

論文の内容の要旨

論文題目

熱処理と物理選別を用いた廃電子基板のリサイクルに関する研究

氏名 小野 浩之

資源の有効利用のため、廃棄物のリサイクルが求められている。使用済み電気・電子機器に含まれている電子基板 Printed Circuit Board(PCB)は、銅および貴金属が高濃度で含まれるため、廃製品から取り出された後、銅製錬所へ売却されている。

PCBは様々な部品によって構成される。主基板 Printed Wiring Board (PWB)は、銅箔とエポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維で構成される。エポキシ樹脂には難燃剤として臭素が含まれており、ガラス繊維の主成分は珪素である。実装部品では、代表的なものにアルミニウム電解コンデンサがある。臭素は製錬所において炉を損耗させる原因となる。珪素およびアルミニウムは製錬工程でスラグ成分となり、この含有量によって製錬処理量に制約が出る。

実装部品はタンタルやニッケルなどのレアメタルを含有している。しかし、PCBが銅製錬へ送られた場合、回収される成分は銅製錬のプロセス上で回収されるものに限られ、その他の成分はスラグや排ガス中へ拡散し廃棄されている。

これらの問題に対し、本研究では、熱処理および物理選別の手法を用いて、従来回収されていないレアメタルを分離濃縮するとともに、銅製錬における不要成分を廃 PCB から分離することを目的とした。

PCB中のレアメタルは実装部品の特定部位に濃縮して存在している。そのため、対象部品を基板から物理的に分離した後、その中から対象金属を濃縮、精製していくことが望ましい。銅製錬所では、PCBを機械的に破碎した後、炉内へ投入している。通常の機械破碎では、実装部品とPWBの分離性が悪く、破砕片から実装部品のみ回収することが困難であり、経済的にレアメタルを回収することができない。

本研究では、基板から実装部品のみを分離する一手段として、水中爆破破碎を実施した。パソコン(PC)用のエポキシ樹脂製基板に対して破碎実験を行った結果、PWBは破碎されず、実装部品のみが剥離された。爆薬量が少量であったため、基板中の剥離範囲

は限定的であったが、水中爆破破碎によってエポキシ樹脂基板の実装部品のみを剥離できる可能性が示唆された。

実装部品を取り外した PWB に対して、脱臭素とガラス繊維の分離のため、熱処理と分離処理を行った。まず、PWB を低酸素雰囲気下で熱処理することによって臭素を揮発除去した。873K で熱処理した場合、残渣中の臭素濃度は 6 から 0.4% へと低減し、臭素の除去率は 99% 以上となった。

熱処理後の残渣は銅箔とガラス基板が積層状態を維持していた。ガラス基板に含浸されていたエポキシ樹脂が熱分解後も PWB 内部に残留し、銅箔とガラス繊維を接着していると考えられた。そこで、樹脂残渣を解砕すれば銅箔とガラス繊維が分離すると推測し、スタンプ（打撃）処理を行った。

各熱処理温度で、スタンプ処理によって分離したガラス繊維量を調査した結果、873K の熱処理残渣でガラス繊維の分離量が最大となり、ガラス繊維分離後の残渣の銅品位は、処理前の 13% から 30% へ向上した。銅実収率は 95% を得た。元の PWB に含まれる銅のうち 41% を銅箔として、珪素の 41% をガラス繊維として分離した。

熱処理温度が高温になると、銅箔やガラス繊維が脆くなり、粉末化しやすくなった。粉末化した残渣から銅を回収するため、浮選処理の効果を検証した。薬剤には、銅の硫化剤として水硫化ソーダ (NaHS)、硫化物に有効な捕収剤として Potassium Amyl Xanthate (PAX) を使用し、各薬剤の添加量の影響を調査した。NaHS は 5~50kg/t-input の範囲でフロスの銅品位、銅実収率ともに大きな影響がなく 5kg/t-input で十分であった。PAX は 2~10kg/t-input の範囲で、PAX が増加するに伴って銅実収率が増加し、銅品位は若干低下した。その結果、10kg/t-input が最適と判断した。pH は、銅品位と銅実収率を総合して pH10 が最適条件と判断した。粉碎粒子径は、75 μ m 以下とした場合が最適であった。以上の結果、銅品位は 10 から 15% へ向上し実収率 80% を得た。浮選処理による銅品位の向上は得られたものの、通常の銅精鉱と比較して高い品位ではなかった。PWB 処理プロセスの結果を総合すると、873K で熱処理後、スタンプ処理し、銅箔は銅製錬の転炉原料とし、細粒部分はそのまま銅製錬の自溶炉原料とするプロセスが適切と考えられた。

