

北海道工業技術研究所報告

REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第62号

平成6年9月

特別研究報告書

先端産業廃棄物の処理に関する研究

目次

序	
第1章	先端産業廃棄物の現状と問題点 (1)
第2章	廃コンピューターの性状分析 (3)
第3章	プリント基板及び有害金属の燃焼基礎特性 (7)
第4章	廃プリント配線板の燃焼基礎実験 (15)
第5章	回分燃焼実験装置による廃プリント配線板の燃焼実験 (19)
第6章	廃プリント配線板の回分燃焼における有害金属の挙動 (28)
第7章	廃プリント配線板の連続燃焼における燃焼性と有害金属の挙動 ... (35)
第8章	本研究の総括 (43)

工業技術院

北海道工業技術研究所

特別研究報告書

先端産業廃棄物の処理に関する研究

研究期間

平成2年度～平成5年度

研究担当者

出口 明（平成2年度～平成5年度）

武内 洋（平成2年度～平成5年度）

原口謙策（平成2年度～平成5年度）

新川一彦（平成2年度～平成5年度）

細田英雄（平成2年度～平成4年度）

前河涌典（平成2年度～平成5年度）

先端産業廃棄物の処理に関する研究

序

電子産業の長足な進歩にともない、あらゆる職種の職場は言うにおよばず家庭内にもコンピューター等に代表される電子機器が用いられるようになった。これは集積回路（IC）、大規模集積回路（LSI）および超LSIの開発・実用化が波に乗り我々をとりまく社会環境をより便利にあるいは快適にするために、これらを用いて作られた電子回路を備えた電気製品が深く生活一般に浸透してきた結果である。ほとんどの製品はプリント配線板と呼ばれる既に電気回路をその上にエッチングした、薄い板の上に上述の電子部品が搭載され、ある機能を備えたいわゆる電子ボードを内蔵しており、それが製品の頭腦的な役割を果たしている場合が多い。

その一方で、このような電子製品の廃棄物の量も年々増加している。現在、これら廃棄物からは、単に金、銀、銅等の有価金属の回収が行われているに過ぎないが、一般廃棄物と同様に、これら廃棄物も嵩が張り埋立には適さない。また、IC等の電子部品の中には微量のヒ素、鉛、クロム等の有害金属が含まれており、単に焼却するには問題が残る。

このような先端電子・電気製品の廃棄物（これをここでは先端産業廃棄物と呼ぶ）の処理方法は確立されていないが、今後先端産業廃棄物が激増することは必至である。本研究は先端産業廃棄物の代表例を廃コンピューターとみなし、廃コンピューター中にあるIC等の電子部品が搭載されたプリント配線板を実験試料とした。そして、燃焼により廃プリント配線板の減容化を図り、系外に有害物を放出することなく先端産業廃棄物を燃焼処理するプロセス開発のための基礎研究を行うことを目的とした。

研究は環境庁公害防止特別研究として平成2年度から5年度の4年間で進め、各年度の主な研究内容は次の様になっている。

平成2年度は先端産業廃棄物の性状および成分分析を行い、有害物の特定を行った。また、燃焼過程を経ることにより、個々の有害金属がどの様に挙動するかを燃焼基礎試験装置を用いて解明した。また、燃焼排ガスおよび残渣中の有害金属の分析を行い、その処理方法の指針を得た。

平成3年度は、有害物の複合体である先端産業廃棄物が燃焼過程を経ることによりどの様に挙動するかを回分燃焼実験装置を用いて燃焼排ガスおよび燃焼残渣中の有害成分分析を基に検討した。

平成4年度は先端産業廃棄物の燃焼プロセス設計に資すべく連続燃焼実験装置の設計・製作を行った。

平成5年度は、最適燃焼処理条件下での連続燃焼処理実験を行い、最適処理プロセスについて考察した。

本研究を進めるにあたり寄せられた環境庁、工業技術院をはじめ、関係各位の助言、協力に心から感謝する次第である。

先端産業廃棄物の処理に関する研究

第1章 先端産業廃棄物の現状と問題点

武内 洋, 出口 明, 原口謙策, 新川一彦

コンピューターを分類すると汎用コンピューター、オフィスコンピューター、ミニコンピューター、分散処理プロセッサ、パーソナルコンピューター（パソコン）の5つに分けられる¹⁾。このうち最も一般的であり、本研究の試料としたパソコンは次の様に定義されている。

①事務用・科学技術用・計測制御用・教育および趣味用等、多目的に利用される小型の電子計算機であること。②マイクロプロセッサベースでディスプレイ等の出力装置、キーボード等の入力装置および入出力インターフェースを基本構成とし、必要に応じて補助記憶装置その他の周辺装置等を付加したものであること。

③BASIC, COBOL, PASCAL等の高級言語が使用でき、ユーザーが自力でプログラミングできるものであること。

④価格の目安は、システムとしては300万円以下であること。

図1-1に示す様にパソコン本体の実績台数²⁾は昭和56年度から昭和59年度までは順調な伸びを示したが、以後昭和62年度まではほぼ200万台で横ばいとなった。昭和63年度以降再び上昇に転じ、平成2年度には約10%増の266万台を示した。その後総出荷台数は減少し、平成4年度は昭和63年度の台数近くまで落ち込んでいる。コンピューターの使用可能年数あるいは寿命といったものがどれくらいであるかは製造会社や機種の違いがあり、推定するのは難しい。ただ、最近の各機種バージョンアップにともない、たとえコンピューターそのものが機能を果たしていても計算速度が遅いとか、より多くの便利な機能を持ち合わせていない等の理由から陳腐化したコンピューターとして廃棄される可能性の方が高くなっている。これは、図1-2に示すビット数別に見たパソコン出荷実績台数の

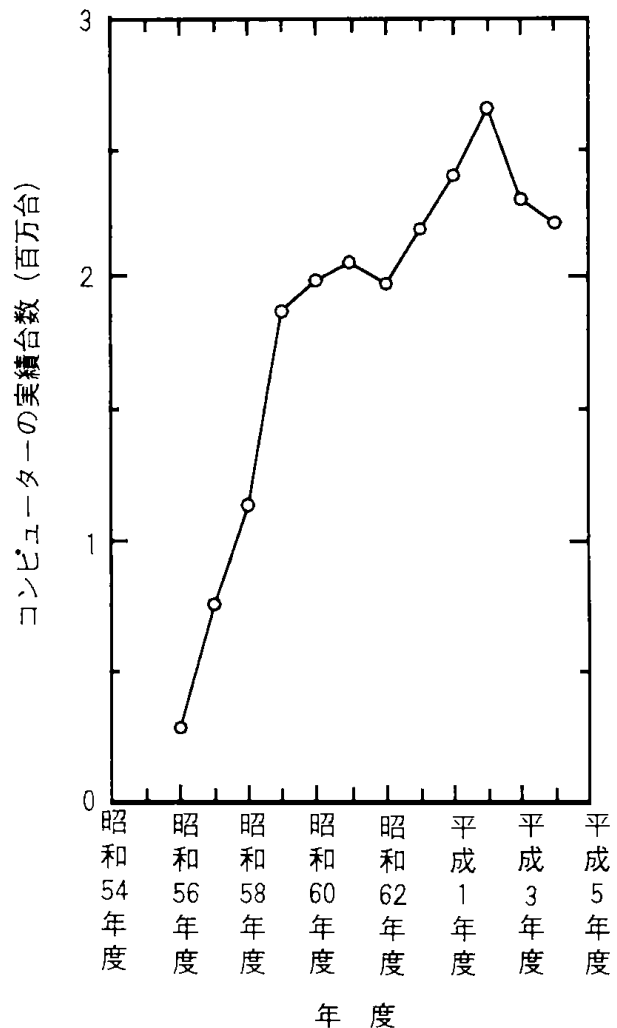


図1-1 パーソナルコンピューターの年度別実績台数

変化³⁾を見ると明らかである。すなわち、8ビットのパソコンは昭和59年度以後減少をたどり平成4年度には0%を示している。また、16ビットも昭和63年を境にして減少を示し、平成4年度には7%と低い値を示している。一方で32ビットは現在の主流を占めている。この図から明らかに8および16ビッ

トのパソコンのリプレース化が進み、それらの廃棄が着実に行われていると考えられる。こうした傾向を鑑みると図1-1に示したコンピューターの実績台数の経年変化は、何年か後の廃コンピューターの量を表わす一つの指標である。

今回、実験対象として選んだコンピューターあるいはIC等が搭載されたプリント配線板は現在どのように処理されているかをいくつかの処理業者を通じて調査した。その実態は把握しにくいが概ね以下のようなものである。コンピューター本体の外枠等、これは主にプラスチックと鉄からなっているが、埋立による処理を受けるケースが多いようである。一方、内蔵されたICを搭載したプリント配線板は電子回路接点に金が用いられているため廃棄物としてではなく有価物として扱われ、シアンあるいは王水等で液処理され、金等の有価金属を回収した後燃焼される。後述するように、プリント配線板のあるものはガラス繊維強化プラスチック（FRP）を素材としているので燃焼処理してもプラスチック分は焼却されるものの、その形状は変わらないため何らかの粉碎処理が必要でこの工程を経てはじめて燃焼残渣の減容化が達成される。この灰分の中にも金、銀、銅等の有価物が含まれている場合も多いのでこれら燃焼残渣は既存の銅精錬所等を利用してこれら有価物の回収を図っている。

先端産業の製造工程からの廃棄物については、IC産業と廃棄物問題について池田²⁾が現状を分析している。また、環境庁も保全に関する資料^{3, 4, 5)}を提出している。一方、海外においても同様な報告がある⁶⁾。しかし、先端産業製品の廃棄物についての報告はなく潜在化した問題として考えられる。

他方、石炭中に含まれるいくつかの微量元素の燃焼過程での挙動についてまとめたもの⁷⁾がある。また、アメリカ政府の地球化学委員会（U.S.National Committee for Geochemistry）は石炭の採掘、利用に係わる環境問題に関係する元素を5ランクのカテゴリーで分類している⁸⁾。影響程度大の第1グループには燃焼後に大気汚染問題に関係するヒ素、

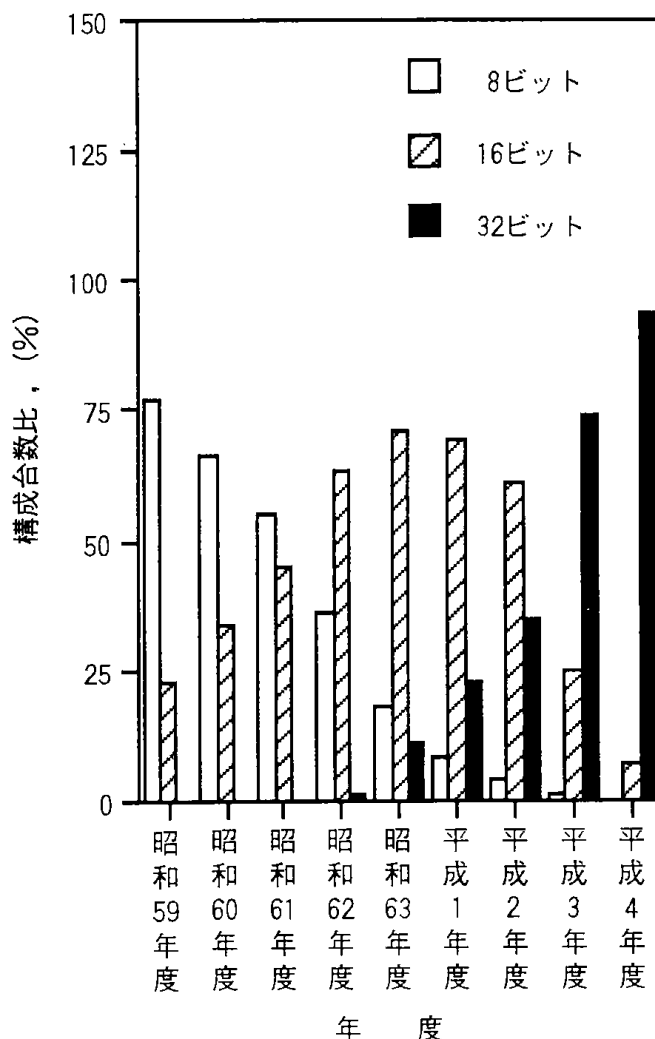


図1-2 ビット数別に見た需要の変化

カドミウム、鉛、水銀等が含まれている。

最近のコンピューター販売合戦で低廉化をねらうため、金でつくられる電子回路接点を面状から点状に変える等の動きがあり、これにより廃コンピューターの金の含有量が減少し、廃コンピューターは有価物から廃棄物に変わりつつある。このことは将来の廃コンピューターの増加と考え合わせると広範囲にわたる環境汚染にもつながる大きな社会問題となる可能性もあり、早急に無公害処理技術の確立が望まれる。

第2章 廃コンピューターの性状分析

出口 明, 武内 洋, 原口謙策, 新川一彦

先端産業廃棄物は、大型コンピューターからパソコン、ワープロ類、電話交換機・ファクシミリなどの通信機器類および電子機器や計測制御機器等多種多様で発生しており、その全体を把握することはきわめて困難である。

本研究では前章で述べたように、先端産業廃棄物の代表例を廃コンピューターとし、その中で事務用、科学技術用などに汎用されているパソコンを対象とすることにした。これらが廃棄物となった場合、メーカーや機種、年式などにより成分組成、性状が異なる。先端産業廃棄物処理の研究を進める上では、これらの性状把握が不可欠である。そこで、年式の異なる3メーカー、4機種のパソコンを収集・解体し、各成分組成分析を行う一方、IC等などが取付けられているプリント基板類を粉碎などの前処理をして、工業分析、元素分析および発熱量の測定を行った。

本章では、これらの結果について述べる。

2-1 廃コンピューター試料

コンピューターの耐用年数は、自動車や家電製品と違って推定することは難しい。使用中のものであっても、より機能向上のため新機種に買い換え、廃棄される場合が多いからである。特に、最近の10年間ではコンピューター業界の技術革新が目ざましく、小型化しながらも、より多くの機能を有してきている。そのため、使用可能のものが陳腐化される傾向にある。図2-1に廃コンピューターの写真を示し、表2-1には収集した廃コンピューター試料の内訳を示す。昭和55年～昭和60年にかけて生産された3メーカー、4機種を収集した。パソコンで廃棄前の使用用途は事務用、科学技術計算用および計測制御用に用いられていたものである。SA-1、SB-1は本体、キーボード、ディスプレイ一体型、SC-2はディスプレイのみ分離した形式のものであり、SC-1は本体、キーボード、ディスプレイ分離型で現在でも、事務用、科

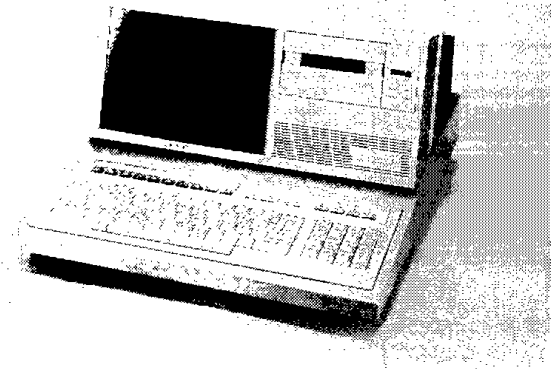


図2-1 廃コンピューターの写真

表2-1 廃コンピューター試料の内訳

試料	年式	廃棄前の用途	備考
SA-1	昭和55年製	事務用	本体・キーボード・ディスプレイ一体型
SB-1	昭和56年製	科学技術計算及び計測制御用	本体・キーボード・ディスプレイ一体型
SC-1	昭和58年製	事務用及び科学技術計算用	本体・キーボード・ディスプレイ分離型
SC-2	昭和60年製	科学技術計算用	本体・キーボード一体型 ディスプレイ分離型

学技術計算用に最も多く汎用されている形式である。

2-2 廃コンピューターの成分組成

廃コンピューターの成分組成は、メーカー、機種、年式等によって異なるが、燃焼等の処理をする上では成分組成の把握が必要である。そこで、収

集した3台の廃コンピューターを解体して成分組成を分析した。表2-2に廃コンピューター各1台中の成分組成分析値を示す。これらの分析結果は、次の各成分のすべてを重量測定して重量パーセントで表したものである。各成分は、おおまかに金属類、プラスチック類、ガラス類、電線類、そしてプリント基板類の5成分に分類した。金属類は外装やフロッピーディスクを駆動させるモーターおよび周辺の部品であり、プラスチック類はキーボード、ディスプレイの外装や部品などに用いられている。プリント基板類はコンピューターの頭脳といわれている集積回路(IC)や抵抗、コンデンサー等が搭載されているガラス繊維強化プラスチック板あるいは紙フェノール樹脂板である。

表2-2 廃コンピューター中の成分組成例

組成分	試料	SA-1	SB-1	SC-1
金属類 (wt.%)		69.7	66.8	46.1
プラスチック類 (wt.%)		11.7	13.5	16.3
ガラス類 (wt.%)		6.6	8.8	22.3
プリント基板類 (wt.%)		9.4	9.4	11.7
電線類 (wt.%)		2.6	1.5	3.6

2-3 プリント基板類の性状分析

上記の廃コンピューター成分のうち、プリント基板類に取付けられているICなどの電子部品の中には微量のヒ素、鉛、クロムなどの有害物質が含まれていることが考えられた。これらを単に燃焼した場合、有害物が発生し、人体あるいは環境に影響を与えることが考えられる。そこで本研究では、廃コンピューター中のプリント基板類を研究試料の対象とした。図2-2に電子部品を取付けてあるプリント基板の写真を示す。ガラス繊維を基材としてエポキシ樹脂で加工した厚さ約1.5mmのプリント基板にICや抵抗およびコンデンサーなどの電子部品が取り付けられている。なお、比較するため、未使用のプリント基板 (FR-4) も分析試料に用いた。これを10mm以下に粗粉碎し、分析の供試試料とした。図2-3にその写真を示す。プリント基板と電子部品は複合物質であるため、分析にあたってはサンプリング手法によってかなりの分析データのバラツキが予想された。そこで、粗粉碎物をさらに約100mesh以下に微粉碎し均一化を図った。これをJIS M 8811に準拠したインクリメント縮分方法により2回くり返し縮分した後、分析を行った。表2-3が工業分析した結果である。分析方法はJIS M 8812, JIS M 8813法、発熱量はJIS M 2279にもとづいて真 (高位) 発熱量を測定した。可燃分である揮発分および固定炭素は61.0~78.8%含まれており、灰分は21.2~39.0%、灰分の多くはプリント基板の基材となっているガラス繊維である。発熱量は2,120~3,450kcal/kgで

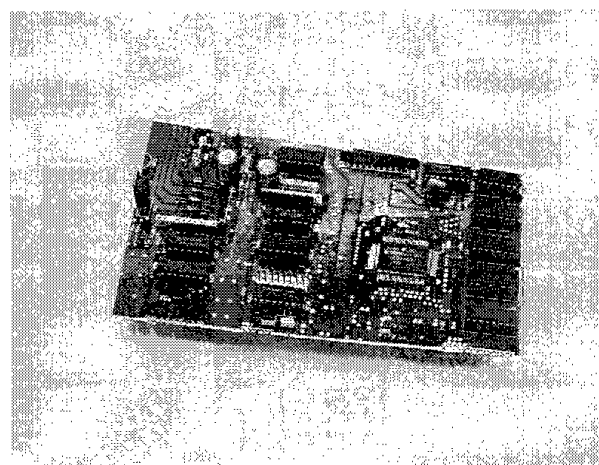


図2-2 電子部品搭載のプリント基板

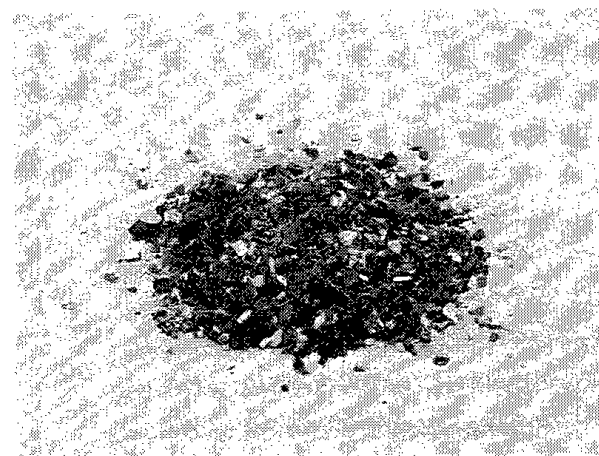


図2-3 プリント基板粗粉碎物

燃焼に十分な発熱量を有している。なお、比較試料である未使用のプリント基板の分析値を表中に示した。表2-4に廃コンピュータープリント基板類の元素分析の結果を示す。分析方法はJIS M 8813により行った。分析にあたっては、分析値のバラツキを防ぐために1サンプル、3~5点分析し、そ

表 2-3 廃コンピューター配線板類の工業分析値

成分 \ 試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2	プリント基板 (FR-4)
揮発分 (Wt.%)	26.0	31.6	23.6	27.2	31.7
固定炭素 (Wt.%)	46.8	29.4	55.2	40.0	31.3
灰分 (Wt.%)	27.2	39.0	21.2	32.8	37.0
水分 (Wt.%)	0.4	0.6	0.1	0.4	0.2
発熱量 (kcal/kg)	2,480	3,450	2,120	2,740	2,830

表 2-4 廃コンピューター配線板類の元素分析値

元素 \ 試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2	プリント基板 (FR-4)
炭素 (Wt.%)	20.7	29.1	18.4	25.0	22.9
水素 (Wt.%)	2.1	3.0	1.8	2.7	2.2
窒素 (Wt.%)	0.5	0.6	0.3	0.2	0.5
酸素 (Wt.%)	48.9	27.7	57.7	38.8	35.9
塩素 (Wt.%)	1.0	1.2	1.3	1.0	3.2
全硫黄 (Wt.%)	0.7	0.6	0.6	0.6	1.5
不燃性硫黄 (Wt.%)	>0.1	>0.1	>0.1	>0.1	>0.1
燃焼性硫黄 (Wt.%)	0.6	0.6	0.6	0.5	1.5

