

平成 21 年度

修士論文

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

東京大学大学院  
新領域創成科学研究科  
環境システム学専攻  
大島研究室  
86675 松本 祐太

提出日 1 月 29 日

# 目次

第 1 章 序	1
1.1 背景	1
1.1.1 環境問題への取り組みとマテリアルリサイクル	1
1.1.2 無機物のリサイクルと廃棄物の多様化	2
1.2 超臨界水の特徴	3
1.3 廃棄物処理法としての超臨界水	4
1.4 無機化合物を含む廃棄物への拡張	5
1.4.1 製鉄スラッジの超臨界水酸化処理	6
1.5 目的	8
1.6 本研究で取り扱う実廃棄物	8
1.6.1 廃プリント基板	8
1.6.2 使用済みレントゲンフィルム	10
1.6.3 廃シリコンスラッジ	13
1.7 本論文の構成	16
第 2 章 実験方法	24
2.1 反応方法	24
2.2 反応条件	24
2.3 分析手法	26
2.3.1 ICP-AES	26
2.3.2 XRD	30
2.3.3 TEM	31
2.3.4 XPS	33

2.3.5	TG-DTA	35
2.3.6	その他	36
2.4	分析フロー	37
第3章	プリント基板に関する検討	42
3.1	プリント基板の処理に際して	42
3.1.1	プリント基板の性状について	42
3.1.2	プリント基板成分のキャラクタリゼーションについて	43
3.1.3	金属回収への要求について	44
3.2	処理後の有機物について	45
3.3	回収固体の酸化状態について	46
3.4	水中に存在する金属について	48
3.5	金属のマテリアルバランスについて	48
3.6	反応に関する考察	49
3.6.1	化学反応に対するパラメータの影響	49
3.6.2	無機物の酸化反応について	51
3.6.3	総括的な反応経路について	52
3.7	本章のまとめ	54
第4章	レントゲンフィルムに関する検討	66
4.1	レントゲンフィルムの処理に際して	66
4.1.1	レントゲンフィルムの性状について	66
4.1.2	レントゲンフィルム成分の キャラクタリゼーションについて	67
4.1.3	金属回収への要求について	67

4.2	処理後の有機物について	68
4.3	回収固体中の金属について	70
4.3.1	回収固体の XRD スペクトルについて	70
4.3.2	回収固体の TEM-EDS について	70
4.3.3	回収固体中の金属類について	71
4.4	水中に存在する金属について	72
4.4.1	水中に存在する Ag について	72
4.4.2	水中に存在する Fe, Ni について	73
4.5	金属のマテリアルバランスについて	74
4.6	反応に関する考察	74
4.6.1	レントゲンフィルムとプリント基板の比較	74
4.6.2	総括的な反応経路について	76
4.7	本章のまとめ	77
第 5 章 シリコンスラッジに関する検討		89
5.1	シリコンスラッジの処理に際して	89
5.1.1	シリコンスラッジの キャラクタリゼーションについて	89
5.1.2	無機物回収への要求について	90
5.2	処理後の有機物について	90
5.3	回収固体の酸化状態について	91
5.3.1	回収固体の XRD スペクトルについて	91
5.3.2	回収固体の非晶質領域の分析について	92
5.4	水中に存在する Si について	94
5.5	反応に関する考察	95

5.5.1 シリコンスラッジと他の廃棄物の比較	95
5.5.2 総括的な反応経路について	96
5.6 本章のまとめ	97
第6章 結言	108
参考文献	110
業績リスト	112
謝辞	113

# 第1章 序

## 1.1 背景

### 1.1.1 環境問題への取り組みとマテリアルリサイクル

近年、環境問題への意識の高まりと取り組みの拡大につれ、各種産業界においても高度に環境に配慮した取り組みを積極的に進めることこそが社会責任すなわち CSR(Corporate Social Responsibility)遵守のあり方であるとする気運が高まっている。その取り組みは家電部品のリサイクルを前提とした設計・高環境負荷物質を用いない化学反応プロセスの導入・さらにはオフィスにおけるペーパーレス化の推進・各自治体による資源回収支援事業・旅客運送業務におけるアイドリングストップの徹底など多岐にわたっている。このうち、廃棄物に対する取り組みの指針としては3R(リデュース・リユース・リサイクル)が代表的である。

3Rのひとつ、リサイクルについてはその手法によって3つの分類がなされている。すなわち廃棄物の燃料化または焼却熱回収を行うサーマルリサイクル・廃棄物を出発物質として用いた反応により化学原料回収を行うケミカルリサイクル・廃棄物からの材料回収を行うマテリアルリサイクルである。

本論文の表題にもあるマテリアルリサイクルは、回収した材料が大幅な化学的変換を経ない点に優位性を持ち、直接的または簡単な精製・加工工程を経るのみで再利用が可能であるため、他のリサイクル手法に比べて再製品化までの環境負荷が小さいと考えられる。マテリアルリサイクルの対象は大きく分けて無機物およびプラスチック等の高分子材料の二つがあるが、本論文で取り扱うのは無機物のマテリアルリサイクルである。

### 1.1.2 無機物のリサイクルと廃棄物の多様化

地球上に存在する資源は、再生・再利用の経路が確立・導入されない限りにおいて全て枯渇性資源であると考えることができる。無機物、特に貴金属類やレアメタルなどの希少金属は特に残存資源量が少ない点・産地が各地に偏在している点・需要と供給のバランス維持が困難である点などが問題であり、さらには一部国家や企業による買い占めおよび価格のつり上げなどが問題視されている。図 1-1<sup>[1]</sup>に、2008 年度の我が国の非鉄金属の輸入割合を示す。我が国は特に資源量が乏しいことが知られており、図 1-1 が示すように諸外国からの輸入資源への依存度が非常に高いため資源の残存量や偏在性の影響を強く受けることが考えられる。また、シリコンのように地球上に大量に存在しつつも、利用可能な形態で存在する量が限られていたり、需要の急速な増大による相対的な供給不足が起こっていたりする資源の利用も大きな問題である。こういった点から、希少な資源を可能な限り有効利用する必要があることは論を待たない。我が国においては 2007 年、文部科学省が「元素戦略プロジェクト<sup>[2]</sup>」と題した計画を打ち出している。いわゆる「元素戦略」と呼ばれるこのプロジェクトのうち、循環戦略と呼ばれる項目において、リサイクルおよび高度な精製技術による希少金属の有効活用が基本方針として定められている。この様に希少金属などの有効活用は非常に重要な実現目標である。一方で、リサイクルに求められる技術的な水準は次第に高くなっているといえる。有史以来歩みの止まる事のない産業の発展に伴う製品の多様化・機能化は、取りも直さず廃棄物の多様化・複雑化を意味する。これら多様化・複雑化した廃棄物について、単一の技術でリサイクルに対応することは非常に困難であり、分離の側面が色濃いリサイクルの障壁となっているきらいがある。これら膨大な種類をもつ廃棄物に対して全く各論的に対応していくことには、リサイクル技術開発への負担増大や確立

および導入への時間的な遅れへとつながり、結果的に資源を有効活用できなくなる恐れがある。そのため、多様な廃棄物に対しても性状の考慮し条件を操作することによって対処できる統一的な分離手法の確立が望ましいと考えられる。

## 1.2 超臨界水の特徴

物質はその温度・圧力によって固体・液体・気体とその状態を変化させる。図 1-2 に物質の  $p$ - $t$  状態図を示す。これら物質の三態それぞれの境界にある平衡曲線のうち、特に気液平衡線には高温・高圧側に終点が存在し、以降の領域においては均一な流体として振舞う。この終点を臨界点と呼ぶ。超臨界状態とは、この臨界点を超える高温高圧状態を指し、この状態にある流体は特に超臨界流体と呼ばれる。超臨界流体は気体と液体の物性を併せ持つことが知られている。また、わずかな条件変化によってもその物性を大きく、且つ連続的に変化させることが可能な調整可能溶媒である点も大きな特徴である。これらの点より、超臨界流体は様々な応用展開が可能とされている。本論文で取り扱う超臨界水は、特に臨界温度  $T_c = 374.1^\circ\text{C}$ 、臨界圧力  $P_c = 22.1 \text{ MPa}$  を超える状態にある水を指す。超臨界水の特徴として、常温常圧水とは大きく異なる物性を示すことが挙げられる。圧力 25 MPa における諸物性の温度依存性を図 1-3<sup>[3]</sup> に示す。例えば常温常圧水の比誘電率は 80 程度の値であるが、臨界点近傍における水の比誘電率は分子の集団構造の変化に起因して 2~20 程度にまで大きく減少する。また、水のイオン積についても、常温常圧では  $10^{-14}$  程度の値であったものが、超臨界水においては  $10^{-22}$  程度にまで減少することが知られている。その他、密度や粘度についても大幅な低下がみられる。このように、超臨界水は常温常圧水と比較して特異的な性質を示し、それらを利用した応用技術への展開が検討されている。



### 1.3 廃棄物処理法としての超臨界水

超臨界水は先述の通り、大きくかつ連続的な物性変化とその制御が可能である。単一の溶媒・反応場の物性についてこのような操作が可能であることは理学的に非常に興味深い解析対象であるのみならず、工学的検討から実用化までの幅広い技術応用の研究が盛んである。化学反応場として水を利用して既存の反応法を代替することは、水という廉価かつ非常に環境負荷の小さい物質を用いることからグリーン・サステイナブル・ケミストリー<sup>[4]</sup>の概念 12 項目のうち複数項目と合致・適合し、環境対応技術としての応用展開においては特に大きい期待が持たれている。

1.2 項において述べた性質のうち、比誘電率の変化は溶解特性の変化をもたらす。常温常圧における水は極性を有する溶媒であって、一部の金属や無機塩類を溶解し、プラスチック等の高分子化合物を含めてほとんどの有機物を溶解することはできない。しかし超臨界水は、常温常圧水に溶解しなかった有機物、さらには気体をも溶解し均一相を形成し得、それまで溶解していた無機物は溶解しなくなる。すなわち、溶解特性について逆転現象が生じると言い換えることができる。

この溶解特性の逆転現象を利用した超臨界水の応用技術が様々に提案されている。その方向性は材料合成や有機合成反応場など多岐に渡っているが、最も古くから検討されてきた重要な方向性は廃棄物処理である。

これまで検討されてきた廃棄物処理法のうち最も著名なものは、処理対象物および酸化剤を超臨界水中で均一相として燃焼反応を行う超臨界水酸化 (Supercritical Water Oxidation: SCWO)<sup>[5]</sup>法である。これは一般的な気相燃焼反応と比較した場合、均一相であるため相間の物質移動がない点・反応物の密度を

パラメータによって制御でき、迅速かつ完全に反応が進行する点・自己反応熱で反応温度を維持可能な点・発生する有害物質を系外に放出しない点・処理対象物の乾燥処理が省略可能である点などに優位性をもつ。この反応法はほとんど全ての有機物を秒、長くとも分のオーダーで完全酸化することが可能であり、有害有機物などの無害化処理法として適用が検討されている。本学柏キャンパスにおいては、有機系実験廃液の無害化処理がこの反応法によって行われている<sup>[6]</sup>。

また、酸化反応以外の分解反応場としての利用も見られる。図 1-2 に示すイオン積の変化が示すように、臨界点近傍の水は加水分解反応および水和反応に適する反応場から、ラジカル分解および熱分解に適する反応場まで幅広く調整可能である。これにより、食品廃棄物などのバイオマスを出発物質とした有用成分の回収<sup>[7]</sup>、ガス化によるエネルギー源としての利用<sup>[8]</sup>、さらにはプラスチックの水和反応によるモノマー回収<sup>[9]</sup>など、サーマルリサイクル・ケミカルリサイクルとしても応用範囲が広い。

以上のように、廃棄物処理技術としての超臨界水の取り扱いは、有機物を主成分とする廃棄物を対象として行われてきたものと総括することができる。

## 1.4 無機化合物を含む廃棄物への拡張

無機物を取り扱う超臨界水の利用例は材料合成・晶析等の反応場<sup>[10]</sup>としてである。また、廃棄物処理における無機物の取扱いはこれまで、SCWOプロセスにおける無機塩析出の問題<sup>[11]</sup>に代表されるように、あくまでも副次的なものであった。

ここで、有機・無機混合物としての廃棄物に着目する。上 1.3 項にて述べた通り、超臨界水の比誘電率変化は溶解特性の逆転をもたらす。これまで行われた

超臨界水中における有機物の反応から考えると、有機・無機混合物を超臨界水処理した場合、先述の溶解特性の逆転に起因して有機物・高分子化合物を選択的に溶解させ、熱分解および加水分解の進行によって、また酸化剤の存在下では SCWO の進行によって分解除去でき、一方で無機物のみを固体として残留させることができると考えられる。その模式図を図 1-4 に示す。

有機・無機混合廃棄物の形態は金属種・支持体のプラスチック種の性状や加工形状・添加物の有無等によって膨大な組み合わせが存在している。そのため各廃棄物種や想定される再利用の用途等により、回収に対する要求が異なると考えられる。調整可能溶媒である超臨界水は、各種反応パラメータを制御することによって物性を変化させられることから、様々な有機物の残存形態や無機物の回収形態に対応し、条件を変化させて対応できる可能性がある。すなわち超臨界水処理は、出発物質としての産業廃棄物の性状と、回収に際して要求される有機物・無機物それぞれの残存形態という各々の着目点について、それぞれ処理条件を選択する事によって対応することができる可能性を秘めた、新規な無機有機物分離法として提案することが可能であると考えられる。ただし処理における条件と結果との相関は、各成分の存在形態や混合形態、共存物質、超臨界水中における挙動等の影響を強く受けるものと推測され、新規手法としての確立を目指す際はそれらの相関および影響を系統的に整理する必要がある。

一方で環境調和型技術としてとらえる本分離処理法の利点は、上 1.3 項において述べた超臨界水処理がもつ環境適応性のほかに、有機物の無害化と無機物の回収を同時に達成できる点にある。すなわち、廃棄物中の有機物がもつリスクを低減し、資源回収が可能である点が最大の利点と考えられる。

#### 1.4.1 製鉄スラッジの超臨界水酸化処理<sup>12)</sup>

当研究室において行われた有機・無機混合廃棄物の超臨界水処理に関連する既往の研究について述べる。

製鉄スラッジは、製鉄工程中、圧延工程と呼ばれる鋼の引き延ばしを行う工程において発生する。これは精錬後の鉄を 2 つのローラーで挟み、進行方向への力を加えることによって棒状もしくは板状に加工するプロセスである。この際、ローラーと鉄との焼き付き防止のために潤滑油と冷却水を添加するのであるが、この潤滑油・冷却水およびローラーとの摩擦によって生じる削りくず（主成分:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）が混合して排出されたものが製鉄スラッジである。製鉄スラッジの性質・難処理性は、油の付着した粒径の小さい金属であるという点に集約される。すなわち、粒径の小ささから直接的に高炉投入を行って再利用することも、成形性の悪さから固形化して再利用することも困難である。

既往の研究においては、この製鉄スラッジのリサイクルを前提とした処理に SCWO を適用した。その結果、実廃棄物の酸化状態の測定および有機物の分解生成物の測定から、SCWO によって潤滑油や冷却水を除去・分解可能であることが示された。また、酸素分圧を制御することで有機物の部分酸化が進行する雰囲気とすれば、分解生成物の中間体と予測される還元性物質が鉄の酸化をある程度抑制し、また  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が潤滑油の主成分の分解反応に対して触媒作用を示すという理想的な相互作用が起こっていることが示された。しかしこの還元性物質が生成する条件下において、回収対象物である鉄が水中へ溶出してしまうことも確認された。この研究例より、製鉄スラッジの処理についての超臨界水処理の適応性が示されたとともに、有機・無機混合廃棄物の超臨界水処理における大きな特徴と考えられる、回収対象物と除去対象物およびその反応生成物の間に起こる相互作用が明らかとなった。

## 1.5 目的

本研究では、既存の有機物を対象とした廃棄物処理に適するとされる超臨界水処理を有機・無機混合廃棄物の処理法に拡張し、新規な無機有価物回収法として提案することを目的とする。

本研究では、廃プリント基板・使用済みレントゲンフィルム・シリコンスラッジという3種の実廃棄物を例として取り上げる。この3例の実廃棄物の超臨界水処理を、温度・酸化剤の有無のパラメータを変化させながら行い、無機物の回収形態・有機物の残存形態などに着目した各々の処理条件を廃棄物の性状に基づいて整理し、新規方法論確立への知見を得る。

以下の1.6項において、本研究で着目した3例の産業廃棄物について述べる。

## 1.6 本研究で取り扱う実廃棄物

以下に、本研究で例として取り扱う3例の廃棄物について述べる。いずれも、有機物支持体や有機液体中に無機物が存在するものである。

### 1.6.1 廃プリント基板

#### 1.6.1.1 プリント基板の使用

家電製品を筆頭に、全ての電子機器は電気信号によって制御されるため、非常に微細かつ複雑な電子回路の形成を要求する。この傾向は電子機器の高性能化・多機能化によってますます顕著になっているといえる。プリント基板上に様々な電子部品・素子類を固定接着し、配線するという回路形成手法は非常に多くの電子機器に用いられる有用なものである。本研究で用いたプリント基板の写真を図1-5に示す。プリント基板には様々な種類があり、その電気的特性や

目的となる最終製品に応じて選択されるが、共通しているのは絶縁体材料の使用である。この絶縁体材料は、一般的にはガラスメッシュや紙などの骨格に高分子材料を含浸させることで形成されている。この高分子材料の主流はエポキシ基板などの熱硬化性樹脂である。またプリント基板の多くは、製品に合わせた回路パターンの形成のために、金属メッキや銅鍍によって表面および内部に配線を予め施している。

本研究におけるプリント基板は、有機物がプラスチックであり、回収対象の無機物が金属であるという典型的な有機無機混合物であるとして取り扱う。

#### **1.6.1.2 廃棄物としてのプリント基板**

製品廃棄後、分解された家電製品の部品は個別に処理が行われ、プリント基板も例外ではない。廃棄後のプリント基板すなわち、JIS規格における用語での「プリント回路」には、電子部品・素子類が固定されているほか、配線に用いられた金属が残留している有価物であると言える。

プリント基板の性質について述べる。基材部分については、熱硬化性樹脂の使用が主流であることから、多くのものは非常に硬く化学的に安定である。また、骨格に高分子材料を含浸させ、なおかつ複雑な回路パターンを形成するために構造が非常に複雑・微細である。プリント基板からの金属回収に問題となるのは上2点によるものである。例えば、有機物を熔融除去することをねらう場合は、支持体の物性にもよるがかなりの高温が必要であって環境負荷が非常に大きいことや、強度の高さから破碎に要するコストがかさむこと、手作業による配線金属の回収がほぼ不可能なことなどが挙げられる。

#### **1.6.1.3 現行の処理法**

プリント基板の処理の流れを図 1-6 に示す。家電製品を分解後、プリント基板は電子部品・素子類が固定されたプリント回路の状態では回収される。この電子部品・素子類は手作業で除去され、別途の処理フローに移行する。残った基板およびメッキ・配線の部位を以降「プリント基板」と呼称する。プリント基板はこの後、シュレッダーによる破碎処理を受けた後、リサイクルを行わない場合は埋め立て処分される。廃棄物を最終処分場にて埋め立てする際、わが国特有の国土の狭さから、一般家庭からのごみも含めた最終処分場の慢性的な不足は非常に大きな環境リスクであると言える。リサイクルを行う場合には幾つかの方法があり、例えばさらに細かく破碎した後に磁選によって金属を回収する<sup>[13]</sup>ことや、熱溶融処理（1000℃以上、3-10 h程度）によって有機物のみを溶融除去すること、王水やシアン化ナトリウム水溶液によって金属のみを溶解分離することなどが行われる。これらの手法にも幾つかの問題点がある。まず、磁選についてはプリント基板の構造が微細であるため磁選可能となるまでの破碎が多段階におよび、シュレッダー、特に破碎を行う刃の部分に要求する性能が通常のものより高いという問題がある。また、熱溶融処理に必要なエネルギーはかなり大きく、温度も高くなるため環境負荷が大きい。酸などによる化学的手法についても新たな有害廃棄物の発生を伴うためグリーン・サステイナブル・ケミストリーの原則に反する。以上のように、プリント基板という廃棄物に対するリサイクルは積極的に行われている反面、環境負荷等の面で課題を残しているといえる。

## 1.6.2 使用済みレントゲンフィルム

### 1.6.2.1 レントゲンフィルムの現像と排出

X線撮影による医療検査は、特に内臓や骨の疾患・異常の早期発見と処置に係

る所見を得る重要な医療技術の一つである。図 1-7 にレントゲン写真の一例を示す。一般家庭における写真撮影のデジタル化を経た今なお、医療現場におけるX線撮影はフィルムを用いた焼き付けが主流である。表 1-1 に、近年(2000-2007 年度)のレントゲンフィルムの供給量<sup>[14]</sup>を示す。

レントゲンフィルムの現像処理は次のように行われる。まず、X線を被験者越しにフィルムに照射する。フィルムは主にPET（ポリエチレンテレフタレート）製の支持体と感光剤・乳剤等から成る複数の感光層で構成されている。感光剤のうち最も広範に用いられる化合物は臭化銀AgBrである。照射されたX線は、光活性のあるAgBrを一部金属Agに還元し、黒化銀と呼ばれる状態になる。ここに還元剤を含む溶液を反応させることで、金属Agを含んだAgBrの結晶部分（潜像核）から還元が進行し、像として現われる。この処理を現像と呼ぶ。現像を停止後、未反応のAgBrの感光を防止するために定着と呼ばれる処理を行う。これはチオ硫酸ナトリウムNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水溶液を用い、以下の反応によってAgBrを錯形成して除去するものである。



この後、洗浄・乾燥する事によってレントゲン写真となり、医療用途に使用されるのである。

#### 1.4.2.2 レントゲンフィルムのリスクと現行の処理法

レントゲン写真は医師による診断に用いられる。言い換えれば、廃棄物として見たレントゲン写真は、有価物としてAgまたはAg化合物を含む側面以外に患者の健康状態や本人氏名といった個人情報が含まれるという側面を持つ廃棄



物である。すなわち紛失や盗難など、保管および輸送に係るリスクが非常に大きいと言える。また現像や定着の処理は還元や溶解を徹底的に行うものではないため、AgBrが残留している可能性が考えられる。すなわち、レントゲンフィルムを取り扱う場合、ハロゲンであるBrによる様々な影響を考慮する必要がある可能性がある。

本研究におけるレントゲンフィルムは、プリント基板とは異なる有機物・無機物を含むという点だけでなく、有機無機混合物である廃棄物にヘテロ原子が存在する、もしくは存在した場合の影響がある可能性を考慮して取り扱う。

このような性質をもつレントゲンフィルムの処理法においては、まず個人情報漏洩リスクの低減に主眼が置かれる。リサイクルを行わない場合の処理は、シュレッダーにより裁断して個人情報読み取り不可能な状態にした後、最終処分場にて埋め立てられる。よりリスク低減を期する場合は、1000℃程度の温度において燃焼に類する処理が行われる。その際に発生する、Agが含まれる灰分についてはAgの回収が行われるか、もしくは埋め立てられる<sup>[15]</sup>。この手法の最大の問題点としては、例えば未使用のフィルムを処理しなければならないなど、Brの含有割合が大きい場合には燃焼によって腐食性ガスが発生し、大気中へと放出されてしまうという甚大なリスクをもつ点が挙げられる。

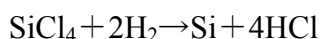
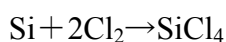
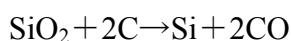
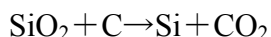
一方で超臨界水による処理は完全閉鎖系にて行われるため、万一腐食性ガスの発生がみられる場合も系外への放出はない。また超臨界水酸化反応に関しては通常の燃焼反応と比較した場合の利点は1.3項において示した通りであるが、酸化を行わない場合は酸化剤の使用や、硫黄や窒素といったヘテロ原子が酸化されて生ずる酸への対策が必要ないため、より環境負荷やコスト、さらには回収対象物であるAgとの反応の面で有利と考えられる。

### 1.6.3 シリコンスラッジ

#### 1.6.3.1 高純度シリコン製造法

シリコン（ケイ素, Si）は地殻中に 3 番目に多く含まれる元素である。その存在形態はほぼ全て石英すなわち二酸化ケイ素（シリカ、SiO<sub>2</sub>）としてであるが、これをケイ石として採掘のち還元した単体シリコンは様々な産業的用途をもつ。たとえば半導体基板などに用いられる単結晶シリコンウエハや、太陽電池の電極としての利用が盛んである。図 1-8<sup>[16]</sup>に、シリコンウエハを例にとった採掘から製品完成までの工程を示す。

まず、採掘されたケイ石はカーボン電極を用いたアーク炉中で粗還元され、金属グレードと呼ばれる純度 99 %程度のSiを得る。金属グレードシリコンをさらに塩素との反応により四塩化ケイ素SiCl<sub>4</sub>となってガス化、それを蒸留精製する事によって多結晶Siを得る。化学反応式は以下に示すとおりである。



半導体基板にはさらに高純度が要求されるため、多結晶 Si を全て石英坩堝に投入してアルゴン雰囲気下にて熔融した後に種結晶を浸漬、穏やかに回転引き上げを行うことで結晶成長させ、結晶方向の均一な単結晶 Si インゴットを得る。この結晶成長プロセスはチョクラルスキー法(CZ 法、引き上げ法)と呼ばれる。この時点での Si 純度は 11N(99.99999999 %)の超高純度を達成しており、これを円盤状に切断・研磨する事でシリコンウエハとなり、これにドーピング・エッ

チングといった種々の加工を施すことで製品として出荷される。

### 1.6.3.2 シリコンスラッジの発生と問題点

非常に微細な回路形成が必要である半導体基板に用いるため、シリコンウエハの表面には高い平滑性と清浄さが要求される。したがって切断後の表面研磨には非常に粒度の細かい研磨ソーやディスクが用いられ、研磨する操作も長時間に及ぶ。この際、被研磨体とソー及びディスクの焼き付き防止・潤滑性の向上を目的に、研削油及び冷却水が加えられる。この研削油・冷却水と細かな高純度 Si の削りくずが混合して排出された廃棄物がシリコンスラッジである。工場におけるシリコンスラッジと本研究で用いた実廃棄物の写真を図 1-9 に示す。

このシリコンスラッジの取り扱い・廃棄処分は半導体産業の発達とともに問題となってきた。シリコンスラッジは粒径の細かい(マイクロ径)固体と粘性の高い有機物との混合物であり、発生する主な問題はこの特性に係るものである。すなわち、固体を多く含むため下水処理施設に直接送る事が出来ない・粒径が細かいため濾過処理が困難で沈殿処理も容易でない・成形性が悪いためペレットなどに加工して処理することも困難などである。これらは既往研究において行われた製鉄スラッジの問題点と類似している。また、製鉄スラッジと異なる最大の問題点は Si の用途にある。すなわち、再利用を考えた場合、回収処理中に何らかの原因で酸化を受けて Si が  $\text{SiO}_2$  になってしまうと、回収するメリットが大きく薄れてしまい、また単体 Si の用途からも逸脱してしまう点が最も大きな問題である。

本研究におけるシリコンスラッジは、有機物が液体である・回収対象物が金属でない・回収対象物の酸化回避が再利用用途の上で他 2 例よりもさらに重要である廃棄物として取り扱う。

### 1.6.3.3 現行の処理法と既往のリサイクル研究例

シリコンスラッジの廃棄処分は、現在でも埋め立て法が主流である。以下に埋め立て法の処理プロセス<sup>[17]</sup>について述べる。まず、排出されたシリコンスラッジに硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムなどの凝集剤を添加して固相成分を沈殿させ、排水は下水処理施設に送られる。固相成分は焼結・もしくはセメント固形化処理を施したのち、最終処分場にて埋め立てを行う。この方法の最大の問題点は環境負荷・環境リスクの増大にある。既存の金属資源を全く活用できないことが最大の問題であるのみならず、特にセメント固形化処理については埋め立てを認可される必要強度が十分でないために経年劣化・および有機酸や炭酸ガスとの中和反応によるセメント成分の溶失に起因する強度低下が地盤に対して沈下や崩落などの甚大なリスクをもたらす。これらの既往法による問題および金属利用の問題に対してマテリアルリサイクルによって解決する試みはいくつかある。以下に2例を示す。

Iida<sup>[18]</sup>らは、シリコンスラッジを化学的に処理することによってマグネシウムシリサイド $Mg_2Si$ として回収する手法を開発した。これはシリコンスラッジを回収後に濃縮・フィルタープレスし、残留固体に対して新規に開発した何らかの化学的処理を施すことによってマグネシウムシリサイドとして回収するものである。回収したマグネシウムシリサイドは排熱発電素子に用いられ、火力発電所や製鉄所などの排熱を利用した発電に用いられる。

またKim<sup>[21]</sup>らは、シリコンスラッジを出発物質としてシリコンカーバイド $SiC$ を合成する手法を開発した。これはシリコンスラッジにカーボンブラックを添加し、 $950^{\circ}C$ の電気炉中で2 h保持する事によって研削油と冷却水を揮発させ、数千 $^{\circ}C$ を要した従来よりも温和な温度条件下でシリコンカーバイドを得る手法

である。シリコンカーバイドは非常に硬度の高い物質であり、エンジニアリングプラスチックなどに用いられる。

以上はいずれも再利用用途の明確なリサイクル手法であり、非常に有用な環境対応技術であるといえる。しかし再利用用途が化合物という形で制限されているため、用途の選択が狭められてしまうことが懸念される。特に精製を経た高純度 Si を含む廃棄物であることから、金属～高純度 Si としての回収も視野に入れたリサイクル技術を確立する事は、超臨界水による任意の回収形態をとる本処理法の利点を強調するとともに、廃棄物それ自身の価値向上とリサイクル推進への駆動力となり得ると考えられる。

## 1.7 本論文の構成

第 2 章において、実験手法および分析手法について述べる。

第 3 章において、プリント基板について行った検討について述べる。

第 4 章において、レントゲンフィルムについて行った検討について述べる。

第 5 章において、シリコンスラッジについて行った検討について述べる。

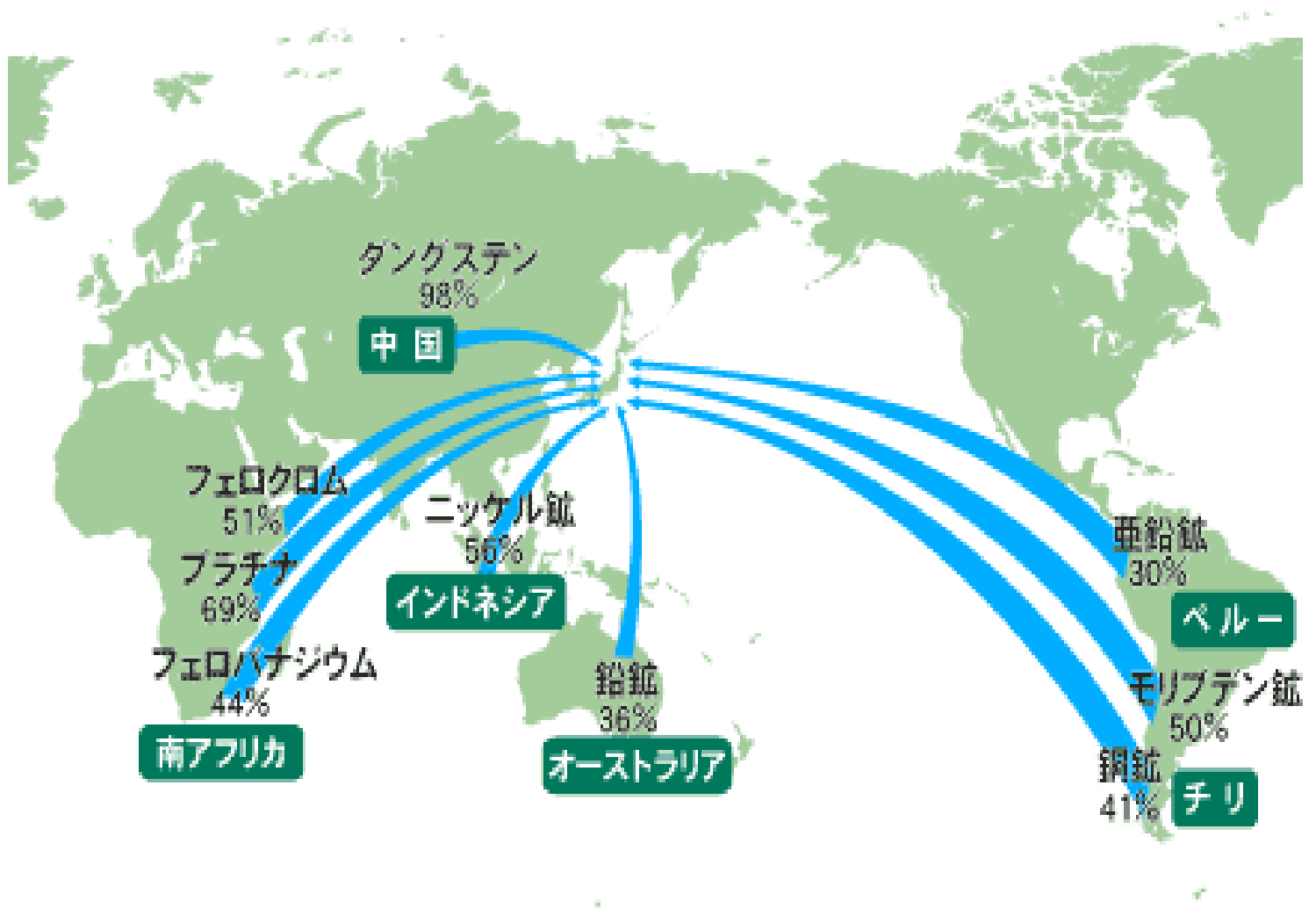


図1-1 日本の非鉄金属資源輸入先<sup>[1]</sup>(2008)

