

プラスチック－無機複合廃棄物のリサイクル Recycling of Polymeric Waste Materials

○学 菅野 太一 (山大院) 佐藤 広一 (山大院) 正 多賀谷 英幸 (山大院)

Taichi Sugeno, Hirokazu Sato and Hideyuki Tagaya, Yamagata University

It is not easy to recover organic and inorganic compounds from waste IC devices because inorganic valuable materials of them were covered and protected by thermosetting resin such as epoxy resin. Incineration treatment was believed as the possible recycling process of inorganic valuable materials. However, organic compounds were not recovered. We have already reported that molding materials of thermosetting resin such as phenol resin and epoxy resin could be decomposed easily into their monomers in sub- and supercritical water. In this study recovery of organic chemicals and inorganic materials was attained by the treatment of various plastic - inorganic composites in high-temperature water. We have confirmed the effects of pretreatment and reaction conditions such as temperature, reaction time and additives on the yields of products.

Key Words : High Temperature Water, IC Device, Thermosetting Resin, Chemical Recycling

1. 緒言

近年、プラスチック材料等の排出廃棄物の質の変化と最終処理場の残余容量の減少が大きな社会問題となっており、廃プラスチックの有効なリサイクルプロセスが望まれている。特に熱硬化性樹脂は、熱可塑性樹脂のような加熱・再成形によるマテリアルリサイクルが適用できず、直接燃焼よりも適切な資源活用法の開発が切望されている。一方、超臨界水は、誘電率が低く、有機化合物を可溶化できる特徴があり、またメチレン鎖の切断に効果があるなど、反応媒体としても熱硬化性樹脂を含むプラスチックの反応に効果があることが知られている⁽¹⁾。また、超臨界アルコールは水よりも温和な臨界条件を持ち、浸透性がある媒体として知られている。

本研究では、有効活用のプロセス開発が切望されているプラスチックと無機素材からなる複合体 (IC パッケージ) に注目し、そのプラスチック部分のみを分解することで化学資源として回収し、さらに無機素材、とくに金属を高い純度のまま回収し、そのリサイクルにおける付加価値向上の可能性を見出すことを目的とした。

2. 実験

IC パッケージは、サイズの異なる 2 種類を用いた。小さく樹脂層が薄い試料を IC パッケージ(a)、大きく樹脂層が厚い試料を IC パッケージ(b)とする。

反応においては内容積 10cc のチュービングポンプ式オートクレーブおよび 2L のオートクレーブを用いた。チュービングポンプ式オートクレーブに溶媒 (水またはメタノール)、IC パッケージ ((a)または(b))、添加剤 (Na_2CO_3) を仕込み、所定の反応温度、反応時間で加熱した。その後、吸引ろ過、エーテル抽出を行い、エーテル可溶分と水可溶分に分けた。エーテル可溶分は GC、GC/MS 測定を行った。また、より大きなスケールでの処理を念頭にチュービングポンプ式オートクレーブと同様な反応条件で、2L オートクレーブを用いた反応も試みた。

IC パッケージのプラスチック部分を燃焼し得られた金属や高温流体中で反応処理し回収した金属については SEM またはレーザー顕微鏡を用いて表面観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 ボールミルによる粉碎実験

プラスチック部分のみを剥離させるため、ボールミルに IC パッケージ(b)と粉碎ボールを投入し、一方方向に 24h 回転させ粉碎を試みたが、IC パッケージ(b)のプラスチック部分の一部がわずかに削れただけであった。この結果から何も前処理されていない IC パッケージ(b)は、比較的強い物理的衝撃を与えてもほとんど粉碎されず、金属部分のみの回収は困難であることが分かった。

3.2 燃焼反応

IC パッケージ(a)を数個選び、それぞれを燃焼させた。それらの燃焼前と燃焼後の質量差から IC パッケージ(a)の無機物の組成は 33.13%、有機物の組成は 66.87%であることが分かった。

