廃プリント配線板からの金属回収の最新技術

荒木 孝雄*, 阿川 隆一**, 次田 泰裕***

Recent Recycling Technology of Metals Separation for Waste Printed Circuit Boards

Takao ARAKI*, Ryuichi AGAWA** and Yasuhiro TSUGITA***

*愛媛大学工学部機能材料工学科 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町3)

**住友重機械工業株式会社プラント・環境事業本部 (〒141-8686 東京都品川区北品川5-9-11)

***住友金属鉱山株式会社技術本部 (〒105-8716 東京都港区新橋5-11-3)

*Dept. of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University (3 Bunkyo-cho, Matsuyama-shi, Ehime 790-8577)

**Engineering Plant Division, Sumitomo Heavy Industries Ltd. (5-9-11 Kita-Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8686)

***Technology Division, Sumitomo Metal Mining Ltd. (5-11-3 Shinbashi, Minato-ku, Tokyo 105-8716)

1. 緒 言

廃電気・電子機器（以下、WEEEと記す）の処理は、わが国はもとより、諸外国においても種々の規制がなされており、欧州では、EU-WEEE指針(81)は、廃棄の防止、資源の保護およびすべての操作過程での環境基準の改善を主たる目的としている¹⁾。現在、その基準などの下で、WEEEのリサイクル技術は、種々の生成物を製品として製造されており、特に、金属回収での精錬技術では、従来の銅および有価金属のリサイクルだけの技術に比してさらに高度な技術水準になってきている。

本稿は、最近の廃プリント配線板からの金属回収技術の動向について、欧米の技術をも含めて述べる。

2. 廃棄電気・電子機器のリサイクル技術における効率

WEEEのリサイクルにおける技術的なプロセスおよび企業の方針は、環境効率、リサイクル効率およびコスト効率の3項目があげられる²⁾。

- (1) 環境効率は、ローカルおよびグローバルな環境への効果であって、空気、水、土壌および人類に対する影響などを考慮しなければならない。
- (2) リサイクル効率は、再資源化(以下、再商品化と記す)および廃棄物の削減などの効果である。電気・電子機器（以下、EEEと記す）は、そのリサイクルにおける後工程を効率的に行うならば、リユースが優先される。
- (3) コスト効果は、競争力に関連する経済的效果である。リサイクルコストは、安価であるのが望まれるものの、リサイクル技術に依存する決定的な因子ではない。

このように、エコロジカルおよび経済的な行為との適切

なバランスは、効果的なWEEEのリサイクル技術を持続するか否かを左右する。EEEは、すでに、リユース設計を基本にして、リユースが優先されているが、リユースが不可能なWEEEあるいはその構成部材は、再商品化を目指し、WEEEの部材のエコ効率を考慮しなければならない。エコ効率は、ある材料がリサイクルを繰り返した際、そのつどの付加価値を意味する。金属は、一般に、リサイクルが繰り返されても付加価値の変動が少なく、維持され、エコ効率が良好である。一方、プラスチックは付加価値が低くなり、エコ効率が良好でないとされている²⁾。そのため、プラスチックのリサイクルビジネスは、有用な廃プラスチックのみを選別して、製品の付加価値を維持する企業戦略がなされている³⁾。

3. WEEEのリサイクルプロセス

3.1 WEEEリサイクルチェーン

WEEEリサイクルは、リサイクルチェーンの環を繰り返しても付加価値が持続され、構成部材の物質ごとのエコ効率を考慮している。リサイクルチェーンの環は、WEEEの回収(Collection)、分解(Dismantling)、前処理(Pre-processing)、および溶解・精錬(Smelting & Refining)を経て、種々の元素が金属精錬過程で再生され、最終的に再商品化する全工程である^{4),5)}。

欧州におけるリサイクルプロセスでは、初期段階での分別後、部品はFig. 1に示すように機械的に分解(QZプロセス: Querstromzerspaner)⁶⁾を行い、スクリーニングにより大スケール材と小スケール材に分離し、いずれも、磁気選別を経て微粉体に破碎する。その後、微粉体は、再び磁粉選別を行い、鉄系粉体を取り除き、ウィラータイプの選別により、アルミニウムおよび銅を回収する。残渣の混合プラスチックは、エネルギー源として利用するか、あるいはメタノールとして回収されている。特に、プラスチック