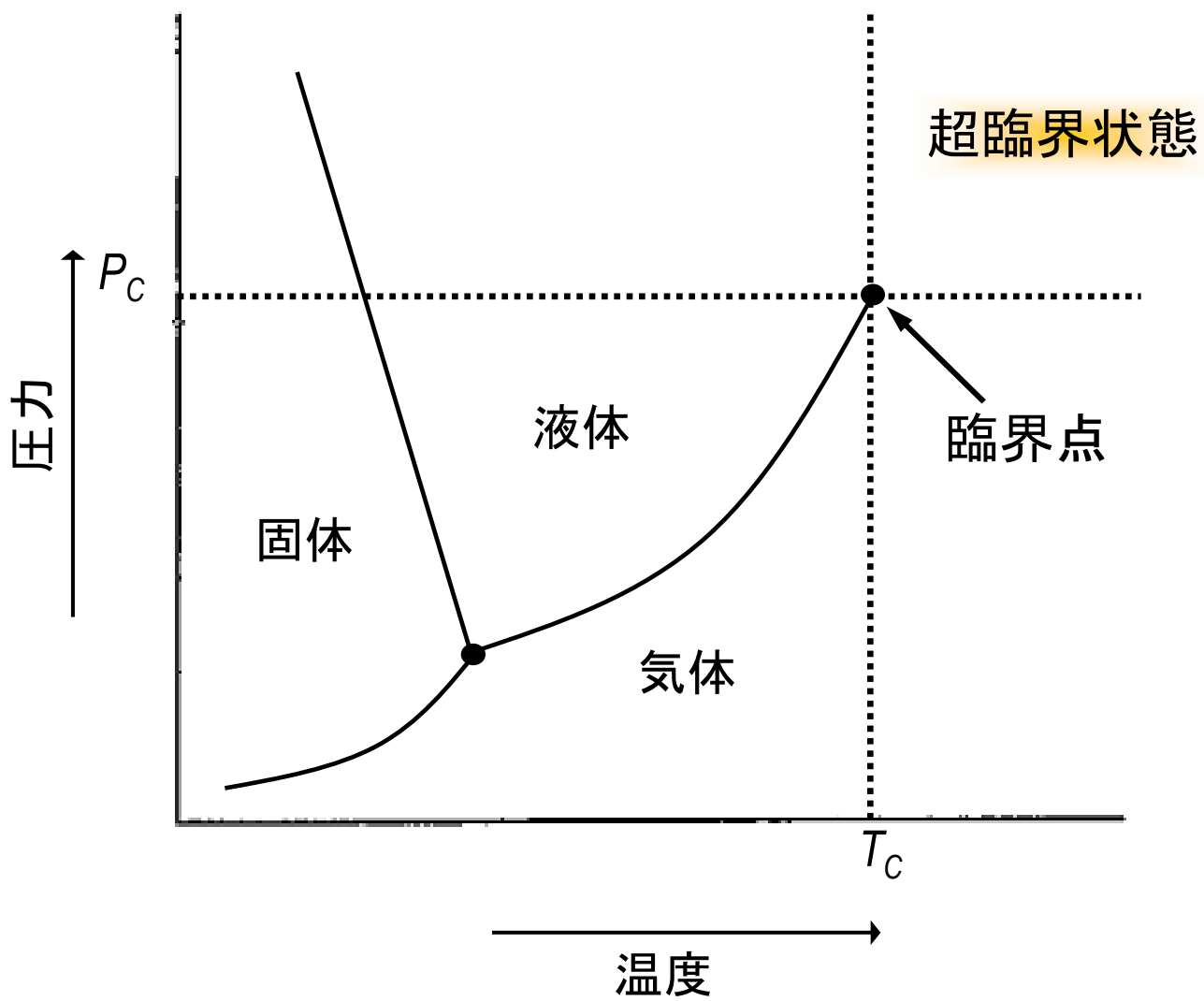


图1-2  $P$ - $T$ 状态图

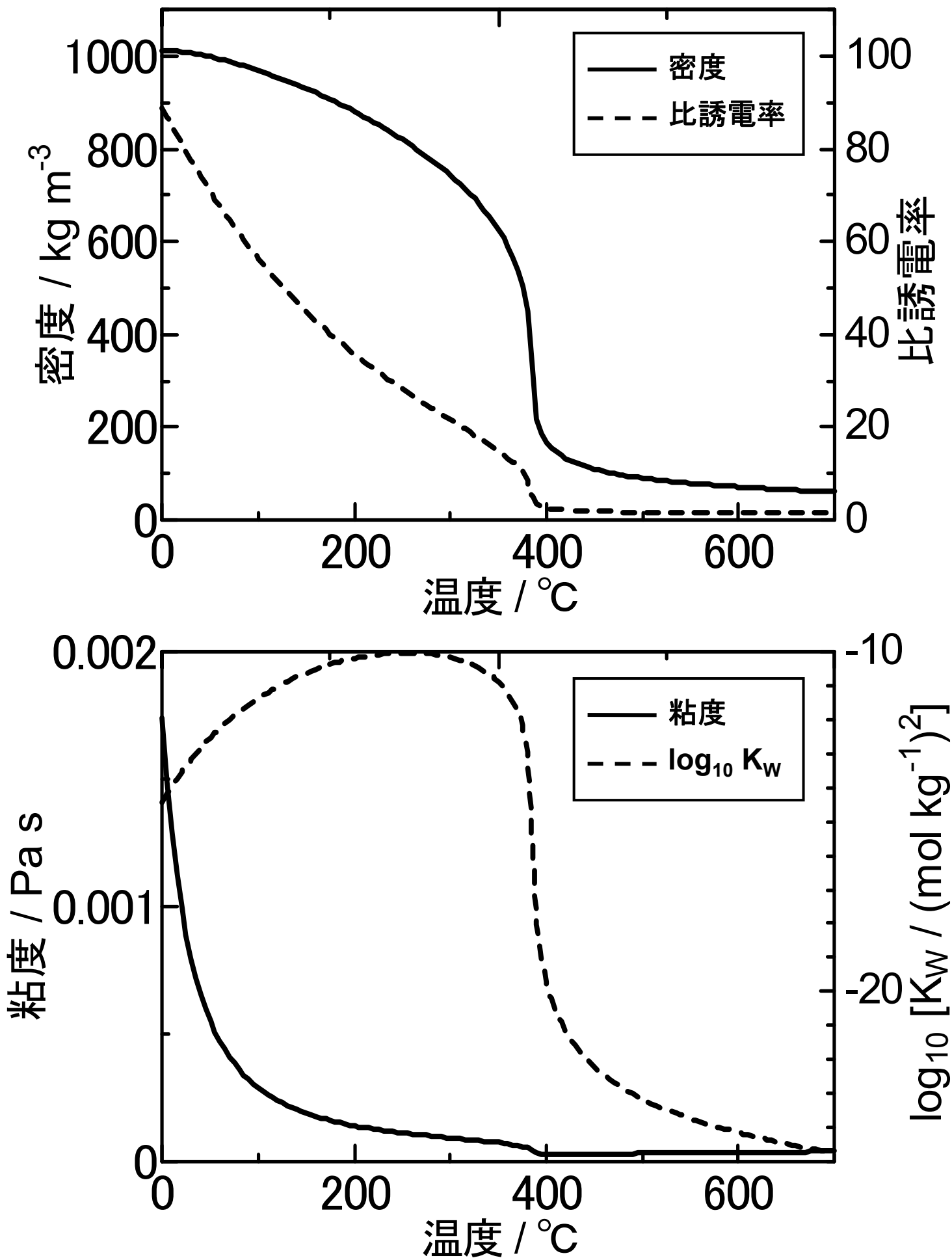
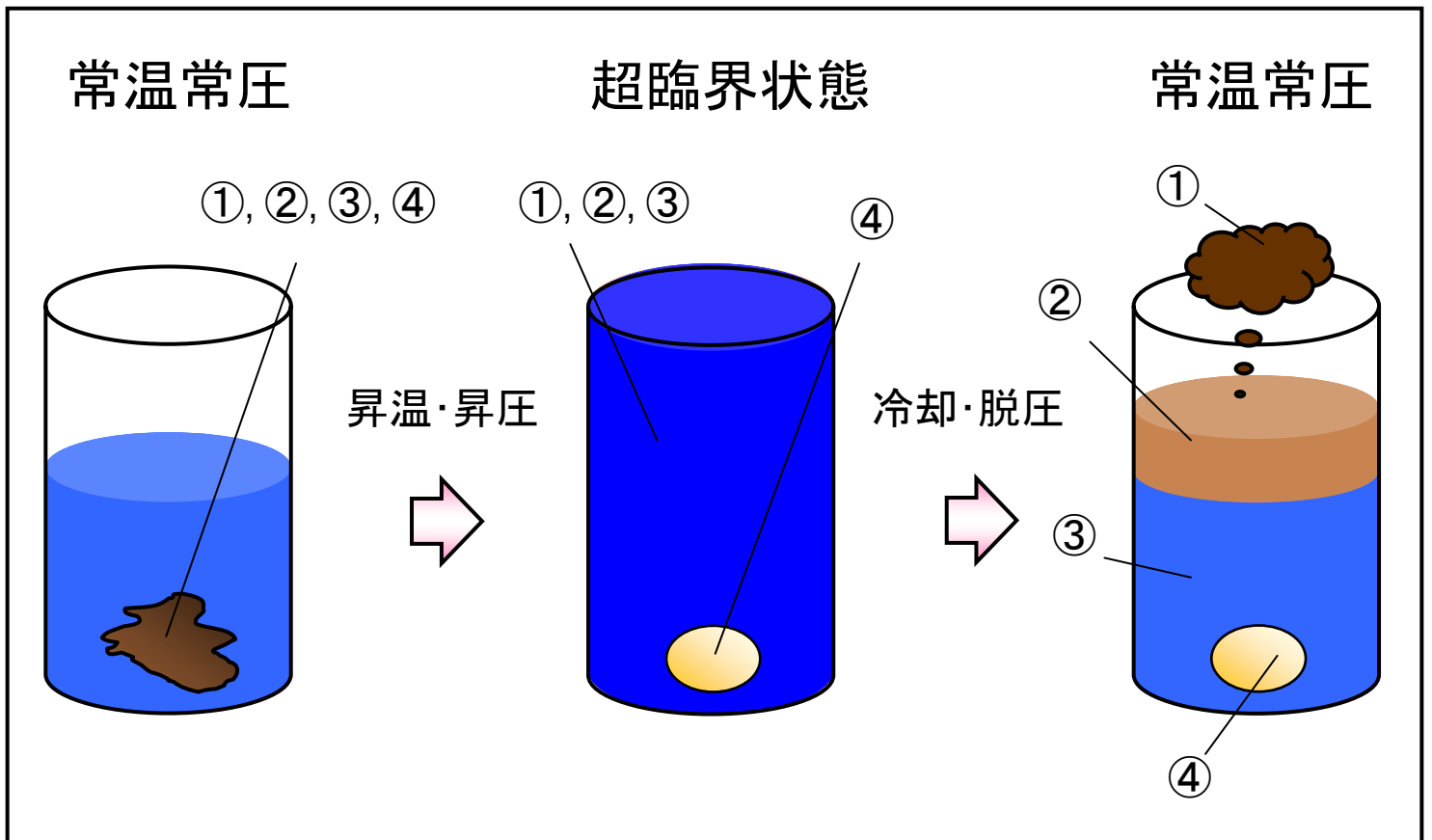


図1-3 25 MPaにおける水物性の温度依存性<sup>[3]</sup>





- ① 有機物 +  $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
- ② 有機物  $\rightarrow$  有機物 (油層)
- ③ 有機物  $\rightarrow$  水溶性有機物
- ④ 無機物  $\rightarrow$  金属、酸化物、塩...

図1-4 有機無機混合物の  
超臨界水処理模式図

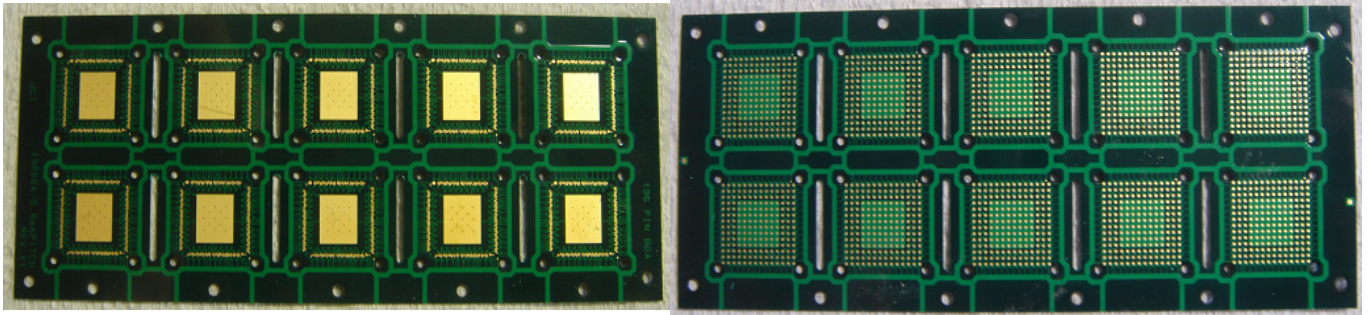


図1-5 プリント基板  
(左:表面 右:裏面)

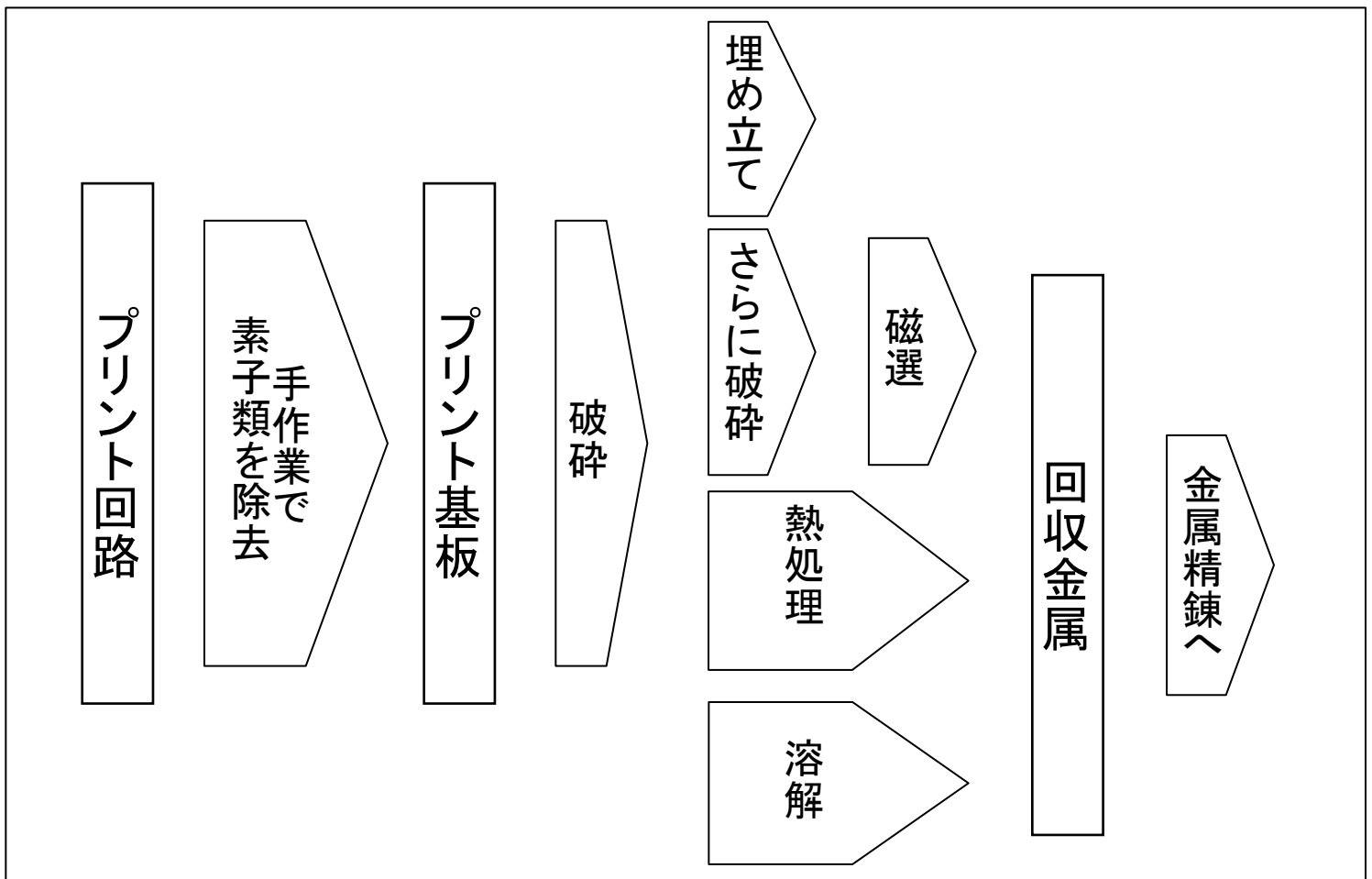


図1-6 廃プリント基板処理フロー<sup>[13]</sup>



図1-7 レントゲンフィルム

単位:  $m^2 yr^{-1}$

年度	X線フィルム	その他	印画紙
00年度	57,752,000	87,527,000	162,188,000
01年度	59,484,000	81,409,000	150,615,000
02年度	58,250,000	76,585,000	138,932,000
03年度	55,871,000	68,156,000	125,751,000
04年度	58,328,000	58,843,000	108,236,000
05年度	57,426,000	50,787,000	96,903,000
06年度	59,171,000	46,715,000	80,838,000
07年度	55,620,740	32,700,500	74,370,960

表1-1 日本のレントゲンフィルム等供給量推移<sup>[14]</sup>

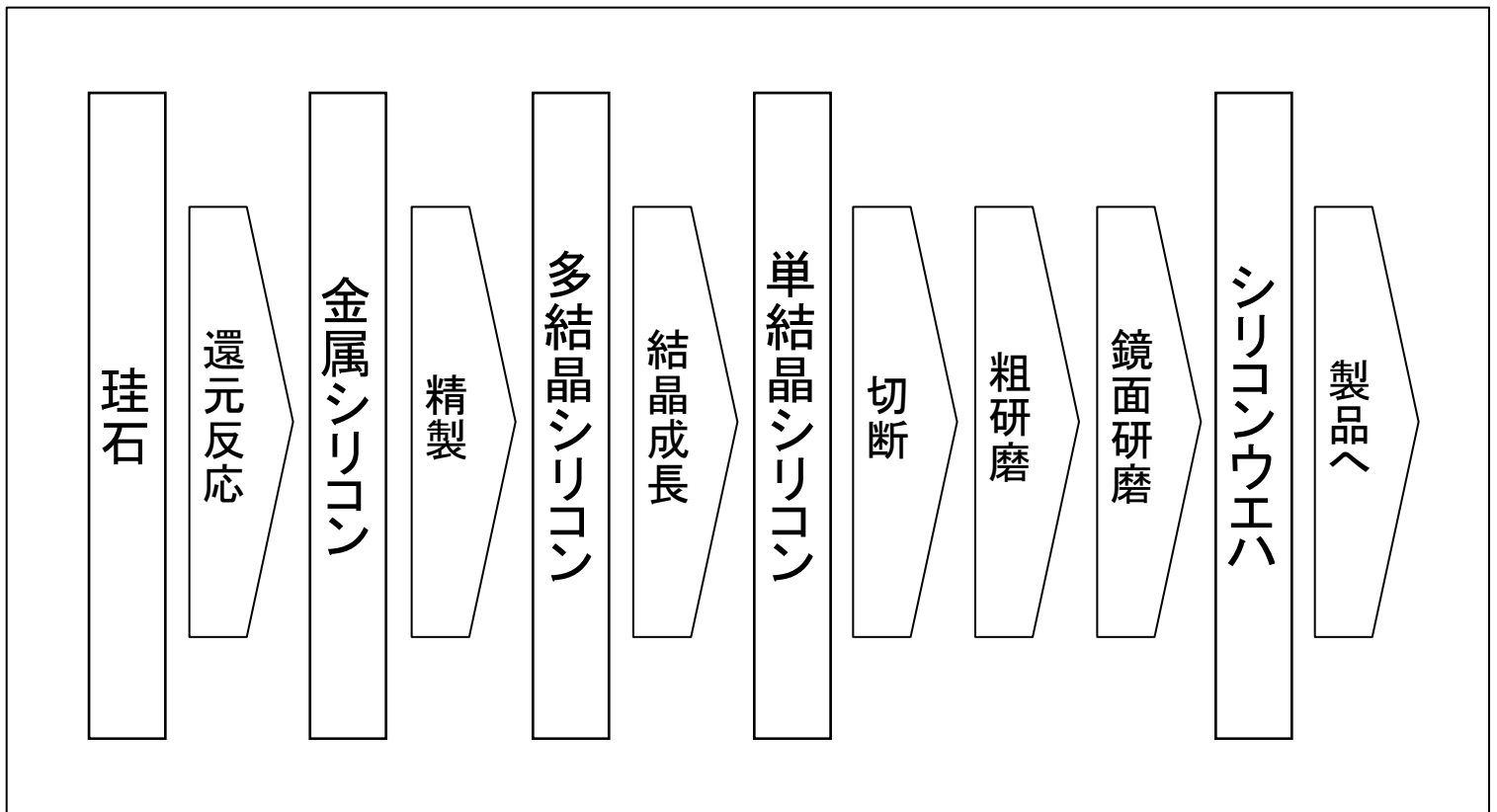


図1-8 シリコンウエハ製造工程<sup>[16]</sup>

a



b

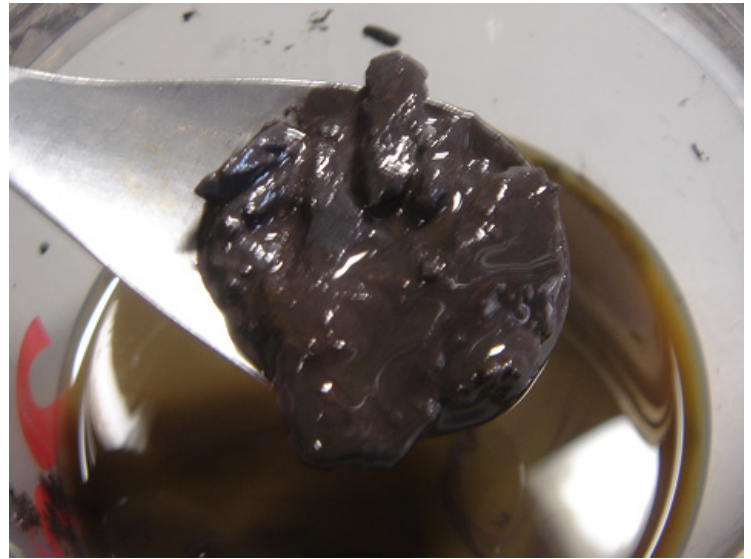


図1-9 シリコンスラッジ

(a: 実プロセス中、b: 本研究で使用したもの)

## 第 2 章 実験および分析方法

本章においては、本研究で行った実験操作および分析手法等について示す。

### 2.1 反応方法

本研究で用いた反応装置は、反応物の投入・反応・回収が逐次的に行われる回分式反応装置である。以下に回分式反応装置の詳細を示す。

回分式反応装置は、SUS316 製 1/2 inch チューブ（外径 12.7 cm, 管壁厚さ 1.24 mm）両端に SUS316 製 キャップ（Swagelok 社製）を取り付けて作製したものであり、キャップ取り付け前の管長さは 12.5 cm、キャップ取り付け後の反応器の全容積は 10.57 cm<sup>3</sup> である。

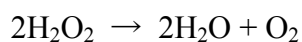
この回分式反応器内に試料および水を封入し、所定の温度条件として安定させたサンドバス（マツキ科学社製、流動層加熱バス TK-3K）中に浸漬させることによって反応を進行させた。反応装置および実験の模式図を図 2-1 に示す。サンドバスより引き上げ後、反応装置を水浴によって急速冷却することによって反応を停止した。反応停止後、内容物を所定量の水を用いて洗い出し、自然沈殿後の上澄み液を分取することで液体試料とした。また、数回の遠心分離と蒸留水洗浄を繰り返した後、真空乾燥させた残留固体を固体試料とした。以上の操作手順を図 2-2 に示す。

### 2.2 反応条件

上述の反応器に封入されている水は、加熱によって一部が蒸発して内圧を上昇させ、超臨界状態となることで反応装置内の気体と均一相を形成する。

封入する水は、蒸留水製造装置アクエリアス（ADVANTEC 社製, RFD240HA）

により精製された蒸留水を用いた。反応温度および圧力の値からH<sub>2</sub>O properties ver. 5.1（東北大学、R. L. Smith 作製<sup>[20]</sup>）により密度を推算し、反応装置の容積内で所定の条件を達成できる量の水を封入する。なお、この際処理対象物の体積は考慮していない。また、酸化剤を用いる場合は過酸化水素水（関東化学製, 30 wt.%) を蒸留水に混合した。この場合、下の反応式に示す過酸化水素水の分解により生じる酸素が酸化剤として作用すると考えた。そこで過酸化水素水の分解により生じる水の量を予め算出し、蒸留水と合計して反応条件を達成するように蒸留水の量を減じた。



一方、水中に溶存している・反応管内の空気中に存在する酸素の影響を除くことをねらった処理においては、処理前の水を窒素ガスで 30 min 程度バブリングし、封入後に反応管内に窒素を 1-2 min 程度勢いよく吹き込み続ける事で酸素の追い出しを図った。

封入する試料は、プリント基板およびレントゲンフィルムは松田産業株式会社により、シリコンスラッジは株式会社クリーンベンチャー21 により、それぞれ排出源から回収されたものである。

反応条件は、下に示すとおりである。

#### 試料封入量

プリント基板	0.018-0.021 g
レントゲンフィルム	0.05 g
シリコンスラッジ	0.05 g

処理温度	380, 400, 450 °C
処理圧力	25 MPa
処理時間	90 min (シリコンスラッジのみ 5 min)
酸素条件	窒素による追い出し (以下、N <sub>2</sub> と呼称) 特に操作せず (以下、air と呼称) 酸化剤 0.5 ml 使用 (以下、oxy と呼称)

## 2.3 分析手法

### 2.3.1 ICP-AES<sup>[21]</sup>

#### 2.3.1.1 ICP-AES の測定原理

ICP-AES(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 誘導結合型プラズマ発光分光)とは、物理炎である誘導結合プラズマ ICP を用いる原子発光分析の一種である。熱媒体である ICP としては、一般的にアルゴン ICP が用いられる。点灯するプラズマの構造・領域について図 2-3 に示す。この分析手法はガス炎のような化学炎を用いたフレイム分光の様な発光分析と同様に、高温の熱媒体中に液体試料をネブライザーを用いてエアロゾル状として導入する事で、揮発—原子化—励起—イオン化を進行させるものである。励起された電子が基底状態に戻る際に発生する発光線は各元素に固有のものであり、それらを CID(Charge injection device, 電荷注入素子)により検出することで分析を行う。本分析手法の特長は、用いるアルゴン ICP の性質によるものである。すなわち、ICP の電流密度が環状に分布するためエアロゾルの導入効率が良い点・通常の化学炎よりも高エネルギーである点・解離した原子の再結合が起こりにくい点・アルゴンの化学的安定性により測定試料との反応が起こりにくい点・広範

な元素に対応可能である点などが挙げられる。

### 2.3.1.2 本研究における ICP-AES 測定

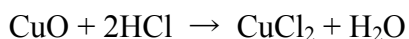
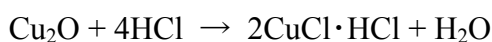
本研究で検討する処理法は、有機・無機混合廃棄物を超臨界水で処理することにより、有機物部分を溶解・分解除去し無機物部分を固体として回収するものである。すなわち、水中に溶出する金属量を定量することは、本処理法による金属回収率の理論的指標となる。また、回収固体中に含まれる金属を酸などを用いて溶解し定量することは、固体中に含まれる金属の定量法としては最も簡便なものであるほか、実際の回収率についての情報を与えるものと考えられる。

プリント基板については Au と Cu が、レントゲンフィルムについては Ag と AgBr が、それぞれ有価物として含まれている。これらの初期含有割合、超臨界水処理による水への溶出、残留固体中の金属の定量を ICP-AES を用いて行う。また、シリコンスラッジについても単体の Si が含まれており、この溶出量についても定量した。

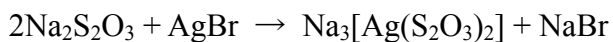
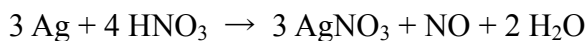
実際の溶出量の測定については、廃棄物処理後の上澄み液を分取し、蒸留水によって希釈することで分析用試料とした。また、プリント基板・レントゲンフィルム処理後固体中の金属の定量は酸や錯形成剤による溶解処理を行った後、希釈して ICP-AES による分析を行うという手段をとった。

プリント基板中に含まれる Au は、塩酸と硝酸を量論比 3:1 にて混合した、いわゆる王水に溶解することが知られる。また、Cu は硝酸によって、Cu の酸化物類は塩酸によって塩を形成し溶解することが知られる。王水の生成反応とともに、各化合物の溶解反応を下式に示す。塩酸は関東化学社製、(35 %濃塩酸、特級)、硝酸は和光純薬工業株式会社製 (密度 1.42 濃硝酸、超微量分析用) のものをそれぞれ用いた。





レントゲンフィルムに含まれるAgについても硝酸によって塩を形成し溶解することが知られる。一方のAgBrについては、硝酸には溶解しないがチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の存在下で錯体を形成して溶解することが知られる。これを利用し、固体中に含まれるAgおよびAgBrを定量する際はまずレントゲンフィルムおよび処理後回収固体に  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ 硝酸(前述の濃硝酸を希釈して仕様)を加えAgを溶解した後、洗浄・真空乾燥し6.4 wt. %チオ硫酸ナトリウム(五水和物, 和光純薬工業株式会社製, 試薬特級)を加えAgBrを溶解する手順で試料を調製し、分析を行った。溶解反応は下式に示すとおりである。



### 2.3.1.3 ICP-AES 測定条件

本論文における ICP-AES の測定条件は次に示すとおりである。

## IRIS PLASMA SPECTROMETER (Thermo Jallel Ash 社製)

ページガス	N <sub>2</sub> , 0.4 MPa
ネブライザーガス	Ar, 0.5 MPa
プロファイリング	Hg ランプの発光線により実行
測定試行回数	3 回
最大積分時間	
低波長範囲	30 s
高波長範囲	5 s

検量線は各廃棄物に含まれると考えられる無機成分の標準液（1008 ppm, 関東化学社製）を純水で希釈することにより標準液をそれぞれ濃度 1 ppm, 0.1 ppm, 0.01 ppm に調整し作成した。使用した廃棄物と用いた標準液の元素はそれぞれ次の通りである。

プリント基板 : Au, Cu, Si

レントゲンフィルム : Ag, Fe, Ni

シリコンスラッジ : Si

本論文で扱う系はほとんどが複数元素の混合溶液であるため、異なる元素由来の発光波長が測定対象由来の発光波長と重なる、すなわち分光干渉による測定の妨害<sup>[22]</sup>が予想される。実際の濃度算出時には、ICP-AES測定プログラム (ThermoSPEC™ / CID Ver.2.3, Thermo Jallel Ash社製)中の発光波長データベースより妨害の予想される波長を照合し、検量線作成時に相関係数の低い波長とともに除外した後、平均値を求めることで濃度を決定した。

## 2.3.2 XRD

### 2.3.2.1 XRDの測定原理<sup>[23]</sup>

XRD(X-ray diffraction, X線回折法)とは、結晶に照射したX線が示す回折現象を利用した分析手法である。ブラベ格子と総称される規則的な配列をもつ結晶について、X線を照射することで観測される回折現象は、隣り合う原子面すなわち結晶格子面におけるX線の反射光同士の干渉によって説明される。この模式図を図2-4に示す。この回折が観測される条件はブラグ条件と呼ばれ、下式によって示される。

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$$

( $\lambda$ : X線波長、 $d$ : 格子面間隔、 $\theta$ : X線と格子面の成す角度)

実際の測定においては、回折角 $2\theta$ の数値が測定される。回折はブラグ条件を満足しなければ観測されないため、回折角は結晶構造についての情報を含む。また、実際にX線の反射に関与するのは原子中の電子であるため、散乱光強度の測定により原子の同定が可能である。すなわち、X線回折により結晶質の化合物の定性と、その結晶の構造に関する情報を得ることができる。

### 2.3.2.2 本研究におけるXRD測定

本研究で回収対象物として取り扱われる無機物は、超臨界水環境に置かれることで熱・超臨界水そのもの・超臨界水に溶解した有機物およびその分解生成物等の影響を受ける可能性がある。また、有機物の完全分解を目的として酸化剤を使用した場合、無機物も酸化を受けて酸化物として回収される可能性があ

る。そのため本研究においては、回収された固体中に含まれる金属の酸化状態についての情報を得ることを目的に XRD 分析を行った。

### 2.3.2.3 XRD 測定条件

本論文における XRD の測定条件は次に示すとおりである。

M03X HF22(マックサイエンス社製)

X 線            Cu-K $\alpha$ 線 (1.54056 Å)

電圧            35.0 kV

電流            20.0 mA

測定範囲       2 $\theta$  = 20-80 degree

測定速度       8 degree min<sup>-1</sup>

試料はほとんどが粉末であったが、プリント基板に関してはシート状を維持した状態で回収されるため、メノウ乳鉢で金属・ガラスメッシュ骨格を粉砕し、粉末試料とした。金属が強度を維持し粉砕が不可能であった場合は、ピンセットにより分解しシート状の金属部分を試料台に並べて固定し、ガラスメッシュや有機物の粉末と共に測定を行った。

得られたスペクトルに観測されるピークについて、JCPDS Powder Diffraction File(ASM カード)と照合することにより結晶の同定を行った。

## 2.3.3 TEM

### 2.3.3.1 TEMの測定原理<sup>[24]</sup>

TEM(Transmission electron microscopy, 透過型電子顕微鏡)は、電子線の透過を

利用した微視的観察手法である。固体試料に X 線を照射した際の挙動は様々であり、反射電子生成・回折・二次電子生成など様々である。このうち、電子線を高強度で微小領域に照射する際に透過する電子を投影・結像することにより微小領域の直視観察を行う測定手法が TEM である。この像の分解能は一般的には 0.2 nm を下回り、ナノオーダーの微粒子の観察に向く。またこの透過電子は、XRD 同様に干渉を起こすため、結晶質においては像に干渉縞が確認され、それにより結晶質・非晶質の区別が可能である。また、電子線の照射によって励起された電子が高い電子準位から低い電子準位へ遷移し、その際に電磁波が放出される現象がある。これは各元素に固有のものであって特性 X 線と呼ばれ、特性 X 線の分析は元素分析とほぼ同様の情報を得ることができる。これは EDS(Energy dispersive x-ray spectroscopy, エネルギー分散型 X 線分析、EDX とも)と呼ばれ、一般的に電子顕微鏡と同時に用いることで写像中に含まれる元素の分析や、その存在部位の可視化（元素マッピング）を行うことが可能である。

### 2.3.3.2 本研究における TEM 測定

結晶質の化合物に対しては、XRD を用いることで簡便に同定や結晶構造についての情報を得ることができる。しかし原子が不規則な配列をもつ非晶質の化合物については、2.3.2.1 項において述べたブラグ条件が満足されず明瞭な回折ピークを確認できない。そのため本研究においては、特にレントゲンフィルムおよびシリコンスラッジの処理後回収物について、非晶質の分析を行うために TEM 写真の撮影を行った。また、同時に EDS による元素分析も行った。

### 2.3.3.3 TEM 分析

本研究で用いた TEM の仕様は次に示すとおりである。

JEM2010F(日本電子社製、電界放射型電子顕微鏡)

分解能	0.2 nm
加速電圧	200 kV (80,100,120,160,200)
倍率	50 - 1,500,000 倍
試料ステージ	サイドエントリタイプ, X;±35° Y;±30°
分析性能	F - Uまで可能

回収した固体をメタノール・水混合溶液中に分散させ、Cu 製マイクログリッド上に滴下した後一晩自然乾燥させることで測定試料とした。倍率は 5,000 - 500,000 倍にて TEM 像の撮影、EDS による元素分析、元素マッピング等を行った。

## 2.3.4 XPS

### 2.3.4.1 XPSの測定原理<sup>[24]</sup>

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X線光電子分光法、ESCAとも)とは、主に固体表面分析に利用される光電子分光法である。外部光電効果により、電磁波照射に応答して原子中の電子が励起され光電子として放出される。電磁波をX線とし、光電子を分光器に導入したのち運動エネルギー $E_k$ を測定、下式によって束縛エネルギー $E_b$ 値に変換する測定を行うのがXPSである。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (\phi = \text{分光器の仕事関数})$$

$E_b$ の値はその元素の種類のみならず、光電子の発生源となる原子の結合状態に

応じて変化するため、XPSによって元素分析およびその原子の結合状態に関連する情報を得ることができる。また、放出される光電子の平均自由行程が試料内部においては3 nmを下回るため、試料のごく最表面における分析が可能である。

#### 2.3.4.2 本研究における XPS 測定

XRD と異なり、結晶配列の規則性を問わず分析が可能である点および試料のごく表層での測定が可能である点に着目し、主に非晶質かつ粒子表面を覆っている被膜、すなわちシリコンスラッジ処理後回収物の表層を覆っていると考えられる酸化被膜の分析を目的として XPS を使用した。

ただし XPS の測定については、測定システム内を高真空に保つポンプから流入するオイルによる汚染や X 線による化学反応などにより試料の状態を正確に反映できない可能性がある。そのため当研究においては、TEM-EDS の相補的なデータとして取り扱った。

#### 2.3.4.3 XPS 測定条件

本論文における XPS の測定は、上智大学 理工学部 物質生命理工学科 無機工業化学研究グループ 内田研究室に依頼した。

測定条件は次の通りである。

ESCA5800ci(ULVAC-PHI 製, 上智大学 物質生命理工学科所有 )

X 線	単色 X 線
フィラメント	7 mm Filament

電圧	14 kV
電流	25 mA
レンズ径	φ800 μm
パスエネルギー	187.85 eV
エネルギー分解能	1.600 eV/step, 20 time/step
測定範囲	0-1200 eV
捕捉時間	2 min
取り出し角	45°

測定により得たXPSスペクトルのピーク帰属は、NIST(National Institute of Standards and Technology, アメリカ合衆国立標準技術研究所)が提供するデータベース<sup>[25]</sup>内を検索・照合することで行った。また横軸校正はSi(2p)ピークによって行った。

## 2.3.5 TG-DTA

### 2.3.5.1 TG-DTA の測定原理

TG(Thermogravimetry, 熱重量測定)- DTA(Differentia; thermal analysis, 示唆熱分析)は、試料に加えた熱に対する応答を測定する手法である。両手法とも、熱的に安定な対照物質との差を測定することで情報を得る。うち、TG は試料に対して熱を加えた際に生じる揮発・試料室内の気体との反応・熱分解反応等を重量変化の形で反映する。DTA は、試料と標準物質との間に生ずる温度変化を電位差の形で記録し、化学反応や揮発のみならず、結晶の相転移などの情報を得ることができる。



### 2.3.5.2 本研究における TG-DTA 測定

シリコンスラッジは他の 2 種の廃棄物と異なり、有機物が固体ではなく液体として存在し、反応後も液体成分が残留していると推測され、通常の重量測定による定量が困難であることが考えられる。それに対し、TG-DTA を用いて有機物を揮発させ、その重量減少を測定することで処理後回収物に付着している研削油の定量を試みた。

### 2.3.5.3 TG-DTA 測定条件

本論文における TG-DTA の測定条件は次に示すとおりである。

TG8110D(Rigaku 社製)

測定雰囲気	N <sub>2</sub>
温度範囲	室温 – 700 °C
昇温速度	10 °C min <sup>-1</sup>
試料ホルダー材質	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
対照物質	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
試料重量	10 – 50 mg

### 2.3.6 その他

プリント基板およびレントゲンフィルムについては、2.3.1 項において述べた有価金属の溶解処理後に残留した固体を洗浄したのち乾燥させ回収し、化学天秤による重量測定を行っている。残留物は未反応の支持体および支持体の反応によって生じた有機物であると考えられるが、本論文ではこれを全て残渣重量として扱う。またプリント基板に関しては、支持体中に骨格であるガラスメッ

シュが含まれているが、こちらも残渣重量に含めて取り扱った。

また、成分が不明なシリコンスラッジの研削油については、GC-FID によるキャラクタリゼーションを行った。測定条件は次に示すとおりである。

#### GC-14B(島津製作所社製)

キャリアガス	He
カラム	キャピラリーカラム CPB1(同社製)
気化室・検出器温度	270 °C
カラム温度	60 °C, 4 min 保持後、10 °C/min で 270 °C に昇温、 5 min 保持

試料はシリコンスラッジの研削油をメンブレンフィルター(口径 0.2  $\mu\text{m}$ 、Advantec 社製)によってろ過したのち、n-ペンタン(関東化学社製, 鹿特級)により 100 倍に希釈することで調製した。また、対照として市販の n-ヘキサン(関東化学社製, 特級)、n-オクタン(関東化学社製, 鹿 1 級)、n-ヘキサデカン(和光純薬工業社製, 和光特級)を n-ペンタンによりそれぞれ 100 倍に希釈した試料の分析を行い、それと比較することで含有成分についての情報を得ることを試みた。