燃焼し得られた金属部分の SEM 画像を図 1 (a)に示す。燃焼後の金属表面には、炭化した樹脂層が付着していることが分かる。

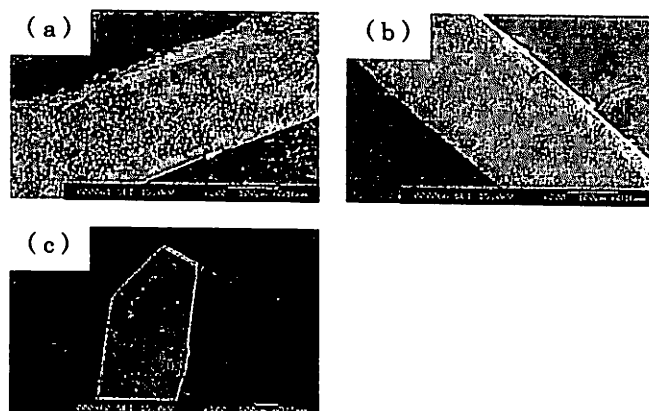


Fig.1 SEM images of the reaction products of IC device (a) after combustion, (b) after decomposition reaction in 5.4wt% Na_2CO_3 aq. 2.0mL at 430°C for 8h, (c) after the reaction in methanol 2.0mL at 400°C for 2h.

3.3 高温水を用いた分解反応

IC パッケージ(a)を 400°C 付近の高温水で処理することで図 2 に示すように、IC パッケージのプラスチック部分の分解が確認された。さらに温度が高く、添加物の量が多くなるほど分解の進行が確認された。

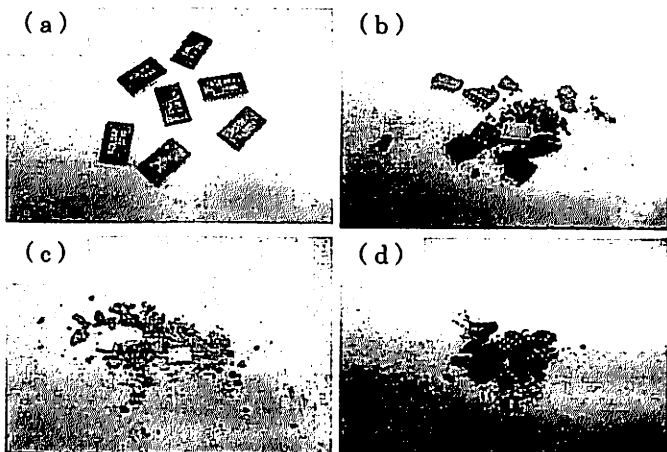


Fig.2 Photographs of (a) raw material, decomposition products of IC device after the reaction for 2h (b) in water 2.0mL at 430°C, (c) in 1.6wt% Na₂CO₃ aq 2.0mL at 430°C, and (d) in methanol 2.0mL at 350°C.

IC パッケージを 430°C の高温水 1mL で 2~8h 処理した結果、図 3 のように反応時間の増加とともに反応率は増加し、8h のときの反応率は 10.7%であった。さらに 1.6wt% と 5.4wt% の Na₂CO₃ の添加で反応は促進された。

