

使用済みパソコン回路基板の金属分離プロセス*

Separation Process of Metallic Elements from Circuit Board in Spent Personal Computer

西田稔** 阿川隆一*** 荒木孝雄**

Minoru NISIDA**, Ryuichi AGAWA***, and Takao ARAKI**

The used printed circuit board (PCB) contains the valuable metals such as Cu, Au, Ag and Pd and the harmful metals such as Cu, Cr, Pb and Br that effect the environment. Therefore the metal collection from the PCB is important even from a viewpoint of resources advanced utilization and environment conservation. In this research, we examined it using the method that separates the materials from the PCB of a discard personal computer. After the PCB was cut to the size of 20 mm× 20 mm, to remove resin such as C, H and N, it was heated at 873K. After heating, the PCB was crushed by a ball mill and the milled powders were separated to a magnetics and unmagnetics by magnetic force. Because the unmagnetics powders contained 39mass% of C, it was heated at 1273K in atmosphere of 95%Ar+5%H₂. The powder that adjusted a slag was heated at 1773K in atmosphere of 97%Ar+3%H₂. As a result, the slag and metal were separated and 80% of valuable metals that are included to the PCB became collected.

Key words: Print circuit board, Heat treatment, Slag adjustment, Separation process

1. 緒言

使用済みパソコンは、日本電子工業振興会の推計では1999年度までは毎年4万トン前後発生し、2000年度は約5万トン、2001年度から目立って増え始め約8万トン、2002年度には一気に約10万トンを超え、2003年度には年間15万トンに達し、以後この数字を維持していくと予測されている¹⁾。

これら大量に生じた廃棄パソコンは手作業で解体・分別される。特に、プリント基板は金や銅の含有率が高い場合、そのままあるいは金含有率の高い部品のみを切断、および手解体し精錬業者に売却されている。また、金や銅の含有率の低いプリント基板はその複雑な構造のためリサイクルが困難であり、廃棄物として埋め立て処分されているのが現状である。さらに、プリント基板はガラス繊維や各種の金属がミリ単位で存在するため、このままの状態でも、素材分離は困難である。また、プリント基板の母材や搭載部品のモールド樹脂は熱硬化性の樹脂（主に

* 廃棄物学会、第16巻、第2号、(2005)、pp163-172 投原稿より引用

** 愛媛大学工学部 機能材料工学科 Faculty of Engineering, Ehime University, Japan

*** 住友重機械工業(株) Sumitomo Heavy Industries Ltd

原稿受理 平成17年10月31日

エポキシ樹脂) が使用されており、加熱しても溶融しない。さらに、樹脂は難燃剤として臭素が添加されているので燃焼させにくく、燃焼の際に有毒ガスの発生が懸念される。そのためプリント基板は、他の部材よりも再利用しにくくリサイクルへの大きな障害となっている。

一方、電子機器のリサイクルに伴う収支を考慮すると、プリント基板のリサイクルは価値が高い。プリント基板は、銅や鉄の回路部品他、IC、コネクタ、チップ部品などを搭載しており、特に IC は金や銀等の貴金属を他の部品よりも多く含有している。金の含まれる割合は、プリント基板 1 kg 当たり数百 mg であり、金鉱石の採算ラインといわれる鉱石 1 kg 当たり 10mg 程度に比べると非常に高い。さらに、近年の電子部品は、高性能化、高積層化が急速に進み、これに伴い貴金属類の含有率は増加しておりリサイクルの価値はますます高まっている。したがって、本研究では、1980 年代後半に生産された廃棄パソコンのプリント基板からの素材分離方法について検討した。

2. 実験方法

2. 1 供試材料

本実験に用いたパソコンは、1980 年代後半に日本国内で生産され廃棄された機種が主体である。パソコンは手作業で解体し、IC を搭載したプリント基板を取り出し供試材料とした。プリント基板の大きさは、平均 200mm×150mm であり、20mm×20mm の大きさに切断後または切断後更に粉砕し粉黛としてから加熱処理を行った。

2. 2 B r および有機樹脂の除去方法

磁力選別の際妨げとなる有機物および B r の除去は、切断したプリント基板を室温から 873K までアルゴンガス雰囲気中で加熱し、各加熱温度での粉末中の C、H、N、O および B r を測定し減少量を算出した。加熱中に発生したガス成分は 0.1N NaOH 溶液、エタノール、シリカゲルおよび活性炭素で回収し大気への有害ガスの放出を防止した。

