

廃棄物系バイオマスから製造したタール中でエポキシ基板の可溶化 Liquefaction of printed circuit board by using waste biomass derived tar

○学 郷 卓裔 鈴木 伸 足立 真理子 (千葉大学) 正 中込 秀樹 (千葉大学) 安田 肇 加茂 徹 (産総研)
Zhuoyi Zou, Shin Suzuki, Mariko Adachi and Hideki Nakagome, Chiba University
Hajime Yasuda and Tohru Kamo, Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

To recover of the metals from the waste electronic devices, we developed a novel new liquefaction method to use inexpensive heavy tar derived from waste biomass. The epoxy board was liquefied almost completely at 250-300°C under atmospheric pressure in a heavy solvent that was prepared from a reaction of cedar or lignin in cresol mixtures. The epoxy-board liquefied hardly without sulfuric acid, however, conversion rate of the epoxy-board increased significantly by adding a small amount of sulfuric acid. Yield of liquid product derived from thermal decomposition of the solubilized epoxy board was maximum at 700C, and a lot of cresol derivatives was detected in the liquid products. These experimental results indicate that we can use the liquid products again as a solvent in preparation of heavy solvent from cedar.

Key Words: metal, tar, biomass, printed circuit board, epoxy, liquefaction

1. 緒言

廃電子機器には貴金属やレアメタル等が多く含まれており、これらの有用な金属を回収することは、e-Waste の埋め立てによる土壌汚染などを低減するだけでなく、電子産業に不可欠な資源を確保する上でも重要である。廃電子基板を可溶化して金属等を回収する方法としては、超・亜臨界状態の溶媒、水素供与性溶媒、芳香族系アルコール系溶媒等の利用する方法がこれまで提案されてきたが、装置や溶媒の費用が高く実用化には至っていない。

本研究グループでは、安価な廃棄物系バイオマスを循環溶媒の原料として利用し、エポキシ基板を常圧下で可溶化する技術を開発している。本研究では、杉、リグニン、およびセルロースから溶媒を製造し、エポキシ基板の可溶化に有効なバイオマス中の成分を検討した。また、基板の可溶化物を熱分解し、溶媒を循環利用できることを確認した。

2. 実験

本実験は、溶媒タールの製造、溶媒タールの蒸留、エポキシ基板の可溶化、可溶化物の分解の4つの操作からなる。(1)フラスコに120メッシュ以下に粉碎した原料(杉、リグニン、セルロース)10gとクレゾール混合溶媒40gを入れ、硫酸を溶媒に対して約0~0.8%添加し、常圧下、混合溶媒の沸点である200°Cで溶媒を還流させながら30-120分間マグネットスターラーで攪拌して溶媒タールを製造した。(2)溶媒タール中に含まれる軽質成分を除去するため、溶媒タールを常圧下、200~300°Cで蒸留した。(3)可溶化温度以下の軽質成分を除去した溶媒タールに5mm四方に切断したエポキシ基板(溶媒に対して10wt%)を加え、所定の温度で溶媒を還流させながら可溶化処理を行った。反応後、生成物をテトラヒドロフランで洗浄した後、50°Cで10時間減圧乾燥させ残渣重量からエポキシ基板の可溶化率を求めた。(4)エポキシ基板(25g)や溶媒タール(10g)、および可溶化生成物(10g)を所定の流量で壺素を流しながら500°C~800°Cに加熱した石英反応管に少量ずつ投入し、最後の試料を入れてから60分間その温度を保持した。反応中に生じた全てのガス生成物をいったんガスバックに捕集し、GCで組成を分析した後に体積を測定した。液体生成物は、石英反応器に直接接続したガラスフラスコに集めた後に秤量し、GC、GC-MSで分析した。また反応器内の残渣は、テトラヒドロフランで洗浄した後に乾燥させ秤量した。

3. 結果と考察

杉粉とクレゾール混合溶媒に硫酸を添加し、120分間還流すると黒褐色のタール状物質が得られ、タールの重量は原料に比べて約5%へ減少した。ガス生成物としては二酸化炭素や一酸化炭素が主に生成し、この他に少量の水素、メタン、エタンが検出された。これらの生成物およびタールの元素分析値から、溶媒の製造過程では初めに杉粉の乾燥が起こり、次いで杉粉の脱炭酸および杉粉への溶媒の脱水付加が起こったと考えられる。

