

超臨界水を用いた有機・無機混合廃棄物からのマテリアルリサイクル

環境リスク評価学分野研究室 086675 松本祐太 (指導教官 大島義人教授)

Key words: supercritical water, material recycle, organic-inorganic mixture

1. 緒言

人類の生産活動の発展に伴う様々な製品の機能化・多様化は、同様に発生する廃棄物の複雑化・多様化を意味する。環境問題に対する基本的な取り組みであるリサイクルを考えたとき、単一の手法によって複雑かつ多様な廃棄物を処理対象としたリサイクルを行うことは非常に困難である。これに対し、現在では廃棄物ごとに異なった処理法を検討し、各論的に対応しているのが現状である。現在発生する廃棄物について、単一組成のものはほぼないに等しく、複数の材質から成るものが非常に多い。こういった廃棄物がかつリスクを低減すると共に、再利用可能な材料は有効に再利用することは、環境問題に関する様々な観点からみても非常に重要な事項である。本研究では廃棄物として特に有機・無機混合廃棄物を考える。有機・無機混合廃棄物に含まれる無機物は金属であることがほとんどである。金属資源を有効に利用する必要性は、金属資源の希少性および産地の偏在性(図1)にかかる諸問題からも明らかである。その対策という観点から、廃棄物からの金属回収・再利用は、元素戦略や都市鉱山の開発とも関連する重要な技術であると考えられる。

本研究では超臨界水(≥ 374 °C, 22.1 MPa)を用いた反応に着目した。超臨界水の特徴の一つとして比誘電率の低下が起き、それに起因して有機物への親和性向上および無機物への親和性低下という溶解特性の逆転が生ずることが知られる。このため超臨界水は有機物の酸化分解および溶解除去を行う反応場として利用することができる。ここで有機無機混合廃棄物の超臨界水処理を考えた場合、有機物のみを選択的に溶解除去および酸素の存在下で分解除去し、無機物を固体として回収しリサイクルする分離手法として適用できる可能性がある。

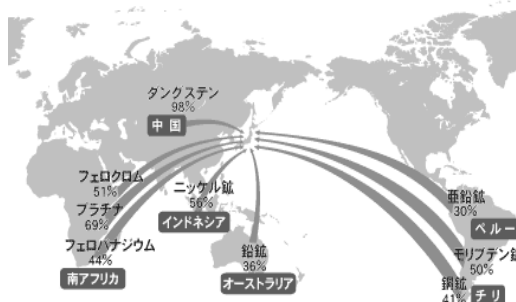


図1 日本の非鉄金属資源輸入先(2008)^[1]

2. 研究目的

本研究は、有機・無機混合廃棄物からの新規な無機物分離回収法としての超臨界水処理について検討することを目的とする。これにより、これまで有機物を主として検討項目としてきた超臨界水による反応が無機物が含まれる系に拡張し、さらに環境調和型技術としての応用範囲を広げることができる。具体的には、異なる特徴をもった3種の廃棄物を取り上げ、実際に処理した後に得られる回収物に対し種々の分析を行った。処理条件は温度および酸化剤の使用是非について変化させ、特に無機物に対する影響を確認し、これまで多く検討されてきた有機物の反応と併せて系内で進行する反応について考察する。廃棄物は、有機・無機混合産業廃棄物の典型例としてプリント基板、ヘテロ原子が含まれることによる影響を考慮する例としてレントゲンフィルム、有機物が液体かつ無機物が非金属である例としてシリコンスラッジの計3種類を選定した。

3. 実験方法

実験にはSUS316製、管径 1/2 inch, 内容積 10.6 cm³の回分式反応器を用いた。反応器中に処理対象物と水および酸化剤を条件に応じて封入し、恒温槽に反応器を浸漬させて急速昇

