rahway USA, 1989.

<sup>26</sup>日東紡資料、http://www.nittobo.co.jp/business/glassfiber/sp\_material/t-glass.htm (Accessed on May 14, 2012).

<sup>27</sup> S.-G. Kim, J. Jun, J. Jun, Predictions of the Optimum Ternary Alkali-carbonate electrolyte composition for MCFC by computational calculation, J. Power Sources, 160, 805-810 (2006).

<sup>28</sup>溶融炭酸塩燃料電池の研究(NEDO『高性能 MOFC プロジェクト』 1996~1998 年度

<sup>2 9</sup> Kim, B., Yositake, H., Kamiya, N., Ota, K.: Proc. Symp. Molten Salt Chemistry and Technology, PV93-9, 1993, p.321

- 8. 巻末付図
- A. 熱重量分析および TG-DSC 分析の結果一覧







温度、℃ 図 A-2 臭素入銅張積層板の DSC 値とその仮想ベースラインとの差

315.7 ℃に鋭い吸熱ピークが観察され、この温度域で急激な重量減少が観察された。



図 A-3 臭素含有プレプリグの TG-DSC 曲線 試料 5mg、アルミナパン使用 測定条件 150→700℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃ 図 A-4 臭素含有プレプリグの DSC 値とその仮想ベースラインとの差

316.6 ℃に鋭い吸熱ピークが観察され、この温度域で急激な重量減少が観察された。







温度、℃ 図 A-6 臭素不含プレプリグの DSC 値とその仮想ベースラインとの差

235.5から316.4 ℃にかけて、283.7℃をピークトップとする吸熱ピークが観察された。







温度、℃ 図 A-8 炭酸リチウムの DSC 値とその仮想ベースラインとの差

720.2 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。このピークより高温側で大きくベースラインが変化しているのは溶融により比熱が変化しているためと考えられる。



 図 A-9 炭酸リチウムと炭酸ナトリウムの混合物の TG-DSC 曲線 重量比1:1の混合物、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃

図 A-10 炭酸リチウムと炭酸ナトリウムの混合物の DSC 値とその仮想ベースラインの差

505.5 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。TG曲線で、100℃付近の重量減少は吸湿水の揮発によるもの、 750℃付近の重量減少は脱炭酸によるものと考えられる。



 図 A-11 炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合物の TG-DSC 曲線 重量比1:1の混合物、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃

図 A-12 炭酸リチウムと炭酸カリウムの混合物の DSC 値とその仮想ベースラインの差

486.9 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。


図 A-13 炭酸リチウム、炭酸カリウム、ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線 重量比1:1:1、アルミナパン使用

測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃

図 A-14 炭酸リチウム、炭酸カリウム、ガラスクロスの混合物の DSC 値とその仮想ベースラインとの差

<sup>491.7 ℃</sup>に鋭い吸熱ピークが観察された。



図 A-15 炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線 重量比1:1:1、アルミナパン使用

測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃ 図 A-16 炭酸リチウム、炭酸カリウム、ガラスクロスの混合物の DSC 値とその仮想ベースラインの差

<sup>502.7 ℃</sup>に鋭い吸熱ピークが観察された。





測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃ 図 A-18 固形残渣 Mar01 の DSC 値とその仮想ベースラインの差





測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃ 図 A·20 固形残渣 Mar02 の DSC 値とその仮想ベースラインの差



 図 A-21 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の TG-DSC 曲線 重量比1:1:1 (Mix)、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃

図 A-22 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の DSC 値とその仮想ベースラインの差

409.3 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。



 図 A-23 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の TG-DSC 曲線 重量比2:1:1(MixA)、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃

図 A-24 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の DSC 値とその仮想ベースラインの差

408.8 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。



図 A-25 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の TG-DSC 曲線 重量比1:2:1(MixB)、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃



79.7、409.4 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。



図 A-27 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の TG-DSC 曲線 重量比 1:1:2 (MixC)、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃



67.9、89.7、210.2 ℃に吸熱ピークが観察された。また、413.0 ℃にピークトップ、426.4 ℃にショル ダーピークを有する吸熱ピークが観察された。



図 A-29 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の TG-DSC 曲線 重量比 2:2:1 (MixD)、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃

図 A-30 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の DSC 値とその仮想ベースラインの差

<sup>51.5、87.3、408.9、443.3 ℃</sup>に大きな吸熱ピークが観察された。



図 A-31 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の TG-DSC 曲線 重量比 2:1:2 (MixE)、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃



<sup>64.2、88.0、205.6、410.6 ℃</sup>に鋭い吸熱ピークが観察された。



図 A-33 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の TG-DSC 曲線 重量比1:2:2 (MixF)、アルミナパン使用 測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃

図 A-34 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩混合物の DSC 値とその仮想ベースラインの差

62.2、96.6、204.6、416.4 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。



図 A-35 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩と ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線

炭酸塩混合物(重量比1:1:1)4 mg およびガラスクロス 2 mg (ガラスクロス Mix)、 アルミナパン使用。測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃図 A-36 試料の DSC 値とその仮想ベースラインの差

413.1 ℃に鋭い吸熱ピークが観察された。



図 A-37 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩と ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線

炭酸塩混合物(重量比 2:1:1) 4 mg およびガラスクロス 2 mg (ガラスクロス MixA)、
アルミナパン使用。測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



図 A-38 試料の DSC 値とその仮想ベースラインの差

78.7、407.1 ℃に鋭い吸熱ピーク、400~790℃あたりに幅広な吸熱ピークが観察された。



図 A-39 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩と ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線

炭酸塩混合物(重量比1:2:1)4 mg およびガラスクロス 2 mg (ガラスクロス MixB)、
アルミナパン使用。測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



図 A-40 試料の DSC 値とその仮想ベースラインの差

81.0、406.5 ℃に鋭い吸熱ピーク、400~700℃あたりに幅広な吸熱ピークが観察された。



図 A-41 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩と ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線

炭酸塩混合物(重量比1:1:2)4 mg およびガラスクロス 2 mg (ガラスクロス MixC)、
アルミナパン使用。測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃ 図 A-42 試料の DSC 値とその仮想ベースラインの差

66.6、208.9 ℃に鋭い吸熱ピーク、400~780℃あたりに幅広な吸熱ピークが観察された。



図 A-43 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩と ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線

炭酸塩混合物(重量比2:2:1)4 mg およびガラスクロス 2 mg (ガラスクロス MixD)、
アルミナパン使用。測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃ 図 A-44 試料の DSC 値とその仮想ベースラインの差

51.6、85.1、406.5 ℃に鋭い吸熱ピーク、400~700℃あたりに幅広な吸熱ピークが観察された。



図 A-45 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩と ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線

炭酸塩混合物(重量比 2:1:2) 4 mg およびガラスクロス 2 mg (ガラスクロス MixE)、
アルミナパン使用。測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



温度、℃ 図 A-46 試料の DSC 値とその仮想ベースラインの差

38.9、59.6、69.3、409.7 ℃に鋭い吸熱ピーク、400~780℃あたりに幅広な吸熱ピークが観察された。



図 A-47 リチウム、ナトリウム、カリウムの各炭酸塩と ガラスクロスの混合物の TG-DSC 曲線

炭酸塩混合物(重量比1:2:2)4 mg およびガラスクロス 2 mg (ガラスクロス MixF)、
アルミナパン使用。測定条件 500→800℃、昇温 5℃/min、窒素気流 50 cc/min



図 A-48 試料の DSC 値とその仮想ベースラインの差

58.9、87.7、420.0 ℃に鋭い吸熱ピーク、400~680℃あたりに幅広な吸熱ピークが観察された。