は、現在、高分子としての利用を試みている。このプロセスは、QZプロセスが1つの特徴であり、手作業による部品分別を極力省略している。

3.2 WEEE からの生成物

WEEEのうち、例えば、パーソナルコンピュータは、種々の電子デバイス部品がプリント配線板に実装されている。それらの部品は数mmから数 μ mのサイズであり、多種類の素材の複合体である。プリント配線板は、製造会社、型式および製造時期等により異なるが、一般に、基板のエポキシ樹脂材料、基板を強化するガラスファイバ成分、および回路配線材、はんだ材および接点などの金属成分で構成している。それらの組成は、ほぼ3等分され、それぞれ、31.8mass%、37.6mass% および 30.1mass% であった⁷⁾。このように、リサイクルプロセスに導入 (input) される WEEE は、Fig. 2 にまとめて示すように種々の元素、および埋め立てにおいて環境汚染を伴う元素をも含まれていた²⁾。リサイクルプロセスからの生成物 (out put) は、熱エ

ネルギの高いプラスチック、エネルギー源として利用する炭素および燃料源となる炭化水素、清浄な排出ガス、硫酸、一般的な金属元素、高価な金属、防護壁などに利用できるスラグ、特殊な沈殿物および清浄な排水などが得られている。

3.3 WEEE の一貫プロセス

前述の一貫したリサイクルプロセスは、一例として、Fig. 3 に示す実操業工程のようにマットから硫酸ガスの生成、粗銅の生成、スラグからの貴金属精製などの工程に分離している²⁾。1年間に生産される全金属は、Table 1 に示すように回収率が90%以上であり、品質が99%であった。また、投入材料のリサイクル率または回収率は95%以上であり、わずかの残留物が安全に処理されていた²⁾。

このプロセスは、洗練された工程の流れを有する十分な規模の設備とフレキシブルな容量の設備のもとで、取り扱う材料の品質検査、サンプリング、分析を行い、設備とプロセスの連続的な監視と管理、および優れた冶金学的な知識とプロセスの連続的な研究により、さらなる改善などを

Fig. 1 An example of recycling treatments for PCs in EU⁶⁾

Fig. 2 Metals refining is a complex "disintegration" process which generates well defined output streams²⁾

Fig. 3 An example of a smelter refinery at Hoboken/Antwerp (Belgium)²⁾

Table 1. An example of total metal recovery in a company in EU²⁾, (tpy)

Lead (Pb)	1250000 t	Selenium (Se)	600 t
Copper (Cu)	>35000 t	Bismuth (Bi)	400 t
Antimony (Sb)	3000 t	Tellurium (Te)	150 t
Silver (Ag)	2400 t	Gold (Au)	>100 t
Nickel (Ni)	2000 t	Platinum Group Metals (PGM)	100 t
Tin (Sn)	1500 t	Indium (In)	30t
Arsenic (As)	1000 t	Sulphuric acid	100000 t
Aggregate for concrete & dyke fortification			140000 t

行っている。しかも、このプロセスは、最善の環境、健康および安全(EHS)を保証する総合的な条件を常に満たしている。このように、欧米諸国においてもリサイクルプロセスは、より高度な技術水準となってきた。

4. WEEE リサイクルプロセスにおける重要事項

4.1 廃棄プリント配線板の加熱プロセスによる工程の短縮

現在、WEEE リサイクルの分解過程は、Fig. 1 に示したプロセスのQZ法のように手作業の分別を省略して、機械的に分解し、工程短縮の技術開発がなされている。わが国では、分別から精錬までの工程は、試験炉規模であるが、工程の短縮、金属回収率の向上および経済性を考慮した手法が検討されている⁸⁾。試料は、廃棄パーソナルコンピュータのIC搭載プリント配線板を用いている。試料サイズは平均サイズ200mm×150mmの受け入れのままの試料、および受け入れ試料を約20mm×20mmに破碎した小サイズ試料の2種類とし、それぞれの金属回収率を比較している⁸⁾。試験炉は、内容積0.5m×1.3mの回転式LPGバーナ燃焼炉とし、加熱温度1173K~1223Kに加熱し、1回あたりの投入試料重量をそれぞれ5kgとし、燃焼を行っている。金属回収率は、Fig. 4に示すようにに燃焼残渣より抽出分析するといずれの金属も、受け入れのままの試料の方が高くなっていた⁸⁾。特にCuおよびNiは、90%以上回収しており、Ag, AuおよびPbは、小サイズ試料に比べ、約2倍近い回収率であった。小サイズ試料は、温度上昇により含有金属の蒸発が多くなり、微細な金属粒子がガス流れにより飛散し、回収率が低下したとされる。この小サイズとした試料は、飛灰からの金属回収工程が増えることになり、得策ではないとされる。また、受け入れのまま試料を処理する方法は、小サイズ試料の粉碎処理を省略し、金属精錬工程をも含めた全処理に投入されるエネルギー効率が良好で、経済性を有している⁸⁾。