温することで所定の反応条件として保持し、水浴での急冷で反応を停止した。反応後、残留した固体を所定量の水を用いて洗い出し、液体・固体それぞれについて分析を行った。水中および固体中の金属（酸等で溶解させたもの）の定量をICP-AES、無機物の酸化状態をXRD、有機物の残留量を重量測定により分析した。そのほか、非晶質の表面分析および成分分析にTEM, XPS, シリコンスラッジの付着有機物の定量にTG-DTAを用いた。

処理条件は温度 380-450 °C, 圧力 25 MPa, 反応時間 90 min(シリコンスラッジのみ 5 min)とした。酸化剤は 30 wt.%過酸化水素水を用いた。酸素の影響を除く場合は処理前の水の溶存酸素および反応管中の空気を窒素置換により除去した。(以降、窒素置換をしたものをN₂, 特に酸化剤や窒素を用いなかったものをair, 酸化剤を用いたものをoxyと呼称する。)

4. プリント基板に関する検討

本研究で使用するプリント基板はガラスメッシュにエポキシ樹脂を含浸させたプラスチック基板上に、導電体として Au(1-2 wt.%), Cu(40-50 wt.%)で配線した電子部品である。回収対象物は Au および Cu であるが、この回収に際しては支持体を分解し金属をたやすく分離できる状態にするため、エポキシ樹脂部を分解除去する必要がある。このため酸化剤を用い、高温で処理することで超臨界水酸化反応を促進する必要性が考えられる。

超臨界水により処理することでエポキシ樹脂は熱分解や加水分解を受けて低分子化^[2]し、常温常圧に戻した際に気体や水溶性有機物となって除去された。有機物成分の分解率は最低でも 88 %であり、酸化剤を使用することで 100 %に近い分解率となった。除去されなかった有機物については、反応後の冷却・脱圧の際に固体として再析出し、金属やガラスメッシュに再固着したものと考えられる。一方のAu, Cuは超臨界水中に溶解することなく、最終的に固体として回収された。Auは常に金属Auとして回収されたが、Cuは酸化剤の共存によってCu₂OやCuOに酸化された。

回収した Cu は温度および酸素の条件に応じて異なる酸化数の酸化物として存在していた。Cu 化合物の組成比を図 2 に示す。ここから Cu については温度の上昇に伴って酸化数が上昇し、その傾向は酸化剤を用いない場合にも同様に確認された。

一方、処理後の水中に存在する Au および Cu を定量したところ、Au は検出されず、水中に存在する Cu は最大でも初期重量の 0.4 wt.%であった。ここから、Au および Cu は超臨界水で安定に存在するため、固体として回収可能であると考えられる。

以上より、有機物の水和反応や酸化反応などに影響を与えることが知られる温度や酸素量といった条件は、有機物の分解と共に金属の酸化状態にも影響することが示された。Au および Cu は水中に溶出せず、固体として残存することが示された。

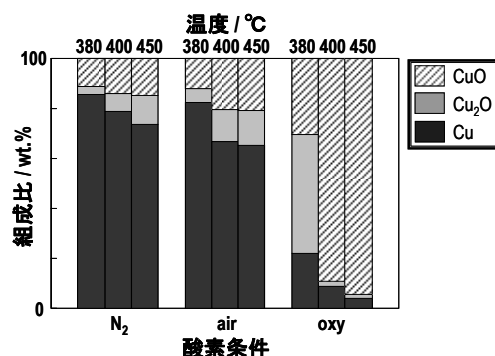


図2 処理後のCu化合物組成の条件依存性

5. レントゲンフィルムに関する検討

本研究で使用するレントゲンフィルムは PET 支持体上に、感光剤として用いられていた AgBr(1-2 wt.%)と、それが還元されて生成した金属 Ag(1-2 wt.%)がゼラチンや乳化剤と共に存在する。Ag および AgBr の回収に際して支持体部分の分解を要する点はプリント基板と類似するが、成分中に Br が存在することによって反応器の腐食が起きると考えられ、有機物の分解と併せて考慮する必要がある。