## 2.4 分析フロー

本実験における分析フローを図 2-5 に示す。

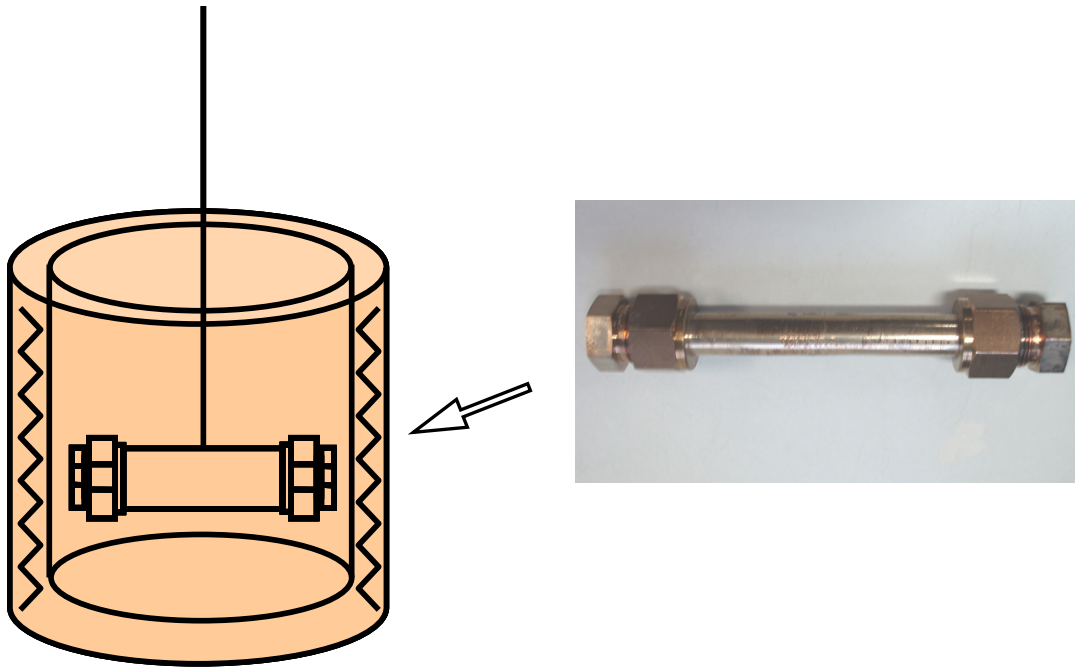


図2-1 反応装置概要

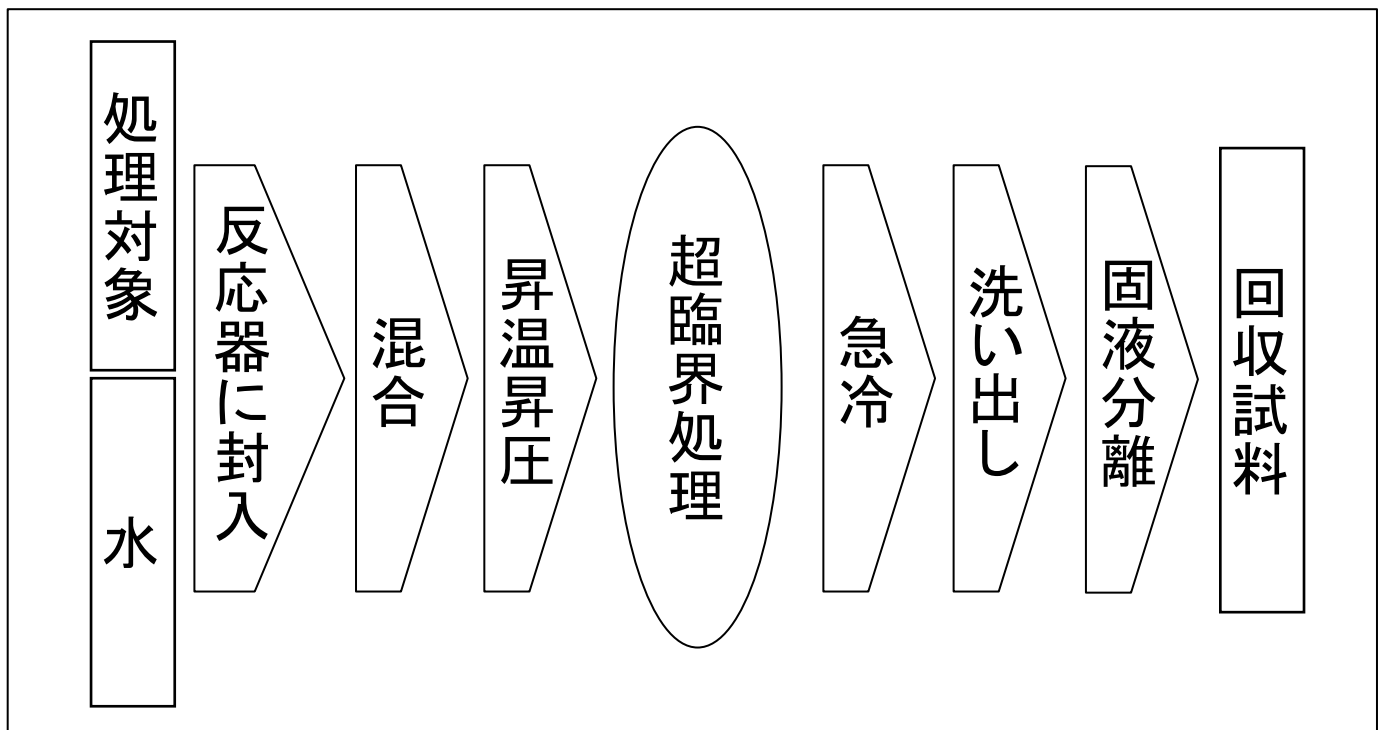
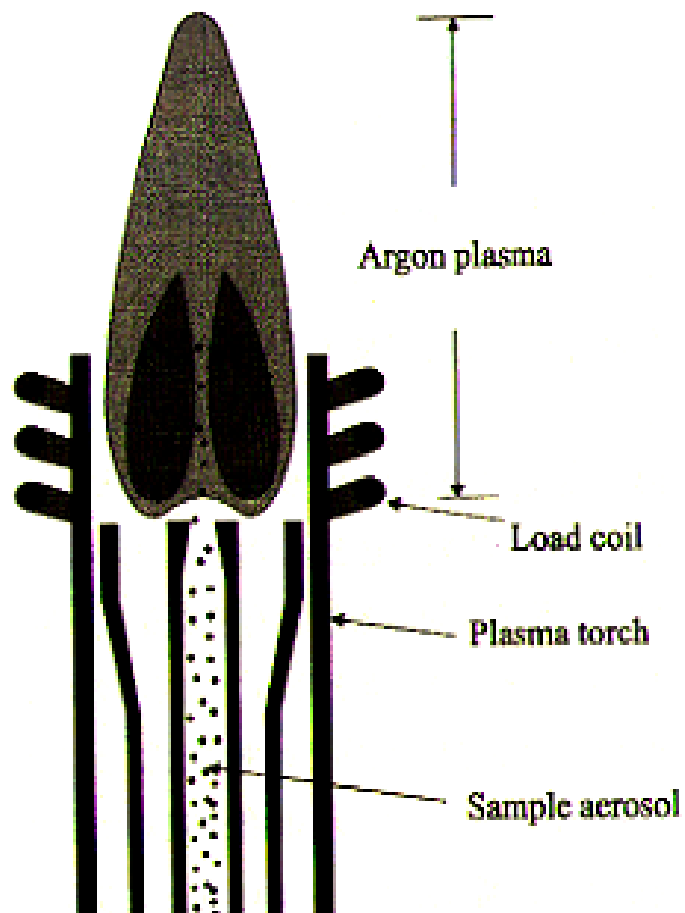


図2-2 実験操作概要

(A)



(B)

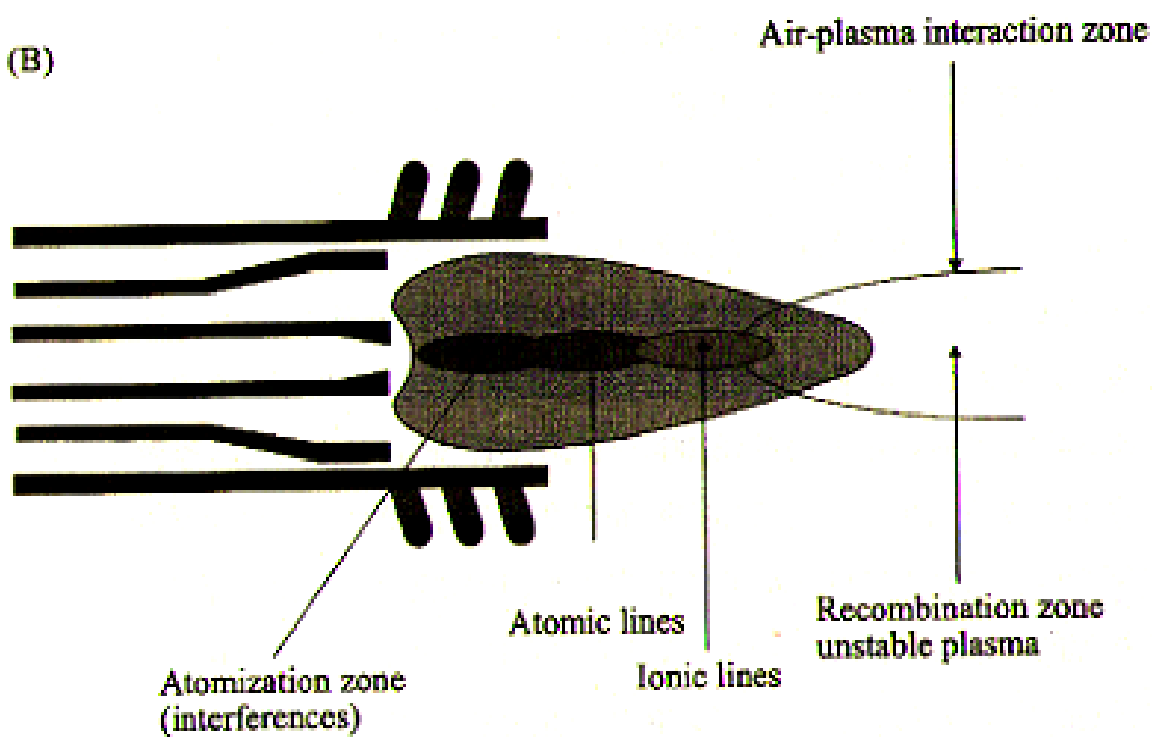


図2-3 アルゴンプラズマ図<sup>[21]</sup>

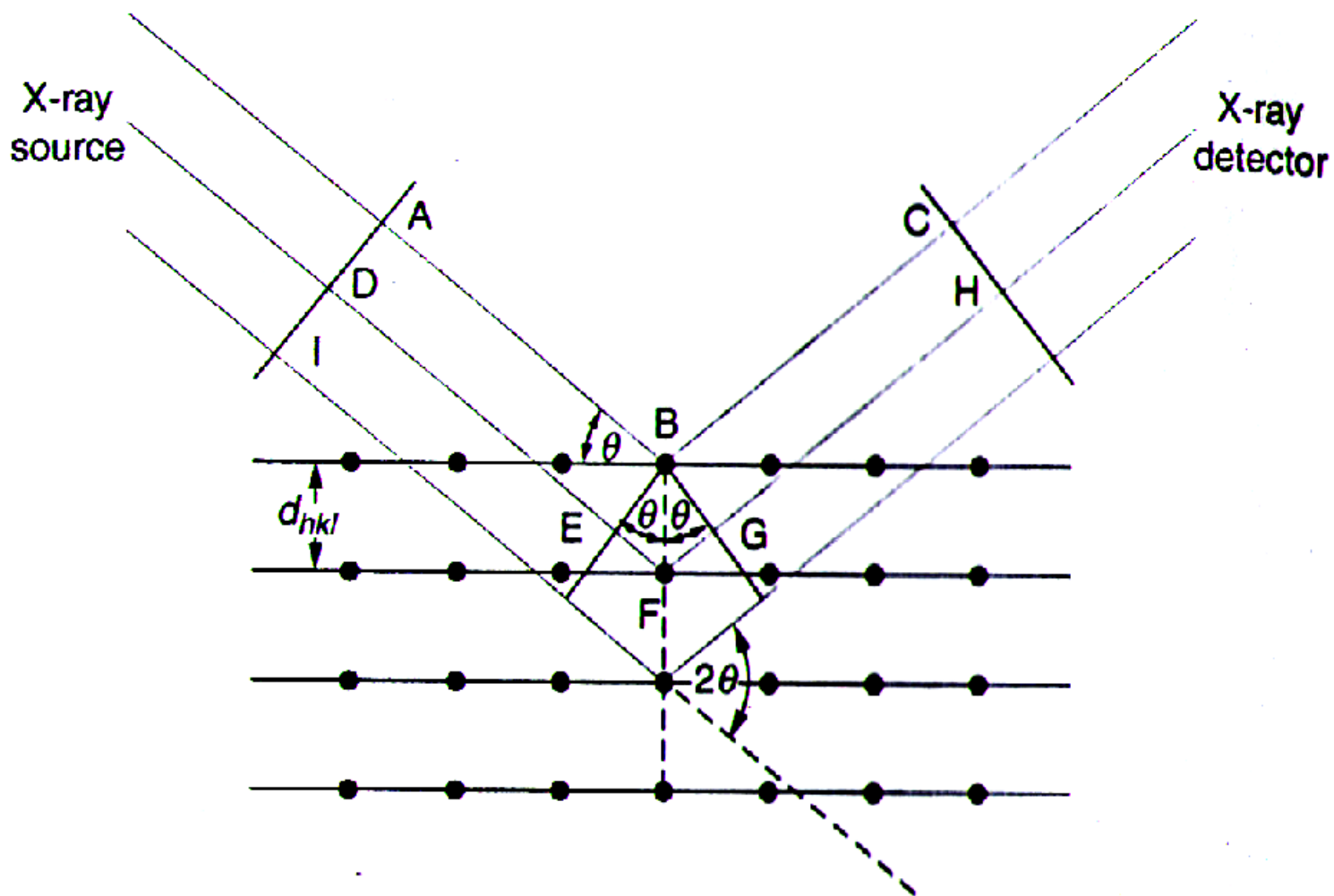


图2-4 X線回折原理图<sup>[23]</sup>

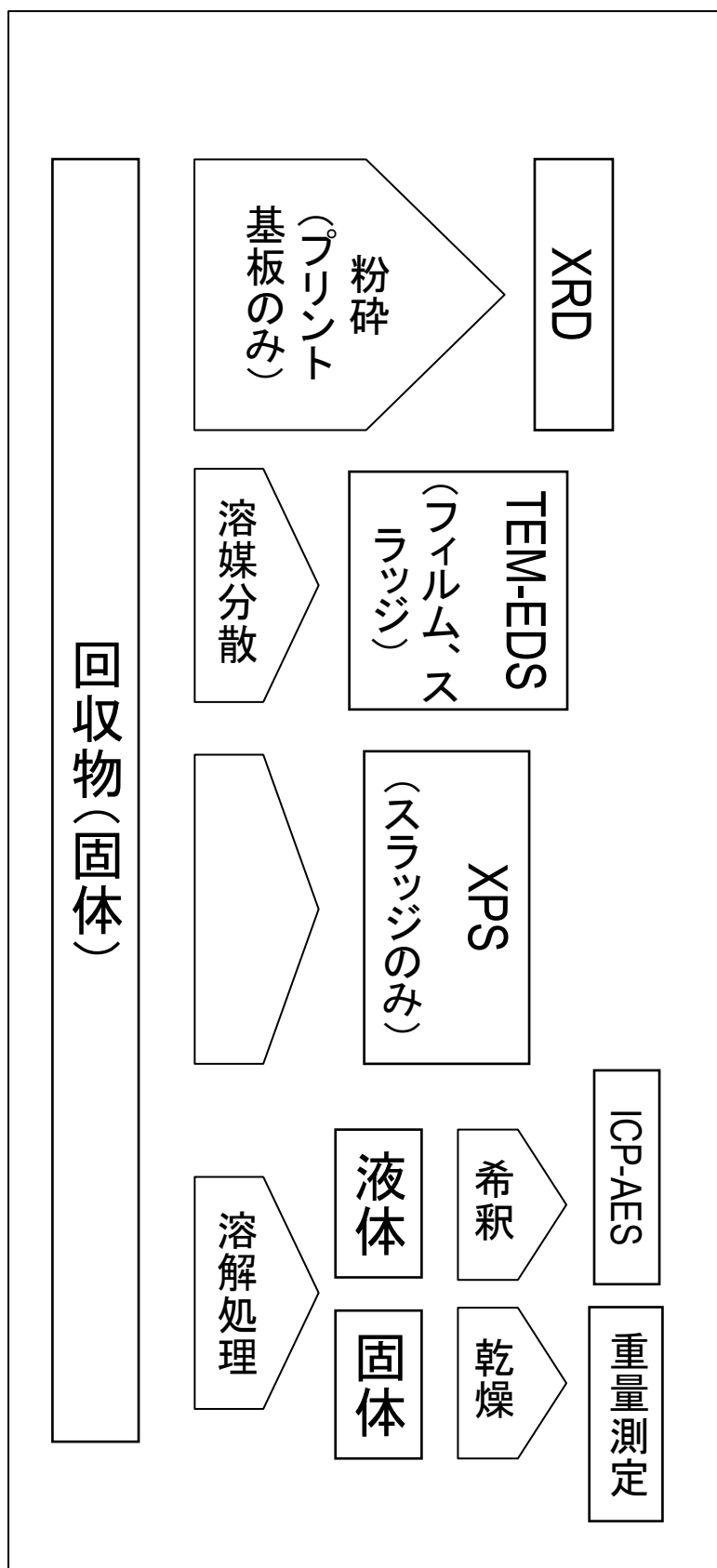
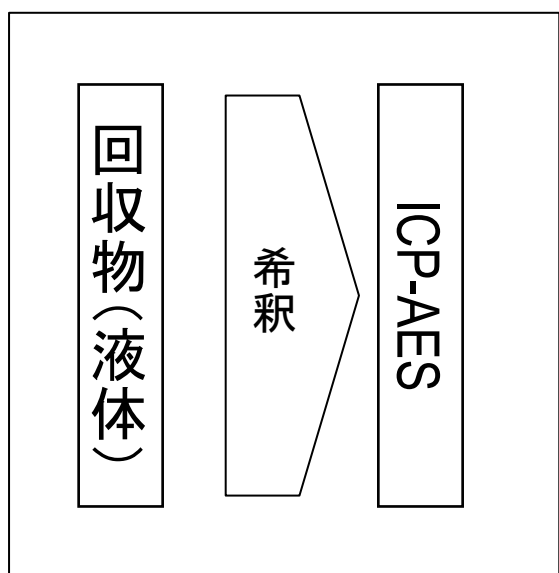


図2-5 処理後の分析フロー

## 第3章 プリント基板に関する検討

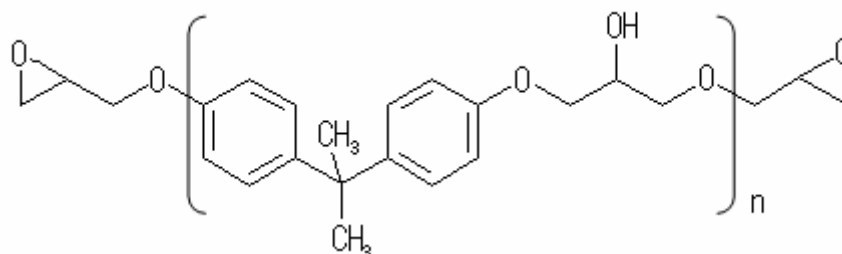
本章においては、プリント基板を対象として行った種々の検討について示す。

### 3.1 プリント基板の処理に際して

#### 3.1.1 プリント基板の性状について

1.6.1 項において述べた通り、本研究で取り扱うプリント基板はガラスメッシュ骨格にエポキシ樹脂を含浸させて作成した支持体上に、Au および Cu でメッキ・配線したものである。本項ではプリント基板の性状に関する情報を得るために行った検討について示す。

まず、支持体成分としてのエポキシ樹脂について述べる。エポキシ樹脂の構造は以下の通りである。



エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂であり、加熱に伴うネットワーク形成・重合の進行によって強度を増加させる性質をもつ。このエポキシ樹脂の合成の出発物質すなわちプレポリマーとしてはビスフェノール A やエピクロロヒドリンを用いるのが一般的とされる。このエピクロロヒドリンに含まれるエポキシ基が架橋構造を連鎖的に形成し、熱硬化性樹脂として十分な強度と耐熱性を獲得するのである。

次に金属部分について述べる。導電体として含まれるのは Au および Cu であるが、これらはどちらも導電性に優れる金属であり、それにより良好な信号の

伝達性能を得る。この金属類はメッキや銅鑄によって表面および支持体内部に配線されたものであり、手作業での分別は不可能である。

### 3.1.2 プリント基板成分のキャラクタリゼーションについて

#### 3.1.2.1 含まれる金属の酸化状態と組成

処理に際し、Cuに関しては自然酸化による $\text{Cu}_2\text{O}$ ないし $\text{CuO}$ の生成とそれに伴う処理後生成物の組成変化が考えられる。そこでXRDによって定性分析を試みた。処理前プリント基板のXRDスペクトルを図 3-1 に示す。ここから、成分はほぼ全てが金属Cuである一方、ごくわずかに $\text{Cu}_2\text{O}$ と考えられるピークが現れていると思われる。

ここで処理対象物の初期状態を知るため、組成の数値化を行った。XRDのピーク強度は試料ホルダーに載せる試料の量に依存して増減するために、ピーク強度から作成した検量線を用いて正確な組成を知ることは困難である。そこで強度比を用いての検量線作成を試みた。市販のCu (関東化学社製, 鹿 1 級),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (関東化学社製, 鹿特級), CuO (シーアイ化成社製) を用い、それぞれ隣り合った酸化状態のものに関して2成分で重量比 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 で混合した試料についてXRD測定を行い、一成分でない 3 点について強度比を算出して検量線を作成した。この検量線から二成分の組成比をそれぞれ算出した後、それを組み合わせることで組成比を算出した。検量線作成に用いたXRDスペクトルを図 3-2 に、作成した検量線を図 3-3 に示す。この検量線を用いて初期状態のCuの組成を算出したところ、Cuのうち 90 %程度が金属Cuであり、残りの 10 %程度が $\text{Cu}_2\text{O}$ であるとわかった。

#### 3.1.2.2 含まれる金属の総量について



処理前後の固体について、含まれる金属の総量を定量することはリサイクルの観点から回収率の算出等を行う際に重要な指標となると考えられる。プリント基板には Au および Cu が含まれるため、王水によってそれらを溶解した後 ICP-AES によって定量する王水分解-ICP 法による金属の定量を試みた。

また、残渣の重量測定を併せて行い、前 3.1.2.1 項において算出した Cu の組成と併せて算出したプリント基板の初期成分重量比を図 3-4 に示す。

### 3.1.3 金属回収への要求について

マテリアルリサイクルにおいて必要とされるプロセスは分離である。これはプリント基板や、後述する 2 種の廃棄物においても例外ではなく、金属を容易に分離できる状態にする必要がある。前述の通り、プリント基板はガラスメッシュに硬いエポキシ樹脂を含浸させた強固な支持体とメッキや銅鍍により作成した複雑な金属配線から成り、手作業での分離は不可能である。

これらを鑑みた上での超臨界水を用いた金属回収への要求は、エポキシ樹脂を完全に分解し固体有機物を除去することである。すなわち、酸化剤を使用することにより SCWO を進行させ、エポキシ樹脂を  $\text{CO}_2$  にまで完全に酸化分解することが特に有効と考えられる。また、酸化剤が存在しない条件下においても、熱分解および加水分解の進行によって固体成分がガス成分および水溶性成分に転換されることである程度の有機物除去が期待される。実際に起こる反応に関して、温度の上昇は一般的に化学反応を加速し、反応効率を高める効果があるほか、超臨界流体においては温度パラメータの変化に起因する物性変化も反応に対して様々な効果をもつと考えられる。超臨界水に関して、具体的には、臨界点を超える領域において温度が上昇することにより熱分解が進行する反面、第 1 章において図 1-3 に示したようにイオン濃度が大幅に低下することからプロ

トン・水酸化物イオンが関与する加水分解が抑制されると考えられる。

以上を総合的に考えると、酸化剤を用い高温においてエポキシ樹脂を分解除去することが望ましいと考えられるが、酸化剤を用いない場合にも熱反応および加水分解が有機物除去に寄与する傾向の変化を考慮することで除去率を向上させることが可能と考えられる。

## 3.2 処理後の有機物について

処理後、回収した液体および固体の概観を図 3-5 に示す。液色がない物については、エポキシ樹脂を出発物質とした反応によって生成した水溶性有機物による着色である。概して、酸素条件oxyの処理については温度に関わらず液色が無く、他の条件の場合では有機物由来の着色が確認される。また、酸素条件oxyの処理については全て反応器の開封時に破裂音を確認され、多量の気体成分の生成が占められた。一方の固体であるが、処理条件に関わらず全てシート状の固体が回収された。これらはすべて黒色ないし黒褐色であり、表面にメッキされた金属成分の熱変性、エポキシ樹脂の未反応物ないしエポキシ樹脂の処理に伴う反応生成物によるものである。ここで王水によって黒色変化した金属成分を全て溶解除去すると、酸素条件oxyの処理については温度に関わらずエポキシ樹脂部分が完全に消失してガラスメッシュ骨格のみが残留していることを確認した。王水溶解後、400 °Cairおよびoxy条件の残留物の比較を図 3-6 に示す。また、王水により金属成分を除去した部分の重量測定結果を図 3-7 に示す。ここからも酸素条件oxyにおける残渣量が他の酸素条件と比較して明らかに少ない傾向がみられ、有機物の酸化分解がよく進行しほぼ完全にエポキシ樹脂をCO<sub>2</sub>やCOのような気体成分にまで分解していることがわかる。一方、酸化剤を用いない条件についても超臨界水によるエポキシ樹脂の溶解後、熱分解ないし加水分解の

進行による水溶性成分の生成が進行する<sup>[26]</sup>ことから、ある程度の重量減少がみられる。ここから、少なくとも酸化剤を使用した場合の処理については、目的である有機物の分解による無機物の固体としての回収が可能と考えられる。

一方の酸化剤を用いない酸素条件N<sub>2</sub>および airの処理について考察する。この処理についてはどちらも温度の上昇に伴って残渣重量が増加していることから、ガス成分および水溶性成分の生成が抑制されたと考えられる。この条件において有機物除去に関与するのは熱分解および加水分解であり、airの場合はさらに微量の酸素がエポキシ樹脂を部分的に酸化する効果も反映されると考えられる。酸素のない条件下で進行する熱分解および加水分解の進行については、前 3.1.3 項において記述したように、温度に対して熱分解が正の依存性、加水分解が負の依存性をもつ。得られた残渣重量の温度依存性には、温度の上昇に伴う熱分解反応の促進を超えて、加水分解反応の抑制が反映されているものと考えられる。一方、酸素がわずかに存在することによる部分酸化の効果は有機化合物に対するヒドロキシル基・カルボニル基・カルボキシル基の導入として現われるものと考えられる。これらはいずれも比較的極性が大きいことから、常温常圧水に溶解する有機物量が増加することで除去率を向上させたものと考えられる。ここから、完全酸化に十分な量を供給せずとも、部分酸化および熱分解・加水分解の寄与を考慮し温度条件を制御することで有機物除去が可能であるものと考えられる。

### 3.3 回収固体の酸化状態について

回収固体の酸化状態に関する情報を得るため、XRD による分析を行った。XRD 分析に際しては試料ホルダーに回収固体を均一に載せる必要があるが、酸素条件 oxy 以外の回収物については金属が強度を維持しシート状から粉末状に粉砕

することが困難であったため、ピンセットで分解し試料ホルダーに並べて固定することで測定を行った。

この測定により得たXRDスペクトルおよびピークの帰属を、酸素条件airおよびoxyについて図 3-8 に示す。回収対象物の一つであるAuについては、熱変性に伴う結晶構造の変化に起因するピーク強度の増減はあるものの、金属酸化物および金属塩のピークは確認されず、高温高圧かつ酸化雰囲気中に長時間おいた場合、かつ万が一その条件で酸化反応等が進行して変化した場合でも、冷却・脱圧を経た最終生成物としては金属Auが安定して得られたものと考えられる。一方、もう一つの回収対象物であるCuについては、XRDスペクトルの形状に大幅な変化がみられた。例えば酸素条件N<sub>2</sub>, airに関しては金属Cuのピークがみられるが、酸素条件oxyについてはCuOに由来する強いピークが観測され他の化合物のピークはほとんど確認されなかった。一方で同じ酸素条件oxyについても温度380 °Cにおける処理は特異的であり、最も強いピークはCu<sub>2</sub>Oに由来するものであるほか、金属Cuのピークも確認された。ここから、酸化剤はエポキシ樹脂の酸化反応によるCO<sub>2</sub>生成に伴って消費される一方、酸素が存在することで回収対象物である金属に対する酸化反応も並行して進行することが示された。以上の議論は全てピーク強度に基づいたものであり、このピーク強度からCu化合物の組成比を数値化する必要がある。そこで 3.1.2.2 項において作成した検量線を用い、組成の数値化を行った。その結果を図 3-9 に示す。前 3.2 項において有機物除去の機構の相違が示唆された酸素条件N<sub>2</sub>とairについては、380 °Cにおいて顕著な差異は見られなかったが、400 °C以上の温度条件において、酸素条件airにおけるCuの酸化がより進行しているように思われる。有機物の残留量が温度上昇に伴って増加したことを考えると、温度の上昇に伴ってエポキシ樹脂よりもCuによって優先的に酸素が消費されている可能性が示されたといえる。

Cu の酸化反応の機構については時間的検討が未整備であるため、速度論的・平衡論的な情報をここから得る事は困難であるが、基本的な固相気相反応から類推される反応については後 3.6.2 項において考察する。

### 3.4 水中に存在する金属について

水中に溶解した状態で存在する金属に関する情報を得るため、ICP-AES による測定を行った。Au は本研究で用いた ICP-AES において、測定下限を下回る濃度であり検出されなかった。XRD の結果と併せて考えると、Au は超臨界水かつ酸化雰囲気のように過酷な状況においても金属 Au として安定的に存在し続けた、もしくは化学的変化の後冷却脱圧を経る際に金属 Au まで還元を受けた状態で回収されたことを示している。一方で Cu は、ある程度の水中への溶出が確認された。水中に溶出した Cu 割合を図 3-10 に示す。図中の溶出割合は Cu 化合物の初期量を全質量に対して 40 wt.% とし、そこからの溶出割合を示したものである。全体的に、380 °C においては条件 oxy の溶出量が少なく、400 °C 以上においては条件 oxy の溶出量が多いという、温度により異なった傾向を示していることがわかった。また、最大でも溶出割合は 0.4 % 程度に留まった。図 3-9 に示した Cu の酸化状態の変化と溶出の傾向によい相関はみられないものの、反応場に存在する Cu の酸化状態によって最終的に常温常圧水に可溶性形態に変化する Cu の量が異なる可能性が考えられる。

### 3.5 金属のマテリアルバランスについて

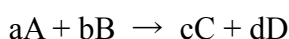
以上の検討を行うとともに、回収固体中に含まれる Au, Cu を王水分解-ICP 法により定量し、溶出量・固体中金属量・残渣量と併せ、初期重量に対してマスバランスの算出を試みた。各条件におけるマスバランスを図 3-11 に示す。この円

グラフ中の重量減少分は、有機物の溶解・分解除去に伴う重量減少以外に、反応器壁面への固着による未回収固体重量を含む可能性がある。これをみると、ほとんどの条件でAu: 1-2 %程度、Cu: 40-42 %程度と、金属類は固体中残留分および水中への溶出分のみで構成されていることがわかった。ただし 380 °C N<sub>2</sub>の条件についてのみ、回収した固体中金属の総量がAu: 0.6 %程度、Cu: 27 %程度と極端に少なくなっている。この減少は水中への金属溶出量では説明ができず、実験的要因によるものと考えられる。

## 3.6 反応に関する考察

### 3.6.1 化学反応に対するパラメータの影響<sup>[27][28]</sup>

まず、化学反応に対してパラメータが及ぼす影響について整理する。一般的に化学反応について議論する際は、化学反応の終着点としての平衡と、そこに至るまでの速度に関して整理される。下式に示される、物質 A および B から物質 C および D を得る化学反応が進行する場合を考える。



この反応の最終的な組成は、化学平衡定数  $K$  によって下式に表現される。

$$K = [A]^a [B]^b / [C]^c [D]^d$$

各反応物質の濃度変化は平衡移動の駆動力となり得る。また、化学平衡定数  $K$  は温度に依存し、ある温度  $T$  における化学平衡定数  $K(T)$  は生成エンタルピー  $\Delta H$ , 気体定数  $R$  を用いて下式のように表記される。

$$2.303 \log K(T) / K(298\text{K}) = \int_{298}^T \Delta H / RT^2 dT$$

生成エンタルピー $\Delta H$ により記述されるのはその反応全体における発熱・吸熱量であって、その反応によるエネルギーの出入りに応じて化学平衡定数  $K$  が変化し、平衡組成が変化するのである。

一方、同様の反応系を考えたとき、反応の進行速度  $v$  については反応速度定数  $k$  を用いて一般的に下式のように表現される。

$$v = k [A]^a [B]^b$$

反応物濃度の上昇は反応速度  $v$  の上昇を導く。また、一般的に反応速度定数  $k$  については下式（アレニウスの式）により、頻度因子  $A$  および活性化エネルギー $-E$  を用いて整理される。

$$k = A \exp(-E / RT)$$

ここから、温度  $T$  の上昇で反応を加速する現象を説明できる。アレニウスの式は超臨界水中の反応においても広く適用可能であり、超臨界水の操作パラメータのひとつとしての温度の影響が示される。

また、超臨界水は調整可能溶媒であり、パラメータ操作によって物性が変化する点は第 1 章において述べた通りである。臨界点を超える温度圧力条件においては、温度の上昇に伴って密度 $d$ 低下・イオン濃度減少・粘度 $\eta$ 減少などが生じる。これが上述の化学平衡・反応速度に及ぼす影響を整理する。密度 $d$ の減少

はその場に存在する $\text{H}_2\text{O}$ 濃度の低減が、イオン濃度の減少はイオンを介した反応の進行が、粘度 $\eta$ の減少は超臨界水中に溶解する各物質の拡散速度が、それぞれ変化するものと考えられる。本実験においては回分式反応器を用いたため、拡散の影響を議論することは困難であるが、 $\text{H}_2\text{O}$ 濃度やイオン濃度の低減は加水分解反応の進行として現れると考えられる。ただし、時間条件を変化させておらず、生成物から化学平衡と反応速度のどちらの寄与が大きいのかを厳密に議論することは困難である。

以上を、本研究において変化させたパラメータについて整理すると、温度  $T$  の変化は

- ・ 密度  $d$  やイオン濃度の変化による、加水分解の駆動
- ・ 化学平衡への影響による平衡組成の変化
- ・ 反応速度への影響

として、また酸素条件変化は

- ・ 酸素濃度 $[\text{O}_2]$ の変化による、酸化反応の駆動と加速

として捉えることができる。

### 3.6.2 無機物の酸化反応について

無機物が超臨界水中で安定に固体として存在すると考えると、超臨界水中における無機物の酸化反応は通常的气-固相反応であると考えられる。気-固相反応としての酸化反応は、固体表面への酸素分子の吸着・相界面での酸化



物生成反応・相内での物質移動過程から成り立ち、酸素との接触による酸化反応の進行と並行して酸素の結晶内部への拡散が進行し、酸化物層が成長する。この機構は律速過程が物質移動か界面反応かによって異なり、それに伴い酸化物層の成長速度も異なる。ただし有機物同様の事由から、律速に関する検討は困難である。また原子同士の衝突がトリガーとなる化学反応において接触面積が大きい事はそれだけ反応物との接触頻度が高くなることを示す。接触頻度は温度による分子運動の活発化や接触面の形状等の影響を受けると考えられ、これは温度による影響のみならず、存在する無機物の形状にも左右される点として捉えることができるが、無機物の形状についての検討は本研究においては検討しておらず、取り扱わないものとする。

### 3.6.3 総括的な反応経路について

本系で考えられる総括的な反応経路のスキームを図 3-12 に示す。

まず、エポキシ樹脂が超臨界水中に溶解することから反応が開始される。超臨界水中に溶解したエポキシ樹脂は、超臨界状態の水分子による加水分解・もしくはラジカル開裂によるC-C結合の切断などを経ることで低分子化が進行する。また、酸素が存在する場合は溶解したエポキシ樹脂が低分子化すると同時に酸化反応が進行する。一方のAu, Cuはともに超臨界水中に溶解することなく安定に存在するが、酸素が存在した場合にCuは酸化を受け、 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ となる。 $\text{CuO}$ は超臨界水酸化反応に対して触媒活性をもつ<sup>[29]</sup>ことが知られており、触媒効果による活性化エネルギーの低下によって溶解後のエポキシ樹脂の酸化経路を加速するものと考えられる。以上が超臨界水中におけるプリント基板の反応経路である。

処理後、超臨界水は冷却・脱圧されることで常温常圧水へと戻る。その際に

第 1 章において触れた溶解特性は再び逆転し、有機物を溶解することが出来なくなる。この際に生成物はそれぞれの安定状態へと相変化する。例えばCO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>などは気体として逃散・ヘンリーの法則に従い水中に溶解、不溶性有機物は相分離して油層を形成するか固体として析出、水溶性有機物は水中に留まるなどの挙動をみせる。うち、析出により固体となった有機物は未分解物として無機物回収の妨げとなる。既往の研究より、酸化剤を用いない超臨界水処理(430 °C, 1 h, 圧力記載なし)によるエポキシ樹脂単体からの反応生成物<sup>[26]</sup>は、全体の 10 % 程度がフェノール・各種クレゾール・キシレノールと同定されており、これは出発物質としてのエポキシ樹脂の特殊性と捉えることができる。

これに対する温度・酸素濃度の影響を整理する。先述の通り、温度の上昇は反応の加速および平衡移動をもたらす。一般的な燃焼反応は発熱反応、一般的な熱分解反応は吸熱反応である。吸熱反応は温度の上昇により進行する一方、発熱反応であっても活性化エネルギーを超えるエネルギーの付与が必要であり、やはり温度の上昇が反応を進行させるのに寄与する。一方で温度上昇に伴う密度・イオン濃度の低下は加水分解の反応にも寄与するものと考えられる。特にイオン濃度が高い場合には生成物としてアルコール類やケトン類・有機酸などが多く生成すると推測され、より水溶性成分が多く生成するものと考えられる。

