

論文の内容の要旨

論文題目 超臨界水を利用した
有機・無機複合廃棄物からの
無機物リサイクル手法に関する研究

氏 名 松本 祐太

第1章 序

希少金属類は、産地の偏在性に起因して価格や供給の安定性にかかるリスクを常に負っているといえる。希少金属類が産業において担う役割の重要性に鑑み、廃棄物に含まれる希少金属類を再資源化し循環させることは、上記のリスクの低減においてきわめて重要である。この様なリサイクルの対象となり得る廃棄物として、本研究においては有機物と無機物が何らかの形で共存する廃棄物(以降、有機・無機複合廃棄物と呼称)を取り扱う。リサイクルを行う処理の技術として、本研究では超臨界水に着目した。超臨界水は、臨界温度374 °C、臨界圧力22.1 MPaを上回る高温高压の水であり、特異な物性を示す。中でも比誘電率の大幅な低下に起因して無極性溶媒様の挙動を示すことから、有機物を溶解して均一相を形成し、無機物を溶解せず析出させることが可能である。すなわち、有機物と無機物が超臨界水中において分離されることが期待される。また、条件の制御によって促進されうる熱分解・加水分解や、酸素の共存下において進行する超臨界水酸化反応を利用し、有機物を無機物の分離回収に適した形態へ変換することで、分離が更に促進されることが考えられる。

本研究は、3例の実廃棄物(プリント基板、使用済みX線フィルム、シリコンスラッジ)を用い、有機・無機複合廃棄物からの超臨界水処理によるマテリアルリサイクルに関して検討したものである。図1に本論文の構成を示す。第3-5章においては、それぞれの実廃棄物を用いた実験的検討を行い、有機物・無機物それぞれの挙動を理解するとともに、処理

の結果を大きく左右する特徴的な現象を把握することで、各廃棄物の超臨界水処理の全体像を描出した。第6章においては、有機・無機複合廃棄物の多様性に着目し、第3-5

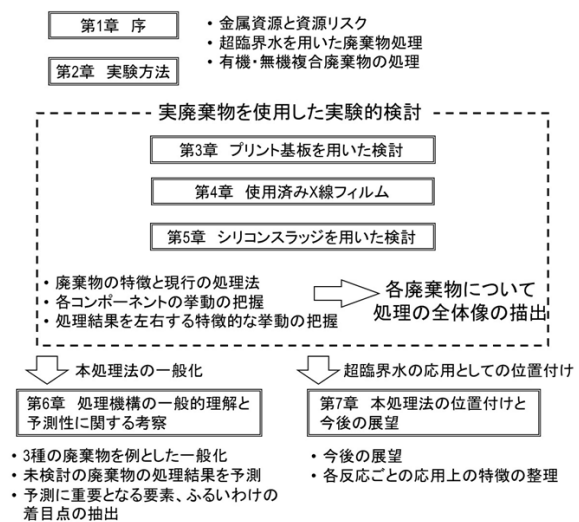


図1 本論文の構成

章の結果に基づいて本処理法の一般化を試みる考察を行った。第7章においては、超臨界水の研究における本処理法の位置付けを、今後の展望と併せ述べた。

第3章 プリント基板を用いた検討

プリント基板は、ガラスメッシュにエポキシ樹脂と無機フィラーの複合物を含浸させた基材上、あるいは基材の層間にAuおよびCuの配線がなされた電気電子部品である。プリント基板に含まれるエポキシ樹脂を超臨界水により除去し、AuおよびCuを回収する検討を行った。図2に、プリント基板の超臨界水酸化の概念図を示す。処理後、いずれの条件においてもシート状の形状を維持した固体が回収され、固体中にAu, Cu, Cu酸化物, ガラスメッシュ(SiO_2), 無機フィラー(BaSO_4)が含まれることが確認された。水中に溶存するAuイオンおよびCuイオンの濃度はICP-MSによる検出限界以下あるいは極めて微量であって、ほぼ全量が固体として回収されたものと考えられる。一方、エポキシ樹脂については、共存するCuが酸化触媒として関与することで酸化反応が促進し、無機物から完全に除去されたことが確認された。

酸化剤を用いない場合には、回収されたシート状の固体中にAu, Cu, ガラスメッシュ(SiO_2), 無機フィラー(BaSO_4)が含まれ、Cuの酸化物は生成しないことが確認された。また、水中に溶存するAu