PETは、エポキシ樹脂と同様に熱分解や加水分解を受け^[3]除去された。処理後の回収固体は、酸化剤を用いない場合は微量の赤-茶褐色粉末が多量の白色粉末に混じって回収されたが、酸化剤を用いた場合は微量の赤-茶褐色粉末のみ回収された。白色粉末は 400 °C, air の条件において全回収物の 96-98 wt.%を占めた。ここから、酸化剤を使用しない処理に関しては溶解後に受ける熱分解や加水分解により気体や水溶性成分として除去されるものの、未反応物は粉末として再析出することで残存した。一方で、酸化剤を用いた処理によりPET支持体やゼラチン・乳剤などがほぼ完全に酸化分解された。回収固体中の赤-茶褐色粉末は HNO₃水溶液と Na₂S₂O₃水溶液に溶解することが確認され、AgおよびAgBrと推定された。

回収固体に対してXRDによる分析を行ったところ、無機物に由来するピークは金属Agのみが条件によらず確認されたが、XRDは非晶質の物質を検知することができない。そこで 400 °C, oxyの処理後回収物についてTEM-EDSによる元素マッピングを行った。元素マッピングの結果を図 3 に示す。ここから、回収固体中に含まれる数百 nm程度の球状粒子中に、AgおよびBrが存在していることがわかった。また、別の 1 μm程度の薄片状粒子中にFeおよびNiが存在していることがわかった。これは遊離したBrなどによって反応器壁面が腐食し、生成した物質が冷却脱圧する過程で析出したものと考えられる。

次に処理後の水中に存在する Ag 量を図 4 に示す。酸化剤を用いない場合、水中に Ag はほとんど存在しないが、酸化剤を用いて処理を行うことにより、温度上昇と共に水中に Ag の 4-8 wt.%程度が溶出することがわかった。Ag が溶出した水中に HCl 水溶液を滴下したところ白色沈殿が生成したため、Ag はイオンとして存在することがわかった。この原因は、含まれるゼラチン等に含まれる N や S 等の酸化によって生成する酸が、金属 Ag を攻撃するためと思われる。

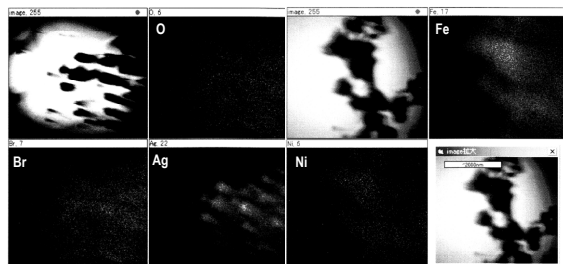


図3 400°C(oxy)処理後回収物の元素マッピング図

以上より、酸化剤の使用により PET が酸化分解される一方で、添加剤の酸化生成物によると思われる Ag の溶出が確認された。有機物の分解・Ag の溶出・さらには Br による腐食挙動について温度および酸素量に関して異なった依存性がみられた。ここから、有機・無機混合物の超臨界水処理において共存物質による影響を考慮する必要性が明らかとなった。

	380 °C	400 °C	450 °C
N ₂	非検出	非検出	非検出
air	非検出	非検出	非検出
oxy	4.3 wt. %	6.8 wt. %	8.0 wt. %

図4 水中に溶出するAg量の条件依存性

6. シリコンスラッジに関する検討

シリコンスラッジは高純度 Si の削りくずと研削油の混合物である。先に述べた 2 種の廃棄物と異なり、この廃棄物は構造体でなく液体と固体の混合物であるため、Si の回収に関しては粒子に付着した研削油を溶解除去することで回収が可能となると考えられる。ただしリサイクルの観点から、Si の酸化を回避することが他の廃棄物と比較してより重要となると考えられる。