の平均値をとった。炭素などの可燃分を含む一方で、塩素が含まれており燃焼によって塩化水素 (HCl) の発生が予想される。また、硫黄分も微量であるが含有しており、これも燃焼によって硫黄酸化物 (SO_x) の発生が考えられる。

プリント基板類を燃焼処理する場合、これらの塩化水素および硫黄酸化物除去対策が必要である。

2-4 プリント基板類の無機成分の分析

廃コンピューターに含まれる有害金属の種類、およびその濃度を知るため、高周波プラズマ発光分析装置 (ICP) によってプリント基板類の無機成分の定量分析を行った。分析に供した試料は前節 (2

-3) で述べた4種類の微粉碎物である。

ICPによる分析のためには試料を灰化、酸分解して溶液にする必要があるが、試料の灰化法として酸素プラズマによる低温灰化法とマッフル炉を用いる高温灰化法を採用した。試料を充分灰化するため、低温灰化は装置の最適操作条件下で24時間行った。一方、高温灰化は800℃、2時間の灰化で充分であった。

灰化された試料をそれぞれ、メノウ乳鉢を用いてさらに超微粉碎し、その50mg程度を精秤してテフロン製密閉型試料分解容器にとり、塩酸0.25ml、硝酸0.75ml およびフッ化水素酸1.00ml を添加し、素早く密閉し、130℃で2時間加熱、分解した。容

表2-5 廃コンピューター配線類の無機成分組成

成分	試料 前処理	SA-1		SB-1		SC-1		SC-2	
		低温灰化	高温灰化	低温灰化	高温灰化	低温灰化	高温灰化	低温灰化	高温灰化
SiO ₂	(%)	7.89	8.70	9.00	10.76	10.36	10.99	6.66	5.85
Al ₂ O ₃	(%)	1.24	3.60	2.88	8.42	0.81	2.61	1.03	2.69
Fe ₂ O ₃	(%)	2.75	2.41	1.56	2.15	2.93	3.04	1.80	1.72
CuO	(%)	5.46	4.69	4.07	1.76	3.91	2.06	1.24	6.30
PbO	(%)	2.82	0.30	1.13	0.78	2.06	0.57	0.29	0.30
SnO ₂	(%)	6.60	0.15	2.28	0.20	5.56	0.26	0.54	0.11
TiO ₂	(%)	0.10	0.16	0.15	0.21	0.11	0.17	0.24	0.12
MgO	(%)	0.05	0.22	0.07	0.39	0.05	0.23	0.03	0.07
CaO	(%)	0.11	1.98	0.14	1.76	0.19	2.06	0.11	0.89
Na ₂ O	(%)	0.05	0.05	0.43	0.04	0.04	0.05	0.02	0.02
K ₂ O	(%)	0.02	0.08	0.43	0.16	0.07	0.16	0.04	0.09
MnO	(%)	0.08	0.21	0.01	0.02	0.04	0.14	0.01	0.03
ZnO	(%)	0.24	0.22	0.01	0.52	0.01	0.28	0.01	0.16
NiO	(%)	0.22	0.30	0.01	0.19	0.83	0.46	0.58	0.37
Cr	(ppm)	68	100		58	100	92		40
V	(ppm)	11	3	15	23	7	15	17	13
Cd	(ppm)			8		150	22	240	13
As	(ppm)	24		4		27		4	

※ 空欄は検出限界以下

器を室温まで冷却した後、開栓し、飽和ホウ酸溶液20mlを加え、水で希釈し、全量を100gとしてICP分析用試料溶液とした。

ICP分析は多元素同時分析型（島津製、GVM-1000P）により、主成分、微量成分ともに18元素を同時に定量した。分析結果は表2-5に、主成分は酸化物の形で、微量成分は元素の形で示した。

分析結果から、コンピューターの機種によるプリント基板類の無機成分組成に明確な差異はないといえる。主成分では銅のほか、ハンダ成分である鉛およびスズの含量が多い。高温灰化処理した

試料中のスズ濃度は低温灰化したものにくらべかなり低い。これはスズは高温で気相へ飛散するためと考えられる。一方、クロム、カドミウムおよびヒ素などの有害成分は微量ながら定量された。このうち、ヒ素は低温灰化した試料にのみ検出された。このことは試料を800℃の高温で処理する場合、ヒ素は何らかの形で飛散することを示唆する。微量ではあるがこれらの有害元素が検出されたことから、コンピューター廃棄物の処理においてはこれらの挙動を把握し、系外環境に排出されないように適切な対策を施す必要があるといえる。

第3章 プリント基板および有害金属の燃焼基礎特性

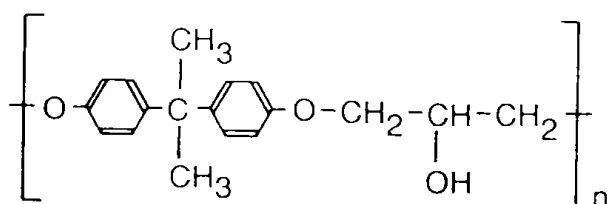
武内 洋, 細田英雄, 出口 明, 原口謙策, 新川一彦

IC等の電子部品が搭載されたプリント基板類は嵩が張るばかりか、第2章でも触れたように何種類かの有害金属を含んでおり、廃棄物として処理する場合には有害物が生活環境に放出されることが予想される。本章では、有害物を系外に放出することなく廃棄物を燃焼により減容化する技術を確立するため行ったプリント基板および有害金属の燃焼基礎特性を検討した結果について述べる。実験では、燃焼基礎実験装置(熱天秤)を用いて、電子産業部門で使用されているプリント基板類の熱重量曲線、また、IC等電子部品に含まれるいくつかの金属を燃焼させた場合の金属の挙動等に対する燃焼温度や雰囲気ガスの影響についての検討を行った。

3-1 実験試料

燃焼実験には、未使用のプリント配線板用銅張積層板3種を用いた。これらは、コンピューター周辺機器、パソコン、ワープロ、ファクシミリをはじめテレビ、ステレオ、電子レンジ、自動販売機等々に幅広く用いられているものである。銅張積層板は銅箔、基材、樹脂の三要素で構成されているが、その名称、組成等を表3-1に示す。

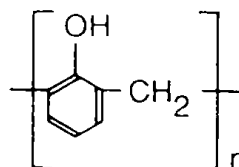
ガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板⁹⁾(FR-4)は、耐熱性、耐湿性、寸法安定性、耐薬品性に優れていることから、プリント配線板や多層板用材料としてもっとも需要が多い。銅張積層板の厚さは1.6mm(銅箔を含む)のものが主流である。基材のガラス布はガラス繊維が一定繊維方向で長繊維である。また、エポキシ樹脂はビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重合反応によって得られ、その化学式を下に示す。



銅箔は厚さ18 μm の両面張りである。

ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂銅張積層板⁹⁾(CEM-3)はガラス布を製造するガラス繊維を一定長さの短繊維に切り揃え、ランダムにマット状に抄いたガラス不織布にエポキシ樹脂を含浸したものを中間層に、ガラス布-エポキシを両側に張り合わせた層構成であり、通常ガラス布-エポキシは各々1枚ずつ使われている。FR-4に比べて剪断、切削性に優れているため、複雑な外径等は金型でパンチング加工できる。しかし、FR-4より寸法安定性、機械強度等の点で劣る。銅箔厚さは両面とも18 μm である。

紙基材フェノール樹脂銅張積層板⁹⁾(XPC)は紙を基材としたフェノール樹脂で固められたものである。下にフェノール樹脂の化学式を示す。



FR-4に比べ吸湿性、耐熱性、板厚方向の寸法安定性が劣るためもっぱら片面プリント配線板として大量に生産されている。銅箔は35 μm 厚で片面張りである。

また、燃焼過程における有害金属の挙動を調べるため鉛、銅、カドミウムおよびクロムのそれぞれの単体粉末(約200メッシュ、純度99%以上)試料を酸化アルミニウム粉末に混入して試料とし実験を行った。なお、酸化アルミニウムはあらかじめ900 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した。

3-2 実験装置および方法

本実験に用いた燃焼基礎実験装置の概略を図3-1に示す。本装置は最大20gまで測定可能な熱天秤であり、天秤部と試料部により構成されている。副支点である天秤ビームの一端には試料皿、試料ホルダー、マグネット、分銅皿等が取り付けられて

表3-1 実験試料用プリント配線板の名称および組成

規格名称	NEMA*)記号	組成		銅箔
		基材	樹脂	
プリント配線板用銅張積層板 (ガラス布基材エポキシ樹脂)	FR-4	ガラス布	エポキシ	18 μ m両面張
プリント配線板用銅張積層板 (ガラス布・ガラス不織布 複合基材エポキシ樹脂)	CEM-3	ガラス布・ ガラス不織布	エポキシ	18 μ m両面張
プリント配線板用銅張積層板 (紙基材フェノール樹脂)	XPC	紙	フェノール	35 μ m片面張

*)NEMA (アメリカ電気工業規格 : National Electrical Manufacturers Association)

いる。他端にはカウンタバランスおよびビームとともに動くシャッターが取り付けられている。電気炉内の試料重量の変化にともない、天秤ビームの傾きも変化し、シャッター部分も動く。シャッターの後部にある光電素子がこの動きを電気信号として取り出し、制御回路を介してフィードバックコイルに電流を流し、永久磁石に電磁力を加え、天秤ビームの傾きをもとに戻す。永久磁石に加えられる電磁力は重量変化に比例し、その力はまたフィードバックコイルを流れる電流に比例するので、その電流を測定することによって重量変化を得る原理である。本装置の測定可能な試料重量範囲は0.1~20gであり、測定精度は1mgである。試料温度は試料支持棒内に挿入されたプラチネル熱電対で測定するが、試料支持棒の上部は熱電対コネクションを介してマグネットに下吊りされている。試料支持棒の下部は石英試料ホルダーが着脱できるようになっている。これらは内径48mmの石英管内に懸垂されて、石英管外部から電気炉により加熱される。また、本装置には、浮力の変化と熱対流の影響を防ぐため、天秤部と試料部との間が水冷される。さらに天秤部のガス入り口には腐食性ガス等に対して天秤部を保護するためのガ

スカーテンとしての窒素ガスが流せる構造になっている。石英試料皿の内径は18mmで、高さは30mmである。その底部には1~2mmの孔を6個あけた。同様に試料ホルダー底部にも試料と雰囲気ガスの接触を良くするために孔が開けられている。

各試料重量の燃焼温度に対する影響を調べる実験では、試料の大きさは約4mm×約18mmとし、1回の実験に5~6枚を試料皿に空気との接触を考慮し縦に並べた。このときの試料量は約1.5gとなった。雰囲気ガスには空気を用い、流量は300ml/minとした。昇温速度は10℃/min、設定温度は500, 700, 900℃とし、そのときの保持時間を3時間とした。

試料容積の燃焼後の変化を調べる実験では、各試料の約3~5mm角の片を約50個試料皿に取り、実験を行った。燃焼条件は設定温度を900℃とし、雰囲気ガス、流量、昇温速度等は上述の条件と同様である。

図3-2は燃焼過程での有害金属の挙動を調べるために用いた装置である。実際の焼却炉では電気集塵器あるいはサイクロンに相当する部分として、ダスト補集器を設けた。その内部には、金網で保持した直径32mmの円形ガラスマイクロファイバー

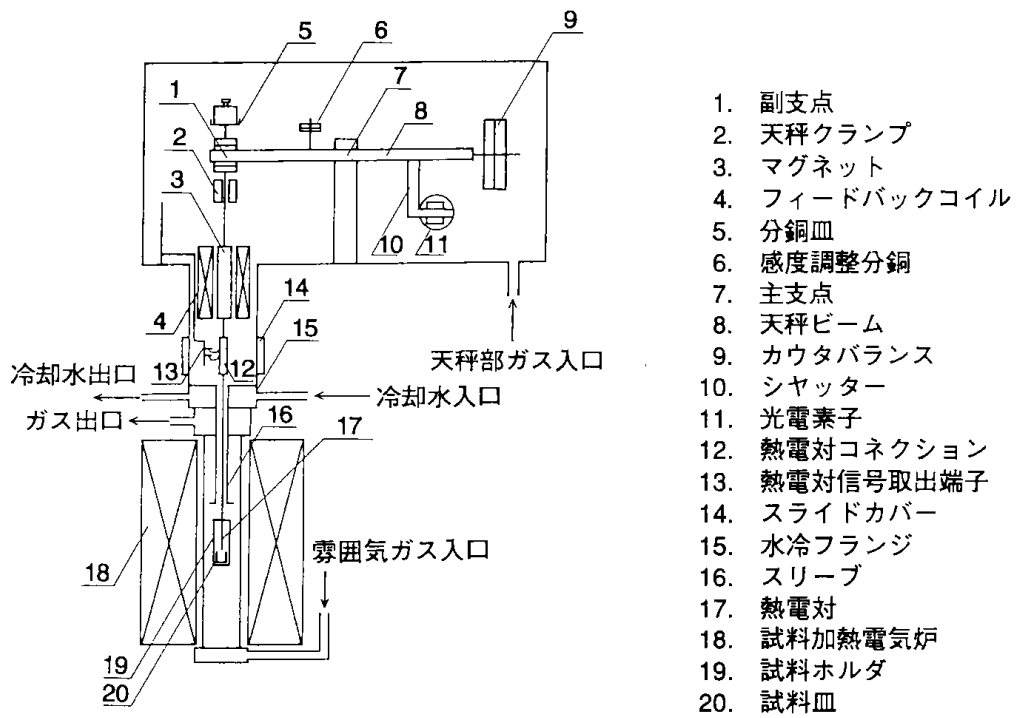


図3-1 燃焼基礎実験装置の概略図

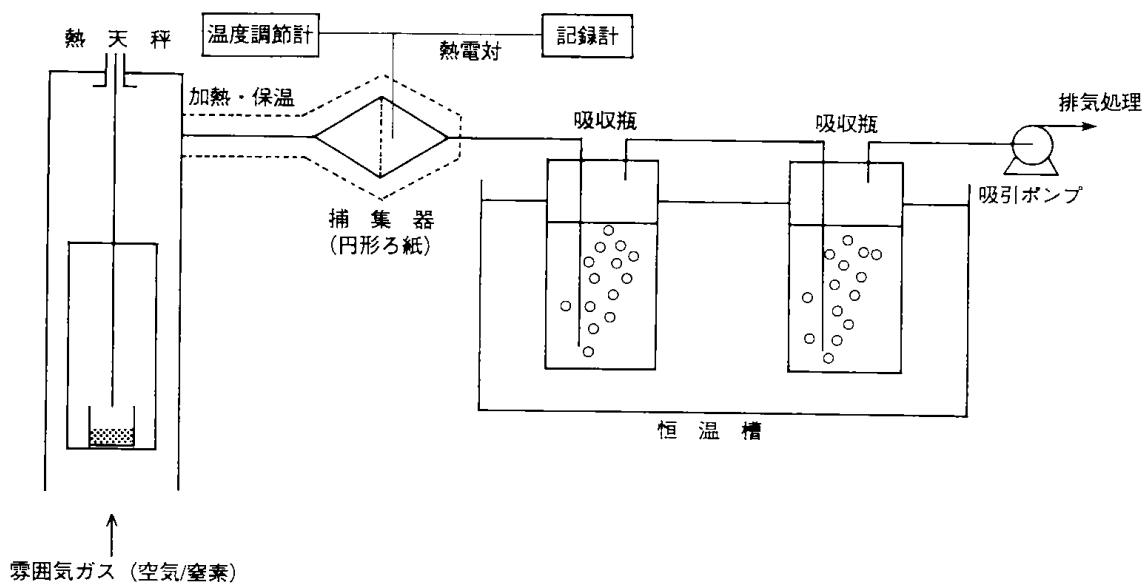


図3-2 排ガス中の金属採取方法

フィルターを取り付けた。ダスト補集器はリボンヒーターで加熱保温し、約200℃に保った。また、水を吸収液とするスクラバーを想定し、2本の吸収瓶（市ノ瀬式）に蒸留水を各々約100ml入れ、約25℃の恒温槽内に置いた。その後、排ガスを系外に放出した。このガスサンプリング方法はJIS Z8808¹⁰⁾、安田および大塚¹¹⁾、西谷ら¹²⁾の方法を参考にした。この方法によれば、ダスト補集器で粒状の金属が、吸収瓶内でガス状金属が吸収され、燃焼残渣の金属と合わせて燃焼過程での金属の挙動すなわち物質収支がわかる。

石英試料皿は内径が28mm、高さが30mmの円筒を用い、その底部には試料とガスとの接触がよいように石英フィルターを取り付けた。燃焼実験では金属の酸化、凝固によるフィルターの目づまりを防ぐため、熱的に安定な酸化アルミニウムで試料皿底部を1~2mmの厚さに覆い、その上に金属単体粉と酸化アルミニウムを混合した試料を置いた。このときの酸化アルミニウムと混合試料の厚さは約11mmとなった。（金属単体粉約1g、酸化アルミニウム粉約2g）

雰囲気ガスは空気と窒素ガスで行った。ガス流量は200ml/minとした。また、ガスカーテンには窒素ガスを用い、流量は100ml/minとした。

3-3 実験結果および考察

3-3-1 プリント配線板用銅張積層板の熱重量曲線（以下TGカーブと称す）

FR-4のTGカーブを図3-3に示す。雰囲気ガスは空気である。太い破線および一点鎖線が、それぞれ500℃および700℃に炉内温度を設定した場合のTGカーブである。細い破線および一点鎖線は試料直上の温度の変化を示している。FR-4はエポキシ系の樹脂であるため、比較的分子ポリマーでこれに種々の硬化剤を組み合わせている¹³⁾ことから複雑なTGカーブを示した。温度320℃で急激な重量減少があるが、これはエポキシ樹脂が融解し始めたためと思われる。その後、温度が一定になってからなだらかな重量減少を示した。また、設定温度500℃以上、保持時間90分ではほぼ重量減少は終了した。このときの重量減少率は約50%である。なお、設定温度900℃の実験は、試料皿に基板が付

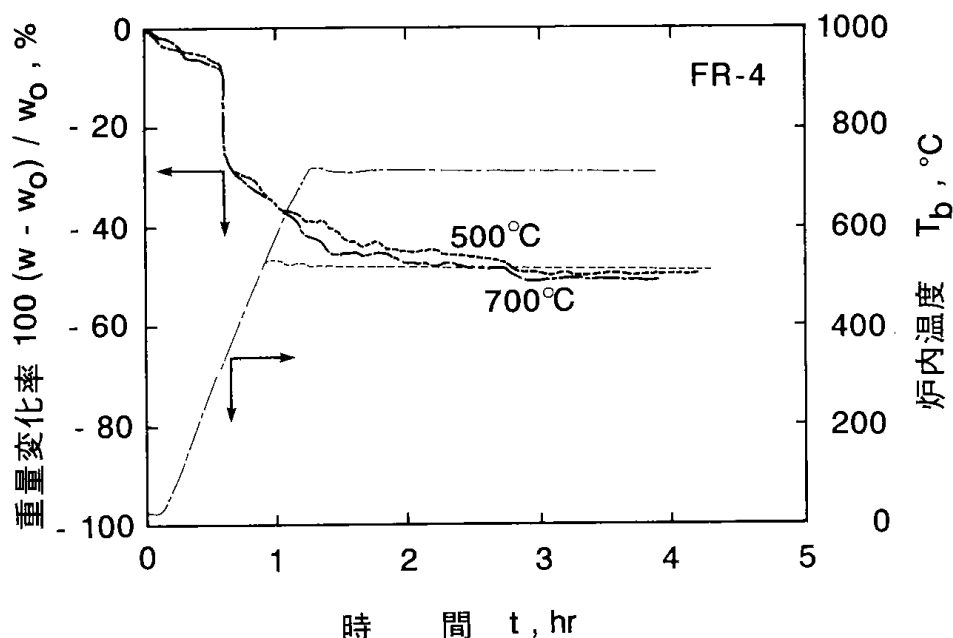


図3-3 FR-4の熱重量曲線

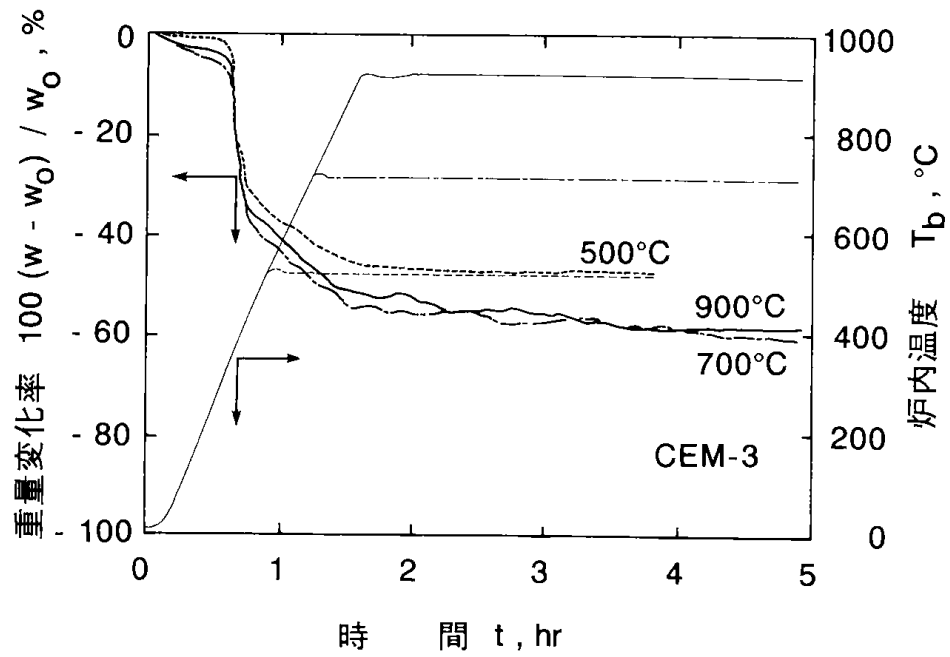


図3-4 CEM-3の熱重量曲線

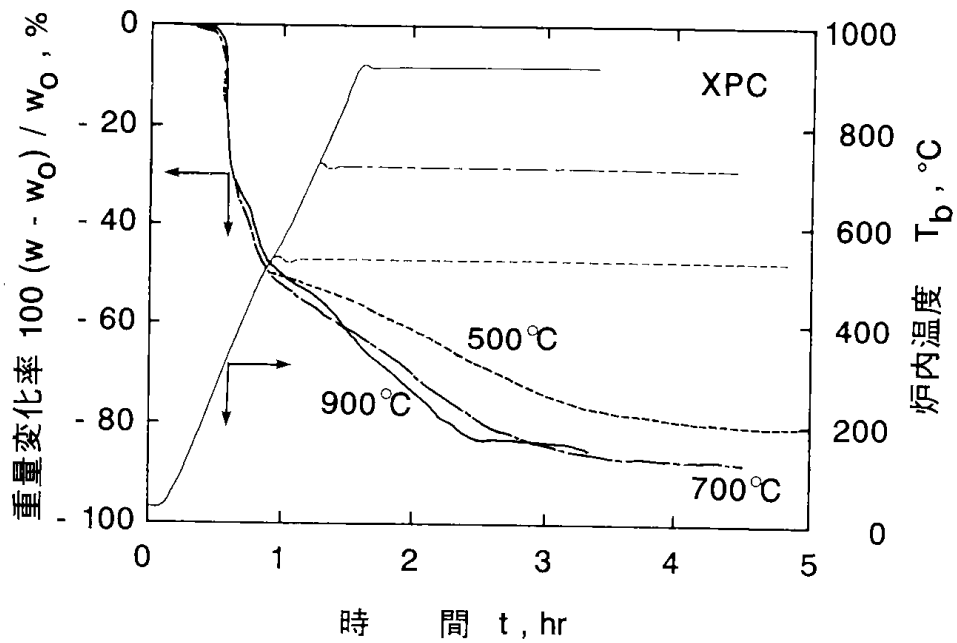


図3-5 XPCの熱重量曲線

着する等のトラブルがあったため中止した。

CEM-3のTGカーブを図3-4に示す。破線と一点鎖線は図3-3と同じ内容を表している。太い実線および細い実線はそれぞれ900°CにおけるTGカーブおよび試料直上の温度変化を示している。FR-4と同様エポキシ樹脂が含まれているため、320°Cで急激な重量減少を示すが、その後、緩やかな減少となった。設定温度500°Cでは約50%の減少量を示すが、設置温度を700°C以上になると重量減少率は約60%を示した。

