

真空加熱法による回路基板のリサイクル技術

Recycling Technology for Printed Circuit Boards Using Vacuum Thermal Treatment

親里 直彦
OYASATO Naohiko

前沢 幸繁
MAEZAWA Yukishige

2001年から施行される家電リサイクル法により、電気製品廃棄物に対するメーカー責任でのリサイクル義務が生ずる。

当社では、電気製品の中でも処理困難物とされている回路基板の、真空加熱法によるリサイクル技術を開発した。真空加熱法は、真空中での高温加熱により蒸気圧が高い金属だけを気化分離する技術である。回路基板処理にこの方法を応用することにより、はんだに含まれる鉛だけを気化させ、分離回収することが可能となる。処理残渣(ざんさ)は、鉛が除去されることにより、環境庁の産業廃棄物埋立溶出基準をクリアする。また、鉛を除去した回路基板は粉碎が容易で、ふるい分離などの簡便な手法により積層銅箔(はく)などの有価値金属が容易に回収できる。

A new law to promote recycling of electric appliances is to go into effect in Japan in 2001. Under this law, manufacturers will be responsible for recycling of their products.

We have developed a recycling technology for printed circuit boards (PCBs), which are difficult to recycle, using a vacuum thermal treatment. This technology comprises a treatment to separate and collect metals that have higher vapor pressure by vaporization in a vacuum furnace. The application of this technology to waste PCBs makes it possible to recover lead in their solder. The results of lead leaching tests of the treated residue comply with the Japanese regulations. The treatment also makes the PCBs fragile, allowing copper foil to be easily recovered from multilayer substrates.

1 まえがき

電気、電子機器の主要構成部品である回路基板は、金、銀などの貴金属類が多く含まれる一部の基板を除き、リサイクル方法が確立されていない。わが国では、2001年から家電リサイクル法の施行が予定され、家電4品目に関して一定の再資源化率以上のリサイクルを行う必要がある。このため、回路基板についてもリサイクル技術の開発が不可欠となってきている。しかし、回路基板は、種々の部品材料が強固に固定されており有価値物の選別が難しいだけでなく、形状、実装方法、有価値物量などの性状が一定でないためリサイクルが困難で、決定的な方法がまだない。

回路基板廃棄物の処理において、有価値物の銅を回収すること、及びはんだに使われる鉛を回収することをポイントとした技術を開発した。この技術は、真空中での蒸発プロセスを用いているため“真空加熱法”と呼んでいる。

真空中で金属類を加熱し、蒸気圧の高い物質を蒸発により分離する技術は、金属精練の不純物金属除去の一方法として以前より使われてきた。この技術の廃棄物処理への応用は、鉄切削屑(くず)からの油脂類の除去や、特に金属を対象とした例としては亜鉛鋼板からの亜鉛除去などが挙げられるが、数少ない。当社は、真空加熱法をリサイクルの一手段として、樹脂と鉛を含む複合製品への適用を図った。

以下に、そのシステムの概要と技術的特長について述べる。

2 システムの概要

今回提案する回路基板リサイクルシステムは、基板樹脂の乾留、鉛の真空蒸発、有価値金属の選別、の大きく三つの工程により成り立っている。処理フローを図1に示す。

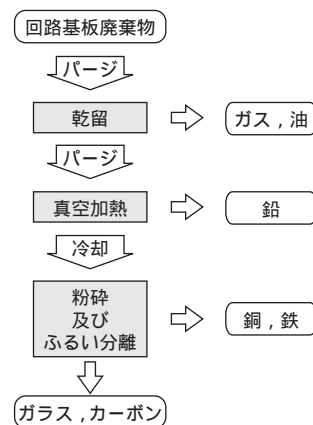


図1. 回路基板廃棄物の真空加熱処理フロー 真空加熱処理による鉛除去を中心に構成されており、環境リスクの低減と容易な金属回収を可能にする。

Flow of vacuum thermal treatment for waste printed circuit boards

回路基板は、まずパージ室において大気から不活性ガス雰囲気下へ置換された後、乾留工程へ送られる。乾留室では、鉛の蒸気圧が低く、かつ基板樹脂が熱分解する温度で無酸素状態で乾留処理する。この工程で、樹脂分解ガスが分離される。分離された有機系のガスは、直接あるいは一度凝縮回収した後、燃料としてエネルギー回収する。

