

博士論文

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

松本 祐太

目次

第1章 序.....	1
1.1 背景.....	1
1.1.1 廃棄物とリサイクル.....	1
1.1.2 金属資源と資源リスク.....	2
1.2 超臨界水.....	3
1.2.1 超臨界水の物性.....	3
1.2.2 超臨界水の応用展開.....	4
1.3 廃棄物処理技術としての超臨界水.....	6
1.4 無機有機物回収法としての超臨界水.....	8
1.4.1 有機・無機複合廃棄物.....	8
1.4.2 有機物の除去.....	8
1.4.3 無機物の析出.....	9
1.5 廃棄物処理法の一般化について.....	10
1.5.1 既存の廃棄物研究のストラテジー.....	10
1.5.2 拡張的な検討手法.....	10
1.6 目的と方針.....	11
1.7 本論文の構成.....	12
第2章 実験および分析方法.....	19
2.1 回分式反応器を用いた実験.....	19
2.1.1 反応方法.....	19
2.1.2 反応器中の封入物について.....	19
2.2 可視化装置を用いた実験.....	23
2.2.1 流通式可視化装置を用いた実験.....	23

2.2.2 回分式可視化装置を用いた実験.....	26
2.3 分析手法.....	27
2.3.1 XRD.....	27
2.3.2 ICP.....	28
2.3.3 電子顕微鏡.....	30
2.3.4 XPS.....	31
2.3.5 イオンクロマトグラフィー.....	32
2.3.6 TG-DTA.....	33
2.3.7 TOC 計.....	33
2.3.8 GC-FID, GC-MS.....	34
2.3.9 GC-TCD.....	35
 第3章 プリント基板を用いた検討.....	 43
3.1 プリント基板からの Au および Cu 回収.....	43
3.1.1 プリント基板とは.....	43
3.1.2 プリント基板の処理による効果および現在の問題点.....	43
3.2 現行の処理法および既往研究.....	44
3.2.1 現行の処理法について.....	44
3.2.2 高温高圧水とプリント基板.....	45
3.2.3 本検討で使用したプリント基板の組成.....	47
3.3 実験結果.....	47
3.3.0 処理の手順について.....	48
3.3.1 酸化反応による回収（基板 A）	49
3.3.2 酸化反応を利用しない回収（基板 A）	53
3.4 性質の異なるプリント基板を用いた検討.....	58

3.4.1 酸化剤を用いた場合（基板 B）	59
3.4.2 酸化剤を用いない場合（基板 B）	61
3.4.3 標準的な条件における共通的な処理（基板 C-H）	64
3.5 本章のまとめ.....	68

第4章 使用済みX線フィルムを用いた検討.....118

4.1 使用済みX線フィルムからの Ag 化合物回収.....	118
4.1.1 使用済みX線フィルムとは.....	118
4.1.2 使用済みX線フィルムの性質と課題.....	118
4.2 使用済みX線フィルム処理の現状.....	119
4.2.1 現行の処理法および既往の研究.....	119
4.2.2 高温高压水とX線フィルム.....	120
4.2.3 使用済みX線フィルムのキャラクタリゼーション.....	121
4.3 実験結果.....	121
4.3.0 処理の手順について.....	121
4.3.1 酸化反応による回収.....	122
4.3.2 酸化反応を利用しない回収.....	131
4.4 可視化装置を用いた検討.....	141
4.4.1 目視観察による有機物消失速度の推算と比較.....	141
4.4.2 析出挙動の直接撮影.....	147
4.5 本章のまとめ.....	148

第5章 シリコンスラッジを用いた検討.....187

5.1 シリコンスラッジからの高純度シリコン回収.....	187
5.1.1 シリコンスラッジとは.....	187

5.1.2 シリコンスラッジの性質と課題.....	188
5.2 現行法および既往の研究.....	188
5.2.1 現行の処理法.....	188
5.2.2 シリコンスラッジからのシリコン回収技術.....	189
5.3 実験結果.....	190
5.3.0 シリコンスラッジのキャラクタリゼーション.....	190
5.3.1 超臨界水を利用した有機物の除去.....	194
5.3.2 回収されたシリコンについて.....	200
5.4 後発研究について.....	205
5.5 本章のまとめ.....	208

第 6 章 処理機構の一般的理解と予測性、 適応性に関する考察.....	236
6.1 各廃棄物の処理における全体像の描出.....	236
6.1.0 はじめに.....	236
6.1.1 プリント基板.....	237
6.1.2 使用済み X 線フィルム.....	239
6.2.3 シリコンスラッジ.....	241
6.2 各処理機構におけるクライテリア.....	242
6.2.1 超臨界水酸化.....	243
6.2.2 加水分解・熱分解.....	244
6.2.3 有機物の溶解除去.....	244
6.3 処理の方針・結果に影響する要素のまとめ.....	245
6.4 廃棄物の処理結果の予測.....	246
6.4.1 含油スラッジ.....	246

6.4.2 IC チップ	248
6.4.3 脱水銀処理済みキレート樹脂.....	251
6.4.4 使用済み水素化反応触媒(パラジウムカーボン).....	253
6.4.5 有機・無機ハイブリッドナノ粒子.....	255
6.5 超臨界水処理の適応性および適応範囲について.....	258
6.5.1 廃棄物処理技術としての超臨界水.....	258
6.5.2 超臨界水の適応範囲.....	261
6.6 照合フローおよびリサイクルマップの位置付け.....	266
6.7 本章のまとめ.....	267

第7章 超臨界水を利用したリサイクル手法の 妥当性に関する検討.....285

7.1 総論.....	285
7.2 各反応様式における検討.....	285
7.2.1 超臨界水酸化を利用した有機物の完全分解.....	285
7.2.2 加水分解・熱分解によるモノマー化および二次分解.....	289
7.2.3 有機物の溶解除去.....	292
7.3 プロセスおよび適応性に関して.....	294
7.4 その他の検討事項について.....	295

第8章 結言.....301

参考文献

業績リスト

謝辞

第1章 序

本章においては、本研究の背景や、超臨界水の反応場としての特徴およびその応用展開、本研究の目的について述べる。

1.1 背景

1.1.1 廃棄物とリサイクル

人類の多岐にわたる生産活動・消費活動は、すなわち多岐にわたる廃棄物の発生を伴うものである。廃棄物を「これ以上の直接利用が可能でない不要物」と捉える限りにおいて、適切な保管・処理が必要不可欠であることは論を俟たない。

わが国における廃棄物の適正処理に関する取り組みの制度[1]は、1900年に施行された汚物掃除法にまで遡る。この法律は国内外のヒト・モノの移動の活発化に伴う伝染病の流行を背景として、汚物の適正な廃棄を主眼に置き、公衆衛生の改善に関して大まかな枠組みを示したものであった。このコンセプトは法改定や関連法の整備、戦後に制定された後継法案である清掃法においても一貫して継承され、戦前～戦後の公衆衛生の改善の一翼を担うものであった。しかし当時は大気開放や海洋投棄による希釈の有効性がまだ信じられている時期であって、廃棄後の処理については十分であったとは言い難い。また、時代が高度経済成長期へと突入し、四大公害病に代表される、主として産業活動から発生した有害物質に起因する公害が大きな問題となるにつれ、廃棄物処理は汚物の廃棄に関連した法のコンセプトの応用だけでは不十分であることが明らかになってきた。すなわち、廃棄物の適正な処理の重要性がより強調される必要が生じたといえる。これに対応する形で施行されたのが廃棄物の処理および清掃に関する法律である。この法律は汚物掃除法の後継として公衆衛生の改善を図るほか、処理の適正化が盛り込まれたことを大きな特徴とする。また、排出者責任における適正処理等にも言及がなされており、総じて廃棄物の無害化に重きを置いた構成となっている。

しかし、1980-90年代において顕現した最終処分場の不足や廃棄物の越境といった問題に関し、廃棄物そのものを何らかの形で減量することを主目的とした再利用の重要性が叫ばれるようになってきた。すなわち、現在で言う 3R (Reduce, Reuse, Recycle) の概念が芽生えた時期であるといえる。これに対応した法律が再生資源の利用の促進に関する法律(1991)である。本法は 3R を明文化した循環型社会形成推進基本法(2000)の施行を受けて 2001年に改正・改題され、3Rの推進にまつわる方策を示した資源の有効な利用の促進に関する法律(いわゆるリサイクル法)となった。これにより、廃棄物に様々な形態で含ま

れる有価物を回収し利用するといったリサイクルの重要性が法文化されたといえる。この様に、時代背景の変遷に伴って、廃棄物処理において着目されるトピックが変化してきたが、現在、廃棄物を構成する部位、あるいは廃棄物中に含まれる資源の利用が主な課題として着目されるに伴って、廃棄物の適正処理とリサイクルの概念が不可分なものへと変化してきたように感じられる。

近年のリサイクルに関する社会的責任のあり方は、生産者・消費者いずれについても積極的なリサイクルの推進活動を要求するものである。その一方で、リサイクルに求められる技術的な水準が次第に高くなっていると考えられる。技術の発展・改良により生産される製品が多様化・高機能化・多機能化するにしたがって、発生する廃棄物もまた多様化・複雑化する。これらの廃棄物については、品目ごとの問題点に着目し、各論的に技術開発が行われているのが現状である（後述）。これに関連し、少量多品目の廃棄物に対する適応性の高い技術の重要性が高まっていると考えられる。それに加えて、例えば毒性を有する物質の使用や個人情報の記載といった種々のリスクをもつ廃棄物を発生源に近い箇所で処理するという様に、処理に対する要請が高度化しているという課題がある。このような要請に対し、原点処理に適する技術の実用化が強く求められており、既存の一括集約処理とは異なった廃棄物処理法の開発を要すると考えられる。

1.1.2 金属資源と資源リスク

地球上に存在する資源は、その循環ルートが確立されない限りにおいて、完全な枯渇性の資源であると考えることができる。このうち、金属資源についてはその産地の偏在性や残存資源量などに起因する諸問題を抱えている。図 1-1[2]にわが国の金属資源主要輸入先(a)、および各種金属の、世界の消費量に占めるわが国の消費量の割合(b)を引用する。本図はわが国が金属需要のほとんどを輸入に依存していること・わが国が世界の消費量の数%オーダーを占める資源消費大国であることを示すと共に、金属の資源の輸入が特定の国に偏っていることも示している。このような産地の偏在性が極度に高い例としてはレアアースが挙げられ、世界の生産量の 95 % 超を中国が占めている[3]。

このような状態にある資源は、その安定供給や循環に様々なリスクを生ずる。すなわち、資源国側の輸出量に関する政策などの様々な事由の影響をより強く受けることが懸念される。一例として、2014 年 7 月 9 日付け[4]で、南アフリカで採掘事業を展開する Impala Platinum の白金鉱山におけるストライキが報道された。このストライキだけが直接的な要因ではないものの、これらの事業に対する投資額が減少へと転じた結果、白金の価格が上

昇したとされている。この様に、金属資源の供給を偏在した資源の輸入に依存している状況は資源のコスト・流通量ともに深刻なリスクを抱えていると言わざるを得ない。

このリスク低減の手法として着目されるのが廃棄物からの資源回収（マテリアルリサイクル）である。我が国においては 2007 年以来、文部科学省が元素戦略プロジェクト[5]と題した活動が続けている。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。すなわち、希少金属に替わる材料開発と併せ、既存の希少金属の資源循環を強化することで供給をまかなうという方法論である。表 1-1 に、希少金属の年間需要の統計値[6]、および電気電子機器中に含まれる金属量の試算結果[7-8]をまとめた。電気電子機器の寿命および廃棄のタイミングは不明であるが、最も単純に比較して、年間に排出される廃電気電子機器中に含まれる金属が過不足なくマテリアルフローに乗ることができれば、年間需要の数十-数% オーダーを満足し得る可能性があることが示されている。すなわち、最大値ではあるが、都市鉱山の開発と限定しても廃棄物からの資源回収にはある程度のインパクトが期待できる。

このような観点から、廃棄物を出発点とした資源の循環ルートを確立することによって、上述した資源リスクを大きく低めることができると考えられる。

1.2 超臨界水

1.2.1 超臨界水の物性

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する。この気液平衡線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の状態を指し、この状態にある流体は特に超臨界流体と呼ばれる。超臨界流体はその密度、拡散係数、熱伝導率などにおいて気体と液体の中間的な物性値を示し[9]、気体と液体の性質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 $T_c = 374.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、臨界圧力 $P_c = 22.1\text{ MPa}$ を超える状態にある水を指す。超臨界水の性質は常温常圧の水と大きく異なっているが、その性質は物性の顕著な変化によるものである。図 1-3 に、圧力 25 MPa における比誘電率・

密度・水のイオン積 K_w の温度依存性を示す[10-12]。この物性変化により、超臨界水は特徴的な挙動を示す。例えば室温程度の水の比誘電率は 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 20 から 2 程度にまで大きく減少する。密度についても室温付近で 1000 kg m^{-3} 程度であったものが、 500 kg m^{-3} から 150 kg m^{-3} 程度にまで減少する。これらの物性変化は溶解特性の顕著な変化をもたらす。特に比誘電率について、常温常圧における水は極性プロトン性溶媒の典型であって前述の通り高い値を示すが、一方で超臨界条件における水の比誘電率はアセトンや C 数が 1,2 程度のアルコール類と同等の値から、BTX やノルマルヘキサンと同等の値にまで低下する。すなわち、無極性溶媒様の溶解特性を示すようになるといえる。また、水のイオン積についても大きく変化し、常温常圧においては 10^{-14} 程度の値であったものが、超臨界水においては 10^{-20} から 10^{-22} 程度にまで減少することが知られる。このことは、水の解離によって生じるプロトン・水酸化物イオンの濃度が極めて低い反応場を提供しうることを示している。

一方で、物性値は温度だけでなく圧力の変化によっても顕著に変化する。図 1-4 に温度 400°C における密度および水のイオン積の圧力依存性を示す。超臨界水がプロトン・水酸化物イオン濃度の低い反応場となり得ることは上述の通りであるが、図示されたように圧力を 30 MPa 程度まで上昇させることでイオン積が 10^{-14} と常温常圧の水並みに、また圧力を 40 MPa 程度まで上昇させることでイオン積が 10^{-13} と比較的 ion-rich な条件にまで変化しうる。すなわち、超臨界水は条件を変化させることで、よりイオンの反応に適した反応場をも提供し得ることを示している。また、密度についても同様であり、臨界点近傍からの圧力の上昇に伴って気体様の密度であったものが液体様の密度へと連続的に変化する。なお、比誘電率については、図 1-4 中の条件においては最大 10 程度であって、無極性溶媒としての振る舞いが継続する。

この様に、超臨界水はその特異的な性質を示すことが知られ、それらを利用した応用技術への展開が検討されている。さらに、温度・圧力の設定によって任意の反応場に設定され得る「調整可能溶媒」であることから、超臨界水を反応場とした種々の反応の制御性に関しても大きな期待が持たれているのである。

1.2.2 超臨界水の応用展開

上述の通り、超臨界水は特徴的な物性変化を示し、なおかつ物性制御が可能な溶媒・反応場として捉えることができる。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、分子構造に関するミクロスコピックな検討の対象として極めて興味深いも

のであるのみならず、工学的検討から実用化までの幅広い応用技術の研究へと繋がるものである。例えば化学反応の場として水を利用し、既存の有機溶媒中で行われてきた反応法を代替することは、水の環境親和性からグリーン・サステイナブル・ケミストリー[13]の概念 12 項目のうち複数項目に合致する。すなわち、超臨界水は環境親和型技術の開発・応用展開に期待が高まっている現代社会において、非常に重要な役割を担い得るポテンシャルを秘めているといえる。

超臨界水の応用展開において最も重要となる特徴は、上述した比誘電率の変化に伴う溶解特性の顕著な変化である。常温常圧における水は比誘電率の高い極性プロトン性溶媒であって、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は溶解しない。一方で超臨界水は比誘電率の低下によって無極性溶媒様の挙動を示し、常温常圧水に溶解しなかった有機物や気体を溶解し均一相を形成する傍ら、それまで溶解していた無機物が溶解しなくなり析出する。

この様な超臨界水を利用した応用展開の方針は、反応の対象物を有機物と無機物に二分すると次のように大別できると考えられる。

1. 有機物を対象とした、様々な程度あるいは反応機構による分解の場
2. 無機物を対象とした、晶析場

有機物を対象とした反応の例として、最も長い間検討されてきた反応法は超臨界水酸化(Supercritical water oxidation, SCWO)であろう。超臨界水酸化は分解対象物である有機物と、過酸化水素や酸素ガスといった酸化剤を超臨界水中に均一に溶解させ進行させる酸化反応である。この反応は、相間の物質移動がないことなどに起因して迅速かつ完全に反応が進行するほか、自己反応熱で反応温度を維持可能である点・有害物質を系内に封入したまま反応が可能である点・処理対象物の乾燥処理が省略可能である点などを特長としている。

また、加水分解反応あるいは水和反応についても盛んに検討がなされてきた。超臨界水については、臨界点近傍の温度条件あるいは高い圧力条件において比較的高いイオン濃度をもつ。また、さらに低温(250-300 °C 付近)の亜臨界水中においてはさらにイオン濃度が高く、プロトンあるいは水酸化物イオンの濃度が高いことで促進される反応の場として好適である。

一方の無機物に関する反応としては、水熱合成の検討例が近年極めて多い。水熱合成は前駆体となる水溶液を急速に超臨界状態とすることで、比誘電率の急落に伴う過飽和度の

増大を利用して微粒子を得る晶析手法である。この手法は極めて短い時間で進行する核生成および結晶成長によって、粒度の均一な微粒子が生成することが特長である。

これらの反応を利用した超臨界水の応用技術は多岐に渡っている。表 1-2 に応用の範囲、関連する反応および対象物質を示す。各々の反応法に着目すると、例えば「超臨界水を利用した分解反応」と一口に表しても、その応用は無害化という「壊す」用途から合成という「作る」用途にまで幅が広い。すなわち、その用途における目的に適した反応の利用や、最適条件の模索が重要であると結論付けられる。

1.3 廃棄物処理技術としての超臨界水

上述の通り、超臨界水を利用した応用技術は多岐に渡るが、中でも廃棄物が関与する応用研究の範囲は極めて広いと筆者は考える。

ここでまず、既存の廃棄物処理の研究についてレビューする。既存の廃棄物研究は、主として有機物を対象として検討が行われてきた歴史を持つ。上に示した表 1-2 中、廃棄物が関与するとした応用展開はそれぞれ無害化、抽出、燃料化、モノマー化、分離回収である。本節においてはこのうち分離回収以外について示す。

有害廃棄物の無害化

上述の通り、廃棄物の適正処理の一つの指針は無害化である。超臨界水を利用した廃棄物の無害化については、超臨界水酸化法を適用した例が極めて多い。例えば本学環境安全研究センター柏支所は、水を 5 wt.% 以上含み、リンやフッ素、シアン等を含まない有機物系の廃液（K 分類、難燃廃液）を分解無害化し得る超臨界水酸化反応容器を所有している[14]。その他、アゾ化合物が含まれる繊維業由来の廃液[15]、含尿素排水[16]、石油工業由来の廃液[17]、コークス排水[18]、アクリル酸製造時の排水[19]といった具体的な応用展開を目指した検討が報告されている。この様に、超臨界水酸化反応は排水・廃液処理技術としての応用展開を目指した検討例が豊富であるといえる。その他、焼却飛灰・下水汚泥・汚染土壌中に含まれるダイオキシン類・フラン類といった、固体としての性状を持つ廃棄物の無害化についても検討がなされている[20]。

総じて、廃棄物に含まれる有害物質を密閉系においてローリスクかつ完全に分解する、あるいは難分解性の物質を超臨界水酸化の速い反応を利用して完全に分解する、といったコンセプトでの応用展開がなされているカテゴリであるといえる。

有機有価物回収（モノマー化、燃料化）

廃棄物によっては、有機有価物の回収を期した応用展開が検討されている。例えばエステル系ポリマーの合成の逆反応は加水分解であって、超臨界水あるいは亜臨界水中における加水分解によって迅速にモノマー化が進行する。この様な廃ポリマーからのモノマー回収については後藤によってレビューされており、縮重合（PET, nylon6 など）・付加重合（ポリスチレン）といった重合様式のポリマーのほか、熱硬化性プラスチック（エポキシ樹脂、フェノール樹脂）、架橋プラスチック（架橋ポリエチレン）、繊維強化プラスチック（FRP）といった対象物についてもモノマー化が可能であることがまとめられている[21]。同様のモノマー回収においては、超臨界水酸化において特に酸素濃度を制限することによる部分酸化反応を適用した例もある[22]。

その他、加水分解抽出と呼ばれる手法により、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についての検討も報告されている。この実例としては Fujii らによる醤油粕に含まれるセルロースおよびタンパク質からの糖類・アミノ酸類の回収などが挙げられる[23]。その他、バイオマスについては超臨界水中において水蒸気改質様の反応を起こし水素を生成させる超臨界水ガス化の対象ともなり、エネルギー回収としての応用も可能である[24]。

この様に、種々の反応を用いた物質変換によって、廃棄物を出発物質として有機有価物を生成・回収しうる手法としても超臨界水は提案されてきたのである。

無機物の取り扱い

上述のような超臨界水を利用した廃棄物処理の対象物は、主成分として有機物を含むものであると総括することができる。その一方、無機物を取り扱う超臨界水の利用例は主に晶析等の反応場としてであって、材料合成の分野における応用である[25]。

廃棄物処理における無機物の取扱いはこれまで、例えば SCWO プロセスにおける無機塩析出による装置腐食や装置閉塞・運転停止などの問題点として焦点が当てられることが多かった。したがって、それらを抑制あるいは制御するための検討が主となってきた。一例として、無機塩析出の制御にかかる知見を分光学的手法によって得るといった検討が Matsumoto らによって行われた[26]。このように、廃棄物処理における無機物の取扱いは、有機物の分解に対する副次的なものであった。

1.4 無機有価物回収法としての超臨界水

1.4.1 有機・無機複合廃棄物

ここで、回収対象物として無機有価物を含み、なおかつ除去すべき物質として有機物を含む廃棄物（以降、有機・無機複合廃棄物と呼称する）に着目する。前述の通り、製品の多様化・高機能化・多機能化に伴う廃棄物の多様化・複雑化がリサイクルにおける一つの問題であると考えられる。この背景としては、製品の部品レベルから材料レベルまでの幅広いスケールに渡るハイブリッド化が挙げられる。その中でも有機物・無機物の複合化により材料特性を高度化する[27-28]こと、あるいは製品の構造中において有機物・無機物の各々に特定の材料特性の向上を担わせるという手法は、材料あるいは製品の高機能化において非常に重要な役割を担ってきた。有機物・無機物のそれぞれが主に寄与する材料特性を表 1-3 にまとめる。総じて有機物は目的の形状に加工する、あるいは機能性の無機物を何らかの形態で保持する目的で用いられる傾向にある。一方の無機物は、有機物単一の材料では不十分な機械的強度を増す他、種々の機能性材料として共存する傾向にある。このような材料のハイブリッド化の他に製品の構造中におけるハイブリッド化も考慮すると、有機物と無機物の種類・共存の形態は極めて多岐にわたると結論付けられる。

この様な廃棄物からの無機有価物回収を考える。上述の通り、常温常圧水を超臨界条件にまで昇温・昇圧すると比誘電率が劇的に低下する。このことは水の溶解特性が超臨界条件において逆転すると捉えることができる。すなわち、常温常圧で溶解していた一部金属・無機塩が析出し、常温常圧で溶解しなかった有機物・ガス類が超臨界水と混和し均一相を形成する。これを利用することで、回収対象物である無機有価物から有機物を選択的に溶解・分離することで、残存する無機物を回収することが可能であると考えられる。

また、必要に応じて超臨界水酸化を促進する目的で酸化剤を添加することによって大多数の有機物は完全に分解される。その他、調整可能溶媒としての特性を利用し、条件設定によって有機物の分解除去に重要となる反応を促進させることで、無機物回収により適する形態へと変換することも可能であると考えられる。

1.4.2 有機物の除去

本項においては有機物の除去に焦点を当てた有機・無機複合廃棄物からの無機有価物回収の研究例を紹介する。秋月ら[29]により、製鉄圧延工程から発生する含油スラッジについて、超臨界水酸化処理による酸化鉄の資源化について検討がなされた。

含油スラッジは、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: Fe_2O_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性状に由来する。すなわち、ハンドリング性が悪く、直接的な高炉への投入や固形化による再利用が困難である。

既往の研究においては、この含油スラッジからの鉄資源回収を目的とし、超臨界水酸化による処理を適用した。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、超臨界水酸化によって潤滑油を除去・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することが明らかとなった。また酸素濃度が有機物の完全な酸化に十分である場合、 Fe_2O_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相互作用が起こっていることが示された。この様に、含油スラッジからの鉄資源回収において超臨界水酸化法の適応性が示されたほか、処理において各々の成分がアンサンブル的な挙動を示すことが明らかとなった。

1.4.3 無機物の析出

本項においては有機物と無機物が共存する廃棄物の処理において、特に無機物の析出が重要な役割を担う研究例を紹介する。Shin ら[30]により、アクリロニトリル製造廃液および銅メッキ廃液の混合廃液の超臨界水酸化処理が検討された。

アクリロニトリル製造廃液は主成分としてアクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸、アクロレイン、シアノピリジン、フマロニトリル、スクシノニトリル、マレイミドを含むとされている。これらの化合物のほとんどはわが国において劇物に指定されており、環境にとっても極めて有害な廃液である。一方の銅メッキ廃液は銅が塩あるいはキレート化された状態で溶存(金属ベースで 1 g L^{-1} 程度)していると共に、有機物も少量溶存する強酸性の廃液である。Shin らの検討の目的は主にアクリロニトリル製造廃液中に含まれる有機物の超臨界水酸化による完全な分解無害化であるが、メッキ廃液中の銅を出発物質とした水熱合成を同時に行うことにより、*in situ* の金属銅および銅酸化物の微粒子を触媒として生成・供給し、有害物の分解を促進するプロセスを提案している。この銅は最終的に微粒子のまま回収され、99 %を超える回収率が示されている。

この検討例は、常温常圧の水中に溶解しており、なおかつ超臨界水中で析出した無機有価物を回収し得る手法と捉えることもできる。すなわち、有機・無機複合廃棄物からの無機有価物回収において、有機物の溶解・分解除去のみならず、無機物側の挙動も把握する必要があると総括することができる。

1.5 廃棄物処理法の一般化について

1.5.1 既存の廃棄物研究のストラテジー

上 1.4 節において、有機・無機複合廃棄物に対する超臨界水の適応性が既に示されつつあることを述べた。一方で、これらの検討は超臨界水処理が多様な有機・無機廃棄物からの無機有価物回収の手法として直ちに一般化されうることを示しているわけではない。

超臨界水を利用する／しないに関わらず、一般的な廃棄物研究は、次のような流れで進められることが多いと筆者は考える。

1. 対象の廃棄物の性質、特に難処理性に着目する
2. 1 と平行、あるいは独立に既存のプロセスにおける問題点を考察する
3. それらの性質に適合する、あるいは難処理性を打破しうる手法の適用を考察する
4. 処理の目的を設定する
5. 実験的検討を行い、回収した無機物のキャラクタリゼーションを行う
6. 回収物の何らかの指標について最適な条件を模索する

この様なストラテジーは各廃棄物の無害化や、高回収率での再資源化、材料としての再利用時において期待される性能といった面において極めて合理的であると考えられる。

一方で、ある処理法を多数の廃棄物に対して一般化して提案することを考えると、上記のような検討だけでは法律用語における「限定列挙」的な処理法の適用であると言わざるを得ない。すなわち、検討対象の系においては極めてよく処理結果を説明する一方で、他の系に拡張する際の知見としては限定的な利用に留まる。

1.5.2 拡張的な検討手法

上記の通り、現行の廃棄物研究の多くは一般化を期したものでなく、限定列挙的な検討であるといえる。そこで、廃棄物の処理結果を例示的に取り扱うことによって、直接的に

検討を行った系の結果に基づいて未検討の系の結果や処理の方針を予測しうる検討手法を考える。この検討の概念図を図 1-5 に示す。

こういった拡張的な検討は、ある未検討の有機・無機複合廃棄物からの無機有価物回収に超臨界水処理を適用する際に、実験的検討を行う前に処理の方針を決定し、処理結果を予想する基準を作成することを目的とする。未検討の廃棄物の性状を調査した段階において、様々な要因を考慮した上で、処理の方針として選択する反応様式や、回収を期する無機物の性状を予測するためには、廃棄物性状を博物学的に列挙した分類では不十分といえる。このような予測においては、処理における現象を特徴付け得る要素を処理全体の中でいくつか決定し、それに関与しうる廃棄物性状を明らかにする必要がある。すなわち本研究においてこの様な手法を考える場合、「ある廃棄物の特徴 A は超臨界水による無機有価物回収にこの様な側面からこの様な影響を与え、回収物にこう影響する」といった要素を決定付ける必要がある。これにより、ある廃棄物 A の処理結果は他の廃棄物の処理結果と比較しうる状態になる、すなわち拡張性が生ずると考えられる。

この様な検討を期しては、まず大きく性状の異なる廃棄物をいくつか例にとって実験的検討を行い、上記のような要素を抽出する。例にとった廃棄物の検討結果をもとに、抽出された要素を整理・統合して超臨界水による無機有価物回収を一般化する。すなわち、「超臨界水中において、この様な廃棄物はこの様な機構によって処理され、この様な回収物を与えうる」という、特定の廃棄物品目を指さない処理の全体像を作成する。この一般化された処理の描像に基づき、未検討の廃棄物を対象として超臨界水中における処理のメカニズムで相同・相違が予想されるポイントを比較し、処理結果を予想する。処理のメカニズムにおける相同・相違の予想は、未検討の廃棄物において処理を特徴付けると考えられる要素を、上記の一般化された描像の中で考察することによって行う。

1.6 目的と方針

本研究の目的は、超臨界水の応用技術の一つとして、有機・無機複合廃棄物からの無機物リサイクル手法を検討することである。本研究は、次のような 2 つの主要な検討から成る。

1 つ目は、性質の異なる廃棄物を用いた実験的検討である。この検討においては、実廃棄物の例としてプリント基板、使用済み X 線フィルム、シリコンスラッジの 3 種類を取り上げた。これらの廃棄物を実際に超臨界水処理することで有機物・無機物それぞれの挙動を明らかにすると共に、条件依存性から処理における各成分の挙動と超臨界水の物性を

関連付けて考察し、超臨界水の特徴が処理においてどう表れるかの差異を考察することを目的とした。

2 つ目は、超臨界水処理の拡張性や予測性、適応性に関する考察である。上記の実験的検討において得られた回収物の性状などを参考に、それぞれの処理を特徴付ける廃棄物性状の指標を考察する。この様な廃棄物性状の指標に基づいて、超臨界水処理が他の廃棄物に拡張され得るか・その場合どのような挙動で処理が進行するかや、超臨界水処理における種々の反応様式がどのような廃棄物に適するかを議論した。

1.7 本論文の構成

本論文の構成を図 1-6 に示す。

第 1 章において、主に廃棄物と超臨界水の応用技術のレビュー、無機物回収法としての展開、例としてピックアップした廃棄物処理からの一般化について述べた。

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 章から第 5 章は、例としてピックアップした廃棄物を実際に超臨界水中で処理する実験的検討を行い、主として各コンポーネントの挙動に着目した処理メカニズムの描出を行った。

第 3 章においては、プリント基板を用いた検討を行った。

第 4 章においては、使用済み X 線フィルムを用いた検討を行った。また、超臨界水中における *in situ* の分離速度の推算や析出挙動の影響の確認に可視化装置を用いて検討を行った。