一方で酸素濃度を上昇させた場合の生成物変化であるが、この効果は全て酸素が関与する経路の駆動によって整理される。有機物の完全酸化が進行する場合はCO<sub>2</sub>が生成し気体として逃散する。また存在する酸素が微量であり部分酸化が進行する場合も、低分子化と同時に酸素が有機化合物内に官能基として導入されることで極性が上昇し、水溶性有機物の生成割合が上昇するものと考えられる。他方、Cuも同様に酸化が進行してCu<sub>2</sub>O, CuOとしての存在割合が増すが、存在する酸素が微量の場合、400-450 °Cにおいては有機物よりも無機物が優先的

に酸素を消費する。

有機物および無機物の間に生じる相互作用については、Cu およびその酸化物が触媒効果によって酸化反応を促進するため、気相や水溶性有機物の生成はエポキシ樹脂単体の系と比較してさらに優位になるものと考えられる。

### 3.7 本章のまとめ

温度および酸素条件を変化させたプリント基板の超臨界水処理を行った。その結果、どの処理条件においてもエポキシ樹脂部分を除去可能であり、酸化剤を用いることでエポキシ樹脂をほぼ完全に除去可能することでAu, Cuを固体中から回収することが可能であることがわかった。酸化剤を用いない、もしくは微量の酸素の存在下の処理において、加水分解および熱分解の寄与の変化が温度の変化を通して示された。一方、酸化剤を用いることでCuの酸化が進行し、温度によって主成分がCu<sub>2</sub>O, CuOとなったが、微量の酸素の存在下における処理から、400-450 °Cにおいてはエポキシ樹脂に優先してCuが酸素を消費する可能性が示された。また、有機・無機混合廃棄物の典型例としてプリント基板の成分が超臨界水中で受ける反応を整理した。

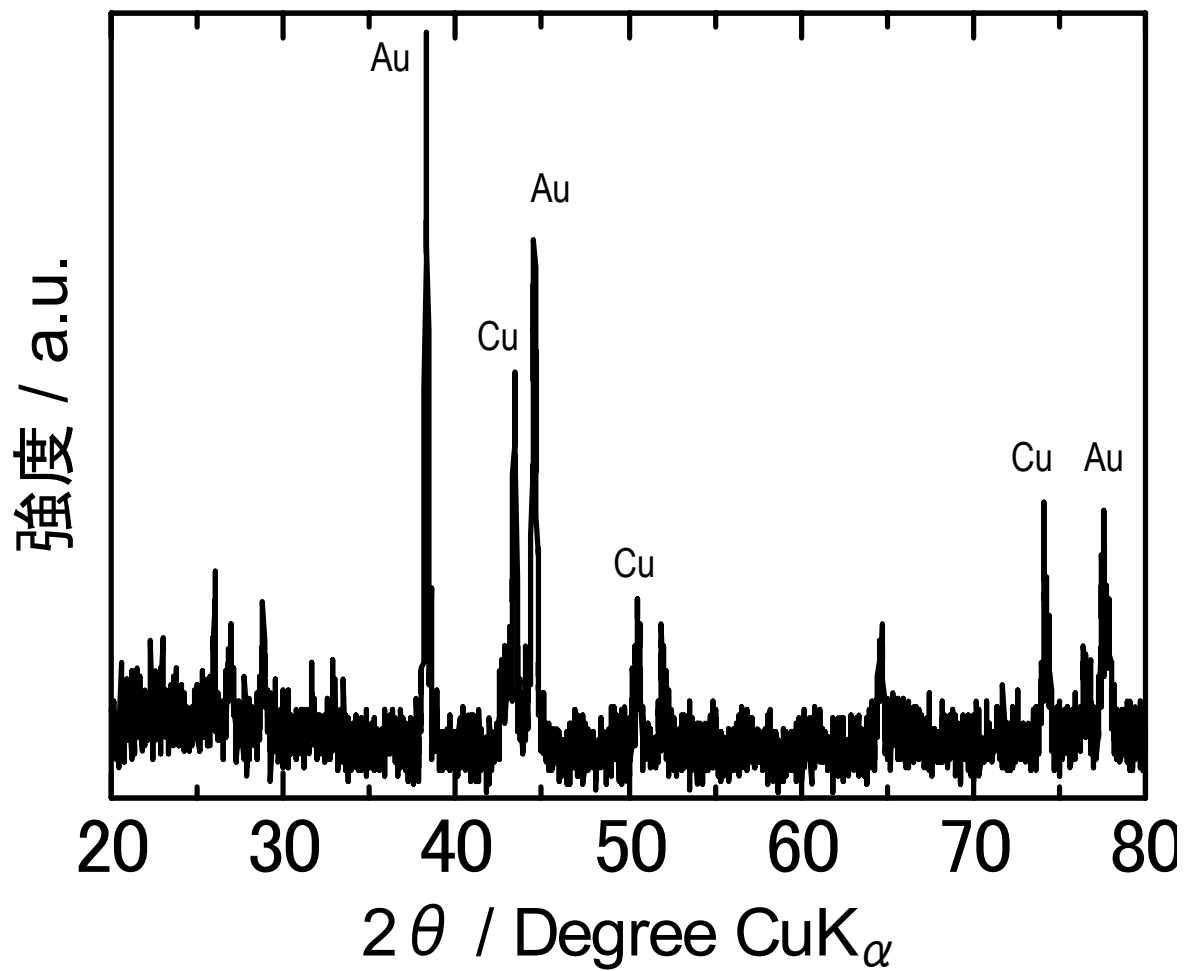


図3-1 処理前プリント基板のXRD図

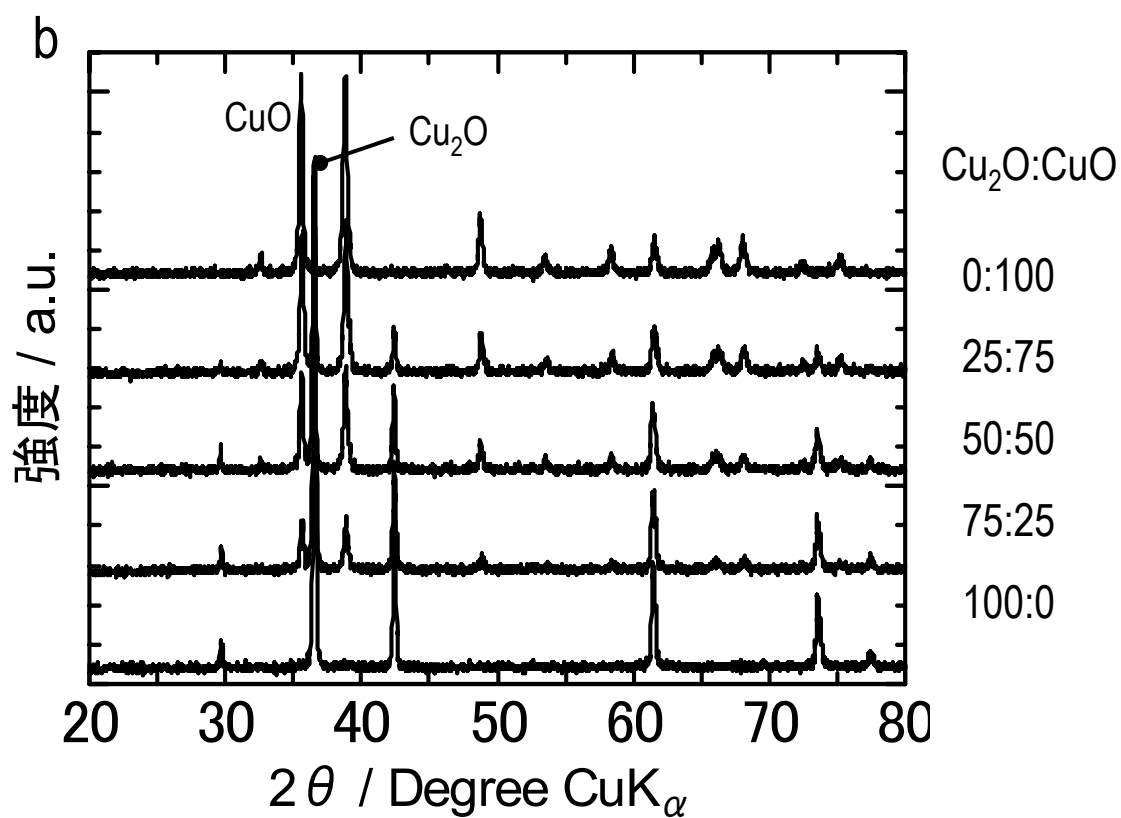
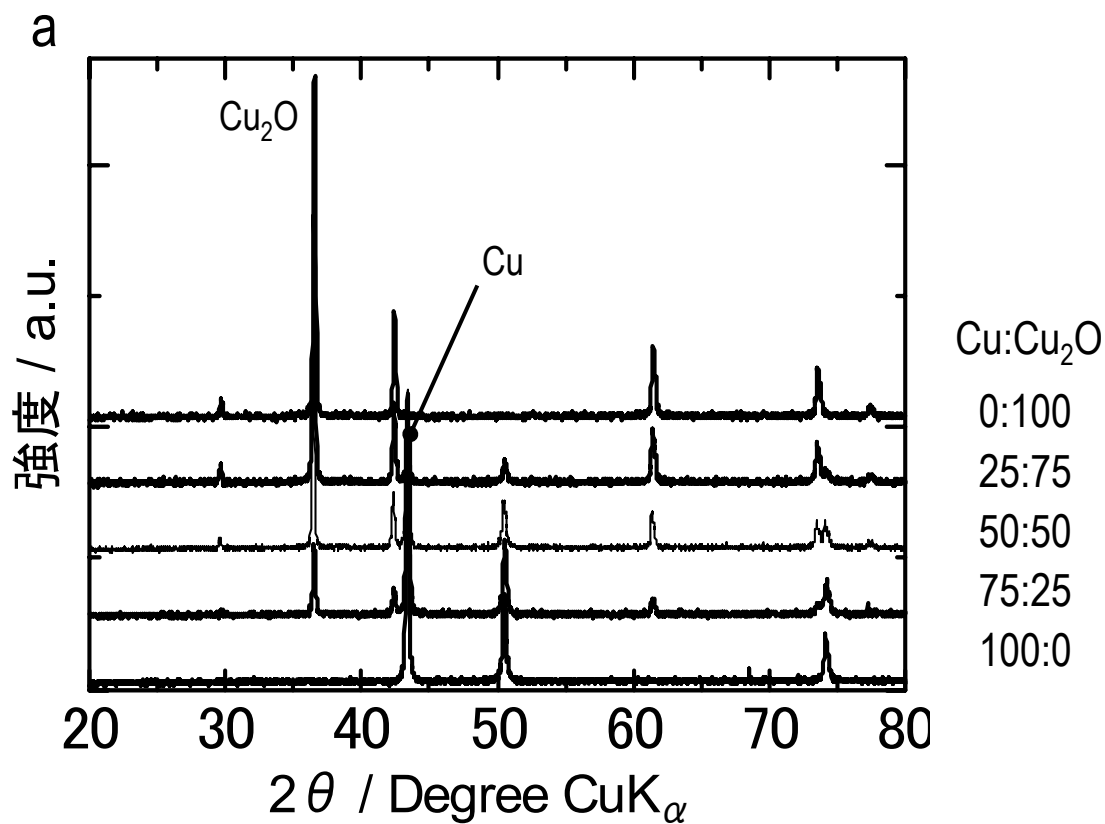


図3-2 検量線作成に用いたXRD図  
(a: Cu / Cu<sub>2</sub>O, b: Cu<sub>2</sub>O / CuO)

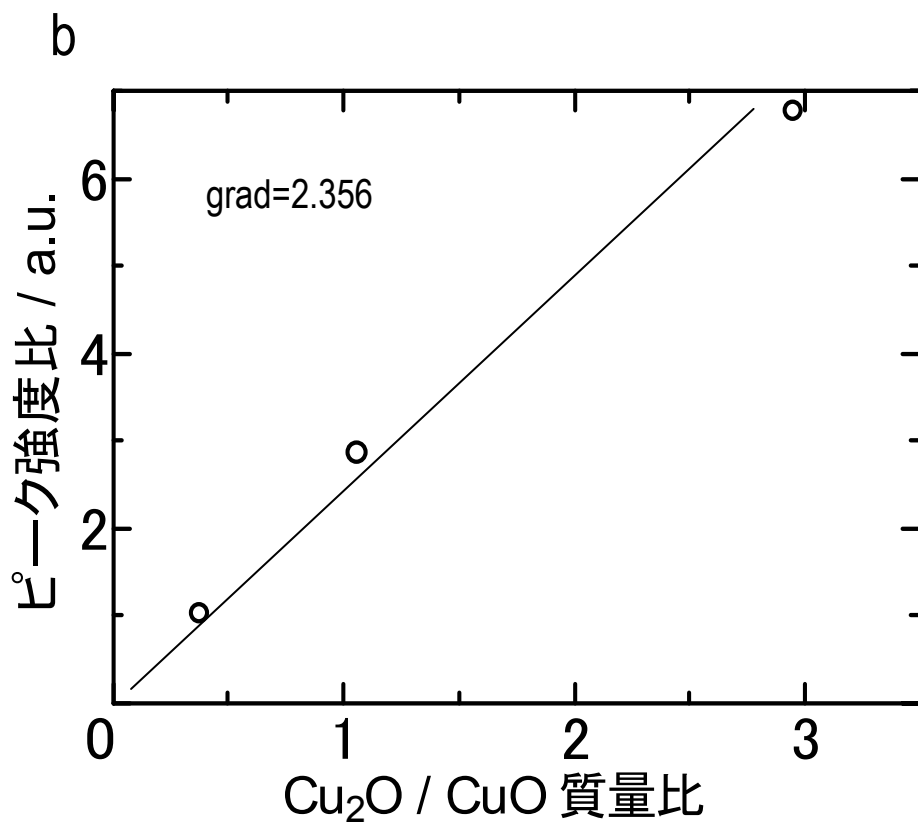
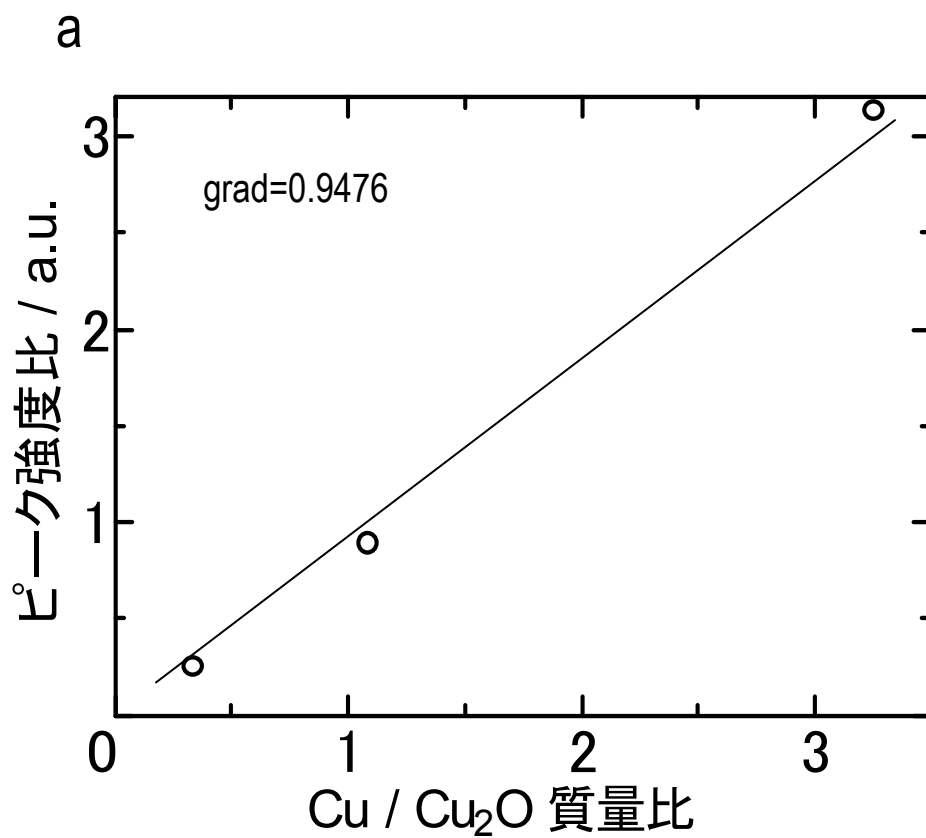


図3-3 Cu化合物組成の検量線  
(a: Cu / Cu<sub>2</sub>O, b: Cu<sub>2</sub>O / CuO)

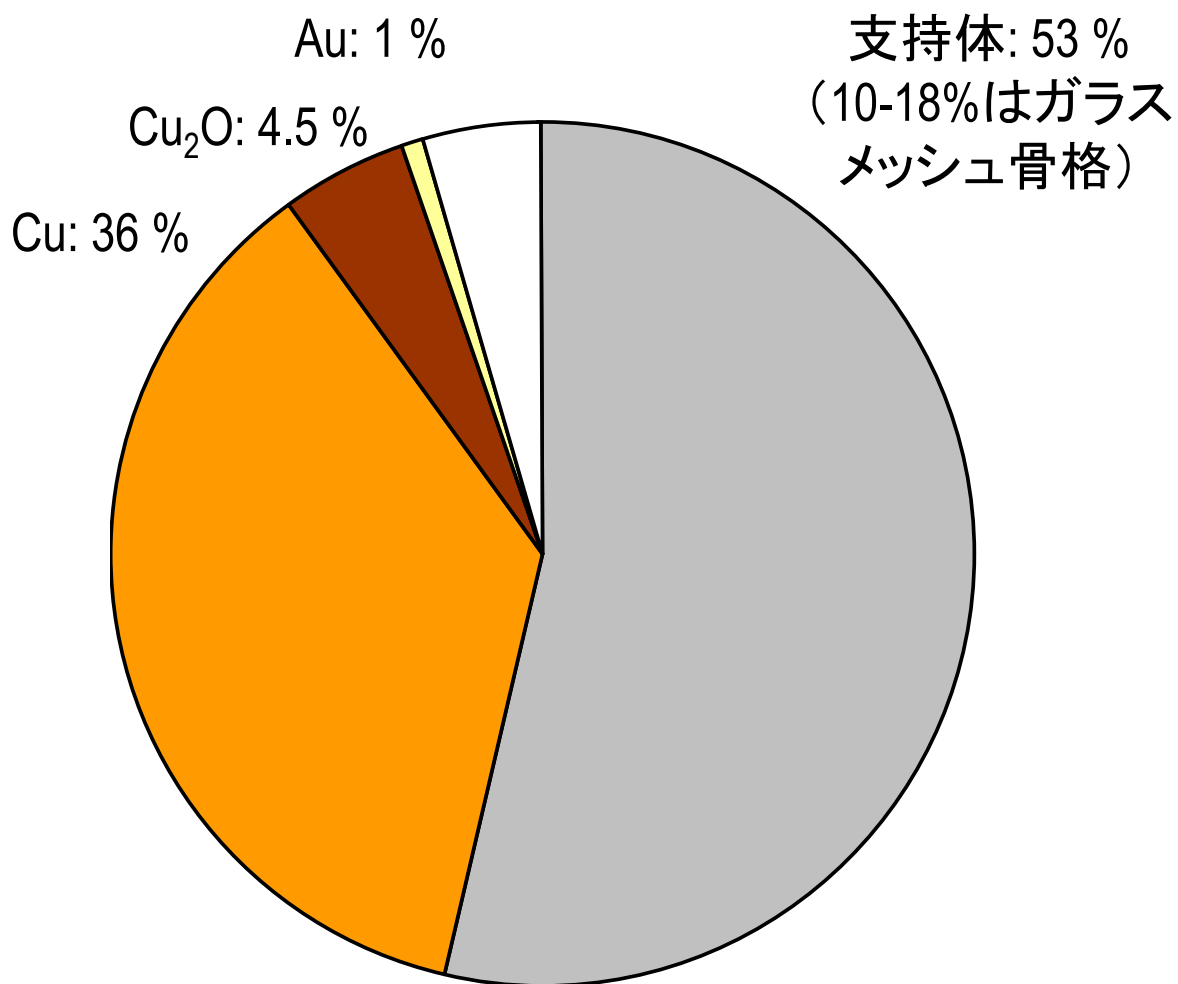


図3-4 処理前プリント基板の成分重量比

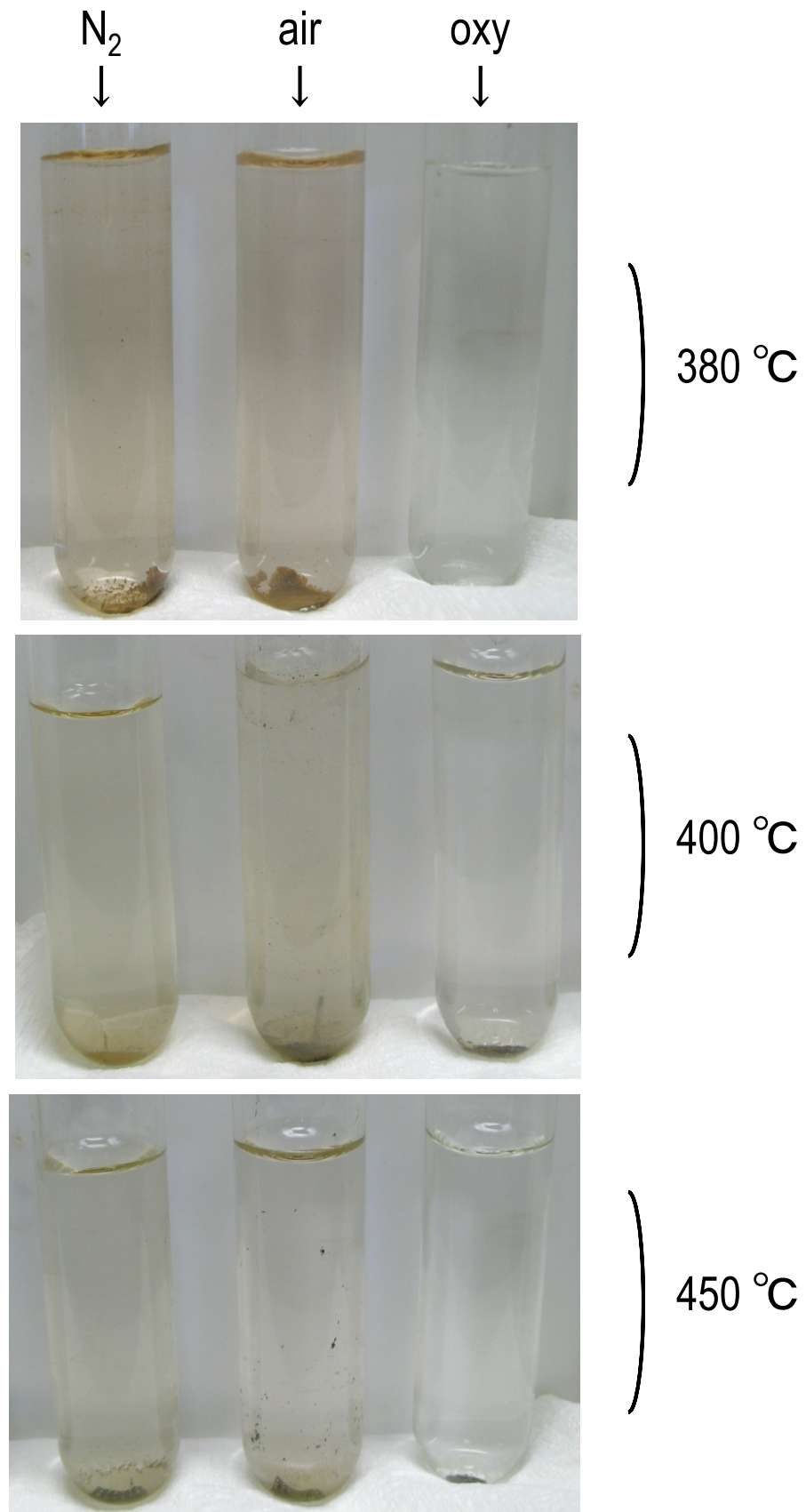


図3-5 処理後プリント基板の概観



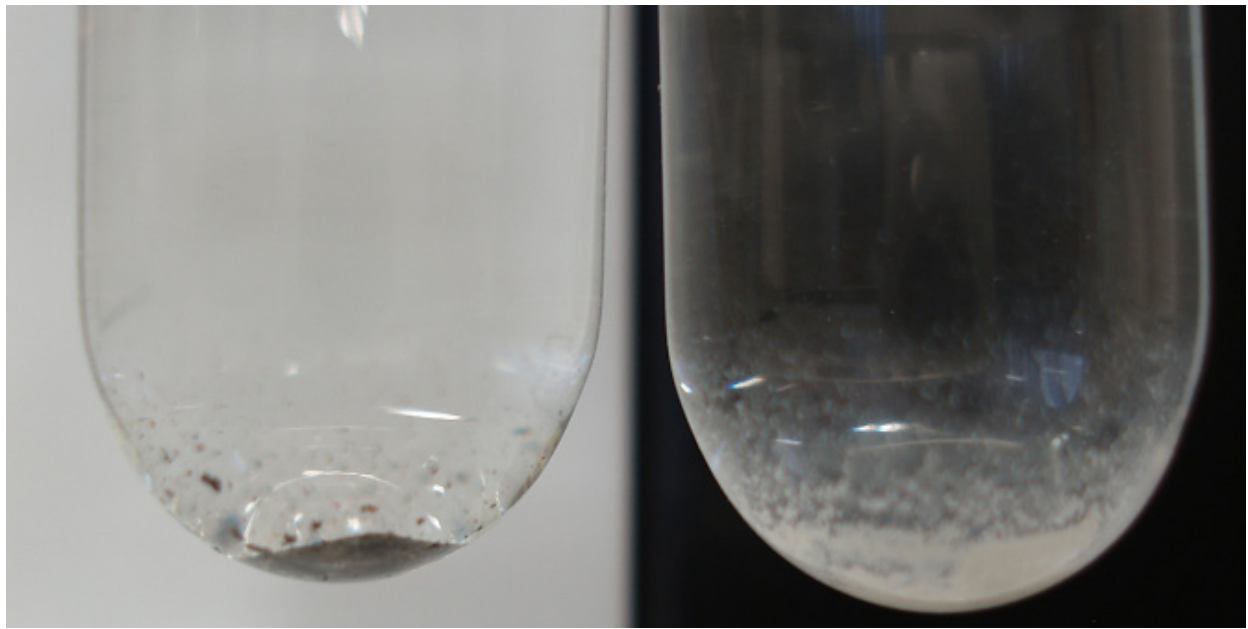


図3-6 400 °C処理、金属除去後プリント基板概観  
(左: air, 右: oxy)

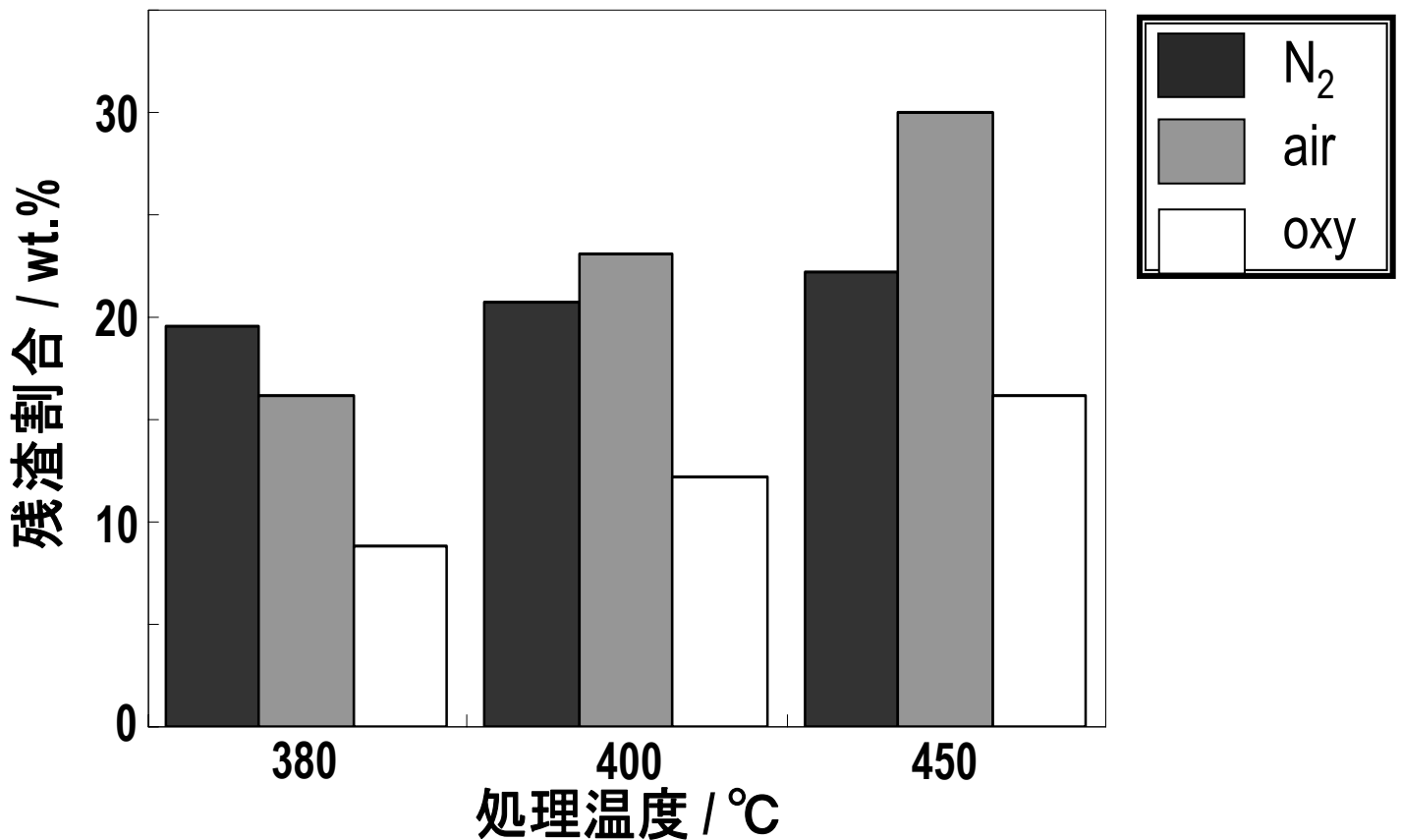


図3-7 処理後プリント基板残渣重量

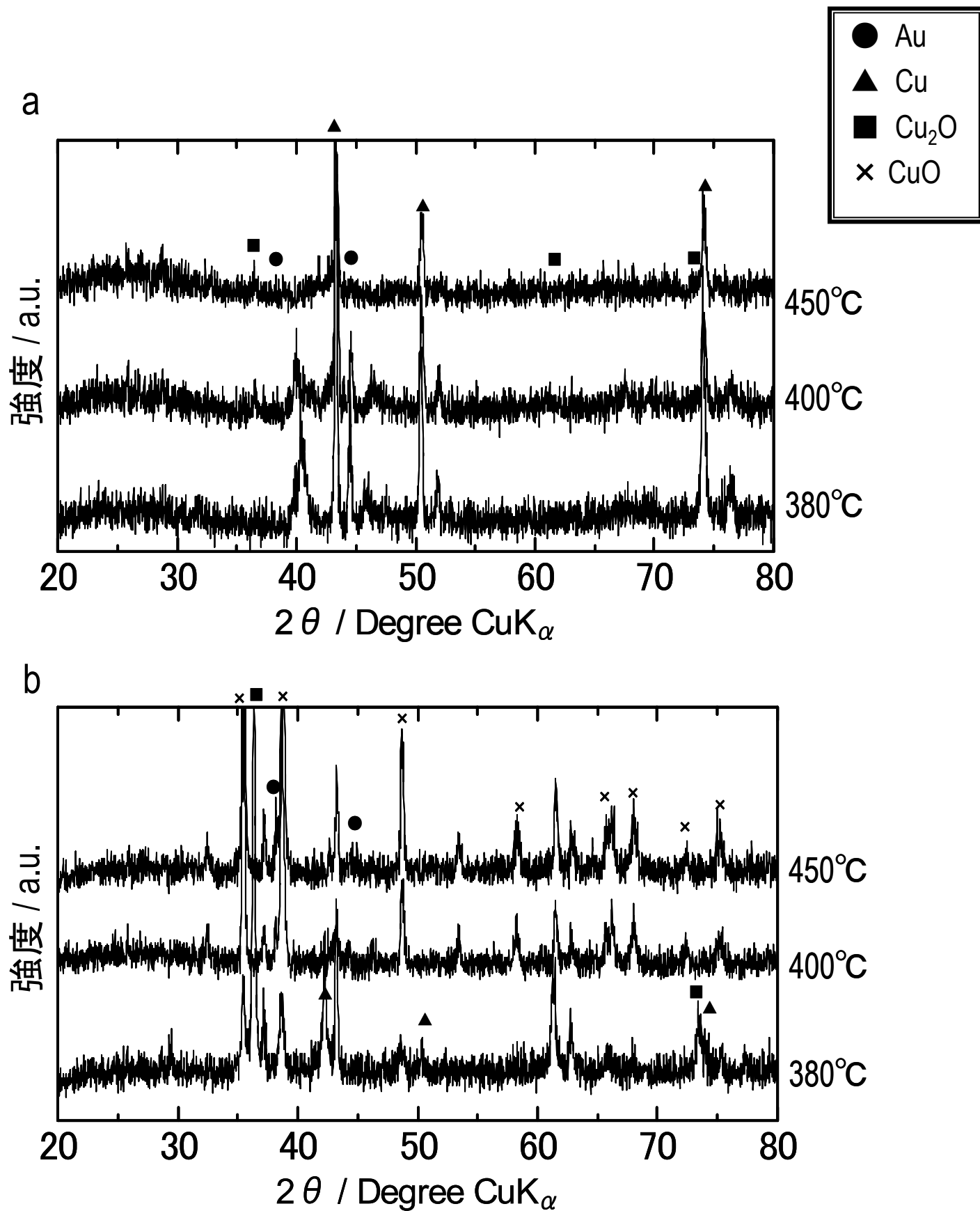


図3-8 各処理条件におけるXRD図  
(a: air, b: oxy)