次に、回路基板乾留残渣は、パージ室を通して真空加熱工程に送られる。乾留残渣は、樹脂が除去されたことにより分解ガス発生が少ないため真空度を保つことが可能である。真空加熱室では、有害物質である鉛が蒸発除去され、処理残渣には残らない。蒸発した鉛は、炉内温度より低温に制御した回収部に凝縮回収される。真空加熱室から取出された残渣は、後冷却室において大気圧に戻され、室温付近まで冷却される。

真空加熱残渣は、既に鉛が除去されており、引き続き行われる有価物回収処理において環境リスクが拡大する心配はない。そのため、有価物を回収するための比較的簡単な手段を選択することが可能である。真空加熱残渣からは有価物である銅箔などの金属類が容易に回収できる。例えば、簡単な破砕処理後ふるい分離することにより銅箔が回収できる。この処理システムでは、これまで他の方法で達成できなかった回路基板の鉛の高効率回収が可能である。

3 技術の特長

3.1 真空加熱による鉛の蒸発分離

このリサイクルシステムの最大の特長は、はんだに含まれる鉛を蒸発により分離回収する真空加熱技術を用いたことである。

鉛と銅の蒸気圧、及び温度と圧力条件を変化させた場合の鉛除去実験の結果を図2に示す。鉛の蒸気圧は1,273 Kで186 Paである。これに比較し、回路基板中に積層され、含有量が10～20%と多い銅の蒸気圧は1,273 Kで0.006 Paであり、約3万分の1の蒸気圧しかない。つまり、ある一定の減圧加熱条件下で処理することにより鉛だけを蒸発させ、銅と分離することが可能である。

図2の蒸気圧曲線図上に、実際の鉛蒸発実験結果をプロットした。実験には2種類のサンプルを用意した。これらは、銅箔上にはんだを一定量均一に塗布したモデルサンプル、及びるつぼ中に塊状のはんだを置いたサンプルである。銅箔に塗布したはんだサンプルは、パソコン基板などのようにチップなどの軽い部品を実装するため、はんだ層が薄い場合を模擬したものである。また、るつぼ中に置いた塊状のはんだサンプルは、テレビ基板などに見られるような大型の部品を実装するための厚みのあるはんだ付けポイントを模擬したものである。

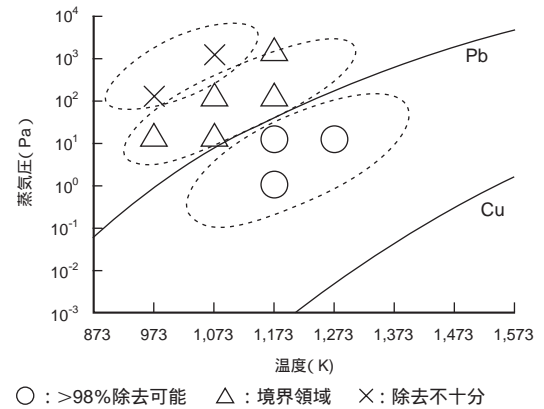


図2．鉛蒸気圧曲線及び鉛除去試験結果 鉛の真空加熱処理は、蒸気圧曲線に対してより高温、高真空の条件領域において十分な効果が得られる。

Results of lead removal experiments with vapor pressure curve

モデルサンプルによる処理パラメータ実験の結果は、鉛の蒸気圧曲線によく一致しており、高真空、高温条件であるほど鉛の除去は高効率となった。図中、 Δ で示したポイントは薄層及び塊のはんだともに鉛の除去率が98%以上の結果が得られた条件、 \times で示したポイントは鉛除去率がともに98%未満であった条件、 \circ で示したポイントは塊状のサンプルだけ98%未満であった条件である。鉛の蒸発除去には、サンプルの形状にかかわらず図中実線で示した鉛の蒸気圧曲線に対して、より高真空、高温領域であればよいことがわかる。