第 5 章においては、シリコンスラッジを用いた検討を行った。

第 6 章においては、本処理を一般化する事を志向した考察や、超臨界水処理の適応範囲を示す検討について述べる。

第 7 章においては、超臨界水の応用技術としての本処理法の特徴や位置付け、および本処理法を用いることの妥当性に関して、今後の展望と併せて述べる。

第 8 章においては、本論文の結言を述べる。

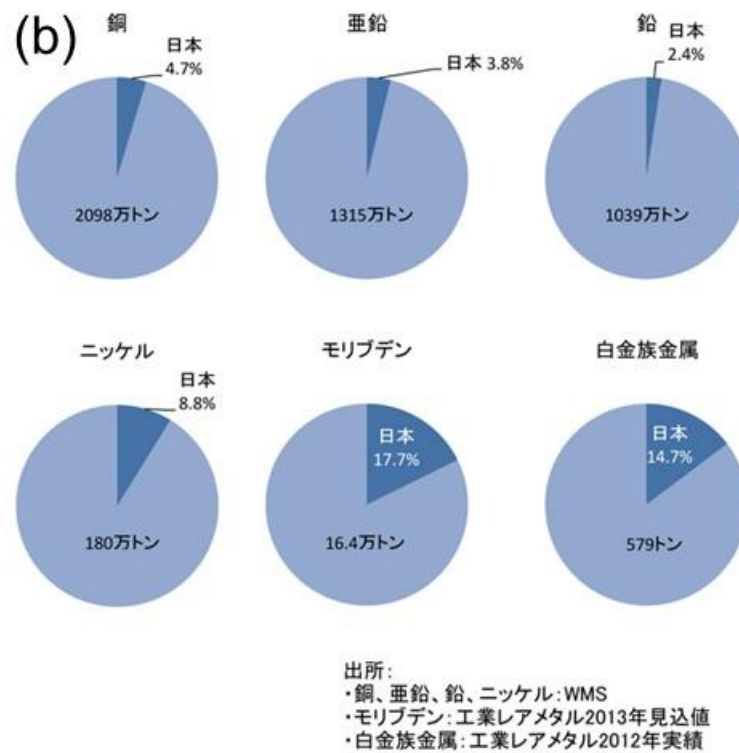


図 1-1[2] わが国の非鉄金属資源の輸入先(a)、
および世界の消費量に占めるわが国の消費割合(b)

表 1-1 わが国における希少金属の年間需要および
国内で年間に排出される廃電気電子機器中に含まれる金属量の推算値

金属	需要 ^[6] / t	廃電気電子機器中 ^[7] / t	小型電子機器中 ^[8] / t
Au	109	41	4
Ag	1,393	710	20
Cu	1,800,000	143,500	3,000
Pt	39	1.5	-
Pd	63	3.6	3

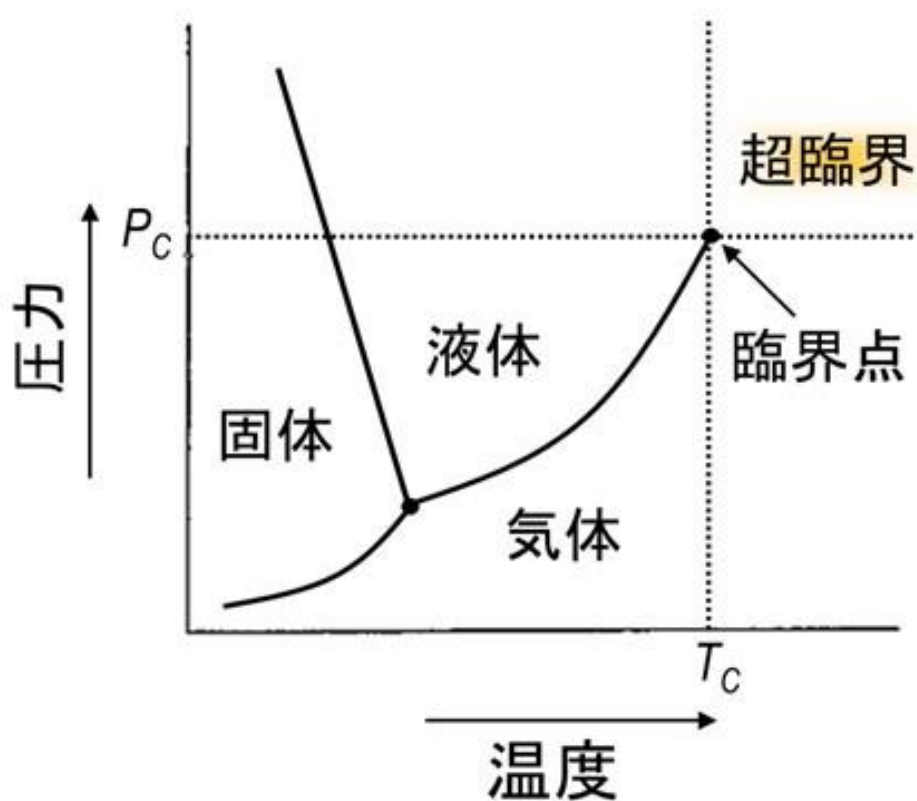


図 1-2 物質の P - T 状態図

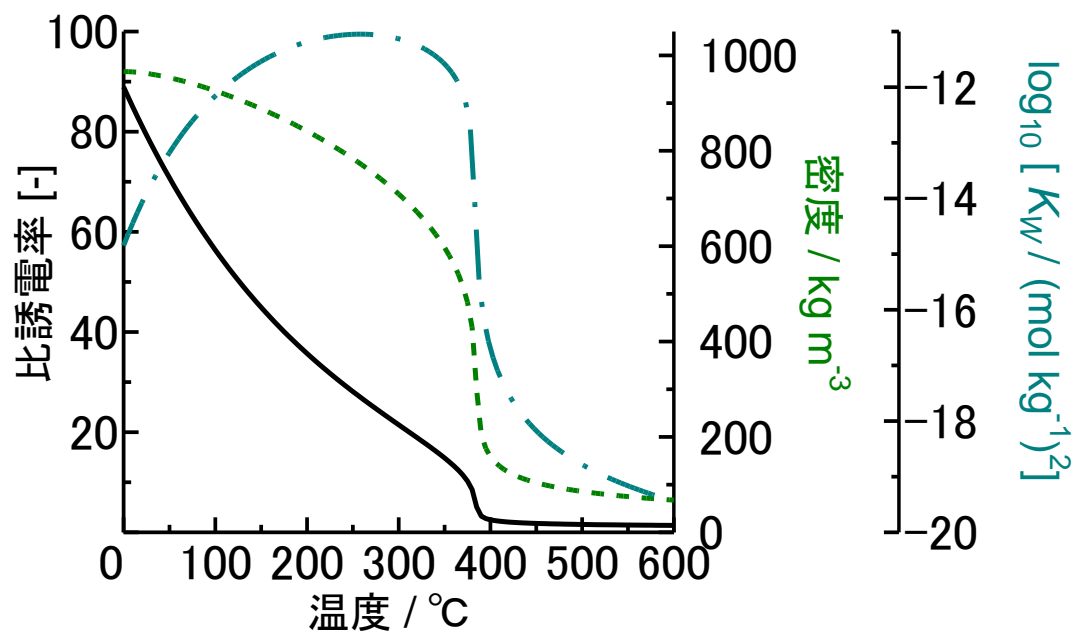


図 1-3 圧力 25 MPa における水物性の温度依存性

(—: 比誘電率 - - -: 密度 - · - : log K_w)

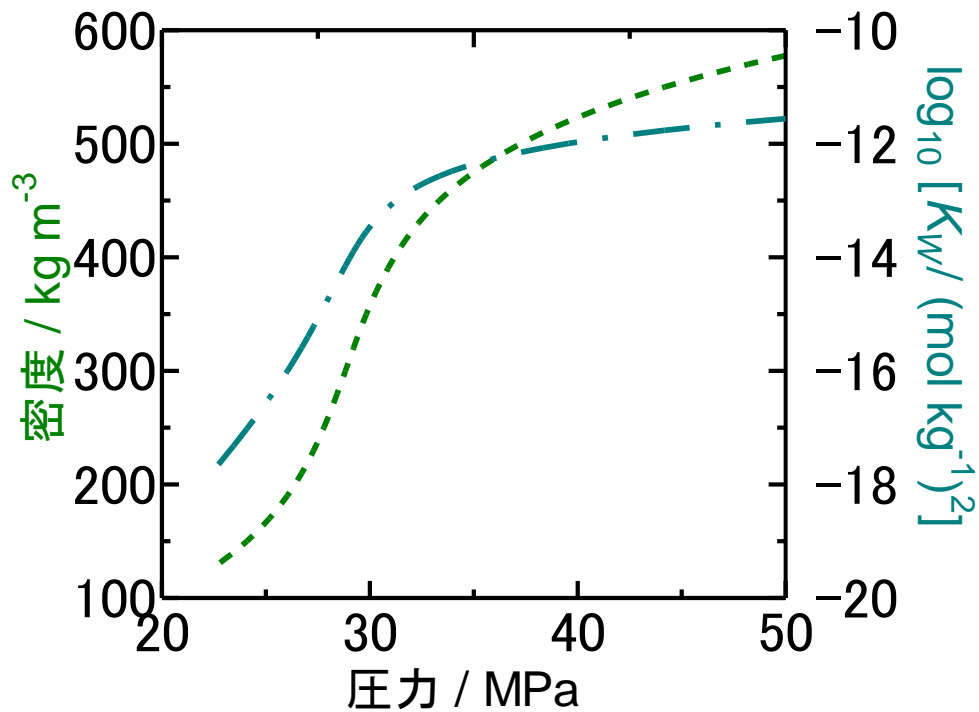


図 1-4 温度 400 °C における水物性の圧力依存性

(- - -: 密度 - · - : log K_w)

表 1-2 超臨界水技術の応用分野、関連する反応および対象となる物質

応用分野	関連する反応	研究における対象物質
無害化	酸化	有害化合物およびそれを含む廃棄物
抽出	加水分解	バイオマス系廃棄物
燃料化	熱分解、加水分解	バイオマス系廃棄物
モノマー化	熱分解、加水分解	ポリマー系廃棄物
有機合成	水和、脱水、加水分解	主にターゲット化合物
材料合成	水熱合成	主に無機水溶液
分離回収	!	<u>有機・無機複合廃棄物</u>

表 1-3 各成分が寄与する材料の機能・特性

成分	機能
有機	加工性、柔軟性、 機能材料の支持・担持、 湿潤特性、透光性
無機	機械的強度、熱伝導、耐熱、 電気的特性、光感受性、 化学的安定性、触媒

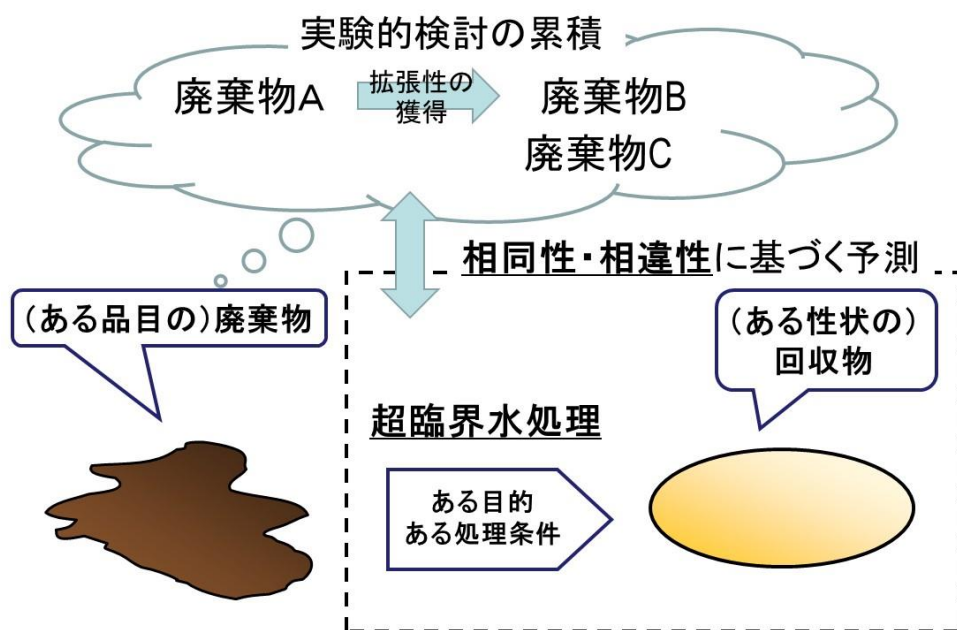


図 1-5 本研究の展開の概念図

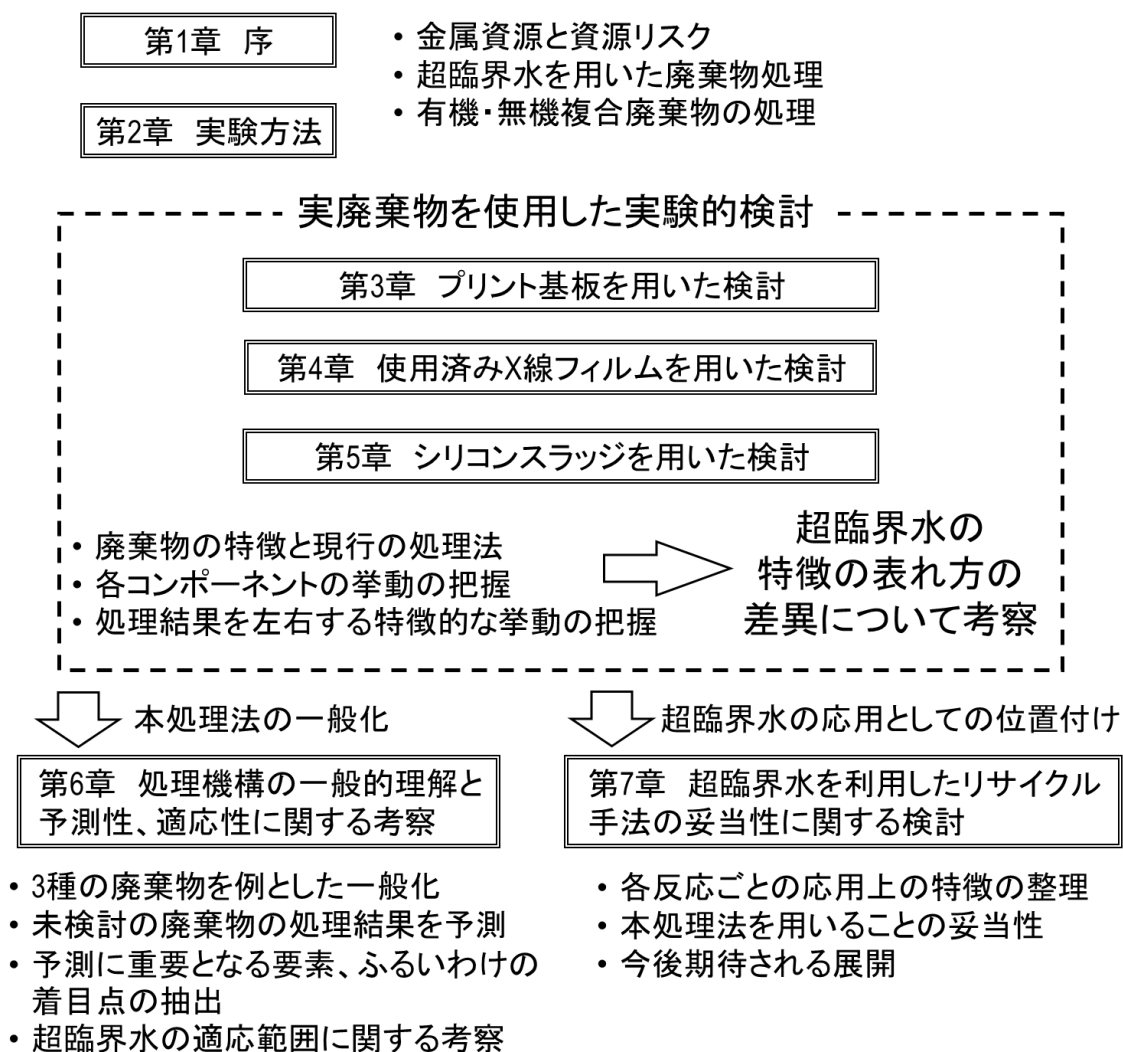


図 1-6 本論文の章立てと構成

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。処理対象物については実験内容ごとに記述するものとする。

2.1 回分式反応器を用いた実験

2.1.1 反応方法

図 2-1 に回分式反応器の概念図を示す。反応器は、図中(a)に示すように、swagelok 製 SUS316 1/2 inch チューブ（以降は特記ない限り swagelok 社製、材質は SUS316 であるものとする）両端にキャップを取り付けて作製したものである。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チューブ壁面厚さが 1.24 mm の場合 10.57 cm³、1.65 mm の場合 10.14 cm³ である。また、気体分析が必要な実験においては、図中(b)に示すように、キャップの一つを 1/2-1/8 inch レデュース・ユニオン、長さ 3.5 cm の 1/8 inch チューブおよびキャップを用いて作成した気体採取管に交換したものを用いた。気体採取管部分の内容積は 0.08 cm³ である。

上記の回分式反応器内に処理対象物・蒸留水（ADVANTEC 製, RFD240HA 蒸留水製造装置アクエリアスにより蒸留）・酸化剤を封入し、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開始させた。サンドバスへ投入した時点を実験時間 0 min とし、所定の時間が経過した後に、反応容器をサンドバスより引き上げ、水浴によって急速冷却することで反応を停止した。なお、反応終了の時間は反応容器をサンドバスより引き上げた時点とした。

反応停止後、気体分析を行う場合は気体採取管の先端にある 1/8 inch キャップを開封し、素早くマイクロシリンジを用いて内部の気体を採取した。その後、所定量の蒸留水を用いて反応器の内容物を洗い出し、自然沈殿もしくは遠心分離機（久保田商事株式会社製 2420 テーブルトップ遠心機）を用いて固体と液体に分離した。分離した固体については真空乾燥（ヤマト科学製, ADD-31）を行い、最終的に得られた固体を試料として用いた。この後、液体・固体それぞれについて分析を行った。これ以降の分析フローや後処理等についてはそれぞれの廃棄物ごとの章において解説するものとする。

2.1.2 反応器中の封入物について

封入する水の密度の推算方法について

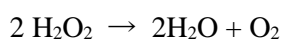
回分式反応器に封入された水は、加熱によって一部が蒸発して内圧を上昇させ、最終的に超臨界状態となることで反応装置内の気体と均一相を形成する。反応器に封入する水の量は、設定する反応温度および圧力の値から H2O properties ver. 5.1（東北大学、R. L. Smith 作製、文献値[10]に基づく）により密度を推算し、反応器の容積内で所定の条件を達成できる量の水を封入した。なお、この計算を行う際、処理対象物の体積は、反応器体積 10.57 cm³ に対して非常に小さい（6-30 mm³）ことから無視できるものとした。

本論文の実験条件における水物性一覧

本論文において行われた実験条件における水密度および水のイオン積の値を表 2-1[10, 13]に示す。

過酸化水素の分解について

酸化剤を用いる場合は酸化剤として過酸化水素水（関東化学製, 30 wt.%）0.5 mL を蒸留水に混合した。過酸化水素は、高温高压の条件においては次の反応式に示す通り水と酸素に分解する。



反応器に水と酸化剤を封入する際は、この様な過酸化水素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。

また、本実験では回分式反応器を熱浴に投入して加熱することから、昇温プロファイルの影響を受ける。そのため過酸化水素の分解に関して、次のような試算を行った。秋月[31]の論文において、設定温度 420 °C の熱浴について、本研究で使用したものと同様の反応器を用い、昇温プロファイルの実測定が行われている。その結果を図 2-2 に引用する。設定温度 420 °C の条件においては、反応器投入後およそ 30 sec において温度が 300 °C に達し、60 sec において 400 °C に達することが示されている。そこで、試算の簡単のため、図 2-3 に示したように二段階の直線的な昇温プロファイルを仮定する。この昇温プロファイルは 20 °C より昇温が開始され、温度が 300 °C まで 30 sec をかけ直線的に上昇した後に傾きを変え、計 60 sec の時点において 375 °C に達するというものである。

超臨界を含む高温高压水および熱蒸気中における過酸化水素の分解反応の速度定数は、Croiset らにより報告されている[32]。Croiset らは上述の過酸化水素の分解が、下式のよう

な一次反応の挙動に従うとしている。

$$-d [\text{H}_2\text{O}_2] / dt = k_g [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\ln ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} / [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initial}}) = -k_g t$$

また、この分解反応の総括反応速度定数 k_g は、臨界温度を下回る液相中においては下の一般式によって算出される。

$$k_g = 10^{3.5 \pm 0.2} \exp [(-46 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}) / RT] (\text{sec}^{-1})$$

R : 気体定数 T : 温度

これらの値を用い、過酸化水素の転化率を次のように算出した。

まず、反応時間を 0-60 sec の各 0.5 sec ごとに区切り、それぞれ時間 i の時点における温度の総括反応速度定数 k_{gi} を算出する。この反応時間 i から $i+0.5$ までの小区間における濃度変化および転化率は、

$$\ln ([\text{H}_2\text{O}_2]_{t=i+0.5} / [\text{H}_2\text{O}_2]_{t=i}) = -0.5 k_{gi}$$

$$X_{t=i} = 1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t=i+0.5} / [\text{H}_2\text{O}_2]_{t=i} = 1 - \exp [-0.5 k_{gi}]$$

と書ける。 $i=0$ の場合について初期に封入した過酸化水素濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t=0}$ を用い、時間 0-60 sec の全ての小区間において積算的に計算することで、時間 $i+0.5$ における最終的な過酸化水素濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t=i+0.5}$ を得る。これにより、時間 i における総括の転化率 $globalX_{t=i}$ は、

$$globalX_{t=i} = 1 - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t=i+0.5} / [\text{H}_2\text{O}_2]_{t=0}$$

と得られる。前頁に示したように過酸化水素の分解により水が生成し、反応管内に存在する水の量は徐々に増大する。それに加えて、昇温昇圧に伴う密度変化により、過酸化水素の濃度が変化することが考えられる。そこで、次の様に水の生成および水密度の変化を反映させた。まず、反応時間 i から $i+0.5$ までの小区間において反応管内の水量および水密度は変化しないものとし、 $globalX_{t=i}$ を算出する。ここで、次の小区間(反応時間 $i+0.5$ から $i+1.0$ まで)における転化率計算に先んじ、 $globalX_{t=i}$ に基づいて水の生成量を算出した。次

いで、時間 $i+0.5$ における温度圧力条件から液相・気相それぞれの水密度および反応管内に占める体積を算出[10]し、これに基づいて過酸化水素の濃度を更新後、 $globalX_{t=i+0.5}$ の計算を行った。なお、過酸化水素分子の亜臨界水と熱蒸気に対する分配の挙動については不明であった。ただし Croiset らの報告において、過酸化水素の分解速度定数は亜臨界水中よりも熱蒸気中における値の方が大であるという実験結果が報告されている。そこで、より小さい速度定数での試算のため、過酸化水素の分子が全て液相中に存在し続けると仮定して試算を行った。この様に算出した過酸化水素の転化率の経時変化を図 2-4 に示す。この試算において、転化率が 0.99 を超えるのは時間 43.5 sec, 温度 333.75 °C の時点においてであった。また、温度が臨界点を超える時間 60 sec, 温度 375 °C における転化率は 0.999996 である。なお Croiset の報告において k_g の一般式の導出のために検討された温度の下限値は 150 °C であるが、上の試算において温度が 150 °C に達した時間 14 sec における転化率は 0.0187 であって、150 °C 以上臨界温度以下の亜臨界領域においてほとんどの分解反応が進行しているといえ、本試算は 150 °C 以下の低温域の影響によって大きくずれているとは考えにくい。

以上の試算より、反応器に封入した過酸化水素はその 99 % 以上が昇温開始後 40-50 sec 経過時点でほぼ完全に水と酸素にまで分解しているといえる。このことは、封入した水の総量によって決定される圧力条件に大幅なずれが生じていないことを示唆している。同時に、本論文における処理の時間は 2-180 min と、昇温および過酸化水素が分解されるまでの時間と比較すれば相対的に長い。このことから本論文における酸化反応は、過酸化水素分子の直接的な影響でなく、過酸化水素の分解により生じた酸素分子が酸化剤として働き促進されたものであると考えられる。

反応器内における有機物の拡散挙動について

反応における熱源として用いたサンドバスは、エアーコンプレッサーによって空気を吹き込むことによって内部の砂を流動させている。このため反応中、サンドバス中に保持した反応器は、空気が当たることによってわずかに振動している。しかしこの振動は、反応管内部を完全に攪拌するためには不十分であると考えられる。すなわち、固体有機物が超臨界水に溶解した後、より有機物濃度が低い領域に向かって徐々に拡散していく挙動が予想される。これによって、固体有機物近傍においては、局所的に有機物濃度が高くなることで、超臨界水中への有機物の溶解が遅くなる可能性が予想される。本実験において、封入した水の質量に対する廃棄物中の有機物質量はそれぞれ次の通りである。

プリント基板：0.002-0.007

使用済み X 線フィルム：0.011-0.049

シリコンスラッジ：0.003-0.011

以上から、本実験系は理想的な希薄溶液を仮定することが妥当でない、比較的有機物濃度が高い系であると考えることができる。そのため、上述した拡散の影響が予想される。

その一方で、超臨界水中に溶解した有機物の分解反応は、固体表面における反応と比較して迅速に進行することが知られている。Sasaki ら[33]は、セルロースの超臨界水・亜臨界水中における反応において、超臨界水中に溶解したセルロースが固体表面における反応と比較して迅速に分解され、また表面反応とは異なる生成物を与えることについて考察している。

以上の二点を総合すると、本研究における回分式反応器を用いた検討の結果については、上記のような拡散・反応の影響のいずれもが含まれた情報であると考えられる。それを踏まえ、いずれの影響も包含されたことを前提に、見かけ上の速度論的な解析を主に行った。

2.2 可視化装置を用いた実験

2.2.1 流通式可視化装置を用いた実験

背景：超臨界反応容器の可視化について

水に限らず、超臨界流体を用いた実験は高圧に耐え得る反応装置を必要とするため、継ぎ手や配管といった構成部品は耐久性に優れる金属部品であることが多い。このことは、取りも直さず内部の目視による直接観察が困難であって、一般的な化学実験では重要な情報として扱われる固体形状の変化や液体の変色、相分離の有無といった情報が通常では得られないことを意味する。

この様な課題に対して、超臨界反応器の内部を何らかの手法によって可視化するという手法が採られてきた[34]。この様な装置の可視化によるメリットは内部の目視観察が可能となることや、光路が確保されるためにレーザー分光法といった分光学的手法[26]による系の分析が可能となることが挙げられる。

この様な装置内部の可視化手法は複数あるが、超臨界流体については Bowers らの報告にある様に可視化窓としてサファイア製の窓を取り付ける方法[35]、あるいは GPa オーダーの高圧場の検討に古くから用いられてきたダイヤモンド・アンビル・セルを用いる方法

が一般的である。この使い分けは様々であるが、主に観察対象である系によって窓が受ける腐食や分解の特性に合わせて選択されることが多い。

この様な実験手法から得られる重要な知見として、固体有機物の消失挙動が挙げられる。Koda[35]のレビューにおいて、活性炭・木材・石炭・イオン交換樹脂といった固体有機物の超臨界水酸化反応を可視化装置によって検討した一連の研究が紹介されている。この様な固体有機物の超臨界水中における反応は、バルク水への物質移動過程、熱伝導、固体表面における反応、均一相における反応が複雑に関与する反応であるとされている。この様な系に対し、可視化セル中に固定した固体の影面積の経時的な変化を *in situ* で解析することにより、総括的な速度論的アプローチが試みられている。

その他、Brunner らの報告[36]において二成分流体の混和・臨界挙動が検討されている。この例は、複数成分が共存する場合の臨界挙動の変化を追跡したというだけでなく、有機成分の溶解や相分離・析出といった、超臨界水を用いた検討に重要な操作上の情報を与えると捉えることができる。

以上の様に、内部の目視観察が困難な通常の反応器では得られない情報についても、可視化装置を利用することで得ることができる。本研究における可視化装置は、影写真が撮影可能な固体を対象とし、その消失挙動を検討する目的で使用したものである。

装置の概要

図 2-5 に、本研究で用いた可視化装置を示す。図中(a)において、本研究で用いた可視化装置の構成および観測セルのトップビューを示す。可視化装置は送液ポンプ・予熱部・観測セル・空冷部・熱交換器・背圧弁から構成されている。蒸留水は HPLC ポンプ（日本分光株式会社製 PU-980 インテリジェント HPLC ポンプ）により昇圧・送液され、予熱部を経由して観測セルに達し、その後ラインをコイル状に巻いた空冷部と熱交換器（株式会社サイニクス製 CH-201 クールサーキュレーターによって 7 °C に設定された冷却用の蒸留水を循環）によって冷却され、背圧弁（swagelok 製 スプリング・ロード式）にて脱圧され排出される。排出された液体は必要に応じてサンプリングし、分析を行う。

図 2-5 中(b)において、観測セルのサイドビューを示す。観測セルは円柱状の Hastelloy X 製本体ブロック・スペーサー・放熱フィン・冷温シリンダー・試料ホルダーから成る。本体ブロックは円筒形であり内径 8 mm の垂直方向の流路に対し、水平 4 方向にそれぞれ径 12 mm のホワイトサファイア製観測窓が取り付けられている。また、本体ブロック壁面には 4 箇所の円柱状のくり貫きと熱電対挿入用の穴が設けられており、ここに 4 本のカ

ートリッジヒーターと熱電対を挿入して加熱および温度モニタリングを行った。加熱中、本体ブロックは断熱ジャケットを巻くことによって保温するが、放熱フィンおよび冷温シリンダー部は常時空冷されている。この為、セルボディ温度が 400 °C の状態でも、放熱フィンより下部は壁面部分で最高でも 200 °C 程度と比較的冷温である。

処理対象物は試料ホルダー上端に、SUS316 製、 $\phi = 0.2$ mm ワイヤーを用いて固定した。試料ホルダーの下端には磁性体に取り付けられており、磁石によって観測セル内部を放熱フィン付近から本体ブロックの可視部まで縦方向に移動させられる。このため、室温から超臨界状態までセルを加熱している間には固体を冷温シリンダー中で保持し、本体ブロックが十分に加熱された段階でサンプルを冷温シリンダーから本体ブロックの可視部にまで移動することによって、擬似的な急速昇温による検討が可能である。

セル内部の様子は株式会社東芝製 IK-645 CCD カラーカメラを用いてムービー形式で撮影し、ハードウェアエンコーダによって mpeg 形式の電子ファイルとした。

装置の運転方法

実際の装置の運転は次のように行った。運転前日に処理対象物を試料ホルダーに固定および封入し、リークチェックを行った。処理対象物に連続的な昇温を行う場合は処理対象物を可視部に固定し、処理対象物に擬似的な急速昇温を行う場合は冷温シリンダー内に固定した。

30 min 程度の窒素バブリングにより溶存酸素を追い出した後に 30 min 程度超音波により脱気を行った蒸留水を送液し、背圧弁により装置内部を 25 MPa にまで加圧した。同時に冷却水の循環を開始し、撮影用カメラの逆側の光源を点灯させた。その後、予熱部および本体ブロックの加熱を開始し、所定の温度にまで昇温した。反応終了後、ヒーターの出力を徐々に落とし、本体ブロックの温度が 100 °C を下回った時点で脱圧し運転を終了した。

予熱部および本体ブロックのカートリッジヒーターの加熱速度および設定値はスライダックを用いた電圧変化によって制御した。本体ブロックの昇温速度の最大値は経験的に 100 K hr⁻¹ とした。これは観測窓であるホワイต์サファイアの熱膨張率が高温高压向けの容器部材としては比較的大きく、熱ショックおよび圧力ショックによる破損・内部流体の噴出を避けるためである。

撮影および液体のサンプリングについては、実験によって次のように行った。処理対象物に連続的な昇温を行う場合は昇温途中、50-100 °C おきに映像の撮影およびサンプリン

グを行った。また、固体に顕著な変化が確認された時点で連続撮影および連続サンプリングを開始した。急速昇温を行う場合は、本体ブロックが所定の温度を達成後、冷温シリンダーから本体ブロックの可視部にまで処理対象物を移動させ、連続撮影を開始した。連続撮影は変化が目視で終息するまで継続した。

液体のサンプリングは流量条件によるが、一回当たりで分析を行うのに十分な量である 7-15 mL が得られるまで行った。連続的にサンプリングする場合は 7-15 mL が得られた時点で次のサンプル容器に交換し、サンプリングを継続した。

影写真の解析方法

本項目においては、後述する回分式可視化装置を用いた実験にも共通する解析方法を示す。

得られた映像をディスプレイ上に表示し、ディスプレイ上の二点間の長さを測定するフリーウェアを用いて測定を行った。処理対象物の固体形状に平行四辺形や三角形、台形といった平面図形を仮定し、ディスプレイ上における面積を算出した。同時にサンプルの固定に用いたワイヤーの径を測定し、実際の径との比をとることにより実寸の影面積を算出した。解析にはこの様に得た影面積の経時変化を用いた。

2.2.2 回分式可視化装置を用いた実験

装置の概要

図 2-6 に回分式可視化装置の概要を示す。図中(a)に反応器のサイドビュー、図中(b)に反応器のトップビューを示す。本体はハステロイ HC-276 製であり、上部パーツと下部パーツの 2 つに分かれた円筒形である。このうち下部が反応部かつ可視部であって、二方向にホワイトサファイア製観測窓が取り付けられている。また、可視部には SUS304 製スペーサーがセットされており、視野を確保しやすくなっている。上部パーツには熱電対挿入用の穴が設けられており、セルボディ温度をモニターした。上部パーツと下部パーツの間には金製のガスケットが挟まれており、ガスケットの延性によって耐圧・密閉性を得る。上部パーツと下部パーツの圧着はボルトおよびナットにより、締め付けトルク 34 N m に設定したトルクレンチを用いて締め付けを行う。また、ボルトおよびナットには熱による焼き付き防止のためにモリブデンを含むカジリ止めを塗布した。