2. 3 プリント基板粉砕および粒度選別方法

加熱処理した基板の粉砕は、試料 40g と直径 200mm のステンレス製ボールを 500 c c のステンレス容器に入れ、遊星ボールミルの回転数(試料に負荷する衝撃エネルギー)を変化させ行った²⁾。粉砕試料は、磁力選別を行った後、篩を用い 250 μ m 以下、250 μ m ~ 2mm および 2mm 以上に分類し、組成分析を行った。

2. 4 プリント基板粉体物中の炭素燃焼

プリント基板を 873K で乾留熱処理によって生成した 250 μ m 以下の粉体物中の炭素は、約 40mass% あり金属同士の接触を妨げるため、95%Ar-5%O₂ 雰囲気中で 1273K×60min の燃焼処理を行った。さらに、炭素燃焼によって金属酸化が生じるので炭素燃焼後、97%Ar-3%H₂ 雰囲気中で 1 時間還元処理を行った。

2. 5 プリント基板粉体物の溶融処理

炭素燃焼および金属還元処理を行った粉体は、塩基度調整のため Ca(OH)₂ を添加したのち、Ar 雰囲気中で 1773K×60min の溶融処理を行った。塩基度は本研究で用いたプリント基板の金属組成が Cu 主体であるため、Cu 精錬で使用されている次式を用いた³⁾。

$$\text{塩基度} = (\text{塩基性酸化物中の酸素原子量}) / (\text{酸性酸化物中の酸素原子量}) \quad (1)$$

2. 6 プリント基板の定量分析

プリント基板および加熱処理後の粉体の定量分析について、金属成分の定量は、王水での溶

解・ろ過処理後のろ過液を誘導結合プラズマ発光分析法、無機物の定量はろ過液残渣の蛍光X線法、有機物中のC、HおよびNの定量分析は燃焼分解・熱伝導検出法にて行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 プリント基板の組成

プリント基板は Table 1 に示すように、Cu、Fe などの金属成分、C、Hなどの有機成分および樹脂の強化繊維に用いられているガラス成分がほぼ 1/3 程度含有していた。なお、これらの数値は、分析に際してパソコン 20 台以上を分解・粉砕し十分混合した後分析を行ったので、1980 年後

半に生産された機種における平均的な値を示していると考えられる。

金属成分は、基板部で回路に用いられている Cu が 14.6mass%と PCB 中で最も高く、次いではんだ成分やリードフレームに用いられている Sn (5.62mass%)、Fe

(4.79mass%)、Pb (2.96mass%) の重量が大きい。PCB 中の貴金属成分は Au、Ag、Pb であり、高い導電性や化学的安定性から接点材料や蒸着膜として用いられており、それぞれ 450ppm、200ppm、220ppm 程度含有されていた。

非金属成分は、エポキシ樹脂に用いられている C、H、O、難燃剤として用いられている Br(5.07mass%)、ハロゲン系難燃剤と組み合わせることで難燃効果の相乗作用を持つ Sb (0.45mass%) であった。

3. 2 有機樹脂および Br 除去結果

Fig. 1 は、PCB の有機樹脂および Br の減少率と温度の関係を示す。有機樹脂の減少率は、加熱温度 473K で 10mass%と少ないが、673K で 70mass%と急激に増加したが、それ以上ではその勾配が減少し 75mass%で一定になる傾向が見られた。Br の減少率は、473K で 0mass%、673K で 40mass%、873K で 80mass%と、温度上昇に伴い直線的に増加していた。上記の結果より、加熱温度は有機樹脂および Br がほぼ除去されていると考えられる 873K を採用した。

加熱温度 873K における、PCB 重量の減少率は、Fig. 2 に示すように、60min の加熱処理で 23mass%程度の減少がみられ、それ以上時間を長くしてもほとんど変化しなかった。この減少量は Table 1 に示したエポキシ樹脂の値より低い値であった。しかし、これは後述するよう

Table 1 Elements of PCB

Source	Element	Concentration (mass%)	Total (mass%)	
Glass fiber	SiO ₂	24.7	37.6	
	Al ₂ O ₃	9.35		
	CaO	3.36		
	MgO	0.081		
	BaO	0.0022		
	Na ₂ O	0.09		
	SrO	0.035		
	Epoxy resin	C		18.1
H		1.8		
N		0.32		
Org.-O		6.03		
Br		5.07		
Sb		0.45		
Metal		Circuit	Cu	14.6
	Solder	Sn	5.62	
		Pb	2.96	
		Lead frame	Fe	4.79
	Contact	Ni	1.65	
		Cr	0.356	
		Mo	0.016	
		Ag	0.045	
		Au	0.0205	
		Pd	0.022	