タンタルコンデンサに着目し、実装部品からのタンタルの濃縮プロセスを検討した。タンタルコンデンサは、タンタルの焼結体を樹脂で覆った構造をしているため、樹脂部

分を分離することによってタンタルを濃縮することができる。

まず、タンタルコンデンサの熱処理挙動を調査した。空気中で熱処理した際に、723K以上で樹脂部分が、823K以上でタンタル焼結体が粉末状となることを見出した。粉末を篩分けすることによって、樹脂部分に含まれる二酸化珪素を分離し、タンタル品位70%、タンタル実収率91%の酸化タンタル濃縮物を得ることができた。

この結果を踏まえ、タンタルコンデンサが多く含まれるハードディスク用基板の実装部品について、723Kおよび823Kの2段階熱処理プロセスを適用した。タンタル品位は6%から16%まで濃縮し、タンタル実収率71%を得た。その他の金属の挙動では、金がタンタル濃縮物中に高濃度で残留した。各部品の金の分配率を調査したところ、一部の部品がタンタル焼結体と同様の粉化挙動を示し、タンタルと金を明確に分離できなかった。よって得られたタンタル濃縮物は、タンタル製錬工程においてタンタルを抽出後、貴金属回収工程を経るプロセスが適当と考えられた。

積層セラミックコンデンサ Multi Layer Ceramic Capacitor(MLCC)に着目し、ニッケルの濃縮を検討した。MLCCの内部は金属ニッケル層とセラミックス層が多層構造をとっているため、熱処理後も重量、形状ともに不変であり、容易に磁着する。そのため、熱処理と磁選によってニッケルを濃縮および不要成分を分離することが期待できる。MLCCは小型化が進んでいるため、廃PCBの破碎処理によって、一部のMLCCはPWB上に残り、一部は剥離されて破碎基板の細粒部に濃縮すると考えられる。よって、MLCC付きPWBと破碎基板細粒それぞれについて調査した。

PWBを低酸素雰囲気下で熱処理した後、スタンプ処理によって銅箔とガラス繊維を分離し、さらに磁選処理によってMLCCを回収した。磁選の磁力が高くなると、不純物として非磁着物の巻き込み量が増加し、ニッケル品位は低下した。各熱処理温度での0.1T磁選による磁着物は、熱処理温度が高温になるほど、回収されるMLCC量が増加し、ニッケル品位が向上した。ただし、高温になるほど、銅、鉛、錫の揮発量が増大したため、873Kでの熱処理が最適であった。

熱処理温度873K,0.1T磁選によって、ニッケルは-4mm磁着物へ濃縮し、ニッケル品位は処理前の0.16から6.7%へ向上、ニッケル実収率74%を得た。またニッケル濃縮物中への銅ロスは1%未満であった。銅の大半は+4mmへ残留し、銅品位は処理前の23から31%へ向上、銅実収率90%を得た。鉛および錫は、含有量の各82%、92%

を排ガス系あるいは-4mm 非磁着物へ分離した。

破砕細粒(-4mm)からのニッケル濃縮処理では、熱処理前の1次磁選処理によって、鉄とニッケルはほぼ100%磁着物へ、銅の73%、金の63%を非磁着物へ分離した。続いて、磁着物から金を分離することを検討した。磁着物には金属(リード)部が多く含まれ、その成分は銅・ニッケル合金が主体で、金めっきを施したものも含まれた。そのため、磁着物からリード部を取り除き、熱処理と磁選の効果进行调查した。空气中873Kで熱処理し、解砕、0.5mm篩分け後、0.1T磁選処理することによって、金の磁着物中への残留率が1.5%と最も低くなった。この条件でニッケル品位は1.7から6.9%へ向上、ニッケル回実収率82%を得た。

以上で検討した廃PCBの処理プロセスについて、LCA (Life Cycle Assessment)の手法を用いて既存プロセスとの消費エネルギー、経済性評価、環境影響評価を行った。

PWB処理プロセスは、既存プロセスと比較し消費エネルギーは19%増加した。エネルギーコストは同等であったが、埋立処分費が大きく影響してコスト増となった。電力消費量とニッケルリサイクルの影響が大きく、環境負荷は低減した。

タンタル濃縮プロセスは、2度の熱処理を行うことによる効果が大きく、既存プロセスと比較し消費エネルギー増となった。しかし、経済性評価では、タンタル濃縮物の売却益が大きく影響して利益増となった。タンタルリサイクルの影響が大きく、環境負荷は低減した。

破砕細粒からのニッケル濃縮プロセスは、既存プロセスと比較し消費エネルギーは18%増となった。ニッケル濃縮物の売却益を見込んだ場合は既存プロセスより低コストとなった。ニッケルリサイクルの影響が大きく、環境負荷は低減した。

以上の結果から、本研究で提案した全てのプロセスは既存プロセスより環境負荷が低減し、有意義なプロセスと考えられる。タンタル濃縮プロセスは、エネルギー消費は増すものの大きな利益を見込め、設備を投資して実施する価値があると考えられる。PWB処理およびニッケル濃縮プロセスは、新規の投資効果は得られないが、環境負荷の低い点で可能性のあるプロセスと考えられる。