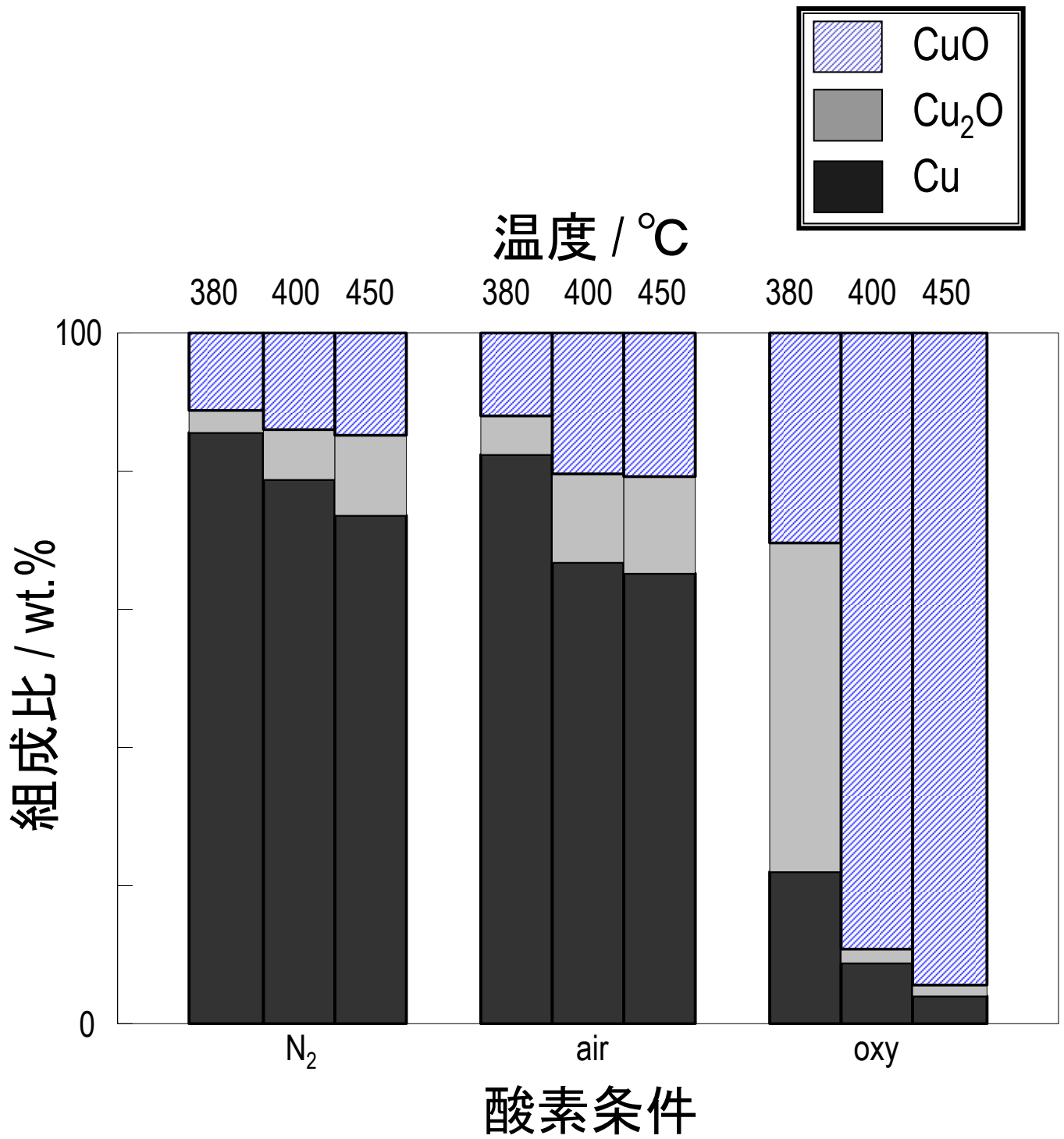


図3-9 Cuおよびその酸化物の組成比

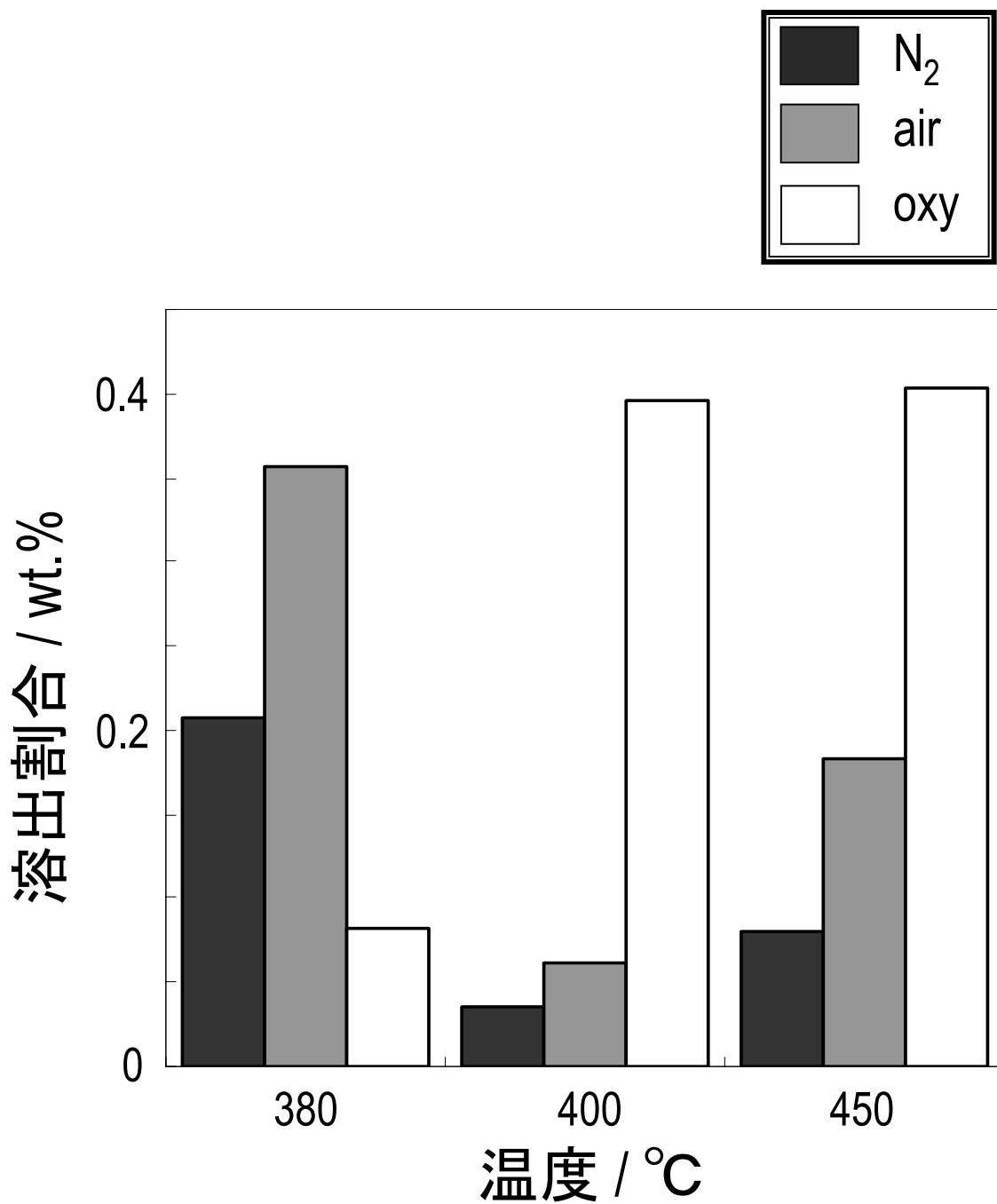


図3-10 水中に存在するCuの重量比  
(Cu初期重量に対し)

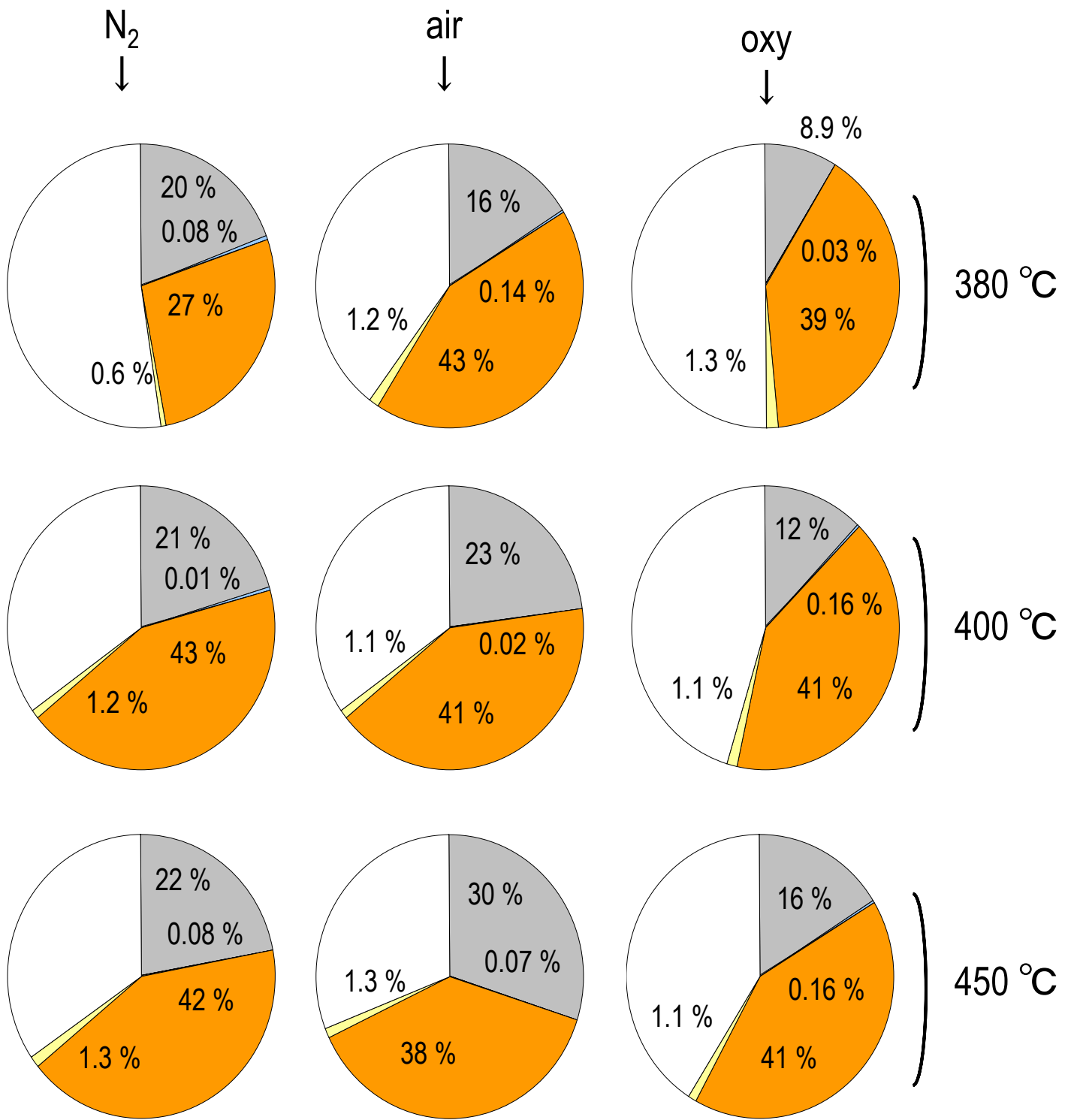
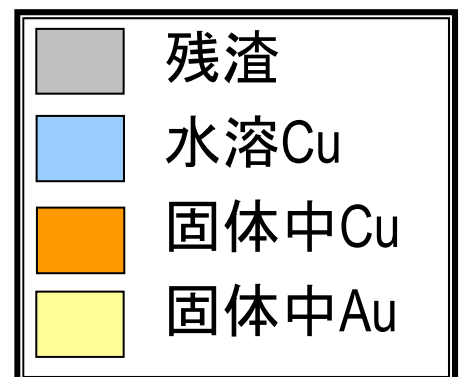


図3-11 各処理におけるマスバランス



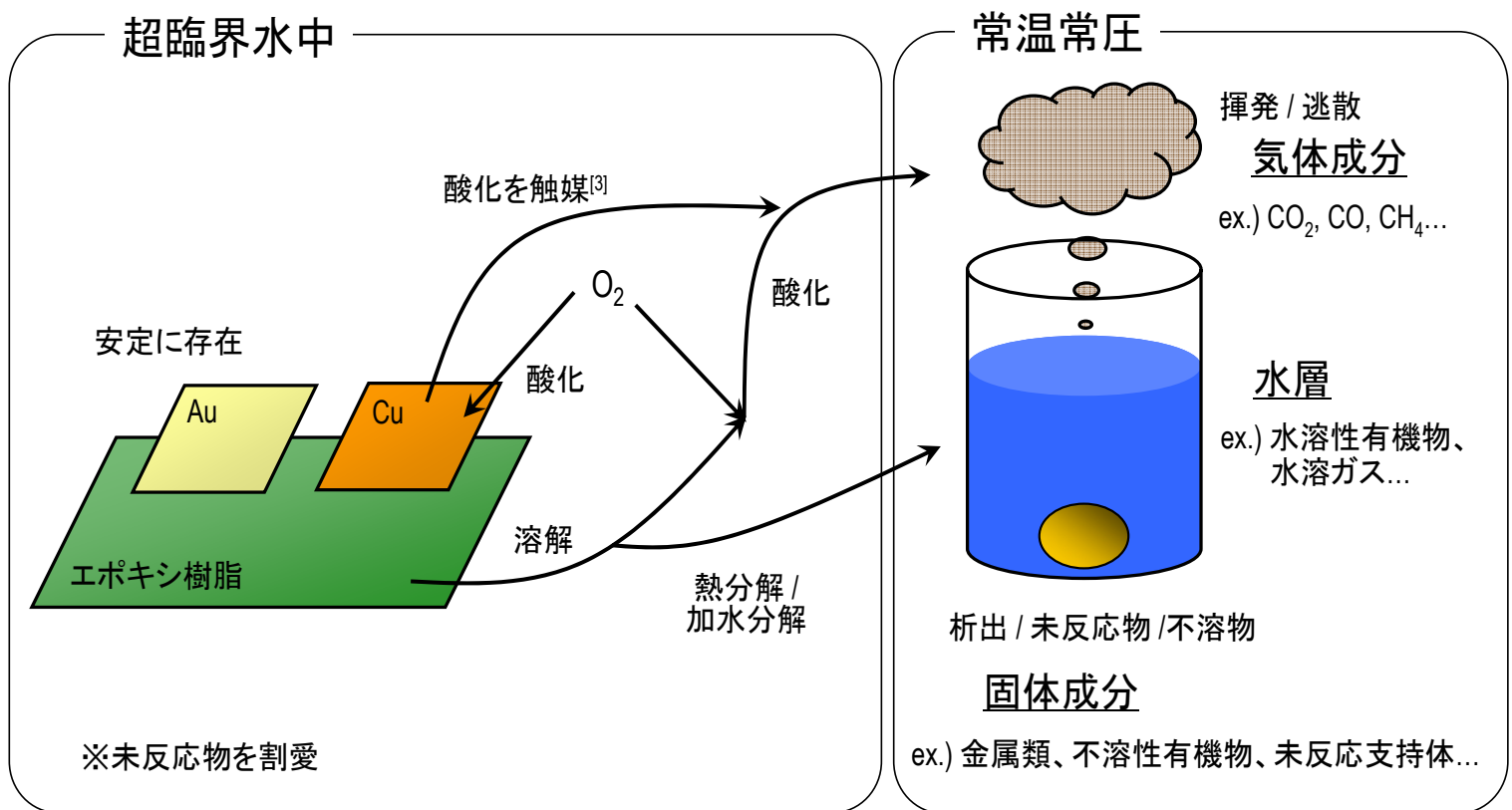


図3-12 プリント基板処理における反応のスキーム

## 第4章 レントゲンフィルムに関する検討

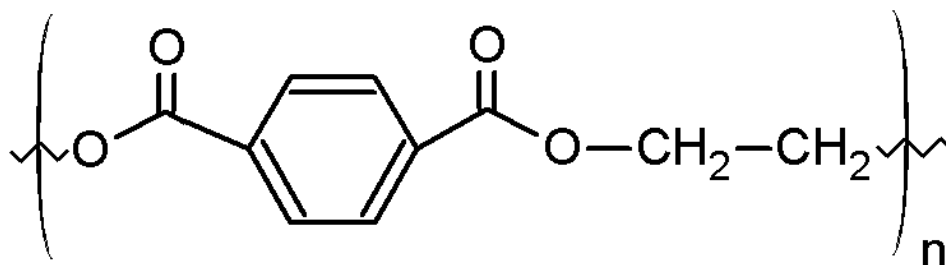
本章においては、レントゲンフィルムを対象として行った種々の検討について示す。

### 4.1 レントゲンフィルムの処理に際して

#### 4.1.1 レントゲンフィルムの性状について

本研究で取り扱うレントゲンフィルムは PET 支持体上に、ゼラチン・乳剤に臭化銀を分散させた層を塗布したものである。本項ではレントゲンフィルムの性状に関する情報を得るために行った検討について示す。

まず、支持体成分としての PET について述べる。PET の構造は以下の通りである。



モノマーとして用いられるのはエチレングリコールおよびテレフタル酸であり、これらが縮合重合することで PET が合成される。

他方、感光層の成分の一つであるゼラチンは、コラーゲンなどといった生物の皮膚からの熱抽出物である。タンパク質はアミノ酸がペプチド結合(-CO-NH<sub>2</sub>-)により順次配列して一次構造を形成し、そこから構成する官能基に依存して高次構造を形成した高分子化合物である。ペプチド結合を有するゆえに、この成分は含窒素化合物としての取り扱いを要するものと考えられる。また、

生物由来タンパク質の一般的な性質として、例えば毛髪や皮膚などの伸縮性は、ジスルフィド結合(-S-S-)による性質発現であることが多い。そのためコラーゲンの熱抽出物であるゼラチンも含硫黄化合物であると考えられる。また、感光層のもう一つの成分である乳剤は界面活性剤であり、高級脂肪酸のエステル類やスルホン酸エステルである可能性が高く、含硫黄化合物としての取り扱いを要するものと考えられることができる。

次に金属部分について述べる。感光剤として含まれるのは AgBr であり、そこから生成した金属 Ag が共に含まれているものと考えられる。これらは感光剤中に粒子が分散・固定されたものであり、手作業での分別は不可能である。

#### 4.1.2 レントゲンフィルム成分のキャラクタリゼーションについて

図 4-1 に、出荷前のレントゲンフィルムの成分重量比<sup>[14]</sup>を示す。この時点では金属 Ag の生成はない。しかし現像の過程における発色は金属 Ag によるものであり、この成分を定量し分ける必要がある。そこで  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸、6.4 wt.% チオ硫酸ナトリウム水溶液を順次用いて金属 Ag, AgBr をそれぞれ溶解し、ICP-AES による定量分析を行った。この結果をもとに、再構成した処理前レントゲンフィルムの成分重量比を図 4-1 に併せて示す。ここから、Ag および AgBr 中に含まれる Ag はほぼ等量に近いことが示された。

#### 4.1.3 金属回収への要求について

プリント基板同様、レントゲンフィルムからの金属回収についても分離が基本的な方針となり、手作業での分離が困難であることから支持体の完全に近い分解・構造破壊により金属を容易に分離できる状態にする必要がある点は、有機物と有機物の混合形態の類似性に起因する共通点である。



一方で組成に起因するレントゲンフィルムの特殊性は、含有される種々のヘテロ原子に集約される。すなわち、有価金属の化合物として含まれるBr、支持体の一部として含まれるS, Nによる影響を勘案する必要があると言える。実際の超臨界水処理においては、これらヘテロ原子の影響は主に遊離したハロゲン化物イオン、もしくは酸化されることで導かれる酸による反応器壁面に対する腐食挙動<sup>[30]</sup>となって現れる。一方で、本研究における回収対象物である無機物、特に金属類は一般的に酸に対する反応性が高く、何らかの影響を与える可能性が考えられる。すなわち、レントゲンフィルムの処理においては、腐食と無機物への影響も、有機物の分解と同時に考慮する必要があると言える。

## 4.2 処理後の有機物について

処理後、回収した液体および固体の概観を図 4-2 に示す。PET を出発物質とした反応により生成した水溶性有機物による水の着色や、酸素条件 oxy において確認された破裂音による逃散気体の存在など、概してプリント基板中のエポキシ樹脂と同様の傾向を示した。

一方の固体であるが、どの条件においてもシート状の残留固体は確認されず全て粉末として回収され、構造が一度は破壊されていることが示された。酸素条件 oxy において固体はほとんど回収されず、遠心分離処理を行うことでわずかに赤-茶褐色の固体が確認された。一方で他の酸素条件の処理については赤-茶褐色の固体を含む、乳白色の粉末が大量に回収された。

ここで、そこで  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸、6.4 wt.%チオ硫酸ナトリウム水溶液を順次用いて金属Ag, AgBrをそれぞれ溶解した後の残留物の重量測定結果を図 4-3 に示す。酸素条件oxyについては、この溶解処理により赤-茶褐色の固体が消失し、一切の固体成分は確認されなかった。一方、他の酸素条件については乳白色の粉

末のみが残留した。この乳白色の粉末は、後述するXRDの結果から有機物である可能性が高く、PET・ゼラチン・乳剤の未分解物もしくは固体として安定に存在する生成物と考えられる。この重量測定においても酸素条件oxyにおいては有機物の酸化分解がよく進行しほぼ完全にPET・ゼラチン・乳剤を酸化分解していることがわかる。酸化剤を用いない条件についてもレントゲンフィルムのシート状構造が失われ、Ag, AgBrとともに有機物が固体粉末として回収されている。エポキシ樹脂と同様、超臨界水によるPETの溶解後、熱分解および加水分解の進行による水溶性有機成分の生成が進行する<sup>[31]</sup>ことから、一定の重量減少も確認された。ここから、少なくとも酸化剤を使用した場合の処理については、目的である有機物の分解による無機物の固体としての回収が可能と考えられる。

他方、酸化剤を用いない場合については、有機物除去の条件依存性についてプリント基板と異なる傾向が見られた。酸素条件 N2, air の間に有意な差は確認できなかったことから、微量酸素による部分酸化の寄与が無視できる程度に小さいと考え、熱分解および加水分解についてのみ考察する。プリント基板の系では 380 °Cにおいてほぼ完全に有機物を除去できていた一方、レントゲンフィルムの処理においては有機物の残留が多いことから、PET の超臨界水処理における加水分解の寄与がエポキシ樹脂と比較して小さいと考えられる。プリント基板は温度の上昇に伴って残渣量が増加し、エポキシ樹脂の分解除去に対する加水分解の寄与の大きさが示された。一方のレントゲンフィルムの処理については 400 °Cにおいて残渣重量が極大となり、450 °Cにおいて最小値となる結果が得られた。前 3.1.3 項において述べたように加水分解と熱分解は逆の温度依存性を持つ。温度が 380-400 °Cに上昇する際に加水分解の反応はエポキシ樹脂以上に強く抑制される一方、熱分解が強く寄与しなかったために PET や添加物類からのガス成分・水溶性成分の生成が進行せず、有機物が除去できなかったと

考えられ、加水分解の寄与が小さいという考察に矛盾はないといえる。以上より、酸化剤を用いない場合でもシート状構造は失われるものの、有機物が完全に除去できないため酸化剤を用いることによる完全酸化はプリント基板以上に重要であるものと考えられる。

## 4.3 回収固体中の金属について

### 4.3.1 回収固体の XRD スペクトルについて

回収固体中の金属に関する情報を得るため、XRD による分析を行った。この測定により得た XRD スペクトルおよびピークの帰属を図 4-4 に示す。ここから、全ての処理条件について、金属および金属を含む化合物に由来するピークとして確認されたのは金属 Ag のみであったことがわかる。一方で酸素条件 oxy 以外の回収物の XRD スペクトルには雑多なピークが多く確認された。これらは oxy の処理における消失や、エタノールに可溶であった点を考慮すると有機物である可能性が非常に高いと考えられる。しかし、実際の製品には AgBr が残留している可能性が高く、処理後の回収物にも AgBr が残留している可能性は排除できないため、この情報だけで金属の存在形態について断定することはできない。

### 4.3.2 回収固体の TEM-EDS について

XRD で検知できない固体として代表的なものは非晶質の結晶である。そこで非晶質の結晶の存在に着目し、TEM-EDS による微視的観察と元素分析を試みた。撮影した TEM 像を図 4-5 に示す。ここから、数十-数百 nm の球状粒子と、数百 nm-1  $\mu\text{m}$  程度の薄片状粒子が存在していることを確認した。この TEM 像の全領域に対して行った TEM-EDS の結果を図 4-6 に示す。ここから、Ag, Br とともに、

相対的強度は弱いながらも Fe, Ni のピークが確認された。(グリッドから現れる Cu, O, C については図中に帰属を記載していない。) Fe および Ni はレントゲンフィルム構成成分中には存在しない一方、反応器材質である SUS316 の主要な構成成分である。ここから、種々の要因による反応管壁面の腐食が起こっている可能性が示された。そこで粒子形状の異なる固体における構成成分の情報を得るため、TEM-EDS による元素マッピングを試みた。その結果を図 4-7 に示す。ここから、球状粒子は Ag を主成分とし一部 Br が、一方の薄片状粒子は Fe を主成分とし一部 Ni が含まれていることを確認した。ここから、目的の Ag および AgBr は固体回収物中では Ag および AgBr として存在している一方、何らかの原因で進行した腐食により Fe および Ni が固体として析出している可能性が示された。

### 4.3.3 回収固体中の金属類について

前述の通り、Ag は硝酸に、AgBr はチオ硫酸ナトリウムの水溶液にそれぞれ別個に溶解することができる。それを利用し、ICP-AES を用いて回収固体中に含まれる Ag や AgBr の定量を行った。また、硝酸に関しては Fe 化合物の溶解が可能と考えられるため、併せて固体中の Fe の定量も試みた。(図 4-8)

その結果、Ag に関しては初期金属量に対して最大 50 wt.%程度しか回収出来ていないことが示された。粉末の回収に関する実験的な損失要因は反応管壁面への付着が最も多く、また今回は回収対象物がごく少量であったため、こういった損失の寄与は無視できない。しかし、他の反応機構に関する要因を考えたとき、この要因を水中の Ag 溶出で説明可能ではないかと考え、さらに検討を行った(後述)。

一方の Fe であるが、 $1 \times 10^{-5} - 4.5 \times 10^{-4}$  g 程度が固体として回収された。うち、

400 °C, airの条件については特異的に大量のFe化合物が存在したが、この原因を水の比誘電率・イオン濃度・密度の温度変化や、場に存在する酸素濃度などから説明することはできない。後述する水中に溶出したFeの濃度について 400 °C, airの条件が特異点でない点を考慮しても、反応管壁面における反応機構が異なっている可能性も考えにくい。総じて、固体の回収については反応管壁面への付着などの実験的要因が強く影響し、詳細な議論を行うことは困難であった。

## 4.4 水中に存在する金属について

### 4.4.1 水中に存在する Ag について

水中に溶解した状態で存在する Ag の定量を、ICP-AES により行った。その結果を図 4-9 に示す。ここから、酸素条件 oxy においてのみ多量の Ag の溶出が確認され、他の条件では Ag は検出されなかった。貴金属としてはより反応性の高い Cu についてこの様な傾向はみられなかったことから、プリント基板とレントゲンフィルムの処理において異なった反応の進行が示唆される。

ここで水中に溶解したAg化合物の定性のため、処理条件 400 °C, oxyの処理後液体と 7 wt.%塩酸を混合する試験を行った。その概要を図 4-10 に示す。塩酸との混合により、白色の沈殿が生成することを確認した。これは塩酸により多量に供給された塩化物イオンCl<sup>-</sup>が、Ag<sup>+</sup>との反応により塩化銀AgClを形成したものと考えられる。そのため、Agは水中にAg<sup>+</sup>というイオンの形態で溶解しているものと考えられる。一方でAgBrの水中への溶解度は室温 20 °Cにおいて 0.2 ppm程度<sup>[32]</sup>でしかなく、溶出したAgはそれを大きく上回る事からAgBrの水溶とは考えにくく、Ag<sup>+</sup>は他の陰イオンにより塩を形成したものと考えるのが妥当である。正確な定性・定量にはイオンクロマトグラフィーによる分析が必要であるが、レントゲンフィルムとプリント基板の構成元素の差異から類推すると、

レントゲンフィルム中のゼラチン・乳剤に含まれるN, Sが酸化を経て水溶することで硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ 、硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ を形成し、それが金属Agを攻撃することでAgのイオン化が生じたものと考えられる。

#### 4.4.2 水中に存在する Fe, Ni について

水中に溶解した状態で存在する Fe, Ni の定量も並行して行った。その結果を図 4-11 に示す。ここから、酸素条件 oxy において Fe, Ni ともに溶出量のごくわずかであり、他の条件で Fe, Ni ともに多量に水中に存在していた。

既往の研究<sup>[33]</sup>よりハロゲンイオンによる反応管壁面の腐食は、より高温かつ高酸素濃度で進行するとされている。ただしこれは含ハロゲン有機物の超臨界水酸化処理において生成するハロゲン化物イオンについて見出された依存性であって、固体として含まれるハロゲンに関しても同様の傾向を示すかは不明である。このため、本系で見出された腐食挙動は、従来の「含ハロゲン有機物の超臨界水酸化反応により遊離したハロゲン化物イオンによる腐食」とは異なる機構によって進行しているものと考えられる。さらに、過酸化水素水そのものが腐食に関与するとの報告<sup>[34]</sup>もあるが、その依存性とも異なっていることから、上 2 種と異なる化学種による異なる機構での腐食の進行が考えられる。

酸素条件 oxy における腐食の抑制機構についての詳細は、反応管を切断し、壁面を SEM-EDS などによって分析する必要があるが、反応管壁面を酸化剤が酸化することで不動態膜のようなものを形成し、腐食から反応管壁面を保護したのではないかと推測される。

#### 4.5 金属のマテリアルバランスについて

レントゲンフィルムの処理に関して、各条件におけるマスバランスを確認し

たところ、銀の回収割合が非常に低く、酸素条件 oxy についてはほぼ 100%が重量減少量となった。本来の重量減少分は、プリント基板と同様、有機物の溶解・分解除去に伴う重量減少以外に、反応器壁面への固着による未回収固体重量を含む可能性がある。特に Ag に対する傾向を見るため、Ag, AgBr, および水中から回収された Ag の初期 Ag 化合物全重量に対する回収割合を図 4-12 に示す。ここから、回収された Ag は初期量に対して最大でも 45 %程度であることが示された。また、前 4.3.3 項において述べた損失も、水中への Ag の溶出で説明できるものではなく、反応管壁面への付着による損失であると考えるのが妥当である。

回収固体中に含まれる有機物粉末、Ag, AgBr などが一様に混合され反応管壁面に固着したと仮定したとき、回収固体中の Ag および AgBr の重量比を算出することで、組成の変化から先の Ag の溶出反応の妥当性を示すことが出来ると考えた。AgBr/Ag 重量比を図 4-13 に示す。ここから、AgBr の重量比が相対的に増加している傾向は、酸素条件 oxy のみにみられるものではなく、他の条件においても確認されたため、この評価による Ag の溶出の議論は不可能であった。

## 4.6 反応に関する考察

### 4.6.1 レントゲンフィルムとプリント基板の比較

本項では、まずレントゲンフィルムがもつ共通性と特殊性をプリント基板との比較という形で整理する。まず、プリント基板は次のような特徴をもつ廃棄物である。

- ・ プラスチック支持体上に金属がメッキされているシート状廃棄物
- ・ 金属を手作業で分離できず、支持体を分解除去する必要がある

- 含まれる金属は Au, Cu であり、Cu は酸化を受ける一方で有機物の酸化反応に触媒作用を示す
- プラスチックは熱硬化性のエポキシ樹脂である

一方のプリント基板の特徴は、

- プラスチック支持体上に金属類を含む層を形成したシート状廃棄物
- 金属を手作業で分離できず、有機物を分解除去する必要がある
- 含まれる金属類は Ag, AgBr であり、Br による反応器壁面の腐食が懸念される
- Agは有機物の酸化反応に触媒作用を示す<sup>[35]</sup>
- プラスチックは縮合重合により合成された PET である
- その他、添加剤としてゼラチンや乳剤を含み、ヘテロ原子として S, N が存在する

と整理できる。ここから、

- プラスチック支持体上に手作業で分離不可能な形態で金属が存在するシート状廃棄物である
- 含まれる金属が酸化反応に触媒作用を示す

点が共通性として整理できる。一方で、プリント基板と比較した場合のレントゲンフィルムの特殊性は「ヘテロ原子として Br, S, N を含む」という、共存物質の特殊性として整理することができる。



## 4.6.2 総括的な反応経路について

前 4.6.1 項において示した共通性と特殊性を考慮し、レントゲンフィルムに関しての総括的な反応経路のスキームを図 4-14 に示す。先に述べた通り、レントゲンフィルムの特殊性はヘテロ原子の共存であるため、レントゲンフィルムで示した反応経路にヘテロ原子の影響を加味した図となっている。

プリント基板と同様の反応経路に、まずゼラチンと乳剤が加わる。ゼラチンも乳剤も有機物であるため、超臨界水に溶解して支持体同様に酸化反応・加水分解・熱分解の反応が進行する。熱分解・加水分解の生成物としては、ヘテロ原子としてS, Nが分子内に残留していると考えられるためAgへの影響はなく、またS, Nにより極性をもつ低分子かつ水溶性の有機物生成が考えられる。ただし加水分解の寄与はエポキシ樹脂と比較して小さいため、熱分解と加水分解の寄与の総和が 400 °Cにおいて最小となり、酸化剤を用いずにPETなどを完全に除去することは困難であった。一方で酸素が存在した場合は酸化反応が進行することで、 $\text{NO}_3^-$ や $\text{SO}_4^{2-}$ といった酸の生成が起これ、それが金属Agを攻撃することで $\text{Ag}^+$ として水中へ溶出すると考えられる。この経路の酸化反応についても高温においてより進行するものと考えられ、結果で得られた水中へのAgの溶出挙動と矛盾はない。一方のAgBrについては、既往の研究<sup>[33]</sup>において示されたBrによるものとは異なる依存性をもつものの、反応管壁面に対して腐食を発生させることでFeおよびNiが水中へ溶出する。このFeおよびNiを含む腐食による生成物は常温常圧において析出し、一部は固体として回収される。この腐食挙動は酸素濃度の高い条件においては見られず、酸化剤が反応管壁面を酸化して生成した不動態膜により腐食から保護されたことが推測される。

## 4.7 本章のまとめ

温度および酸素条件を変化させたレントゲンフィルムの超臨界水処理を行った。その結果、どの処理条件においても有機物部分を除去可能であったが、酸化剤を用いない場合は分解し切れなかった有機物が多量の白色粉末として回収されたのに対し、酸化剤を用いた場合は有機物をほぼ完全に除去可能であった。有機物の分解が不完全であった原因は、エポキシ樹脂に比べて加水分解によるガス成分および水溶性成分の生成が少なかったためであり、分解に対する加水分解の寄与がエポキシ樹脂の場合と異なることが温度の変化を通して示された。酸化剤を用いた場合に Ag の酸化は確認されないが、添加剤に含まれる S, N などが酸化を受け生成した酸の影響によって Ag が水中に溶出することがわかった。ほかに成分として含まれる AgBr が原因と考えられる腐食も発生したが、これは酸化剤の使用によって低減した。この原因は明らかでないが、酸化による反応管壁面への不動態膜の形成が関与していると推測される。また、反応における特徴およびプリント基板との性状の差などを加味し、超臨界水中で受ける反応を整理した。

臭化銀、ゼラチン、乳剤:  
各5-10%ずつ

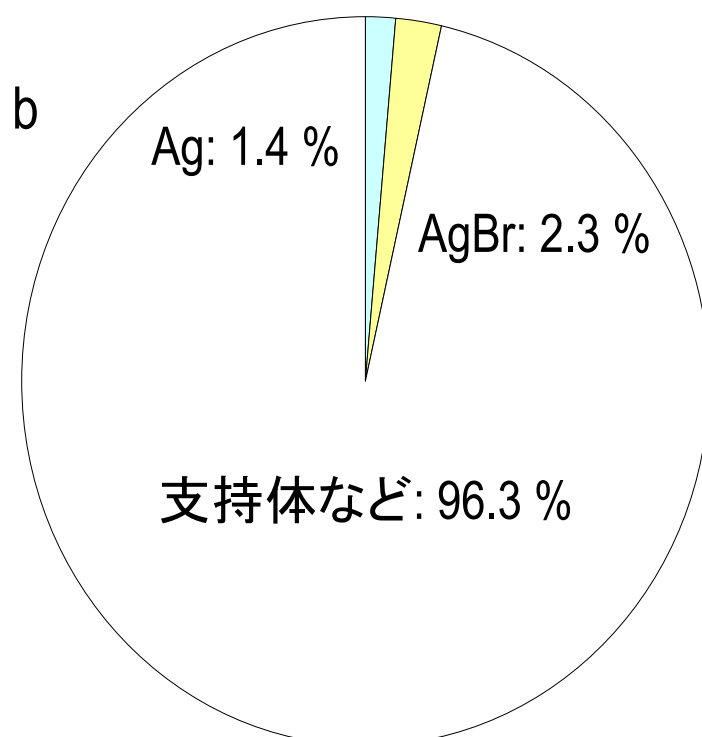
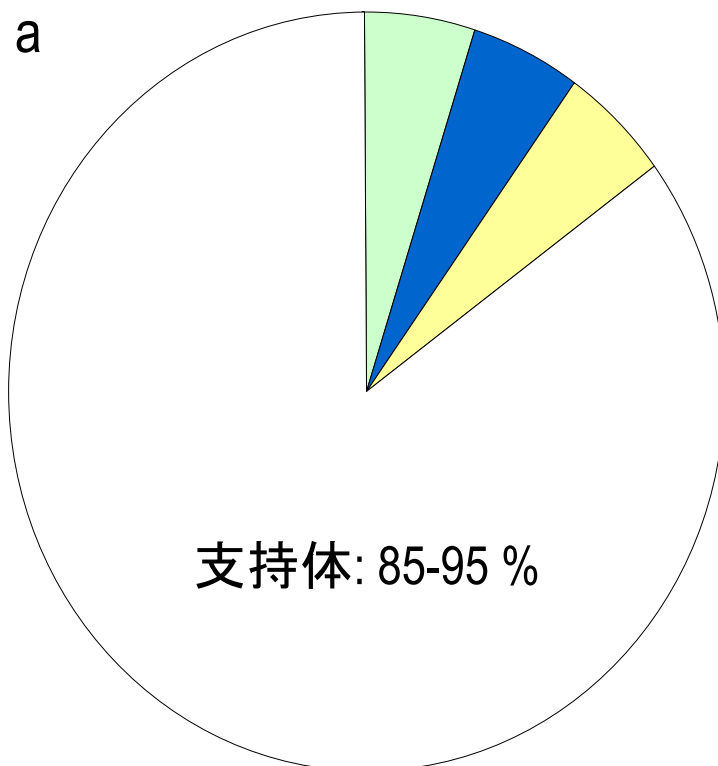


図4-1 処理前レントゲンフィルムの成分重量比  
(a: データシート<sup>[14]</sup>, b: 測定から作成)