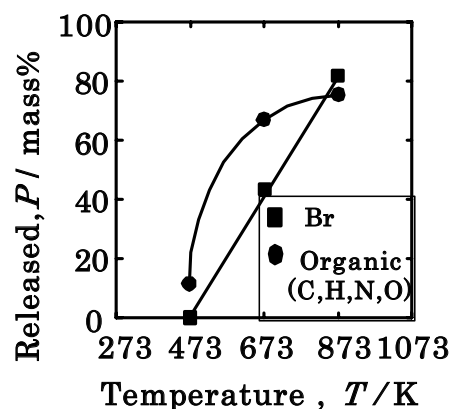


Fig.1 Br and organic released from PCB by heating

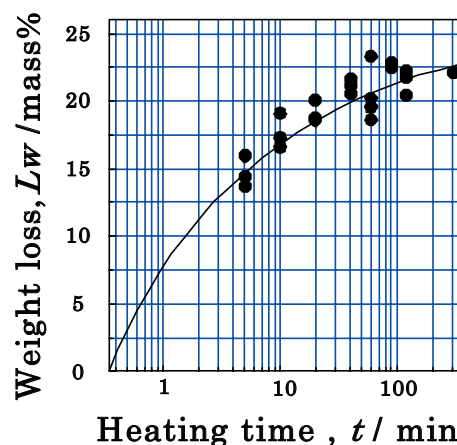


Fig.2 Mass loss of PCB by heating

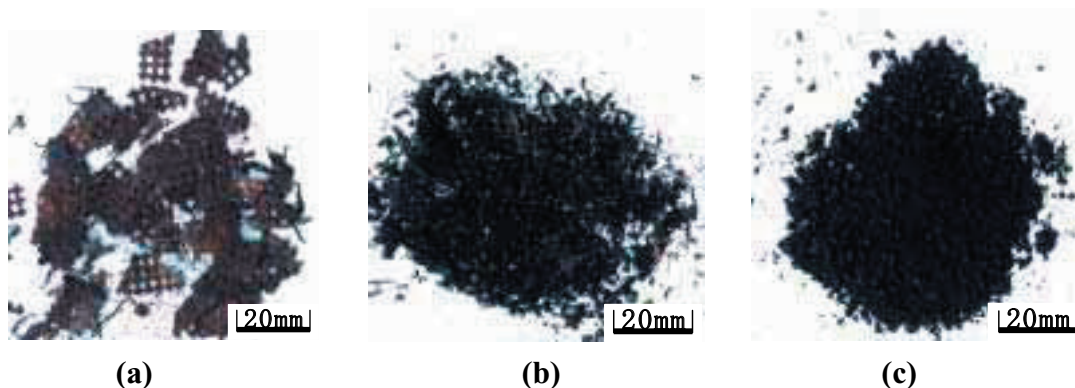


Fig.3 Appearance of PCB after crushing and sieving

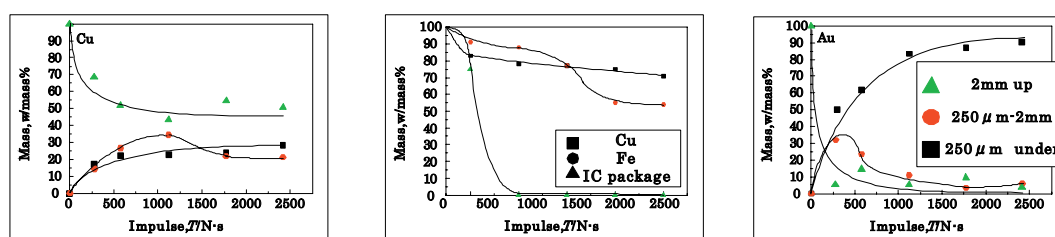


Fig.4 Effect of impact milling energy on metal elements distributions

にエポキシ樹脂が一部炭化し遊離炭素として残留したためである。したがって、加熱処理は PCB 中の有機成分がほぼ除去されていると考えられる 60min とした。

3. 3 粉砕物形態と粉砕エネルギーの関係

熱処理後のプリント回路基板は、適切な粉砕条件で行い後篩い分けすると、Fig.3 に示すように三つの粉砕形態を示した。(a)はCuの回路基板で2mm以上あり、(b)はICおよび基板から脱落したリードフレーム片、Cu回路片、ガラス繊維片等で250 μ m~2mmの大きさであり、(c)はICパッケージおよび基板部炭化粒子およびガラス繊維であり250 μ m以下の粉末であった。