XPCのTGカーブを図3-5に示す。各々の線は図3-4と同様の内容を示している。温度約300°Cおよび約400°Cの二段階に分かれて急激な重量減少を示した。一段目は紙、二段目はフェノールの分解が始まったものと考えられる。設定温度700°C以上、保持時間約90分でほぼ重量減少は終了し、重量減少率は約85%であった。この燃焼条件下でXPC上の銅箔が何らの重量変化も示さないと仮定すると、残り15%の残渣の重量は銅箔の重量にほぼ一致する。

3-3-2 プリント配線板用銅張積層板の減容率

銅張積層板FR-4, CEM-3, XPCの減容率を測定した。ただし、減容率は燃焼後の試料高さを燃焼前の高さで除して求めた。その結果、FR-4, CEM-3, XPCの減容率はそれぞれ5.0%, 10.9%, 43.9%であった。そのときのTGカーブを図3-6に示した。3種の試料について試料直上の温度変化はほぼ同様であったのでFR-4の場合のみを示した。実験試料CEM-3および燃焼後の3種の試料の状態を図3-7に写真で示す。燃焼実験前の試料は3種とも区別が付きにくいので、CEM-3のみを示した。写真(b)からわかるようにCEM-3は原形をとどめているものもあるが、指先で簡単に粉化することができる。FR-4は試料皿に融解して付着した。樹脂に同じエポキシを用いても基材にガラス不織布を含むか否かで、このように燃焼残渣の性状は異なる。XPCはフェノールおよび紙の部分が燃焼し、銅の部分だけが残ったため、最も減容率は高かった。

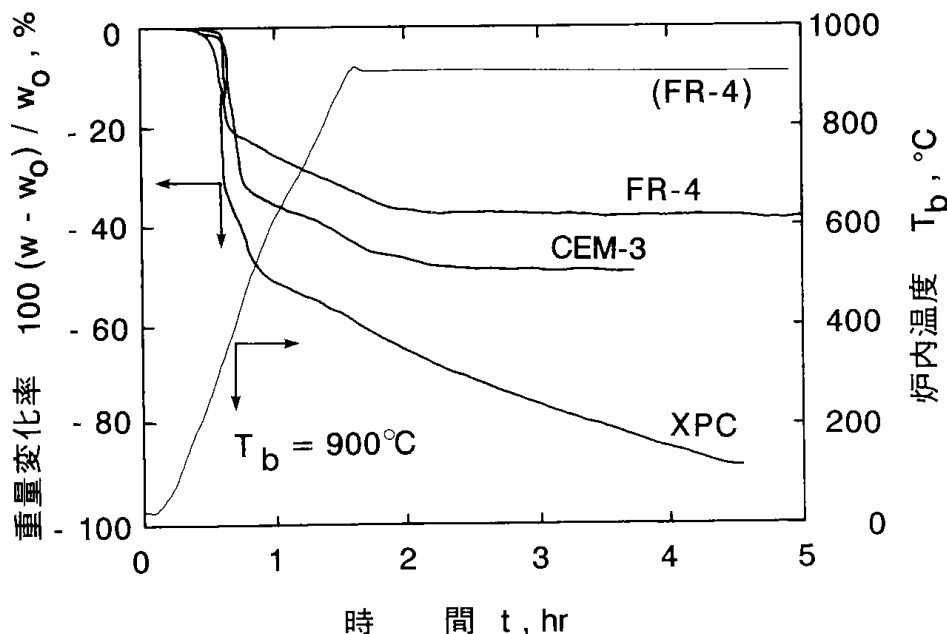


図3-6 角片状試料の熱重量曲線

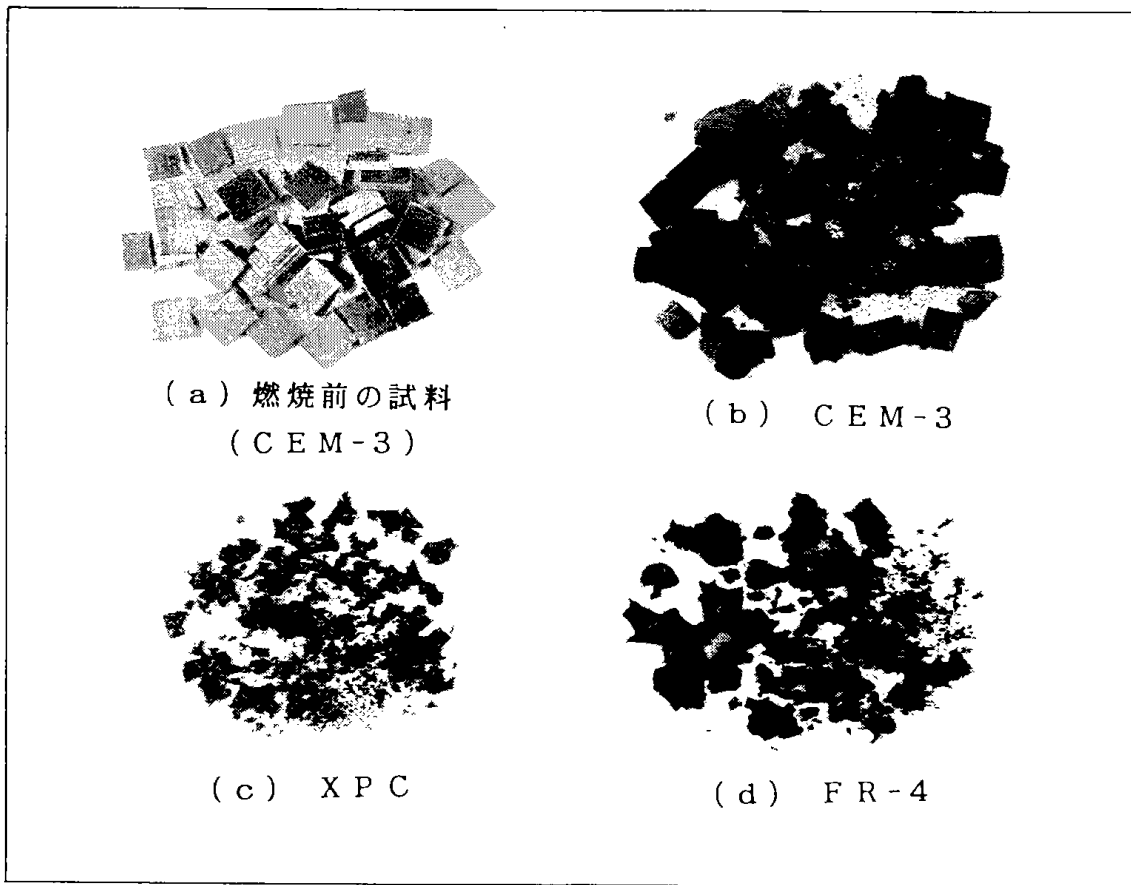


図3-7 燃焼後の試料状態の比較

燃焼過程を経ることによる、銅張積層板の減容率を求めることは廃棄物の減容率を推測する上で非常に重要である。しかし、試料片の大きさあるいは高密度の違いで減容率は大きく変わるため、厳密な実験はできない。本実験は燃焼後灰化した試料を粉碎する等の処理をしていないため、減容率はさほど大きな値を示していない。しかし、CEM-3の燃焼残渣はもろいので簡単な粉碎で、より大きな減容率を得ることができるであろう。また、XPCは銅箔がブリッジを形成したが、単に圧縮するだけで容易に95%以上の減容化がはかられる。

3-3-3 有害金属の挙動

本実験では熱天秤装置を用いて鉛、銅、カドミウムおよびクロムの単体物質を燃焼させた場合のTG曲線とそのときの残渣灰、捕集灰および排ガス中の有害物質の挙動について検討を行った。

雰囲気ガスに空気を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 設定温度 700°C 、保持時間5時間とした場合のTGカー

ブを図3-8に示す。銅、鉛、カドミウムは空気中での酸化のため重量が増加している。このときの増加開始温度は銅約 180°C 、鉛、カドミウム約 290°C であった。増加の割合は銅、鉛、カドミウムでそれぞれ23.5%、6.7%、12%である。しかしクロムについては変化はなかった。空気雰囲気中で燃焼した場合の銅は黒っぽく固化し、鉛は灰色から黄色に変色したことから、それぞれ酸化反応によって酸化銅、酸化鉛に変化したと考えられる。一方、雰囲気ガスに窒素ガスを用いた場合のTGカーブを図3-9に示す。いずれも酸化の影響は除去され、銅、鉛、クロムは若干の減少であるがカドミウムについては約 550°C のところで大きな融解の現象がみられた。その減少割合は80%以上に達した。しかしこの温度はカドミウムの融点 320.9°C ¹⁹⁾よりかなり高い。

以上の基礎的実験から、プリント基板類および有害金属類は燃焼過程のちがいで異なった挙動を示すことが明らかとなった。

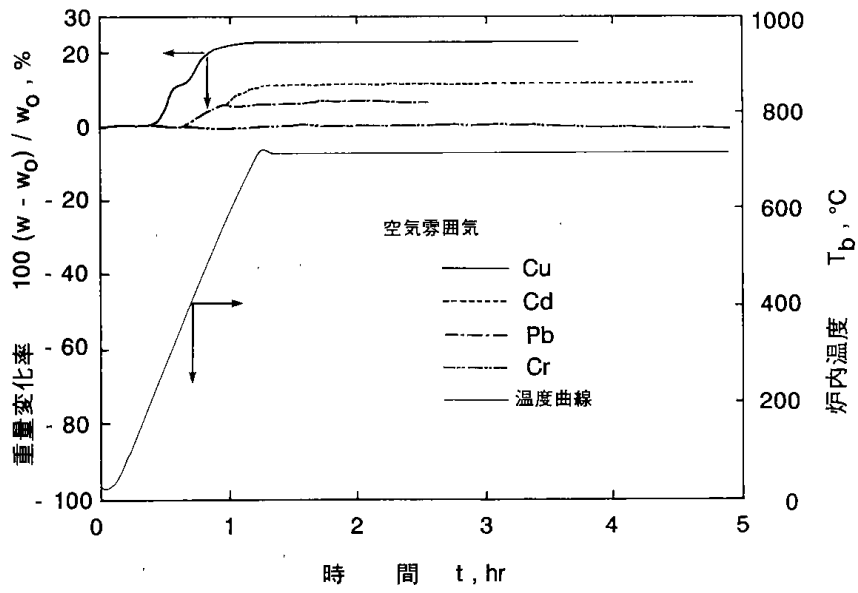


図3-8 空気雰囲気中の金属の熱重量曲線

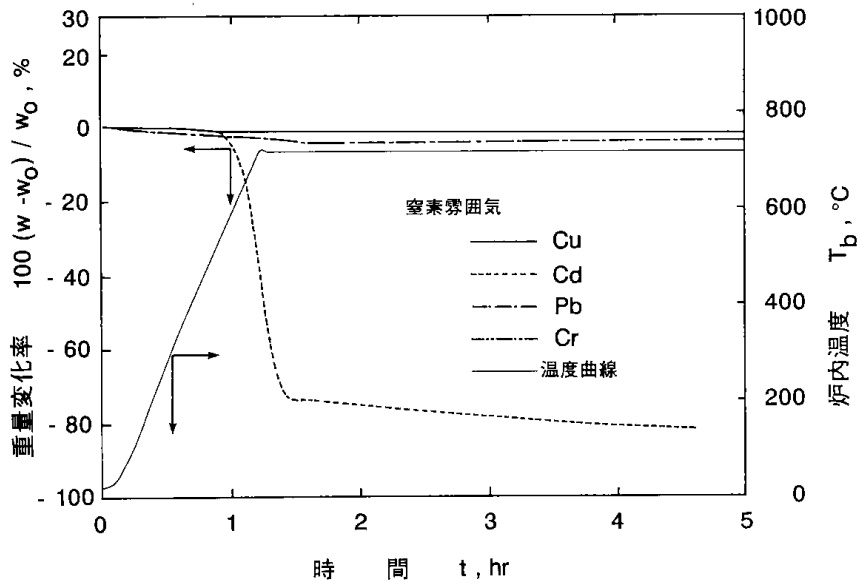


図3-9 窒素雰囲気中の金属の熱重量曲線

第4章 廃プリント配線板の燃焼基礎実験

武内 洋, 細田英雄, 出口 明, 原口謙策, 新川一彦

IC等の電子部品が搭載されたプリント基板類には何種類かの有害金属が含まれている。これらの廃棄物の減量化を図るために燃焼処理を考える場合、有害金属が生活環境に放出・拡散されることが考えられる。本章では、IC等電子部品に含まれるカドミウム、鉛等の金属の単体をいくつかの条件で燃焼させた場合に金属がどのように挙動するか熱天秤装置を用いて基礎的検討を行い、その物質収支を求めた。さらに、廃プリント配線板試料を用いてその熱重量曲線を測定した。

4-1 実験装置および方法

燃焼過程での有害金属の挙動を調べるために用いた装置は図3-2に示したものである。排ガス用の吸収液には1Nの塩酸を用い、2本の吸収瓶内に約100mlずつ入れ、25℃の恒温槽内に設置し、その下流に吸引ポンプを置き、吸収瓶に気泡が発生する程度に吸引した。

実験試料は、試料の溶融などによって、石英フィルターが目詰まりするのを防ぐため、850℃で煨焼した酸化アルミニウム (Al_2O_3) で試料皿底部を1~2mmの厚さに覆い、その上に Al_2O_3 を混合した試料を置いた。

実験方法は、試料皿を電気炉に設置後、エアカーテン用の窒素ガスを200ml/minの流量で流し、雰囲気ガス流量(空気あるいは窒素ガス)を300ml/minに設定し、電気炉の昇温速度10℃/min、設定温度700℃、保持時間を5時間にして実験を行った。

実験終了後、補集器の円形フィルター、吸収液および残渣中の各金属の分析を行った。フィルターに付着した金属は、フィルターを王水、過塩素酸、フッ化水素酸で処理し、フィルター(ケイ酸ナトリウム)のケイ素分をフッ化ケイ素として飛散分解後、原子吸光法で測定した。吸収液および残渣中の金属はICPで測定した。

4-2 実験結果および考察

4-2-1 金属挙動

雰囲気ガスに空気を用いた場合のTGカーブを図4-1に示す。銅、鉛、カドミウムが空気中で酸化され重量が増加している点、クロムには重量変化が見られなかった点など第3章とほぼ同様の結果が得られている。一方、雰囲気ガスに窒素ガスを用いた場合のTGカーブを図4-2に示す。銅、鉛およびクロムがほぼ同様の変化を示しわずかの減少でとどまっているのに比べ、カドミウムが約550℃のところで大きな減少を示している点は前章の結果をよく再現している。

表4-1に単体金属の燃焼過程での物質収支を示す。鉛については空気および窒素いずれの雰囲気中でも残渣に残るものがほとんどであり、この燃焼温度では雰囲気の違いに関わらずほとんどのものが残渣に残ると考えて良い。クロムについては空気雰囲気の場合、若干残渣に残る量が少なくなるがやはり残渣に大部分が残留すると考えて良い。銅の場合空気および窒素いずれの雰囲気においても炉内の温度の低い部分への付着が観察された。フィルターおよび蒸留水での値が0を示すことから燃焼器内の温度分布により温度が低いところに凝結するのがわかる。カドミウムについては空気と窒素雰囲気とでは残渣に残る量が大きく異なる。すなわち空気雰囲気においてはそのほとんどが残渣に残ると考えて良い。窒素雰囲気で行った場合大部分が残渣には残らずに炉内付着あるいは系外に放出されると考えられる。フィルターに残留した量がわずかであることからほとんどは系外に出ることなく炉内の温度の低い部分に凝結したものと考えられる。実験終了後、熱天秤装置のガス出口部に細かい針状の物質が観察されたが、ここでの温度が低く、フィルターに達するまでにその大部分がここに析出したものと考えられる。吸収液に塩酸を用いた場合もほぼ同様の結果を得た。

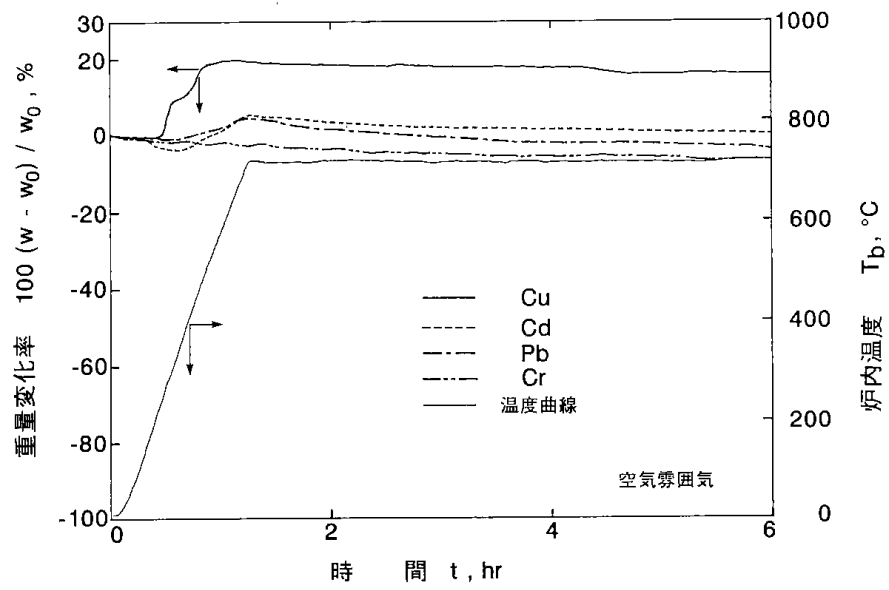


図4-1 金属の熱重量曲線（空気雰囲気）

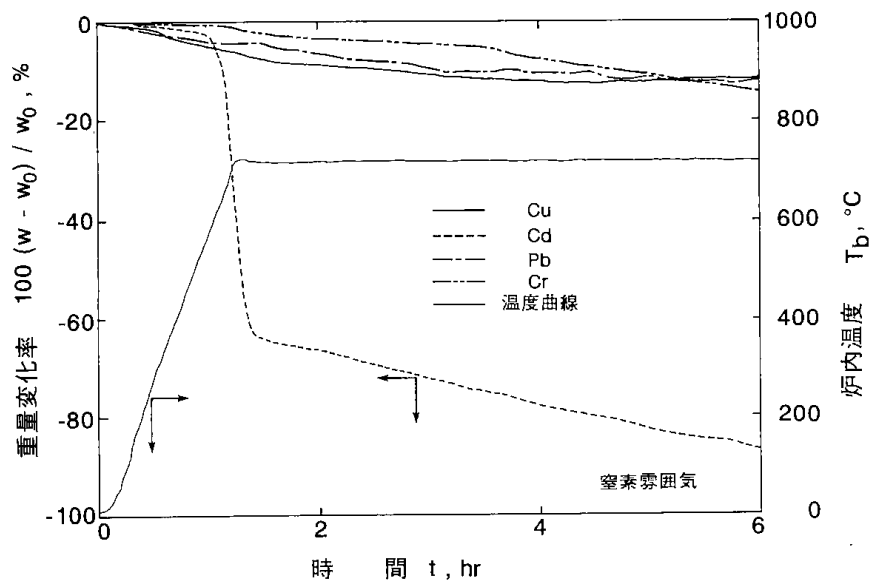


図4-2 金属の熱重量曲線（窒素雰囲気）

表4-1 単体金属の物質収支
(吸収液に蒸留水を用いた場合)

物質	雰囲気	仕込	残渣	フィルター	液	炉内付着/系外
Cd	空気	100	88	0	0	12
	窒素	100	7	3	0	90
Cu	空気	100	84	0	0	16
	窒素	100	85	0	0	15
Pb	空気	100	100	0	0	0
	窒素	100	93	0	0	7
Cr	空気	100	83	0	0	17
	窒素	100	97	0	0	3