3.2 乾留工程と真空加熱工程の分離

回路基板リサイクルへの真空加熱法の適用にあたって、樹脂成分の乾留工程と鉛の真空加熱工程を、2段階に分割したことがこのシステムの第2の特長である。

樹脂と金属の混合物に真空加熱法を適用するためには、有機系の分解ガスを多量に放出する基板樹脂の処理が課題となる。基板樹脂としては、主にパソコン、エアコンなどに用いられるガラスエポキシ樹脂、あるいはテレビ、冷蔵庫、洗濯機などに用いられる紙フェノール樹脂が多く使われている。これらは加熱により熱分解し、有機系の分解ガスを多量に放出する。仮に金属を蒸発させるための真空加熱処理を、乾留に引き続いて一つの炉内で行おうとした場合、炉内各所及び配管中に付着した熱分解生成物から発生するガスにより、金属の蒸発に必要な真空条件の達成は困難になる。鉛を蒸発除去するために減圧状態を保ちながら加熱する場合、多量の分解ガスが同時に系内から発生すると、鉛蒸発に必要な真空度を保つことができない。この問題は、樹脂の熱分解工程と真空加熱による鉛蒸発工程を分離することにより解決された。

基板樹脂の熱分解に必要な温度条件について、熱重量測定(TG)を行うことにより検討した。試験サンプルとして

回路基板廃棄物から採取した粉末サンプルを用い、窒素雰囲気下で昇温加熱し、質量減少を測定した。基板樹脂は、ガラスエポキシ基板、及び紙フェノール基板の2種類を測定した。

TGの結果を図3に示す。ガラスエポキシ樹脂は、約600 Kにおいて一段階で熱分解した。紙フェノール樹脂は、400 Kから質量減少が始まり数段階のステップで熱分解した。ともに熱分解残渣が残るが、特にガラスエポキシ基板は、基材であるガラスがそのまま残渣となるため半分以上が残留した。

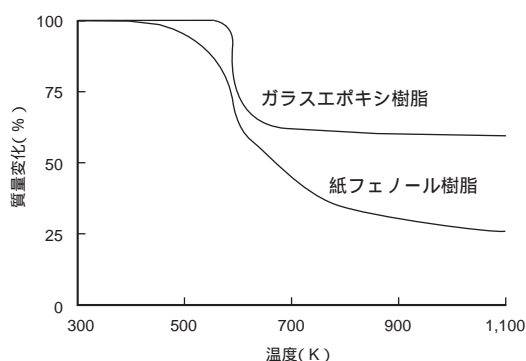


図3．基板樹脂の熱重量測定 いずれの樹脂も600 K付近で激しく熱分解し、800 Kまでにはほとんど分解は終了している。

Thermogravimetry of substrate resins

それぞれの樹脂により分解挙動は異なるが、樹脂の熱分解は主に600 K付近でもっとも激しく、800 Kまでにはほとんど分解が終了した。先に示したように鉛の蒸発に必要な真空加熱条件は、900 K以上である。このことは、800 K以下での樹脂の熱分解工程と、900 K以上での鉛蒸発工程を分けることが原理的に可能なことを示している。これらの結果から、第1のステップとして樹脂の乾留を不活性ガス下800 K程度で実施した後、第2のステップとして鉛の真空蒸発を真空条件下900 K以上で行う2段階の加熱工程をもつ処理フローとした。