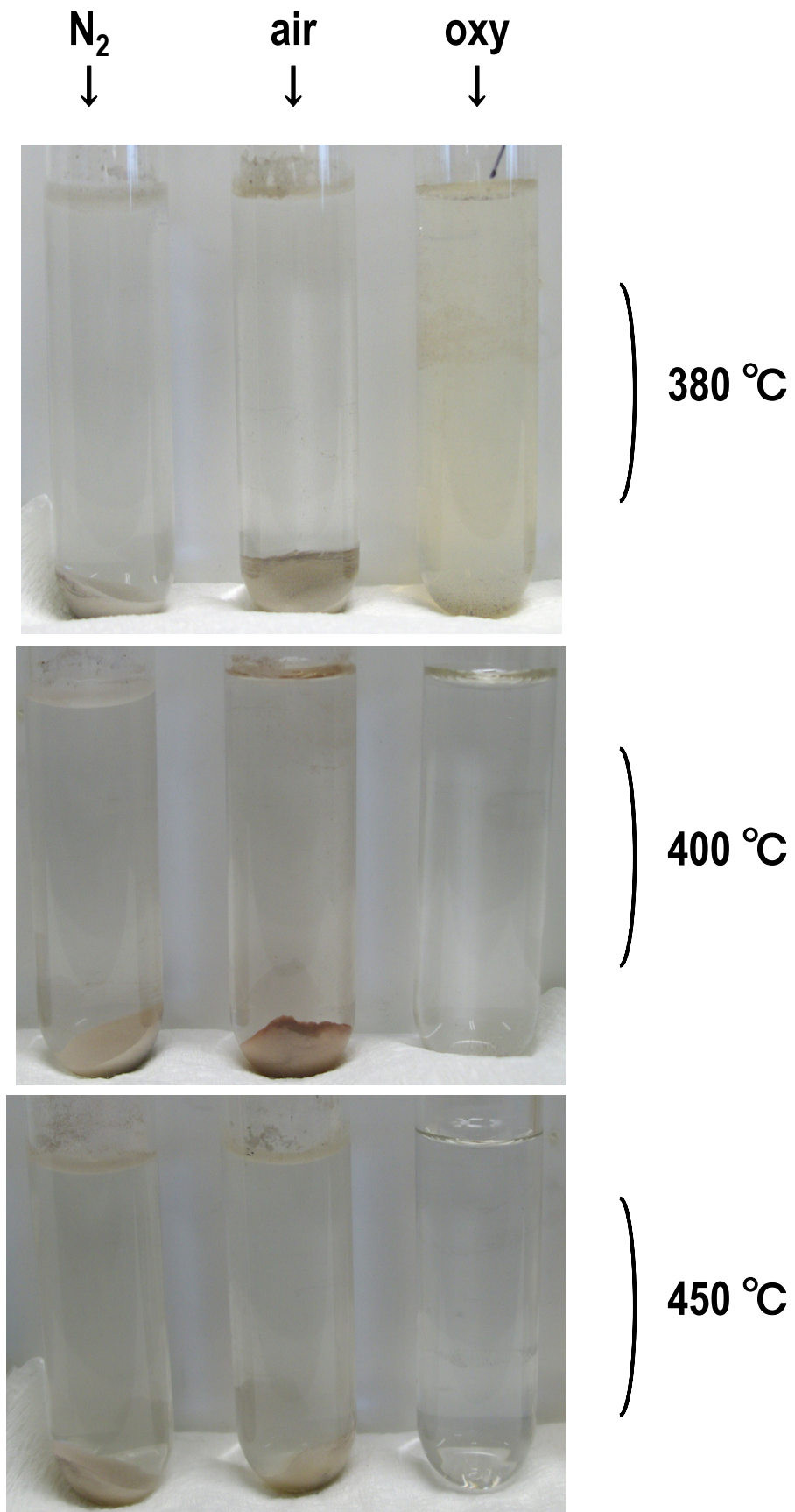


図4-2 処理後レントゲンフィルムの概観

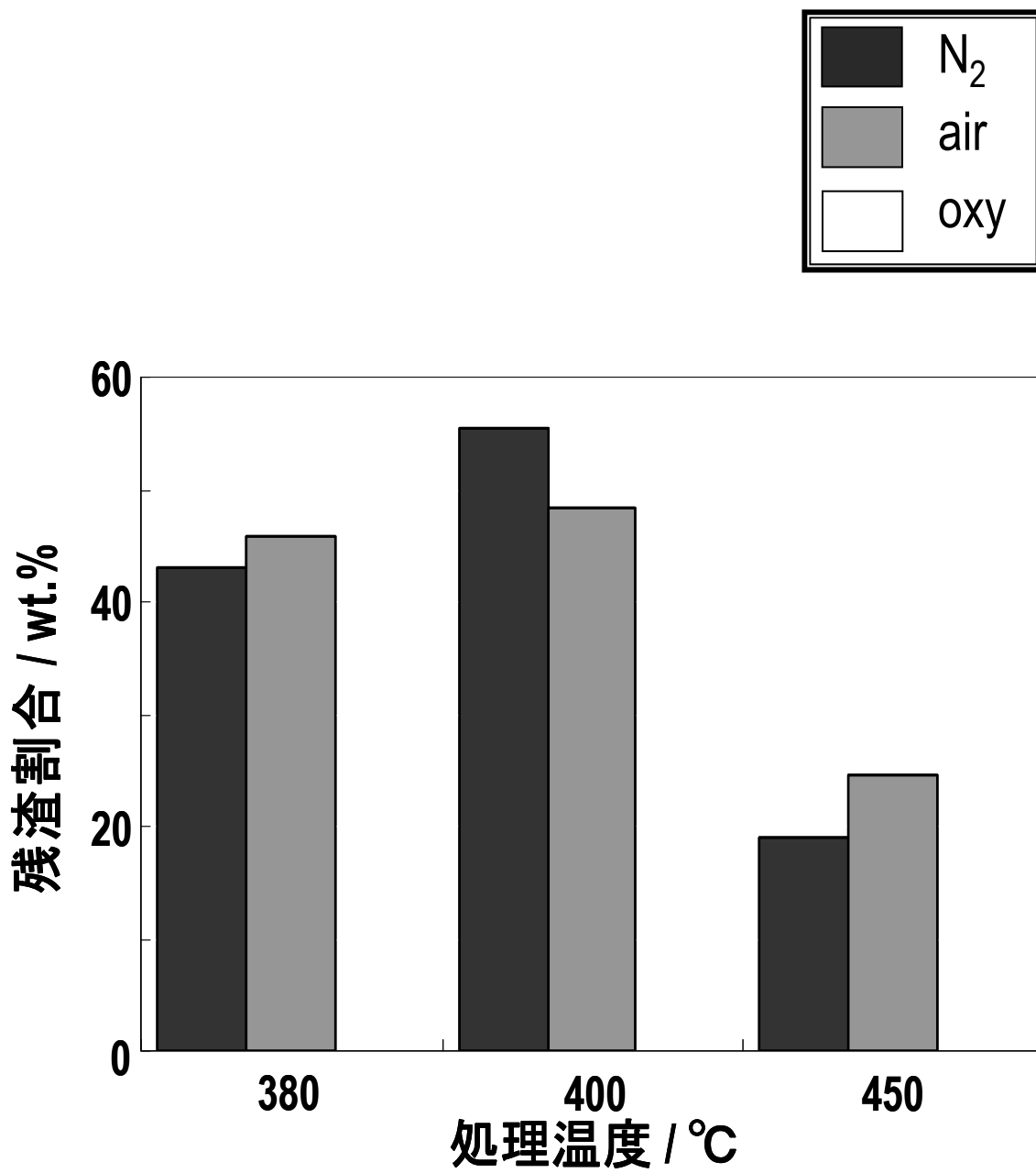
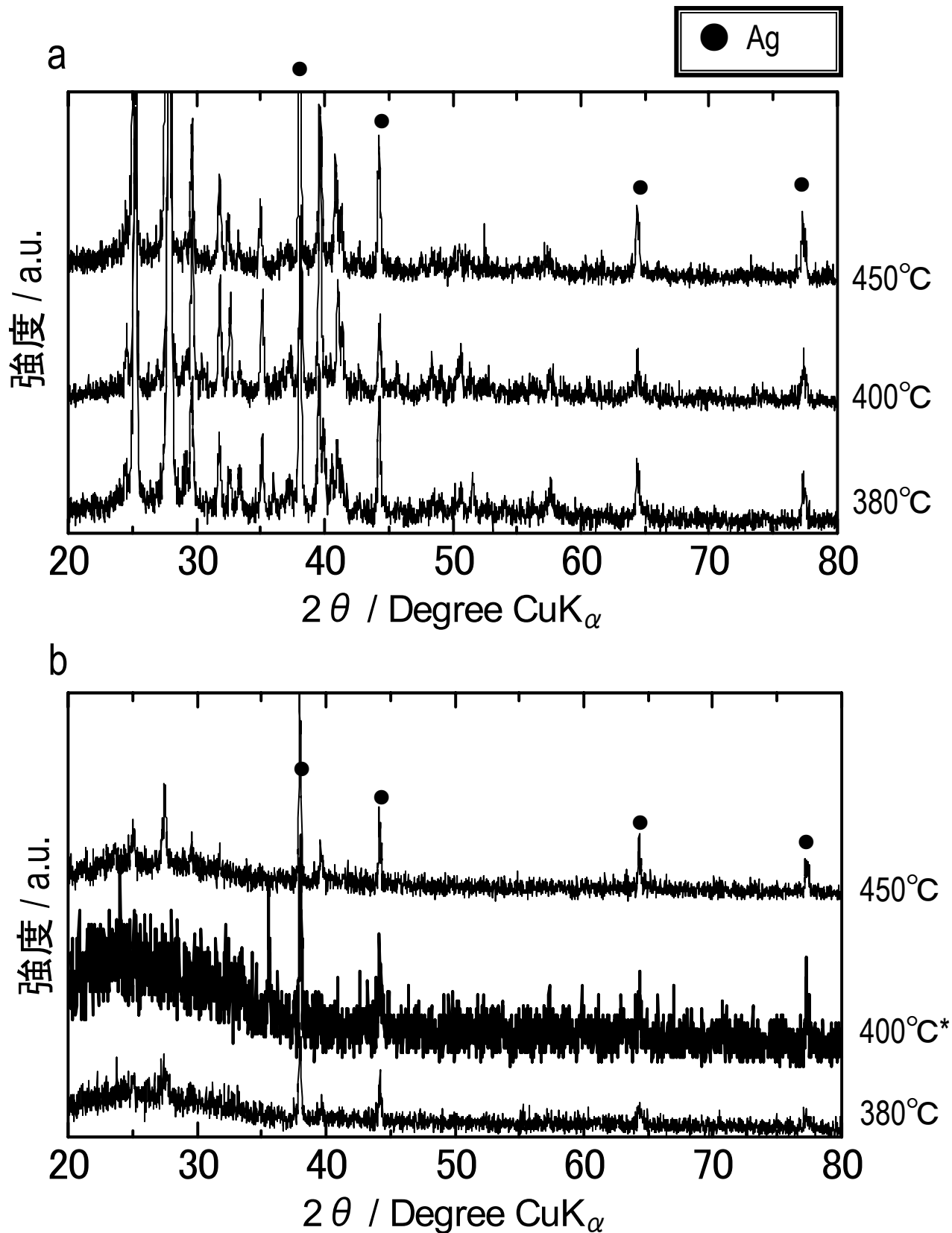


図4-3 処理後レントゲンフィルム残渣重量



\* 比較のため、グラフ内で引き延ばし処理

図4-4 各処理条件におけるXRD図  
(a: air, b: oxy)

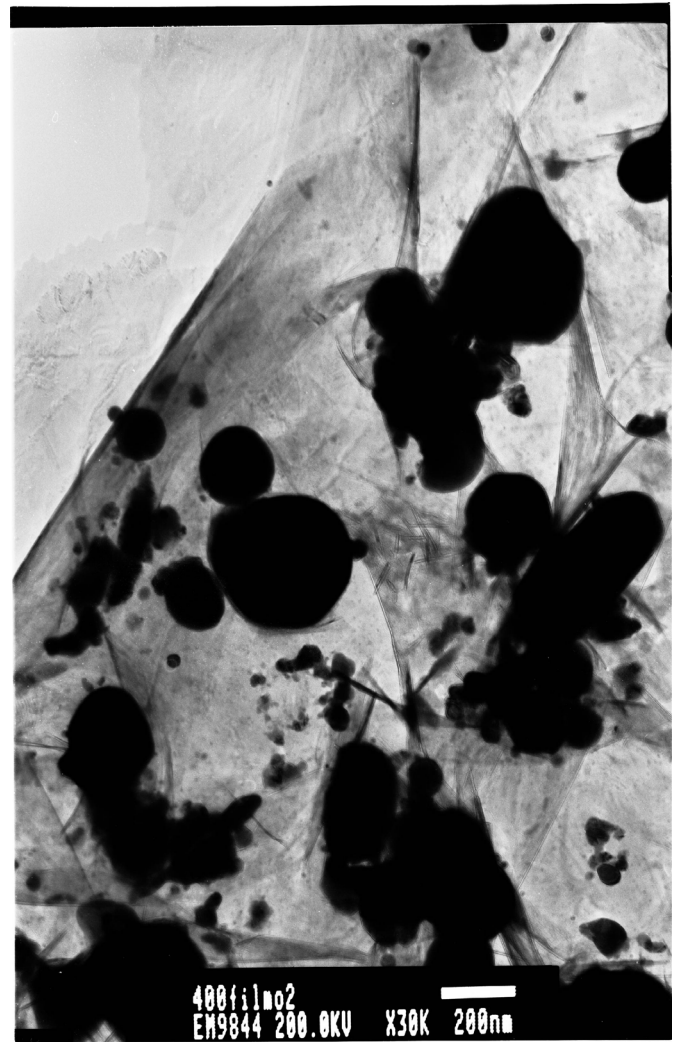
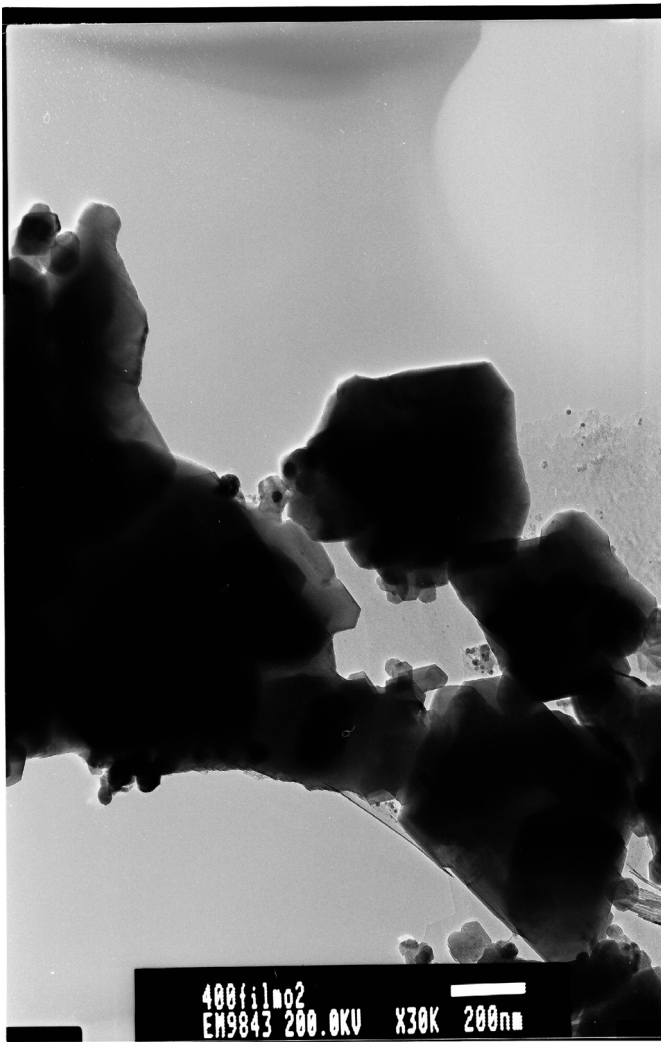


図4-5 400 °C, oxy処理後回収物のTEM像

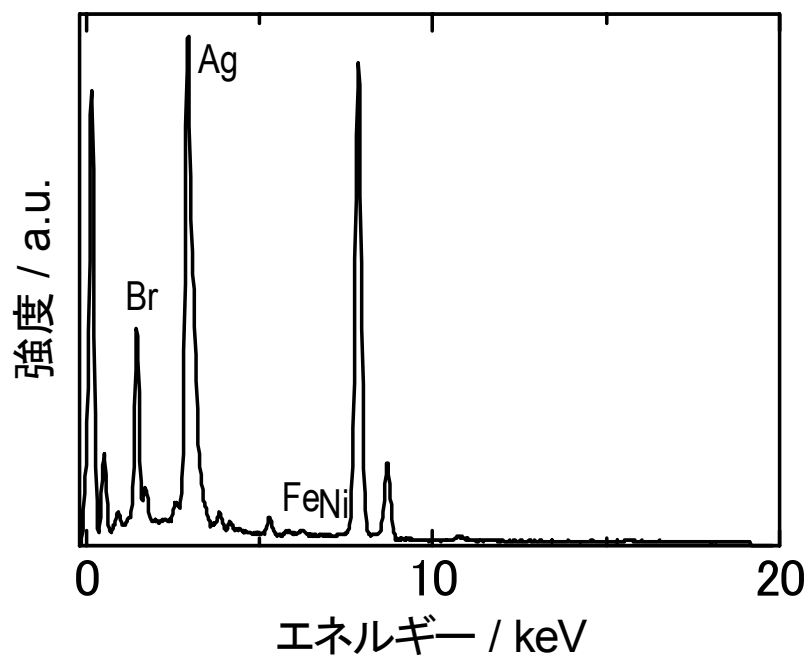


図4-6 400 °C, oxy処理後回収物のTEM-EDS

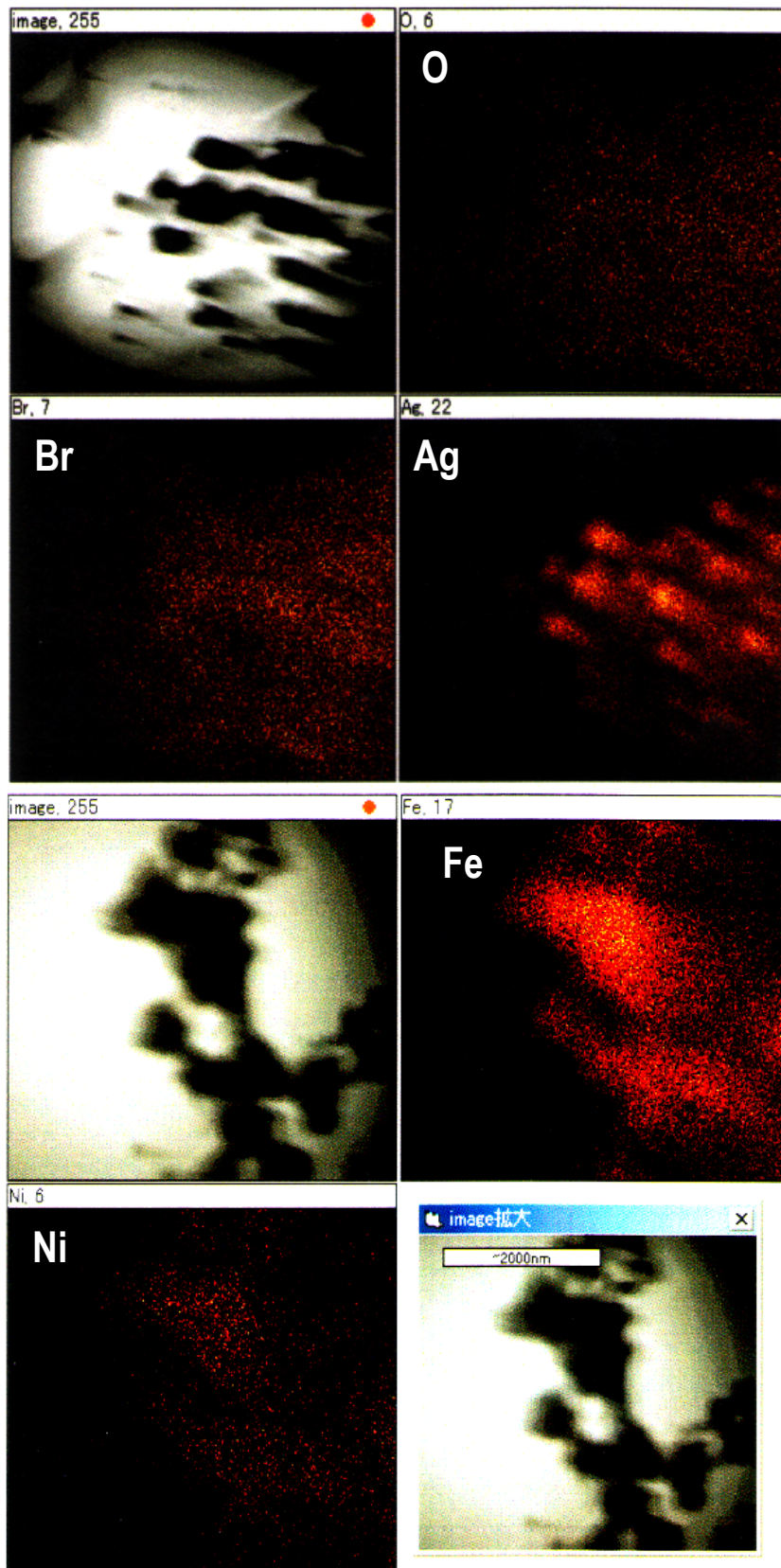


図4-7 元素マッピング図



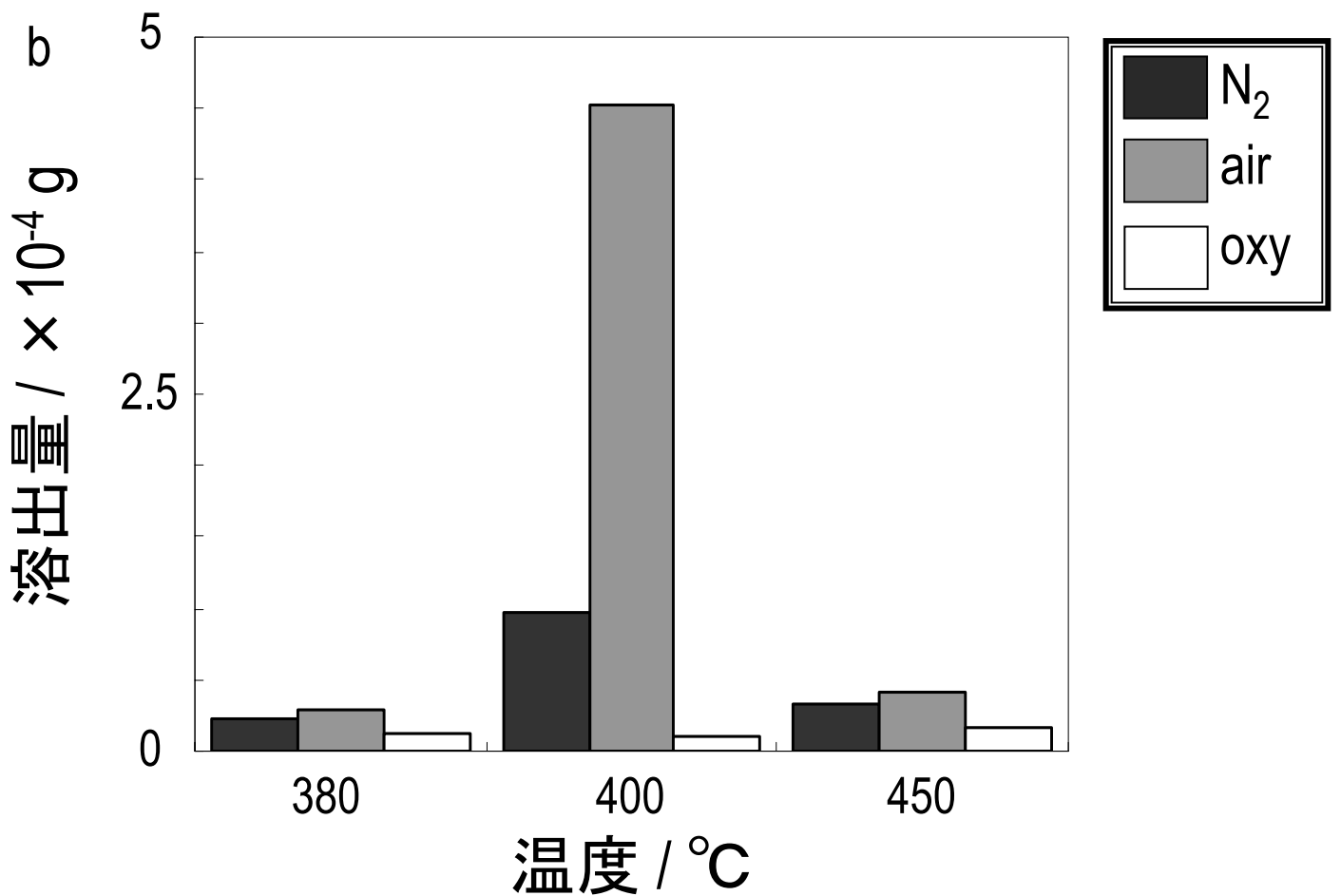
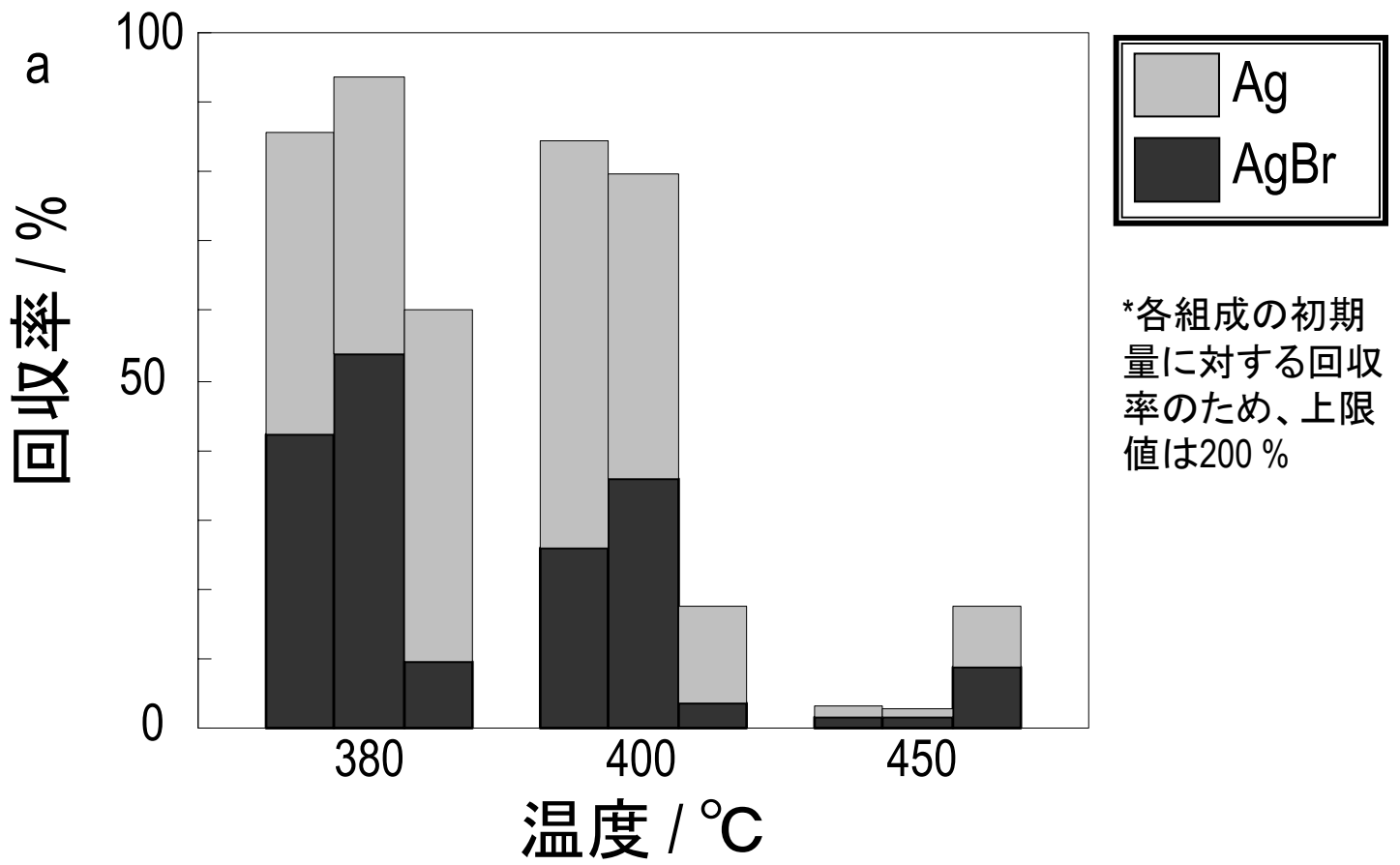


図4-8 固体中に存在する各金属  
(a: Ag, b: Fe)

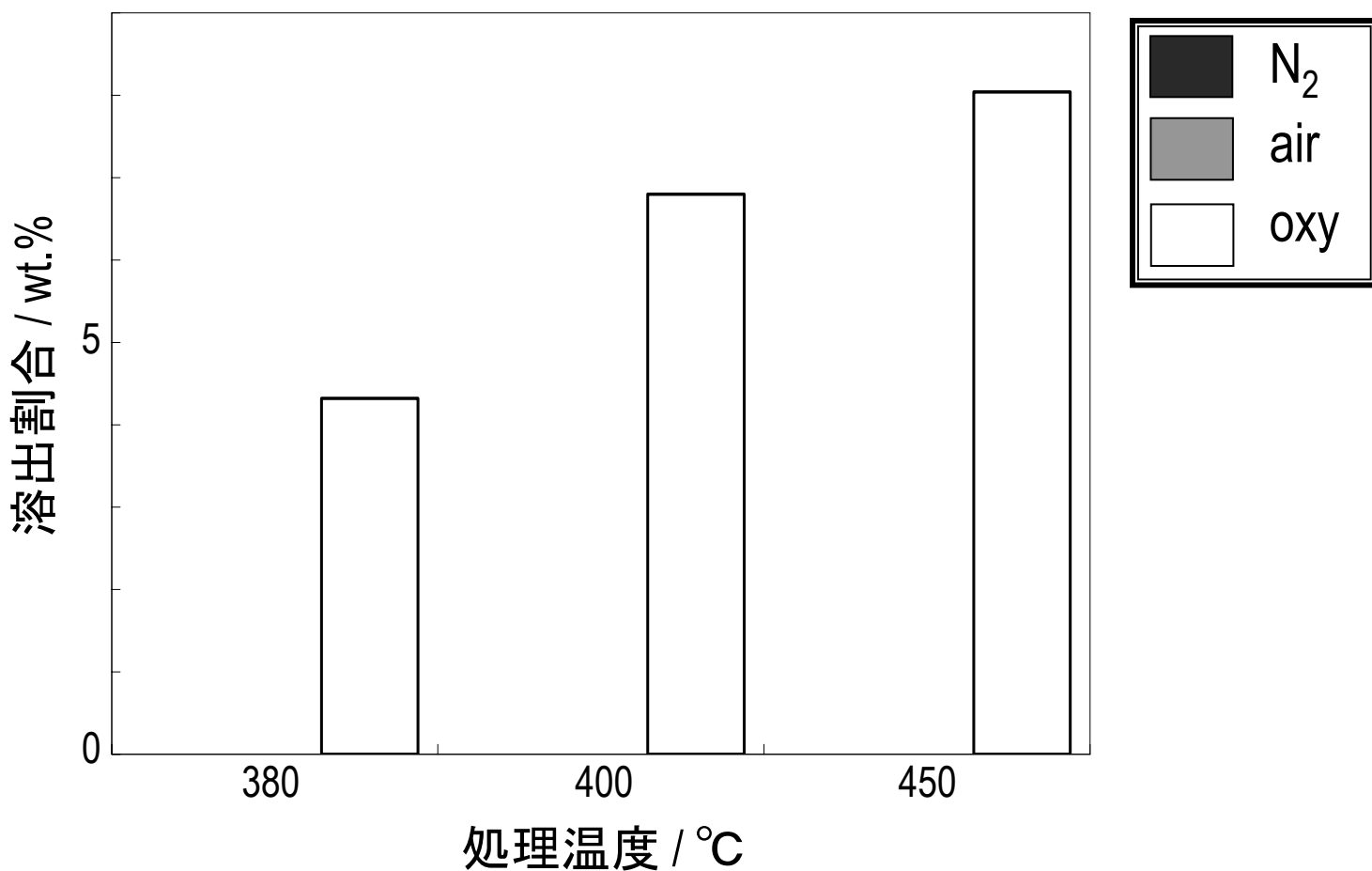


図4-9 水中に存在するAgの重量比  
(Ag+AgBrのAg成分初期重量に対し)

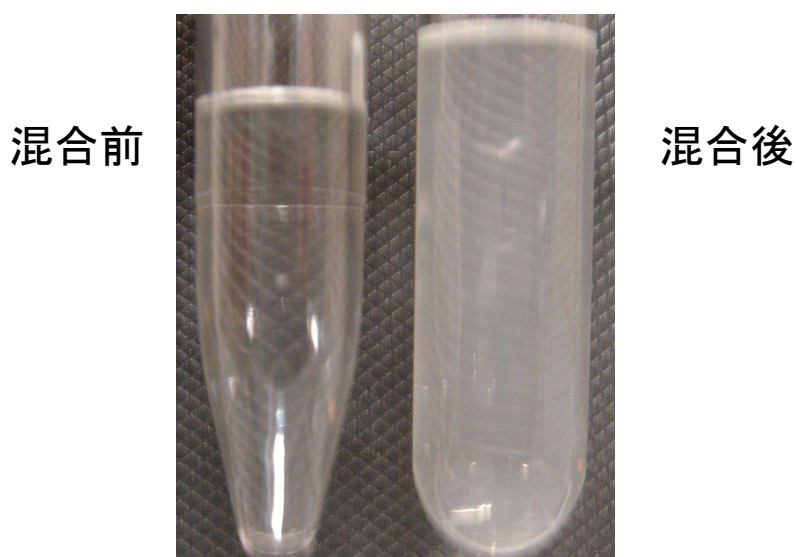


図4-10 沈殿試験結果

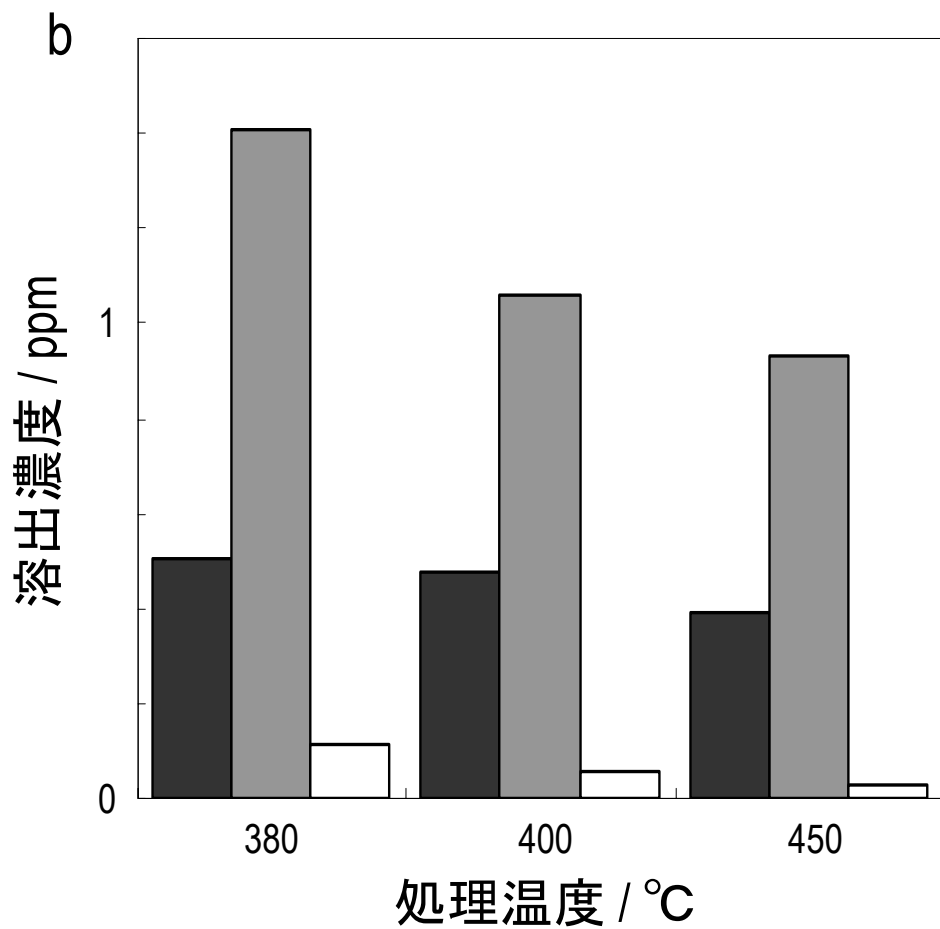
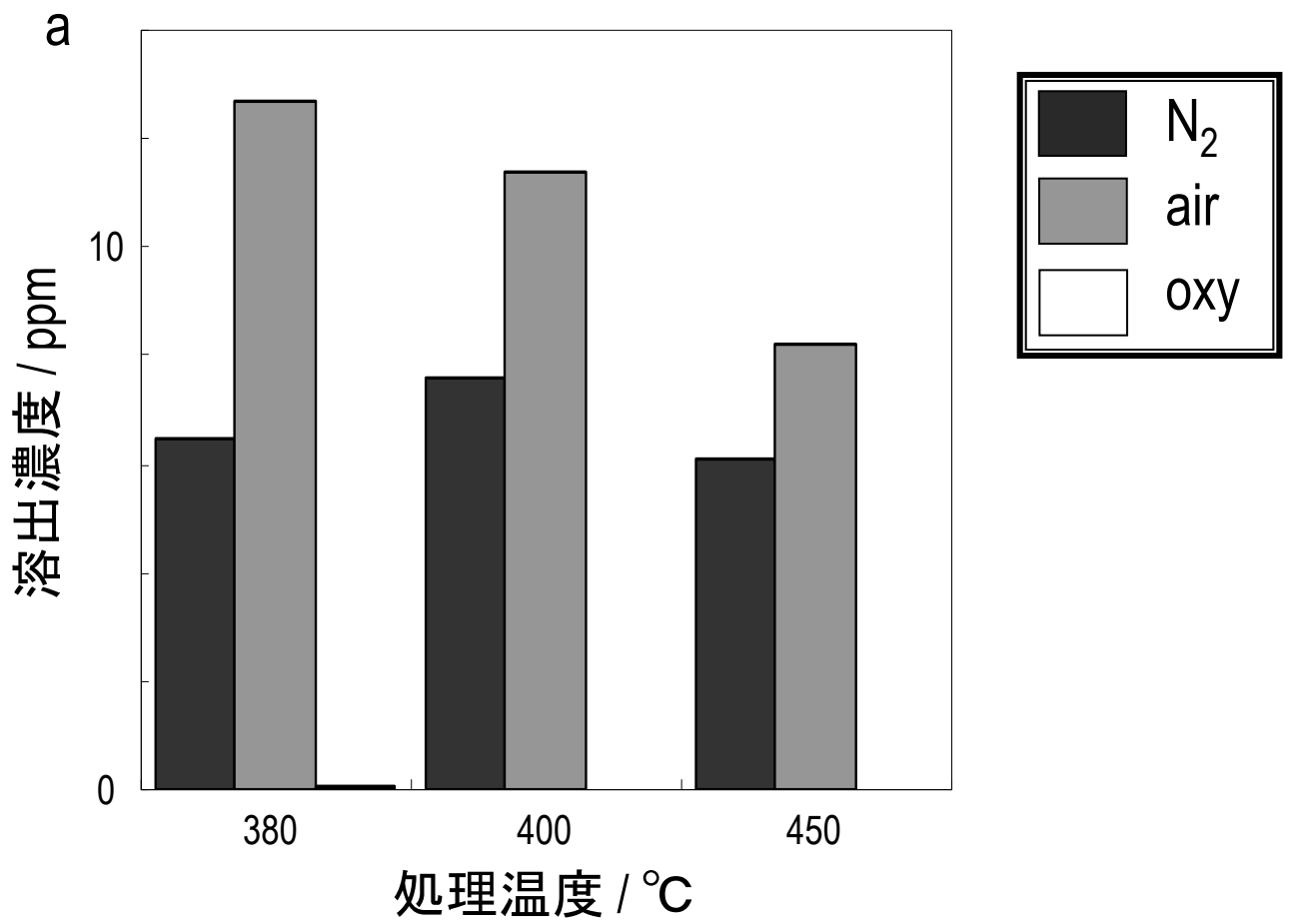