安田と大塚¹¹⁾は電気炉を用いて廃プラスチック約0.5g中にカドミウム、鉛、亜鉛、銅などを混入させ、燃焼温度600℃、700℃、800℃および900℃の雰囲気中で燃焼実験を行い、同じようにフィルターに残留した粒状金属あるいは吸収液中に吸収された蒸気状金属の量を測定しているが、彼らの結果によれば700℃の温度条件では吸収液中（彼らは吸収液に1Nの塩酸と1Nの硝酸を混合した液500ccを用いている）に吸収されるカドミウムの量は検出されなかったとあるが、これは我々のカドミウ

ムについての結果と一致するものであり、カドミウムは系外に放出されたのではなく、炉内の温度の低い部分に析出したものと考えるのが妥当であることがわかる。

4-2-2 熱重量曲線 (TGカーブ)

廃コンピューター4機種の熱重量曲線 (TGカーブ) を図4-3に示す。なお、図中の記号は表2-1に基づいている。TGカーブはメーカー、機種、年代によって若干の相違はあるが、いずれの試料

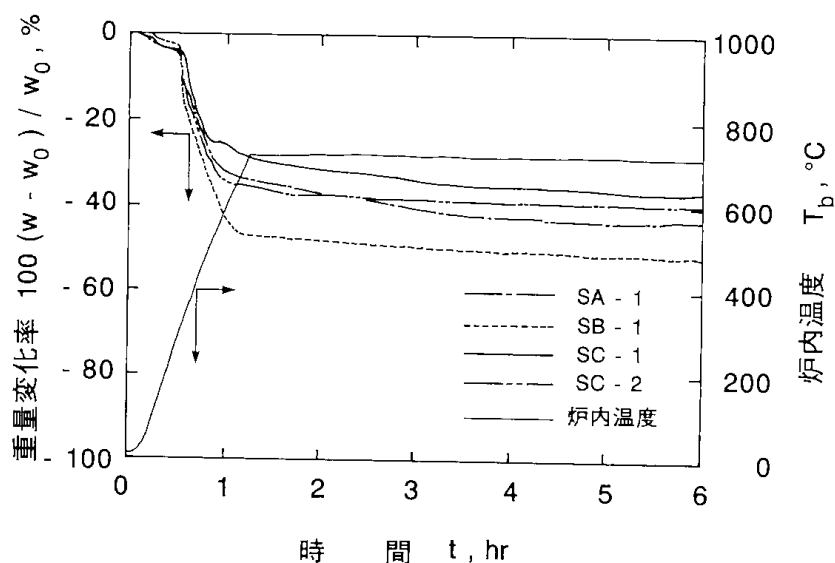


図4-3 廃コンピューターの熱重量曲線

も温度が300℃以上になると急激な重量減少を始める。300℃までにどの試料も約5%重量が減少する。この傾向は前章のプリント配線板用銅張積層板の熱重量曲線のうち、エポキシ樹脂系の積層板の変化と類似しており、本試料のプリント基板はエポキシを含んだFR-4あるいはCEM-3である可

能性が高い。炉内温度が700℃の一定値になってからは、重量減少はなだらかなものとなった。4機種の中ではSB-1が最も多い重量減少率を示した。しかし、重量減少はいずれの機種も35~55%であった。

第5章 回分燃焼実験装置による廃プリント配線板の燃焼実験

出口 明, 新川一彦, 原口謙策, 武内 洋

コンピュータ廃棄物であるプリント基板には第2章の性状分析結果で明らかにしたように、鉛、カドミウム等の有害金属が含まれており、この有害物の複合体である対象廃棄物が燃焼過程を経ることによりどのように挙動するかを把握することが必要不可欠の課題である。そこで、回分型の燃焼実験装置を用いて有害金属類の燃焼における挙動の検討を行い、併せてプリント基板の燃焼性について検討を行った。さらに、燃焼排ガスの分析および燃焼残渣灰の分析を行った。

5-1 実験試料

実験試料はメーカー、機種、年式の異なる4種類の廃コンピュータ成分のうち、プリント基板を10mm以下に粗粉碎したものをを用いた。表5-1に工業分析、表5-2に元素分析の結果を示す。分析方法は第2章と同様であるが、分析に当たっては前述のプリント基板の粗粉碎物をさらに100mesh以下に微粉碎し分析に供した。発熱量は約2000~3000 kcal/kgで燃焼に十分な発熱量を有している一方で、硫黄分が含まれており燃焼によってSO₂ガスの発生が考えられた。

5-2 実験装置および実験方法

実験装置のフローシートを図5-1に、実験装置の写真を図5-2に示す。燃焼反応管は内径40mm、高さ60cmの石英ガラス製で管内下部に石英ガラス粒子を焼結した28meshのガス分散器を取り付け、試料を充填できると燃焼物が燃焼用空気と均一に接触できるようにした。加熱は電気炉で行い、温度は管内に挿入した熱電対とプログラム温度制御器により所定の温度に設定・制御した。なお、電気炉はゴールド・ファーンズでヒーターからの熱線を95%反射するゴールド・ミラーにより遮熱・保温する形式のため、700℃以上の高温時では反応管内の燃焼状態が直接観察できる構造になっている。燃焼用空気は除湿器で水分を除去した後、マスフ

表5-1 廃コンピュータ配線板類の工業分析値

成分	試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2
揮発分 (Wt.%)		26.0	31.6	23.6	27.2
固定炭素 (Wt.%)		46.8	29.4	55.2	40.0
灰分 (Wt.%)		27.2	39.0	21.2	32.8
水分 (Wt.%)		0.4	0.6	0.1	0.4
発熱量 (kcal/kg)		2,480	3,450	2,120	2,740

表5-2 廃コンピュータ配線板類の元素分析値

元素	試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2
炭素 (Wt.%)		20.7	29.1	18.4	25.0
水素 (Wt.%)		2.1	3.0	1.8	2.7
窒素 (Wt.%)		0.5	0.6	0.3	0.2
酸素 (Wt.%)		48.9	27.7	57.7	38.8
塩素 (Wt.%)		1.0	1.2	1.3	1.0
全硫黄 (Wt.%)		0.7	0.6	0.6	0.6
不燃性硫黄 (Wt.%)		>0.1	>0.1	>0.1	>0.1
燃焼性硫黄 (Wt.%)		0.6	0.6	0.6	0.5

ローコントローラで所定の流量に調整し、反応管の底部より送入した。また、酸化雰囲気および還元雰囲気での実験ができるように酸素、窒素ガスボンベと流量計、ガス混合器を設置してある。燃焼排ガスに伴って飛び出す微粉塵はダスト捕集器に取り付けてあるセルロース系の円筒濾紙フィルターで捕集した。ガスはさらに10℃の恒温槽内に設置した2本の吸収瓶により、ダスト捕集器で捕集しきれないガス状金属類を液吸収した。吸収液はそれぞれの吸収瓶に100mlの1規定に調整した塩酸溶液を使用した。ガスは吸引ポンプによりガス流量計を経て系外に排出した。この場合、実験の

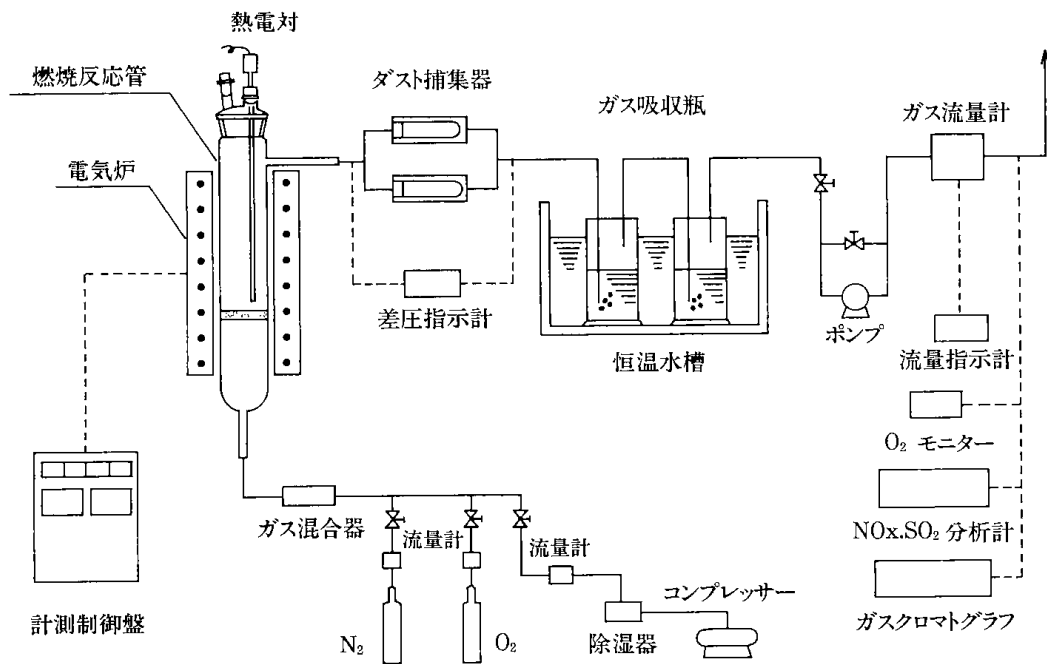


図5-1 回分燃焼実験装置

温度条件によってはガスが急激に発生し、ダスト捕集器の円筒濾紙フィルターが目詰まりを起し、ガスの流通が阻害されるので捕集器の入り口と出口の差圧を $-50 \sim -200 \text{ mmAq}$ の範囲内になるよう吸引ポンプのガス流量をバルブ操作によって調整できるようにした。

実験は燃焼反応管に毎分 2 l の一定量の空気を流通し、所定の温度($400, 600, 700, 800^\circ\text{C}$)に上昇させ、定常状態になったときに試料約 10 g を上部より投入した。また、室温から 700°C に昇温させる実験では、予め、試料を反応管に充填してから $11^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で実験を行った。ガス分析は排ガス中の残余酸素濃度を O_2 モニターで連続測定し、さらに、ガスクロマトグラフィを併用して行った。 NO_x は化学発光法、 SO_2 は非分散型赤外線吸収方式により行った。

5-3 実験結果および考察

5-3-1 燃焼状態

コンピューター中のプリント基板はガラス繊維を基材にエポキシ樹脂で固めたものと紙を基材にフェノール樹脂で固めたものがある。これらの

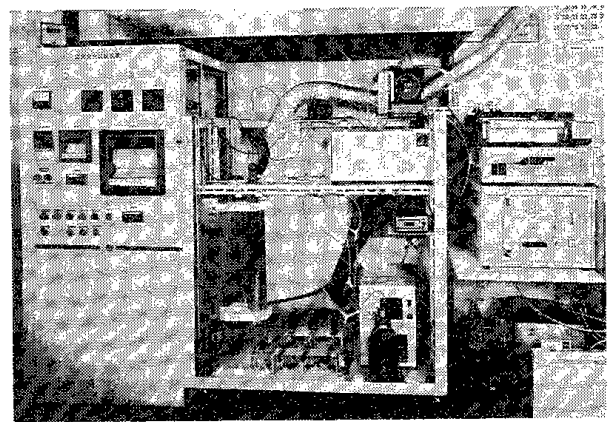


図5-2 実験装置の写真

樹脂を燃焼させた場合、他のプラスチック廃棄物同様に急激なガス発生を伴った燃焼が予想された。そこで本研究では、炉内温度を $400, 600, 700, 800^\circ\text{C}$ の4温度条件で試料を炉内に投入した場合と、試料を予め炉内に充填した後、室温から $11^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 700°C まで加熱させた場合での燃焼実験を行った。図5-3に炉内に試料を投入してからの

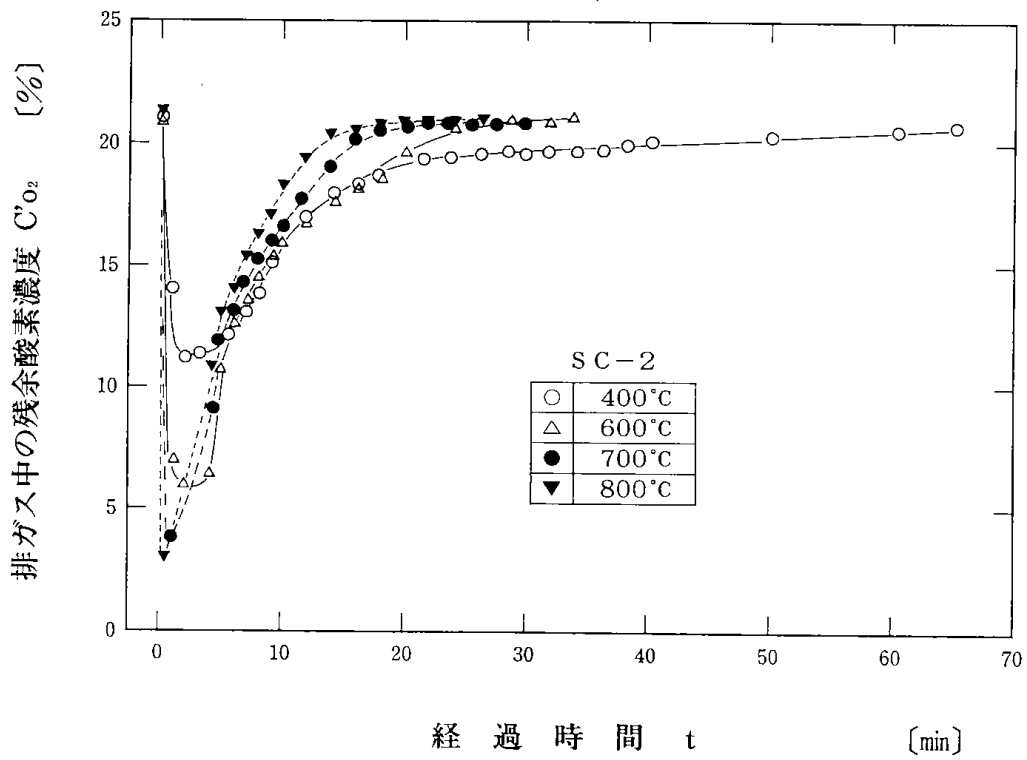


図5-3 炉内温度における残余酸素濃度の経時変化

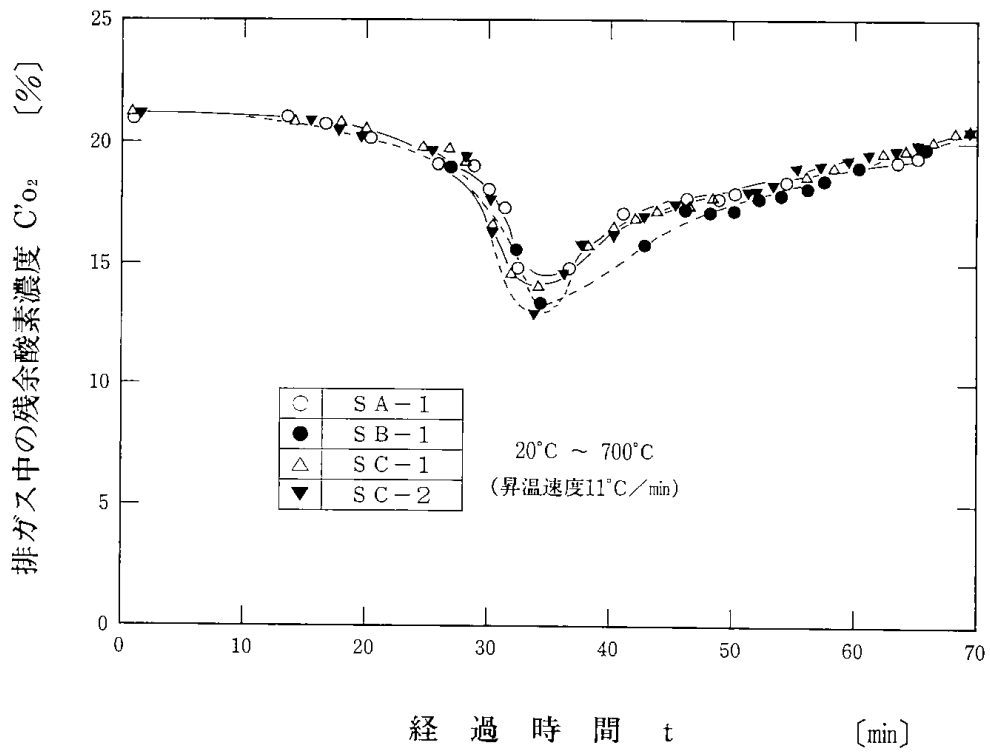


図5-4 各試料による残余酸素濃度の比較

経過時間と排ガス中の残余酸素濃度 ($C'o_2$) の関係を示す。炉内温度400℃の条件下では、試料投入後、約1分ぐらいでガスが発生し、燃焼が始まり、約20分ほどでほとんど燃焼してしまうが、燃えにくいものが若干残り、燃焼に要する時間が長くなった。700℃、800℃では数秒でガスが発生し、12~13分で燃焼が完了した。炉内温度が高くなるほど燃焼の経過時間が短くなるが、いずれの温度条件でも試料の炉内投入直後からガスを発生し、燃焼状態となった。一方、試料をあらかじめ炉内に充填し、室温から700℃まで昇温する方法で行った実験結果を図5-4に示すが、徐々に燃焼し、約33分後に $C'o_2$ が最低値を示した。図5-5に残余酸素濃度と炉内温度の関係を示す。各試料とも約450℃近傍で $C'o_2$ が最小値となった。これは炉内温度の上昇とともにガス発生量が増加し、約450℃で最も多くなり、燃焼用空気中の酸素が費やされるものと考えられる。また、排ガス流量計でガス流量を測定した結果、炉内温度約450℃で最大流量となった。

以上のことから、プリント基板類を回分燃焼させる場合、投入直後のガス発生時に完全燃焼できるように適正な空気量を供給させることが必要であると考えられる。

5-3-2 燃焼排ガスの組成

表5-3に設定温度条件において回分燃焼した場合の燃焼排ガスの組成を示す。この時のガスサンプルは試料を炉内投入した直後（上段数値）と5~7分後（下段数値）にサンプリングしたガスの分析値である。400℃の温度条件ではいずれの試料も前述したように比較的ゆるやかなガス発生に伴う燃焼状態のため、排ガス組成は水素、メタンなどの可能性ガスの濃度が低いガス組成といえる。600℃、700℃、800℃の条件では $C'o_2$ が2~5%の時は、可能性ガスの濃度が高く、ガスの組成から燃焼ガスとはいえず熱分解ガスと思われる。これはさきに述べたように急激なガス発生に伴い一時的な空気不足によるものと考えられる。 NO_x 発生量は温度

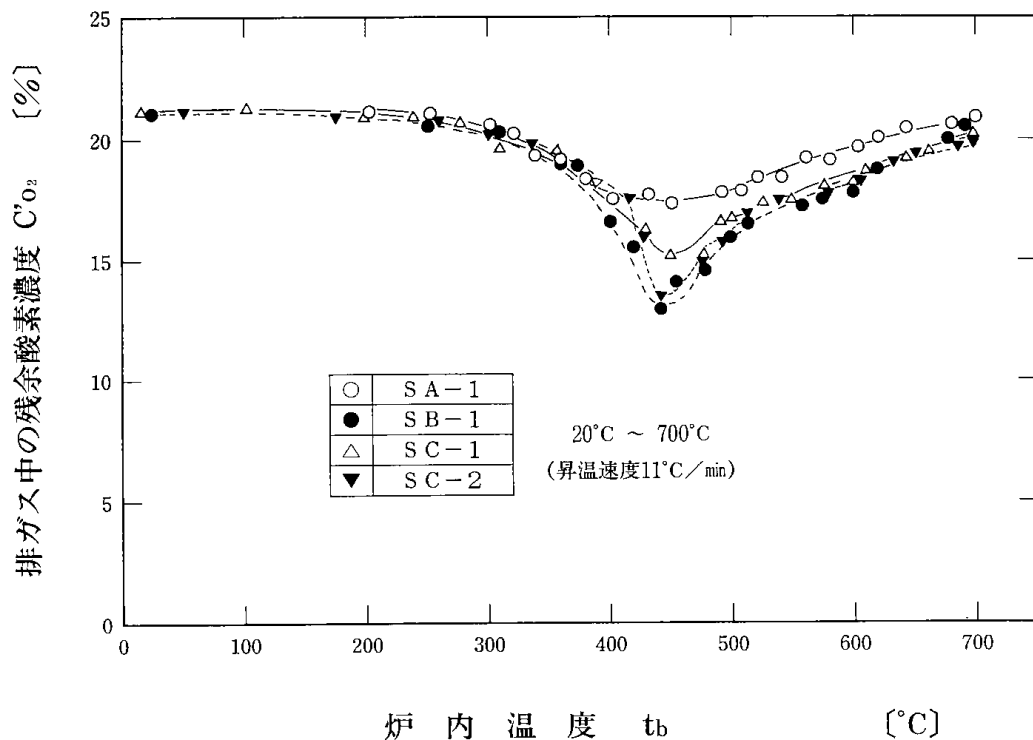


図5-5 残余酸素濃度と炉内温度の関係

表5-3 回分燃焼実験における排ガス組成の測定値

試料	炉内温度 tb (°C)	残余酸素 濃度 C'o ₂ (%)	排ガス組成 (%)							NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)
			N ₂	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈		
SA-1	400	9.55	79.02	4.70	0.59	1.33	0.32	1.29	0.88	41.3	126.8
		12.05	79.09	2.90	0.15	0.51	0.31	1.34	0.52	13.5	109.4
	600	2.75	69.14	10.24	2.59	7.67	1.55	0.59	2.64	236.9	280.3
		10.84	77.83	5.50	0.01	0.57	0.01	0.59	0	268.5	18.4
	700	2.77	68.07	9.81	2.86	12.63	1.74	1.11	1.55	158.7	322.2
		11.81	77.22	4.31	0.06	0.51	0.02	1.01	0.26	289.7	21.5
800	2.43	66.69	9.38	4.29	14.78	2.07	1.06	1.80	6.5	425.3	
	8.81	77.99	7.17	0.03	0.84	0.05	1.06	0	174.2	17.1	
SB-1	400	11.68	78.29	3.56	0.13	1.04	0.36	1.76	0	17.7	99.1
		11.85	79.68	3.66	0.23	0.69	0.18	1.84	0	45.7	69.7
	600	2.74	71.26	11.24	1.68	5.61	1.28	1.80	0	274.1	175.3
		8.76	77.80	6.98	0.21	0.18	0.06	1.99	0	164.5	35.9
	700	3.26	61.71	10.98	3.77	14.94	2.66	2.46	2.99	135.2	357.2
		9.53	77.42	5.69	0.08	0.16	0.09	2.58	0	142.9	34.5
800	4.62	67.98	10.07	4.79	11.88	3.00	0.95	1.01	292.4	433.8	
	12.08	78.44	7.80	0.07	0	0.08	0.63	0	294.7	32.1	
SC-1	400	14.05	79.05	1.56	0.12	0.09	0.10	0.96	0.39	14.2	44.3
		14.51	79.10	1.48	0.04	0.39	0.03	1.07	0	15.3	11.8
	600	2.06	74.86	12.45	1.53	6.20	1.47	1.50	1.57	175.4	284.0
		9.54	79.79	6.77	0.10	0.11	0.07	1.37	0	301.4	43.2
	700	2.87	71.67	9.48	1.70	8.87	1.57	1.34	2.03	103.1	277.9
		9.03	79.23	7.89	0.03	1.17	0.03	1.30	0	268.3	16.5
800	2.69	66.84	11.29	4.53	11.37	2.79	1.10	1.56	130.4	390.5	
	9.41	79.63	6.98	0.19	0.30	0.14	1.10	0	168.4	50.3	
SC-2	400	12.16	76.77	3.31	0.12	0.16	0.15	1.16	0.23	16.2	61.0
		12.88	77.65	2.62	0.15	0.24	0.04	1.11	0.06	128.7	98.9
	600	6.00	76.79	9.54	0.87	3.11	0.81	1.21	1.17	264.7	200.2
		10.09	78.96	6.63	0.11	1.07	0.02	1.15	0	350.7	30.2
	700	3.75	72.80	11.54	2.25	8.59	2.30	1.25	3.46	142.2	485.3
		7.97	79.73	8.82	0.06	0.11	0.08	1.20	0.14	184.0	50.7
800	3.08	55.76	10.06	5.85	16.97	5.21	1.22	5.14	83.5	713.9	
	8.52	79.59	8.50	0.11	0.18	0.10	1.15	0.14	141.9	47.6	