Fig.4は粉砕エネルギーとCu、FeおよびAuの偏在率を示す。Cuは、回路基板が主体であるため回転数が150rpm(500T/N-s)以上になるとその約70mass%以上が250 μ m~2mm、2mm以上の粉砕物に存在し、偏在する傾向を示した。

Feは回転数が50rpm(250T/N-s)と低い場合、基板が粉砕されておらず、一部の基板部の炭化物および金属片が脱落しているだけで、個々のパーツは分離していないため、2mm以上の粉砕物に含まれる割合が高く、250 μ m以下の粉砕物に含まれる割合は低かった。回転数を増加させると、ICは粉砕され個々のパーツが分離しているため250 μ m~2mmの粉砕物に含まれる割合が高くなった。さらに回転数を増加させると、粉砕で分離された250 μ m~2mm、2mm以上の粉砕物がさらに粉砕されるため、250 μ m以下の粉砕物に含まれる割合が高くなり、250 μ m~2mm、2mm以上の粉砕物に含まれる割合は低くなった。

Auは、パーツそのものの寸法が小さく250 μ m以下の粉砕物に多く存在し、偏在する傾向がみられ80wt%以上の高い割合で250 μ m以下の粉砕物に存在した。

金属類は、粉砕作業を行うことにより、部品ごとの粉砕状態の違いにより粒度別に偏在する傾向がみられ、本実験で行った粉砕条件のうち100rpm(250T/N-s)および150rpm(500T/N-s)で最も効率の良い粉砕が可能であった。金属回収に求められる条件は、250 μ m以上の粉砕物からは、リードフレームおよびCu回路等の金属類が回収でき、且つ250 μ m以下の粉砕物からは、Au、Ag等の貴金属類が効率よく回収できることが求められる。Fe、Cuは、粉砕エネルギーが増すに

つれ次第に粉砕され 250 μ m 以下の粉砕物に移行するので、回転数を高くするすなわち粉砕エネルギーが強すぎても良い粉砕ができないことが明らかとなった。

Table2 は 250 μ m 以下の粉砕物の組成分析結果を示す。粉砕物の約 93mass%がガラス成分と遊離炭素であり、金属成分は約 7mass%であった。有価金属である Ag、Au および Pb は Table3 に示すように ppm オーダーであったが、プリント回路基板中に含まれている量の約 85%が粉砕物に移行していた。

以下、粉砕物について 250 μ m 以上の試料については、磁力選別による素材分離、250 μ m 以下で有価金属を多く含む微細粉砕試料については熔融精錬法にて素材回収を試みた。

3. 4 磁力選別結果

Table4 および Table5 は、プリント回路基板を熱処理した後粉砕した試料について 250 μ m 以上の粉砕物を磁力選別により磁性側と非磁性側に選別した結果および磁性側と非磁性側に含まれる金属の割合を示す。磁力選別の結果、磁性側には約 46mass%、非磁性側には約 54mass%の割合で選別された。また、磁性側では、Fe が約 40mass%、Ni が約

23mass%、Sn が約 22mass%存在し、非磁性側では、Cu が 92mass%以上の割合で存在し、偏在する傾向を示した。Cu の品位は、精錬の障害となる Fe に対して 99.9mass%以上であった。

磁性側に Sn が存在するのは、Sn がリードフレーム (Fe-Ni 合金) のメッキとして用いられており、リードフレームと共に磁性側に分別されたためである。Pb は、粉砕の過程で 250 μ m 以下の粉末に移行しているため共に 1%未満と小さい値であった。ガラス等の非金属成分は粉砕過程で金属に付着したため、磁性側、非磁性側ともに存在した。

以上の結果より、プリント回路基板を熱処理した後粉砕した方が精度の良い磁力選別が可能であった。これは、初期の熱処理によって有機成分は分解し、基板中には金属を除くとガラス繊維成分および炭素しか存在せず、粉砕エネルギーを脆性材料のみを粉砕できるエネルギーに設定することおよび選別の際障害となる遊離炭素は微粉末に移行していることが起因している。

3. 5 炭素の燃焼および金属の還元処理

250 μ m 以下の粉砕物の組成は Table 2 に示したように粉砕物の約 93mass%がガラス成分と遊離炭素であり、金属成分は約 7mass%であった。有価金属である Ag、Au および Pd は Table 3 に示すように ppm オーダーであったが、プリント回路基板中に含まれている量の約 85%が粉砕物に移行していた。この粉砕物(粉体)を Ar 雰囲気中にて 1773K で 60min 熱処理を施した試料の外

Table 2 Result of element analysis powders (under 250 μ m)