3.3 有価物の容易な回収

真空加熱処理により残渣からの有価金属の分離が容易になることが、第3の特長である。

鉛が蒸発除去された真空加熱処理後残渣は、基板樹脂が炭化し、実装に使われていたはんだの鉛が除去されていることによりもろく、種々の実装部品も外れかかった状態になっている。このため、真空加熱残渣から銅箔、アルミニウム、鉄などの金属類を分離することは容易である。加熱処理をしない状態で機械粉碎と有価成分の回収を試みた場合、基板自体が強固で、かつ回収したい有価金属、例えば積層銅箔などと固着しているため、単純な粉碎では有価金属だけを分離することが難しい。破碎選別の過程で

鉛が分散することも好ましくない。この点、鉛を除去した真空加熱処理後の回路基板残渣は、有価物の回収サイクルを行ううえで、処理の容易性、無害性の観点で好ましい性状となっている。

真空加熱残渣から有価金属を回収する手段は種々考えられるが、もっとも簡便な方法として破碎とふるい分離による積層銅箔の分離が可能である。破碎により樹脂由来のカーボンや、積層基板に使われるガラスシートは微粒子となり、積層されていた銅箔や、鉄製のコネクタ部品などの金属から容易にはがれ落ち、ふるい分離によりふるいの上成分として選別される。実験に用いた回路基板を図4に、この基板1枚から真空加熱処理後、粉碎とふるい分離により回収された銅箔などの有価金属を図5にそれぞれ示す。乾留から真空加熱まで無酸素状態での処理になることから、銅箔は酸化することなしに回収できる。