※NO_x、SO₂は酸素濃度10%換算値

表5-4 回分燃焼実験における排ガス組成の測定値

試料	炉内温度 tb (°C)	残余酸素 濃度 C'o ₂ (%)	ガス組成 (%)							NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)
			N ₂	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈		
SA-1	400	13.50	77.28	1.98	0.10	0.11	0.02	0.97	0	114.4	38.1
	500	13.25	77.61	2.32	0.06	0.30	0.02	0.91	0	383.2	42.6
	600	14.46	77.65	1.08	0.01	0.03	0	1.16	0	151.4	6.7
	700	15.23	77.78	0.12	0	0	0	1.50	0	11.4	19.1
SB-1	400	16.19	76.79	2.65	0.17	0.31	0.07	2.84	0.02	365.9	146.4
	500	15.11	77.53	5.13	0.05	0	0.04	2.71	0	618.2	46.7
	600	16.60	77.71	3.38	0	0.15	0	2.67	0	610.0	7.5
	700	18.49	77.55	0.93	0	0	0	2.79	0	490.8	26.3
SC-1	400	13.99	78.82	2.72	0.15	0.38	0.04	1.32	0.11	106.7	94.2
	500	12.91	78.85	3.26	0.08	0.06	0.03	1.41	0	250.2	31.3
	600	13.95	79.09	1.89	0.01	0.03	0	1.48	0	206.0	4.7
	700	15.11	78.92	0.53	0	0	0	1.75	0	71.0	5.6
SC-2	400	14.61	78.53	1.18	0.03	0.41	0.03	1.22	0	6.9	44.8
	500	12.71	79.16	3.31	0.09	0.20	0.02	1.16	0	189.7	69.0
	600	13.95	78.92	2.09	0.01	0.20	0	1.12	0	160.7	7.8
	700	14.92	79.53	0.97	0	0	0	0.88	0	47.0	9.0

※NO_x、SO₂は酸素濃度10%換算値

による顕著な傾向がみられず、6~350ppmの範囲であった。SO₂発生量については、C'o₂が2~5%の濃度範囲で炉内温度が高いほど高濃度となり、SC-2の800°Cでは714ppmの最大値を示した。一方、炉内に予め試料を充填し昇温させた場合での各温度ごとにサンプリングした排ガス組成を表5-4に示すが、各試料とも温度が高くなるほど排ガス中の可燃性ガス濃度が低くなった。このことは前述の図5-4に示したように昇温過程では急激なガスの発生はなく、比較的ゆるやかな燃焼状態であることを示唆している。

NO_x発生量はいずれの試料も500°Cの時にピークを示し、SO₂発生量も400°C、500°Cの温度条件で濃度が高くなっている。これはNO_x、SO₂とも図5-5に示すように450°C近傍でガスの発生量が多くなってくるためと考えられる。

5-3-3 減量率と物質収支

プリント基板の素材は複層のガラス繊維を基材

にエポキシ樹脂で固めたいわゆるガラス強化プラスチック(略称FRP)が多く使用されており、これにIC、コンデンサー、抵抗類を取り付けた複合材料・物質で形成されている。嵩が張り、処理に当たっては一般廃棄物と同様に燃焼による減容化が不可欠である。そこで本研究では燃焼による減量率について検討を行った。ここでは減量率(W_d)を次式により求めた。

$$W_d = \left(1 - \frac{Q}{Q_i} \right) \times 100 (\%)$$

Q ; 燃焼後の残渣重量 (g)

Q_i ; 燃焼前の試料重量 (g)

前述の実験結果でそれぞれの温度条件について上式より計算した結果平均値として、SA-1が31.2%、SB-1が45.5%、SC-1が26.6%、SC-2が33.7%の減量率であった。図5-6にプリント基板を炉内温度700°Cで燃焼させた時の各試料の物質収支を示す。残渣物、フィルター捕集物、炉壁ある

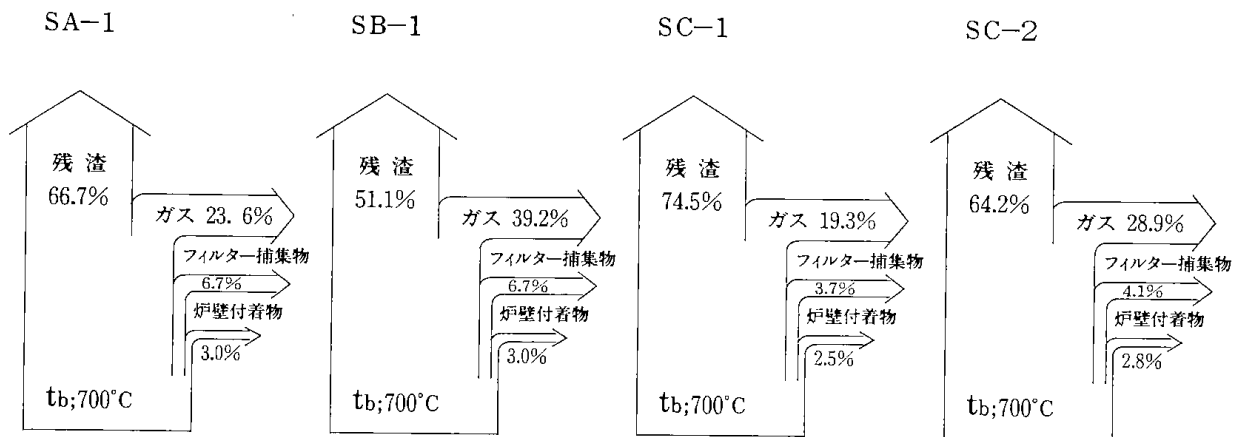


図5-6 回分燃焼実験における物質収支

いは配管系に付着したものを重量パーセントで表した。投入試料より上記残渣物などの固形分を差し引いてガス量を算出した。フィルター捕集物などは試料により大きな差はないが残渣物に違いが見られた。これは対象となるプリント基板にメーカー、年式あるいは機種によって構成材料に違いがあるものと考えられる。このことは前述の減量率からの結果と同じであった。図5-7に燃焼残渣物の写真を示す。プリント基板の基材であるガラス繊維が多く見られ、また、細かい金属類が散見された。



図5-7 回分燃焼残渣物の写真

5-3-4 回分式燃焼による無機成分の挙動

各設定温度条件における回分式燃焼実験によって炉内に残る燃焼残渣物の無機成分について重金属を中心に定量分析を行った。実験試料は5-1節で述べたもの4種で燃焼条件は5-2節に示した通りである。試料の前処理法および測定装置は前章と同様である。表5-5に分析結果を示すが、組成は各実験試料により、また燃焼条件により多少異なる。主成分としては銅、アルミニウム、鉛、スズ、鉄、カルシウム等であるが、これらはプリント基板の電子部品および配線材料に由来するものと思われる。いずれの燃焼残渣物についても有害金属として主成分の1つである鉛の他、微量のヒ素、カドミウム、クロム等が存在する。なお、水銀は原子吸光光度法で調べたが、いずれの残渣物

にも検出されなかった。

これらの有害金属が燃焼により、ダストあるいはガスに混入して排出される割合を調べるため、図5-1に示したダスト捕集器中のフィルターおよびガス吸収瓶(1規定塩酸100ml, 2連)に捕集された金属を炭素炉原子吸光光度法により定量した。

表5-6は各試料について各設定燃焼条件で燃焼させた場合の炉内残渣、フィルターおよびガス吸収液に捕集されたカドミウム、クロム、鉛および銅の分析結果である。実験試料10gの燃焼によって主成分である鉛は数十～数百 μg (10^{-6}g) 排出されるが、そのほとんどはフィルターに捕集される。鉛の排出は400°Cでの燃焼の場合、600°C以上の高温での燃焼時に比べ少ないことがわかる。同じ主成分の銅の排出量は鉛の百分の一程度であり、鉛に

表5-5 回分燃焼実験における燃焼残渣の無機成分組成

試料	実験条件	無機成分組成 (Wt.%)												Total
	温度	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	CaO	CdO	Cr ₂ O ₃	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO	NiO	PbO	SnO ₂	ZnO	
SA-1	400	6.20	0.07	8.63	0.010	0.03	10.84	6.52	1.02	0.24	3.29	2.90	0.97	40.72
	600	9.37	0.11	9.04	0.007	0.04	12.10	5.37	0.60	0.31	3.08	2.29	0.82	43.14
	700	9.04	0.08	8.42	0.007	0.03	12.78	4.69	0.42	0.36	4.81	4.90	0.54	46.08
	800	7.17	0.09	7.59	0.007	0.03	14.85	7.33	0.88	0.47	5.60	2.89	1.03	47.94
	400-700	8.19	0.10	6.37	0.007	0.02	16.99	5.58	0.42	0.90	5.28	1.21	0.87	45.94
SB-1	400	6.32	0.08	8.02	0.005	0.02	16.36	2.02	0.02	0.15	5.94	5.95	0.38	45.27
	600	7.24	0.11	6.93	0.007	0.02	12.75	3.34	0.03	0.44	8.59	10.01	0.45	49.92
	700	17.41	0.10	9.09	0.005	0.06	17.59	2.94	0.03	0.26	3.74	2.91	0.29	54.44
	800	10.42	0.24	8.44		0.08	20.22							
	400-700	8.85	0.09	7.24	0.007	0.05	17.23	5.13	0.07	1.92	4.55	1.83	0.70	47.67
SC-1	400	4.28	0.08	4.25	0.060	0.02	22.11	3.05	0.17	0.48	5.57	4.55	0.57	45.19
	600	3.85	0.06	5.87	0.026	0.08	13.48	4.19	6.44	0.37	2.77	3.37	0.51	35.02
	700	5.41	0.08	6.24	0.038	0.23	14.66	11.82	0.73	0.76	5.12	5.76	0.76	51.61
	800	3.38	0.08	4.60	0.009	0.16	22.06	13.52	0.83	0.87	5.32	3.71	0.74	55.28
	400-700	4.12	0.08	4.86	0.020	0.09	20.04	4.18	0.16	1.01	5.79	2.68	0.35	43.38
SC-2	400	5.19	0.06	5.83	0.011	0.66	18.14	7.98	0.08	1.83	2.88	2.58	0.81	46.05
	600	6.95	0.07	4.73	0.023	2.35	17.83	11.49	0.03	1.34	2.90	3.22	0.23	51.16
	700	5.59	0.10	5.49	0.032	1.75	23.02	20.42	0.20	2.71	5.44	6.30	0.53	71.58
	800	6.12	0.08	6.81	0.007	0.02	32.01	2.66	0.02	0.46	4.78	1.73	1.43	56.13
	400-700	3.86	0.18	4.61	0.029	0.11	18.21	5.89	0.81	2.22	3.46	1.09	0.49	40.96

※分析値はすべて酸化物としての定量値。

比べ、ダストあるいはガスに混入して排出されにくいことを示す。

微量成分であるカドミウムは試料10gの燃焼残渣中に最大で数mg (10⁻³) 存在するが、ダストあるいはガスとして排出されるのはその数百分の一であり、また排出されるカドミウムの大部分はフィルターに捕集される。同じ微量成分のクロムはカドミウムより排出されにくい。なお、ヒ素についてはいずれの実験試料についても、そのダスト捕

集フィルター、吸収液中には検出されなかった。従って、ヒ素は本実験条件による燃焼では系外に排出されないものと思われる。

以上のことから主成分である鉛および微量成分のカドミウムのダストあるいはガスに随伴して排出される量は他の金属よりも相対的に多いがその割合は0.01%以下であり、しかもその大部分はダスト捕集器に捕集されることがわかった。

表5-6 燃焼残渣中およびフィルターと吸収液に捕集された重金属の全重量

試料	実験条件	カドミウム			クロム			銅			鉛		
	温度	残渣 (mg)	フィルター (ng)	吸収液 (ng)	残渣 (mg)	フィルター (ng)	吸収液 (ng)	残渣 (g)	フィルター (μ g)	吸収液 (ng)	残渣 (g)	フィルター (μ g)	吸収液 (μ g)
S A-1	400	0.64	8.10	0.08	1.44			0.606	5.11	3.86	0.213	65.3	0.19
	600	0.43	1.90	0.13	1.83	1.94	0.04	0.648	7.30	8.10	0.191	141	2.39
	700	0.43	21.1	0.08	1.37			0.684	4.02	6.88	0.298	132	1.16
	800	0.46	18.1	0.08	1.49			0.859	2.69	3.14	0.375	153	1.30
	400-700	0.45	7.40	0.04	0.96			0.951	1.82	3.88	0.342	217	1.50
S B-1	400	0.26	1.79	0.02	0.78	0.23	0.38	0.745	2.12	1.35	0.313	13.2	0.01
	600	0.38	11.9	0.03	0.83	3.51	0.23	0.615	10.8	14.0	0.479	83.4	0.76
	700	0.23	0.19	0.04	2.10	1.67	0.03	0.719	2.35	39.8	0.177	119	1.11
	800	—	5.51	0.02	2.97	1.58	0.12	0.875	0.84	0.62	—	106	0.53
	400-700	0.33	10.6	0.02	1.79	0.11	0.02	0.722	2.86	2.44	0.221	133	0.62
S C-1	400	4.19	66.3	—	1.05		—	1.36	2.60	—	0.397	24.6	—
	600	1.61	242	0.49	3.74	2.56	0.14	0.801	6.22	1.48	0.175	128	0.18
	700	2.58	390	5.08	11.8	0.04	0.19	0.876	5.94	7.38	0.354	163	1.13
	800	0.62	221	1.22	8.28			1.33	2.34	1.27	0.372	131	0.49
	400-700	1.32	182	0.24	4.48	0.49	0.07	1.17	3.00	2.06	0.389	203	1.73
S C-2	400	0.64	29.7	0.41	29.0	0.01	0.04	0.930	3.52	2.08	0.171	27.4	0.12
	600	1.33	22.3	0.16	102	0.28	0.03	0.908	5.46	0.62	0.171	71.9	0.14
	700	1.87	310	4.81	77.1			1.18	1.87	2.56	0.324	102	0.96
	800	0.43	282	4.65	0.92			1.72	1.50	1.91	0.296	151	1.38
	400-700	1.92	258	2.35	5.48	0.39	0.04	1.06	3.42	1.36	0.233	133	0.36

※ mg : 10^{-3} g. μ g : 10^{-6} g. ng : 10^{-9} g、空欄は定量限界以下

第6章 廃プリント配線板の回分燃焼における有害金属の挙動

出口 明, 新川一彦, 原口謙策, 武内 洋

コンピューター廃棄物であるプリント配線板には、鉛、カドミウム等の有害金属が含まれており、この有害物の複合体である対象廃棄物が燃焼過程を経ることによりどのように挙動するかを把握することが必要不可欠の課題である。そこで、前章では回分型の燃焼実験装置により空気雰囲気条件における有害金属類の挙動について検討を行ったが、本章では燃焼雰囲気ガスの酸素濃度を変えた

実験を行い、雰囲気ガスの酸素濃度が重金属の挙動におよぼす影響について検討し、あわせて、還元雰囲気燃焼実験における燃焼残渣中およびフィルターと吸収液に捕集された重金属類の分析を行った。

6-1 実験試料

実験試料はメーカー、機種、年式の異なる4種類

表6-1 廃コンピューター配線板類の工業分析値

成分 \ 試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2
揮発分 (Wt.%)	26.0	31.6	23.6	27.2
固定炭素 (Wt.%)	46.8	29.4	55.2	40.0
灰分 (Wt.%)	27.2	39.0	21.2	32.8
水分 (Wt.%)	0.4	0.6	0.1	0.4
発熱量 (kcal/kg)	2,480	3,450	2,120	2,740

表6-2 廃コンピューター配線板類の元素分析値

元素 \ 試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2
炭素 (Wt.%)	20.7	29.1	18.4	25.0
水素 (Wt.%)	2.1	3.0	1.8	2.7
窒素 (Wt.%)	0.5	0.6	0.3	0.2
酸素 (Wt.%)	48.9	27.7	57.7	38.8
塩素 (Wt.%)	1.0	1.2	1.3	1.0
全硫黄 (Wt.%)	0.7	0.6	0.6	0.6
不燃焼性硫黄 (Wt.%)	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
燃焼性硫黄 (Wt.%)	0.6	0.6	0.6	0.5

の廃コンピューター成分のうち、プリント配線板を10mm以下に粗粉碎したものをを用いた。表6-1に工業分析、表6-2に元素分析の結果を示す。分析方法は前章と同様であるが、分析に当たっては前述のプリント配線板の粗粉碎物をさらに100mesh以下に微粉碎し分析に供した。可燃分である揮発分、固定炭素分が合わせて61~79%であり、発熱量は約2000~3000kcal/kgで燃焼に十分な発熱量を有している。

6-2 実験装置および実験方法

実験装置のフローシート図6-1に示す。燃焼反応管は内径40mm、高さ600mmの石英ガラス製で管内下部に石英ガラス粒子を焼結した28meshのガス分散器を取り付け、試料を充填できることと燃焼物が燃焼用空気と均一に接触できるようにした。加熱は電気炉で行い、温度は管内に挿入した熱電対とプログラム温度制御器により所定の温度に設定・制御した。なお、電気炉はゴールド・ファーンレスでヒーターからの熱線を95%反射するゴールド・ミラーにより遮熱・保温する形式のため、700℃以上の高温時では反応管内の燃焼状態が直接観察できる構造になっている。燃焼用空気は除湿器

で水分を除去した後、マスフローコントローラで所定の流量に調整し、反応管の底部より送入した。また、酸化雰囲気および還元雰囲気それぞれの実験ができるように酸素、窒素ガスボンベと流量計、ガス混合器を設置してある。燃焼排ガスに伴って飛び出す微粉塵はダスト捕集器に取り付けてあるセルロース系の円筒濾紙フィルターで捕集した。ガスはさらに10℃の恒温槽内に設置した2本の吸収瓶により、ダスト捕集器で捕集しきれないガス状金属類を液吸収した。吸収液はそれぞれの吸収瓶に100mlの1規定に調整した塩酸溶液を使用した。ガスは吸引ポンプによりガス流量計を経て系外に排出した。この場合、実験の温度条件によってはガスが急激に発生し、ダスト捕集器の円筒濾紙フィルターが目詰まりを起し、ガスの流通が阻害されるので捕集器の入口と出口の差圧を-50~-200mmAqの範囲内になるよう吸引ポンプのガス流量をバルブ操作によって調整できるようにした。

実験は燃焼反応管に毎分2ℓの一定量の空気を流通し、所定の温度(400, 600, 700, 800℃)に上昇させ、定常状態になったときに試料約10gを上部より投入した。また、室温から700℃に昇温させる実験