反応器の加熱には電気炉を用いた。電気炉には石英製の観測窓が取り付けられており、電気炉の外側から反応器内部が目視できるようになっている。石英にかかる熱ショックを

防止するため、石英窓付近には冷却水の配管が巻き付けられ、放熱セメントによって固定されている。

装置の運転方法

実際の装置の運転は次の様に行った。処理対象物をスパーサーに金属ワイヤーを用いて固定し、下部パーツに挿入後、固体が観察しやすい程度にまで蒸留水を封入した（本実験は必ずしも超臨界条件の達成を要さないため、封入量の推算は必要でない）。この後上部パーツをセットし圧着後、電気炉内に静置し周囲を断熱ウールで埋めた。

電気炉はデジタル調節計と接続されており、固定した電流値の ON/OFF によって設定した温度プロファイルの通りに昇温を行う。ただし本実験では安全上の問題から電流の最大値を 4 A と設定したことにより、昇温速度は設定値の 100 K hr^{-1} よりも大幅に小さい値となった。

映像の撮影は運転開始時から 15-30 min おきに行われ、顕著な変化が観測された時点で連続運転を開始し、変化が終息するまで連続撮影した。

固体が目視で完全に消失したことが確認された時点でヒーターを OFF にし、空冷による冷却を開始した。冷却中にも撮影を行い、特に顕著な変化が観測された際は変化の終息まで連続撮影を行った。セルボディ温度が $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ を下回った時点で運転を終了した。

流通式可視化装置との違い

上述した流通式可視化装置と大きく異なる点は、反応後の物質が流失せずその場に留まることにある。そのため、冷却中の反応器内部を目視観察することによって、高温高压の水中に溶解している反応生成物が析出する様子を観察することができる。これは 2.1 において示した回分式反応器を用いた廃棄物処理実験における冷却脱圧の挙動を極めてゆっくりと再現したものであると言い換えられ、総じて冷却脱圧中の相変化の観察が可能である点が流通式可視化装置との大きな違いである。

2.3 分析手法

2.3.1 XRD[37]

固体試料について、無機物の酸化状態の確認、酸化数が異なる金属/酸化物の組成比の推算、および結晶性有機物の定性に XRD(X-Ray Diffractometry, X 線回折法)を用いた。本研究で回収対象物として取り扱われる無機物は、超臨界水処理中に熱・圧力・超臨界水その

もの、酸化剤のほか、共存する有機物あるいはその分解生成物の影響を受ける可能性がある。また、結晶性が良好な化合物の場合、有機物も XRD により検知できる。

本論文における XRD の測定条件は次に示すとおりである。なお、これらの装置は東京大学物性研究所、X 線測定室が所有するものを利用した。

M03X HF22(マックサイエンス社製)

X 線	Cu-K α 線 (1.54056 Å)
電圧	35.0 kV
電流	20.0 mA
測定範囲	$2\theta = 20\text{-}80$ degree
測定速度	8 degree min ⁻¹

Smartlab(株式会社リガク製)

X 線	Cu-K α 線 (1.54056 Å)
電圧	40.0 kV
電流	20.0 mA
測定範囲	$2\theta = 6\text{-}90$ degree
測定速度	10 or 50 degree min ⁻¹

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。また、プリント基板のキャラクタリゼーションにおいてはサンプル台の中央にプリント基板を直接置き、良好なスペクトルが得られるまで位置を調整して測定を行った。

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(ASTM カード)と照合することにより化合物の同定を行った。

2.3.2 ICP[38]

水中に溶存する金属の定性、および各金属の濃度の測定に ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP 発光分光法)および ICP-MS(ICP-Mass Spectrometry,

ICP 質量分析法)を用いた。廃棄物を超臨界水により処理した後の水中に溶存する金属を定量することは、本処理法における金属の回収率に関する指標を得るという点で重要である。また、本研究で使用した廃棄物はいずれも組成に関する直接的な情報がないためにキャラクター化を実験的に行うのであるが、この際廃棄物を酸等に浸漬させ ICP により定量することで無機物の組成比を簡便に得ることができる。

ICP-AES について

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 Jellel Ash 社製)

ページガス	N ₂ , 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

JY138KH ULTRACE(堀場製作所製)

測定モード	手動
アキュジションパラメータ	
測定スペクトル線	Ag
積算	5.0 s
分光器入口	20 μm
分光器出口	80 μm

なお、ULTRACE については東京大学物性研究所化学分析室所有のものを利用した。

溶存する金属濃度の定量は検量線法によった。検量線は種々の無機成分の標準液（1008 ppm, 関東化学社製）を蒸留水で希釈することにより標準液をそれぞれ濃度 0.01-1 ppm の範囲で調製し、それぞれを測定することで作成した。

本論文で扱うのはほとんどが複数の元素を含むことから、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が予想される。そこで実際の濃度算出時には、ICP-AES 測定プログラム(ThermoSPECTM / 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。

ICP-MS について

本論文における ICP-MS の測定条件は次に示すとおりである。なお、本装置は東京大学環境安全研究センター柏支所が所有するものを利用した。

ICPM-8500 (島津製作所製)

プラズマガス Ar, 0.75 MPa

金属の定量法については ICP-AES の場合と同様に検量線法によった。本装置は上述の ICP-AES よりも感度が非常に高く、発光強度によっては分光器が飽和し測定が正確に行えない場合がある。そのため MS 調整の段階でパルスゲイン値を通常 90 程度の値から 70 程度にまで落とし、感度を下げて測定を行った。検量線の濃度範囲は 0.005-1 ppm とした。

また、定性分析については希釈倍率を大きく変えながら 3 サンプル程度測定を行い、得られた値が希釈倍率と連動しているか否かで溶存を判断した。

2.3.3 電子顕微鏡

超臨界水処理後、得られた固体に含まれる粒子の形態観察および元素分析を SEM(Scanning Electron Microscopy, 走査型電子顕微鏡)および TEM(Transmission Electron Microscopy, 透過型電子顕微鏡)を用いて行った。このうち、特に TEM[39]は得られた写像中の干渉縞の有無から結晶質・非晶質の区別が可能であるため、元素の存在部位の可視化(元素マッピング)と併せて用いることにより、XRD 等で検知できない非晶質の分析を相補的に行う目的で使用した。

SEM について

SEM-EDX は東京大学物性研究所、化学分析室所有(2008 年の測定時点において)の JSM-5600 (日本電子社製)を用いた。

試料はメタノールに分散させ、カーボン製の試料台に滴下後自然乾燥し、真空蒸着装置 (SC-710, SANYU ELECTRON 社製)を用いて Au コーティングすることで測定試料とした。

TEM について

TEM-EDX は東京大学物性研究所、電子顕微鏡室所有のものを使用した。詳細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
試料台材質	銅-カーボン
測定倍率	5,000 - 500,000 倍

試料はメタノール・水混合液中に分散させ、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。

2.3.4 XPS[40]

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の分析を目的とし XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, X 線光電子分光法, ESCA とも)を使用した。特にシリコンスラッジに含まれるシリコン粒子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-EDX の相補的なデータとして取り扱った。

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。測定条件は次に示す通りである。

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	φ 800 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[41]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 イオンクロマトグラフィー

水中に溶存する陰イオンの定性分析にイオンクロマトグラフィーを用いた。測定はノンサプレッサー法によった。測定条件は次に示すとおりである。

カラム	IC I-524A(φ4.6 mm×150mm, 昭和電工製)
ガードカラム	IC IA-G (φ4.6 mm×10 mm, 昭和電工製)
バッファー	pH = 4
流量	1.2 mL/min
カラム温度	40 °C
セル温度	45 °C
検出方法	電気伝導度測定
Polarity	+
Sensitivity	1
Range	1024 μS/cm

なおバッファーの調製は、フタル酸の 2.5 mM 水溶液に対してトリスヒドロキシルメチルアミノメタン水溶液を滴下することによって行った。

2.3.6 TG-DTA

試料に含まれる有機物の定量および組成比の算出、あるいは融点・軟化点・ガラス転移温度といったポリマー性状に関する情報を得るため、TG(Thermogravimetry, 熱重量測定)-DTA(Differential thermal analysis, 示差熱分析)を使用した。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 ₂ or Air
温度範囲	室温 - 900 °C
昇温速度	5 - 10 °C min ⁻¹
試料ホルダー材質	Al ₂ O ₃
対照物質	Al ₂ O ₃
試料重量	10 - 50 mg

TG8120(Rigaku 社製)

測定雰囲気	N ₂ or Air
温度範囲	室温 - 900 °C
昇温速度	5 - 20 °C min ⁻¹
試料ホルダー材質	Al ₂ O ₃ (<i>T</i> > 400 °C) or Al(<i>T</i> < 400 °C)
対照物質	Al ₂ O ₃
試料重量	10 - 50 mg

なお、試料形状がサンプルパン(円筒形, $\phi \approx 5$ mm)に入りきらない場合は鉄製のやすりを用いて粉末加工した後、測定を行った。この加工により成分の大幅な変化が懸念される場合の測定には TG-DTA を使用せず別の測定法を採用した。

2.3.7 TOC 計

水中に溶存する有機体炭素濃度の測定に TOC(Total Organic Carbon)計を用いた。本研究における TOC は主に固体有機物の分解によって生じるため、TOC 濃度の経時変化は分解の指標として有用である。TOC 計の測定条件は次に示すとおりである。

TOC-5000A(島津製作所製)

検出原理 燃焼-非分散形赤外線ガス分析法

触媒 白金触媒 (アルミナ球担体)

キャリアガス Air, 150 mL min⁻¹

検出条件 燃焼温度 680 °C

2.3.8 GC-FID, GC-MS

水中に溶存する有機物の定性および定量に GC-FID(Flame Ionization Detector, 水素炎イオン化型検出器)、定性に GC-MS を用いた。

GC-FID について

GC-FID の測定条件は次に示すとおりである。

GC-14B(島津製作所製)

キャリアガス He

カラム キャピラリーカラム CPB1(同社製) or TC-1701(ジーエルサイエンス社製)

気化室・検出器温度 270 °C

溶媒 水, n-ペンタン, n-ヘキサンなど

化合物の定性は、基準となる化合物の水溶液を未知試料と同一のカラム・同一の温度プロファイルにて測定し、その保持時間を比較することで行った。

また、定量分析は検出された化合物それぞれに対する検量線法によったが、生成する化合物数が非常に多い場合には異なる手法によった。すなわち、簡単のため、基準となる検量線を脂肪族・芳香族のそれぞれに対して一つずつ決定し、その基準となる検量線に対し ECN(Effective Carbon Number, 有効炭素数)による補正を適用することによる半定量分析を行った。ECN の詳細および補正のかけ方は第 3 章中「3.3.2 酸化反応を利用しない回収」に記した。

GC-MS について

GC-MS の測定条件は次に示すとおりである。なお、本装置は東京大学環境安全研究セ

ンター柏支所所有のものを使用した。

GC-2010 (島津製作所社製)

キャリアガス	He
カラム	GC-FID(上記)と同様
気化室・検出器温度	200 °C
溶媒	水, n-ペンタン, n-ヘキサンなど

得られたガスクロマトグラム中のそれぞれのピークにおける MS スペクトルの解析は、測定プログラム **GCsolution** に内蔵されたデータベースを用いた検索により行った。解析においては各ピークの左端から右端までの各部を無作為に数点抽出し、同一ピーク内で MS スペクトルの大きく異なる成分が含まれないことを確認し、その後にピークの頂点からベースライン部分を減算したスペクトルを用いて類似化合物の検索を行っている。

2.3.9 GC-TCD

気体の定性および組成分析には GC-TCD(Thermal Conductivity Detector, 熱伝導度型分析器)を用いた。気体分析を行う場合は反応器に気体採取管を取り付けたものを用い、ガスタイトシリンジを用いて気体を採取・カラムへの注入を行った。

GC-8A(島津製作所製)

キャリアガス	He, 50-60 mL min ⁻¹
カラム	Shincarbon ST(信和化工製)
電流値	100 mA
気化室・検出器温度	150 °C
カラム温度	120 °C

定性は標準ガスとの保持時間の比較、組成分析は検量線法によった。標準ガスとしては混合標準ガス(CO, CO₂, CH₄ 各 4.01%, 残り He, 高千穂工業化学製)および窒素ガス(99.99%, 鈴木商館製)を用いた。検量線は各標準ガスを 0.5 - 2 mL の範囲で打ち込み、得られるピークエリアと各成分の打ち込み体積との比に基づいて作成した。

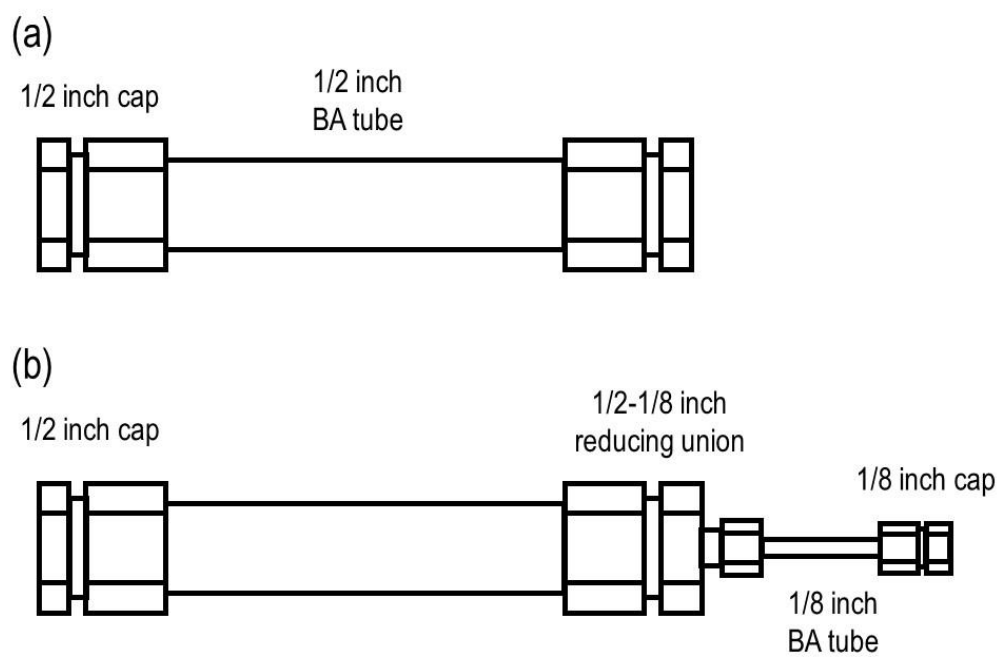


図 2-1 回分式反応器概念図(a)
ガス採取管付き反応器概念図(b)

表 2-1 本文中の実験条件における水物性値[10, 13]

温度 / °C	圧力 / MPa	密度 / kg m ⁻³	Ion product
400		167	-17
380		451	-13
415	25	138	-17
430		122	-18
450		109	-18
330	13	641(液)	-12
280	6.4	750(液)	-11
415	27	163	-17
430	29	159	-17
450	31	156	-17
	30	357	-13
400	35	475	-12
	40	523	-12

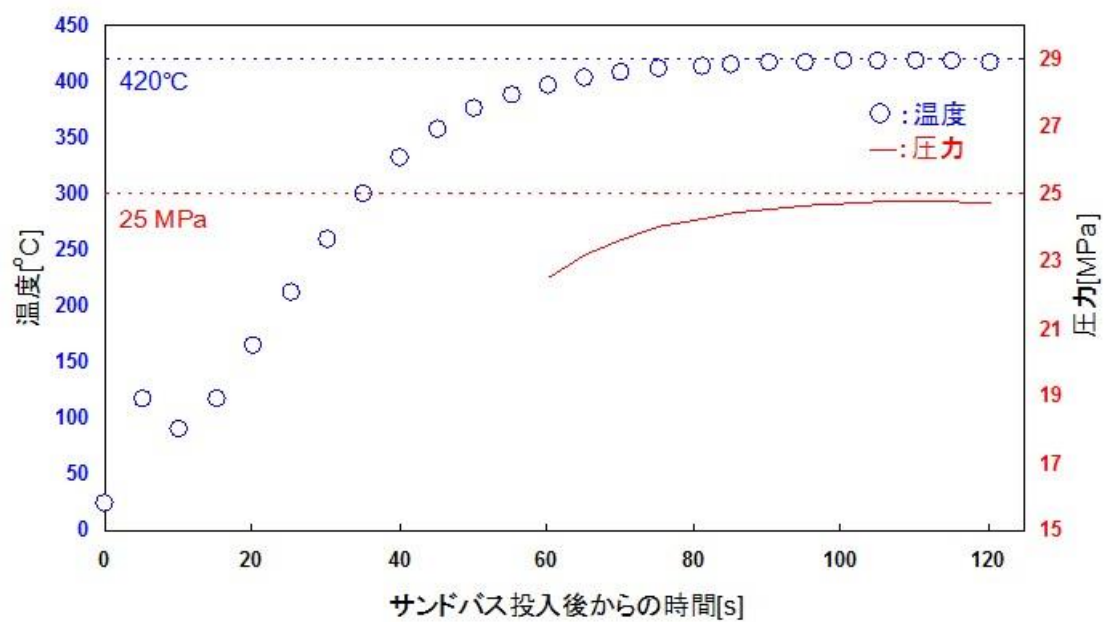


図 2-2[31] 回分式反応器の昇温プロファイル

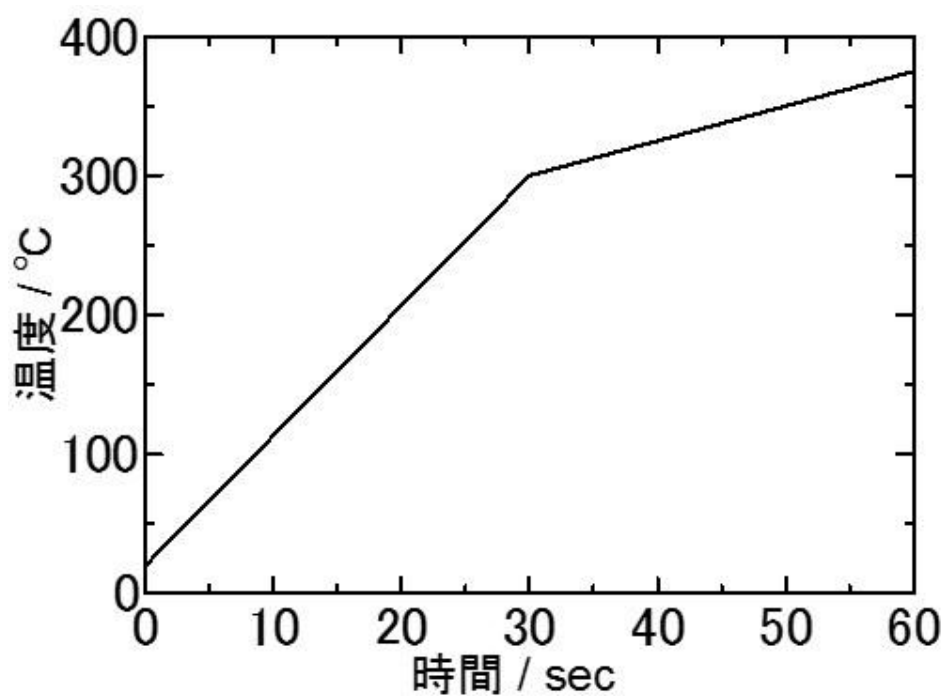


図 2-3 過酸化水素の分解挙動の見積もりに用いた温度プロファイル (仮定)

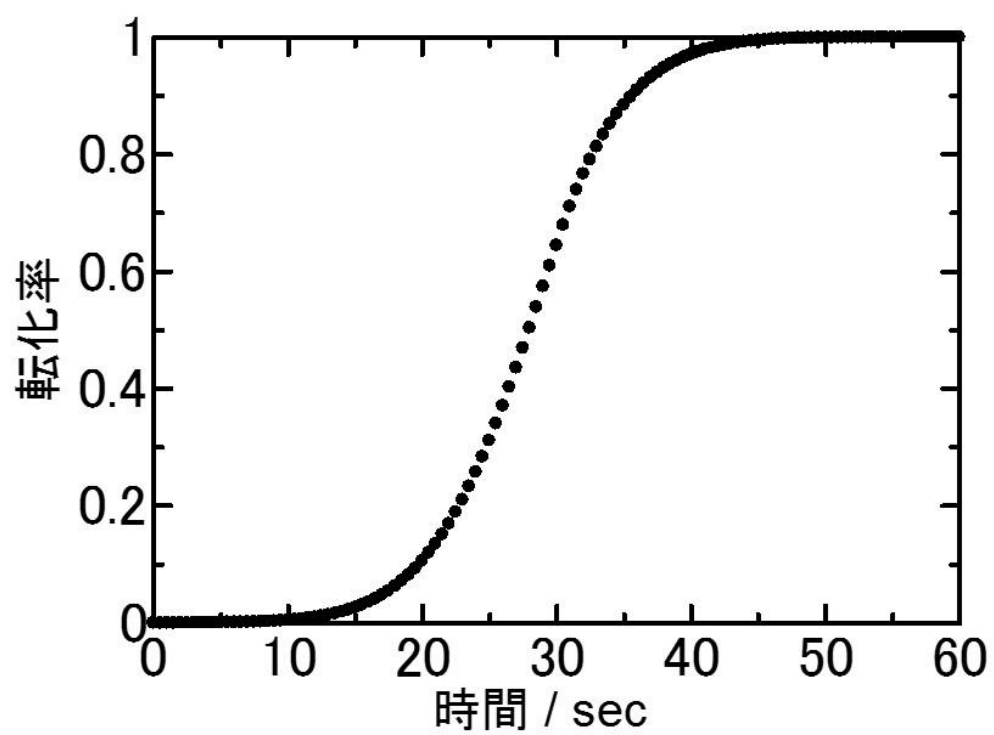
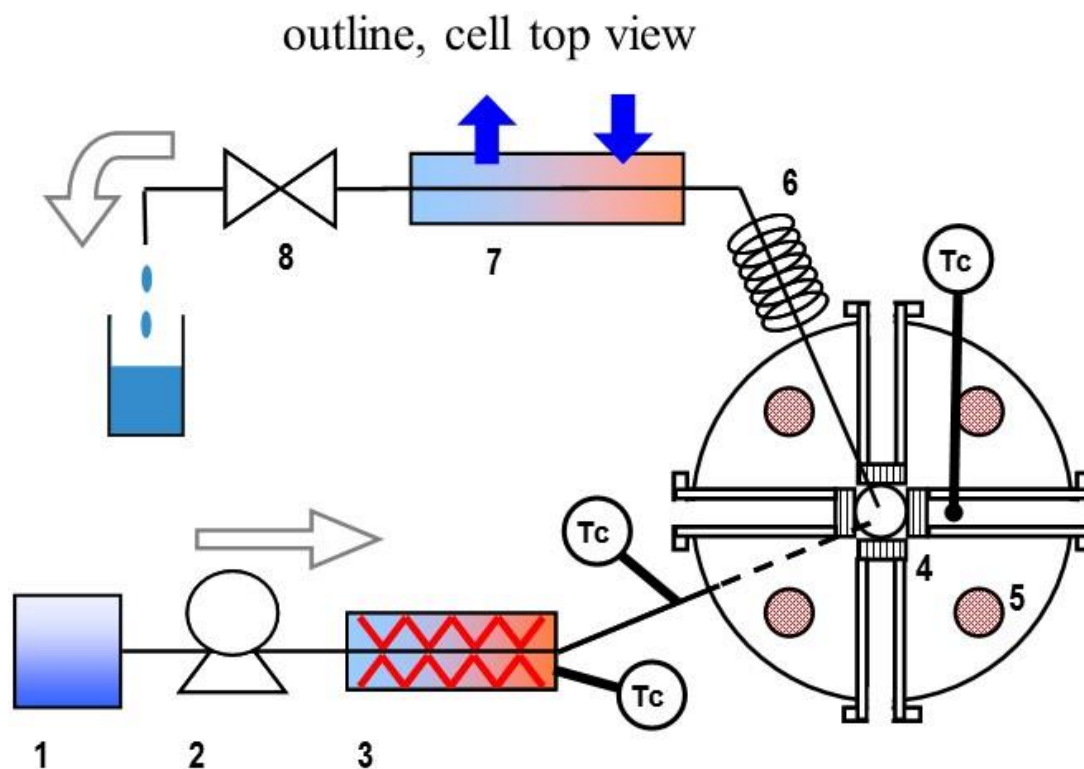


図 2-4 過酸化水素の転化率の経時変化（推算）

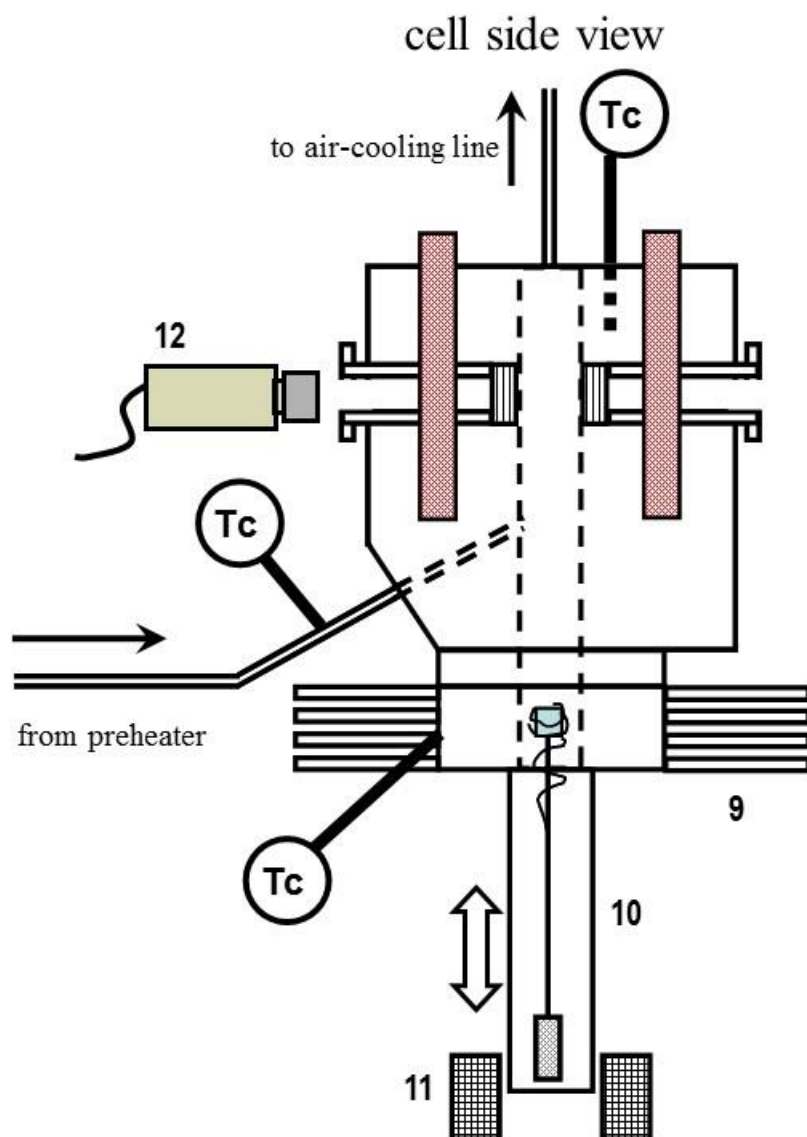
(a)



1:distilled water	2:HPLC pump	3:preheater
4:sapphire window	5:rod-like heater	6:air-cooling line
7:heat exchanger	8:backpressure regulator	
9:cooling fins	10:sample holder and cold cylinder	
11:magnet	12:CCD camera	

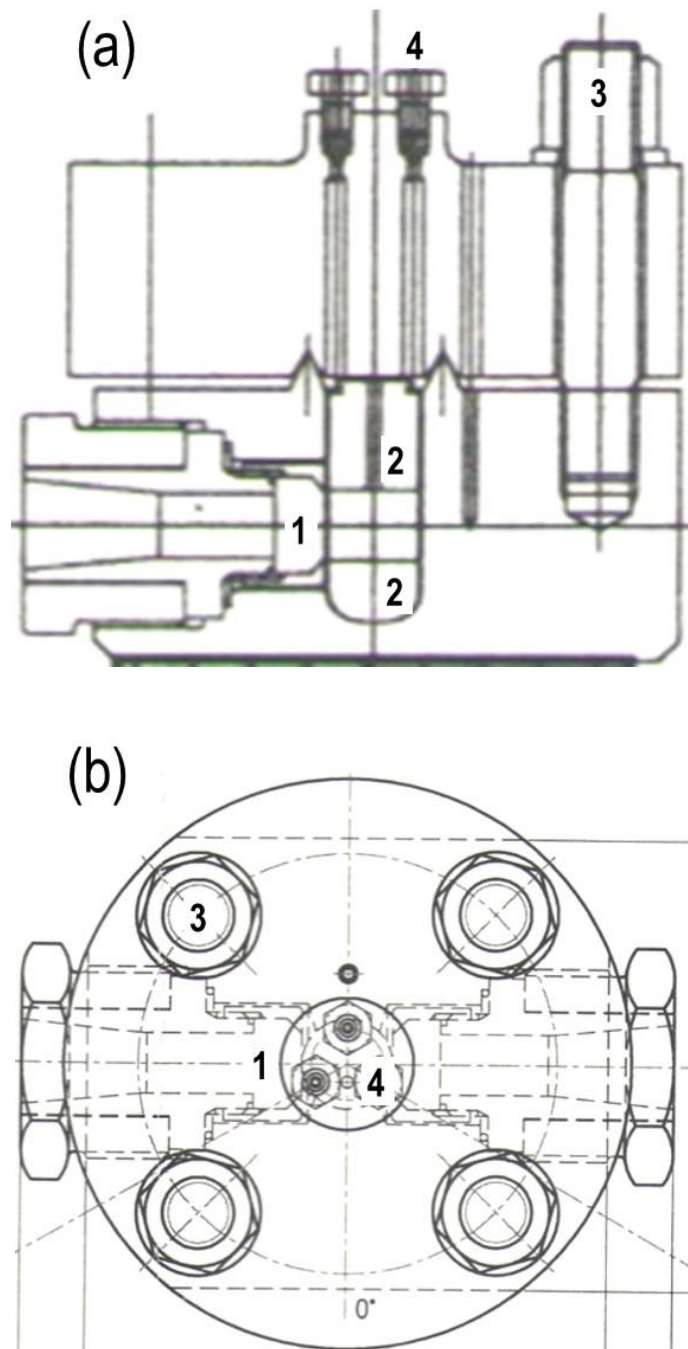
図 2-5 可視化装置の構成、および観測セルのトップビュー(a)

(b)



- | | | |
|-------------------|------------------------------------|--------------------|
| 1:distilled water | 2:HPLC pump | 3:preheater |
| 4:sapphire window | 5:rod-like heater | 6:air-cooling line |
| 7:heat exchanger | 8:backpressure regulator | |
| 9:cooling fins | 10:sample holder and cold cylinder | |
| 11:magnet | 12:CCD camera | |

図 2-5 観測セルのサイドビュー(b)



1:sapphire window	2:spacer
3:bolt and nut	4:sealing cap

図 2-6 回分式可視化セル
サイドビュー(a) トップビュー(b)

第3章 プリント基板を用いた検討

本章においては、実廃棄物としてプリント基板に着目した種々の検討について示す。

3.1 プリント基板からの Au および Cu 回収

3.1.1 プリント基板とは

種々の電気・電子機器は電気信号によって動作するため、電気信号の制御が機器の動作や性能を決定付ける。電気信号の制御には多数の電子部品・素子類が必要であり、より高度な制御を行うために回路を複雑化させる必要があることが知られている。その一方で、機器類に対する小型化という要請を満足するべく、電子部品・素子類を集積的に配置し電子回路を形成する技術が重要となっている。

この様な技術に関して、絶縁体平板上に印刷された導電体上に素子類をはんだ等で接着固定するという電子回路形成手法は、1900 年代前半から導入されてきたものであるが、2014 年現在も非常に有用な回路形成手法としてその地位を保ち続けている。この様に形成された回路を「プリント回路板 (Printed Circuit Board)」と称し、回路が実装される前の段階の、有機絶縁体平板上に導電体が印刷されることで配線機能を有した電子部品を「プリント配線板 (Printed Board)」と称する[42-43]。本論文において「プリント基板」とは、プリント配線板を指すものとする。