Element	Mass(mass%)	
SiO ₂	42.47	93.22
C	38.83	
CaO	6.48	
Al ₂ O ₃	5.44	
Cu	2.09	6.78
Fe	0.87	
Ni	0.17	
Sn	0.99	
Pb	0.78	
noble metal	0.05	
ect	1.83	

Table 3 Content of valuable metal in powders

Element	Contents(ppm)
Ag	891
Au	262
Pd	87

Table 4 Result of magnetic separation

	Magnetic side	Non-magnetic side
Specimen (g)	19.967	
After magnetic separation (g)	9.139 (45.77mass%)	10.828 (54.23mass%)

Table 5 Element analysis PCB(over 200 μ m) after magnetic separation

	Magnetic side(mass%)	Non-magnetic side(mass%)
Cu	0.22	91.82
Fe	39.89	0.14
Ni	23.38	0.03
Sn	22.18	2.24
Pb	0.69	0.85
Residual (C, Glass fiber)	14.64	4.92

観および EDX による組成分析結果を Fig.5 に示す。

加熱後粉砕物は溶融し球形に変化し、Cu と Sn とが反応した金属球も認められたが、炭素が多量に存在するために金属

とスラグの分離はできなかった。炭素は、1273K で燃焼することによって約 35mass% から 4mass% まで減少し、金属成分は 7mass% から 22mass% まで増加した。しかし、95%Ar-5%O₂ 雰囲気中で金属成分が酸化していた。したがって、本研究では炭素燃焼後 97%Ar-3%H₂ 雰囲気中で 60min 還元処理を施した。その結果を Table6 に示すように、還元によって金属は 18.8mass% まで減少したが粉砕物に比べ金属濃度は 3 倍程度上昇した。

3. 6 溶融処理

還元処理した粉体については塩基度調整したのち 1773K で溶融処理を行った。なお、塩基度は、粉砕物中の SiO₂ と Al₂O₃ の比が一定であるため Fig.6 に示す SiO₂-CaO-Al₂O₃ 3 元系状態図⁴⁾ により CaO 添加量を変化させて 0.25 から 1.5 に調整した。

Fig.7 は還元処理粉体の溶融処理後の外観を示した。炭素を除去した粉体は溶融していたが、スラグと金属の分離にはいたらず、スラグ中に 10 μm 程度の金属球が分散していた。は Ag である。このように Cu 中に Ag が析出するのは 1052K では Cu は Ag を 5mass% 程度固溶できるのに対し室温ではほとんど固溶できないためと考えられる。しかし、Au および Pd は Cu 中に均一に存在した。

Fig.10 は各塩基度において、金属中およびスラグ中に含まれる金属の割合を示す。Fe、Sn および Pb はスラグ中に多く存在し、Ag、Au および Pd などの有価金属は金属中に多く存在していた。特に塩基度が 0.5 につ

いては有価金属の 90%以上が金属側へ移行していた。Fig.11 は塩基度 0.5 における金属およびスラグ中での金属組成を示す。金属は Cu が 90mass% と主体であるが、Ag が 1.5mass%、Au が 0.8mass% および Pd が 0.25mass% 含まれており、基板に比べ金属には有価金属が 40 倍程度濃縮されていた。一方、スラグの金属は Cu、Fe、Sn および Pd から構成されており、有価金属は Ag が 50ppm 程度存在しているにすぎなかった。