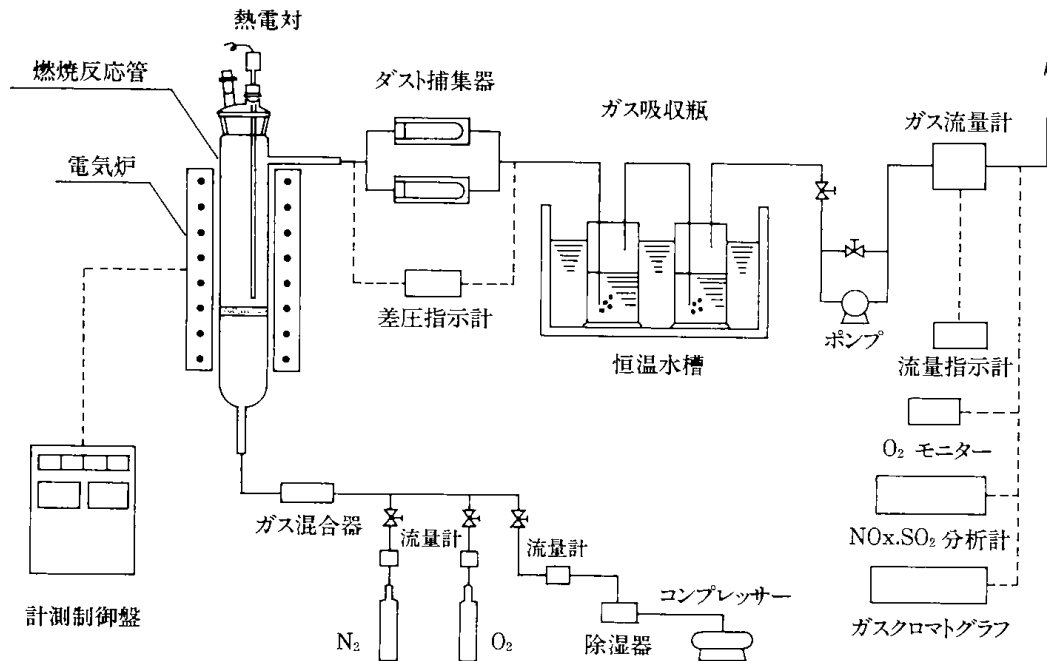


図6-1 回分燃焼実験装置

では、予め、試料を反応管に充填してから11℃/minの昇温速度で実験を行った。

燃焼雰囲気ガスを変えた実験では酸素と窒素ガスを混合して所定の酸素濃度に調整した後、反応管に送入した。

排ガス中の残余酸素濃度をO₂モニターで連続測定し、ガス分析は、ガスクロマトグラフを用いて行った。

6-3 実験結果および考察

実験試料で対象とした廃コンピューターのプリント配線板類はガラス繊維を基材にエポキシ樹脂で固めたプリント基板とICなどの電子部品で構成された複合物質であり、鉛、カドミウム等の有害金属が含まれている。このような試料を燃焼処理する場合、これら有害金属が排出されないような燃焼条件を設定する必要がある。そこで、試料中の主成分である銅、鉛および微量成分であるカドミウム、クロムを代表例とし、これら重金属類の挙動に及ぼす燃焼雰囲気ガスの影響について検討した。雰囲気ガスは酸素と窒素の混合物で、酸素濃度を0, 5, 10, 15, 21%とした。また炉内燃焼温度はいずれも800℃とした。

図6-2に燃焼残渣中の上記重金属の重量と燃焼雰囲気中の酸素濃度との関係を示す。鉛とカドミウムはほぼ一定であるが、銅とクロムは高酸素濃度で増加しているように見える。しかし、実験試料の大きさ(10mm以下)および10gの試料から50mgサンプリングして分析すること、さらに図6-3, 6-4からわかるように、これら重金属の燃焼による排出は試料中のごく一部であることを考慮に入れば、燃焼条件による変化ではなく、試料中のこれら重金属の偏在に起因するサンプリング誤差のためと考えられる。一方、図6-3にフィルターに捕集された重金属類の重量変化を示す。銅およびクロムについては燃焼雰囲気ガス組成に関係なくほぼ一定であるが、鉛およびカドミウムの場合、いずれも酸素濃度の増加につれて排出量が減少する傾向を示した。図6-4に示すように、吸収液に吸収されたこれら重金属類もそれぞれ、フィルターに捕集されたと同様の傾向を示した。なお、フィルターに捕集された重金属は全てを溶解して分析し、吸収液は均一溶液である。したがっ

てフィルターに捕集された重金属類、および吸収液中の重金属類の分析値にはサンプリングによる誤差は存在しない。

以上のことから金属によっては雰囲気ガスの組成により排出される量が変わることがわかった。とくに有害金属である鉛、カドミウムは還元雰囲気では排出量が多い。したがって、有害重金属類を含むプリント配線板を燃焼処理する場合、十分酸化できる過剰空気の条件で燃焼させることにより、有害金属の排出を抑えることができるものと考えられる。

表6-3に還元雰囲気燃焼実験において各設定温度条件で燃焼させた場合の炉内残渣およびフィルターとガス吸収液に吸収されたカドミウム、銅、クロムおよび鉛の分析値を全重量で示す。主成分である鉛は前章における酸化雰囲気での燃焼と同様に、試料10gの燃焼により、数十~数百μg(10⁻⁶g)排出され、そのほとんどがフィルターに捕集される。また、燃焼温度の上昇とともにその排出量が増加する傾向がみられた。一方の主成分である銅の排出量は数μgと、鉛と比較して著しく少なく、還元雰囲気においても排出されにくいことを示した。

実験試料10g中に数mg(10⁻³g)存在するカドミウムは還元雰囲気中の燃焼ではその排出量は著しく多く、数十%に達する。排出量は燃焼温度に依存し、400℃から温度とともに増加し、700℃で最大(84.5%)に達した。この結果は、前章の燃焼基礎実験の結果と同様に還元雰囲気における加熱ではカドミウムは気化し、そのほとんどが排出されることを示す。したがってカドミウムの排出を防止するためには十分に酸化される条件で燃焼させる必要がある。しかし、還元雰囲気での燃焼で排出されたカドミウムの98%以上はフィルターに捕集される。したがって燃焼装置におけるフィルターは排出された有害金属を捕集するために欠くべからざる重要な役割を果たすといえる。カドミウムと同じく微量成分であるクロムは還元雰囲気においてもその排出量は極めて少ない。表6-4に各燃焼温度における残渣物の無機成分の分析結果を示す。有害微量成分のうちクロムとヒ素は前章に示した空気量が十分な条件での燃焼の場合とほぼ同様の存在量であった。これは、これら微量成分は

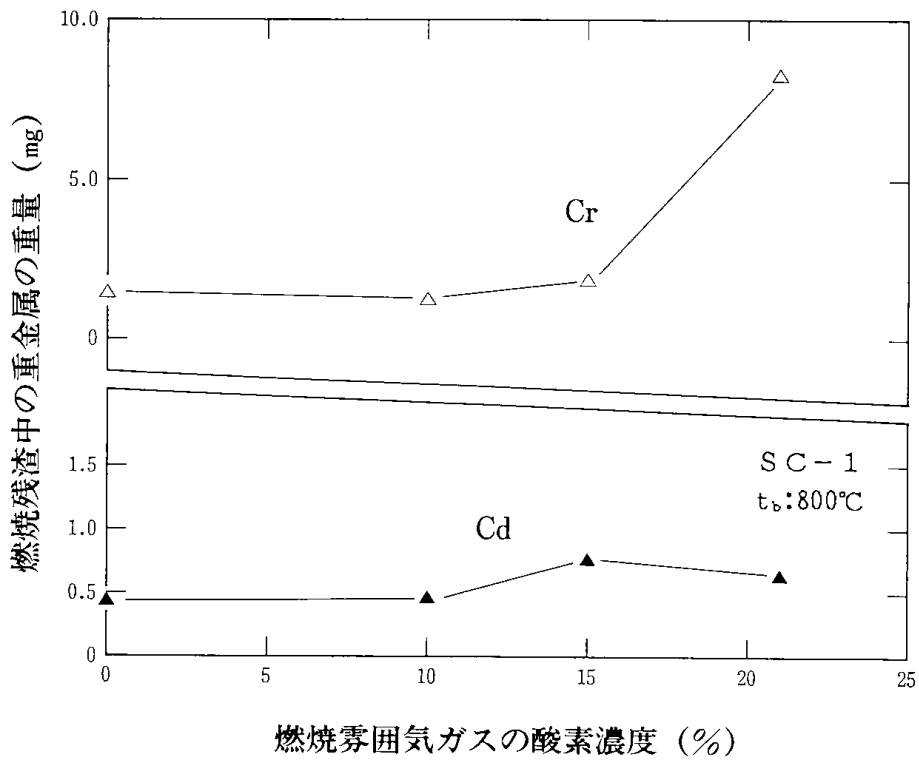
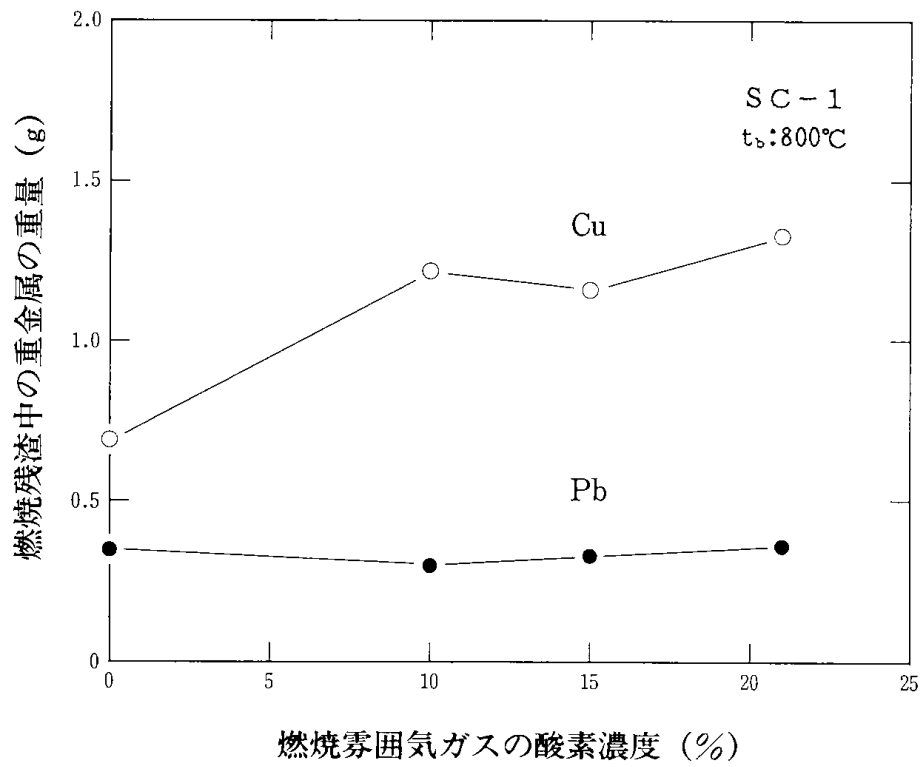


図6-2 燃焼雰囲気ガスの酸素濃度が重金属におよぼす影響
(燃焼残渣の場合)

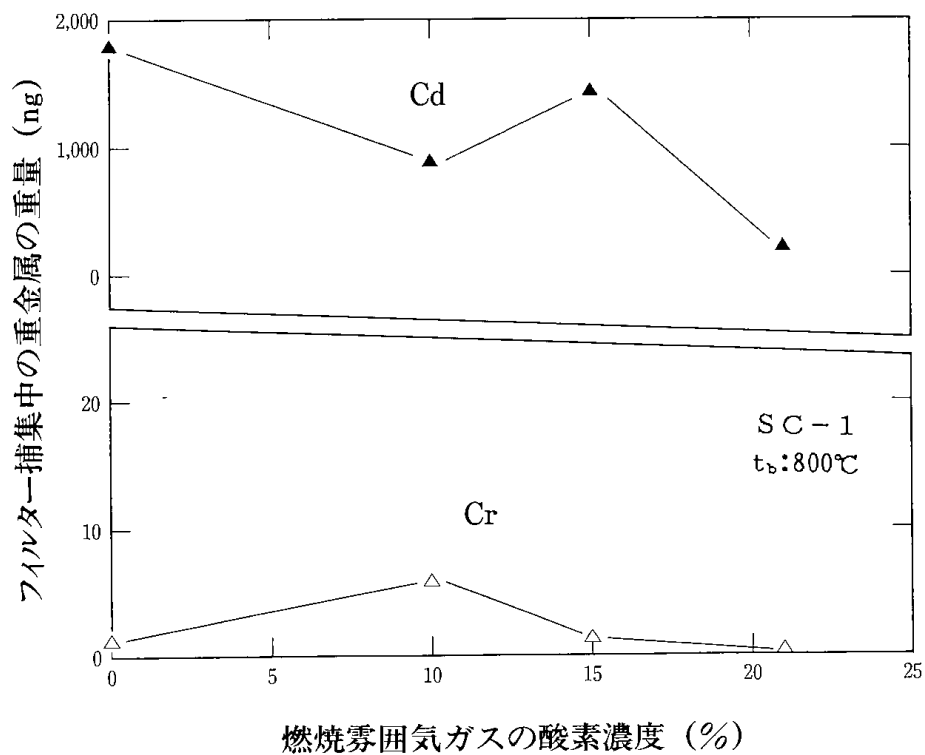
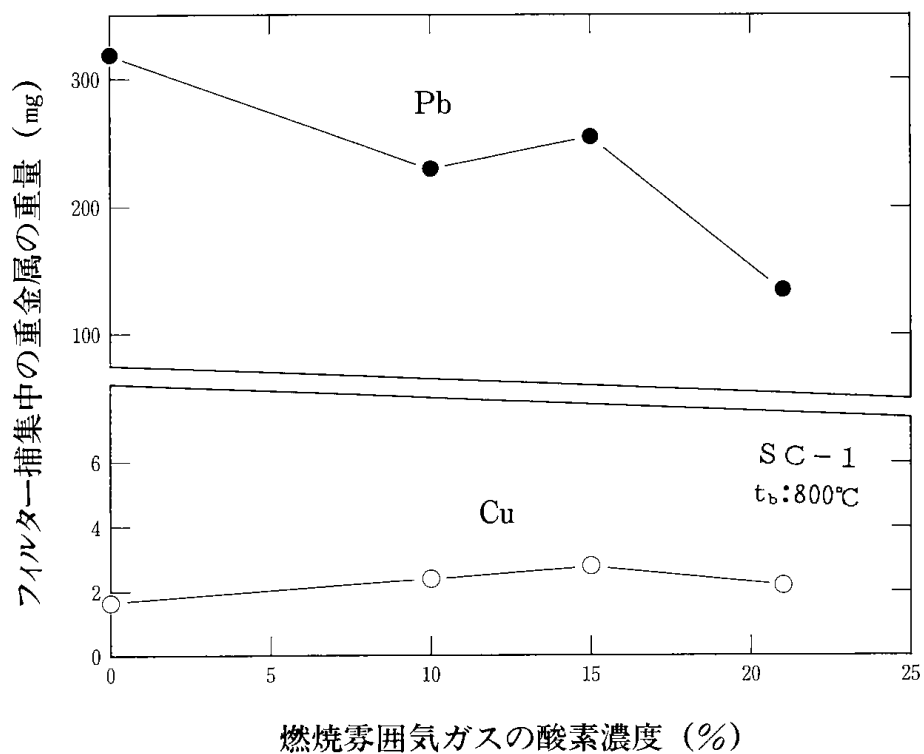


図6-3 燃焼雰囲気ガスの酸素濃度が重金属におよぼす影響
(フィルター捕集の場合)

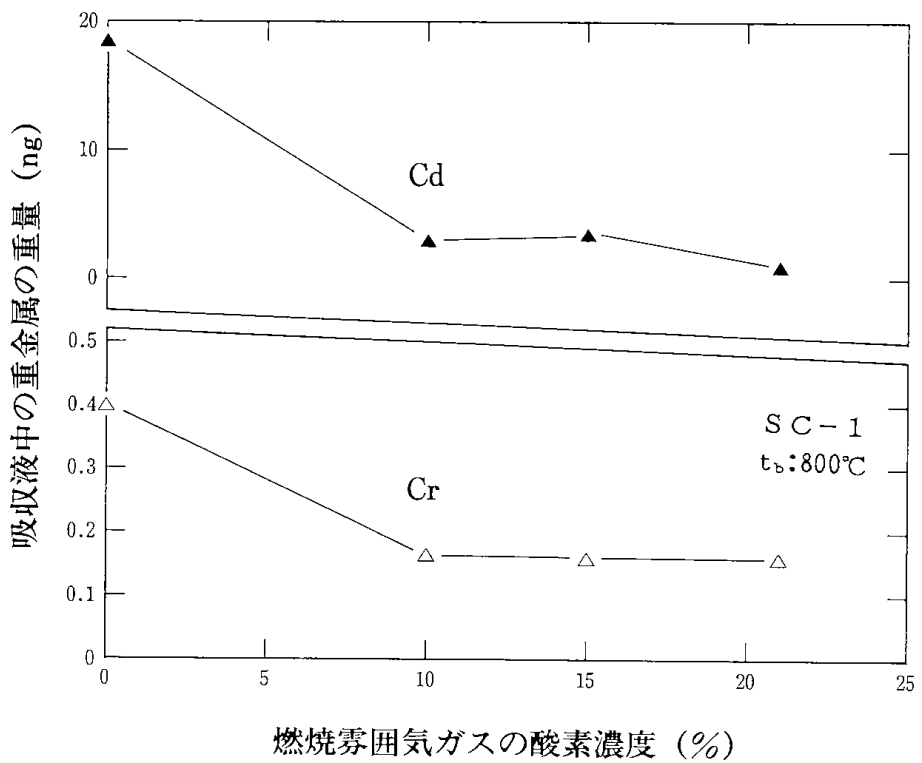
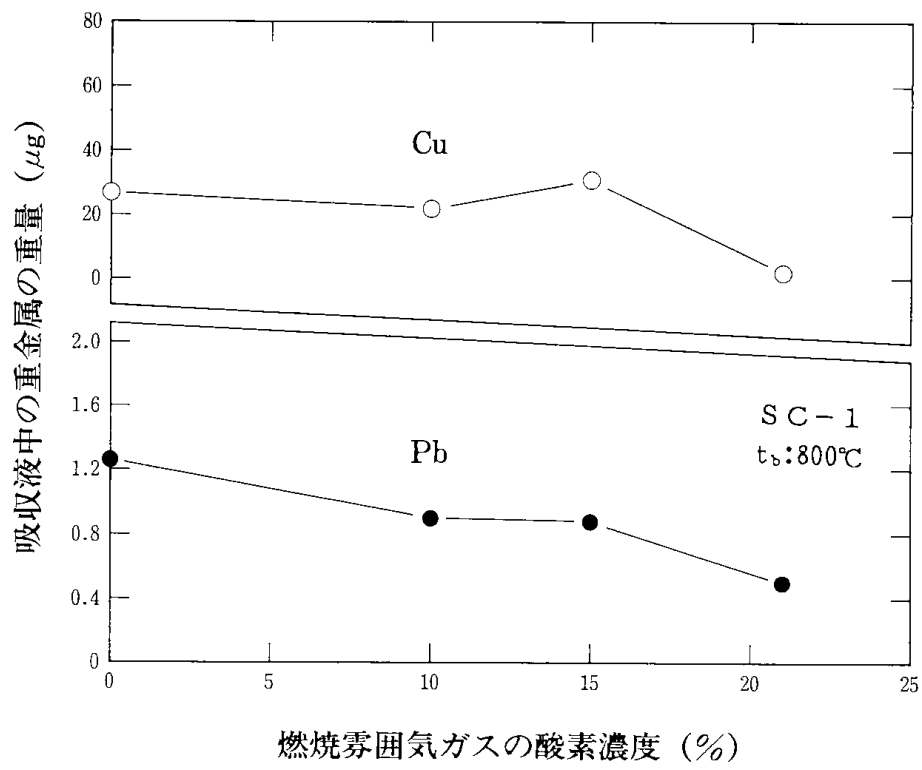


図6-4 燃焼雰囲気ガスの酸素濃度が重金属におよぼす影響
(吸収液の場合)

表6-3 還元雰囲気燃焼実験における燃焼残渣中およびフィルターと吸収液に捕集された重金属の全重量

試料	実験条件	カドミウム			クロム			銅			鉛		
	温度	残渣 (mg)	フィルター (ng)	吸収液 (ng)	残渣 (mg)	フィルター (ng)	吸収液 (ng)	残渣 (g)	フィルター (μg)	吸収液 (ng)	残渣 (g)	フィルター (μg)	吸収液 (μg)
SC-1	400	4.120	7	0.53	1.07	1.24	0.34	0.382	2.24	64.7	0.177	29	1.10
	500	4.740	144	0.06	9.17	0.96	0.10	0.548	3.22	26.7	0.293	113	0.14
	600	0.692	673	0.69	1.61	2.88	0.17	0.530	1.94	45.6	0.321	221	0.46
	700	0.474	2570	7.12	1.50	7.05	0.13	0.761	2.03	24.3	0.417	251	0.89
	800	0.460	1800	18.40	1.53	1.08	0.40	0.663	1.95	26.5	0.339	309	1.26
	20-700	1.250	648	29.50	0.94	0.96	0.16	0.715	1.01	53.9	0.333	70	2.95

※ mg : 10⁻³ g. μg : 10⁻⁶ g. ng : 10⁻⁹ g.