プリント回路板におけるプリント基板は、導電体上に素子類を固定する基材としての役割を担っている他、プリント回路板そのものの機械的強度や電気的特性、耐熱耐湿性にも関与する重要な部材である。電気・電子機器の性能に密接に関与するこれらの性質を操作するため、プリント基板の製造においては、導電体と絶縁体の材料の選択、構造の複雑化などといったアプローチが行われている。表 3-1 (参考文献[43-44]をもとに作成) にプリント基板の分類を示す。ここに示す分類はプリント基板の構造および組成によってなされるものであり、それぞれのプリント基板について適した用途や価格が異なることが知られている。本研究において扱うプリント基板はこの分類において、「ガラスエポキシ基板」と呼ばれるタイプである。

ガラスエポキシ基板は、ガラス繊維を用いて作成した織布 (ガラスメッシュ) にエポキシ樹脂を含浸させて硬化処理を行った、FR-4 と呼称される基板に銅箔を挟んで作製した電子部品を指す。ガラスエポキシ基板の材料特性を決定付ける因子を、各成分について表 3-2 (参考文献[43-44]を元に作成) に示す。このように、各成分の材料特性あるいは製造方法の操作によってガラスエポキシ基板としての最終的な材料特性を操作し得るため、幅広

い用途への適用が可能であるといえる。

また、プリント回路板において重要となる部品の配置や接着方法は、プリント配線板に形成する回路の形状や様式に依存している。すなわち、部品の実装においては基板表面への金属配線・基板の層間の接続・レジストと呼ばれるマスク材の配置・接着する電子部品の構造やサイズといった要因によって複雑な形状の電子回路が構成されることが多い。この他、基板の積層数も目的となる電子回路の形状によって異なる。

以上より、製品としてのプリント基板は、要求される特性に対して操作できるパラメータは非常に多く、同一の品目内においても製品間の性質の差異が非常に大きいことが特徴であるといえる。

3.1.2 プリント基板の処理による効果および現在の問題点

プリント基板は多数の電気・電子機器に使用されている。これはすなわち、主に都市部のオフィス等に存在しており、かつ電気・電子機器の廃棄時に極めて高い確率で発生することを意味している。プリント基板に限らず、このような都市鉱山としての意味合いを持つ廃棄物は金属部材の集積度が高く[8]、白鳥ら[7]の報文においては「人工鉱床」とされる金属含有ポテンシャルの高い廃棄物であるとされる。

この様な廃棄物から資源を回収し、マテリアルフローに還元し得た場合のインパクトの大きさは第1章に記載した表1-1に示すとおりである。また、わが国において、銅の年間需要に対する「電気電子分野向け伸銅」の需要割合は約15%[45]、金の年間需要に対する「電気通信機・機械部品向け」の需要割合は約50%[46]を占める。この様なことから、電気電子機器に極めて広く存在する品目としてのプリント基板のリサイクルが持つ意味合いも決して小さいものではないと推察される。

一方で、廃電気電子機器の再資源化処理に至るまでの、排出者→運搬者間の回収事業、運搬者→処理業者への引渡し事業、あるいは実際の処理といった実事業は主として民間事業者、あるいは地方公共団体の活動に委ねられている部分が多い[47]。この様な背景から、回収率の伸び悩みや、資源の国外流出の他、流出した国外における不適正処理といった問題点が残っているのが現状である[48]。

3.2 現行の処理法および既往研究

3.2.1 現行の処理法について

プリント基板からの無機物(主に銅)回収を目的とした現行の処理法における難処理性の

原因のひとつは、銅がガラスエポキシの層間に挟在あるいはエポキシ樹脂内に配線されているという混合形態によるものである。また、エポキシ樹脂が強く硬化処理されていることに起因して、硬く難燃性であるほか、種々の有機溶媒に溶解しにくい、あるいはおかされにくい性質も難処理性の原因である。

現在のプリント基板の主な処理フロー[49-54]は、主として銅の製錬工程における原料とするための処理を目的とするものである。すなわち、破碎および磁力選鉱、熱処理、浸出法などが行われ、処理後それぞれが適する製錬工程(乾式・湿式)の原料として取り扱われる。例として、乾式製錬の工程図を図 3-1 に引用する[49]。

一方で上述の難処理性によって、処理プロセスに要求される性能が高くなる傾向にあるきらいがある。例えば破碎工程におけるシュレッダー刃の材質に求める高品質化や、熱処理温度の高温化(>1000 °C)といった影響が考えられる。その他、浸出法においては王水などの強酸、あるいはシアン化ナトリウムのような毒物の使用が必要であることから環境リスクが極めて高いといえる上、複雑な配線部分や層間の挟在部分など液体が接触しにくいといったモルフォロジー的な問題も考えられる。

3.2.2 高温高圧水とプリント基板

既往の研究

上記のような傾向にあるプリント基板に超臨界水処理を適用すると、種々の分解反応によって有機物を除去し、固体として残存する無機物を再生することが可能であると考えられる。この様な着想のもと、プリント基板を高温高圧水処理する複数の検討例が報告されている。

Chien ら[55]は、プリント基板中のエポキシ樹脂に含まれる場合がある臭素に着目し、酸化反応によるエポキシ樹脂の除去および臭素分の固定化による銅化合物の回収を検討した。593-793 K, 240 atm, 5-10 min の条件において NaOH を共存させ超臨界水酸化処理を行った。その結果、70-90 %程度のエポキシ樹脂が分解された他、遊離する臭化物イオンを Na^+ によって捕捉し、臭化ナトリウムの形で固定されたとしている。また、銅は酸化物、水酸化物の形で回収された。

また、検討目的が有害な含臭素プラスチックの分解であって無機有価物の回収でないという違いはあるが、Yin ら[56]によって水熱分解によるエポキシ樹脂の分解および臭素分の固定化の検討がなされている。240-400 °C の温度範囲において、添加物を塩酸、酢酸、水酸化ナトリウムと変化させて分解実験を行っている。その結果、無触媒系においてエポ

キシ樹脂の分解率が 5-90 % までの正の温度依存性を示したほか、NaOH に分解を促進する効果が報告されている。また、臭素分の挙動に関する議論はない一方、有機物の生成物に関して詳細な検討が行われており、臭素を含まないアルキルフェノール類が主生成物であることを報告している。また、この分解反応はビスフェノール A を経由し、熱分解反応と加水分解反応の寄与がそれぞれ温度によって異なることを考察している。

また、Xiu らのグループは回収した金属を精製あるいは材料合成プロセスと組み合わせることを前提とし、プリント基板の超臨界水処理を継続的に研究している。具体的には電解質と処理後回収物を混合して電流を流すことによって金属の濃縮を行う動電学的プロセスとの組み合わせによる回収[57]、塩酸による溶解と動電学的プロセスの組み合わせによる銅チタン系ナノ粒子(光触媒)の合成[58]、同様のプロセスにおけるポリビニルピロリドン添加によるナノ粒子の粒径制御[59]、酸浸出プロセスとの組み合わせによる回収[60]などが挙げられる。また、回収対象物としている金属は銅だけでなく、鉛[57]、亜鉛・マンガン・クロム・カドミウム・スズ[60]などベースメタル類に広い。なお、713 K, 30MPa, 1 h の超臨界水酸化によって 97.8 % の有機物が分解されたとしている[57]。

以上のように、プリント基板に含まれるエポキシ樹脂を超臨界水中において分解することで無機有価物を回収する手法の検討例は既に多い。すなわち、超臨界水処理技術の適用性は既に示されていると考えられる。

本章におけるプリント基板

一方で、プリント基板の大きな特徴である多様性が超臨界水処理に及ぼす影響については報告が不足している。例えば、金属種については、Xiu らの報告におけるプリント基板には鉛等のベースメタルが含まれるが、現在使用されるプリント基板には、EU における RoHS 指令による規制や、各国の無鉛化の取り組みのため、鉛はんだの使用が回避される傾向にある。実際に、本検討において使用したプリント基板には、導電体として銅の他に金などが含まれる一方で鉛や砒素などは含まれず、金属の組成が異なっている。また、難燃剤として含まれるとされていた臭素も検出されていない。

また、分解のメカニズムに関しても、Yin らの検討においては有機物が、Chien らの検討においては回収した銅化合物の表面状態などが詳細に検討されているが、これまで多く検討されてきたポリマー単体の超臨界水処理と異なる点や、酸化とそれ以外の処理における処理メカニズムの違い等を検討した例は非常に少ない。

3.2.3 本検討で使用したプリント基板の組成

本検討において使用したプリント基板のそれぞれの読み取れる型式番号、判明したメーカーを表 3-3 に、成分重量比を表 3-4 に、プリント基板のそれぞれの外観を図 3-2 に示す。なお、いずれも表 3-1 の分類におけるガラスエポキシ型であり、最終的に残存するガラスメッシュが複数枚であることから、ガラスエポキシの多層型基板であると考えられた。成分重量比は図 3-3 に示すフローチャートの通りに分析および算出した。

まず、プリント基板を鋏あるいはニッパーを用いておよそ 5-10 mm² 程度のシート状に細断し重量を測定した。69 wt.% 硝酸（関東化学製、試薬特級）および濃塩酸（和光純薬工業製）をモル比 1:3 で混合することで王水を調製し、細断したプリント基板を 20-30 h 程度浸漬させることで含まれる金属を溶解させた。王水を用いた Au の溶解反応、および硝酸と Cu の溶解反応は、それぞれ下式に示す通りである。



王水中に溶解した金属類は ICP により定量し、各金属の成分重量比を算出した。王水処理後の残存固体を蒸留水で洗浄した後に真空乾燥を行い、乾燥重量を測定した。この残存固体をマッフル炉（ETR-25K、いすゞ製作所）を用いて 800 °C まで昇温し 3 h 保持することで含まれる有機物を燃焼させた。最終的に得られる固体を重量測定し、炉を用いた燃焼処理の前後における重量変化を有機物量、最終的に残存した粉末重量をガラス骨格重量とした。

また、上述の成分重量比のキャラクタリゼーションとは別に、プリント基板を直接 XRD にて測定し、含有金属やその酸化状態についてデータベース（JCPDS カード）との照合を行った。各プリント基板について、XRD チャートを図 3-4 に示す。ここから、回収対象物として含まれる金属は金属 Au および金属 Cu であることのほか、無機骨格中に添加剤として含まれる BaSO₄、導電体の一部と考えられる金属 Ni、また一部にははんだとして用いられたと考えられる Ag₂O および β-Sn の共存も確認された。なお、プリント基板に一般的に難燃剤として含まれるとされる Sb および Br については、本検討で用いたプリント基板のいずれからも検出されなかった(XRD 測定, ICP-MS による定性分析などによる)。

3.3 実験結果

3.3.0 処理の手順について

プリント基板の超臨界水処理は次の通りに行った。反応および分析のフローチャートを図 3-5 に示す。処理対象物、蒸留水および、条件によっては酸化剤等の添加剤を反応器に封入し、熱浴に投入して反応を進行させた。熱浴から取り出し、水浴により急冷することで反応を停止後、所定量の蒸留水を使用して反応管内部の固体および液体を洗い出した。このように回収された固体および液体は遠心分離機を用いて分離し、上澄み液を回収後、TOC 計、ICP、GC-FID 等の機器分析を行った。分離された固体は真空乾燥機を用いて乾燥し、重量を測定した後に XRD による機器分析を行った。その後、王水に回収固体を 20 h 程度浸漬させることで金属を溶解させた。さらに乾燥重量を測定し、マッフル炉を用いて空気雰囲気下で 800 °C まで昇温させ 1 h 保持することで有機物を燃焼させ、残存物の重量を測定した。

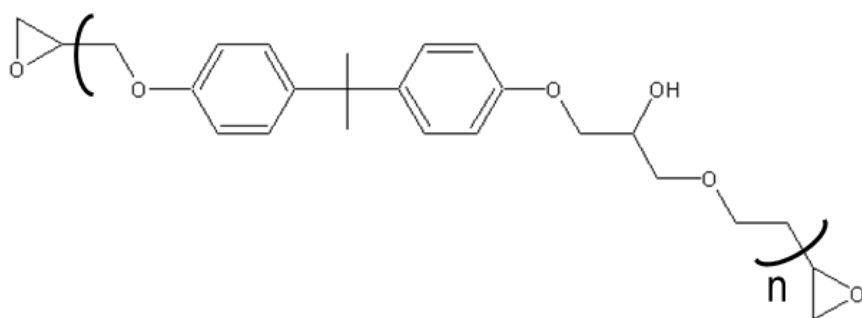
有機物の分解の指標として有機物残存率および TOC 残存率を、回収対象物の回収率の指標として金属溶出割合を、それぞれ下式で定義した。

$$\text{有機物残存率} = \frac{[\text{回収固体中の有機物重量}]}{[\text{未処理時の有機物重量}]}$$

$$\text{TOC 残存率} = \frac{[\text{水中に溶存する有機体炭素重量}]}{[\text{未処理時の有機体炭素重量}]}$$

$$\text{金属溶出割合} = \frac{[\text{水中に溶存する金属重量}]}{[\text{未処理時の金属重量}]}$$

なお、未処理時のプリント基板に含まれる有機物は、下に示すビスフェノール A-エポキシロルヒドリン共重合体のうち、n=1(ビスフェノール A ジグリシジルエーテル)であると仮定して試算を行った。なおビスフェノール A ジグリシジルエーテルは、エポキシ樹脂のプレポリマーとして一般的に使用されている化合物である。



3.3.1 酸化反応による回収（基板 A）

結果：処理後、回収物の外観について

400 °C、25 MPa、酸素量論比 3.6 倍（有機物の完全な酸化に必要な量に対し）の条件下において超臨界水処理を行った。いずれの処理後も、反応器の開封時に破裂音と共に気体の噴出が確認された。回収した固体および液体の外観を図 3-6 に示す。

いずれの処理においても、固体はシート状を維持したまま回収された。反応開始後 5-30 min においては、やや褐変あるいは黒変した固体が得られた。この変色した部位はマッフル炉による処理によって消失したことから、有機物であるものと考えられる。このため、エポキシ樹脂は、超臨界水中において速やかに溶解されずに分解反応が進行しているものと推察される。有機物は 60-90 min まで処理時間を延長することで消失し、白色の無機骨格と茶褐色の部位が露出した。このような状態になったプリント基板は未処理の場合と異なり、乳鉢および乳棒を用いて容易に粉砕、粉末化できるほど脆くなっていた。茶褐色の部位は王水への浸漬によって消失したことから、回収対象の金属あるいはその酸化物であると考えられる。また、液体については、反応時間 5-15 min の時点においては茶褐色の懸濁液が得られたが、60-90 min まで処理時間を延長することによって液色が無色透明へと変化した。

結果：有機物の経時変化について

有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 3-7 に示す。いずれの値も 5 min の時点において 0.1 を下回っており、経時的に減少していく傾向が確認された。有機物残存率の経時変化から、固体有機物については、反応開始後 5 min までに 90 wt.% 以上、反応開始後 30 min までに 99 wt.% が分解されており、60 min の時点においては完全に除去されたことがわかった。また、TOC 残存率は 5 min において 0.05 以下であり、15 min

以降は 0.01 を下回った。このことから、エポキシ樹脂の分解によって生成した水溶性有機物は速やかに分解され、水中に残存しないことがわかった。

以上より、酸化剤を用いた条件においては、プリント基板に含まれるエポキシ樹脂は、超臨界水中において速やかに酸化分解され、水溶性有機物の残存もほとんどないと総括できる。

結果：無機物について

得られた固体回収物について、XRD による分析結果を図 3-8 に示す。XRD チャートからは、金属 Cu, Cu₂O, CuO, 金属 Au のピークがそれぞれ 43.3 °, 36.4 °, 35.5 °, 38.2 °において確認された。この金属 Au のピークは非常に弱く、また他の Au 化合物由来のピークは確認されなかった。また、20–30 °, 42–43 °, 52 ° において確認された多数のピークは、プリント基板の骨格に無機フィラーとして含まれる BaSO₄ 由来のピークである。

ここで、金属 Cu および Cu 酸化物の組成比を算出するために、検量線法による分析を行った。検量線法に用いた標準試料は市販の Cu, Cu₂O, CuO 粉末をそれぞれの二成分の Cu モル比が 0.1-6 になるように乳鉢を用いて混合することで作成した。このような標準試料についてそれぞれ XRD で分析を行い、各化合物に帰属される主要ピーク(43.3 °: Cu, 36.4 °: Cu₂O, 35.5 °: CuO)の面積を解析ソフト(PeakFit version4)を用いて算出した。標準的な検量線試料の分析結果を図 3-9 に示す。このように得られたピーク面積の比と Cu のモル比に基づいて近似直線を得、検量線とした。なお、検量線は機械特性を考慮し、M03X HF22 および Smartlab のそれぞれについて作成した。作成した検量線を図 3-10 に示す。

処理後回収物の XRD チャートそれぞれに対し同様の解析を行うことでピーク面積を得、算出した Cu 化合物の組成比の経時変化を図 3-11 に示す。未処理のプリント基板に含まれるのは金属 Cu のみであるが、5 min の処理によって 90 %以上の金属 Cu が酸化され、反応時間の延長と共にさらに酸化が進行することがわかった。特に有機物の残存がなくなる 60 min の時点においては、金属 Cu が残存しないことがわかった。

次いで、反応終了後の水中に溶存する金属の濃度を ICP-MS によって測定した。その結果、Cu については 0.7-8.4 ppm 程度が水中に溶存していた。Au についてはいずれもブランク値と同程度の値であった。この様に得られた水中の金属濃度を用い、算出した Cu の溶出割合の経時変化を図 3-12 に示す。図から、反応時間 5 min において 0.0005 を下回っていた溶出割合が 15 min までに一度上昇し、その後経時的に減少していく傾向が確認された。なお、ブランク値を用いて算出した Au の溶出割合は最大でも 0.01 以下であった。

ここから、Au に関しては 99 wt.% 以上、Cu に関しては 99.5 wt.% 以上が固体として回収されていることが示唆された。

以上より、酸化剤の共存によって Cu の酸化が大きく促進される一方で、超臨界水および酸化剤は金属の回収率に顕著な影響を及ぼさないといえる。

考察：無機物共存効果について

有機物の酸化分解に対する金属の影響を検討するため、金属をあらかじめ除去した試料（以降、金属除去試料と呼称）を作成および処理し、金属が除去されていない試料（以降、未除去試料と呼称）と処理結果を比較した。金属除去試料は、プリント基板を王水に 50 h 程度浸漬させることによって作成した。なお、この処理を行った後の王水を希釈し TOC 計で分析したところ、水中に溶存する有機物濃度は検出限界以下であった。また、王水に浸漬後のエポキシ樹脂の重量に顕著な増減は確認されなかった。したがって、この王水処理によってプリント基板に含まれるエポキシ樹脂は分解されていないと考えられる。

金属除去試料の超臨界水酸化は 400 °C, 25 MPa, 酸素量論比 3.3-3.8 倍（有機物の完全な酸化に必要な量に対し）の条件において行った。有機物残存率および TOC 残存率の経時変化を図 3-13 に示す。ここから、およそ 10 wt.% 程度の有機物が反応時間 5-60 min の間残存し続けることが示され、有機物が完全に固体から除去されたのは 90 min の時点においてであった。また、水溶性有機物の除去についても同様に、90 min を要した。

以上の結果を未除去試料の場合（図 3-7）と比較すると、固体有機物、水溶性有機物のいずれも比較的長時間残存していた。ここから、90 wt.% 近くの固体有機物が 5 min 以内に分解された一方で、それ以降の反応時間 15-60 min における分解反応が比較的遅かったものと考えられる。処理後に残存する有機物は、後述するチャー様の生成物であると考えられており、この様な比較的分解を受けにくい物質の超臨界水酸化反応が金属の共存によって促進されている可能性が考えられる。

この効果を検証するため、金属除去試料と同量の金属 Cu 粉末または BaSO₄ とを 400 °C, 25 MPa, 30 min, 酸化剤ありの条件において処理した。その場合、金属 Cu を添加した場合の有機物残存率は 0, BaSO₄ を添加した場合の有機物残存率は 0.11 であった(金属除去試料のみの場合は 0.095)。この様に、金属 Cu を添加した場合に有機物の分解促進効果が得られたことから、上述の無機物共存効果は主に Cu に由来するものであると考えられる。Cu は本検討で用いたプリント基板における主要な無機成分であることから、この様な分解促進効果の寄与も、各成分の中では相対的に大きいと考えられる。一方で、本検討で用いた

プリント基板のほとんどには Ni も含まれており、これらも有機物の分解除去を促進し得ると考えられる。上述した検討は Ni の触媒効果を否定するものでなく、これについては別途検討する必要がある。また、無機骨格中にフィラーとして含まれる BaSO₄ はエポキシ樹脂の分解除去に対する顕著な促進効果は示さない。

水溶性有機物についても金属除去試料の処理を行った場合のほうがより多量に残存していた。TOC 残存率はエポキシ樹脂の分解によって増大し、水溶性有機物の酸化分解によって減少する。この TOC 残存率の経時的な減少についても金属の共存によって促進されていることが示された。これに関連し、Yu ら[61]は、 γ -アルミナに担持された CuO を触媒として用いたフェノールの超臨界水酸化について報告している。

以上のような固体有機物および水溶性有機物の挙動より、金属 Cu や Cu 酸化物が酸化触媒として機能している可能性が示唆された。特に、エポキシ樹脂およびチャー様の生成物の酸化分解の促進が、無機物の分離に重要である固体有機物の除去に大きく寄与しているといえる。

考察：無機物共存効果における無機物の形態について

上述のように、有機物の分解に対して、共存する Cu が触媒的に関与している可能性が示唆された。ここで、この触媒挙動が固体として関与した結果によるものか、水中に溶出した Cu イオンの影響かについて考察する。

超臨界水中における金属 Cu, Cu 酸化物の溶解度[62-63](0.020-0.159 ppm)は、本実験における処理後の水中に溶存する Cu イオン濃度(0.7-8.4 ppm)より低く、超臨界水中においてはさらに溶存する Cu イオン量が少ない状態であると考えられる。また、上述[61]のように固体として存在する CuO の酸化触媒としての関与が報告される一方で、CuO から水中に溶解したイオンの影響については論じられていない。

ここで、超臨界水酸化法と類似した技術である湿式酸化処理の研究開発においては、水中に溶存する 100-1270 ppm 程度(より顕著には 300-5000 ppm 程度)の Cu イオンが触媒的に関与すると結論付ける報文がある[64-65]。これらの検討における Cu イオン源はいずれも硝酸銅等の水溶液であるが、超臨界条件に比べて Cu イオン濃度が高く、かつ水自身のイオン積も高い条件における効果であるといえる。以上より、共存する Cu は固体として関与しているものと推察される。このことは、図 3-7 に示された処理結果が、固体として存在する無機物の表面で進行する触媒反応の影響が反映されたものであることを示唆しているといえ、特に超臨界水中に溶解した有機物が、無機固体表面に輸送される挙動の影

響が考えられる。このことは、超臨界水の拡散性に関与する物性(水の粘度 η 、水の密度 d)の操作によって、これらの触媒的な反応を制御し得る可能性に関連付けられる。

一方で、本系が金属 Cu による影響か酸化物による影響かは判断できなかったが、この検討は、特に金属 Cu が長時間の反応においても残存する系(後述、特にプリント基板 G あるいは H)において金属除去試料を作成および処理し、比較することで解明され得ると考えられる。

3.3.2 酸化反応を利用しない回収（基板 A）

結果：処理後、回収物の外観について

400 °C、25 MPa の条件下において超臨界水処理を行った。回収した固体および液体の外観を図 3-14 に示す。

いずれの処理においても、固体はシート状を維持したまま回収された。酸化剤を用いた場合と異なる点として、反応時間 5-90 min のいずれにおいてもやや褐変あるいは黒変した固体が残存し、顕著な経時変化が確認されなかった。エポキシ樹脂は、超臨界水中において速やかに溶解されずに分解反応が進行しているものと推察される。この黒変した固体はジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、エタノール、トルエン、アセトン、酢酸のいずれにも溶解しなかった。黒変部はチャー様の分解生成物であると推測される。なお、酸化を行った場合と異なり、反応後の固体は乳鉢および乳棒で粉砕できるほどには脆くならなかった。

また、液体については、茶褐色から黄褐色の懸濁液が得られ、反応時間の延長と共に色味が強くなっていったことが確認された。この懸濁液は遠心分離により、黄褐色の沈殿と無色の液体に分離された。黄褐色沈殿はジクロロメタンに溶解することが確認された。未反応のエポキシ樹脂は上述した有機溶媒のいずれにも溶解しないことから、この黄褐色沈殿は、エポキシ樹脂が超臨界水中に溶解後、室温において析出した物質でないといえ、エポキシ樹脂の分解により生成した物質であると考えられる。

結果：有機物の分解について

有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 3-15 に示す。有機物残存率より、固体に含まれる有機物は反応時間 5-30 min において分解され、およそ 70 wt.% が除去された。30 min 以降においては有機物残存率に顕著な変化が確認されず、固体有機物は完全に除去されなかった。上述の黒変した固体の残存を考えると、チャー様の反応生成物

が分解されずに残存したものと推察される。また、TOC 残存率より、水中に溶存する有機物の量については反応時間 5-90 min において顕著な変化が確認されなかった。

酸化剤を用いない条件においては、加水分解の促進が重要であると考えられる。そこでよりイオン濃度の高い温度条件である 280-380 °C の処理条件において、温度依存性の検討を行った。なお、反応圧力は 280, 330 °C の場合は飽和蒸気圧、380 °C の場合は 25 MPa とし、反応時間は 5-30 min とした。

反応温度 280-380 °C、反応時間 5-30 min のいずれの処理においても、得られた固体に黒変が確認されなかった。ここから、上述したチャー様の有機物の生成反応が抑制されている可能性が考えられる。反応温度 280 °C においては、得られた液体はいずれもわずかに白濁していた。反応温度 330 °C においては、280 °C と同様のわずかに白濁した液体が 5-15 min において得られ、30 min においては茶褐色から黄褐色の懸濁液が得られた。反応温度 380 °C においては、いずれも茶褐色から黄褐色の懸濁液が得られた。

ここで、各反応温度における有機物残存率の経時変化を図 3-16 に示す。なお、図には 400 °C における処理結果(図 3-15 と同一のデータ)を併記してある。ここから、280-380 °C の温度条件においては、より高温において固体有機物の分解が促進されたことが示された。特に反応温度 380 °C においては、15 min までに 90 wt.% 近くの有機物が固体から除去されており、反応温度 400 °C における処理よりも有機物の分解が促進されていることが確認された。

また、有機物残存率の顕著な減少が確認されなくなるまでの時間についても異なっており、380 °C における処理が最も短時間で顕著な変化が確認されなくなった。一方でそれ以外の温度における処理については、30 min まで有機物残存率の減少が継続していた。

これらの点から、有機物除去の促進は、上述したチャー様の物質の生成が抑制されたこと、および未反応のエポキシ樹脂の分解が促進されたことが可能性として考えられる。特に 380 °C における比較的高いイオン濃度がエポキシ樹脂の加水分解を促進した可能性が考えられる。一方でより低温の処理条件においては、イオン濃度こそ 380 °C 以上の条件に比べて高いものの、有機物残存率が高い値にとどまった。この原因は反応温度が十分でなく、分解反応の速度が低かったためと考えられる。

次いで、各反応温度における TOC 残存率の経時変化を図 3-17 に示す。なお、図には 400 °C における処理結果(図 3-15 と同一のデータ)を併記してある。ここから、280-380 °C の温度域においては、温度の上昇に伴って、より多量の水溶性有機物が生成していることが確認された。すなわち、この温度域における有機物分解の促進が示されたといえる。一

方で 400 °C においては水溶性有機物の残存量が低減している。この原因については次次項において考察する。

結果：無機物について

得られた回収固体について、XRD による分析結果を図 3-18 に示す。XRD チャートからは金属 Cu および金属 Au のピークがそれぞれ 38.2°および 43.3°において確認され、Cu 酸化物に由来するピークは確認されなかった。また、20–30°, 42–43°, 52° において確認された多数のピークは、プリント基板の骨格に無機フィラーとして含まれる BaSO₄ 由来のピークである。その他、44.5°において確認されたピークは金属 Ni に由来するものであると考えられる。

次いで、各金属の溶出割合を ICP-MS による分析から算出した。なお、酸化剤を用いた場合と同様に、いずれの試料においても、水中に溶存する Au 濃度はブランク値と同程度であった。Cu の溶出割合の経時変化を図 3-19 に示す。ここから、5-90 min の反応時間において、当初 0.003 程度であった Cu の溶出割合が 0.001-2 程度にまで経時的に減少していく傾向が確認された。この原因については、熱浴に反応器を投入後の温度履歴の影響が考えられる。すなわち、比較的低温のイオン濃度が高い条件において金属 Cu が溶出し、その後、超臨界条件において徐々に析出することでこの様な減少傾向を示したものと推察される。この傾向から、Au に関しては 99.8 wt.% 以上、Cu に関しては 99.7 wt.% 以上が固体として回収されたことが示唆された。

以上より、酸化剤を使用しない場合は Cu の酸化を回避することが可能であると共に、同程度の回収率で金属 Au および金属 Cu が回収され得るといえる。

考察：水溶性有機物と分解機構

280-380 °C の処理後、得られた水中に溶存する有機物を GC-MS および GC-FID を用いて分析した。本分析において GC-MS および GC-FID はそれぞれ同一のカラムを用いていることから、GC-MS において得られたガスクロマトグラムおよび MS スペクトルから GC-FID におけるピークの出現順序を推測し、それに基づいた定性を行っている。なお、GC-MS において検出可能であり、かつ、GC-FID で検出できない化合物としてアルデヒド類や含塩素化合物などが挙げられるが、いずれの場合も今回は確認されなかった。

GC-FID による分析から得られた典型的なクロマトグラムおよび各ピークのアサイン結果、カラムオープンの温度プロファイルを図 3-20 に示す（反応温度 380 °C、反応時間 15

min)。ここから、芳香族としてフェノールや各種アルキルフェノール類など、脂肪族として 2-プロパノールや酢酸などが確認された。各化合物の保持時間および示性式、化合物名および ECN 数(後述)を表 3-5 に示す。

ここで、各化合物の生成量を検討するため、ECN(有効炭素数：Effective Carbon Number)を用いた半定量分析を行った。GC-FID は有機体炭素に対して感度をもつが、炭素の結合状態や、その炭素に結合している官能基あるいは元素種等によって感度が変わることが知られている。これまで種々の化合物を用いた実験的検討により、結合した官能基や電子状態によって、それぞれの有機体炭素に対する一般的な補正係数が算出されてきている[66-72]。この係数を ECN と呼ぶ。本分析においては、ECN の相対値を用いた補正を行うため、芳香族系の化合物についてはベンゼン、脂肪族系の化合物については酢酸を標準物質として使用した。ベンゼンおよび酢酸についてモル濃度対ピーク面積の検量線を作成し、得られた検量線の傾きに対して各化合物同士の ECN 値の比を用いて補正することで、各化合物についての検量線とし、水中の濃度を算出した。

この様に得られた各化合物のモル濃度を簡単のため C 濃度に変換し、カーボン収率の形で比較を行った。カーボン収率は下式で定義した。

$$\text{カーボン収率} = \frac{[\text{各化合物中の有機体炭素重量}]}{[\text{未処理時の有機体炭素重量}]}$$

得られた各化合物のカーボン収率を図 3-21 に示す。脂肪族として 2-プロパノールおよび酢酸、芳香族かつ主要なアルキルフェノール類としてフェノール、*o*-クレゾール、2,4-ジメチルフェノール(キシレノール)、*p*-イソプロピルフェノール、*p*-イソプロペニルフェノールについて分析を行った。

2-プロパノールおよび酢酸については、一様な傾向は得られなかったが、反応温度 280 °C の低温から生成量が増える傾向にあった。また、比較的高温の条件においては生成量が一部経時的に減少する傾向も確認された。

一方で、主要なアルキルフェノール類については、*p*-イソプロペニルフェノール(380 °C)を除くいずれの場合についても生成量が経時的に増大した。また、いずれの化合物についても温度の上昇に伴って生成量が増大する傾向が確認された。この傾向はクレゾール類やキシレノール類、*p*-イソプロピルフェノールについて特に極端であって、380 °C において大きく生成量が増大することが確認された。

280-380 °C における TOC 濃度の増大はエポキシ樹脂の分解反応が主に寄与すると考え、TOC 残存率に対するアルキルフェノール類の選択率(alkyl phenols selectivity)の温度依存性を図 3-22 に示す。この様に反応温度により生成物の組成が大きく変わることから、反応機構の変化を示していると考えられる。