4.2 ハロゲン族元素の処理

WEEE中のプラスチックは、難燃性の必要度に応じて、

Fig. 4 Comparison of metals recovery ratio between as received size and crashed small size specimen of waste PCB after combustion⁸⁾

Table 2. Behavior of trace metal elements in copper refining⁹⁾

	Matte (%)	Slag (%)	[M]/{M}	Remarks
Ag	98.5	1.0	0.5	Depend on matte grade
Au	98.5	1.0	0.5	
Ni	97.3	2.2	0.5	
Co	63.0	36.5	0.5	
Pb	56.4	13.7	29.8	Depend on degree of oxidization
Zn	32.0	60.0	8.0	
Cd	14.9	5.0	80.1	
As	9.3	17.9	72.8	
Sb	39.9	51.9	8.1	
Bi	24.0	1.0	75.0	
Tl	39.9	43.7	16.3	
Te	70.8	18.4	10.8	

[M]/{M}: Concentration Ratio of matt/slag

BrおよびSbの組成が高くなる。1990年代の廃棄パーソナルコンピュータのプリント配線板は、Brを9%含有していた⁹⁾。他の廃電気製品でのテレビなど(brown goods)、データプロセッサ(D.P)および事務機(O.E)および洗濯機(White Goods)は、それぞれ代表値として、Brを4.4~5.3%およびSbを0.4~0.9%含有していた⁹⁾。

WEEEのリサイクルにおいて、プリント配線板は、WEEEの解体・分解・分離を経た後、金属精錬炉にて、マテリアルリサイクル(有価金属回収)、サーマルリサイクル(乾留、ガス化、燃焼)並びにケミカルリサイクル(塩素、臭素回収)が、同時になされている。精錬炉内は、ガス(ダスト)、スラグ、マット、メタルへの各元素の分配が生じ、微小金属元素の挙動およびハロゲン元素の挙動が伴う。

微量金属元素の挙動はTable 2に示すように主要生成相、ガス、スラグ、マット、メタルの相間に微量元素としてCu、

Zn, Pb, Sn, Ni, Au, Ag, PGMなどの分配が伴う⁹⁾。分配挙動は、分配比が指標として有用である。各元素の挙動は分配比から把握でき、Au, Agの貴金属とNiがマット中に濃縮される。PGMは、Niの挙動と同様にマット中に濃縮される。Cd, AsおよびBiは揮発し、ガスとして除去される。ZnおよびSbはスラグ中に分配してスラグ除去が可能である。これらの元素の挙動は各元素の化合物形態に依存し、熱力学的データでの標準生成自由エネルギー変化により推定可能である。簡単な考察では、酸化物と硫化物の反応式に基づく平衡計算により推定可能である。さらに、複雑な考察のためのコンピュータを用いたシミュレーションも実用レベルに到達しつつある^{10)~13)}。

Cl, FならびにBrの回収はケミカルリサイクルとして期待され、HCl/HBrの溶液で回収し、蒸留分離する手法あるいは、NaCl/NaBrの溶液で回収し、隔膜電解などでの分離方法が提案されている¹⁴⁾。精錬サイドからのハロゲン元素の回収は金属イオンおよびSO₄の共存溶液中にて処理される。

4.3 排ガス処理系における微量元素の挙動

銅精錬における排ガスの流れは、自熔炉並びに転炉で発生したガスが廃熱ボイラーにて熱回収をした後、乾式の電気集塵機でダストを除去し、さらに冷却塔、サイクロンクーラー並びに湿式の電気集塵機を経て、硫酸製造工程に送られる⁹⁾。この硫酸製造工程では、Asは、As₂S₃として回収され、CdはCdSO₄の形で回収される。Cl, F, BrはNaとの化合物としてNaCl, NaFおよびNaBrとして回収される。最終製品としての硫酸は品質を確保するため、ガス洗浄工程に種々の工夫がなされ揮発物質が除去される。

5. WEEE リサイクルプロセスの展開

WEEE リサイクルプロセスは、リサイクルチェーンの環を最終的に閉じるために、生成された元素あるいは金属などの多くを新しい材料の製造手段とする。それらの多くは、Fig. 5に示すようにあらゆる工業製品として応用され、利用されなければならない。現状の銅精錬は銅のみならず貴金属の処理、およびその精錬に用いられ、亜鉛精錬も、亜鉛、亜鉛合金およびその化学製品などの製造に利用される。さらに、貴金属は、自動車用触媒、貴金属化学、工業材料、燃料、宝石および電気めっきなどの製造に利用される²⁾。これらの再商品化は、すでになされている製造法もあるが、さらなる応用分野の開拓・研究が必要とされる。例えば、応用分野はFig. 5に示すように先端材料として電気光学材料、薄膜製品、新しい酸化物・化合物および工業用金属粉末などの再商品化があり、種々の展開がなされつつある。