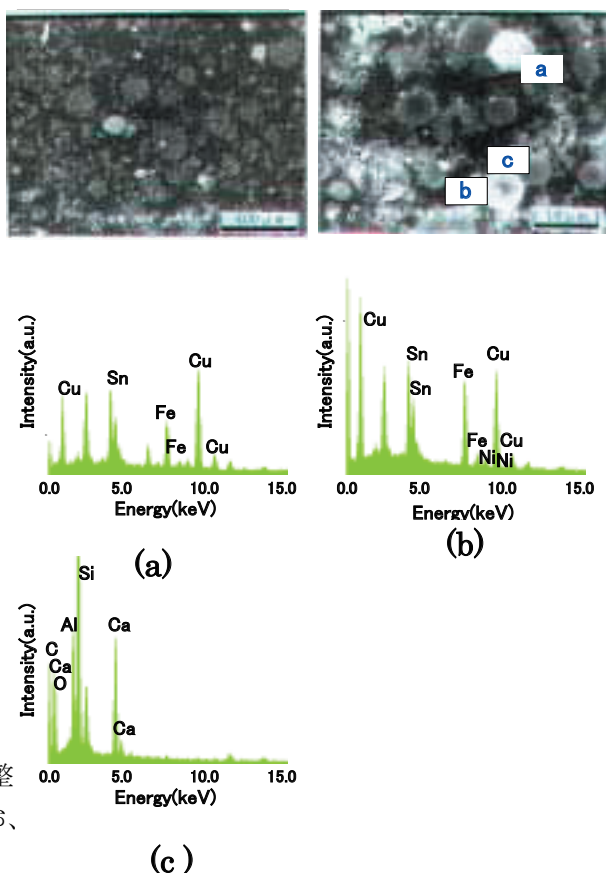


Fig.5 SEM images of crushed powders(under 25 μ m) after heating at 1772

Table 5 Element analysis of powder after decarbonization

Element	mass%	
SiO ₂	58.98	81.20
C	4.11	
CaO	10.12	
Al ₂ O ₃	7.99	
Cu	7.24	18.8
Sn	3.67	
Pb	1.90	
Fe	2.16	
noble metal	0.05	
etc	3.78	

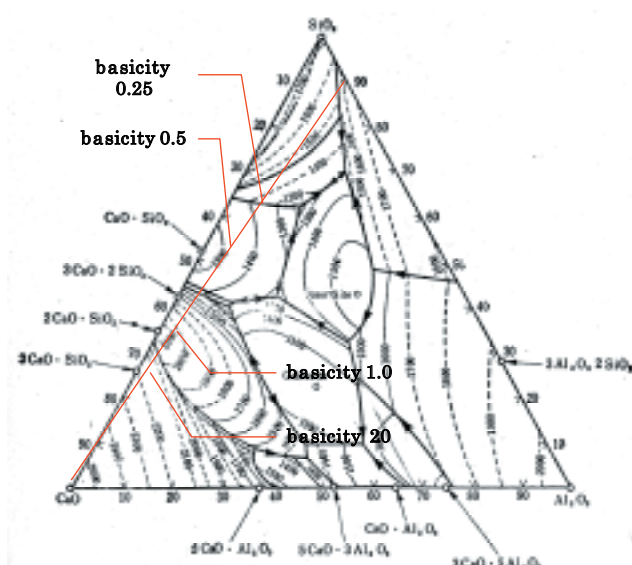


Fig.6 Phase diagram of SiO₂-CaO-Al₂O₃

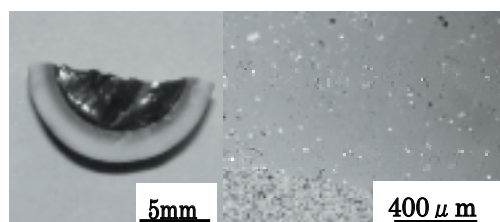


Fig.7 Appearance and microstructure of crushed powder after heating at 1773K

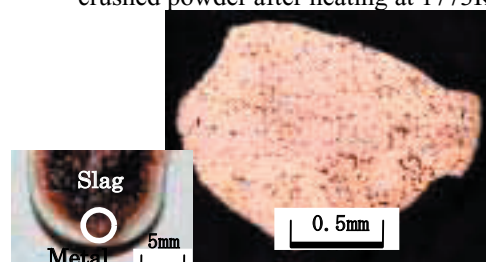


Fig.8 Appearance of crushed powder after heating at 1773K(Basicity:1)

3.7 本システムでの回収率と素材価格

Fig.12 は処理前に基板に含まれている金属成分を 100%として、各プロセスでの割合を示す。銅は、有機物除去後粉砕、磁力選別を経て非磁性体側へ移行しこの過程で約 70%が回収可能である。また、回収した銅の品位は 99.9%であった。さらに 250 μm 以下の粉体からも 1~2%回収しうる。したがって、銅の回収できなかった量はスラグ中の量である。鉄およびニッケルは磁力選別によって 50%および 87%が回収しうる。有価金属(金、銀、パラジウム)は、粉砕、篩い分け、カーボン除去、塩基度調整後の熔融処理プロセスを経て銅金属中で 81%、53%および 89%が回収できた。また、基板の乾留処理で発生した燃焼ガスおよび遊離カーボン