表6-4 還元雰囲気燃焼実験における燃焼残渣の無機成分組成

試料	実験条件	無機成分組成 (wt.%)											
	温度	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
SC-1	400	4.49	0.070	5.40	0.050	0.013	4.64	2.99	0.22	0.36	2.15	3.44	0.52
	500	3.96	0.057	5.49	0.062	0.122	7.17	4.00	0.16	0.29	3.83	5.50	0.26
	600	4.12	0.058	5.79	0.009	0.021	6.89	5.37	0.50	0.22	4.18	6.11	0.24
	700	2.97	0.062	4.72	0.006	0.018	9.63	4.07	0.25	0.48	5.28	8.69	0.42
	800	3.54	0.063	4.95	0.006	0.020	8.65	4.05	0.15	0.51	4.42	7.53	0.20
	20-700	3.25	0.054	4.65	0.016	0.012	9.14	3.19	0.14	0.42	4.26	6.56	0.31

燃焼雰囲気に関係なく、その大部分が燃焼残渣物中に残存することを示す。一方、カドミウムの残存量は著

しく少なく、還元雰囲気では排ガス中に排出されたことを示す。

第7章 廃プリント配線板の連続燃焼実験における燃焼性と有害金属の挙動

出口 明, 新川一彦, 原口謙策, 武内 洋

コンピューター廃棄物であるプリント配線板には、鉛、カドミウム等の有害金属が含まれており、この有害物の複合体である対象廃棄物が燃焼過程を経ることによりどのように挙動するかを把握することが必要不可欠の課題である。そこで、前章では回分型の燃焼実験装置により燃焼雰囲気ガスの酸素濃度を変えた実験を行い、雰囲気ガスの酸素濃度が重金属の挙動におよぼす影響について検討を行ったが、本章では連続燃焼実験装置を用い

連続燃焼実験における燃焼残渣、溢流物およびフィルターと吸収液に補集された重金属類の分析を行い、それらの挙動について検討した。

7-1 実験試料

実験試料はメーカー、機種、年式の異なる4種類の廃コンピューター成分のうち、プリント配線板を10mm以下に粗粉碎したものをさらに1mm以下に微粉碎し使用した。表7-1に工業分析、表7-2に元素分析の結果を示す。分析に当たっては前述

表7-1 廃コンピューター配線板類の工業分析値

成分 \ 試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2
揮発分 (Wt.%)	26.0	31.6	23.6	27.2
固定炭素 (Wt.%)	46.8	29.4	55.2	40.0
灰分 (Wt.%)	27.2	39.0	21.2	32.8
水分 (Wt.%)	0.4	0.6	0.1	0.4
発熱量 (kcal/kg)	2,480	3,450	2,120	2,740

表7-2 廃コンピューター配線板類の元素分析値

元素 \ 試料	SA-1	SB-1	SC-1	SC-2
炭素 (Wt.%)	20.7	29.1	18.4	25.0
水素 (Wt.%)	2.1	3.0	1.8	2.7
窒素 (Wt.%)	0.5	0.6	0.3	0.2
酸素 (Wt.%)	48.9	27.7	57.7	38.8
塩素 (Wt.%)	1.0	1.2	1.3	1.0
全硫黄 (Wt.%)	0.7	0.6	0.6	0.6
不燃焼性硫黄 (Wt.%)	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
燃焼性硫黄 (Wt.%)	0.6	0.6	0.6	0.5

表7-3 廃コンピューター配線板の無機成分組成

成分	試料	S A - 1	S B - 1	S C - 1	S C - 2
SiO ₂	(%)	7.89	9.00	10.36	6.66
Al ₂ O ₃	(%)	1.24	2.88	0.81	1.03
Fe ₂ O ₃	(%)	2.75	1.56	2.93	1.80
CuO	(%)	5.46	4.07	3.91	1.24
PbO	(%)	2.82	1.13	2.06	0.29
SnO ₂	(%)	6.60	2.28	5.56	0.54
TiO ₂	(%)	0.10	0.15	0.11	0.24
MgO	(%)	0.05	0.07	0.05	0.03
CaO	(%)	0.11	0.14	0.19	0.11
Na ₂ O	(%)	0.05	0.43	0.04	0.02
K ₂ O	(%)	0.02	0.43	0.07	0.04
MnO	(%)	0.08	0.01	0.04	0.01
ZnO	(%)	0.24	0.01	0.01	0.01
NiO	(%)	0.22	0.01	0.83	0.58
Cr	(ppm)	68		100	
V	(ppm)	11	15	7	17
Cd	(ppm)		8	150	240
As	(ppm)	24	4	27	4

※ 空欄は検出限界以下

のプリント配線板の粗粉碎物をさらに100mesh以下に微粉碎し分析に供した。可燃分である揮発分、固定炭素分が合わせて61~79%であり、発熱量は約2000~3000kcal/kgで燃焼に十分な発熱量を有している。表7-3に微粉化した試料を酸素プラズマによる低温灰化法により灰化した後、高周波プラズマ発光分析装置およびグラファイト炉原子吸光分析装置により分析した結果を示す。主成分は酸化物の形で、微量成分は元素の形で示した。主成分では銅のほか、ハンダ成分である鉛およびスズの含量が多い。一方、クロム、カドミウムおよびヒ素などの有害成分も微量ながら含まれている。

今回の連続燃焼実験においては、上記4種類のプリント配線板のうち、最も供給実績の大きいと思われるSC-2を選び実験試料とした。

7-2 実験装置および実験方法

図7-1に実験装置のフローシートを図7-2に実験装置の写真を示す。燃焼炉型式は安定した連続燃焼状態を維持させるため、流動層方式とした。燃焼反応管本体はステンレス製(SUS314)で、内部寸法は40mmφで、ガス分散器より排気口までの高さは400mmである。管内下部のガス分散器には、ピッチ7mm、千鳥配列で1mmφの孔を空け、微粉末の灰が落下しないよう100meshの金網を装着した。なお、層断面積に対しての開孔比は0.81%である。燃焼灰はガス分散器から30mmの高さに設置された溢流管で、オーバーフローにより排出ホッパーに排出される。

加熱炉は赤外線ゴールドイメージ炉で高エネルギー密度の赤外線ランプを熱源とした輻射熱によ

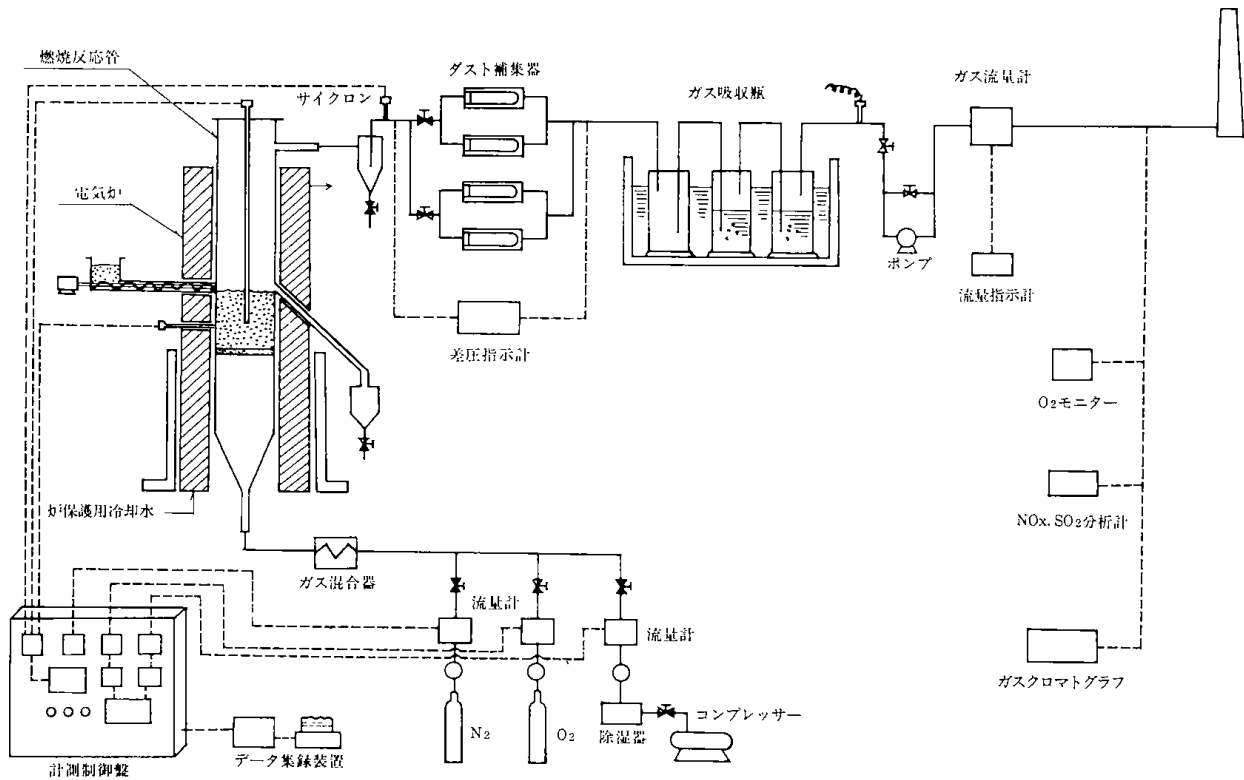


図7-1 連続燃焼実験装置

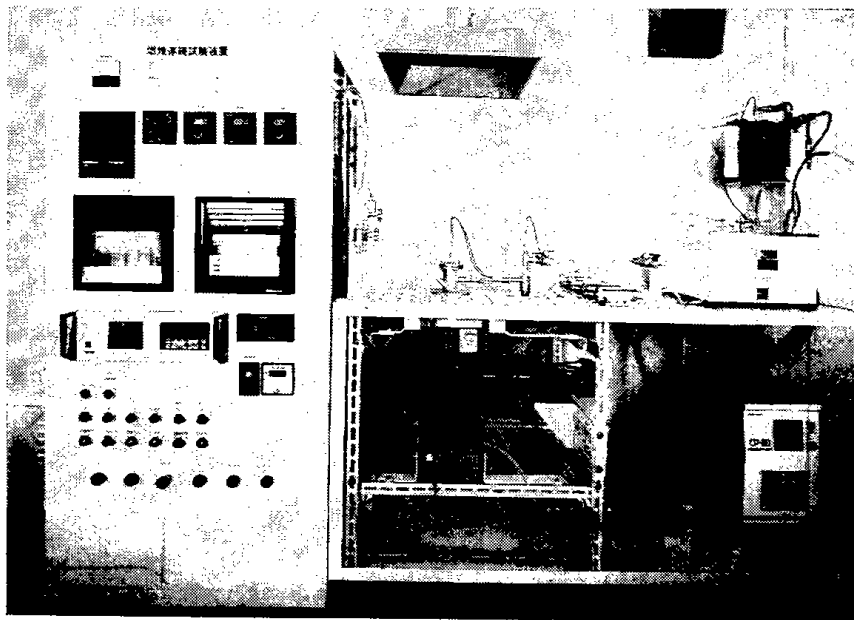


図7-2 実験装置の写真

り高温ゾーンを短時間で高精度に加熱できる電気炉を使用した。

なお、炉材を保護するため冷却水を流入できる構造になっている。試料の供給はガス分散器上30mm

の位置にスクリーフィーダー型の供給機を設置し連続的に供給した。なお、スクリー先端部でのコーキングを防止するため、スクリー外部を水冷管により冷却した。燃焼用空気および流動化

空気は除湿器で水分を除去した後、マスフローコントローラで所定の流量に調整し、反応管の低部より送入了。また、酸化雰囲気および還元雰囲気それぞれの実験ができるように酸素、窒素ボンベと流量計、ガス混合器を設置してある。燃焼排ガスに伴って飛び出す微粉塵はダスト捕集器に取り付けてあるセルロース系の円筒濾紙フィルターで捕集した。ガスはさらに10℃の恒温槽内には3本の吸収瓶を設置し、このうち2本の吸収瓶には100mℓの1規定塩酸を入れ、ダスト捕集器で捕集しきれないガス状金属類を液吸収した。

ガスは吸引ポンプによりガス流量計を経て系外に排出した。この場合、実験の温度条件によってはガスが急激に発生し、ダスト捕集器の円筒濾紙フィルターが目詰まりを起こし、ガスの流通が阻害されるので捕集器の入口と出口の差圧を30～150mmAqの範囲内になるよう吸引ポンプのガス流量をバルブ操作によって調整できるようにした。

実験は燃焼反応管に所定量の石英砂を充填し、流動化空気を流し粒子を流動化させ、所定の温度に制御、定常になったところで試料を連続的に供給

し実験を行った。排ガス中の残余酸素濃度は酸素濃度計で連続測定し、ガス分析は、ガスクロマトグラフを用いて行った。

7-3 実験結果および考察

実験試料で対象とした廃コンピューターのプリント配線板はガラス繊維を基材にエポキシ樹脂で固めたプリント基板とICなどの電子部品で構成された複合物資である。

回分燃焼実験装置で温度条件を変えた燃焼実験ではいずれの条件でも他のプラスチック廃棄物同様、急激なガス発生を伴った燃焼が確認できた。そこで、本実験は所定の温度条件(400, 600, 700, 800, 900℃)で連続燃焼させた場合のプリント配線板の燃焼性と金属類の挙動について検討を行った。さらに燃焼により有害金属類が層内に残存するのか、また、ダストあるいはガスに伴って排出されるのか、その割合について重量パーセントで求め金属類の挙動について検討した。

図7-3にプリント配線板の連続燃焼実験における物質収支の一例を示す。燃焼に費やされたもの

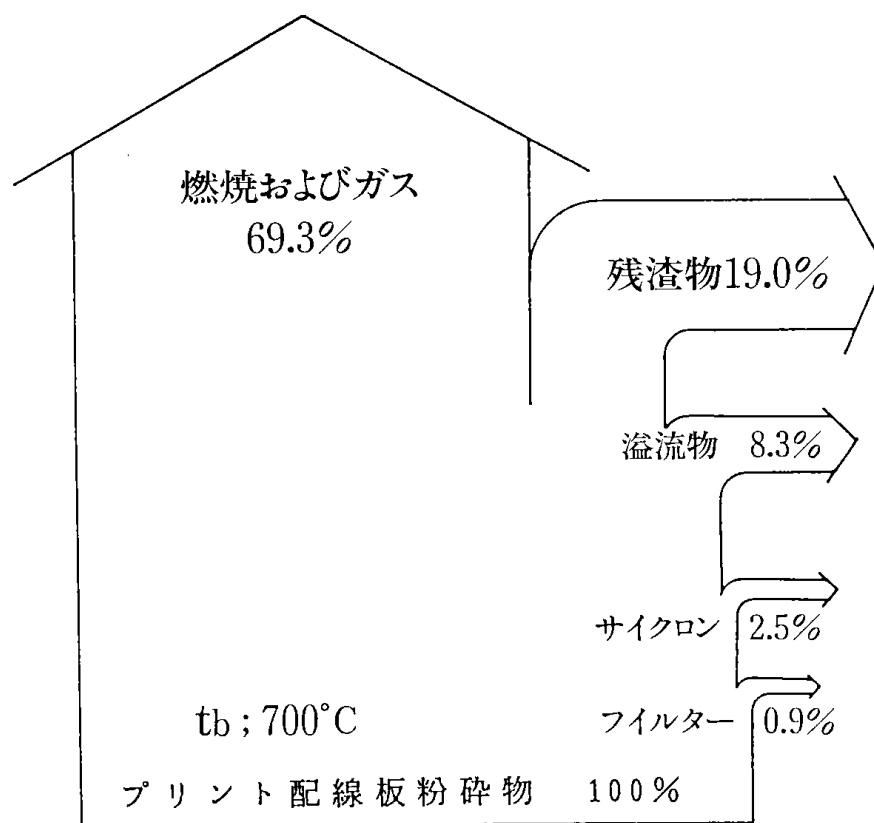


図7-3 燃焼実験における物質収支

表7-4 各燃焼温度条件における金属類の挙動

金

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	91.86	84.20	74.01	96.45	94.24
溢 流 物	4.76	3.81	1.21	0.41	0.49
サイクロン	3.37	11.99	24.77	2.12	5.25
フィルター	0.0008	0.003	0.003	0.009	0.006
吸 収 液	0	0	0	0	0

クロム

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	83.75	51.91	51.91	90.25	92.58
溢 流 物	4.13	13.40	4.50	2.42	1.38
サイクロン	7.32	19.53	18.64	3.72	4.48
フィルター	4.80	15.19	9.21	3.62	1.56
吸 収 液	0	0	0	0	0

カドミウム

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	71.14	26.74	21.37	20.28	20.15
溢 流 物	5.43	5.02	0	0	0
サイクロン	14.49	49.63	38.20	15.47	31.93
フィルター	8.97	17.98	40.38	64.26	47.89
吸 収 液	0.02	0.04	0.04	0.01	0.03

銅

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	94.44	92.03	89.44	97.70	98.51
溢 流 物	2.23	2.61	0.74	0.23	0.30
サイクロン	1.15	4.99	8.97	0.74	0.77
フィルター	0.18	0.37	0.85	1.33	0.41
吸 収 液	0.0006	0.001	0.001	0.0008	0.003

表7-4 各燃焼温度条件における金属類の挙動 (つづき)

アルミニウム

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	97.73	76.07	85.09	92.08	93.38
溢 流 物	1.09	12.70	6.69	2.01	1.40
サイクロン	0.97	11.22	7.34	1.97	2.06
フィルター	0.22	5×10^{-3}	0.87	3.93	2.78
吸 収 液	0.0003	0.005	0.0003	0.0008	0.0008

鉄

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	92.81	77.84	65.81	95.69	96.36
溢 流 物	3.75	11.19	4.17	0.97	0.14
サイクロン	3.02	10.23	29.39	1.18	1.17
フィルター	0.42	0.74	0.63	2.15	2.33
吸 収 液	0.001	0.002	0.003	0.0001	0.0001

亜鉛

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	90.79	77.09	63.82	91.58	92.92
溢 流 物	4.72	12.55	5.15	1.43	0.55
サイクロン	4.19	10.24	30.29	2.74	3.64
フィルター	0.23	0.13	0.74	4.25	2.89
吸 収 液	0.07	0.08	0.07	0.08	0.09

スズ

[w t %]

	4 0 0 °C	6 0 0 °C	7 0 0 °C	8 0 0 °C	9 0 0 °C
残 渣	98.41	95.78	87.55	98.86	99.35
溢 流 物	0.06	0.24	0.22	0.15	0.17
サイクロン	1.44	3.91	12.12	0.85	0.43
フィルター	0.08	0.07	0.11	0.14	0.05
吸 収 液	0.0005	0.0007	0.0007	0.0002	0.0002

とガスになるものが69.3%，反応管内の残渣物が19%，溢流物が8.3%。ガスに伴ってサイクロンに飛び出すものが2.5%，フィルターで捕集されるものが0.9%であった。プリント配線板を1mm以下の微粉に粉碎したものを流動層方式での燃焼としては飛び出しが少なかった。

表7-4は各設定温度条件で連続燃焼させた場合の層内残渣，溢流物，サイクロン，およびフィルター，ガス吸収液に捕集された金属類をそれぞれ重量パーセントで示したものである。測定した金属のうち，アルミニウム，銅，スズ，鉛の挙動は燃焼温度にほとんど関係なく，大半（約75%以上）は残渣中に残る。クロム，鉄，亜鉛も残渣中に残る割合が大きい，これらの割合は燃焼温度により変化し，700℃で最小値を示した。

ガスに伴って燃焼炉外へ飛び出すこれらの金属の大部分はサイクロンおよびフィルターで捕集され，吸収液まで到達するものはほとんどないか，ごく微量であった。一方，カドミウムについては，燃焼温度600℃以上で残渣中には20%～25%程度しか残らず，サイクロンおよびフィルターまで達する割合が大きかった。また，いずれの燃焼温度でもごく微量であるが，吸収液中にもカドミウムが認められた。

図7-4には設定層内温度800℃での燃焼実験における有害重金属類のマスバランスを示す。鉛，ク

ロムは残渣中に90%以上残り，サイクロンおよびフィルターへの飛び出しは鉛が2.1%，クロムが7.3%であり，いずれも吸収液までは到達してないことがわかる。一方，カドミウムは鉛，クロムとは異なり残渣は20.3%と少なく，フィルターへは64.3%と高割合となり，サイクロンへは15.5%であり，吸収液にわずかながら認められたが，溢流物中には認められなかった。

前章までの燃焼基礎実験あるいは回分型の燃焼実験装置での実験結果ではカドミウムの還元雰囲気での実験結果を除き，有害金属類のほとんどが残渣中に残存することが明らかになったが，本研究の連続燃焼実験でも同様の傾向を示した。ただ，カドミウムについては空気による流動化状態とする流動層方式の燃焼においても前章の回分型の還元雰囲気での実験結果と同様，飛び出しが多い傾向を示した。このことは，試料がスクリーフィーダーにより連続的に反応層内に供給され，流動状態の中で気化温度の低いカドミウムは空気と十分な接触時間をもたずに急激に気化するため，サイクロンへ飛び出すものと考えられる。また，流動層上面に設置してある溢流管から排出される溢流物の分析結果からもこのことが推測される。

以上の連続燃焼実験の結果から有害金属類のほとんどが残渣中に残存することがわかった。ただ，カドミウムについては空気と十分接触するよう層

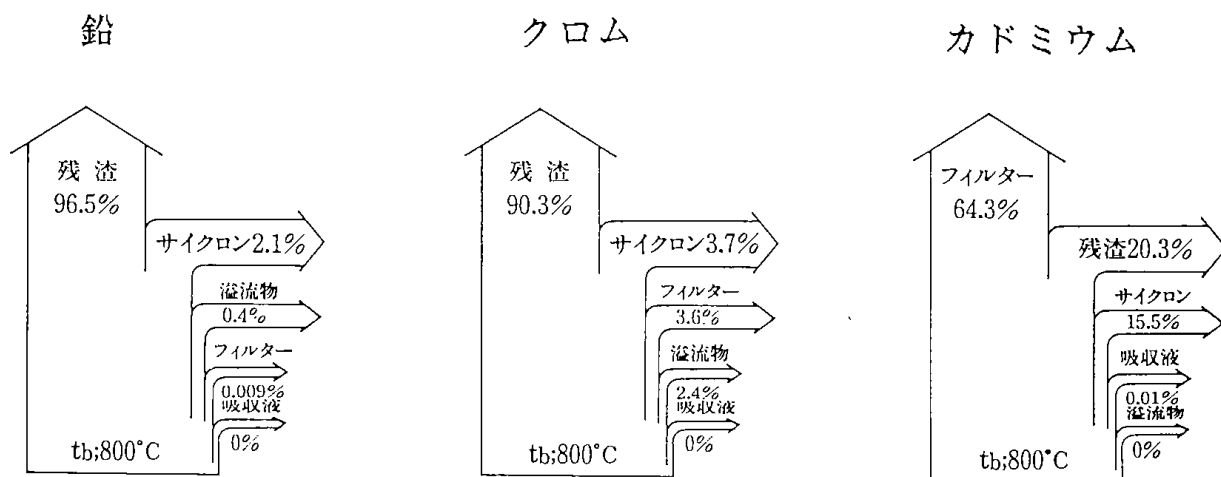


図7-4 燃焼実験における有害重金属類のマスバランス

内滞留時間を考慮に入れた燃焼方法が必要かと思われる。なお、燃焼により飛び出した金属類のほとんどがサイクロンあるいはフィルターで捕集されることが明らかになった。したがって、廃コンピュータプリント配線板を処理する燃焼装置に

おいてはサイクロン及びフィルターは欠くべからざるものと言える。

適正な燃焼方法と微粉塵を十分捕集できる燃焼装置の設計によって有害金属類を環境に排出しない処理方法が確立できるものとする。

第8章 本 研 究 の 総 括

先端産業廃棄物の代表例を廃コンピューターとみなし、廃コンピューター中にあるIC等の電子部品が搭載されたプリント配線板を実験試料とし、燃焼により廃プリント配線板の減容化を図り、系外に有害物を放出することなく先端産業廃棄物を燃焼処理するプロセス開発に必要な基礎研究を行った。