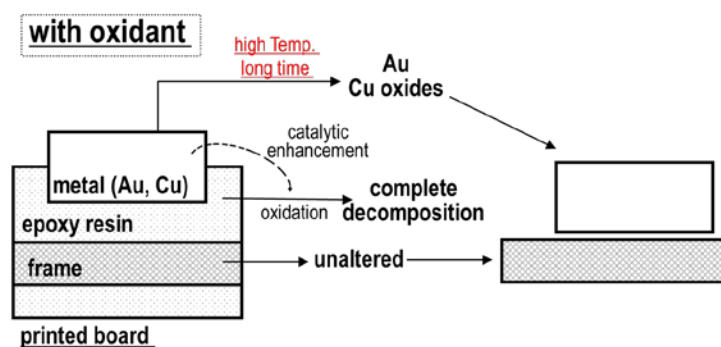


図2 プリント基板の超臨界水酸化(概念図)

イオンおよびCuイオンの濃度はICP-MSによる検出限界以下あるいは極めて微量であって、ほぼ全量が固体として回収されたものと考えられる。一方、エポキシ樹脂については、主に加水分解が促進される条件(臨界点近傍の温度、高圧)とすることで最大90 wt.%程度が分解除去された。ただしイオン濃度が更に高い亜臨界水中においては低温のため反応速度が十分でなく、また、処理温度をさらに上昇させると、チャー様の有機物が生成し処理を阻害した。

第3章においては、この他にも全8種のプリント基板を400 °C, 25 MPaの標準的な条件下において処理した。その結果、特に有機物の分解除去については同等の結果が得られた一方、Cuの酸化の速度に顕著な差異が生ずることが確認された。

第4章 使用済みX線フィルムを用いた検討

使用済みX線フィルムは、PET支持体上に感光層が塗布されている医療製品であり、感光層中にAgおよびAgBrを含む。使用済みX線フィルム中に含まれる有機物を超臨界水により除去し、AgおよびAgBrを回収する検討を行った。

超臨界水酸化処理後、シート状の形状は失われており、粉末が得られた。粉末中には結晶質のAgが含まれるほか、TEM-EDXによる元素分析からBrが検出されたことからAgBrも粉末として回収されたものと考えられる。水相からは、全Agの最大10 wt.%程度が溶存しており、固体としてのAg化合物の回収率が低下したことが確認された。なお、この溶出については、AgあるいはAgBrに対して、超臨界水・酸化剤・PET・ゼラチンが影響したためでないことが、市販試薬を用いて作成した模擬廃棄物の処理から確認された。一方の有機物については、PETの構造中のベンゼン環構造が酸化されることにより、CO₂にまで完全に酸化されることで除去された。この酸化分解は、AgBrの共存によって促進されることが実廃棄物・模擬廃棄物いずれからも確認されている。

酸化剤を用いない超臨界水処理後においても、シート状の形状が失われており、粉末が得られた。Ag化合物については、酸化剤を用いた場合と同様の形態で回収された。水中に溶存するAgは検出されず、回収率の低下は確認されなかった。一方の有機物については、PETの加水分解生成物であるテレフタル酸が長時間残存した。テレフタル酸の残存量は、反応条件を高温・高圧とすることで、安息香酸への脱炭酸反応などが促進されることによって低減することが確認された。

また、第4章においては、反応器内部の可視化についても検討した。反応器内部に使用済みX線フィルムを固定し、影面積の変化に基づく解析を行ったところ、反応初期においては類似した傾向が示された。一方で、影面積変化の外挿によってテレフタル酸の長時間の残存が説明されなかったことから、有機物の析出挙動を直接観察し、冷却過程においてテレフタル酸が析出することでAgおよびAgBrと再混合することを考察した。

第5章 シリコンスラッジを用いた検討

シリコンスラッジは、高純度シリコン製品の切断・研磨工程から発生する、高純度Siと研削油のスラリー状混合物である。この様なシリコンスラッジに含まれる研削油を超臨界水を用いて除去し、Siを回収する検討を行った。

いずれの処理においても、粘土様であった未処理物と異なり、粘稠でない粉末が得られた。Siについては、結晶質の単体Siが非晶質の酸化被膜に覆われた状態で回収された。この酸化被膜の厚さは、反応時間5 minの時点ではいずれの条件においても未処理物より低減していることが確認された。その他、酸化剤を用いない場合に、酸化剤を用いた場合よりも酸化被膜厚さの低減した回収物を得られることが確認された(図3)。この機構として、水中にケイ酸が溶存し