エポキシ樹脂は、上述したプレポリマーに硬化剤を反応させることでエポキシ基を開環させ、ベンゼン環同士が架橋された高次構造を形成させたものである。比較的低温の処理においては、この架橋構造部分が加水分解を受けることで、2-プロパノールや酢酸が生成するものと考えられる。より高温の処理条件においては、ビスフェノール様の主骨格部分の分解が促進されることで、アルキルフェノール類の生成量が顕著に増大するものと考えられる。

しかし、処理温度 400 °C においては 380 °C の場合と比較して TOC 濃度が減少する傾向が得られている。(図 3-17) Huelsman らの論文[73]において、触媒を用いない場合のフェノールの超臨界水ガス化反応の転化率は、反応温度 500 °C においても反応時間 30 min の時点ではほぼ 0 であるとの報告がなされている。このことから、本検討における TOC 濃度の減少についても、エポキシ樹脂の分解によって生成したアルキルフェノール類が二次分解を受けガス化し、有機体炭素が水相から気相に移動したことが原因ではないと考えられる。一方で Yong らの論文[74]において、370-450 °C におけるフェノールの超臨界水ガス化においては、温度の増大に伴ってチャーの生成反応が促進されることが報告されている。このようなことから、TOC の減少は、上述したチャー様の有機物の生成反応が促進されたこと、あるいは再重合によって水相から固体有機物が生成し析出したことが原因と推察される。

これらの挙動を固体有機物の挙動と併せて考察すると、

亜臨界：イオン濃度が高い一方、低温であり反応速度が十分でないためにエポキシ樹脂の主骨格構造が分解されにくく、固体有機物の除去は比較的遅い。エポキシ樹脂は架橋構造のみ分解され脂肪族の水溶性有機物が生成する

超臨界（臨界点近傍）：イオン濃度は比較的高めかつ反応速度も十分なため、エポキシ樹脂の主骨格が比較的迅速に分解され、有機物残存率は比較的低くなる。水溶性有機物としてはエポキシ樹脂の主骨格由来のアルキルフェノール類が生

成し水中に溶存する

超臨界($\geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) : 高温のため、エポキシ樹脂の主骨格が分解されて生成するアルキルフェノール類からチャー様の物質が生成し、臨界点近傍の場合よりも多量の固体有機物が残存する。このため有機物残存率は臨界点近傍の場合と比べて高く、水溶性有機物量は少なくなる傾向にある

以上のように総括できる。すなわち、酸化剤を用いない場合の処理においては、チャー様の物質の生成を抑制しつつ、高いイオン濃度を保ちながら十分な反応速度を得る温度制御が重要であるといえる。

3.4 性質の異なるプリント基板を用いた検討

ここまでの検討から、

- ① 酸化剤を用いた場合、有機物は主に Cu の共存効果により 60 min までに速やかに除去された。一方で Cu は 5 min の時点で酸化され、30 min 以降は金属 Cu が残存せず全て酸化物として回収された
- ② 酸化剤を用いない場合、主に加水分解の促進およびチャー様有機物の生成抑制によって最大 90 wt.% 近くの有機物が除去された。Cu に酸化物は確認されず、金属 Cu として回収された

ことが示された。

一方でプリント基板は 3.1 節において述べたとおり多様性が特徴の製品であって、様々な特徴を持つ他の基板種に対しても本処理が拡張され得るかを検討することが重要であると考えられる。そこでさらに 7 種のプリント基板を用いた実験的検討を行い、超臨界水処理による無機物回収が拡張されうるかを検討した。まず 1 種のプリント基板を選択し、3.3 節と同様の実験的検討と共に超臨界条件における条件依存性を検討し、上記の考察の妥当性および本処理法の拡張性を考察した。その後、残る 6 種のプリント基板について、標準的な条件において超臨界水処理を行い、有機物残存率や Cu の酸化状態について同等の結果が得られるかどうかを検証した。

3.4.1 酸化剤を用いた場合（基板 B）

結果：有機物除去について

表 3-3 および表 3-4 に示した基板 B について、400 °C、25 MPa、酸素量論比 6.8 倍（有機物の完全な酸化に必要な量に対し）の条件下において超臨界水処理を行った。いずれの処理後も、反応器の開封時に破裂音と共に気体の噴出が確認された。回収された固体については、3.3 節における検討と同様にシート状を維持しており、処理時間の延長によって無機骨格・金属部の露出が確認された。その他、処理後の水に対する着色、および脆くなり粉砕が容易であったことについても同様であった。

有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 3-23 に示す。有機物残存率、TOC 残存率ともに経時的な減少傾向が確認された。有機物残存率の経時変化から、固体有機物については、反応開始後 5 min までに 80 wt.% 以上、反応開始後 30 min までに 97 wt.% 以上が分解されており、60 min までに完全に除去された。また水溶性有機物についても、TOC 残存率が 5 min の時点において 0.05 以下、それ以降 0.01 を下回り、90 min においては TOC 計にて検出不可の濃度であった。これらのことから、3.3 節において得られた結果と同様、エポキシ樹脂の分解によって生成した水溶性有機物は速やかに分解され、水中に溶存しないことがわかった。

以上より、これまで用いた 2 種のプリント基板に関しては、プリント基板に含まれるエポキシ樹脂が、超臨界水中において速やかに酸化分解され、水溶性有機物の残存もほとんどないという共通的な傾向が明らかとなった。

結果：無機物について

得られた固体回収物について、XRD による分析結果を図 3-24 に示す。XRD チャートからは、金属 Cu, Cu₂O, CuO, 金属 Au のピークがそれぞれ 43.3°, 36.4°, 35.5°, 38.2°において確認された。ここで、検量線法により算出された金属 Cu および Cu 酸化物の組成比の経時変化を図 3-25 に示す。ここから、経時的に Cu の酸化が進行していく傾向が確認された。一方で、酸化の速度に顕著な差異が確認された。本項において用いたプリント基板の場合、反応開始後 5 min の時点においては 80 % 近くの金属 Cu が酸化を受けずに残存しているが、3.3 節において用いたものの場合は反応開始後 5 min の時点において 90 % 以上の金属 Cu が酸化されていた。また、本項の場合は 90 min の時点においても 20 % 近くの金属 Cu が残存していることが明らかとなった。ここから、Cu の酸化速度に及ぼす基板種の影響が示唆された。

次いで、各金属の溶出割合を ICP-AES による分析から算出した。なお、いずれの試料においても、水中に溶存する Au 濃度はガラス機器由来の Si による妨害を受けるが、ブランク値と同程度の値であった。測定から、より長時間の反応によって、比較的高濃度の Cu が水中に溶存していることが示された。一方で、これらの濃度は 3.3 節における結果よりもいずれも低い値となった。この様に得られた水中の金属濃度を用い、算出した金属溶出割合の経時変化を図 3-26 に示す。ここから、Au, Cu のいずれについても 99.5 wt.% 以上が固体として回収されたことが示唆された。

以上より、酸化剤の共存により Cu の酸化が促進される点と、超臨界水および酸化剤が金属回収率に及ぼす影響については主に 3.3 節における検討と同様の傾向を得た。一方で、特に Cu が酸化される速度については顕著な差があり、この点について基板種間の影響が示唆されたものと考えられる。

結果：Cu の酸化状態の温度依存性について

Cu の酸化速度に及ぼす反応温度の影響を検討するために、反応圧力・酸素量・反応時間をそれぞれ 25 MPa, 量論量の 6.8 倍、90 min に固定し、温度を 380-450 °C まで変化させ処理を行った。なお、この場合に得られた固体回収物について、有機物残存率はいずれも 0 であった。

得られた固体回収物について、XRD による分析結果を図 3-27 に示す。ピークから確認された化合物については、400 °C における処理と同一であった。検量線法により算出された金属 Cu および Cu 酸化物の組成比の温度依存性を図 3-28 に示す。380 °C においては、主な Cu の酸化状態は Cu_2O であり、金属 Cu についても 25 % 程度が反応時間 90 min まで残存した。一方で 450 °C においては、95 % 程度が CuO として存在しており、より顕著な酸化の促進が確認された。以上の傾向より、回収対象物である Cu の酸化速度が、温度と正の相関を示すことがわかった。

結果：金属の共存効果について

3.3 節において発現が確認された金属の共存による有機物の分解反応の促進効果について、本基板種においても同様に発現するかどうかを検討した。検討手法は 3.3 節と同様、金属除去試料を作成および超臨界水処理するものであり、未除去試料と処理結果を比較した。

金属除去試料の超臨界水酸化は 400 °C, 25 MPa, 酸素量論比 6.6 倍（有機物の完全な酸

化に必要な量に対し) の条件において行った。有機物残存率および TOC 残存率の経時変化を図 3-29 に示す。ここから、5 min の時点においては 70 wt.% 以上、30 min の時点においては 30 wt.% 以上の固体が残存していることが確認された。一方で、有機物が完全に固体から除去されたのは 60 min の時点においてであり、未除去試料の場合と同様であった。また、水溶性有機物については 10-数 % 程度の有機物が 5-30 min の間残存し続けた。

以上の結果を未除去試料の場合 (図 3-23) と比較すると、反応の比較的初期(5-30 min)における固体有機物の残存量が特に大きく変化したことが示された。この事は、特に反応初期に分解を受けると考えられる未反応のエポキシ樹脂の酸化分解が、未除去試料において大きく促進された可能性を示唆している。一方で、有機物が完全に除去されるまでに要した時間に顕著な変化がないことは、3.3 節において有機物除去率を大きく左右したチャー様の生成物の量が比較的少なかった (後述) ことが原因として考えられる。

また、水溶性有機物に関しては 3.3 節と同様に残存量・残存し続ける時間共に未除去試料において減少していることから、3.3 節において考察した金属 Cu あるいは Cu 酸化物が酸化触媒として機能しており、アルキルフェノール類の酸化分解を促進したものと考えられる。

以上のような固体有機物および水溶性有機物の挙動より、基板種が異なっている場合についても、金属の共存による有機物の分解促進効果が発現することが明らかとなった。特に、エポキシ樹脂および水溶性有機物の分解が顕著に促進された。

以上の結果から、酸化剤を用いた場合については、2 種のプリント基板 (基板 A,B) はほぼ同様の機構によって処理され得ることが確認された。

3.4.2 酸化剤を用いない場合 (基板 B)

結果：有機物除去の傾向と条件依存性について

基板 B について、400 °C、25 MPa の条件下において超臨界水処理を行った。回収された固体については、3.3 節における検討と同様に褐変あるいは黒変しつつもシート状を維持しており、反応時間の延長による顕著な外観上の変化は確認されなかった。その他、処理後の水に対する着色や硬さの維持についても 3.3 節における検討と同様であった。

有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 3-30 に示す。有機物残存率については経時的な減少傾向が、TOC 残存率については経時的な増加傾向が確認された。有機物残存率の経時変化から、固体有機物については、反応開始後 5 min までに 60 wt.%

以上が分解され、その後 90 min まで分解反応が緩やかに進行し続けることがわかった。水溶性有機物についても、TOC 残存率が反応時間 5 min において 0.2 以上、90 min において 0.4 近くであったことから、上記の継続的な分解反応を示唆しているものと考えられる。

酸化剤を用いない条件においては、チャー様の生成物は極めて分解が遅く、有機物残存率の見かけ上の経時変化がほとんどなくなることが 3.3 節において示唆されている。一方で本項においては分解反応が 90 min まで緩やかにではあるが継続している。このことから、未反応のエポキシ樹脂から生成するチャー様の生成物の量が比較的少ないといった、ポリマーそのものの影響が推察される。

以上より、固体に含まれる有機物の 70 wt.% 以上が分解除去されたことや、チャー様の生成物が 90 min 時点まで残存し続けた点については共通であった。一方で、30 min 以降は顕著な分解反応が確認されなかった 3.3 節の場合と異なり、30 min 以降も有機物の分解が緩やかではあるが継続した点が異なっており、処理の機構に若干の差異が確認されたといえる。

結果：無機物について

得られた固体回収物について、XRD による分析結果を図 3-31 に示す。XRD チャートからは、金属 Cu、金属 Au のピークがそれぞれ 43.3°, 38.2° において確認された。Cu および Au の酸化物に由来するピークについては確認されなかった。

次いで、各金属の溶出割合を ICP-AES による分析から算出した。なお、いずれの試料においても、水中に溶存する Au 濃度はガラス機器由来の Si による妨害を受けるが、ブランク値と同程度の値であった。測定から、5-90 min の反応時間において、当初 0.35 ppm 程度であった水中の Cu 濃度が 0.05 ppm にまで経時的に減少していく傾向が確認された。この傾向については 3.3 節における検討と同様であり、温度履歴の影響による溶出と、超臨界条件における析出あるいは水熱反応によるものと考えられる。得られた水中の金属濃度を用い、算出した金属溶出割合の経時変化を図 3-32 に示す。ここから、Au に関しては 99.5 wt.% 以上、Cu に関しては 99.7 wt.% 以上が固体として回収されたことが明らかとなった。

以上より、本項の場合においても、Cu の酸化を回避しつつ、酸化剤を用いた場合と同程度の回収率で金属 Au および金属 Cu が回収され得た。この点から、酸化剤を用いない場合について、両基板種間の影響は無視できるものと考えられる。

考察：超臨界条件における有機物除去の条件依存性

3.3 節において、酸化剤を用いない処理においては

- ① 高イオン濃度かつ十分な温度における加水分解の促進
- ② 高温で進行するチャー様生成物の生成反応の抑制

の二点が重要であると考察した。そこで本項においては超臨界条件において温度・圧力をそれぞれ変化させる検討を行い、上述の考察の妥当性を検証すると共に最適条件への指針を得ることを試みた。温度依存性は圧力を 25 MPa に固定して温度を 380-450 °C に変化させることで、また圧力依存性は温度を 400 °C に固定して圧力を 25-40 MPa に変化させることで検討した。反応時間はいずれの場合においても 90 min に固定した。

この様な反応を行った後、得られた固体はいずれも褐変あるいは黒変したシート状であった。また、40 MPa における反応のみ、一部に白色のガラス骨格の露出が確認された。有機物残存率の温度依存性を図 3-33 に示す。ここから、400 °C における処理と比較してそれぞれ数 wt.% の範囲で、380 °C においては有機物の分解除去が促進され、450 °C においては有機物の分解が抑制された。このことから、3.3 節の場合ほど顕著ではないものの、臨界点近傍の温度条件における有機物除去の促進が確認された。次いで、有機物残存率の圧力依存性を図 3-34 に示す。反応圧力の上昇により、最大 85 wt.% 程度の有機物が分解除去されたことが確認された。

以上の傾向からは、水物性が比較的高密度となる反応条件において有機物の分解除去が促進されている傾向を得た。図 3-35 に、各反応条件におけるイオン積および水密度に対する有機物残存率のプロットを示す。イオン積 10^{-13} 、密度 400 kg m^{-3} 付近を境界とした直線的な傾向が確認された。このことは、イオン積 10^{-13} を境として、加水分解がより強力に促進されたことを示唆している。この様なバルクの水物性の変化に基づく反応経路の理解に関しては、Akiya らのレビュー[75]において言及されている。Antal らは、エタノールの超臨界水中における脱水反応に関する報文[76]において、水密度 400 kg m^{-3} 以上の条件では水のイオン特性が保持されるとしている。また、イオン積が 10^{-14} の条件を境として、主たる反応経路が、高イオン積の条件においてはイオン反応、低イオン積の条件においてはフリーラジカル反応となることを示唆している。この報告に関連して Westacott らは、*tert-butyl chloride* の水和反応(S_N1 反応)を対象とした計算的検討を行っている[77-78]。*tert-butyl chloride* の水和反応はイオン反応と熱反応が競争的に進行するが、支配的な機構がイオン反応から熱反応に変化する領域は水密度 300 kg m^{-3} 付近であると自モデルの外挿から推定

している。以上のような既往の検討は固体高分子を取り扱ったものではなくモデル反応であるが、バルクの水物性の変化に基づいて反応機構の変化が説明され得た事例と捉えることができる。このことから、本検討において確認された図 3-35 の傾向についても、より液相に近い領域でイオン濃度の影響がさらに顕著に現れたものと考えることができる。

以上の検討から、イオン濃度の増加がエポキシ樹脂の分解除去に寄与するという 3.3 の考察を支持する結果を得た。また、酸化剤を用いない場合についても、2 種のプリント基板がほぼ同様の有機物残存率・金属回収率にて処理され得ることが確認された。

3.4.3 標準的な条件における共通的な処理（基板 C-H）

3.3 節-3.4.2 項までの検討により、酸化剤を用いた場合/用いない場合それぞれについてプリント基板の超臨界水処理の大まかな処理の機構を描像した。本項においては、400 °C, 25 MPa という標準的な条件においてさらに他 6 種のプリント基板を処理し、有機物の分解除去および Cu の酸化状態について、同様の処理結果が得られるかを検討した。

結果：酸化剤を用いた場合

400 °C、25 MPa、酸素量論比 2.9-7.4 倍（有機物の完全な酸化に必要な量に対し）の条件下において超臨界水処理を行った。いずれの処理後も、反応器の開封時に破裂音と共に気体の噴出が確認された。回収された固体のほとんどは、これまでの検討と同様にシート状を維持しており、処理時間の延長によって無機骨格・金属部の露出が確認された。その他、処理後の水に対する着色についても同様であった。一方で、一部の固体については黒変した有機物が残存する反応時間においても金属のプレートや配線の剥落が確認された。プレートおよび配線の剥落が確認された固体の外観を図 3-36 に示す。このことは、特に表層のメッキとしてのみ金属が共存している場合においては、有機物の分解が完全でない場合でも金属を物理的に分離できる可能性を示唆している。また、前述した場合と同様に、処理後のプリント基板は脆くなり、乳鉢および乳棒を用いて容易に粉碎することができた。

まず各基板種の有機物の分解挙動について示す。各基板種における有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 3-37 に示す。固体有機物に関しては、いずれの基板種においても残存量が経時的に減少し、最も短いものでは反応時間 10 min, 最も長いものでは反応時間 45 min で固体有機物が完全に除去された。また、水溶性有機物については、一部の基板種の短い反応時間の場合で TOC 残存率の増加が確認されたが、その後減

少傾向に転じ、最終的にはいずれも経時的な減少傾向を示した。TOC 残存率はいずれも 0.1 を下回っており、最も短いものでは反応時間 10 min, 最も長いものでは反応時間 60 min で水溶性有機物が完全に分解除去されたことが示された。以上より、分解速度に差異が確認されたものの、いずれの基板種においても標準的な条件における超臨界水酸化によって有機物を固相および水相から完全に除去できることが確認された。

次いで、Cu の酸化状態について示す。各基板種について、回収された固体の XRD による分析結果を図 3-38 に示す。XRD チャートからは、金属 Cu, Cu₂O, CuO のピークがそれぞれ 43.3°, 36.4°, 35.5°において確認された。なお、金属 Au については組成比が小さいものについてはピークとして確認できず、XRD からは検知されなかった。ここで、各基板種について、検量線法により算出された金属 Cu および Cu 酸化物の組成比の経時変化を図 3-39 に示す。比較的短いものでは反応時間 15 min までに金属 Cu の残存がなくなり酸化物のみの組成となるものがあった一方で、反応時間 90 min まで 90 %以上の金属 Cu の残存が確認されたものもあった。ここから、3.4.1 項と同様に Cu の酸化速度に顕著な差異が確認されたといえる。

以上の検討から、標準的な条件における超臨界水酸化により、固相および水相から有機物が完全に除去され、エポキシ樹脂の分解による無機物回収が追加の 6 種においても共通的に達成可能であることが確認された。一方で有機物の完全な分解に要する時間が 10-60 min の間で隔たっていること、および、Cu の酸化の挙動にも顕著な差異があることが示された。

考察：金属 Cu の酸化挙動に対する形態影響の考察

上述したとおり、各プリント基板の超臨界水酸化においては Cu の組成比に大きな差異が確認された(図 3-39)。金属 Cu の酸化の挙動を数値化して比較するため、仮定的に一次反応の挙動に基づいた解析を行い、得られた見かけの速度定数の一覧を表 3-6 に示す。ここから、最も酸化が速い場合と遅い場合とで、見かけの速度定数に 100 倍程度の差異があることが確認された。この原因について、封入したプリント基板に含まれる銅板の形状の影響が発現したものと考え、解析を行った結果について論ずる。

一般的に、高温における無機物の酸化は、最表面への酸素原子の輸送、結晶格子内部への酸素原子の拡散、酸化数の異なる酸化物同士の粒界における拡散といった過程から成る。この過程を、金属平板上において酸化被膜厚さが増大する速度として表現する場合、酸化

被膜厚さの二乗値が速度定数と反応時間との乗算に相当することが知られており、放物線則と呼称される[79-85]。

$$d^2 = 2kt$$

d : 被膜厚さ, k : 放物線速度定数, t : 反応時間

図 3-11, 25, 39 において得られた結果のうち、特に金属 Cu の消費速度について放物線則の適用を試みる。

上述の理論式には例外もあり、Cu の酸化が放物線則に従うかどうかについては文献または実験条件によって異なる主張がなされている[84]。本項目においては、400 °C において放物線則が成立するとする報告[85]や、系内に存在する酸素分圧が Cu₂O や CuO の解離圧を十分に上回っていれば放物線則が成立するとしている報告[82]を信頼し、放物線則に基づく解析を行った。なお、本実験における酸素分圧は室温において 6 atm 程度に達することから、Xu ら[82]が示した銅酸化物の解離圧を大きく上回っている。

まず、酸化挙動の試算を行う。本研究において用いたプリント基板はいずれも多層型の基板であって、層間に銅板が挟在している。実験において、反応器中に封入したプリント基板の平板面積、およびプリント基板に含まれる銅の組成比から、銅板の厚みを算出し、それに対して放物線則に基づく被膜厚さの成長を試算した。この試算における速度定数については、Ebisuzaki ら[81]が示した放物線速度定数 k を用いた。試算した被膜厚さの成長によって金属 Cu が消失すると考え、金属 Cu の転化率に値を変換した。結果を図 3-40 に示す。なお、本図は各プリント基板間の相互比較が目的であって、横軸の時間スケールを記載していない。試算値から、含まれる Cu が酸化を受ける速さは $F > B > C > H > E > G > D > A$ の順であるとの傾向を得た。この傾向は、放物線速度定数 k について同一の値を用いていることから、銅板の形状の影響が示されたものと捉えることができる。すなわち、より板の厚みが小さいケースにおいて、見かけ上の転化率が大きくなると考えられる。その一方で、この試算結果は、見かけの速度定数の傾向(表 3-6)において示された傾向($A > F > D > C > E > B > G > H$ の順)と大きく異なっている。

この試算結果との更なる比較のため、実際に得られた金属 Cu の消失の経時変化(図 3-11, 25, 39)に対して放物線則を適用した解析を行った。上述の試算と同様の銅板について、酸化を受け消失した金属 Cu の割合(図 3-11, 25, 39)に応じて表面から酸化被膜が成長するものと考え、酸化被膜の厚みを算出した。この被膜の厚みの二乗が反応時間と比例すると

仮定し、放物線速度定数を得た。得られた見かけの放物線速度定数の一覧を表 3-7 に示す。この様に算出された見かけの放物線速度定数は、酸化被膜の厚みに基づく値である為、理論的には全てのケースにおいて同一の値が得られると考えられる。しかしこの解析においては、最大で 3 オーダー程度も異なった値が得られた。この様に銅板の物理形状と相関しない傾向が得られたことは、各プリント基板に含まれる金属 Cu が、同一の機構で酸化を受けていない可能性を示唆していると考えられる。

以上の試算より、各プリント基板における金属 Cu の酸化の挙動の差異を、封入したプリント基板の形状に基づいて説明することは困難であった。このことから、各プリント基板の酸化挙動の差異については、形状影響以外の要素を考慮する必要がある(第 7 章において述べる)。

結果：酸化剤を用いない場合

400 °C、25 MPa の条件下において超臨界水処理を行った。回収された固体のほとんどは、これまでの検討と同様にシート状を維持しており、褐変あるいは黒変した有機物が残存していた。その他、処理後の水に対する着色についても同様であった。一方で、金属のプレート剥落や、無機骨格あるいは金属配線の露出も一部の条件において確認された。プレートおよび配線の剥落が確認された固体の外観を図 3-41 に示す。

各基板種の有機物の分解挙動について示す。各基板種における有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 3-42 に示す。固体有機物に関しては、いずれの基板種においても残存量が経時的に減少したが、一部の基板種においては反応時間 15-30 min において有機物残存率に顕著な変化が確認されなくなった。いずれも 30 min の反応によって、60-80 wt.% の有機物が分解除去されたことが確認された。

水溶性有機物の溶存量については、C を除くいずれの基板種においても反応時間 5-30 min の間は経時的に増加する傾向が確認され、3.3 節および 3.4.2 項と同様にエポキシ樹脂の分解反応の進行が示唆された。一方で C に関しては唯一、反応時間 5-15 min において 0.2 程度の TOC 残存率の減少が示された。そこで GC-FID による生成物の定性を試みたところ、生成した化合物種や、芳香族および脂肪族の比に、3.3 節の場合と顕著な差異は確認されなかった。上述[73]の通り、本条件において無触媒ではアルキルフェノールのガス化反応は進行しにくいと考えられる。また、脂肪族の主成分である 2-プロパノール[86]や酢酸[87]についても、本条件において生成後 5-10 min オーダーでの顕著なガス化反応は進行しにくいと考えられる。基板 C の反応時間 5-15 min における有機物残存率と TOC 残存

率の経時的な減少は、アルキルフェノール類からのチャー様物質生成と未反応のエポキシ樹脂の加水分解がいずれも顕著に進行したために発現した傾向だと推察される。

以上の検討から、標準的な条件における超臨界水処理により、固相から 60-80 wt.% の有機物が除去された。この値は 3.3 節および 3.4.2 項における処理結果と同程度であることから、追加の 6 種においてもほぼ同様の性状を持った固体回収物が得られることがわかった。

考察：他のプリント基板について

表 3-1 に示したプリント基板の分類のうち、本検討で用いたものはいずれもガラスエポキシ基板を多層貼り合わせたタイプである。一方で、プリント基板の種類は豊富であって、それらを全てタイプごとに分別することは、リサイクル工程上必ずしも現実的でない。

本章における超臨界水処理は有機物の分解除去を目的としており、分解対象物はエポキシ樹脂であって、特に酸化剤を用いた場合においては完全な除去が可能であった。これは、他の基板に含まれる有機物(フェノール樹脂、ポリエステル、ポリイミド)についても同様であると考えられる。また、特に紙フェノール基板や紙ポリエステル基板については、FR-4 の場合はガラスメッシュであった骨格成分が紙であるため、酸化反応による分解後に充填剤粉末と金属配線が残るのみと考えられ、より組成の簡単な、あるいは Au, Cu の組成比が大きい回収物が得られると考えられる。

一方で超臨界水処理は無機物と無機物を分離する処理には適さない。セラミック配線板の絶縁層はセラミックスと有機物のバインダを混合し成形するが、有機物のバインダは機械的な不良を生じないために焼成段階で入念に分解除去され、ほぼ無機物のみで構成される廃棄物であると考えられる。このため、セラミック配線板からの金属回収に超臨界水を適用することは困難であると考えられる。

3.5 本章のまとめ

本章においては、プリント基板からの Au および Cu 回収における超臨界水処理の適用について検討した。

図 3-43 にプリント基板の超臨界水酸化の概念図を示す。400 °C, 25 MPa における基板 A の超臨界水酸化について、60 min の処理によってエポキシ樹脂が完全に分解除去されるこ

とで、有機物が残存しない回収物を得た。また、水中に溶存する有機物についても 90 min の時点において 99 wt.%以上が分解除去された。回収物にはガラスメッシュ、無機フィラーである BaSO₄、回収対象物の金属 Au, Cu およびその酸化物が含まれており、Au、Cu 共に 99 wt.%以上が回収された。Au については結晶構造に変化が示唆されたものの、大きな化学的変化および収率の変化はなく、ほぼ全量が固体として回収された。Cu については反応開始後 5 min の時点で 90 wt.%以上が酸化された。有機物の完全な除去が達成される 60 min においては金属 Cu が残存せず、酸化物のみが得られた。また、実廃棄物から金属を除去した試料を用いた検討により、エポキシ樹脂の分解および水溶性有機物の分解に対して共存する Cu が触媒的に関与することが示された。無機骨格として共存するガラスメッシュ(SiO₂)および無機フィラー(BaSO₄)は酸化反応に関与せず、ほとんど変化なく回収された。

図 3-44 にプリント基板の超臨界水中における加水分解の概念図を示す。400 °C, 25 MPa における酸化剤を用いない基板 A の超臨界水処理について、エポキシ樹脂が水溶性のアルキルフェノール類に分解されることで除去され、有機物残存率は 30 wt.%であった。処理温度を 380 °C まで低下させることによって有機物残存率は 10 wt.%近くまで低下するが、それ以上温度を低下させるとエポキシ樹脂の主骨格が分解されなくなることから再度増大し、適当な温度条件の設定が重要であることが示された。また、この傾向から、有機物除去には高イオン濃度における加水分解の促進・高温における一般的な反応の加速効果・高温におけるチャー生成による分解反応の妨害という 3 つのキーポイントとなる反応を考察した。無機物については、Au, Cu とともに顕著な変化を受けず、99 wt.%以上が固体として回収された。

このようなコンポーネントの挙動に着目した検討および考察が、他のプリント基板に拡張されうるか、また多種のプリント基板を共通的に処理することが可能かどうかを検討した。

超臨界水酸化について、他のプリント基板についても金属の共存効果が発現し、有機物を完全に除去することが可能であった。また、Cu にも酸化が確認された。酸化剤を用いない場合については、特に超臨界条件における条件依存性から、高イオン濃度と考えられる条件において有機物除去が促進され、一方で高温の条件においては有機物の除去が抑制されたことから上記の考察が妥当であると考えられた。

多種のプリント基板における共通的な処理としては、超臨界水酸化によって反応時間

10-45 min においていずれも有機物の完全な除去が確認された。Cu については、酸化銅の生成がいずれも確認された一方で、その速度に顕著な差異が確認された。この速度の差異は、プリント基板に含まれる銅板の形状からは説明されなかったため、他の要因を考慮する必要があると考えられる。酸化剤を用いない場合については有機物残存率 20-40 wt.% の回収物が得られ、Cu の酸化は確認されなかった。以上より、本検討で用いた 8 種のプリント基板については同等の処理結果が共通的に得られることが示された。

本章においてはプリント基板を用いたコンポーネントの挙動の把握と共に、特に実廃棄物から特定の成分を除くことによってその成分が反応において演ずる役割を考察するといった検討手法も示されたと言える。

表 3-1 プリント基板の分類(参考文献[43-44] を参考に作成)

リジッド基板	銅張り積層板	紙フェノール基板
		紙ポリエステル基板
		ガラスエポキシ基板
		ガラスポリイミド基板
	セラミック配線板	アルミナ基板
		ベリリア基板
フレキシブル基板	ポリエステル系	
	ポリイミド系	

表 3-2 ガラスエポキシ基板の特性を決定する因子
(参考文献[43-44]を参考に作成)

構成部材	操作する因子	影響される材料特性
エポキシ樹脂	分子量	軟化点、粘度、硬化特性
	剛直/柔軟性	軟化点、粘度、 ガラス転移温度(Tg)
	対称性	軟化点、粘度、 硬化特性、Tg
	立体障害	硬化速度
	官能基濃度	硬化速度、Tg、 吸湿特性、誘電特性
	官能基数	硬化速度、Tg
	水酸基濃度	軟化点、粘度、硬化特性、 吸湿特性、誘電特性
ガラスメッシュ	使用糸	樹脂含有量、樹脂との接着性、 樹脂の浸み込み、成形性、 膨張性、誘電特性
	織り密度	
	厚さ	
	幅	
	質量	
	平滑さ	
導電体	銅箔の製造法	厚さ、層間の接着性
	箔の表面処理法	層間の接着性