得られた成果は以下のようにまとめられる。

- (1) 廃コンピューターの成分組成は、メーカー、機種、年式等によって異なるが、燃焼などの処理には組成の把握が必要であることから、昭和55年～昭和58年にかけて生産された3台の廃コンピューターを解体し、おおまかに金属類、プラスチック類、ガラス類、電線類、プリント基板類の5成分に分類し組成を分析した。その結果、金属類46.1～69.7%、プラスチック類11.7～16.3%、ガラス類6.6～22.3%、電線類1.5～3.6%、プリント基板類9.4～11.7%が得られた。

廃コンピューターのうち、プリント基板類には電子部品が取り付けられているため、燃焼により有害物の発生が考えられたので、プリント基板類の工業分析ならびに元素分析を行った。工業分析の結果、揮発分23.6～31.6%、固定炭素分29.4～55.2%、灰分21.2～39.0%。水分0.1～0.6%であった。灰分の多くはプリント基板の基材となっているガラス繊維である。高位発熱量は2,120～3,450 kcal/kgであり、燃焼のためには十分な発熱量を有している。しかしながら、元素分析の結果、炭素等の可燃分を含む一方で、塩素が1.0～1.3%燃焼性硫黄分が0.6%程度含まれており、燃焼によって塩化水素、硫黄酸化物の発生が考えられるので燃焼処理にはこれらの除去対策が必要であることがわかった。

有害金属の種類およびその濃度を求めるため、高周波発光分析装置によりプリント基板類の無機成分の定量分析を行った結果、コンピューターの種類によるプリント基板類の無機成分組成に明確な差異はみられず、主成分では銅、鉛、スズの含量が多かった。また、クロム、カドミウム、ヒ素等の有害成分が微量ではあるが検出さ

れたことから、燃焼処理においては、これらの挙動を把握し系外に排出しないよう適切な対策が必要であることがわかった。

- (2) 先端産業廃棄物を燃焼により減容化する技術を確立するためには、燃焼による重量減少率の把握が必要であることから、ガラス布基材エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス不織布複合基材エポキシ樹脂、紙基材フェノール樹脂の3種類のプリント基板用銅張積層板について、燃焼基礎実験装置により空気雰囲気500℃、700℃、900℃における重量減少率および900℃における減容率を求めた。重量減少率はエポキシ樹脂系が500℃で約50%、700℃以上で約60%であったのに対し、フェノール樹脂系は500℃で約80%、700℃以上では約85%であった。また、減容率はエポキシ樹脂系が5～11%であったのに対し、フェノール樹脂系は約44%であった。しかし、燃焼残渣の状態から簡単な粉碎、圧縮をすることにより、より大きな減容率が得られるのと考えられる。

燃焼過程における有害金属の挙動を調べるため、鉛、銅、カドミウム、クロムの単体粉末を空気雰囲気と窒素雰囲気において700℃で加熱した場合の基礎データを求めた。

空気雰囲気では銅、鉛、カドミウムは酸化のため重量が増加したが、クロムについては変化はなかった、窒素雰囲気においては、いずれも酸化の影響は除去され、銅、鉛、クロムは若干の減少であるが、カドミウムについては約550℃のところで大きな融解による減少がみられた。

- (3) 単体金属の燃焼過程での物資収支を求めた結果、鉛、クロムについては空気および窒素いずれの雰囲気中でも残渣に残るものがほとんどであった。銅の場合、空気および窒素いずれの雰囲気においても炉内の温度の低い部分へ凝結した。カドミウムについては、空気雰囲気においてはほとんどが残渣に残るが、窒素雰囲気の場合大部分気化するが炉内の温度の低い部分に凝結するものと考えられた。

廃コンピューター4種類のTGカーブを求めた結果、どの試料も300℃までに約5%の重量が減少し、300℃以上になると急激な重量減少が始まった。重量減少はいずれの機種も35~50%であった。

- (4) 回分型の燃焼実験装置を用いて有害金属類の燃焼における挙動ならびにプリント基板の燃焼性について検討を行い、さらに燃焼排ガスおよび燃焼残渣灰の分析を行った。

炉内温度400, 600, 700, 800℃の温度条件で試料を炉内に投入した実験では、400℃の時は試料投入後1分くらいでガスが発生し20分ほどでほとんど燃焼してしまうが、燃えにくいものが若干残り燃焼完了に要する時間は長かった。700~800℃では数秒でガスが発生し12分程度で燃焼が完了した。

試料を予め炉内に充填し常温から700℃まで昇温する方法で行った実験では約200℃でガスが発生し始め、徐々に燃焼が進行し、約33分後に残余酸素濃度が最低値を示し、約450℃でガス発生量が最大となった。

実験結果から、プリント基板類の回分燃焼には投入直後のガス発生時に完全燃焼できるよう適正な空気量を供給することが必要と考えられた。

400℃の温度条件下での排ガス組成は可燃性ガスの濃度が低かった。600~800℃の条件では残余酸素濃度が2~5%の時に可燃性ガスの濃度が高かったが、これは急激なガス発生に伴い空気量不足となったものと考えられた。NO_x発生量は温度による顕著な傾向は見られず、6~350ppmの範囲であった。SO₂発生量については、残余酸素濃度2~5%の範囲において温度が高いほど高濃度となった。

炉内に予め試料を充填し昇温させた場合には、温度が高くなるほど排ガス中の可燃性ガス濃度は低かった。NO_x発生量はいずれの試料も500℃の時に最大値を示し、SO₂発生量も400℃、500℃で高かった。これは、450℃近傍でガスの発生量が多くなるためと考えられた。燃焼による減量率を検討した結果、SA-1:31.2%, SB-1:45.5%, SC-1:26.6%, SC-2:33.7%の減量率が得られ、試料により差が見られた。こ

のことは算出した物質収支の結果でも同様の傾向を示した。これは対象としたプリント基板にメーカー、年式、機種による構成材料の違いがあるためと考えられた。

回分型の燃焼実験によって得られた燃焼残渣物の無機成分について重金属を中心に定量分析を行った結果、組成は各試料、燃焼条件により多少異なるが主成分は銅、アルミニウム、鉛、スズ、鉄、カルシウム等であった。

いずれの燃焼残渣物についても有害金属として鉛の他、微量のヒ素、カドミウム、クロム等が存在したが水銀は検出されなかった。

これらの有害成分がダストあるいはガスに混入して排出される割合を調べるため、フィルターおよびガス吸収瓶に捕集された金属を定量した結果、鉛は試料10gの燃焼により数十~数百μg排出されるがほとんどがフィルターで捕集された。銅の排出量は鉛の百分の一程度であり、ダストあるいはガスに混入して排出されにくいことを示した。カドミウムは最大で数mg存在したが、ダストあるいはガスに混入して排出されるのは、その数百分の一でありその大部分はフィルターで捕集された。クロムはカドミウムより排出されにくくヒ素はいずれの実験資料についても排出されなかったことから、系外に排出されないものと思われた。

- (5) 回分型の燃焼実験装置を用い、酸素と窒素を混合した雰囲気ガスにより酸素濃度を0, 5, 10, 15, 21%, 炉内燃焼温度を800℃とした場合の重金属類の挙動に及ぼす燃焼雰囲気ガスの影響について検討した結果、燃焼残渣中の鉛とカドミウムの量は雰囲気ガスの酸素濃度に関係なく、ほぼ一定であった。フィルターに捕集された銅及びクロムの量は雰囲気ガス組成に関係なく、ほぼ一定であったが、鉛及びカドミウムの場合、いずれも酸素濃度の増加につれ排出量が減少する傾向を示した。

以上のことから、金属によっては雰囲気ガスの組成により排出される量に変化し、特に鉛、カドミウムは還元雰囲気では排出量が多いことがわかった。したがって、プリント配線板を燃焼処理する場合、過剰空気条件で燃焼させることにより、有害金属の排出を抑えることがで

きるものと考えられた。

還元雰囲気における燃焼実験では、鉛は試料10gの燃焼により、数十～数百 μg 排出され燃焼温度の上昇とともに、わずかに増加する傾向がみられ、そのほとんどがフィルターで捕集された。銅の排出量は数 μg と少なく、還元雰囲気においても排出されにくいことを示した。カドミウムは温度の上昇とともに排出量は増加し、700 $^{\circ}\text{C}$ で最大84.5%に達した。これは還元雰囲気における燃焼ではカドミウムは気化し、そのほとんどが排出されることを示していることから、十分に酸化される条件で燃焼させる必要がある。クロムは還元雰囲気においても、その排出量は極めて少なかった。燃焼残渣物中に存在するクロムとヒ素の量は空気量が十分な条件での燃焼の場合とほぼ同じであり、これら微量成分は燃焼雰囲気に関係なく、その大部分が燃焼残渣物中に存在することを示した。一方、カドミウムの量は著しく少なく、還元雰囲気では排ガス中に排出されたことを示した。

(6) 流動層方法による連続燃焼実験装置を用い、400, 600, 700, 800, 900 $^{\circ}\text{C}$ でプリント配線板を連続燃焼させた。

物質収支の一例を示すと、700 $^{\circ}\text{C}$ では燃焼に費やされたものとガスになるのが69.3%，反応管内の残渣物が19.0%，溢流物が8.3%，サイクロンに飛び出すものが2.5%，フィルターで捕集されるのが0.9%であった。

各燃焼温度条件で連続燃焼させた場合の層内残渣、溢流物、サイクロン、フィルターおよびガス吸収液に捕集された金属類の重量割合を求めた結果、アルミニウム、銅、スズ、鉛は燃焼温度による影響はほとんど無く、大半が残渣中に残存した。クロム、鉄、亜鉛も残渣物の残る割合が大きく、その割合は燃焼温度により変化した。ガスに伴って飛び出すこれら金属はサイクロン、フィルターで大部分が捕集され、吸収液へはほとんど到達しなかった。

連続燃焼時における有害重金属類のマスマランスの一例を示すと、800 $^{\circ}\text{C}$ では鉛、クロムは残渣物に90%以上残り、サイクロン、フィルターへの飛び出しは鉛が2.1%，クロムが7.3%であり、いずれも吸収液までは到達しなかった。カ

ドミウムは鉛、クロムとは異なり、残渣物に20.3%，フィルターへ64.3%，サイクロンへ15.5%であり、回分方式による還元雰囲気での実験結果と似た傾向を示した。これは試料が反応層内に供給された際に、カドミウムは空気と十分に接触せずに急激に気化し、飛び出したものと考えられた。

連続燃焼実験の結果、有害金属のほとんどが残渣中に残存することがわかったが、カドミウムについては空気と十分接触するよう層内滞留時間を考慮した燃焼方法が必要と考えられた。

廃コンピュータプリント配線板の燃焼では適正な燃焼方法と微粉塵を十分捕集できる燃焼装置を設計することによって、有害金属類を環境に排出させない処理方法が確立できるものと考えられた。

引用文献

- 1) 日本の電子計算機編集専門委員会編, 日本の電子計算機, (社)日本電子工業振興協会および日本電子計算機(株) (1993)
- 2) 池田孝, “先端産業からの廃棄物の処理と再利用”, クリーンジャパン, 67(1988)
- 3) 環境庁企画調整局環境影響審査課, IC産業環境保全関連資料, 日本環境衛生センター (1985)
- 4) 環境庁企画調整局環境影響審査課, ガリウムひ素系半導体環境保全関連資料, 日本環境衛生センター (1985)
- 5) 環境庁企画調整局ほか, IC産業環境保全実態調査報告書 (1987)
- 6) Lee, E. et al., “Waste Treatment for Silicon Valley Computer and Electronic Supporting Industries”, 41st Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings, pp.652-658 (1987)
- 7) フジ・テクノシステム編, “石炭灰処理システムと有効利用技術” (1981)
- 8) Subcommittee on the Geochemical Environment in Relation to Health and Disease U.S. National Committee for Geochemistry, “Trace - Element Geochemistry of Coal Resource Development

- Related to Environmental Quality and Health”,
National Academy Press Washington,
D.C.(1980)
- 9) プリント回路学会編, “プリント回路一般と電気回路”, 社団法人日本プリント回路工業会 (1990)
- 10) 日本規格協会, JISハンドブック公害関係 (1988)
- 11) 安田憲二, 大塚幸雄, “廃棄物の焼却に伴う重金属の排出挙動(Ⅲ)”, 大気汚染学会誌, 21 (3), pp.191-196(1986)
- 12) 西谷ら, “焼却工場排ガス中の水銀の挙動に及ぼす塩化水素ガスの影響について”, 第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 8-5, pp.261-264 (1990)
- 13) 理化学辞典 (第4版), 岩波書店 (1989)

研 究 成 果

[口頭発表]

- H 3. 7 廃コンピューターの燃焼基礎特性 (I)
細田英雄, 武内 洋, 出口 明
原口謙策, 新川一彦 化学工学会 (米沢大会)
- H 4. 7 廃コンピューターの燃焼基礎特性 (II)
武内 洋, 細田英雄, 出口 明
原口謙策, 新川一彦 化学工学会 (室蘭大会)
- H 4.11 廃コンピューターの燃焼処理に関する実験的考察
出口 明, 新川一彦, 原口謙策
武内 洋, 細田英雄 廃棄物学会第3回研究発表会

[誌上発表]

- H 3. 9 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明 北海通産情報 第46巻第9号
- H 3. 9 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 細田英雄
新川一彦, 原口謙策, 前河涌典 平成2年度公害特別研究報告集
- H 3.10 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 細田英雄
新川一彦, 原口謙策, 前河涌典 平成2年度廃棄物の処理と資源化技術
に関する総合研究
- H 4. 7 電子機器廃棄物の現状
出口 明 金属 Vol 62, No.7
- H 4.10 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 細田英雄
新川一彦, 原口謙策, 前河涌典 平成3年度公害特別研究報告集
- H 4.10 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 細田英雄
原口謙策, 新川一彦, 前河涌典 平成3年度廃棄物の処理と資源化技術
に関する総合研究
- H 5.10 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 細田英雄
原口謙策, 新川一彦, 前河涌典 平成4年度公害特別研究報告集
- H 5.10 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 新川一彦
原口謙策, 細田英雄, 前河涌典 平成4年度廃棄物の処理と資源化技術
に関する総合研究
- H 6.10 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 新川一彦
原口謙策, 前河涌典 平成5年度公害特別研究報告集
- H 6.10 先端産業廃棄物の処理に関する研究
出口 明, 武内 洋, 新川一彦
原口謙策, 前河涌典 平成5年度廃棄物の処理と資源化技術
に関する総合研究

[報道関係]

北海道新聞	「プリント配線板の処理」	H 3. 9. 9
野田経済国会通信	「先端産業廃棄物の処理に関する研究」	H 3.10. 1

〈謝 辞〉

本研究の遂行にあたり，実験用試料の提供を頂きました住友ベークライト(株)回路材料研究所の関係各位，制御機器の設計，保守にご協力頂いた当所，総務部の三浦健一技官，実験装置の製作にご協力頂いた当所，総務部の笹森政敬技官に心からお礼申し上げます。

Research on Waste Treatment of Advanced Technology Products

Akira Deguchi *, Hiromi Takeuchi *, Hideo Hosoda *,
Kazuhiko Niikawa *, Kensaku Haraguchi ** and Yhosuke Maekawa *

* Resources and Energy Engineering Division
** Bioscience and Chemistry Division
Hokkaido National Industrial Research Institute,
Agency of Industrial Science and Technology,
Ministry of International Trade and Industry

SYNOPSIS

The amount of electronic equipment for disposal is increasing. It contains toxic metals and there is a danger of these metals diffusing to our living space. To treat of advanced technology products without releasing the toxic metals, this research involves the following mainly using printed wiring board with some circuits (PWBC) :

- 1) Combustion treatment to decrease their volume.
- 2) Behavior of heavy metals during combustion.
- 3) Feature of fluidized bed.

In this program, the following results were obtained.

(1) The component of the waste personal computer is different according to the produced companies, the kind of machines and the produced years. Three kinds of waste computers which were produced in between 1980-1983 were roughly analysed. As a result, the metal component amounted 46.1-69.7%, the plastic one 11.7-16.3%, the glass one 6.6-22.3%, the electric wire one 1.5-3.6% and PWBC one 9.4-11.7% was obtained.

The results of the proximate analysis of PWBC were as follows: volatile matter 23.6-31.6%, fixed carbon 29.4-55.2%, ash 21.2-39.0% and moisture 0.1-0.6%. The main component of the ash was the glass fiber which was used in printed wiring boards to reinforce them. The high heating value was ranged from 2,120-3,450 kcal/kg, and this value is high enough for PWBC to treat by combustion. According to the ultimate analysis, the concentration of the chlorine and the combustible sulfur were 1.0-1.35% and about 0.6%, respectively, so that the hydrogen chloride (HCl) and the sulfur oxide (SO_x) must be contained in the flue gas of PWBC. Some removal treatment of HCl and SO_x from the flue gas will be needed.

The quantitative analysis of the inorganic components in PWBC was done using an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP - AES). It was clear that there was not an evident difference in inorganic components among different kinds of the personal computers, and that copper, lead and tin were contained with relatively high concentration. Chromium, cadmium and arsenic were also contained as trace elements. The prediction of the behavior of toxic metals during the combustion of PWBC is necessary to reduce the emission of them to environment.

(2) To reduce the weight and the volume of wasted PWBC using combustors, the preliminary tests were carried out using three kinds of new copper - clad laminates (CCL). The weight of CCL can be reduced by more than 60% in 700°C. To estimate of the decreased volume rate of

CCL by combustion is difficult but it can be reduced largely. Because the ash of CCL is easy to crumble with a simple crushing procedure.

To predict the behavior of toxic metals, the basic experiments were performed using a thermogravimetry analyser. Lead, copper, cadmium and chromium were heated up in the atmosphere of air or nitrogen gas in 700°C. Especially, cadmium showed a great decrement of weight around 550°C in the atmosphere of nitrogen gas.

(3) The fate of metals in wasted PWBC, in a combustion process, are divided into three streams: residual ash, captured ash and emitted ash. That of pure metals, cadmium, copper, lead and chromium, was experimentally studied using a small-scale experimental apparatus. Metals were found primarily in the residual ash. In some cases, the condensation of the vaporized metals were observed in a part of the experimental apparatus where the temperature was relatively low comparing with another part. This inclination was distinguished in the case of cadmium under the atmosphere of nitrogen.

(4) The fate of PWBC and toxic metals were observed using a batch-type electric furnace. Experiments were performed with the furnace temperature being equal to 400, 600, 700 and 800°C. The higher the temperature, the faster the completion time of the combustion. The emission rate of NO_x was not affected by the furnace temperature and ranged from 9 to 488 ppm. To measure the ratio of weight loss of wasted PWBC in a process of combustion, four kinds of PWBC were used. As a result, the weight of wasted PWBC could be reduced from 26.6% to 45.5%. These difference comes from the difference of the company, the produced age, the type of machines and so on. Furthermore, it was clear that the toxic metals were mainly split between the residual ash and the captured ash by the quantitative analysis. Concentrations of metals in ash were determined using an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES).

(5) The fate of toxic metals in a wasted PWBC was observed using a batch-type electric furnace. Experiments were performed with changing oxygen concentration, 0, 5, 10, 15 and 21%. Temperature in a furnace was kept constant, 800°C. As a result, the amount of lead and cadmium caught on a filter was decreased with increasing of oxygen concentration. Those of copper and chromium did not show remarkable changes. It is concluded that the emission of toxic metals from combustion process of wasted PWBC can be reduced by introducing an excess air into a combustor.

In the condition of a reducing atmosphere, a small amount of lead was vaporized and its amount was slightly increased with increasing temperature. The concentration of copper, chromium and arsenic in residue did not change after heating process in a reducing atmosphere. On the contrary, the amount of emission of cadmium was extremely large, up to 84.5% at 700°C.

(6) Using a fluidized bed, combustion experiments were carried out with changing the bed temperature, 400, 600, 700, 800 and 900°C. The inner diameter of a fluidized bed was 40mm and PWBC was fed continuously. A typical mass balance showed that the exhaust for combustion was 69.3%, the residue 19.0%, overflow residue 8.3%, cyclone ash 2.5% and filter ash 0.9%.

The fate of toxic metals in a wasted PWBC was also observed. As a result, almost of aluminum, copper, tin and lead existed in residue, being independent of combustion temperature. The toxic metals elutriated by exhaust gas were almost caught by a cyclone and a filter, so that the amount of these metals in absorbent was quite little.

A typical mass balance of chromium showed that more than 90% of it was in residue, 7% in filter and nothing in absorbent. On the contrary, in the case of cadmium, about 20% was in residue, 64% in filter and 16% in cyclone and this inclination was similar with the result obtained

under a reduction atmosphere in a batch – type furnace.

According to continuous combustion experiments, most of toxic metals existed in the residue after combustion, but in the case of cadmium, an oxidation atmosphere and a rapid contact with oxygen were necessary to avoid the elutriation of cadmium from a bed.

In conclusion, the fluidized bed combustor is useful for the combustion of PWBC, if a suitable way of combustion will be adopted and a high efficiency for fine dust collection will be equipped.

This research was conducted as a part of the special research projects for the Prevention on Environmental Pollution.

北海道工業技術研究所報告
第 62 号

平成6年9月30日 印刷

平成6年9月30日 発行

発行所 工業技術院 北海道工業技術研究所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011-(857) 8400

印刷所 有限会社 アクトプリント
札幌市白石区菊水8条2丁目21番地
電話 011-(814) 1221

REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

No.62 September 1994

Research on Waste Treatment of
Advanced Technology Products

Contents

Chapter 1	Present Situation and Problems of Waste of Advanced Technology Products	(1)
Chapter 2	Characterization of Waste of Advanced Technology Products	(3)
Chapter 3	Basic Research on Combustion of Printed Wiring Boards and Toxic Metals	(7)
Chapter 4	Basic Research on Combustion of Printed Wiring Boards with Some Circuits (PWBC)	(15)
Chapter 5	Combustion Experiments of PWBC Using a Batch - Type Apparatus ...	(19)
Chapter 6	Behavior of Toxic Metals after Batch - Combustion of PWBC	(28)
Chapter 7	Combustion Characteristics and Behavior of Toxic Metals after Continuous Combustion of PWBC	(35)
Chapter 8	Conclusions	(43)

Published by

Hokkaido National Industrial Research Institute
2-17 Tsukisamu - Higashi, Toyohira - ku, Sapporo 062, Japan