ていたことから、加水分解による酸化被膜の分解除去を考察した。また、水中に溶出したケイ酸の濃度は、より臨界点に近い温度条件ほど高いことが確認された。一方の有機

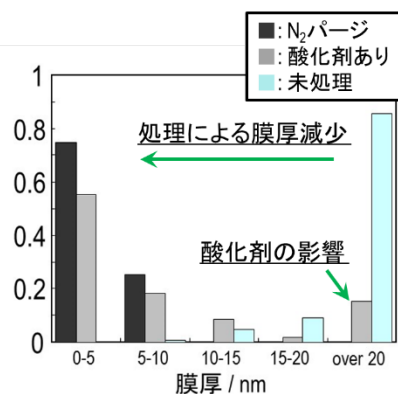


図3 回収Siの酸化被膜厚さの変化

物については、熱分析により固体に付着していないことが確認された。処理後の外観から、酸化剤を用いた場合は目視で確認されなかったのに対し、酸化剤を用いない場合は処理後の水面に油層を形成した。このことは、シリコンスラッジに含まれる研削油が超臨界水中に一度溶解してSiから分離し、冷却脱圧時に相分離することを示唆している。

第6章 処理機構の一般的理解と予測性に関する考察

近年の様々な製品の多機能化・高機能化は、製品が廃棄され発生する廃棄物の多様化・複雑化に直結する。製品に機能を付与する方策の一つには構造および材料の有機・無機ハイブリッド化が挙げられる。超臨界水処理を、この様な背景で発生する有機・無機複合廃棄物の多様性に対応しうる技術とするために、本処理を一般的に理解し、他の廃棄物への拡張性を考察することが重要と考えられる。他の廃棄物への拡張は、第3-5章において描出された処理の全体像との相同性・相違性に基づいた比較によって議論するのであるが、その際に処理の目的・適する反応様式・後段のプロセスとの繋がりなどを決定する要素を、廃棄物の性状として整理することを試みた。この様な廃棄物性状として、7項目を第3-5章の結果から考察し、それを「反応様式の選択」「プロセス設計に影響される要素の反映」「環境学的視点の織り込み」の3階層に分けてフローチャート化した。作成したフローチャートを図4に示す。このフローチャートを用い、含油スラッジ・ICチップ・水銀処理済みキレート樹脂・使用済み水素化触媒(パラジウムカーボン)・有機無機ハイブリッドナノ粒子(Cu-有機酸系)の5種類の廃棄物に対してそれぞれ超臨界水処理を適用した場合について考察を行った。

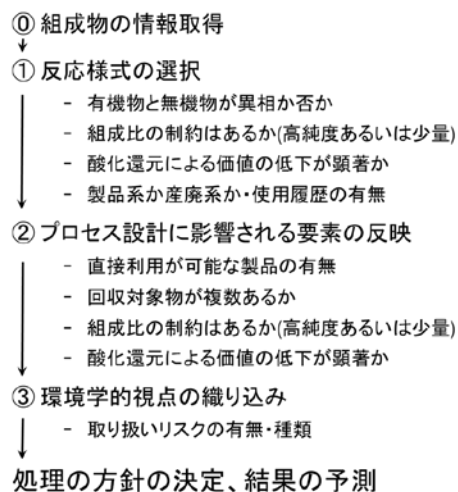


図4 廃棄物性状の照合フロー

第7章 本処理法の位置付けと今後の展望

第7章においては、超臨界水の応用研究として本処理がどのような位置付けであり、今後どのような研究がなされていくことが期待されるかを述べた。

本研究における反応の様式は超臨界水酸化・加水分解および熱分解・溶解除去に大別されるが、この中でも超臨界水酸化における各成分の共存効果の更なる検討(無機物の酸化に対する有機物の共存効果、有機物の分解を触媒する無機物の形状影響)や、有機物の溶解におけるモルフォロジーの影響といった事項の検討が期待される。これに加えて、より応用的な検討として、廃棄物の発生量や無機物の回収見込み量に基づいた適用可能性の評価やコスト評価などを併せて行うことで、本技術の実用化に向けた発展が期待される。