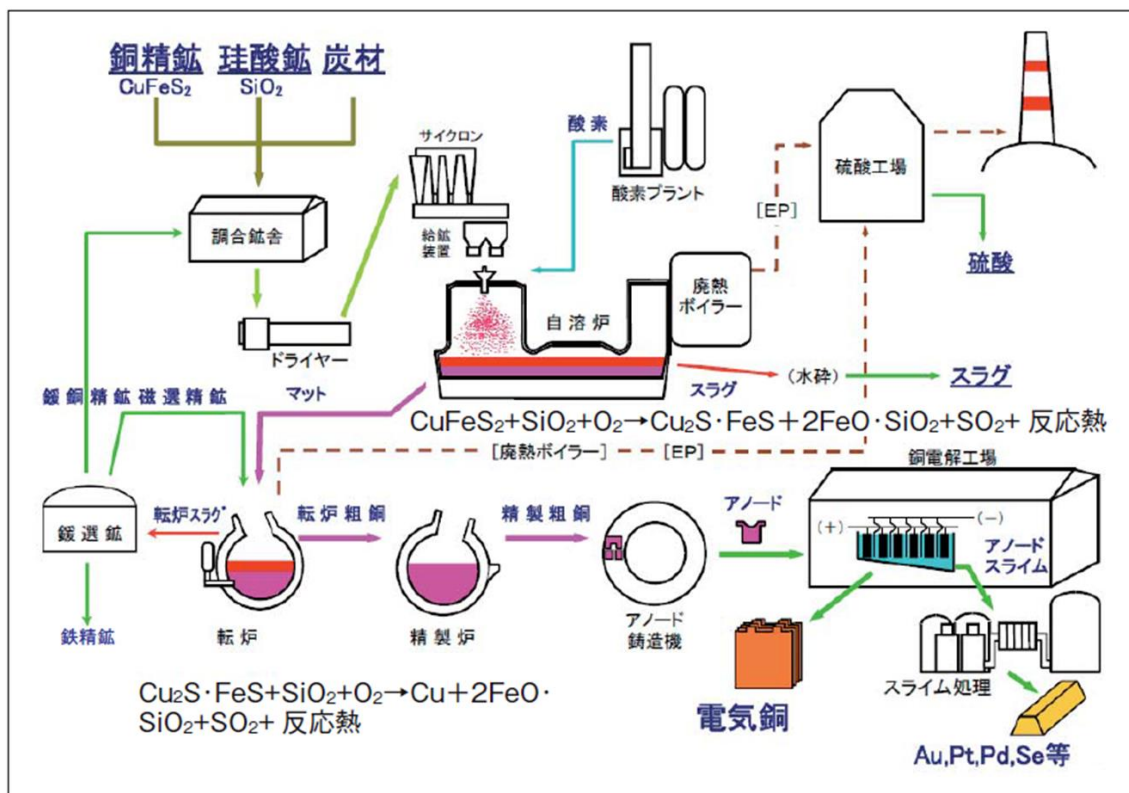


図 3-1 銅の乾式製錬の工程フロー図[49]

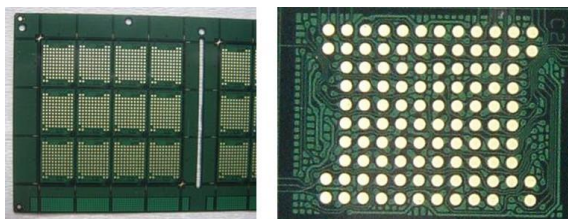
表 3-3 本検討で用いたプリント基板より読み取れた
型式番号およびメーカー情報

	品番	メーカー	その他
A	PBGA 107 DL-TT37 CBS10737	東芝？	-
B	JC1 196BGA-0.8 mmPITCH REV.X1 196 PIN BGA	-	0.8 mm間隔、 196個のBGA
C	-	EPSON	インクカートリッジ用
D	CFS0209-01 BC2 00KY391 FC2	-	-
E	CFS0629-01 04 BC3 04KY654 01 3A03	-	油性ペンで 「A30A」の手書き
F	DWG#345017 SID#101352241 P 10	AMKOR TECHNOLOGY	-
G	CFS0614-01 BC2 05KY120 01 23 FC2	-	-
H	CFS0830-01 BC2 05KY144 01 09 ADOA-14	-	-

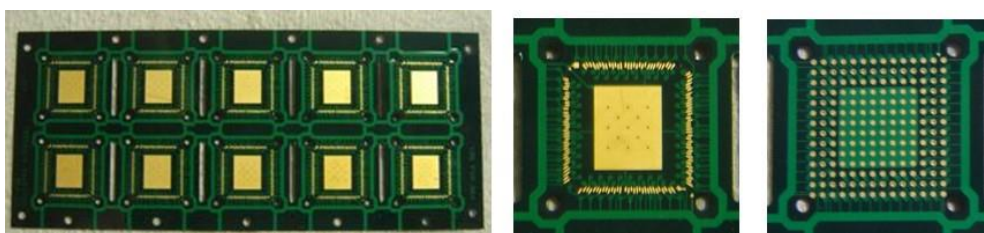
表 3-4 本検討で用いたプリント基板の成分重量比

	成分重量比 / wt. %				
	Au	Cu	エポキシ樹脂	骨格部	その他
A	0.35	13.7	33.9	51.1	Ni: 3.12
B	1.2	40.5	27.4	30.9	-
C	0.16	12.9	40.5	44.5	Ni: 2.23
D	0.086	31.0	28.4	39.5	Ni: 0.139
E	0.25	27.0	28.9	43.4	Ni: 0.412
F	0.38	15.9	38.5	46.3	Ni: 2.79
G	0.022	21.2	25.6	49.6	Ni: 0.302 Ag ₂ O: 0.0264 β-Sn: 0.225
H	0.0016	19.3	23.4	57.0	Ni: 0.0035 Ag ₂ O: 0.0300 β-Sn: 0.260

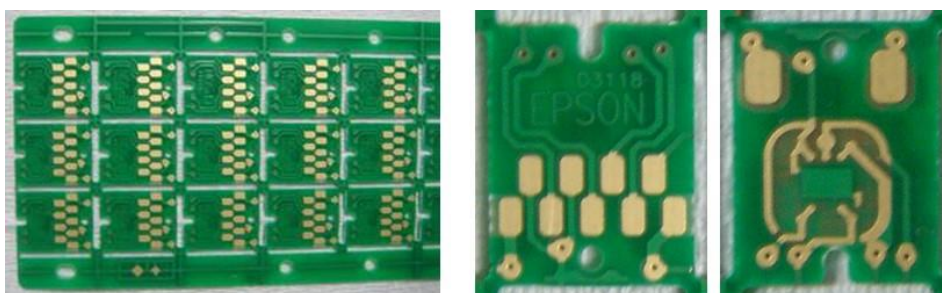
A



B



C



D

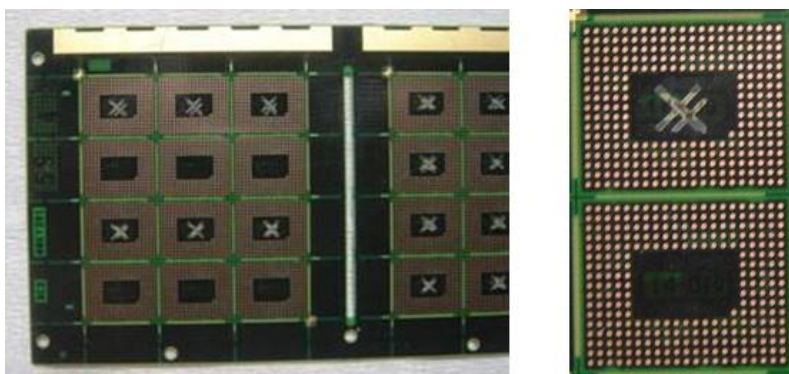
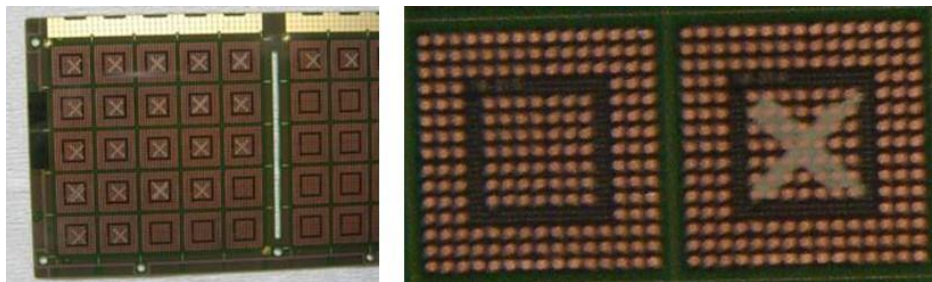
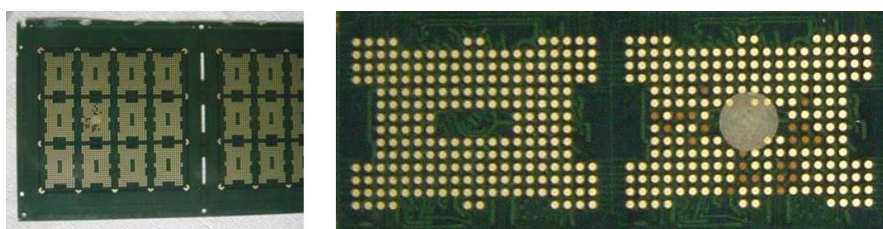


図 3-2 使用したプリント基板の外観(1/2)

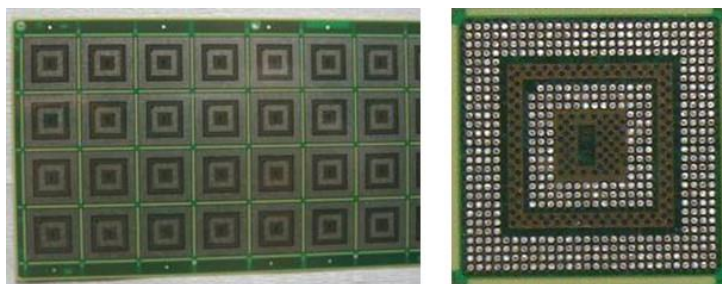
E



F



G



H

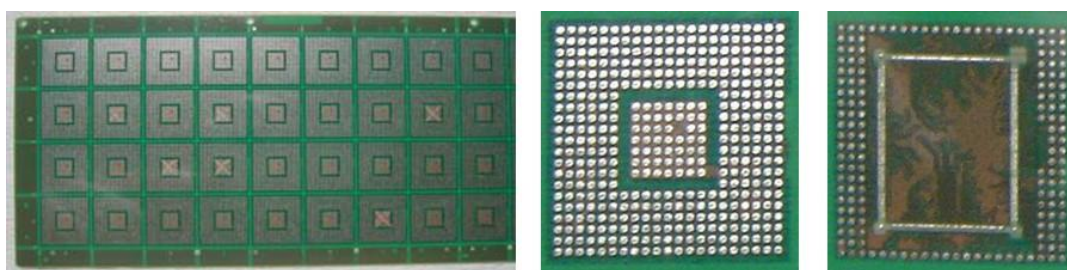


図 3-2 使用したプリント基板の外観(2/2)

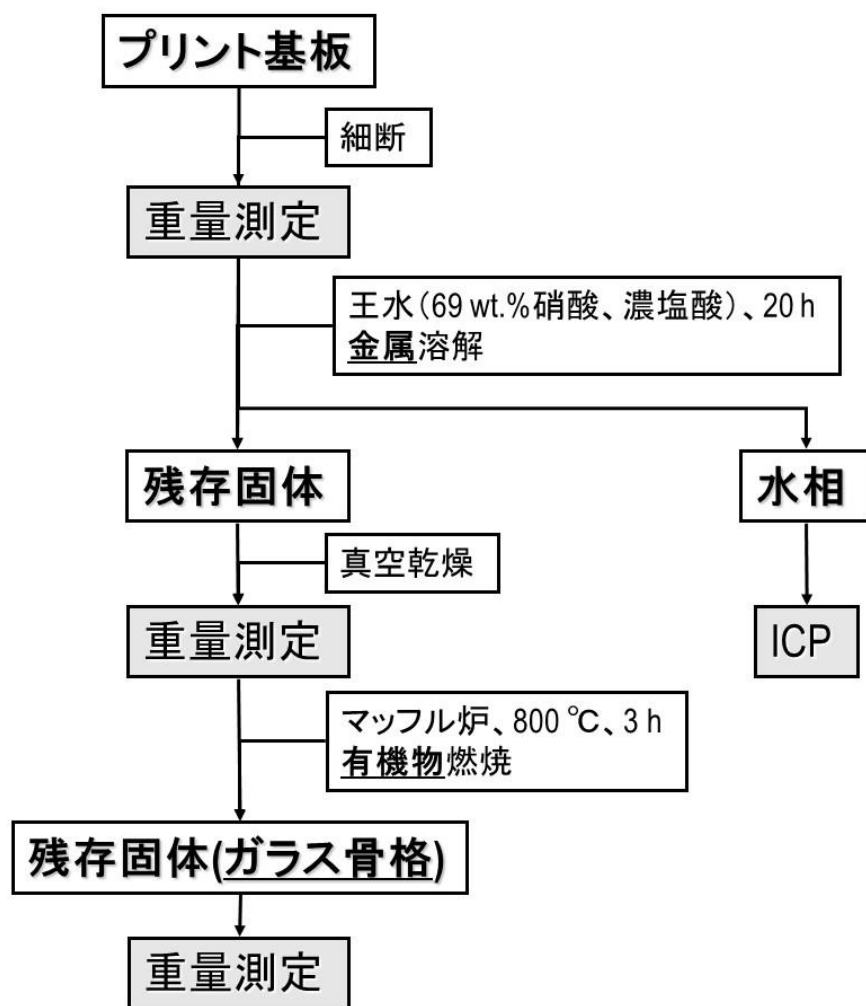


図 3-3 プリント基板のキャラクタリゼーションフロー

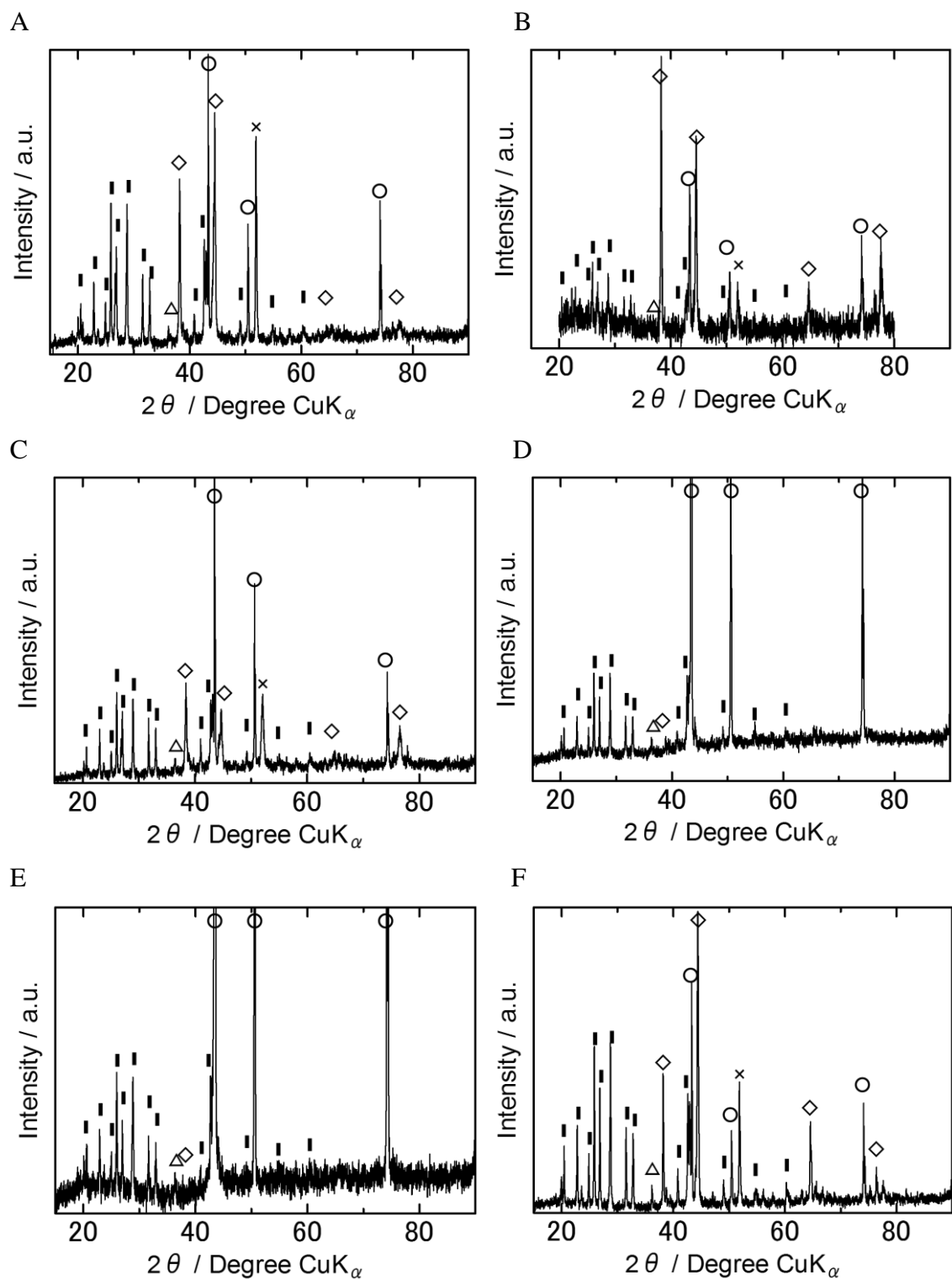
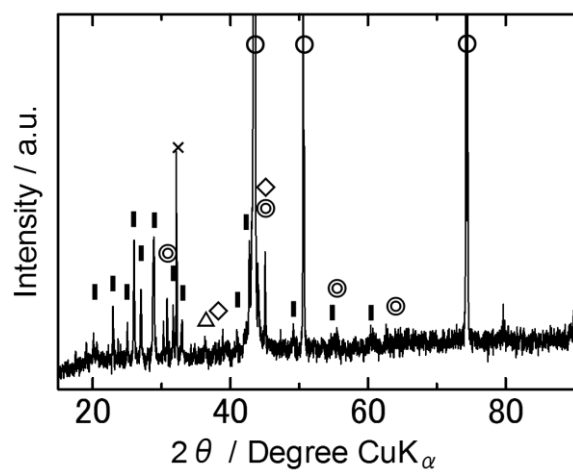


図 3-4 未処理のプリント基板の XRD チャート(1/2)

(◇: Au, ○: Cu, △: Cu_2O , ▮: BaSO_4 , ×: Ni)

G



H

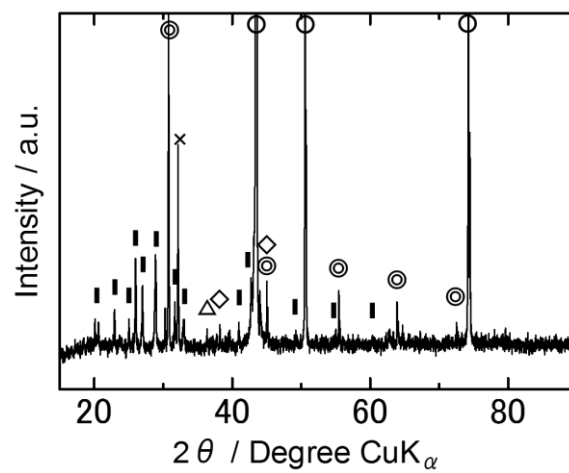


図 3-4 未処理のプリント基板の XRD チャート(2/2)

(◇: Au, ○: Cu, △: Cu_2O , ┃: BaSO_4 , ⊙: $\beta\text{-Sn}$, ×: Ag_2O)

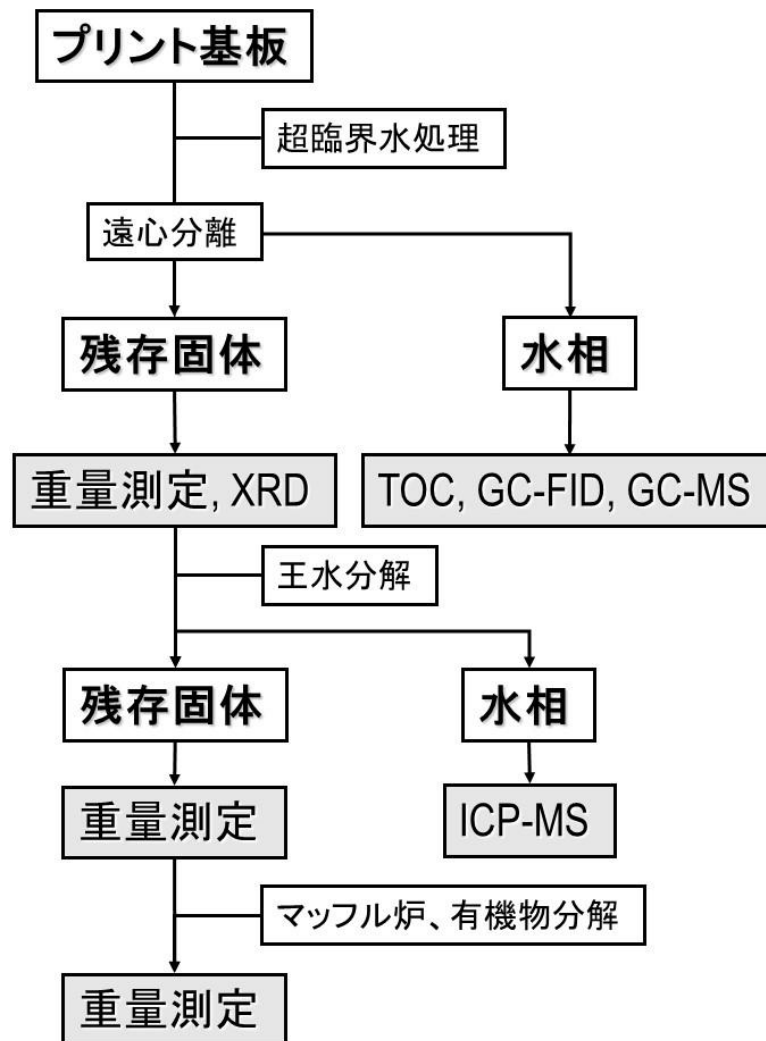


図 3-5 プリント基板の処理後の分析フロー

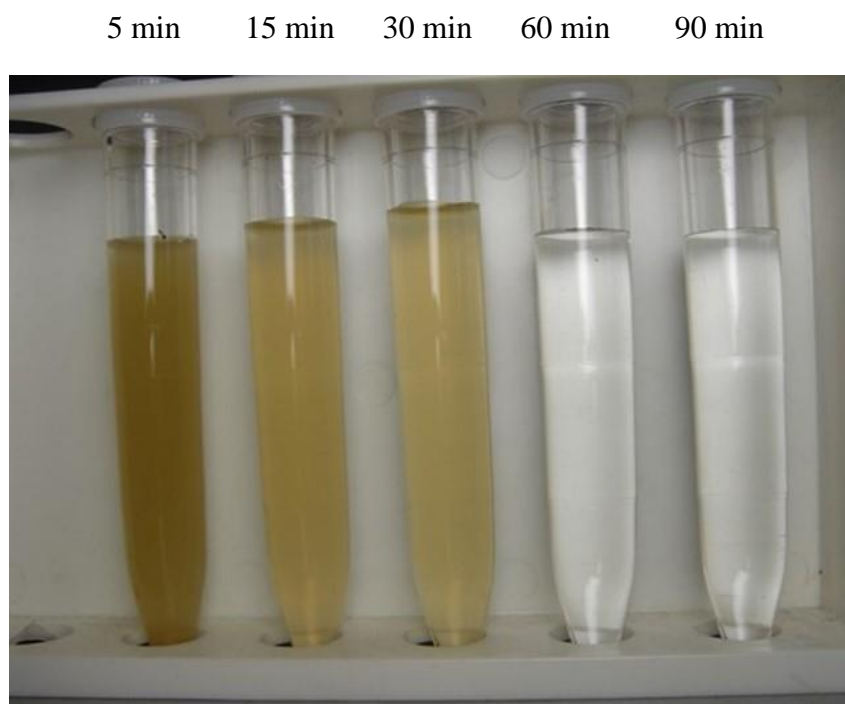
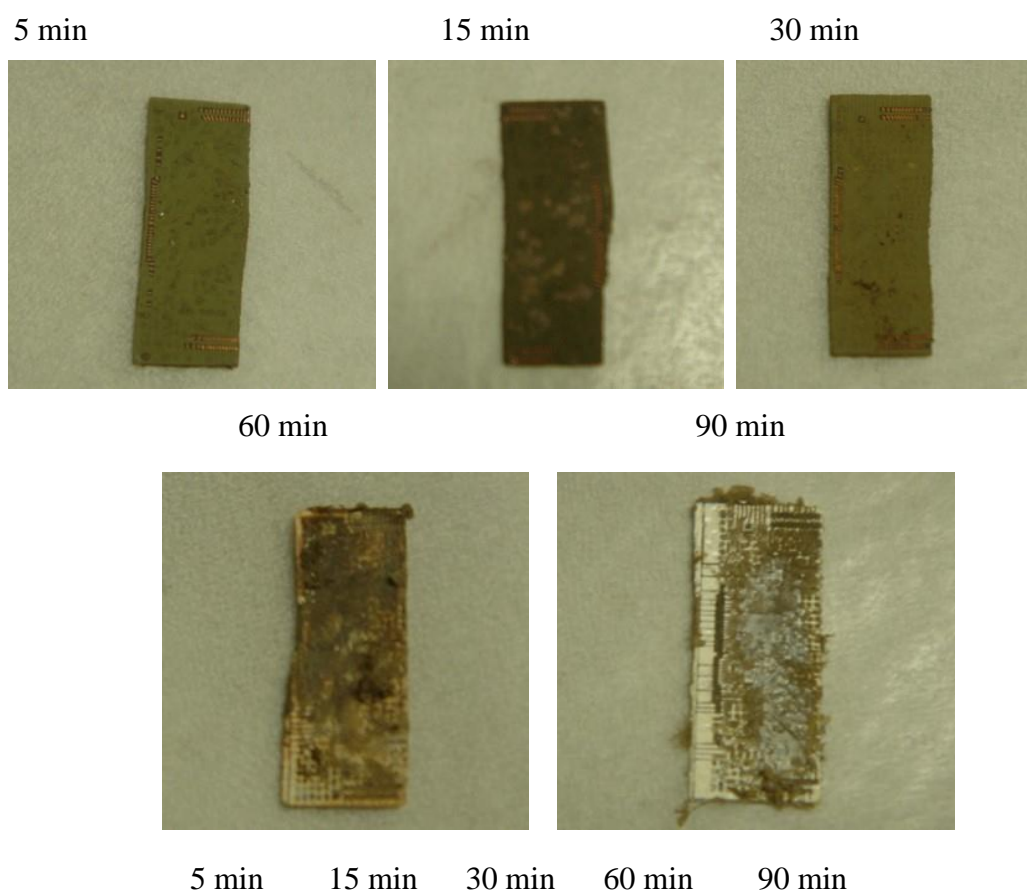


図 3-6 処理後プリント基板の外観(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

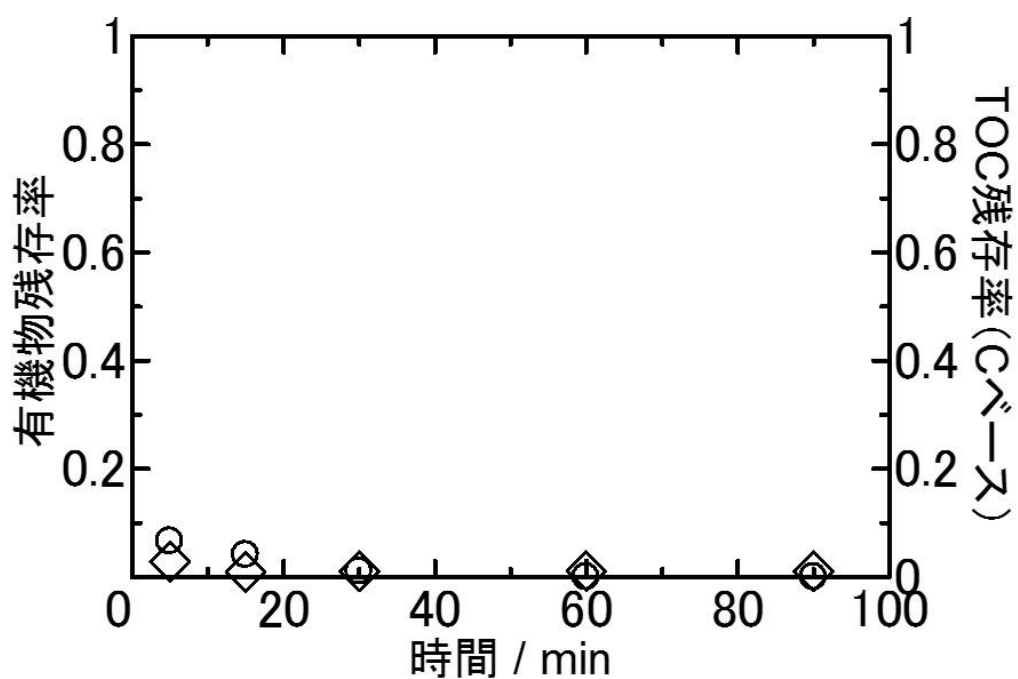


図 3-7 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

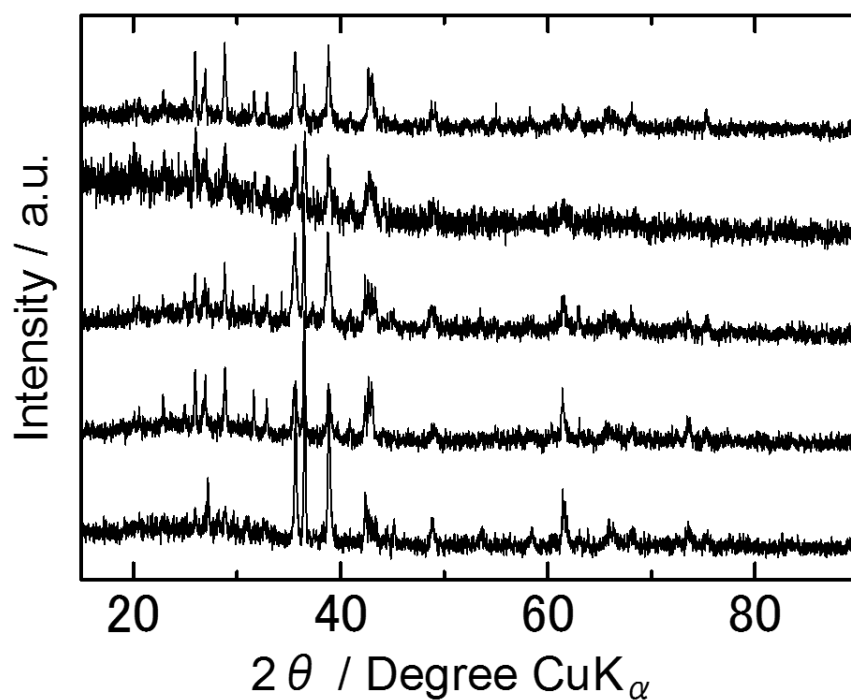


図 3-8 処理後回収物の XRD チャート(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)
(下から順に 5 min, 15 min....)