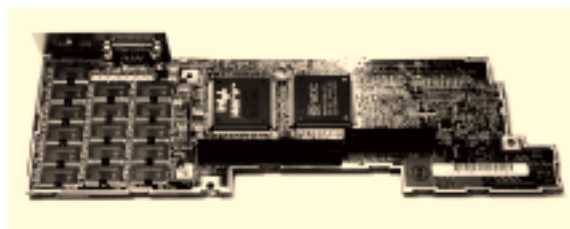


図4．真空加熱試験に用いた回路基板サンプル ノートブック型パソコン用回路基板。ガラスエポキシ基板に4層の銅箔が積層されている。

Printed circuit board sample for vacuum thermal treatment

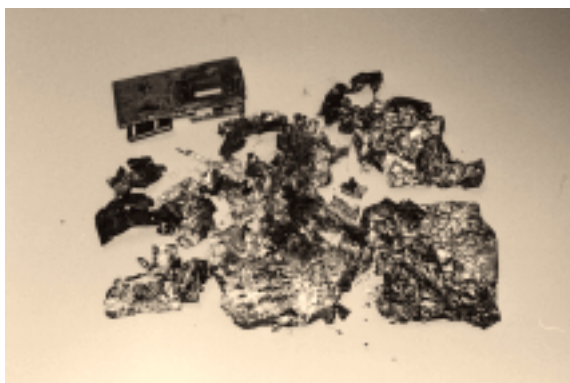


図5．基板からの有価金属の回収 粉碎、ふるい分離により回収された積層銅箔及び鉄製コネクタ部品(基板1枚分)。

Recovery of copper foil from printed circuit boards

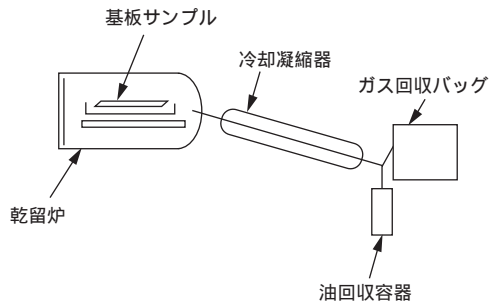
4 鉛除去性能評価

4.1 評価実験の概要

実際の回路基板サンプルについて、実験室レベルで真空加熱処理実験を行い、鉛の除去性能について評価した。実験には、図4に示すノートブック型のパソコン用回路基板

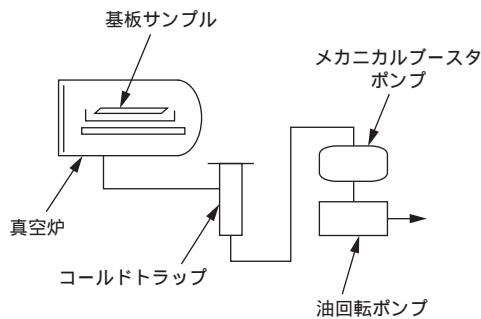
を用いた。

まず、回路基板を図6に示す乾留実験装置により、窒素雰囲気、大気圧条件下で873 Kまで昇温し、基板樹脂の有機成分を分解ガスとして分離した。次に、乾留処理後残渣を図7に示す真空加熱実験装置に投入し、鉛を蒸発除去した。真空ポンプを稼働させながら室温から1,273 Kまで昇温した。真空度は最高0.5 Paである。



- 温度：873 K(600 ;)
- 時間：60 min
- 圧力：大気圧(N₂雰囲気)

図6．乾留実験装置 無酸素状態で熱分解した基板樹脂からの分解ガスは、冷却凝縮器により油成分及びガス成分として回収される。
Pyrolysis experimental system



- 温度：1,273K(1,000 ;)
- 時間：60 min
- 圧力：1.8 ~ 0.5 Pa

図7．真空加熱実験装置 真空炉は、真空ポンプ保護のためのトラップを通じて、油回転ポンプ及びメカニカルブースタポンプによって構成される排気系に接続される。
Vacuum thermal treatment experimental system

真空加熱処理後残渣について、鉛含有量分析及び溶出試験を実施した。鉛含有量は、残渣サンプルを微粉砕後酸に溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)により定量した。鉛溶出量は、処理廃棄物からpH6の水への溶出量で

あり、廃掃法(廃棄物の処理及び清掃に関する法律)における有害産業廃棄物の判定試験として規定されている環境庁告示13号法に従い測定した。

4.2 評価結果

鉛除去処理実験の結果を表1にまとめた。真空加熱処理した回路基板残渣の鉛含有濃度は処理前の16,000 ppm(1.6 wt%)から38 ppmに低下した。処理による残渣率を考慮すると、真空加熱処理により初期含有量の99.8%の鉛が蒸発除去されたことになる。蒸発した鉛は低温部に凝縮回収することができた。

表1．回路基板の真空加熱処理による鉛除去及び溶出量評価
Lead removal by vacuum thermal treatment

項目	未処理基板	処理後基板	環境庁規制値
鉛濃度(ppm)	16,000	38	-
鉛溶出量(mg/L)	0.2	< 0.01	0.3

真空加熱処理残渣からの鉛溶出量は、検出限界以下(<0.01 mg/L)であった。比較のために実施した未処理の回路基板廃棄物からの鉛溶出量は、0.2 mg/Lであった。真空加熱処理により鉛溶出量を1/20以下に低減させることができた。真空加熱処理による鉛除去効果は顕著であり、回路基板からの鉛除去技術として有望である。

5 あとがき

真空加熱法による回路基板のリサイクル技術を開発した。真空加熱法を取り入れることにより鉛の高効率回収とともに、簡便な手法による有価金属の回収が可能になることを述べた。

今後は、パイロットスケールでの実証試験装置製作と実用化技術開発に取り組んでいく。



親里 直彦 OYASATO Naohiko

研究開発センター 環境技術・分析センター研究主務。リサイクル技術の研究・開発に従事。日本太陽エネルギー学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center



前沢 幸繁 MAEZAWA Yukishige, D.Eng.

研究開発センター 環境技術・分析センター研究主務，工博。廃プラスチック油化技術，有害物無害化技術の研究・開発に従事。日本機械学会，化学工学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center