TG-DTA の重量変化より、処理前の試料には 25 wt.%程度の研削油が付着していることがわかった。超臨界水処理後の固体を TG-DTA により分析したところ、0-1 %程度の重量変化が確認され、超臨界水処理によりほとんどの研削油が気体もしくは水溶性成分として除

去されていたことがわかった。酸化剤を用いない場合は処理後の回収物に常温常圧水に不溶な成分が油層として分離していたのに対し、酸化剤を用いた場合は油層が確認されず、酸化分解によって気体として逃散したものと考えられる。

回収固体のXRD分析からはSiのみが確認されたが、TEM像から結晶性粒子の周囲を非晶質の被膜が覆っていることが確認された。また、この被膜厚さは酸化剤の使用によって増大していることがわかった。被膜厚さの変化を図5に示す。XPSによる表面分析により、この被膜はSiO₂である可能性が高いことがわかった。ここから、プリント基板におけるCuと同様に、有機物の除去とSiの酸化の進行にトレードオフの関係がみられることがわかった。

次に処理後の水中に存在するSi量を図6に示す。ここから、酸素条件によらず380℃において溶出量が最大となっていることがわかり、溶出量は酸素よりも温度に強く依存していることが示された。Siが溶出した水に対して、モリブデンイエロー法による発色試験を行ったところ発色を示したため、溶出したSiはケイ酸として存在している可能性が高いことがわかった。亜臨界-超臨界条件の水に非晶質SiO₂が溶解する^[4]ことが知られており、ケイ酸は超臨界水中に溶解したSiO₂から生成したものと考えられる。

以上より、酸化剤を用いない条件でもほぼ完全に研削油を除去できることが示された。一方でSiについては温度条件に依存して溶出する挙動や、酸化剤の使用によって研削油が分解除去される反面SiO₂被膜が成長するというトレードオフの関係が示された。

7. 結言

本研究において行った検討により、有機・無機混合廃棄物を処理対象物とした新規な無機物分離回収法としての超臨界水の適用可能性が示唆された。各廃棄物とも、温度および酸素の条件設定で支持体はほぼ完全に分解・溶解除去が可能であり、無機物の分離回収が可能であった。有機・無機混合廃棄物の超臨界水処理においては、Br, N, Sという共存物質による反応器の腐食や回収対象物の溶出・条件により変化する回収対象物の酸化状態・油層や固体など、処理後の各物質が存在する形態・結合や混合といった有機物と無機物の混合形態・超臨界水に対する無機物の溶解性が考慮すべき事項として明らかとなった。

【参考文献】

- [1] JOGMEC ホームページより、財務省統計より作成
- [2] H. Tagaya *et al.*, *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.*, 6, 1-5, (2004).
- [3] M. Goto *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 41, 1509-1515, (2006).
- [4] G. C. Kennedy, *Econ. Geol.*, 45, 629-653, (1950).

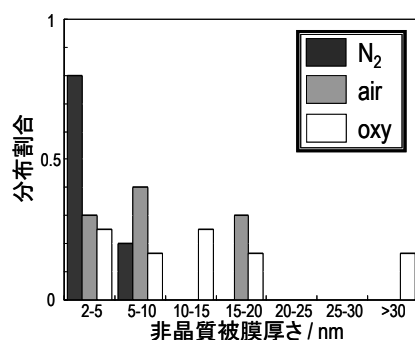


図5 非晶質被膜厚さに対する酸素の効果

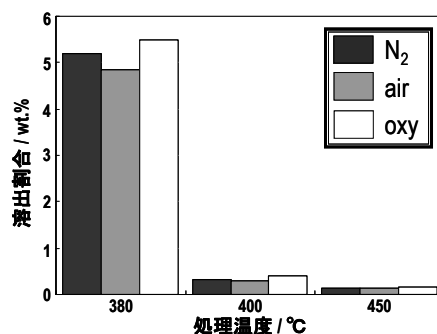


図6 水中に溶出するSi量の条件依存性