杉粉に混合クレゾールと0.79%の硫酸を添加して製造した溶媒タール中にエポキシ基板を入れ、200~300°Cの範囲で可溶化処理した場合のエポキシ基板の可溶化率と反応温度との関係をFig.1に示す。225°C以下でエポキシ基板はほとんど可溶化されないが、250°C以上で急激に可溶化率が增加し、可溶化温度が重要なパラメータであることが分かった。一方、275°C以上では溶媒タールの重合が進行し、エポキシ基板の可溶化率は減少した。またエポキシ基板の可溶化率に対して処理時間の影響がほとんど観測されなかったことから、可溶化は比較的速やかに進行すると考えられる。

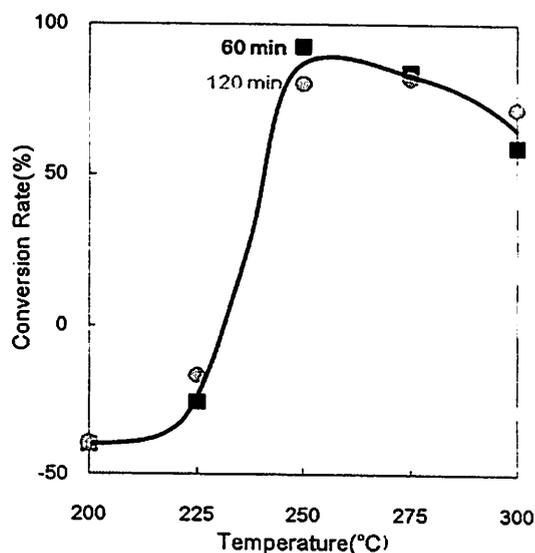


Fig.1 Conversion rate of epoxy board at various temperatures. (Sulfuric acid: 0.79wt %)

杉粉に混合クレゾールと0~0.8%の硫酸を添加して製造した溶媒タール中にエポキシ基板を入れ、250℃で60~120分間エポキシ基板を処理した場合の可溶化率と硫酸添加量との関係を Fig.2 に示す。硫酸を添加しない場合にはエポキシ基板の可溶化率は30%以下であるが、硫酸を0.1%程度加えると可溶化率は急激に増加し、0.2%以上ではほぼ一定になった。これらの実験結果から、エポキシ基板の可溶化に適して溶媒タールを製造するために硫酸は不可欠であるが、極微量で十分であることが示唆された。

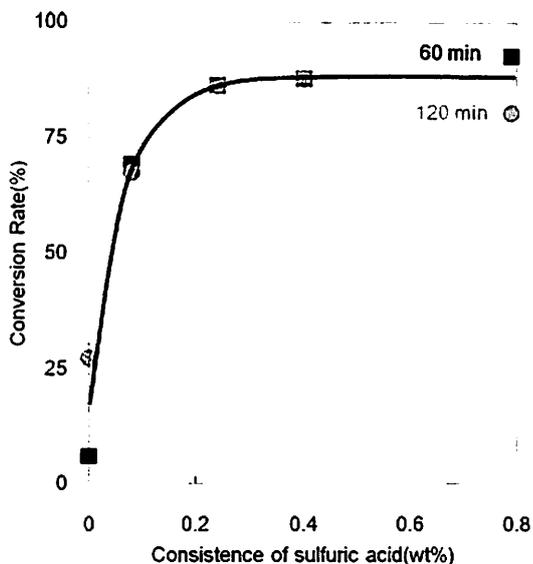


Fig.2 Effects of sulfuric acid for conversion rate of epoxy board at 250°C.