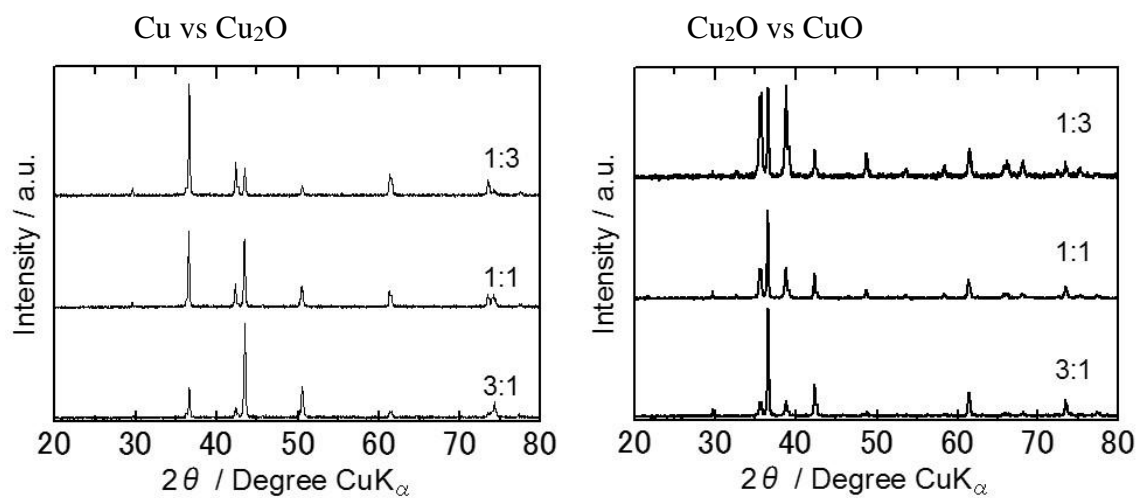


図 3-9 標準的な検量線試料の XRD チャート(M03X HF22)

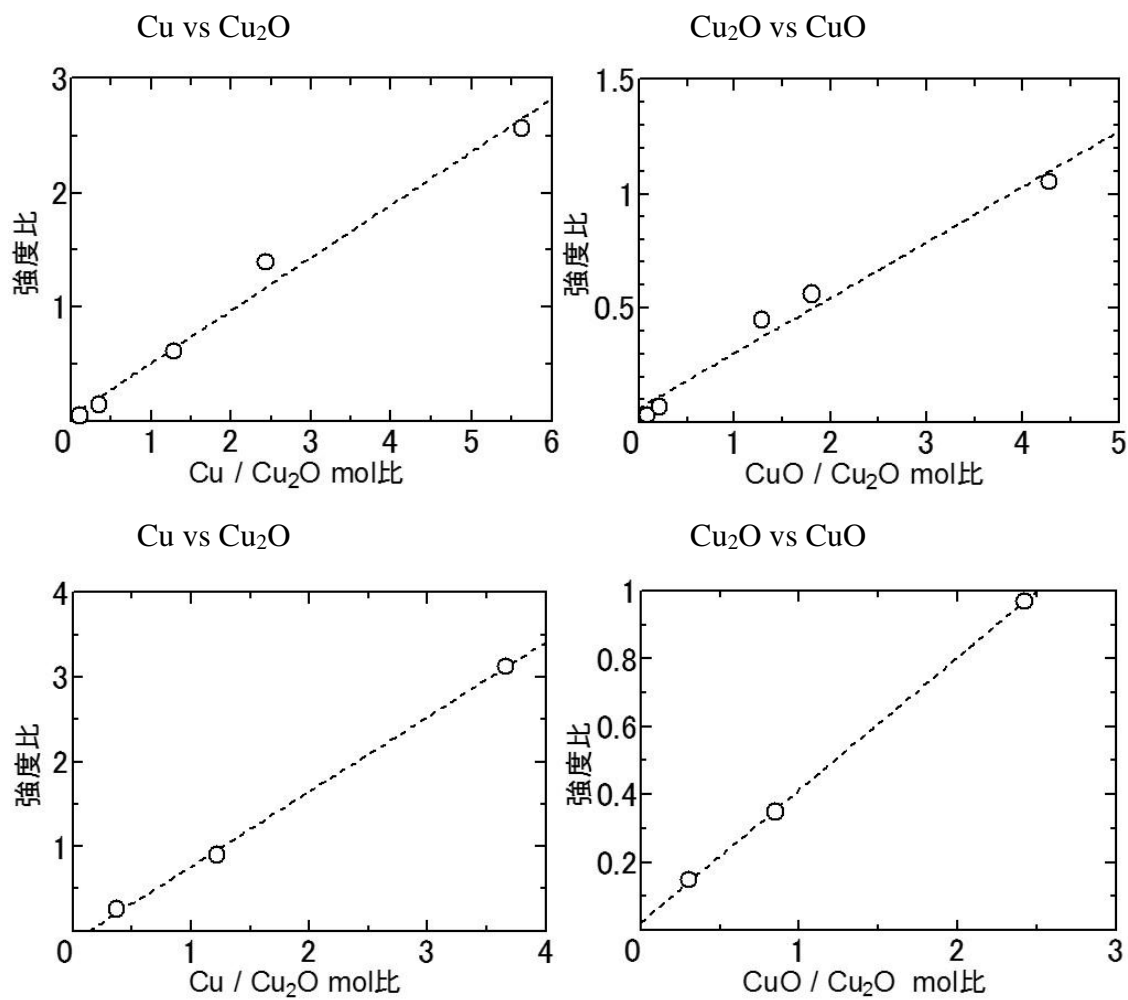


図 3-10 作成した検量線(上段: Smartlab, 下段: M03X HF22)

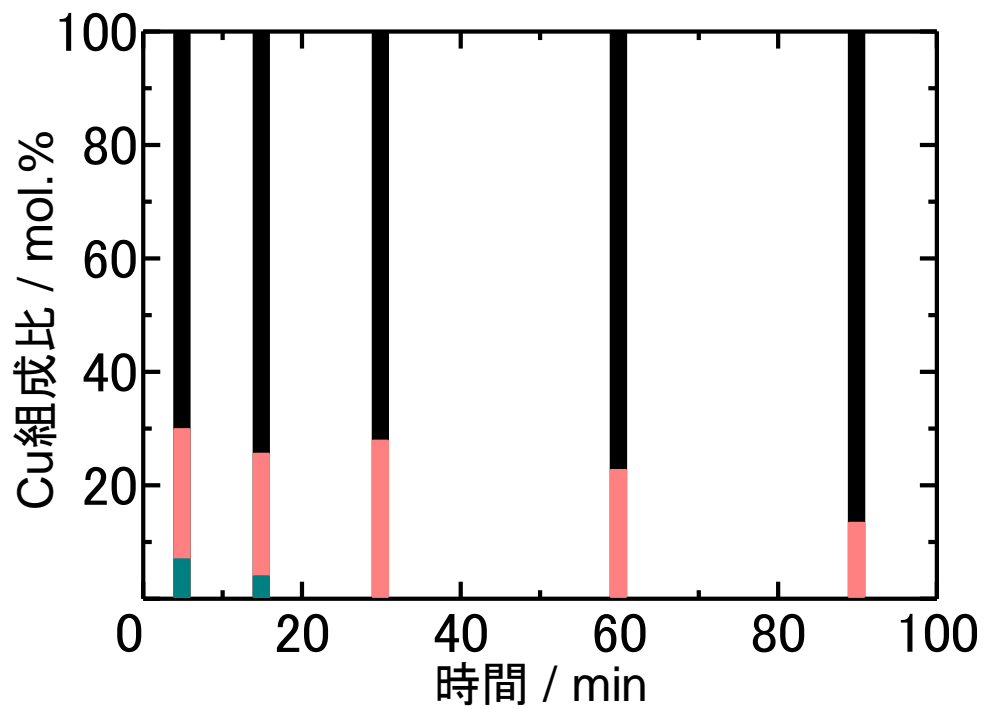


図 3-111 Cu 組成比の経時変化

(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ■ : Cu, ■ : Cu₂O, ■ : CuO)

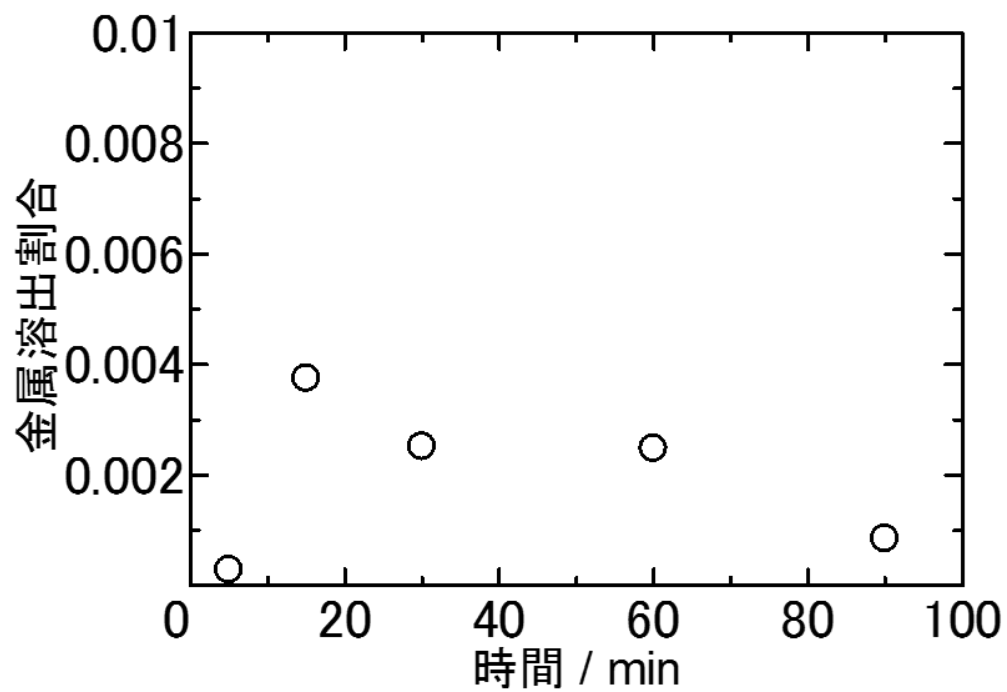


図 3-12 Cu の溶出割合の経時変化

(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

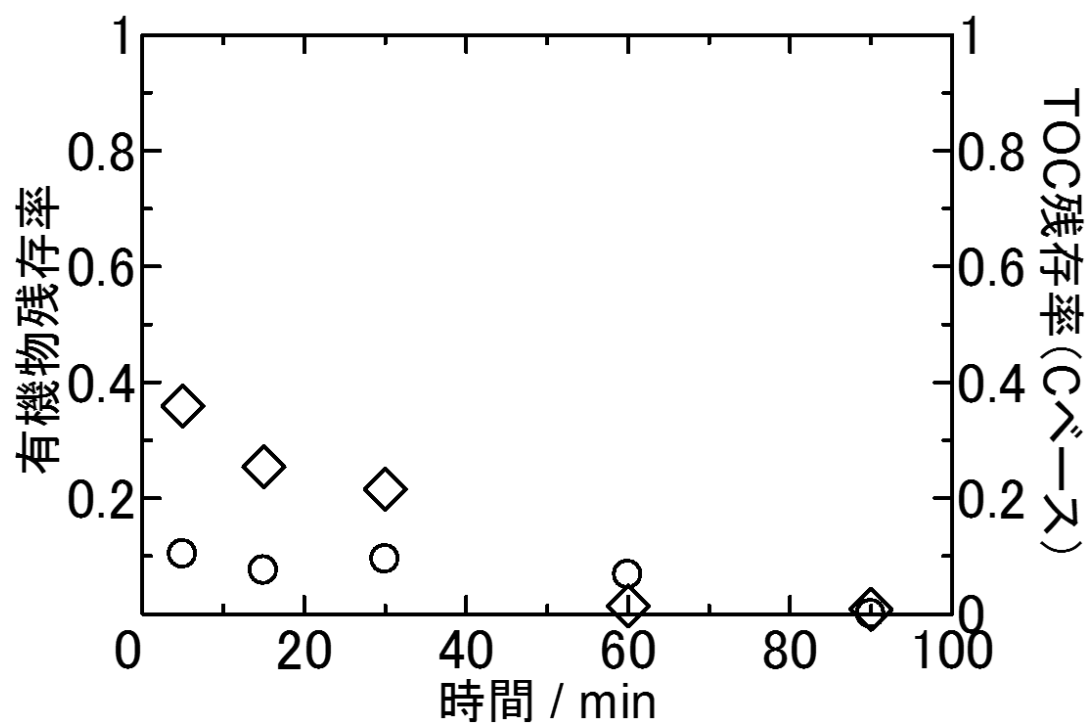


図 3-13 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(金属除去試料, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり
○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

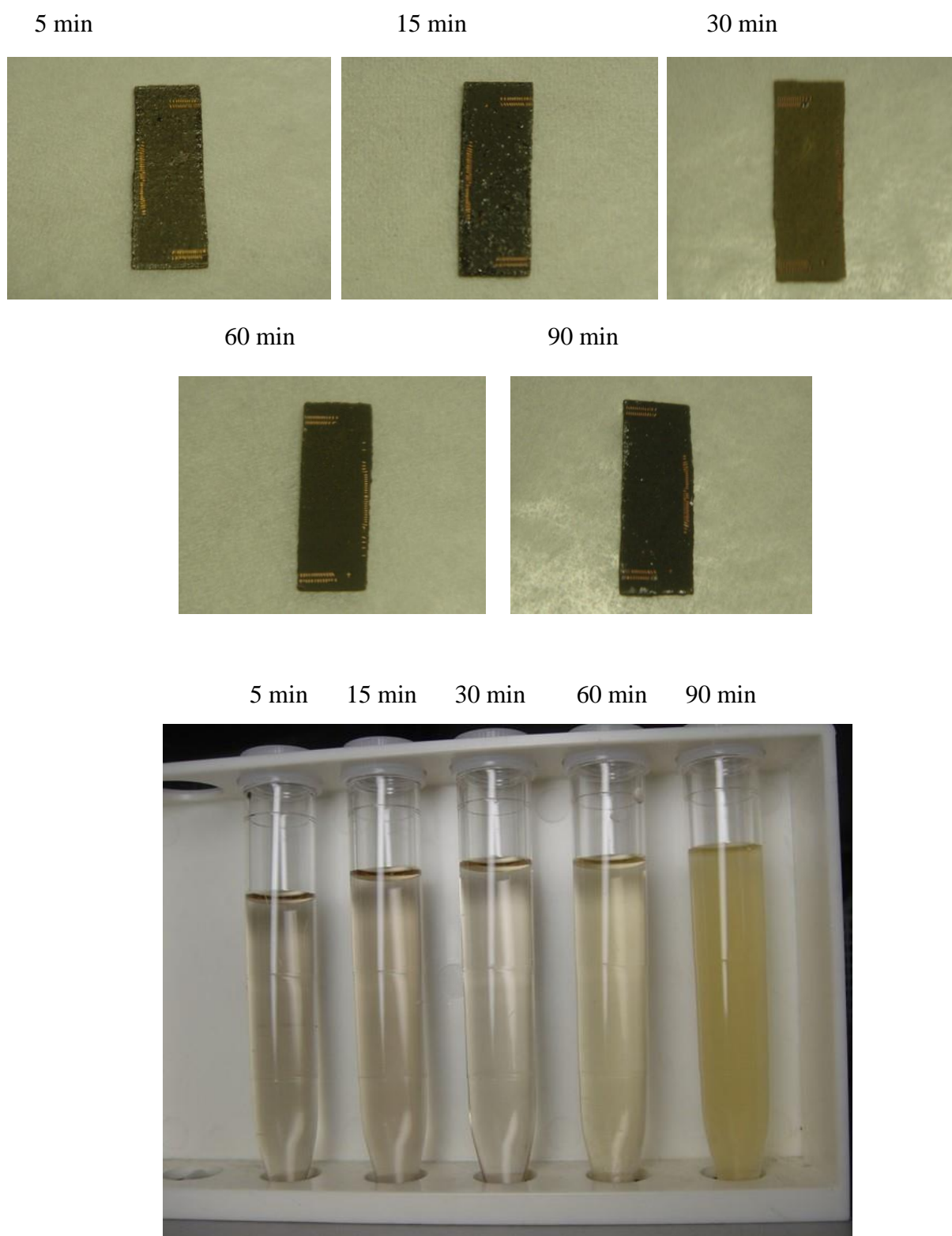


図 3-14 処理後プリント基板の外観(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

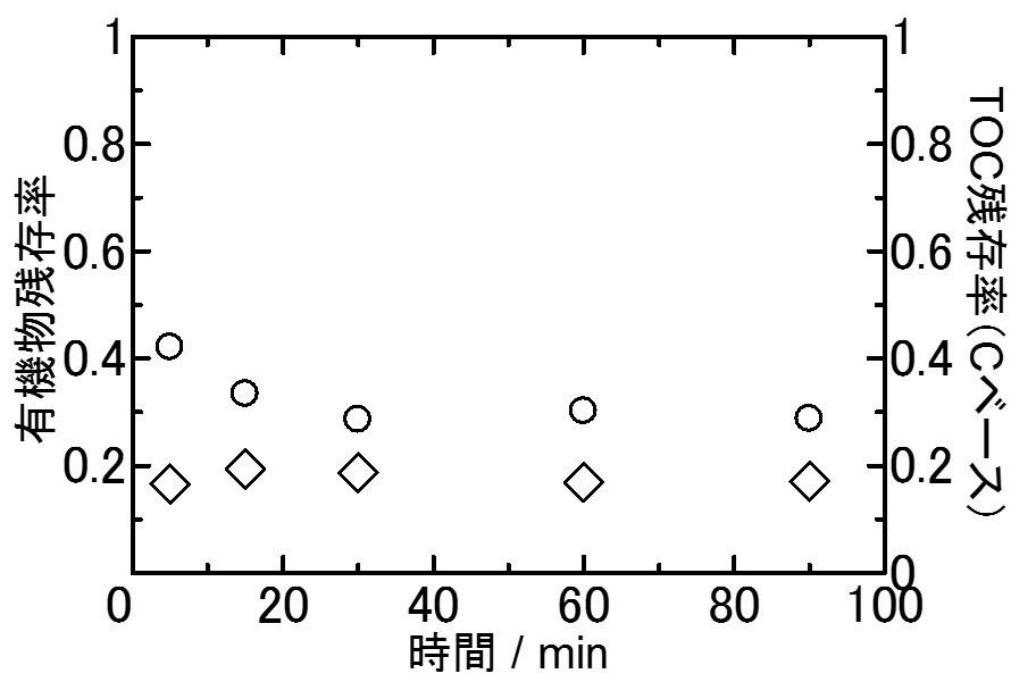


図 3-15 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

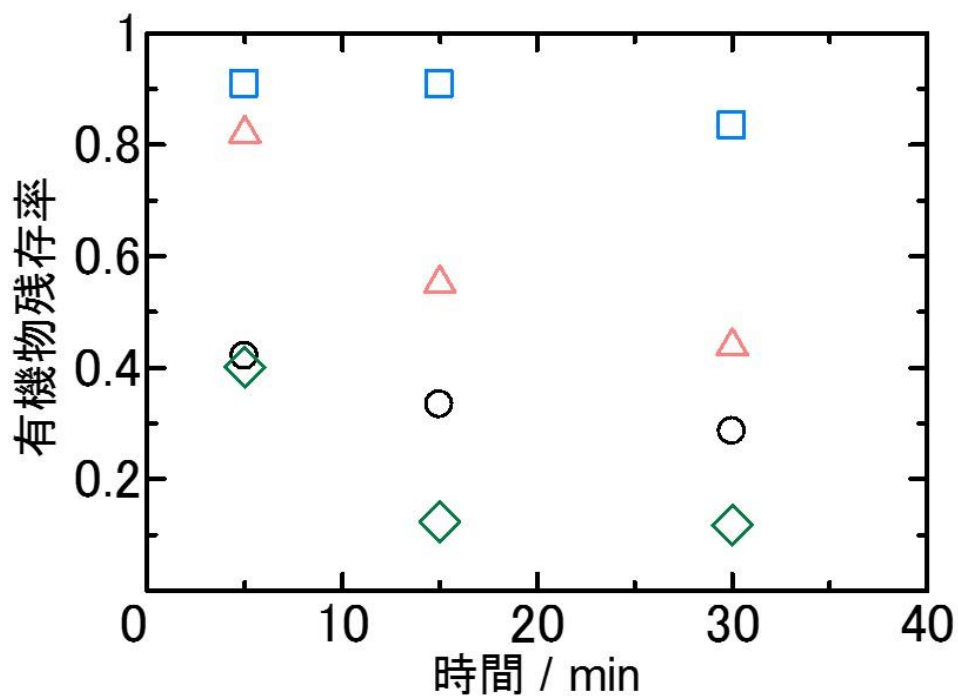


図 3-16 有機物残存率の温度依存性
(酸化剤なし、飽和蒸気圧または 25 MPa
□: 280 °C, △: 330 °C, ◇: 380 °C, ○: 400 °C)

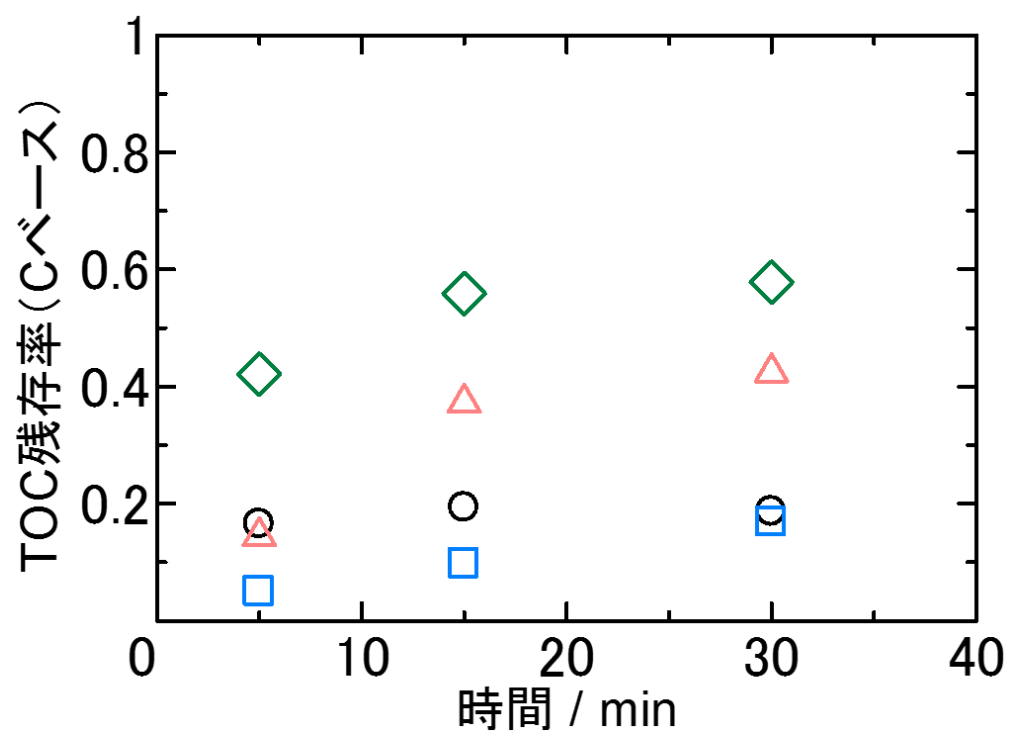


図 3-17 TOC 残存率の温度依存性
(酸化剤なし、飽和蒸気圧または 25 MPa
□: 280 °C, △: 330 °C, ◇: 380 °C, ○: 400 °C)

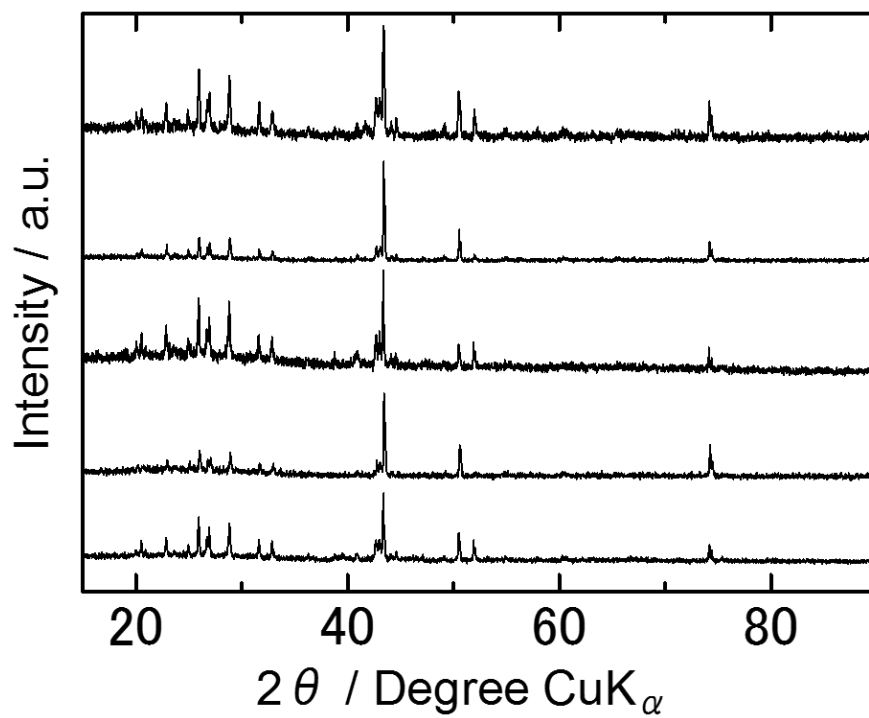


図 3-18 処理後回収物の XRD チャート(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)
(下から順に 5 min, 15 min....)

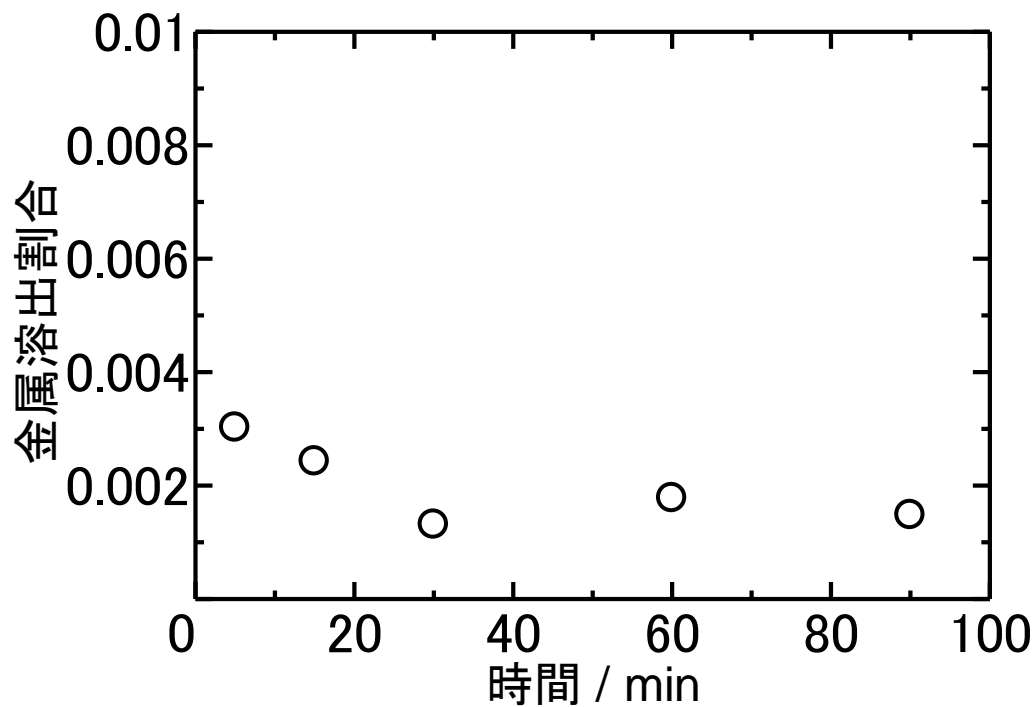


図 3-19 Cu の溶出割合の経時変化
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

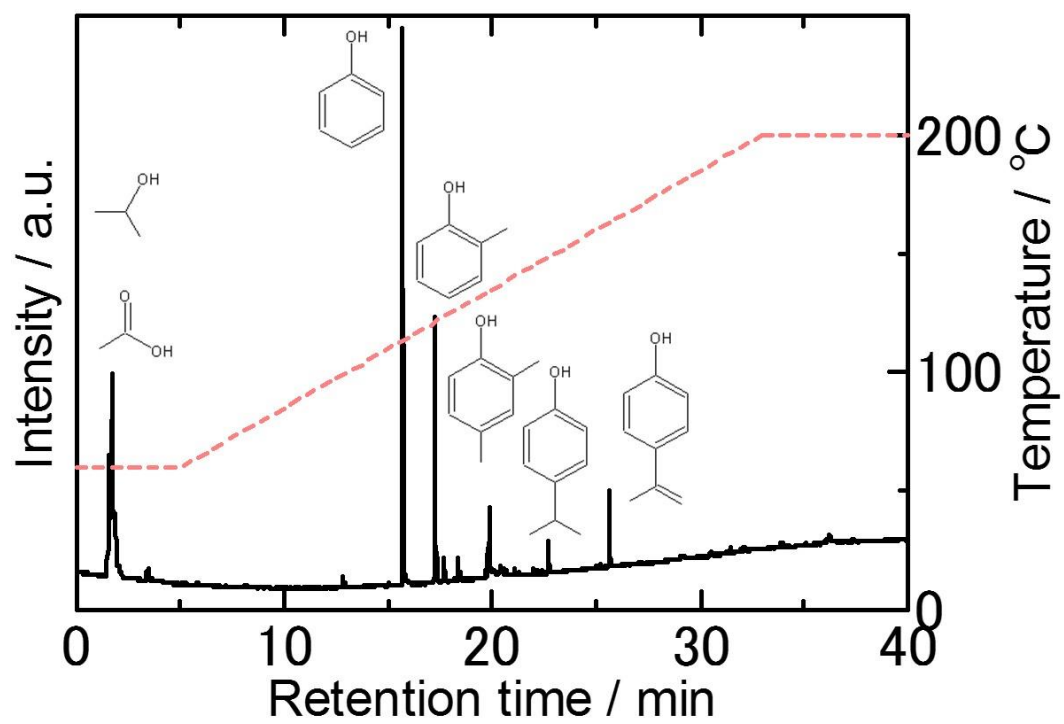


図 3-20 典型的なガスクロマトグラムおよび温度プロファイル
(380 °C, 25 MPa, 酸化剤なし 15 min)

表 3-5 各ピークの帰属および相対 ECN 値

(脂肪族は酢酸の感度 1、芳香族はベンゼンの感度 6 を基準とした相対補正值)

R. T. / min	Chem. Form.	Compound	Relative ECN
1.5	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	2-propanol	2.25
1.7	CH_3COOH	acetic acid	1
3.4	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	acrylic acid	1.9
15.7	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$	phenol	5.36
17.2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	o-cresol	6.36
17.7	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	p-cresol	6.36
18.4	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$	2, 6-xyleneol	7.36
19.7	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$	o-ethylphenol	7.36
19.8	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$	2, 4-xyleneol	7.36
20.4	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$	p-ethylphenol	7.36
20.6	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$	2-ethyl-5-methylphenol	8.36
21.1	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})$	2,3,5-trimethylphenol	8.36
22.7	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OH})$	p-isopropylphenol	8.36
25.6	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	p-isopropenylphenol	8.26
34.0	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	benzophenone	12
36.2	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$	p-phenylphenol	11.36

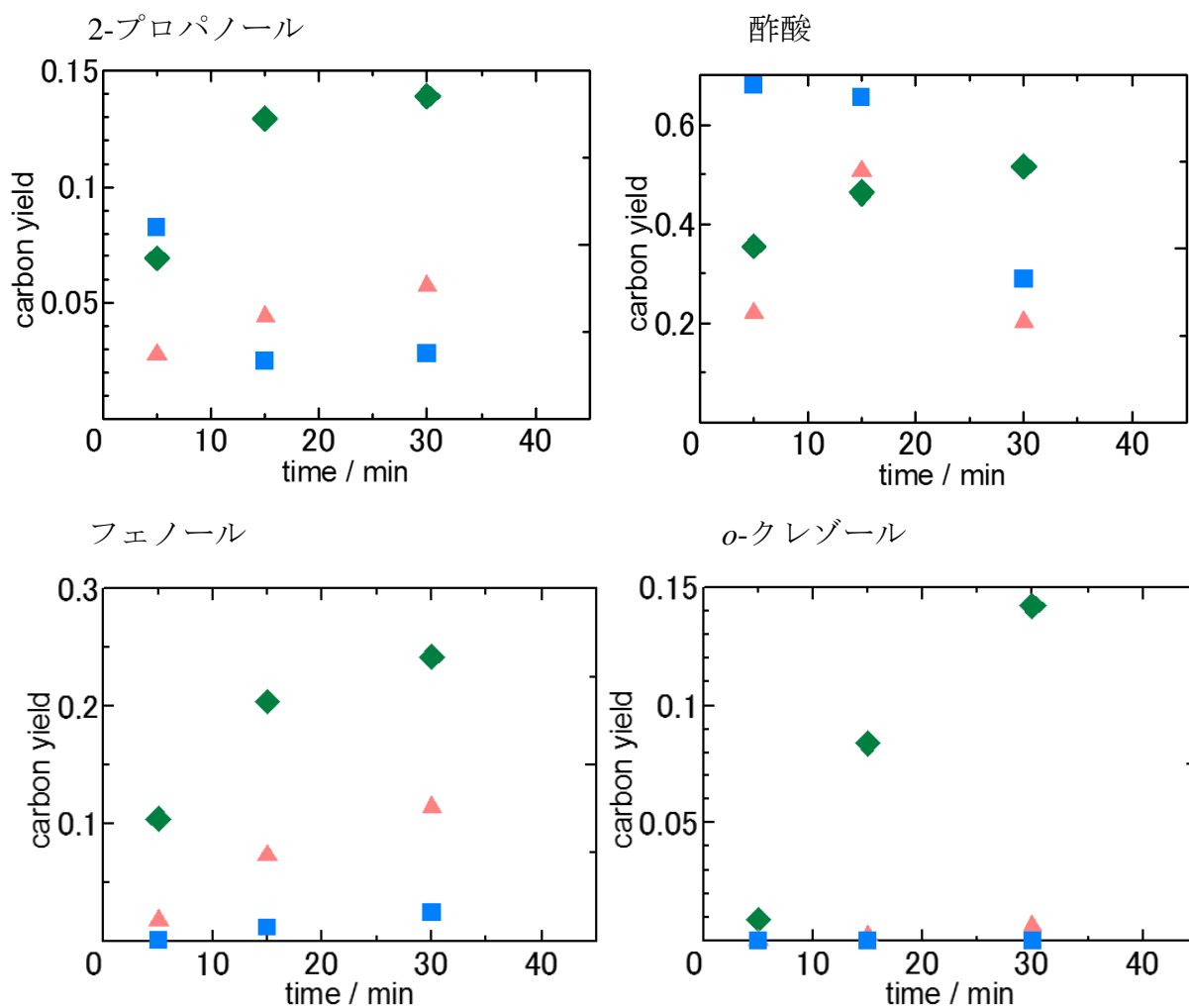


図 3-21 各化合物のカーボン収率の温度依存性(1/2)

