B111 循環溶媒を用いたプリント基板からの資源回収

Recovery of useful resources from print circuit board by liquefaction

○ 伊藤 大祐 (千葉大)
加茂 徹 (産総研)

正 中込 秀樹 (千葉大)

Hiroyoshi ITOU and Hideki NAKAGOME, Chiba University, 1-33, Yayoicho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba

Tohru KAMO, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki

Recovered and recycle useful metal from waste of electric and electronic equipment (WEEE) is necessary to secure a stable material supply. Fiber reinforced epoxy board was liquefied in biomass derived tar solvent. That was liquefied by using tar derived from Japanese cedar and benzyl alcohol or cresol mixture solvent also. Tar solvent was prepared from the liquid product by removing light fraction. Epoxy board was liquefied almost completely in the tar solvent from Japanese cedar and cresol mixture solvent at 300 °C for 120 min under atmospheric pressure. Finally, most of solvent was recovered from thermal decomposition of the once liquefied epoxy board at 500 - 800°C. These experimental results indicate that waste printed circuit board can be liquefied in a recyclable solvent that was derived from the once liquefied epoxy board.

Key Words: liquefaction, print circuit board, WEEE, recyclable solvent, biomass

1. はじめに

貴金属やレアアースは電子産業にとって必要不可欠であり、これらの資源の長期的な安定供給を確保することは IT 産業を育成する上で重要である。使用済み電気電子機器 (WEEE) に貴金属やレアアースなどが多く含まれており、有用資源の回収技術を開発することは重要である。

電子基板にはエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の 3 次元網目状構造を持つ熱硬化性樹脂が使われているため、単に加熱しても分解することは困難である。超臨界流体や特殊な溶媒を用いたプリント基板の可溶化法が提案されている^{(1),(2)}が、高価な装置や溶媒を必要とするため実用化は困難であった。本研究では廃木材などの安価なバイオマス由来の溶媒を用いて常圧下でエポキシ樹脂を可溶化し、電子基板から有用な資源を回収する方法を検討した。

2. 実験方法・手順

実験手順を Fig.1 に示す。ガラス繊維強化エポキシ樹脂板 (日立化成社製) を杉の乾留タール、および杉粉をベンジルアルコールあるいはクレゾール混合溶媒中で液化して製造した (タール 1, タール 2) 3 種の異なる溶媒を用いて可溶化処理した。

乾留タールを用いた実験では、杉の背板を小型のベンチスケールプラントを用いて 540°C で 5 時間熱分解して採取したタールから沸点 220°C 以下の軽質分を除去して溶媒を製造し、エポキシ樹脂板を 220°C で可溶化処理した。

タール 1 は、杉粉に微量の水酸化ナトリウムを加えてベンジルアルコール中 250~375°C で加熱処理して製造され、この溶媒を用いてエポキシ樹脂板の可溶化を常圧下 300°C、1 時間で行った。

タール 2 は、杉粉に微量の硫酸を添加してクレゾール混合溶媒 (o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールの混合物) 中フラスコを用いて 200°C、2 時間加熱処理し、250°C 以下の軽質留分を除去して製造した。エポキシ樹脂板の可溶化は、タール 2 中 200~300°C で 1~2 時間行った。

エポキシ基板を可溶化した後、生成物をろ過して液体生成物と残渣に分離し、残渣をテトラヒドロフランおよび蒸留水で洗浄した後、110°C で 12 時間減圧乾燥させて重量を測定した。可溶化率は (1) 式を用いて算出した。

$$\text{Liquefaction rate (\%)} = 100 - (c-b)/(a-b) \times 100 \quad (1)$$

a : weight of epoxy board

b : weight of glass fiber in the sample

c : weight of carbon residue

Fig. 1 Experimental procedure

3. 結果と考察

杉の乾留タールを用いてエポキシ樹脂板を可溶化させた場合の可溶化率を Fig.2 に示す。可溶化率は乾留タールの製造条件によって異なるが 16~50% であり、杉の乾留タール中でエポキシ樹脂板が可溶化できることが分かった。3 種類の乾留タールをヘキサンおよびテトラヒドロフランで抽出すると、タール A はテトラヒドロフラン不溶分が少なく軽質で、タール B およびタール C はヘキサン可溶分が少なくテトラヒドロフラン不溶分が多く比較的軽質であった。

Fig.2 Liquefaction rate of epoxy board by three kinds of tar solvent

250～400℃で杉から製造したタール 1 を用いてエポキシ樹脂板を 300℃で 1 時間可溶化した場合の可溶化率とタールの製造温度との関係を Fig.3 に示す。タールの製造温度が 250℃ではエポキシ樹脂はほとんど可溶化されないが、製造温度が高くなるに従って急激に可溶化率は増加し、300℃で可溶化率は約 90%に達し、エポキシ樹脂板はほぼ完全に可溶化された。タールの製造温度が 300℃より高くなると可溶化率は急激に低下し、溶媒タールの性質は製造温度で敏感に変化することが考えられる。

Fig.3 Effect of treatment temperature of tar solvent on liquefaction rate

タール 2 を用いてエポキシ樹脂板を可溶化した場合の可溶化率に対する可溶化処理温度の影響を Fig.4 に示す。225℃以下ではエポキシ樹脂板はほとんど可溶化されないが、250℃以上では可溶化率は急激に増加して 80%以上となった。しかし、処理温度が 275℃以上になると可溶化率は若干減少した。可溶化率は 60 分以上可溶化時間を長くしてもほぼ等しく、可溶化は比較的早い段階で終了していることが明らかである。

タール 2 を用いて 300℃で 120 分間可溶化処理した電子基板を Fig.5 に示す。エポキシ樹脂は可溶化処理によってほぼ完全に除去され、ガラス繊維や金メッキされた端子がそのままの形を保ったまま回収された。

また、タール 2 中でエポキシ樹脂板を可溶化した後、可

溶化物を熱分解して得られた液体生成物にはフェノール、クレゾールおよび各種のフェノール誘導体が多く含まれており、エポキシ樹脂板の溶媒として循環利用できることが確認された。

Fig.4 Effect of liquefied temperature on liquefaction rate

Fig. 5 Liquefied print circuit board by solvent tar 2(300℃,120min)

4. まとめ

杉を熱分解して得られる乾留タール、あるいは杉粉をベンジルアルコールまたはクレゾール混合溶媒中で処理して得られるタールを用いるとエポキシ樹脂板は常圧下で可溶化し、金属やガラス繊維を分離回収出来ることが分かった。また一度可溶化されたエポキシ基板の熱分解生成物中にはフェノール誘導体が多く含まれ、Fig.6 のように溶媒を可溶化物の熱分解生成物から製造し、再生溶媒として循環利用出来ることが明らかにされた。

Fig.6 Liquefaction flow

5. 参考文献

- (1) Y. Sato, Y. Koderu, and T. Kamo, Energy & Fuels, 13, 364(1999).
- (2) K. Maekawa, K. Shibata, M. Iwai, A. Endo, Hitachi Chem. Technic. Rept., 42(1), 21(2004).