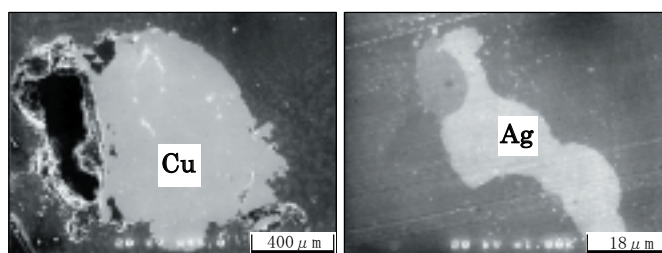


Fig.9 EDX analysis result of metal

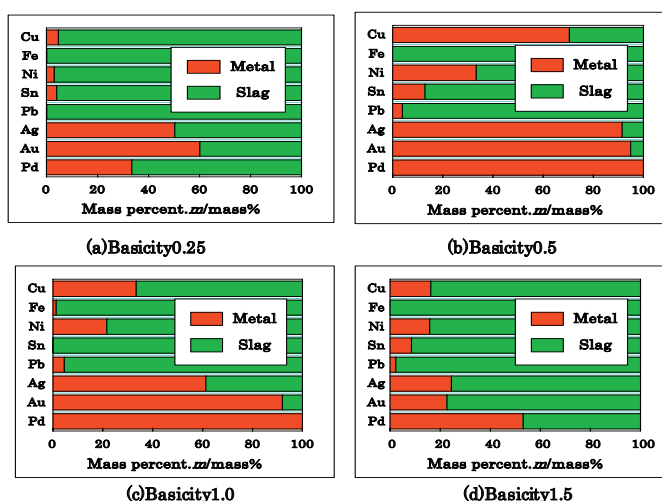


Fig.10 Effect of basicity on metal and element slag

は熱源として 2003 年度のパソコン廃棄量は推定 15 万トン程度であり、このパソコンに搭載されている基板は、本研究室で 20 台について手作業で解体し、その比率から求めると 4 万トン程度になる。今、2003 年に廃棄されたパソコンの素材値段は下記の式により算出すると、銅は 8396 万円、鉄は 1770 万円、ニッケルは 1585 万円、銀は 3 億 235 万円、金は 98 億 7997 万円、パラジウムは 79 億 2990 万円となり、総額は 182 億円にもなる。

金属の価格 = (金属の 1kg 当たりの価格) × (基板の処理量 k g) × (基板中の金属含有率) × (本プロセスでの回収率) (2)