図4-11 水中に腐食溶出した金属濃度  
(a: Fe, b: Ni)

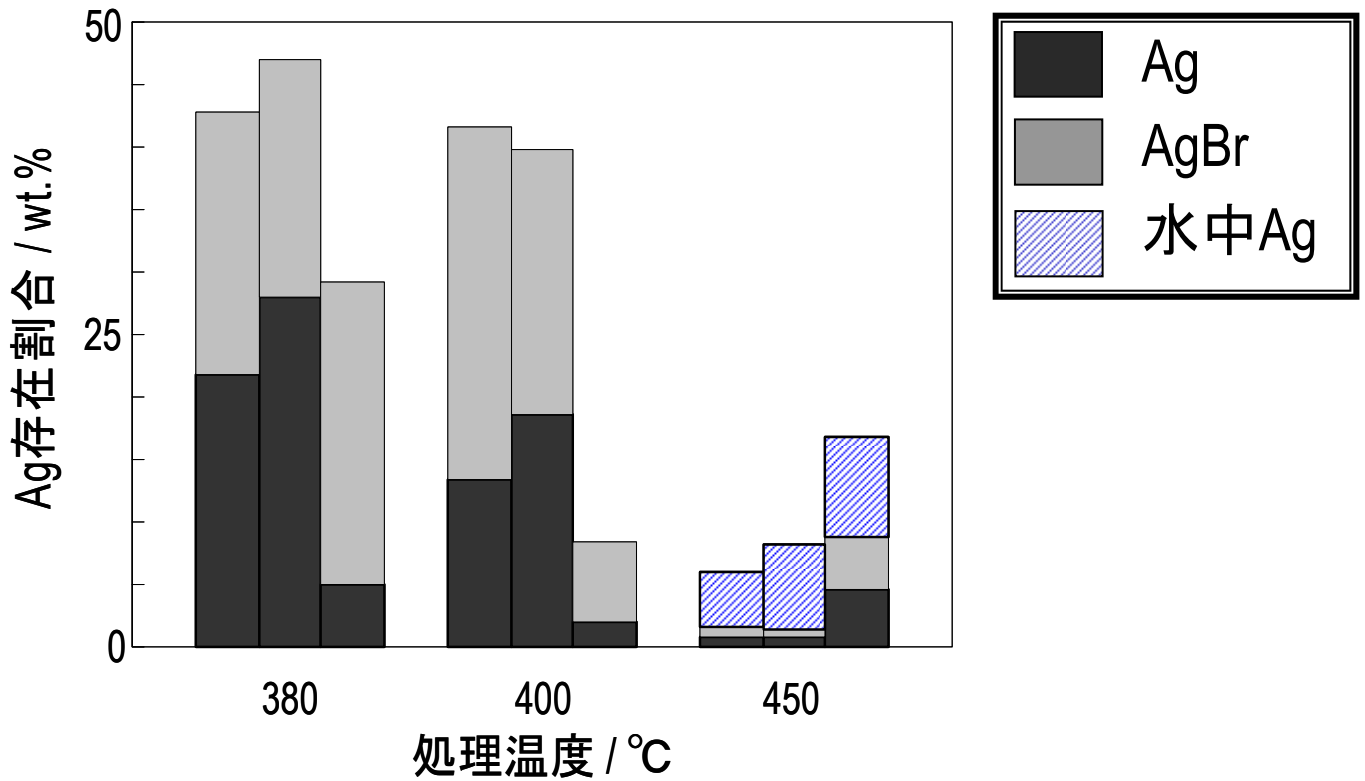


図4-12 Agの存在割合  
(Ag+AgBrのAg成分初期重量に対し)

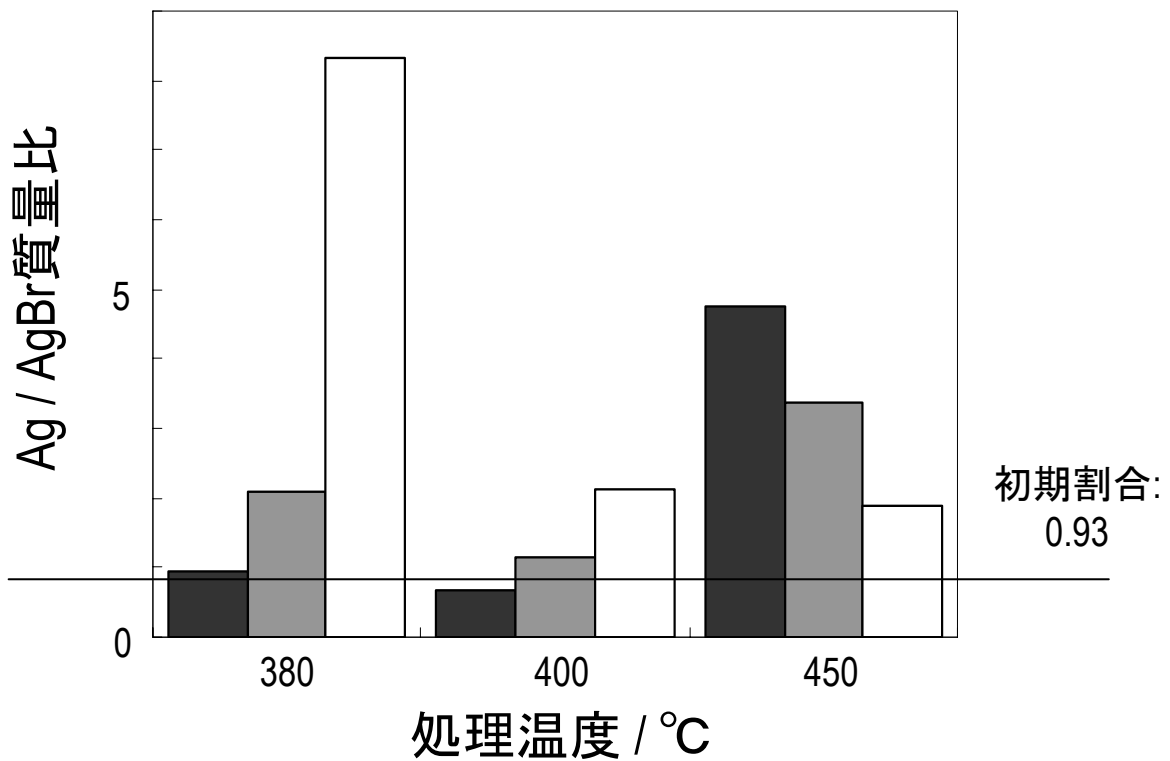


図4-13 固体中Ag / AgBr質量比

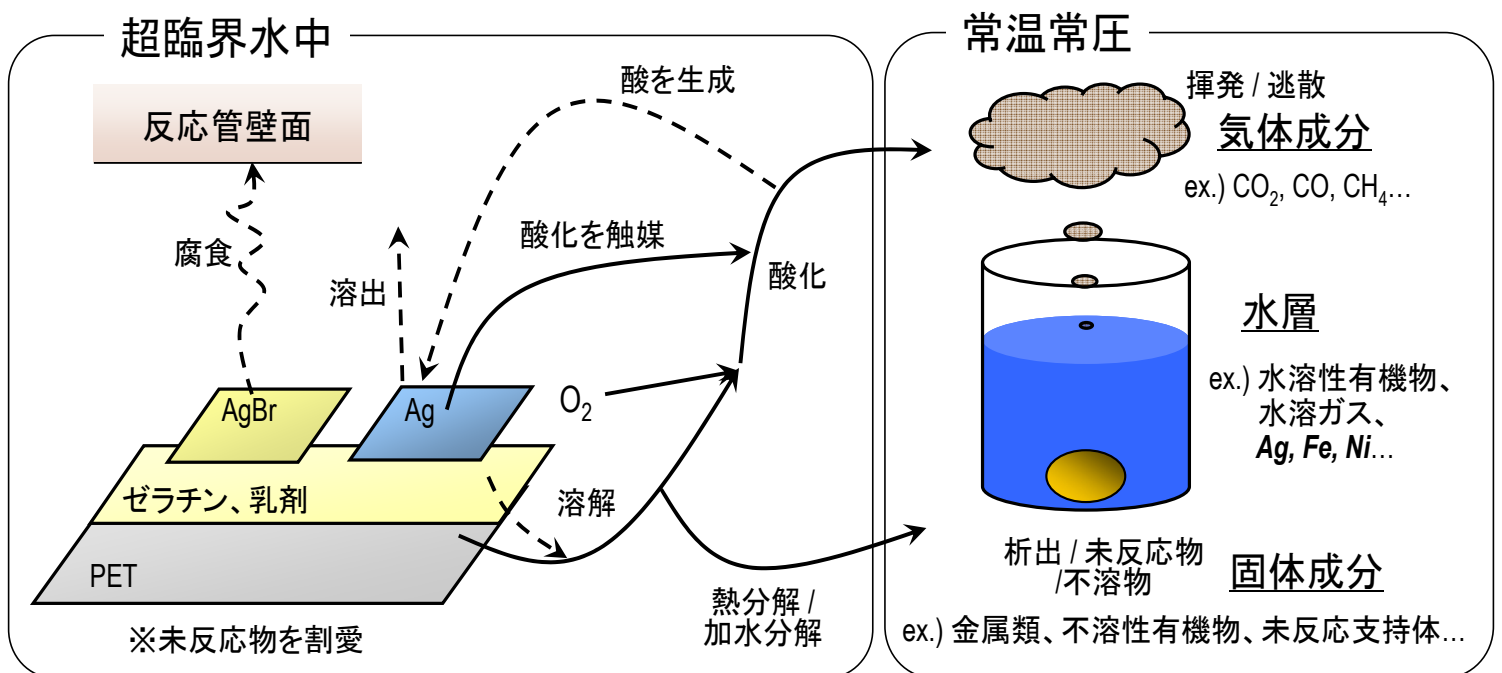


図4-14 レントゲンフィルムにおける  
反応のスキーム

## 第5章 シリコンスラッジに関する検討

本章においては、シリコンスラッジを対象として行った種々の検討について示す。

### 5.1 シリコンスラッジの処理に際して

#### 5.1.1 シリコンスラッジのキャラクタリゼーションについて

本研究で取り扱うシリコンスラッジはシリコンウエハ等の高純度シリコン製品の研削加工時に発生する、高純度シリコンの削りくずと研削油の混合物である。処理に際して問題になると考えられるのは組成比と研削油の成分であると考えられるが、固体・液体の混合物であるほか、使用する研削油が各メーカー固有のものであるため機密情報として取り扱われるものが多く、直接情報を得ることは困難である。そこで粒子周囲に付着する不溶性の研削油量および研削油の成分を確認する分析を行った。

研削油量については、取り扱いの簡単のためにろ紙による拭き取りを行った後、TG-DTAによる熱分析を行うことで定量した。その結果を図5-1に示す。ここから、26 wt.%程度の重量減少が確認された。また、100-200 °C付近に吸熱、400 °C付近に発熱、450 °C付近に吸熱のピークがそれぞれ確認されたが、これらはそれぞれ比較的低分子量な成分の揮発、一部成分の燃焼、比較的高分子量またはやや極性を有する成分の揮発に帰属するものと考えられる。ここから、重量減少を有機物の減少によるものとみなし、粒子周囲には全体の26 wt.%程度の研削油が付着していると考えた。

研削油の成分の定性はGC-FIDにより行った。これは抽出・希釈溶媒であるn-ペンタンと、標準物質として使用したn-ヘキサン、n-オクタン、n-ヘキサデカンの保持時間との比較によるものである。得たガスクロマトグラムおよび温度プ

ロファイルを図 5-2 に示す。測定時に昇温を行うことで、n-アルカンの保持値がほぼ等間隔になる<sup>[36]</sup>ことをもとに、n-オクタン～n-ヘキサデカンの中のピークの帰属を行った。そこから、種々の炭素数のアルカンのみならず、その分解生成物と考えられるピークや多様な官能基を含む可能性のある雑多なピークが確認された。これらを全て帰属する事は困難であるが、少なくとも使用されている研削油は炭化水素を主成分として多量に含む鉱油系の油であると考えられた。

### 5.1.2 無機物回収への要求について

シリコンスラッジはプリント基板およびレントゲンフィルムとその構造を大きく異にする。すなわち、前 2 種がメッキや塗布による加工を経た構造体であり、固着などにより分離困難であったのに対し、液相固相の二相成分が混在する混合物である点がシリコンスラッジの特殊性のひとつであると言える。そのため分離に対する障壁はより低く、有機物の完全な分解を経ずとも、粒子周囲から不溶性の有機物層を剥離させることによって Si の回収が可能となると考えられる。一方の Si に関しては、再利用用途を考慮した場合は Si 単体として回収する必要があるため、リサイクルの観点から酸化の回避がさらに重要である点も、前 2 種と比較した場合に組成に起因する特殊性として考えられる。そこで実際の超臨界水処理においては、酸化剤を使用せず、酸化を可能な限り回避しつつ有機物を溶解除去することが必要であると考えられる。

## 5.2 処理後の有機物について

400 °Cにおいて酸素条件を変化させて行った処理後、回収した液体および固体の概観および、その液面付近の写真を図 5-3 に示す。結果、他の廃棄物の処理と同様の傾向で、液色による水溶性有機物の有無がみられたほか、酸素条件 oxy

以外の処理に関しては液面に油層が形成されていることが確認できる。これらは超臨界水に溶解して Si 粒子表面から引き剥がされた不溶性の有機物が、冷却脱圧の過程で相分離し新たな油層を形成したものと考えられる。処理時間が前 2 種の廃棄物と比較して短いため、処理時間を延長することで有機物の分解をさらに進行させ、ガス成分および水溶性成分として回収することも可能と考えられるが、少なくとも 5 min 程度の処理で Si 粒子から有機物を分離させるという処理目的は達成できるといえる。

ここで、これら回収物中の固体に付着した有機物を定量するため TG-DTA による分析を行った。TG 結果およびその拡大図を図 5-4 に示す。TG の重量変化より、また各処理の DTA 結果においても明確なピークが確認されなかったことから、400 °C の全ての処理に関して、ほぼ完全に有機物を除去できていたことがわかった。拡大図を見ると、各処理間において最大 1 % 程度の差がみられるが、測定精度内で有意なものかは不明であり、これで各処理間における有機物の付着量の差を議論することは困難である。ただし先の目視において確認された油層の残留は、実際の処理を行う場合において粒子への再付着の原因となり得る可能性があり、これが反映されてしまう可能性も考えられる。

以上より、400 °C における処理に関して、少なくとも超臨界条件において大部分の有機物を溶解除去することができたと考えられるが、油層が分離する条件においては回収後の取り扱いにおける再付着の問題が懸念される。

## 5.3 回収固体の酸化状態について

### 5.3.1 回収固体の XRD スペクトルについて

回収固体中の金属に関する情報を得るため、XRD による分析を行った。この測定により得た XRD スペクトルおよびピークの帰属を図 5-5 に示す。ここから、



全ての処理条件について、Si のピークのみが確認された。しかし、Si は空気酸化により酸化被膜を形成する点、XRD 測定は X 線が照射され固体表面から進入可能な内部までで得られる全ての回折情報を平均化してスペクトル化する測定手法である点、そして明瞭なピークが観測されるのは結晶質のみである点などを考慮すると、この情報だけで Si の存在形態について断定することはできない。

### 5.3.2 回収固体の非晶質領域の分析について

#### 5.3.2.1 TEM 像撮影による直接観察

レントゲンフィルムの処理後回収物同様、非晶質の化合物の存在に着目し、TEM-EDSによる微視的観察を試みた。400 °C, airの条件について、撮影したTEM像を図 5-6 に示す。XRDと同様のブラッグ回折波・干渉の発生により、TEM像中の結晶性物質については干渉縞が確認される。一方で非晶質物質については結晶性物質のようなごく短距離の秩序構造をもたず、像としては粒状のパターンをもついわゆる「ムラムラ像」として確認される<sup>[37]</sup>。低倍率で撮影した粒子の概観図においては、粒子が数百 nm-1 μm程度とTEMによる分析対象としてはかなり大きい粒子であるため、X線が透過し切らず黒色の完全な影となって現われている。一方で粒子のへり部分を高倍率で拡大撮影した際は、粒子の内部側に干渉縞が確認され、それを非晶質の被膜が覆っていることが確認された。400 °Cにおける各酸素条件の処理後回収物のTEM像（へり部分）を図 5-7 に示す。うち、未処理試料はシリコンスラッジを有機溶媒で洗浄したものである。ここから処理後回収物に関しては、酸素量の増減に伴って、非晶質被膜の厚さが同様に増減していることが見てとれる。ここから、非晶質被膜はSiO<sub>2</sub>の酸化被膜であることが推測される。一方で酸素条件N<sub>2</sub>, airと未処理試料の被膜厚さを比較すると、処理後回収物の方が非晶質被膜の厚みが減少しているように見える。

この傾向を明らかにするため、所持する写真の全てについて被膜厚さを写真のスケールバーと対比して測定し、膜厚の傾向図を作成した。これを図 5-8 に示す。ここから、代表的な写真で見てとれた膜厚の傾向がほぼ全体にわたっていることを確認し、酸素量と膜厚の正の相関関係が明らかとなった。

### 5.3.2.2 XPS による表面分析と被膜成分の同定

TEM分析より非晶質被膜は酸化被膜であると推測された。この非晶質被膜成分の同定を行うため、処理後回収物についてXPSによる表面分析を行った。広領域XPSスペクトル、および各元素のピーク拡大図を図 5-9 に示す。広領域測定より、各回収試料ともに元素Si, O, Cを確認した。以降、各元素のピーク拡大図より得られる知見について述べる。Si(2p)ピーク拡大図より、各処理後回収物とも主成分としてSiO<sub>2</sub>の存在が確認され、わずかながら単体Siのピークもショルダーとして確認された。ここから非晶質被膜はSiO<sub>2</sub>の酸化被膜であることがわかった。一方の単体Siピーク強度は弱く、これを用いて単体Siの存在割合等を議論することは困難である。O(1s)ピーク拡大図についても、SiO<sub>2</sub>由来のピーク強度が最も強く、Si(2p)ピークと併せて被膜の主成分がSiO<sub>2</sub>であることを示している。一方で低エネルギー側に観測されるピークは水酸化物である。この由来については後 5.4 節において言及する。最後にC(1s)のピークについて述べる。このCは研削油が除去されなかったことを示すものではなく、前 2.3.4.2 項において述べた通り装置内部を減圧する真空ポンプ作動時に非意図的に混入するオイルミストの吸着によるものである。これは遊離カーボンのピークとして確認される。一方の低エネルギー側には炭化物と帰属されるピークが確認されるが、この由来はシリコンスラッジの成分などからは推測できない。高エネルギーのX線が照射される場に固体と遊離カーボンが存在することにより、化学反応を起こして炭化

物が生成する可能性は考えられるものの、本測定で得たスペクトルの差異が表面状態の差異に起因する有意なものであるかについてはより詳細な検討を要する。

## 5.4 水中に存在する Si について

水中に溶解した状態で存在する Si の定量を、ICP-AES により行った。その結果を図 5-10 に示す。ここから、380 °C における処理のみ多量の Si の溶出が確認され、他の温度条件との明らかな差が見られた。

ここで水中に溶解した Si 化合物の定性のため、処理条件 380 °C, air 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。これは pH=1 程度の塩酸酸性の条件においてモリブデン酸アンモニウム(実際に使用したのは四水和物、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )を用いてケイモリブデン錯体を形成することによる黄色の発色を利用した、各種ケイ酸の検出および定量法である。ICP-AES より、濃度約 20 ppm、全量 5 ml となるよう処理後の液体をろ過後希釈し、7 wt.% 塩酸を 1 ml, モリブデン酸アンモニウム四水和物の 10 wt. % 水溶液を 1 ml それぞれ加えて放置し、その発色を確認した。発色試験の概要を図 5-11 に示す。この発色試験により、黄色の発色が確認された。ここから、Si は水中にケイ酸となって溶解していると推測される。既往の研究<sup>[38]</sup>において、亜臨界-超臨界領域において  $\text{SiO}_2$  が水溶する報告があり、これは RESS 法 (Rapid Expansion supercritical solutions, 急速膨張法) による微粒子合成<sup>[39]</sup> について既に重要なパラメータとして取り扱われている。本研究において検討した系においても酸化被膜厚さの低減など、 $\text{SiO}_2$  の溶解挙動に相当する減少は確認される。一方で常温常圧において急速膨張により微粒子析出が起こる既往研究に対し、当研究では冷却を経ることで水溶性のケイ酸として回収される。このケイ酸の生成機構について詳細な議論は困難で

あるが、考えられる要因としては、図 1-3 において示すように、臨界点近傍においてイオン積が大きいことが関与していると考えられる。 $\text{SiO}_2$ はアルカリ性条件において、 $\text{OH}^-$ によってケイ酸イオンを形成することが知られている。ここから類推すると、イオン濃度の上昇がみられる臨界点近傍においてケイ酸の生成が起こる可能性が考えられる。また既往の研究において示された相図より、 $\text{SiO}_2$ の溶解度は亜臨界領域において温度に対して正の依存性を、超臨界領域において負の依存性を示す。ここから本研究の溶出量の結果と対比すると、超臨界水に溶解した上でケイ酸への変換反応が進行していると考えるのが妥当である。

## 5.5 反応に関する考察

### 5.5.1 シリコンスラッジと他の廃棄物の比較

本項ではシリコンスラッジと他の廃棄物の性状の相違から共通性と特殊性を整理する。前章にて、プリント基板およびレントゲンフィルムの共通性を次のように整理した。

- ・ プラスチック支持体上に手作業で分離不可能な形態で金属が存在するシート状廃棄物である
- ・ 含まれる金属が酸化反応に触媒作用を示す

一方のシリコンスラッジの性質としては、次のような点が挙げられる。

- ・ 研削油と高純度 Si の削りくずのスラリー状混合物である
- ・ Si の回収には固体に付着した研削油を溶解する必要がある

- ・ 含まれる無機物は非金属の Si である
- ・ 有機物が液体であり、プラスチックに比べて低分子である
- ・ Si は酸化を受けるが、リサイクルの場合酸化を回避する必要がある

ここから、有機・無機混合物という組成に共通性が見られる一方で、

- ・ 液体有機物と非金属のスラリー状混合物であり、回収には粒子に付着した有機物を溶解除去することが求められる
- ・ 無機物の酸化状態に関する制約がある

点が、特に有機物・無機物の混合状態や組成に関する特殊性として整理できる。

### 5.5.2 総括的な反応経路について

前 5.5.1 項において示した共通性と特殊性を考慮し、シリコンスラッジに関する総括的な反応経路のスキームを図 5-11 に示す。

有機物に関してはプリント基板と同様の酸化反応・加水分解・熱分解の反応が進行する。ただし出発物質がプラスチック類に比べて低分子であるため、より気体や水溶性有機物としての存在割合が高くなるものと考えられる。また出発物質が液体であるため、仮に未分解のまま常温常圧に戻ったとしても、固体として Si に混入することはない。ただし油層に分離し、固体を回収する際に再付着する可能性はある。一方の Si については、特定の温度において Si の水中へのケイ酸としての溶出が起きる。また、酸素の存在により Si 表面に SiO<sub>2</sub> 酸化被膜が形成される。プリント基板に含まれる Cu の酸化機構との比較は、Cu の被膜分析を行っていないほか、処理時間の違いにより反応速度・化学平衡の影響がよく反

映されていない点から困難である。酸素濃度の増加が酸化被膜の厚さを増大させた点は、第 3 章において示した濃度増加による反応加速の面から見ても矛盾なく、またこの時間スケールにおいては化学平衡ではなく反応速度の影響を強く受けているものと示唆される。

## 5.6 本章のまとめ

酸素条件を変化させたシリコンスラッジの超臨界水処理を行った。その結果、どの酸素条件においても有機物部分を除去可能であった。酸化剤を用いない場合は溶解除去された有機物が油層を形成したのに対し、酸化剤を用いた場合は有機物をほぼ完全に分解可能であった。ただし酸化剤を用いるなど酸素濃度が上昇することにより、酸化被膜の成長がみられた。ほか、温度条件を変化させた場合はSi成分が水中にケイ酸として溶出することを確認した。この原因については超臨界水中へのSiO<sub>2</sub>の溶解度変化および臨界点近傍におけるイオン濃度の変化によるものと考えられ、超臨界水にSiO<sub>2</sub>が溶解することでケイ酸への変換が進行するものと考えられる。また、反応における特徴および他の 2 種の廃棄物との性状の差などを加味し、超臨界水中で受ける反応を整理した。

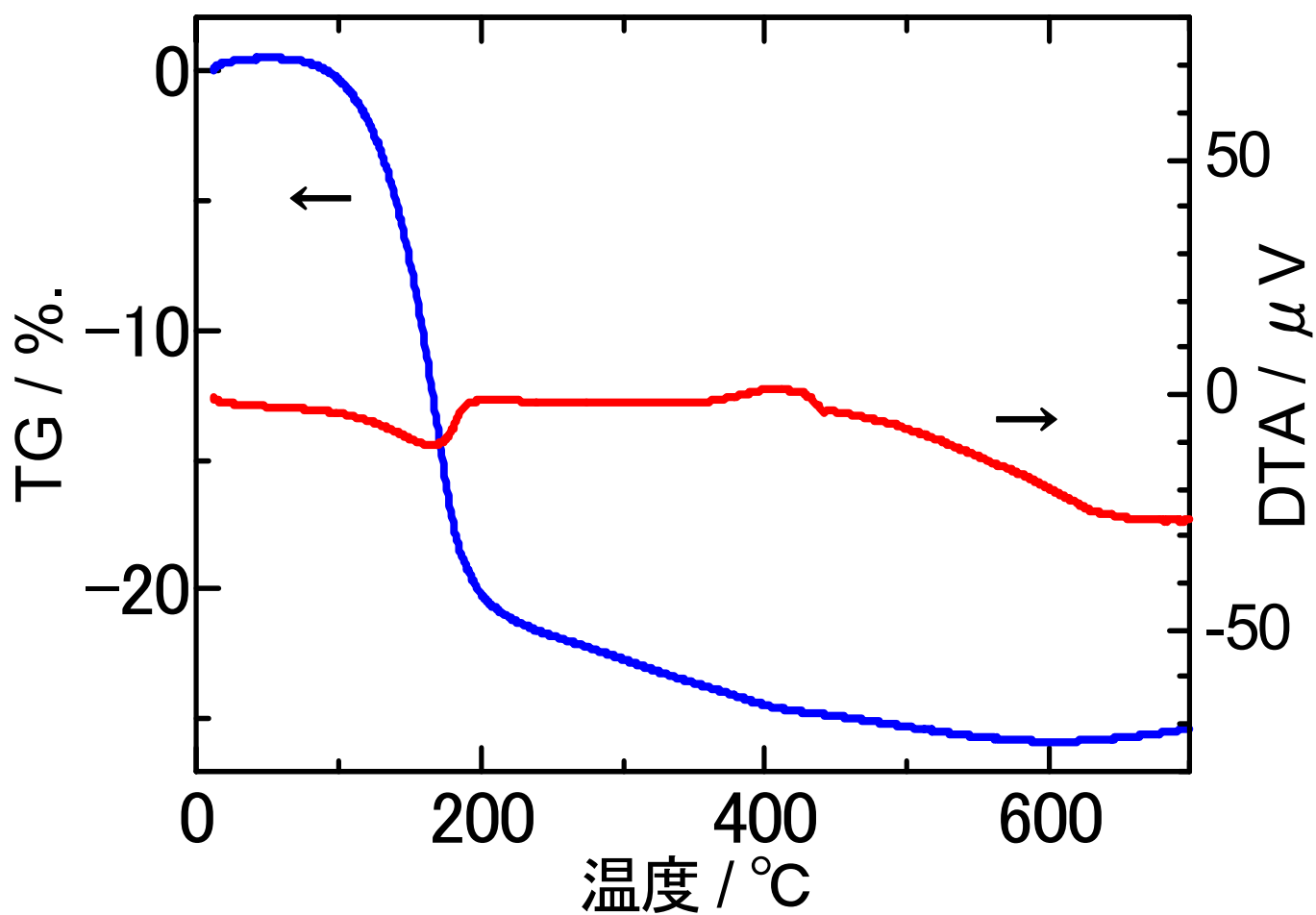


図5-1 処理前シリコンスラッジのTG-DTA

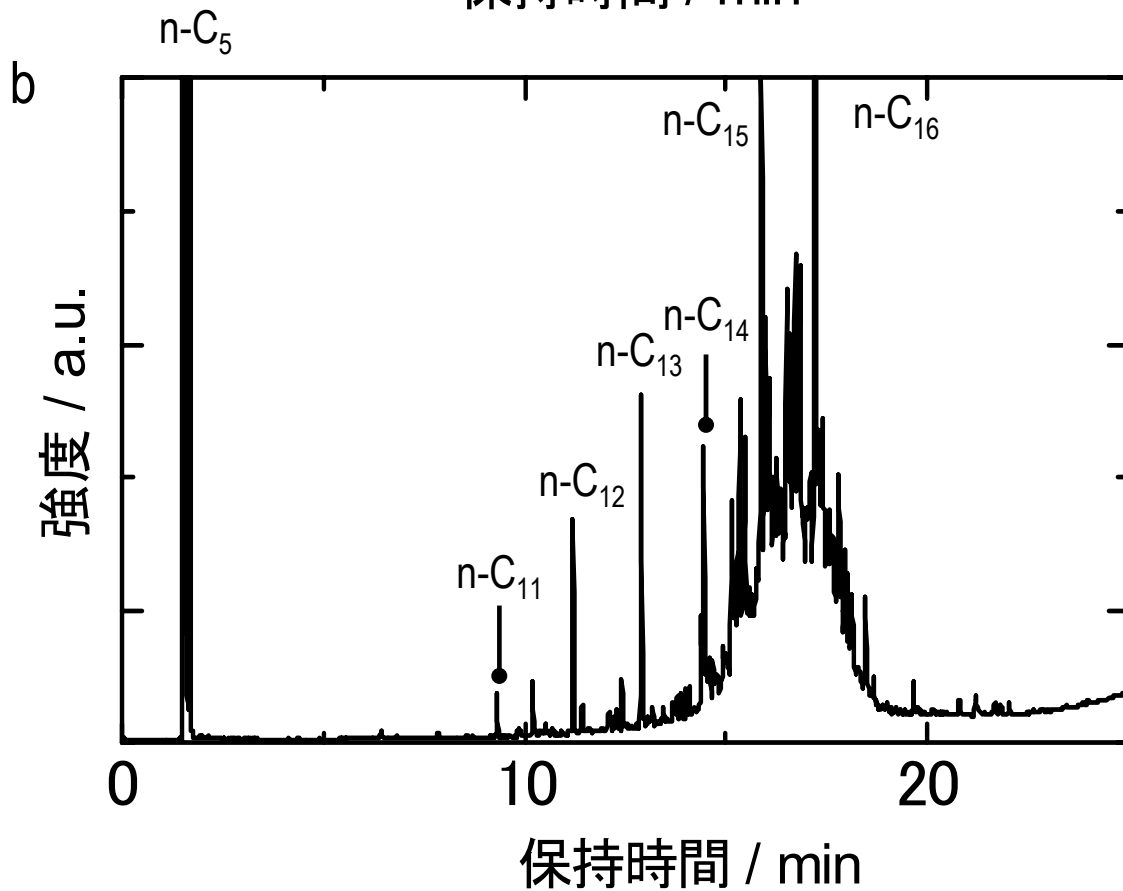
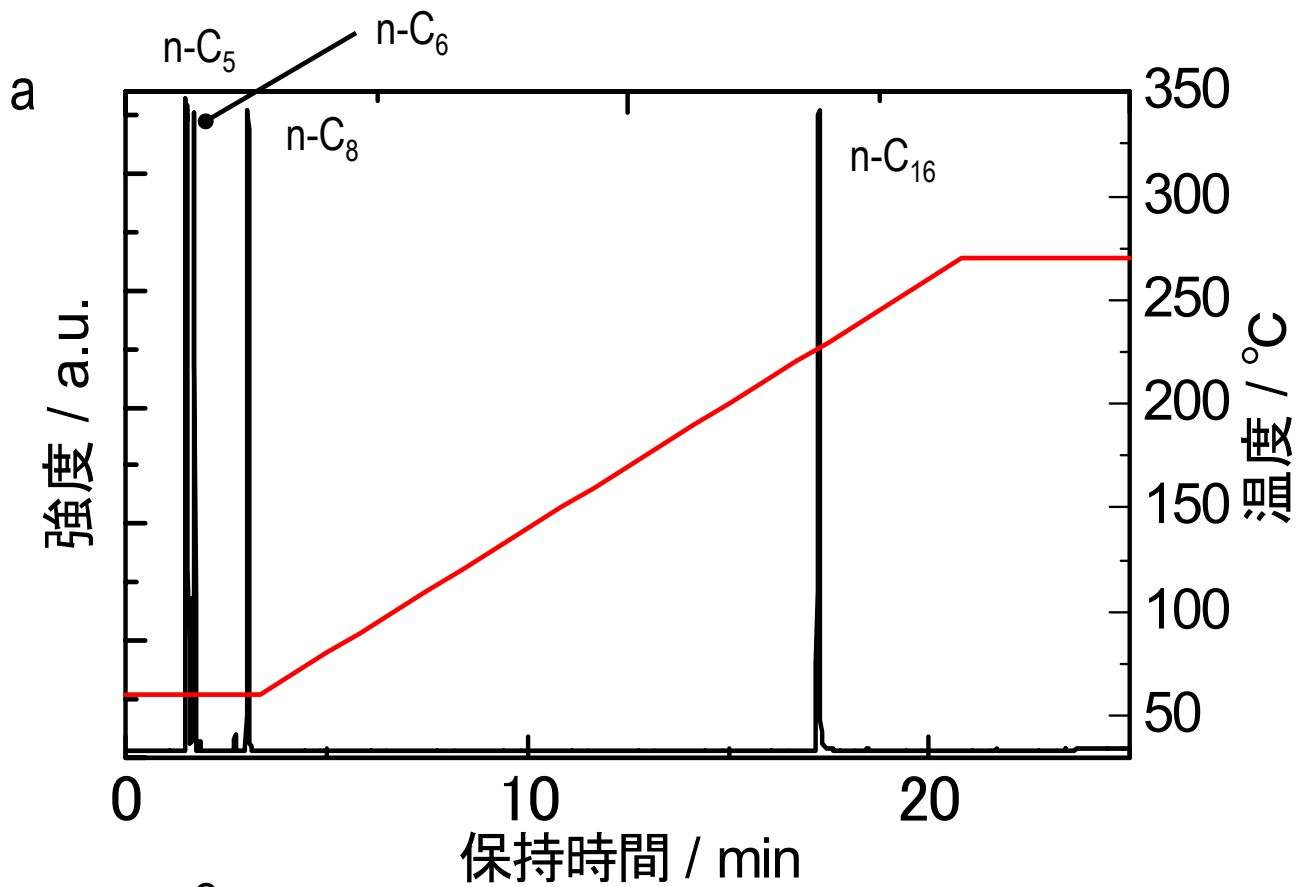


図5-2 ガスクロマトグラム

(a: 標準、温度プロファイル併記, b: 研削油)



N<sub>2</sub>  
↓

air  
↓

oxy  
↓



図5-3 400°C処理後回収物の概観  
(下は液面拡大図)