筆者らは、廃棄プリント配線板を粉碎した粉末をペレット状に固め、エキシマレーザ照射によるアブレーション粒子をガラス板上に積層薄膜を作製した⁷⁾。薄膜形成はレーザパルス数およびレーザフルエンスにより異なる。レーザ

Fig. 5 Many of these metals are used internally to manufacture new materials²⁾

フルエンス0.5 J/mm²で作製した薄膜はプリント配線板のエポキシ樹脂成分で構成されていることが認められ、基板から薄膜へと再生していた。この薄膜への再生は、さらに検討を要するものの、新たな先端材料創製への応用展開であり、最終的にリサイクルチェーンの環を閉じる1つの試みとされる。

6. 結 言

本稿では、主として廃プリント配線板からの金属回収の最新技術について述べた。その要点は、以下のようにまとめることができる。なお、詳細は、毎年開催されるIERC国際会議¹⁵⁾などの報告書を参考にされたい。

1) 効果的なWEEEのリサイクル技術は、エコロジカルで、経済的な行為との適切なバランスを保つことを基本としてなされる。また、EEEは、リユース設計を基本として優先され、リユースが不可能なWEEEは、再商品化を目指し、WEEEの部材のエコ効率を考慮しなければならない。リユースができない材料は、リサイクルチェーンの環が繰り返されても、付加価値の変動が皆無であることが好ましい。

2) WEEEのリサイクルプロセスは、洗練された工程の流れを有する十分な規模の設備とフレキシブルな容量の設備などとともに優れた冶金学的な知識により高度な技術水準となってきた。また、このプロセスは、常に、最善の環境、健康および安全などの保証が不可欠である。

3) リサイクルプロセスは、被リサイクル材の燃焼処理法、ハロゲン元素の回収、および排ガスに関連する硫酸など、生成過程に種々の工夫を要する。

4) WEEEリサイクルは、金属精錬過程で最終的に再商品化されるが、そのリサイクルチェーンの環を閉じるために、最近では、先進的な新たな材料・製品の開発に向けた応用分野の開拓がなされつつある。

(2005.5.23-受理)

文 献

- 1) Waste prevention, resource protection and improvement of environmental performance of all operators are the main objectives of the WEEE-directive (\$1), 2003
- 2) G. Ethier: "EEEExploring above ground mines", 3rd IERC 2004, S-1-1, pp. 1-13, 2004
- 3) M. Biddle: "Breaking the plastics industry mould", Recycling International, No. 3, pp. 38-43, 2004
- 4) P. Oscar: "Status on WEEE process", 3rd IERC 2004, S-3-1, pp. 1-4, 2004
- 5) T. Sato: "Environmental regulations for it equipment in the white goods sector", 3rd IERC 2004, S-1-3, pp. 1-17, 2004
- 6) V. Haefeli: "One year experience with mechanical dismantling of E&E appliances at RUAG", 3rd IERC 2004, S-3-2, pp. 1-9, 2004
- 7) T. Araki, et al.: "Development of Emission-free Recycling Process for Printed Circuit Boards of Spent Personal Computer", 1st. IERC 2002, pp. 1-9, 2002
- 8) 阿川隆一, 他: "使用済みプリント基板中の金属回収に及ぼす熱処理の影響", 高温学会誌, Vol. **30**, No. 1, pp. 62-66, 2004
- 9) T. Araki, et al.: "Processing of Halogen Elements for Recycling Technology in Waste Electric and Electronic Equipments (WEEE)", Mate 2004, pp. 251-256, 2004
- 10) "Chemistry manual (the 4th edition of revision) basic volume (I), and (II)", Edited by Chemical Society of Japan, Maruzen, (1991), pp. I-118-I-238, 1991
- 11) 佐野信雄: "エリンガム図と化学ポテンシャル状態図", 日本鉄鋼協会会報 "ふえらむ", Vol. **1**, No. 1, pp. 847-854, 1996
- 12) "Earth environment and a local environmental problem and the steel industry", Iron and Steel Institute of Japan, pp. 1-61, 1998
- 13) GTT-Technologies (Aachen, Germany): "Thermodynamics calculation software "FACTSAGE"", 入手先 <www.gtt-technologies.de>, (参照2002.7)
- 14) 難燃プラスチックセミナー2002テキスト: 入手先 <http://www008.upp.so-net.ne.jp/frcj/2002/txt06.htm>, (参照2003.11)
- 15) IERC 国際会議: 入手先 <http://www.icm.ch>, (参照2005.2)