なお、金属の単価は、景気状態、世界情勢などで変化する値であるが、ここに示した価格は2003年9月の新聞で調査した値である⁵⁾。

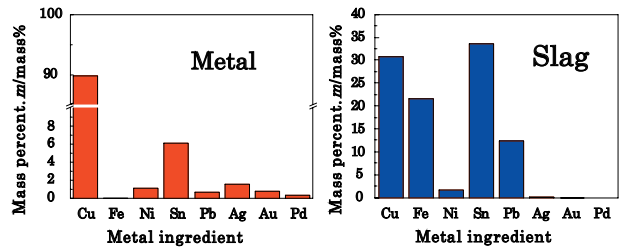


Fig.11 Metal element in metal and slag

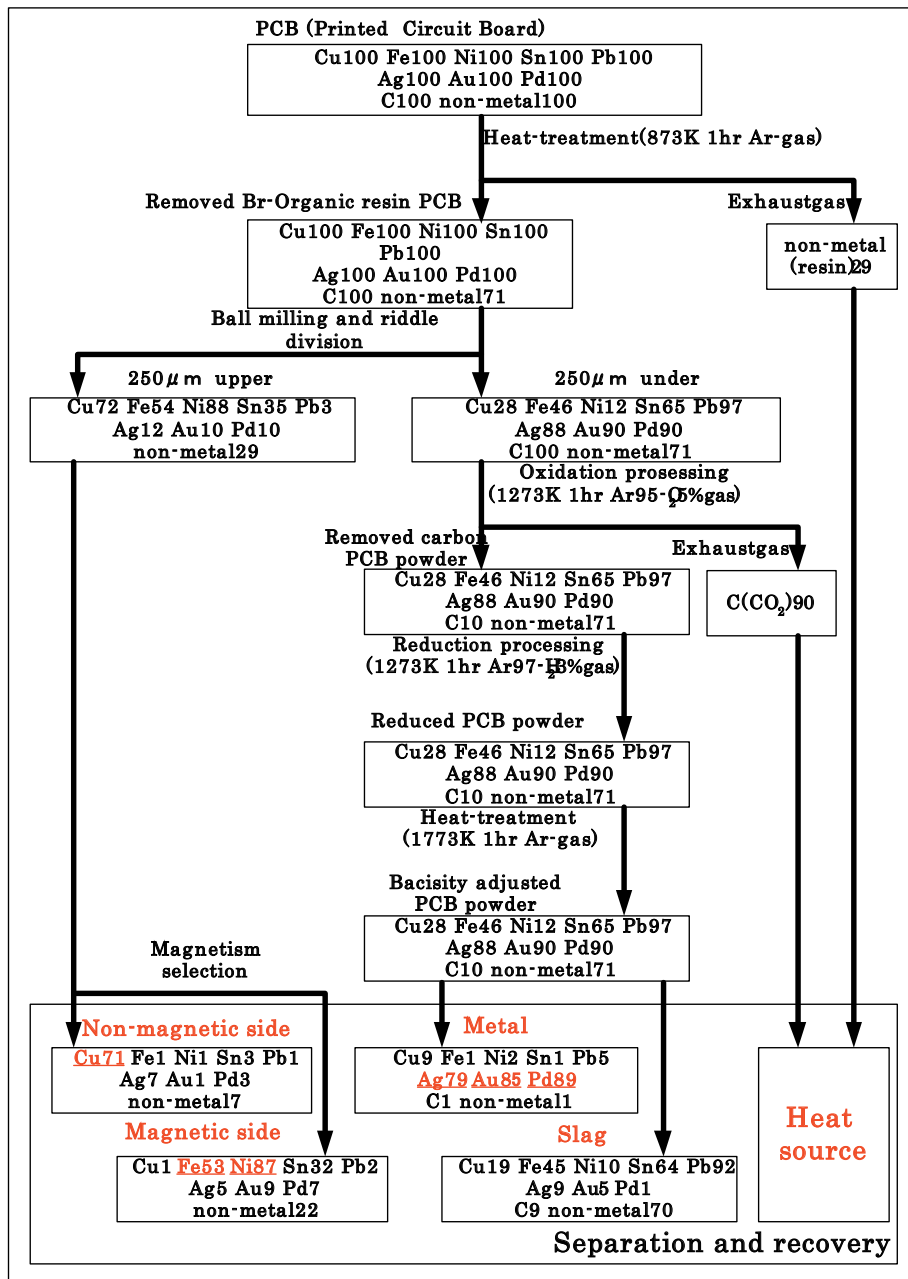


Fig.12 Recovery ratio of valuable metals in this process

これら以外の必要経費には、人件費以外に、裁断、粉碎、篩い分け、選別、熱処理などプロセスにともなう費用があるが、これらの点については不明な点が多く直接金額に換算することはできなかつた。しかし、2005年からパソコンリサイクル法が実施に移され、再利用できないパソコンの処分方法を考える時期であり、本プロセスの必要性が重要となる。

4. 結言

以上の実験結果より、得られた知見を総括すると次のようになる。

- (1) 基板は、873Kで1hrの加熱処理によりエポキシ樹脂の熱分解が生じ、約23mass%の重量減少が生じ、樹脂成分およびBrは、ほぼ除去可能であった。
- (2) 加熱処理後の基板は、ある特定の粉碎エネルギー以上でボールミル粉碎を行うことにより、ICパッケージ、基盤部の樹脂炭化物およびガラス繊維を粉碎し各パーツに分離した。
- (3) ボールミル粉碎で得られた基板粉碎物は、篩い分けにより250 μ m以下にガラス繊維、金属成分の微粉体が、250 μ m以上にCu回路片、リードフレーム片を主とした金属片が主体に構成されていた。
- (4) 250 μ m以上の粉碎物は、磁力選別を行うことで磁性側に基板中の全Fe、Niをそれぞれ53%、87%、非磁性側に基板中の全Cuの71%程度分離回収できた。
- (5) 250 μ m以下のPCB粉体は、95%Ar-5%O₂雰囲気での加熱処理を行うことにより90%のカーボンを除去することが可能であった。
- (6) カーボン除去を行ったPCB粉末は、塩基度調整後1773Kの加熱処理を行うことにより、金属層とスラグ層に分離が可能であった。貴金属成分(Ag、Au、Pd)は、いずれも90%以上を金属層に偏在させることが可能であった。

謝辞

本研究を遂行にあたり、松下産業(株)よりパソコンの提供を受けた。また実験遂行に際し、協力をされた愛媛大学大学院土岐典久君(現：住友金属鉱山(株))および川島剛君に感謝します。

参考文献

- 1) 「廃家電品・廃コンピューターの処理とリサイクル」セミナー講演録27-55、エヌ・ティー・エス(1997)
- 2) T. Hino, D. Narahara, R. Agawa, Y. Tsugita, M. Nishida, T. Araki, Pulverization of waste printed circuit boards, J Mater Cycles Waste Manag (2003).No.5,137-143
- 3) 日本金属学会編、非鉄金属精錬、64-67、丸善(1980)
- 4) 今井勇之進、河嶋千尋編、耐熱材料ハンドブック、537、朝倉書店(1965)
- 5) 参考資料、日本経済新聞9月27日付け(2003)