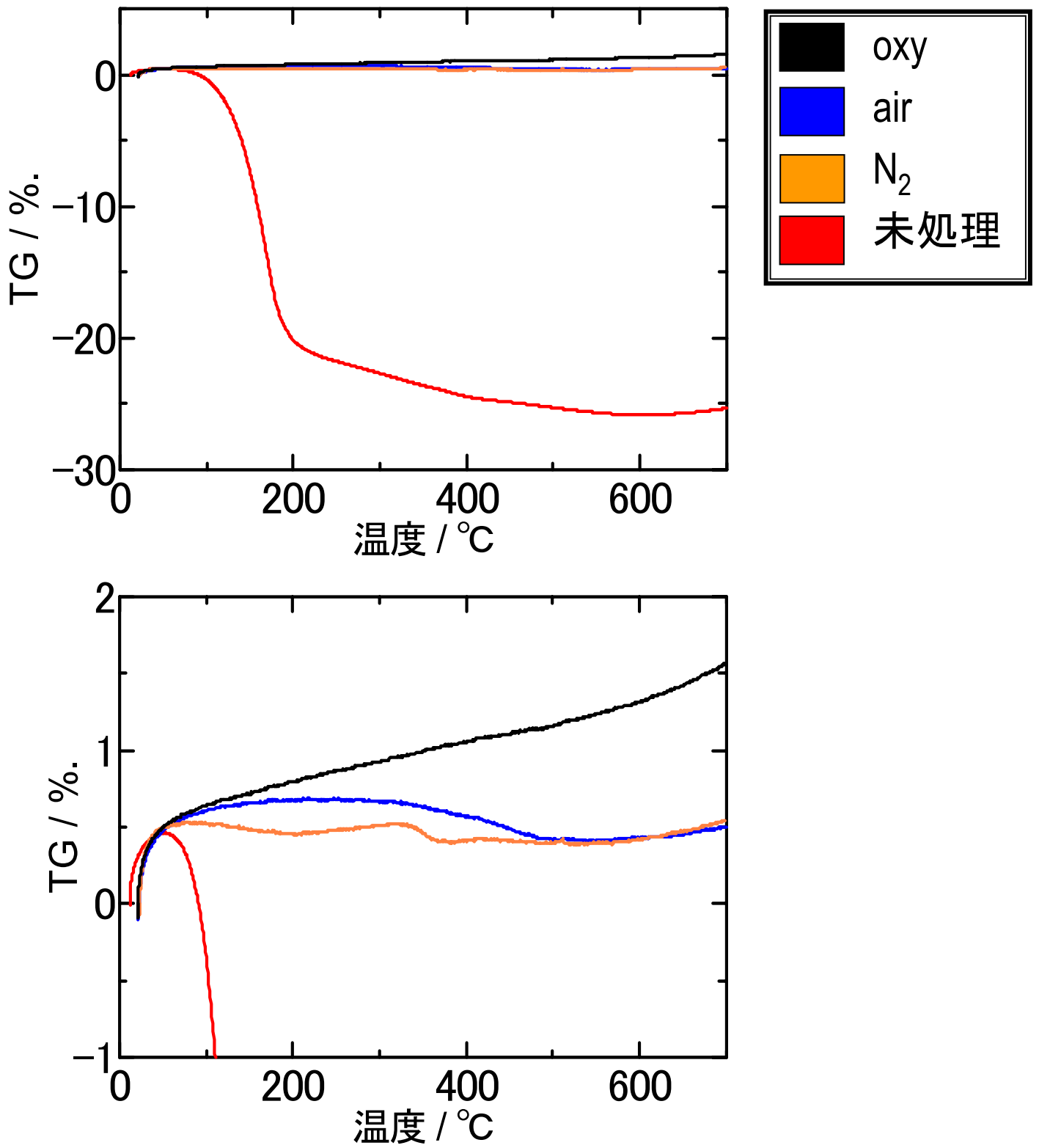


図5-4 400°C処理後回収物のTG結果

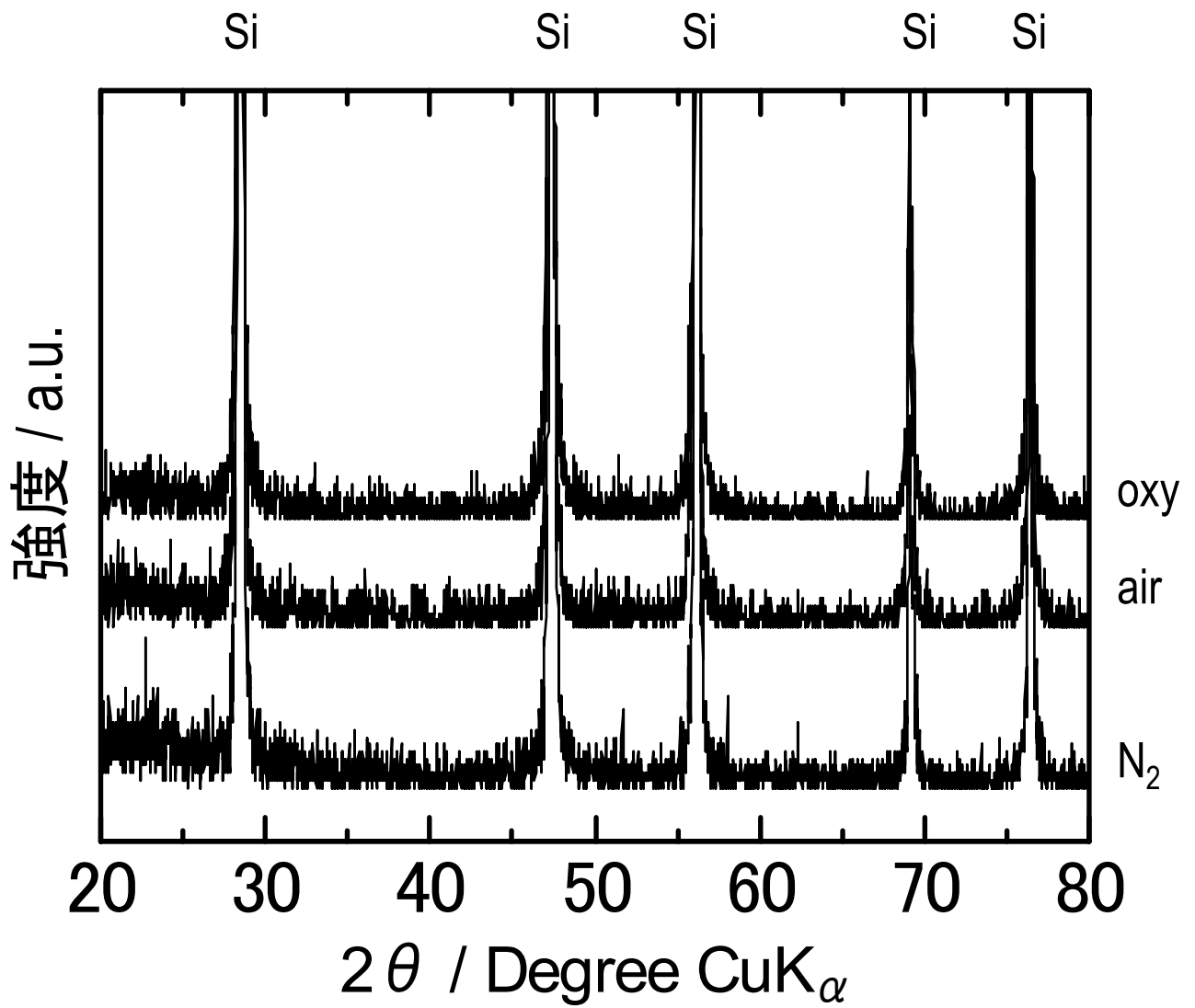


図5-5 400°C処理後回収物のXRD図

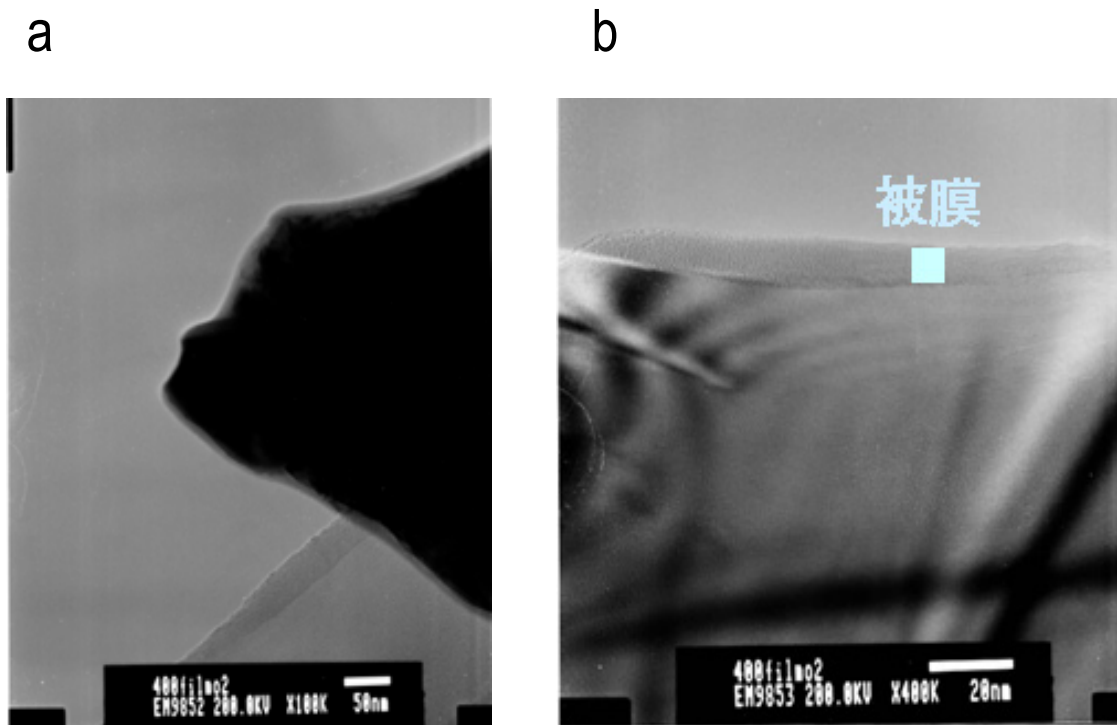


図5-6 400 °C, air処理後回収物のTEM像  
(a: 概観図, b: 拡大図)

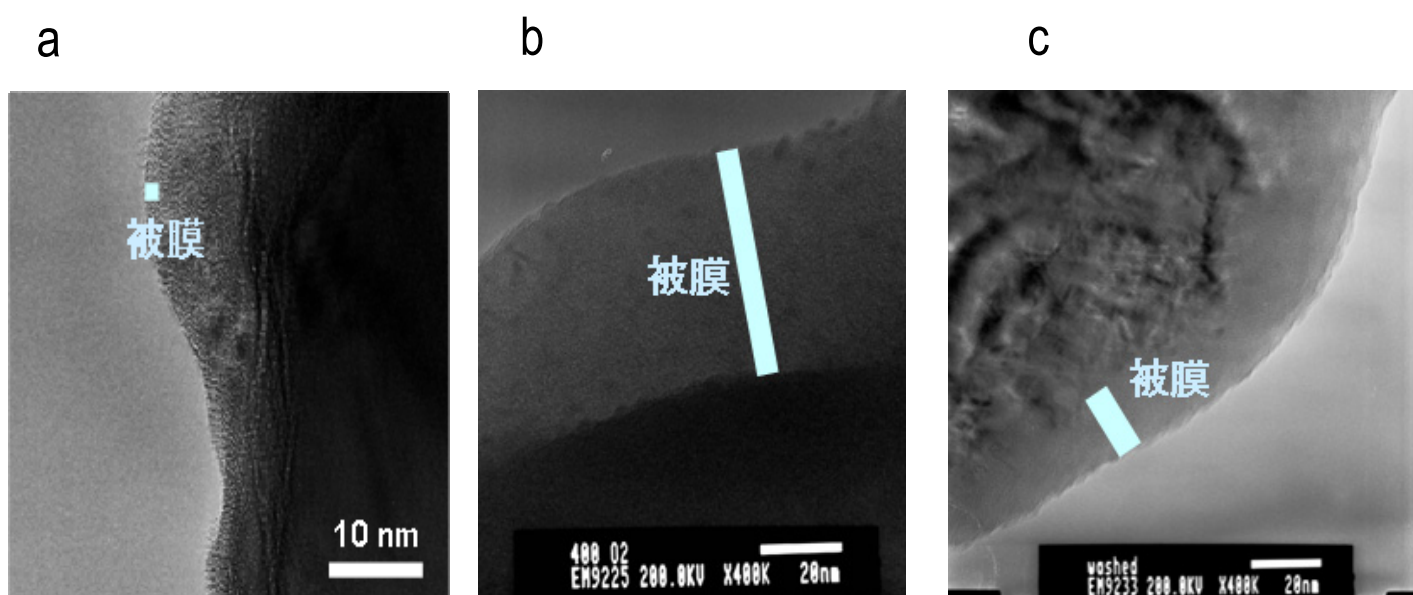


図5-7 400 °C処理後回収物の被膜厚さ比較  
(a: N<sub>2</sub>, b: oxy, c:未処理)

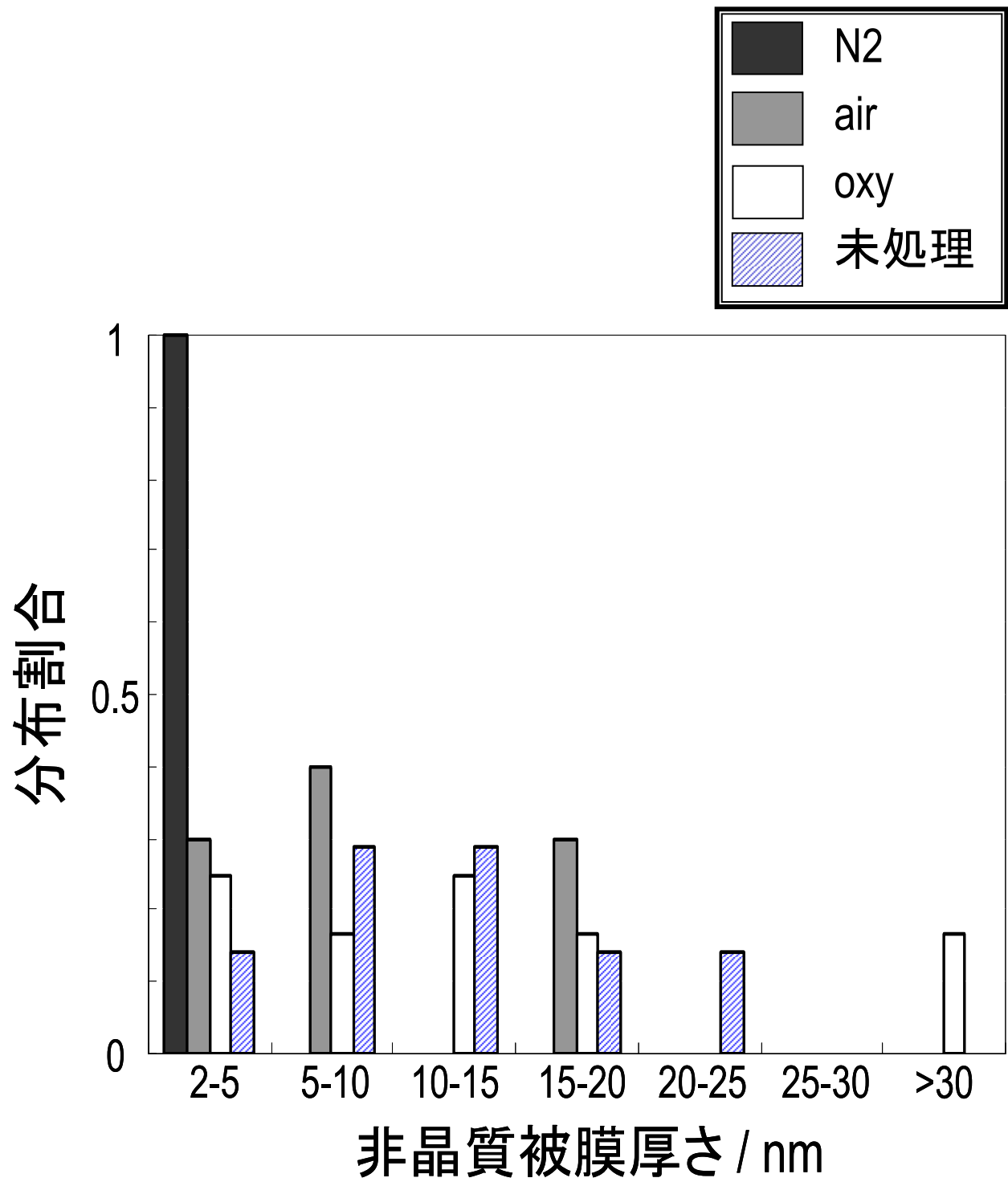


図5-8 非晶質被膜厚さの傾向

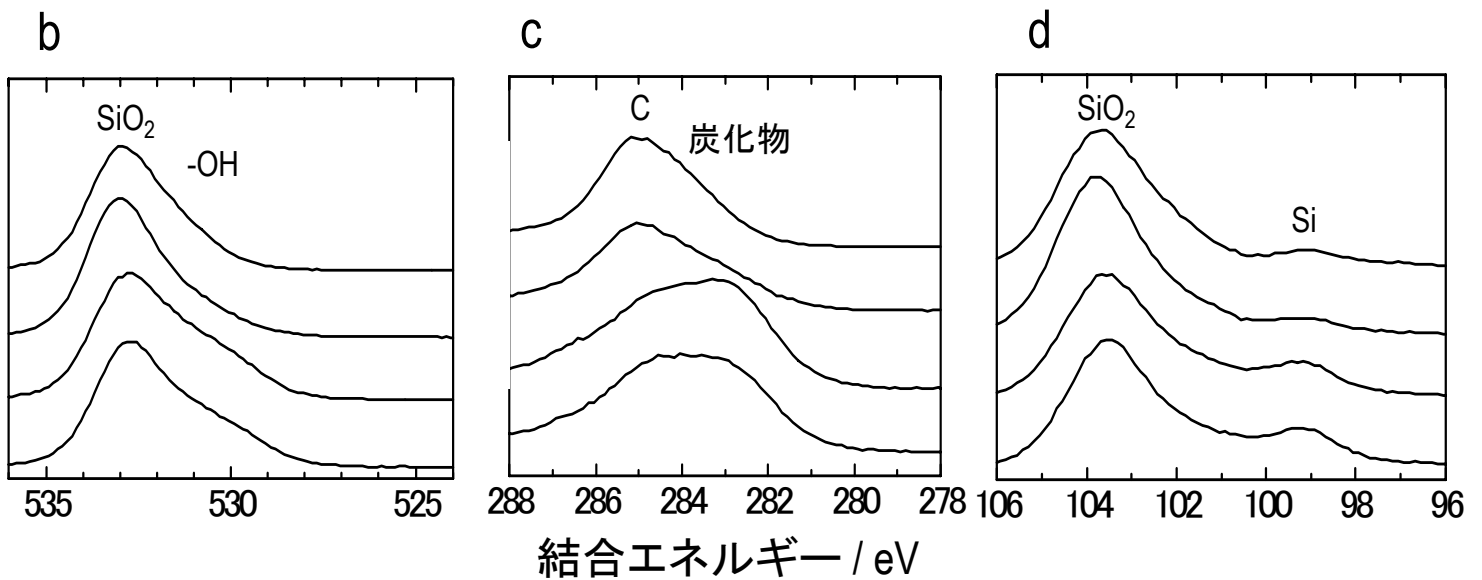
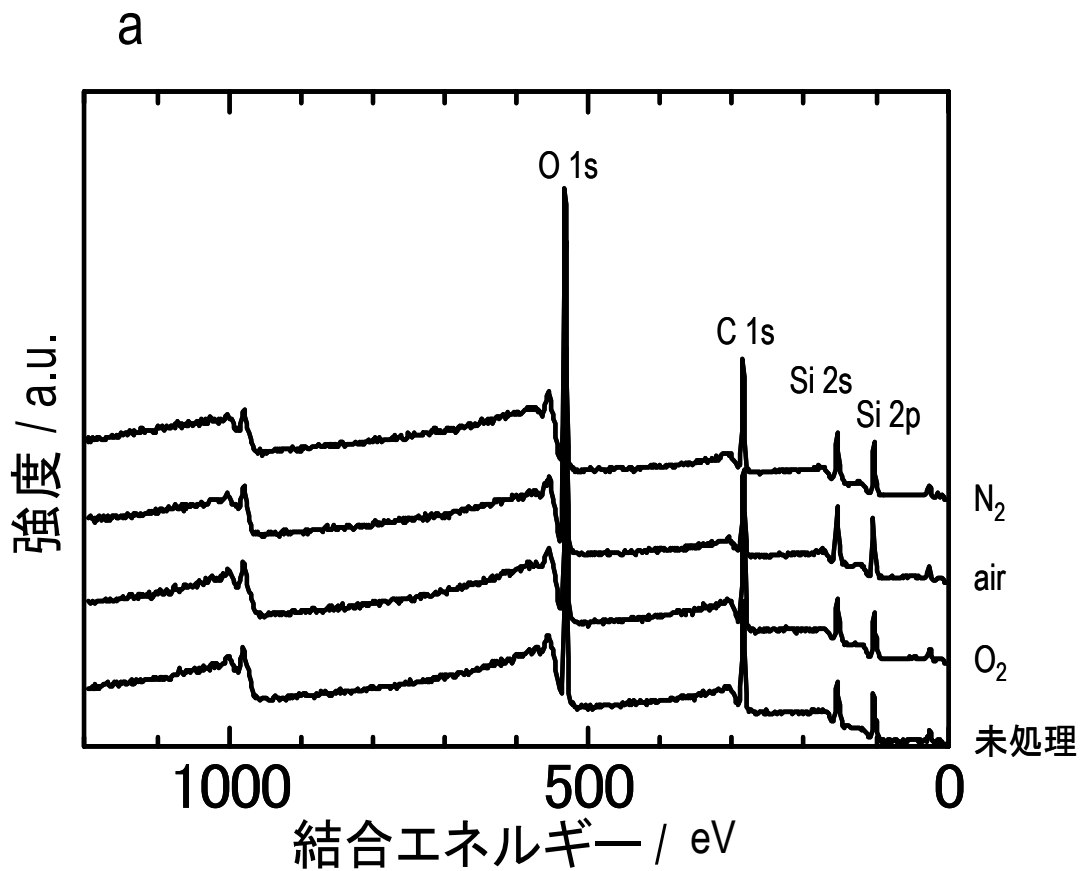


図5-9 400°C処理後回収物のXPSスペクトル  
(a: 広領域, b: O1s, c: C1s, d: Si2p)

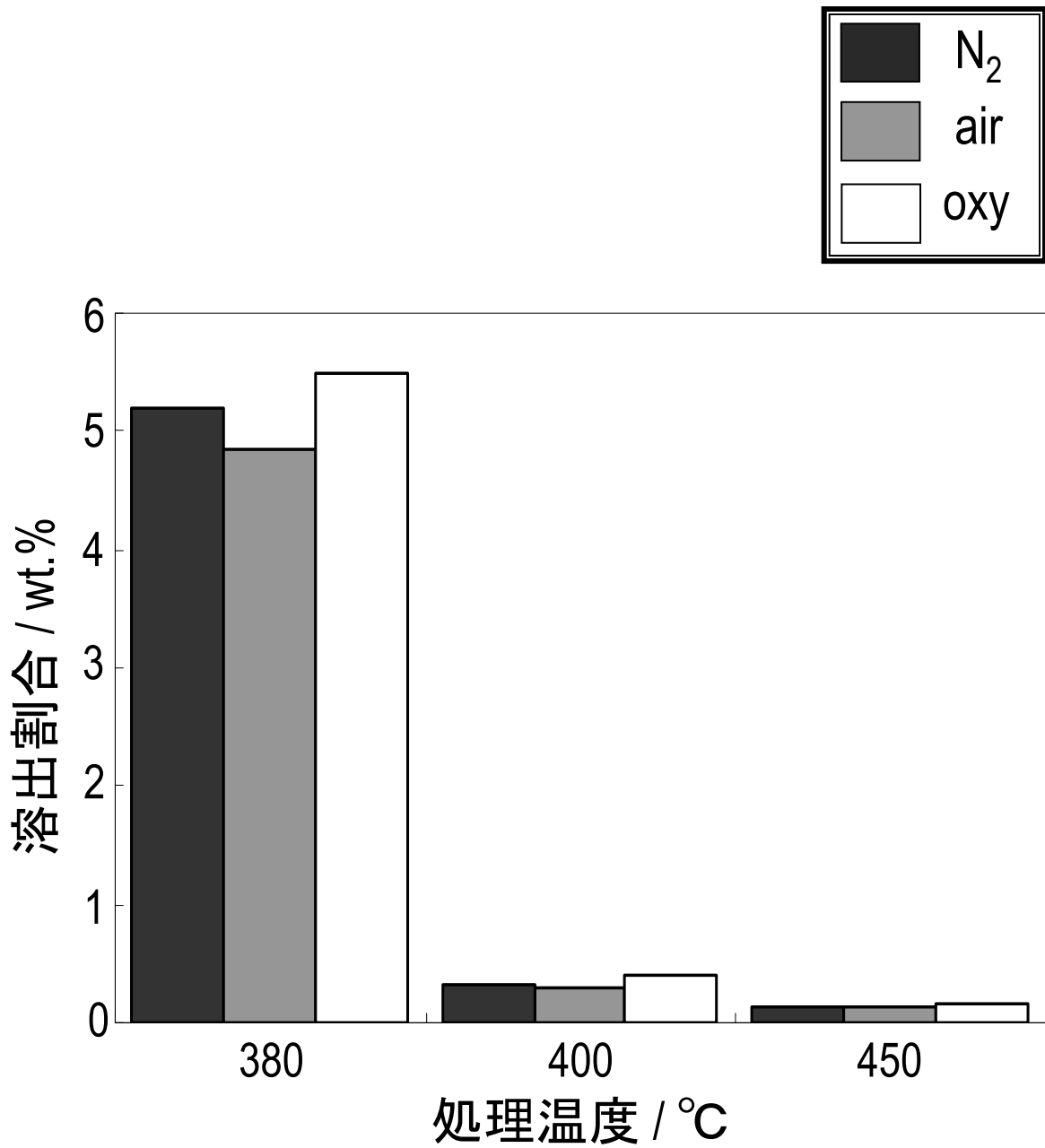


図5-10 水中に存在するSiの重量比

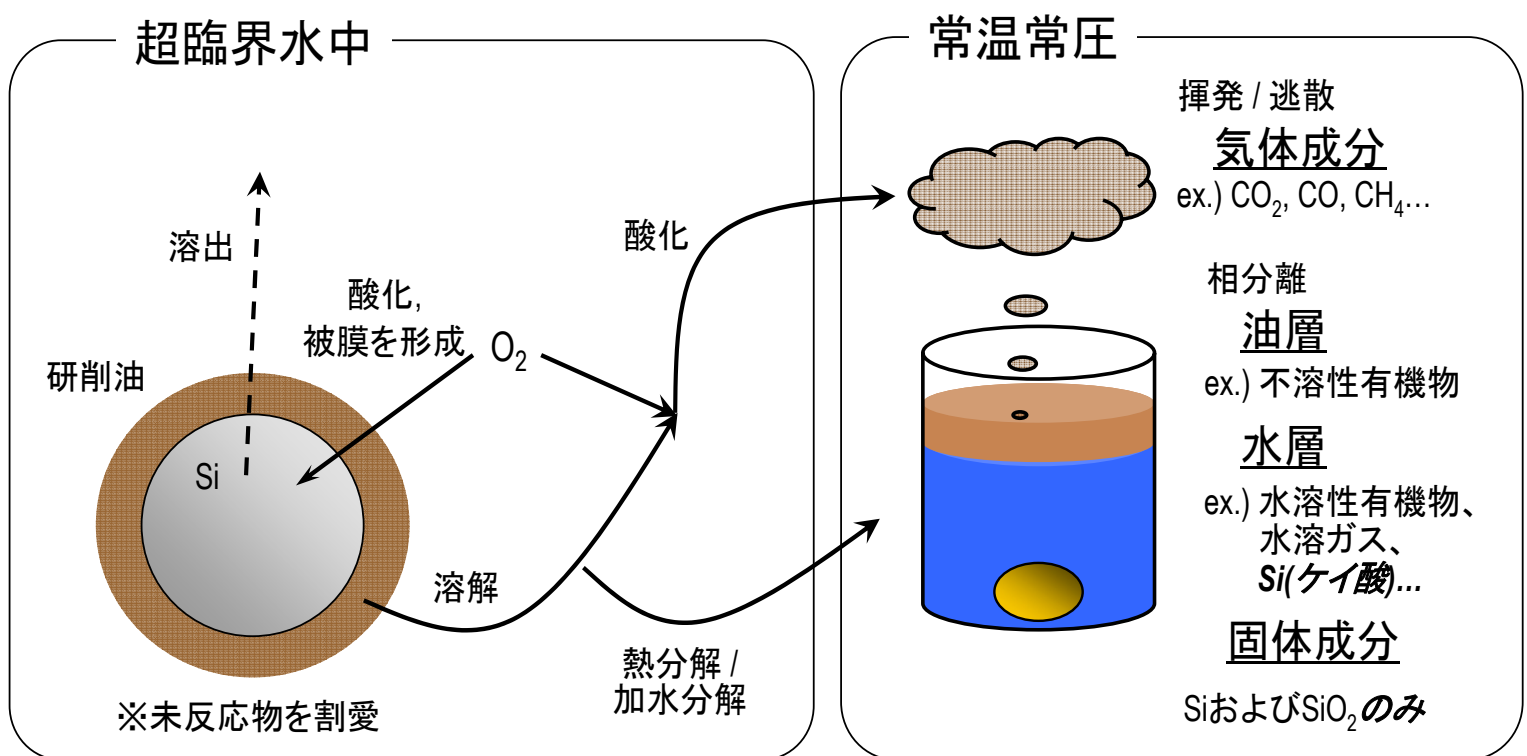


図5-11 シリコンスラッジにおける  
反応のスキーム



## 第 6 章 結言

本研究では、有機・無機混合廃棄物を処理対象とする新規な無機物分離回収法としての超臨界水の可能性について、性状の異なる 3 例（プリント基板・レントゲンフィルム・シリコンスラッジ）の廃棄物を取り上げ検討した。

プリント基板の処理から、超臨界水によりエポキシ樹脂部分を除去可能であり、Au, Cuを固体として回収可能であることがわかった。Auは超臨界条件かつ酸化雰囲気においても金属Auとして回収された一方、Cuは酸化雰囲気においてCu<sub>2</sub>O, CuOとなることがわかった。ここから、超臨界水に溶解後の有機物の酸化反応・熱分解・水和反応といった反応経路と生成物の存在形態、無機物の酸化とそれによる酸化反応の触媒効果などを考慮し、超臨界水による有機・無機混合物の処理の際に進行する典型的な反応経路として整理した。

レントゲンフィルムの処理についても、同様に PET および添加剤を除去可能であり、Ag, AgBr を回収可能であることが分かった。ただし PET の分解に対しては加水分解の寄与が小さく、酸化剤の使用がプリント基板の場合と比較してより重要となった。その場合に Ag の酸化は確認されなかったが、添加剤に含まれる S, N などが酸化を受け生成した酸の影響によると考えられる Ag の溶出が確認された。ほか、反応管壁面の腐食による Fe, Ni の溶出も発生したが、これは酸化剤の使用によって抑制され、不動態膜の形成により腐食から保護されたと推定される。プリント基板との処理結果の比較を試みたところ、共通性として混合形態と残存有機物への要求、金属の酸化反応への触媒効果、特殊性としてヘテロ原子の共存という点を見出すことができた。

シリコンスラッジの処理についても、付着した研削油を溶解除去することが可能であった。酸素条件によって有機物の最終的な残存形態が異なるほか、Siの周囲に酸化被膜の成長がみられた。また、処理後の水中からケイ酸が検出され、処理によるSi成分の溶出が示されたが、この原因はSiO<sub>2</sub>が超臨界水に溶解後、OH<sup>-</sup>などのイオンによる攻撃を受けたためであると考えられる。プリント基板およびレントゲンフィルムとの比較を試みたところ、含まれる無機物の性質、混合形態がスラリー状である点、除去対象物と回収対象物に対する要求の点で特殊性を見出した。

ここから、各廃棄物の処理結果より、各廃棄物の性状や要求などを整理し、共通性と特殊性を考慮することで、有機・無機混合物の超臨界水処理を行う際の着目点を考察した。その結果、

- ・ 有機物と無機物の混合形態
- ・ 無機物そのものの超臨界水中への溶解性
- ・ 無機物の酸化状態変化
- ・ 共存物質として存在するヘテロ原子の影響
- ・ 処理後の有機物と無機物それぞれの存在形態

が、各廃棄物の特殊性に対応した着目点であり、これらが処理に対する温度や酸素濃度の依存性として現れることを明らかにした。

【参考文献】

- [1] JOGMEC ホームページより抜粋,  
[http://www.jogmec.go.jp/about\\_energy/resources\\_metal/index.html](http://www.jogmec.go.jp/about_energy/resources_metal/index.html)
- [2] 文部科学省ホームページより抜粋,  
[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/houdou/19/07/07071217.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/19/07/07071217.htm)
- [3] M. Hodes *et al.*, *J. Supercrit. F.*, 29, 267, (2004).
- [4] Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, 30, (1998)
- [5] P. E. Savage, *Chem. Rev.*, 99, 612, (1999).
- [6] 東京大学安全管理委員会環境安全部会, 環境安全指針 (平成十七年)
- [7] 藤井達也, 東京大学卒業論文, (2007)
- [8] Y. Ogihara *et al.*, *Cellulose.*, 12, 595, (2005)..
- [9] 後藤元信ほか, 高分子論文集, 58, 548, (2001).
- [10] K. Sue *et al.*, *Green. Chem.*, 8, 634, (2006).
- [11] Y. Matsumoto *et al.*, *J. Supercrit. F.*, 49, 303-309, (2009).
- [12] 秋月信, 東京大学卒業論文, (2007)
- [13] 阿部幸紀, TMS2008 での情報収集 (プリント基板リサイクル等に関して) , 94, (2008).
- [14] 松田産業産業株式会社より提供
- [15] 株式会社リプロワーク製品広告より抜粋
- [16] 株式会社 SUMCO ホームページより抜粋  
<http://www.sumcosi.com/laboratory/index.html>
- [17] 高木均, 精密工学会誌, 72, 553, (2006).
- [18] T. Iida *et al.*, *WO Patent*, WO/2008/075,789, (2008)..
- [19] Kim, 特開 2002-255532 (P 2002-255532A)
- [20] R. L. Smith. Physical properties for water version 5.1. Microsoft Excel file.

- [21] Akbar Montaser 「誘導結合プラズマ質量分析法」 化学工業日報社 (2000).
- [22] 上本道久 「ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際」 オーム社 (2008).
- [23] Chapman & Hall, Solid state chemistry: an introduction / Lesley Smart and Elaine Moore, London; Tokyo: (1995).
- [24] 田中康裕ほか, 「固体表面キャラクタリゼーションの実際」, 講談社サイエンティフィク, (2004)
- [25] Nist Data Gateway, <http://srdata.nist.gov/gateway/>
- [26] H. Tagaya *et al.*, *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.*, 6, 1-5, (2004).
- [27] 日本化学会編, 化学便覧 改定 4 版 基礎編 II, 丸善, 東京, (1993)
- [28] 碓屋隆雄 監修, 超臨界流体反応法の基礎と応用, シーエムシー出版, 東京, (1998).
- [29] Shaw, R. W. *et al.*, *Chem. Eng. News* 1991, Dec 23,26.
- [30] P. Kritzer, *J. Supercrit. F.*, 29, 1-29, (2004).
- [31] M. Goto *et al.*, *J. MATER. SCI.*, 41, 1509-1515, (2006).
- [32] 当該する化合物の化学物質安全性データシートより抜粋
- [33] P. Kritzer *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 83, 207-214, (2001).
- [34] T. M. Hayward *et al.*, *J. Supercrit. F.*, 27, 275-281, (2003).
- [35] D Broll *et al.*, *Chem. Eng. Technol.*, 24, 142-146, (2001).
- [36] 日本分析化学会 「キャピラリーガスクロマトグラフィー」 朝倉書店(1997).
- [37] 田中信夫 「電子線ナノイメージング」 内田老鶴圃 (2009) .
- [38] G. C. Kennedy, *Econ. Geol.*, 45, 629-653, (1950).
- [39] D. W. Matson, *J. Mater. Sci.*, 22, 1919-1928, (1987).

## 業績リスト

### 投稿論文

- [1] Yuta Matsumoto, Hiroyuki Harada, Kazuko Yui, Hiroshi Uchida, Kiyoshi Itatani and Seiichiro Koda, Raman spectroscopic study of aqueous alkali sulfate solutions at high temperature and pressure to yield precipitation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 49, 303-309, (2009).

### 国内学会(口頭発表)\*

- [1] ○松本祐太, 原田啓行, 由井和子, 内田寛, 板谷清司, 大島義人, 幸田清一郎, 高温高压水中の硫酸塩の溶解と析出に関するラマン分光測定, 化学工学会第40回秋季大会, G120, 仙台, (2008).
- [2] ○松本祐太, 大島義人, 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, 化学工学会第 75 回年会, K102, 鹿児島, (2010 発表予定).

\* ○は登壇者を示す

## 謝辞

本論文は、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 環境リスク評価学分野 大島研究室にて、大島義人教授の御指導のもと行われた修士課程 2 年間の研究をまとめたものです。本研究を行うにあたり、有形・無形の様々な形で多くの方より御助言・御助力を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。

主査の大島義人教授には、常に的確にかつ親身になってご指導いただき、研究を進め形にしていく上での楽しさや面白さ、意義と重みを感じながら研究を進めることが出来ました。心より深謝申し上げます。大友順一郎准教授には、主にゼミの場で幅広く深い内容のご指摘・ご指導をいただき、考察の幅を広げることが出来ました。厚く御礼申し上げます。副査の阿久津好明准教授には、大気化学の見地からの様々なアドバイスをいただきました。厚く御礼申し上げます。大阪大学安全衛生管理部の富田賢吾先生には、研究内容から進路まで広く有益なアドバイスを頂きました。深く御礼申し上げます。環境安全本部の林瑠美子先生には、実験にあたっての技術的なアドバイスを多く頂きました。深く御礼申し上げます。秘書の鎌田美奈さんと元秘書の川松敬子さんには研究運営の様々な面からご助力いただきました。深く御礼申し上げます。

松田産業産業株式会社の皆本和亮様にはプリント基板とレントゲンフィルムの実廃棄物や関連する様々な情報を、東京大学化学システム工学専攻の山口由岐夫教授ならびに荒木謙智氏にはシリコンスラッジの実廃棄物を、それぞれご提供いただきました。御礼申し上げます。XRD 測定にご協力いただきました東京大学物性研究所の山浦淳一先生、TEM 測定にご協力いただきました同研究所の市原正樹様、XPS 測定にご協力いただきました上智大学物質生命理工学科の内田寛先生に感謝申し上げます。

研究室生活においては、私を様々にご指導くださった先輩の主原愛さんならびにOBの澤井理さん、荒川健吾さん、石原真悟さん、松本和樹さん、渡邊潤さん、古橋優磨君、専攻一の人数を誇る心強き同期の秋月信君、生駒健太郎君、大石淳矢君、今野俊生君、嶋田五百里君、藤井達也君、古本雄大君、松木健祐君、吉村一洋君、常に明るく研究室を盛り上げてくれた後輩の坂本良輔君、岳真太郎君、種部毅君、李大貴君、安萍さん、小淵喜一君、高坂文彦君、以上の素晴らしい方々と共に研究生生活を送れたことは私にとってこの上ない喜びです。本当にありがとうございます。

最後に、私をここまで育て、学生生活を支えてくださった両親をはじめ家族や友人に心から感謝を申し上げ、謝辞にかえさせていただきます。

2010年1月29日 松本祐太