混合クレゾールに杉粉、リグニン、あるいはセルロースを入れ、硫酸0~0.8%を添加して得られる溶媒タールを用い、エポキシ基板を250℃で120分間処理した場合のエポキシ基板の可溶化率と硫酸の添加量との関係を Fig.3 に示す。杉やリグニンを用いた場合、エポキシ基板の可溶化率は微量な硫酸を添加量すると増加し、杉やリグニンから硫酸によってエポキシ基板の可溶化に適した溶媒タールが製造されていることが分かる。一方、セルロースを用いた場合には

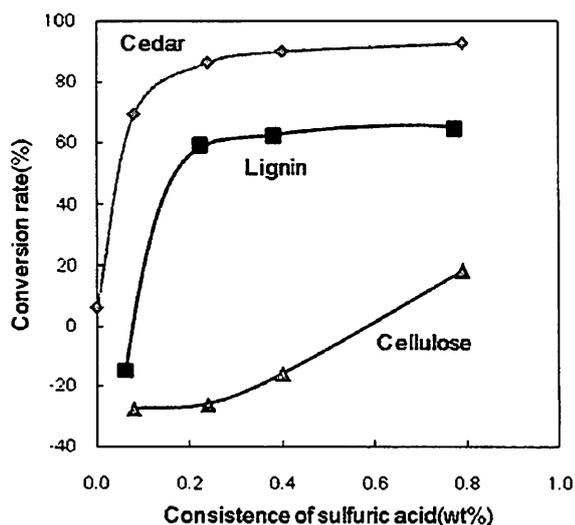


Fig.3 Conversion rate of epoxy board on liquefaction in three solvents derived from cedar, lignin, and cellulose at 250°C.

硫酸を添加してもエポキシ基板の可溶化率はほとんど増加しなかった。これらの実験結果から、エポキシ基板の可溶化に適した溶媒タールは、杉の中に含まれているリグニン等と硫酸の働きによって主に製造されていると考えられる。

エポキシ基板を溶媒タール中250℃で可溶化させた生成物を石英反応管に入れ、500℃~800℃で窒素雰囲気下60分間熱分解した場合の生成物分布を Fig.4 に示す。ガス生成物としては、主にメタン、エタン、一酸化炭素および水素が検出された。タール状生成物の収率は、500℃で55%、700℃で70%と500~700℃の範囲では反応温度が高くなるに従って増加したが、800℃ではタールの分解が進行してタール収率は低下してガス生成物の収率が増加した。残渣の収率は、700℃の場合は最も少なく25%程度であった。少量の試料を数秒で所定の温度まで加熱できるキュリーポイント熱分解装置を用いた実験でも、764℃での残渣の収率は Fig.4 で示した700℃~800℃の収率とほぼ等しく、熱分解速度による顕著な違いは観測されなかった。

タール状生成物をGCやGC-MSで分析すると、多くのフェノールやクレゾール等の芳香族系アルコール化合物が含まれていることが確認できた。すなわち、これらのタール状生成物を循環溶媒として再び杉と反応させ、溶媒タールを製造できると考えられる。

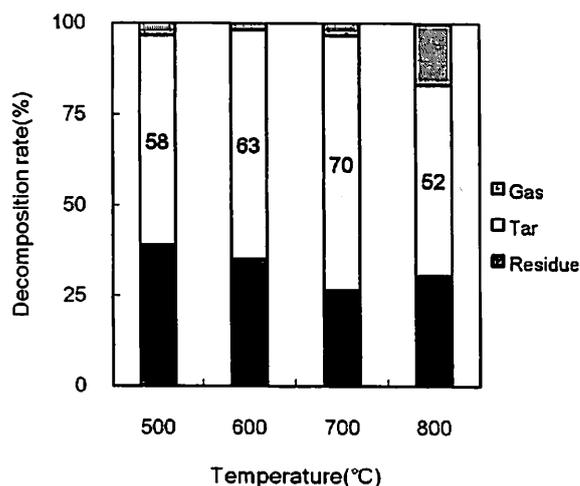


Fig.4 Distribution of products derived from decomposition of tar-solubilized epoxy board at 250°C. (60 min)

4. まとめ

杉粉とクレゾール混合溶媒に0.2%の硫酸を添加し、200℃で60分間還流して得られるタール状物質を溶媒として用いると、エポキシ基板は常圧下250℃60分で容易に可溶化されることを明らかにした。杉、リグニンおよびセルロースから生成したタール状物質を用いた実験結果から、エポキシ基板の可溶化にはリグニンに由来する芳香族系アルコールが有効であることが分かった。

エポキシ基板の可溶化物を熱分解すると、タール状生成物の収率は700℃で最大となり、分解生成物にはクレゾール誘導体が多く含まれていることが確認された。これらの実験結果から、可溶化物の分解生成物を循環溶媒として再び杉と反応させ、溶媒タールを製造できると考えられる。