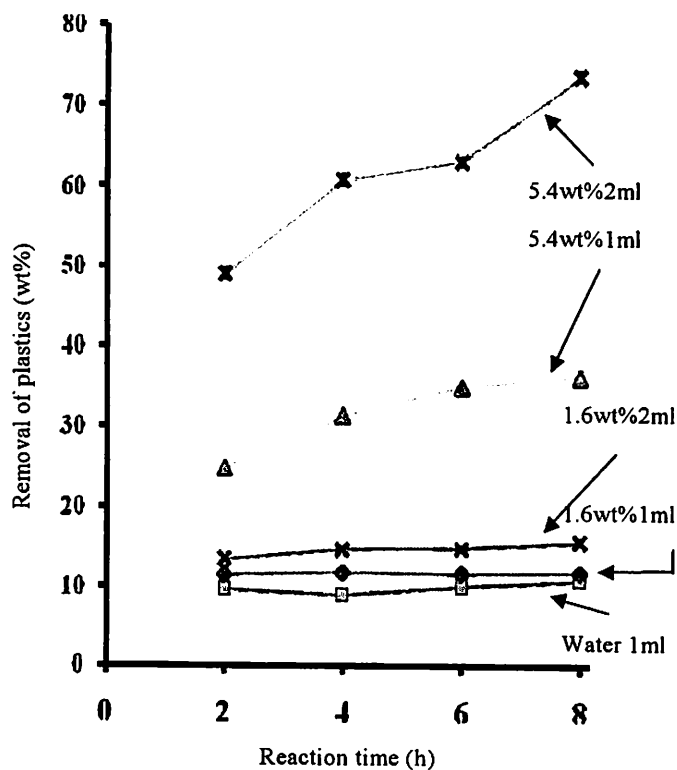


Fig.3 The effects of the reaction time and additive on the reaction of IC device at 430 °C.

樹脂層の薄い IC パッケージ(a)では、350°C 付近の比較的低い温度の加熱処理でも分解できることが分かった。一方、樹脂層の厚い IC パッケージ(b)の場合には、低い温度の加熱処理では形態などの変化は小さかったが、物理的な衝撃で金属表面からの脱離が容易になることが分かった。

図 4 に示すように、これら IC の高温水処理後のエーテル可溶分には、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノールが確認された。

高温流体で処理し得られた金属部分の SEM 画像を燃焼と比較すると、図 1 のように、高温流体で処理した後の金属表面はきれいに金属とプラスチック部分が分離していることが分かった。高温流体による処理プロセスは、IC パッケージから高純度で金属を回収するのに有効であると考えられる。

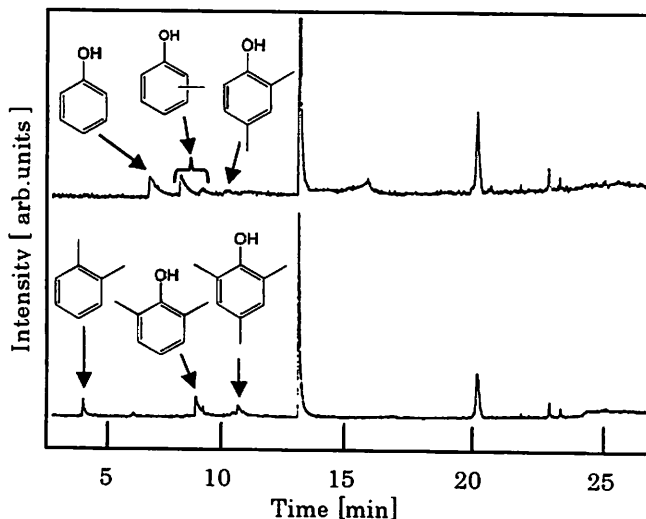


Fig.4 GC/MS chromatogram of the decomposition reaction products of IC device for 2h (a) in water 2.0mL at 430 °C and (b) in methanol 2.0mL at 400 °C.

3.4 高温アルコールを用いた分解反応

高温メタノール処理により、高温水の場合よりも低い温度で金属部分が露出することが分かった。

反応後のエーテル可溶分には、キシレン、ジメチルフェノール、トリメチルフェノールが確認され、アルコールの反応も確認された。

4. 結論

プラスチックと無機素材からなる IC パッケージについて、高温水中および高温アルコール中での反応を試み、熱硬化性部分の可溶化を確認した。高温アルコール中での処理の場合には、高温水の場合よりも温和な条件での処理で金属部分の回収が可能であることが分かった。

参考文献

- (1) 廃プラスチックの液相分解、會田、多賀谷、プラスチックの化学再資源化技術、シーエムシー出版 222-237 (2005) .