(酸化剤なし、飽和蒸気圧または 25 MPa

■: 280 °C, ▲: 330 °C, ◆: 380 °C)

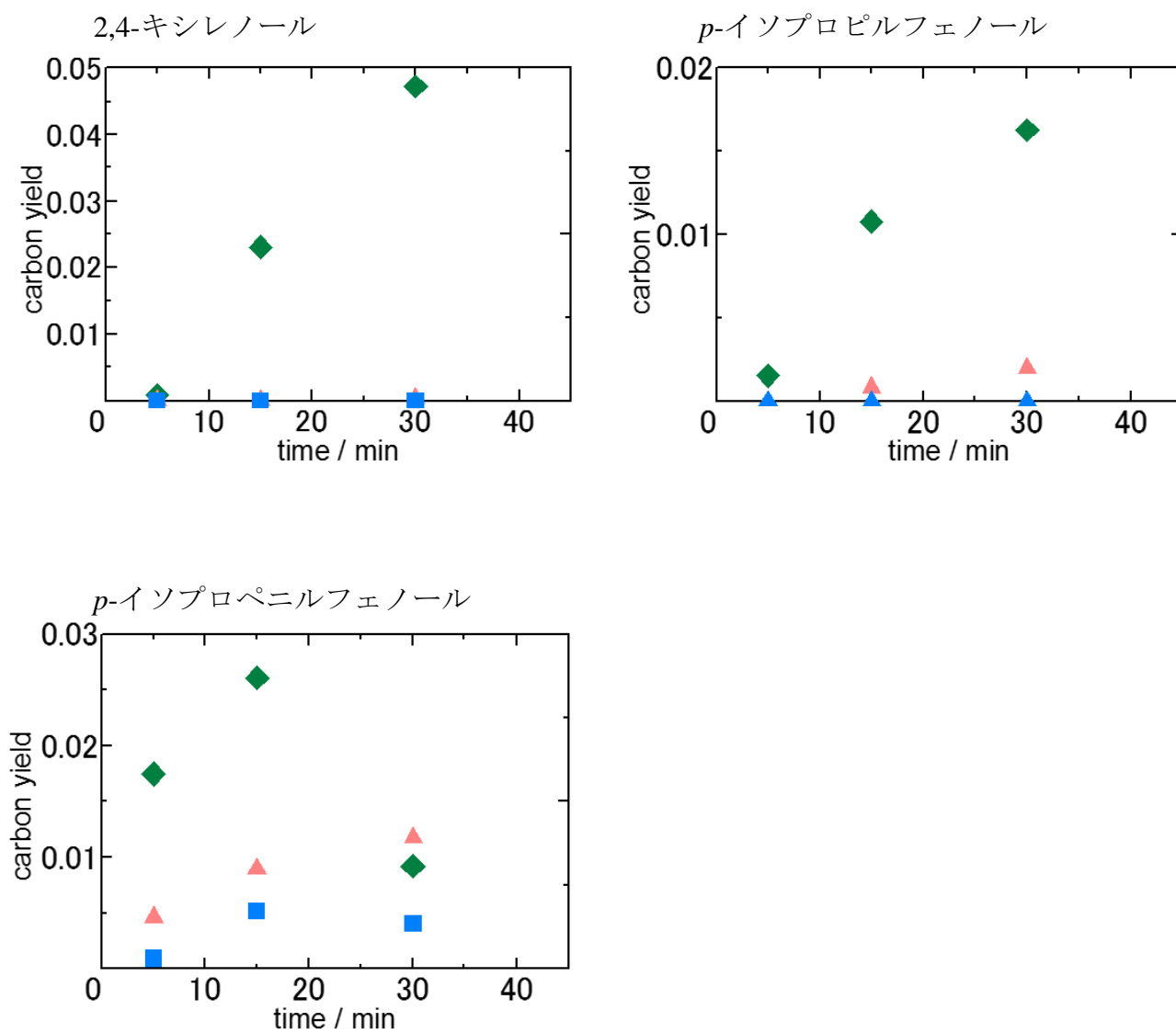


図 3-21 各化合物のカーボン収率の温度依存性(2/2)

(酸化剤なし、飽和蒸気圧または 25 MPa)

■: 280 °C, ▲: 330 °C, ◆: 380 °C)

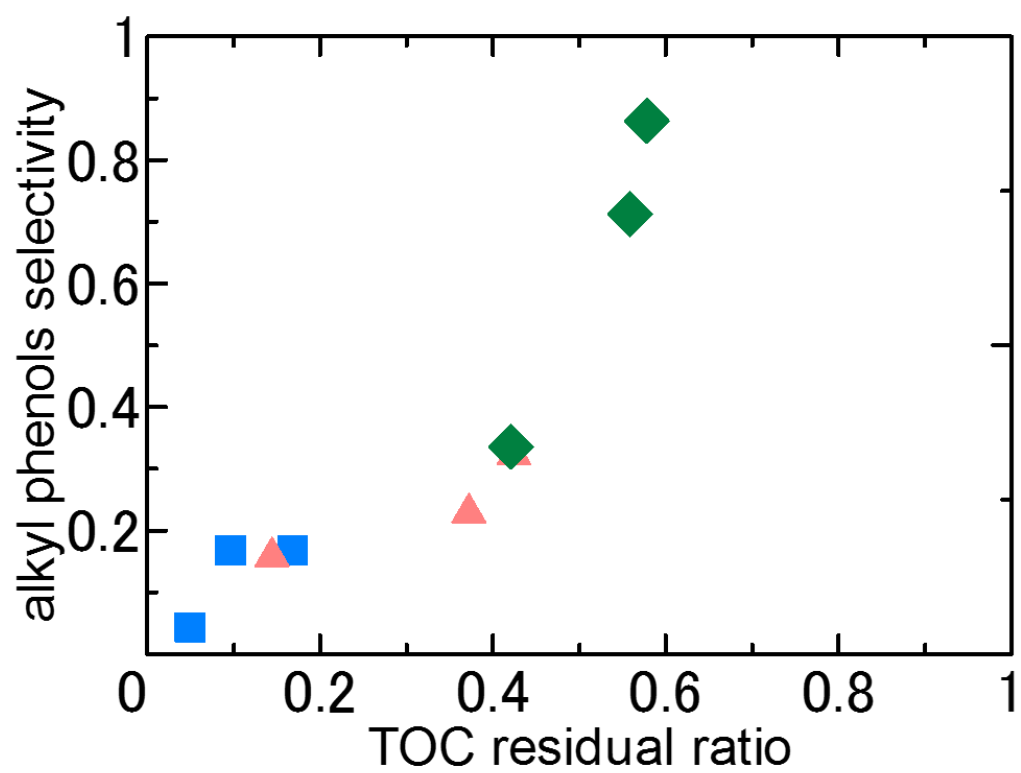


図 3-22 TOC に占めるアルキルフェノール由来炭素の割合
(酸化剤なし、飽和蒸気圧または 25 MPa
■: 280 °C, ▲: 330 °C, ◆: 380 °C)

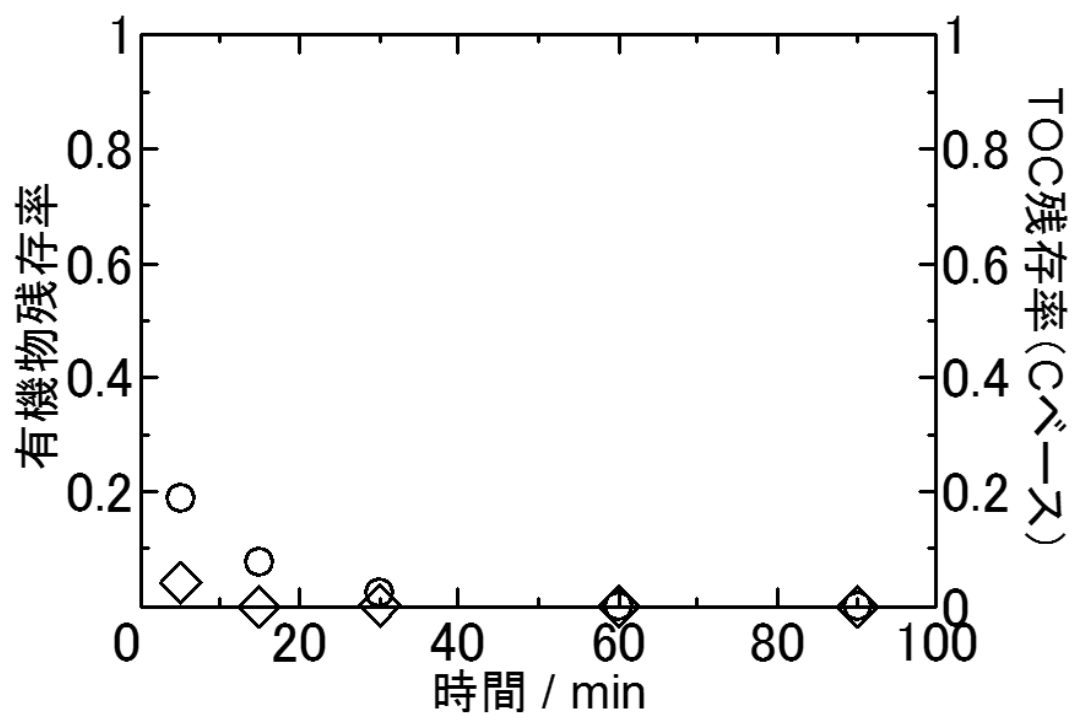


図 3-23 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(プリント基板 B, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり
○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

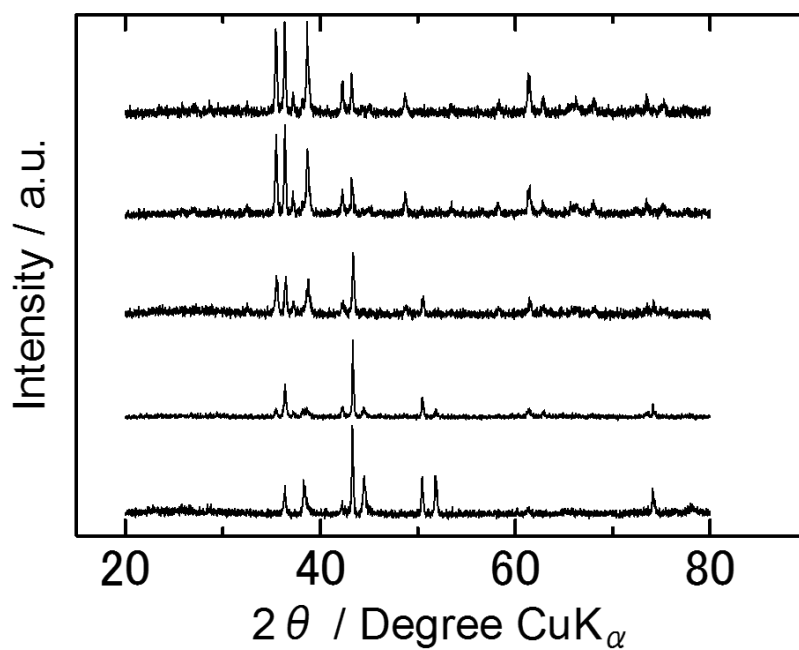


図 3-24 処理後回収物の XRD チャート
(プリント基板 B, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり
下から順に 5 min, 15 min....)

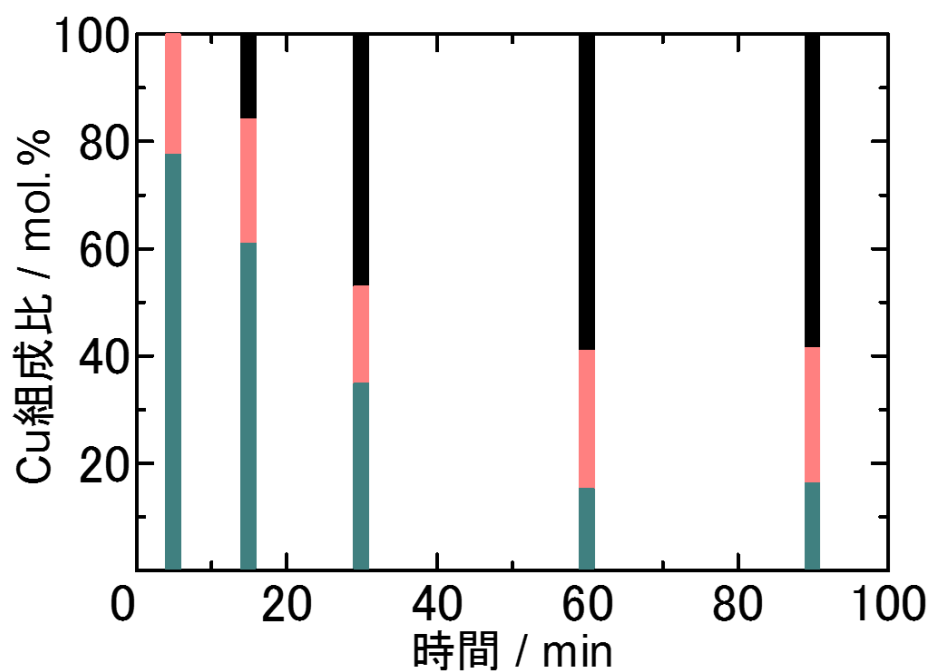


図 3-25 Cu 組成比の経時変化
(プリント基板 B, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ■ : Cu, ■ : Cu₂O, ■ : CuO)

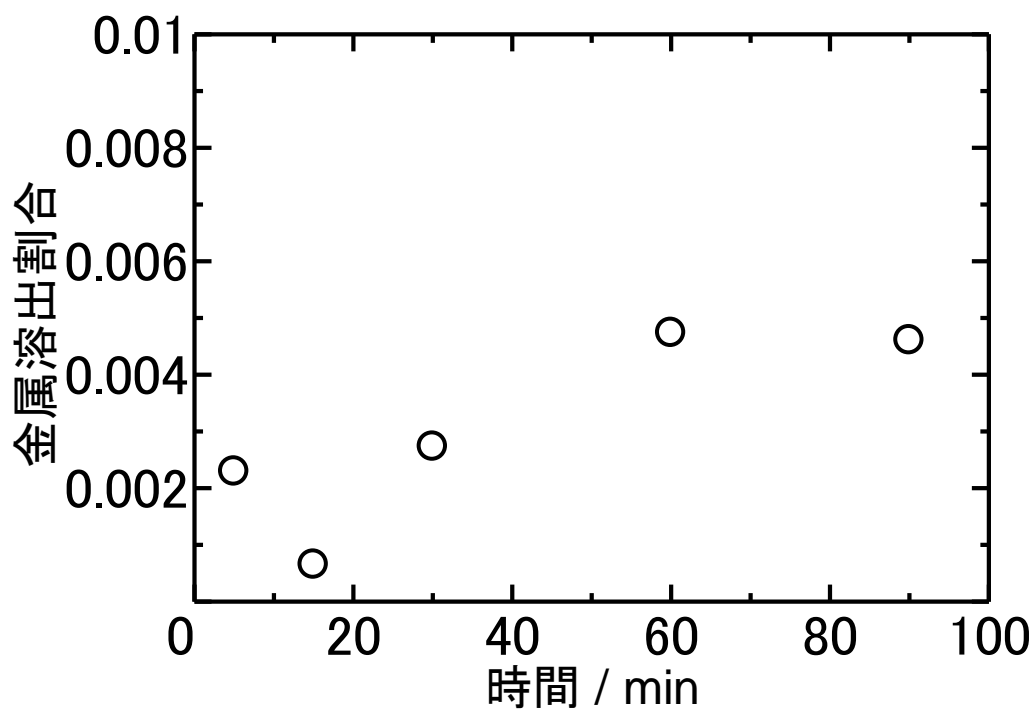


図 3-26 Cu の溶出割合の経時変化
(プリント基板 B, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

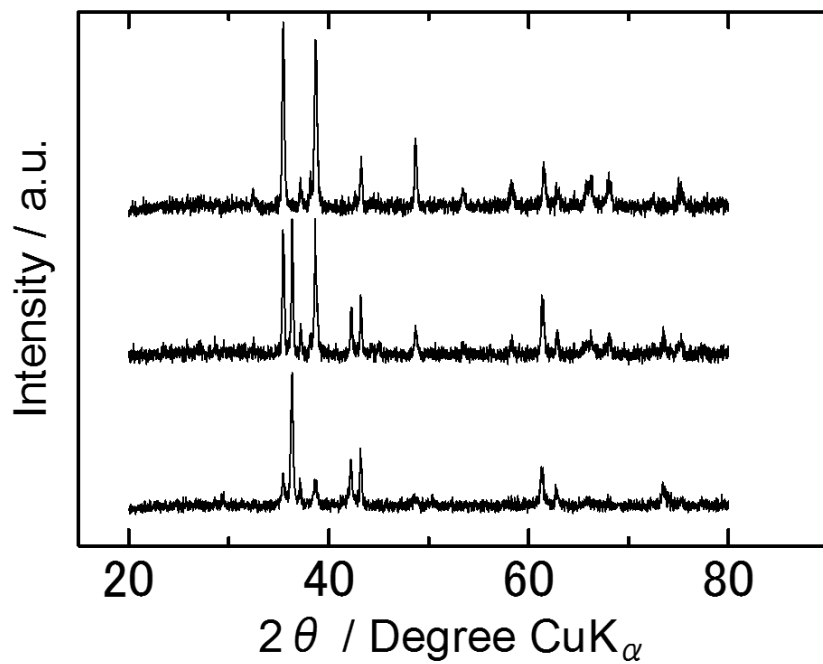


図 3-27 処理後回収物の XRD チャート
(プリント基板 B, 25 MPa, 酸化剤あり 90 min
下から順に 380 °C, 400 °C, 450 °C)

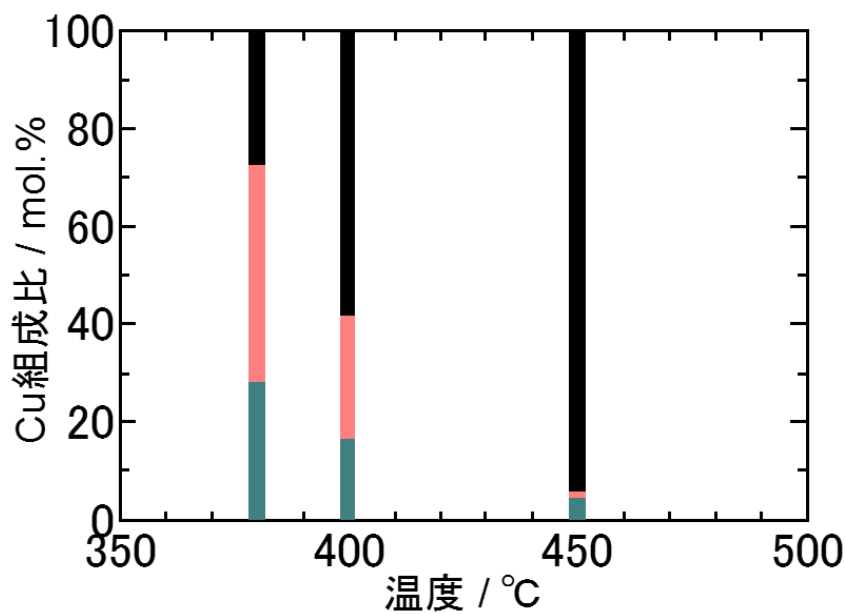


図 3-28 Cu 組成比の温度依存性
(プリント基板 B, 25 MPa, 酸化剤あり 90 min ■ : Cu, ■ : Cu₂O, ■ : CuO)

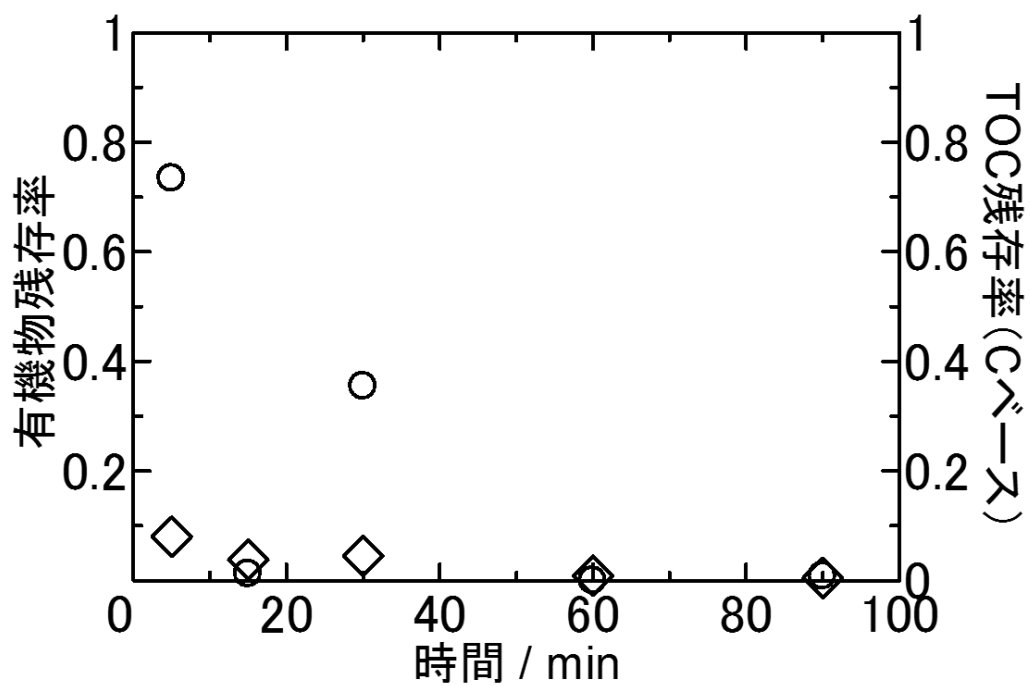


図 3-29 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(プリント基板 B 金属除去試料, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり
○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

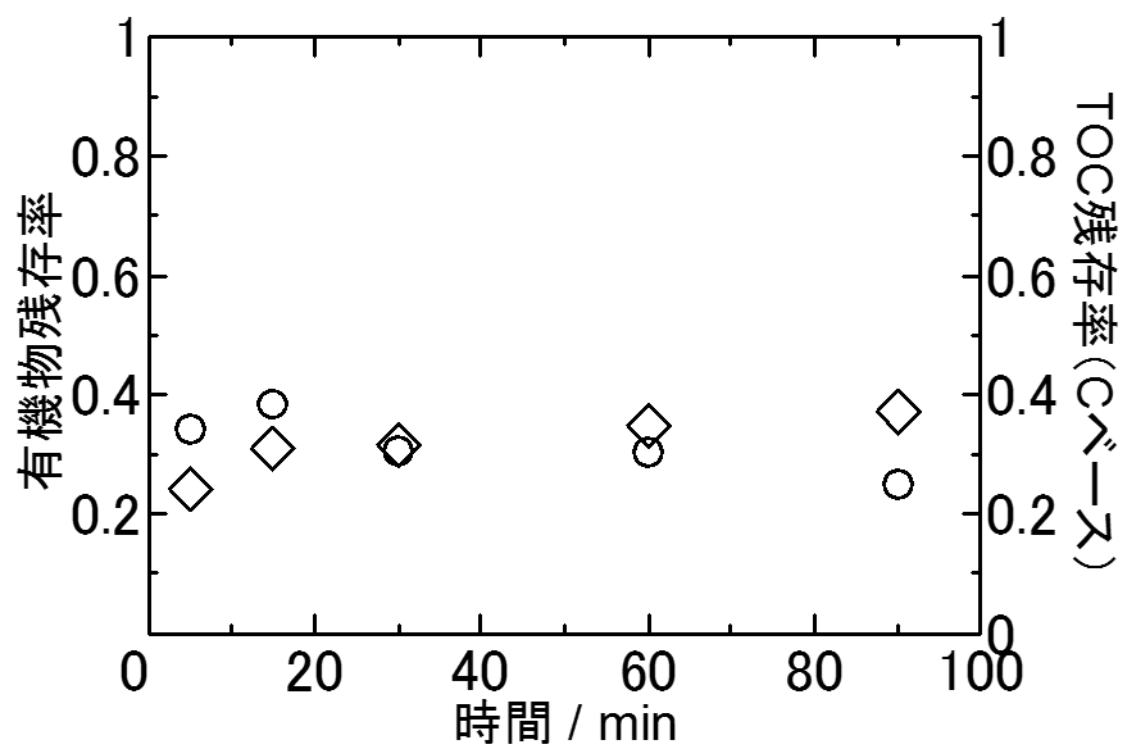


図 3-30 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(プリント基板 B, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし
○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

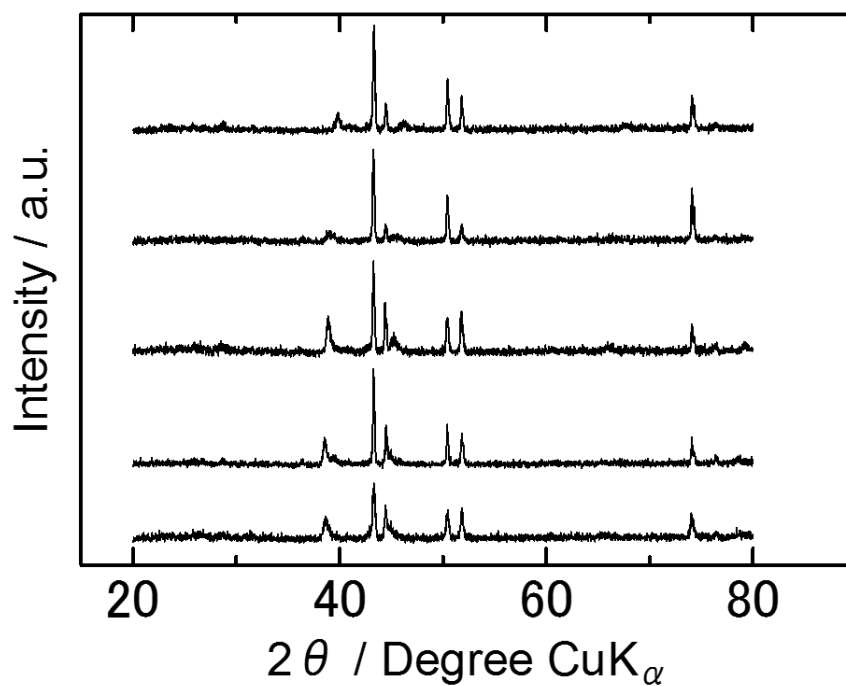


図 3-31 処理後回収物の XRD チャート
(プリント基板 B, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし
下から順に 5 min, 15 min...)

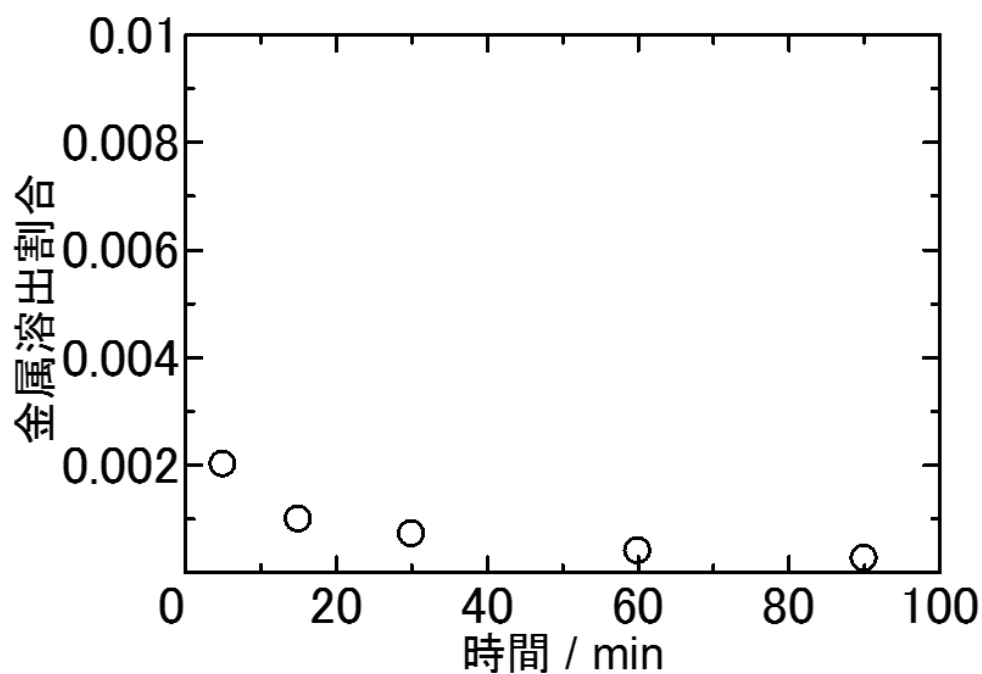


図 3-32 Cu の溶出割合の経時変化
(プリント基板 B, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

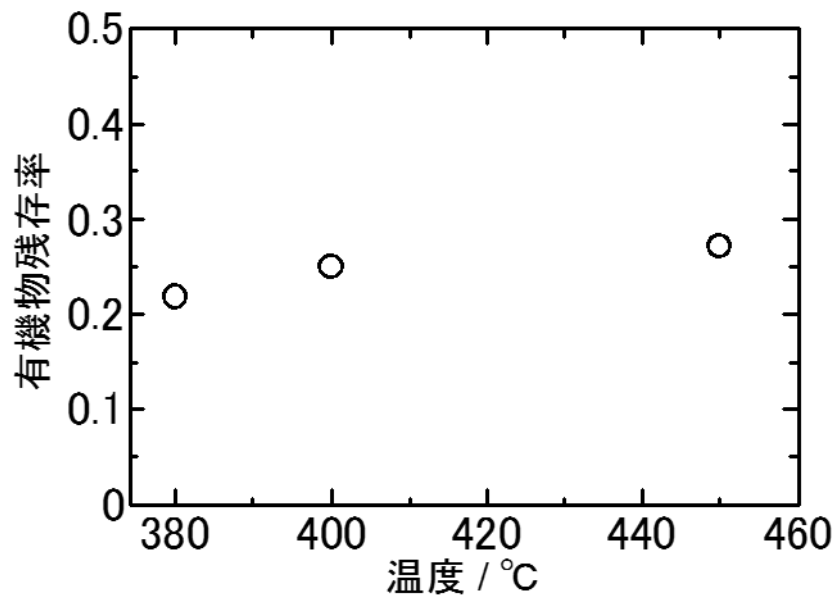


図 3-33 有機物残存率の温度依存性
(プリント基板 B, 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)

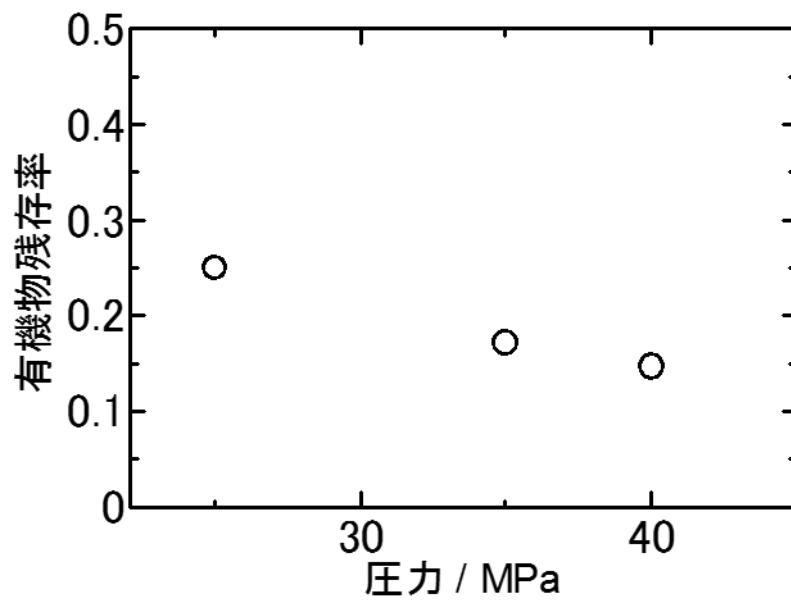


図 3-34 有機物残存率の圧力依存性
(プリント基板 B, 400 °C, 酸化剤なし 90 min)

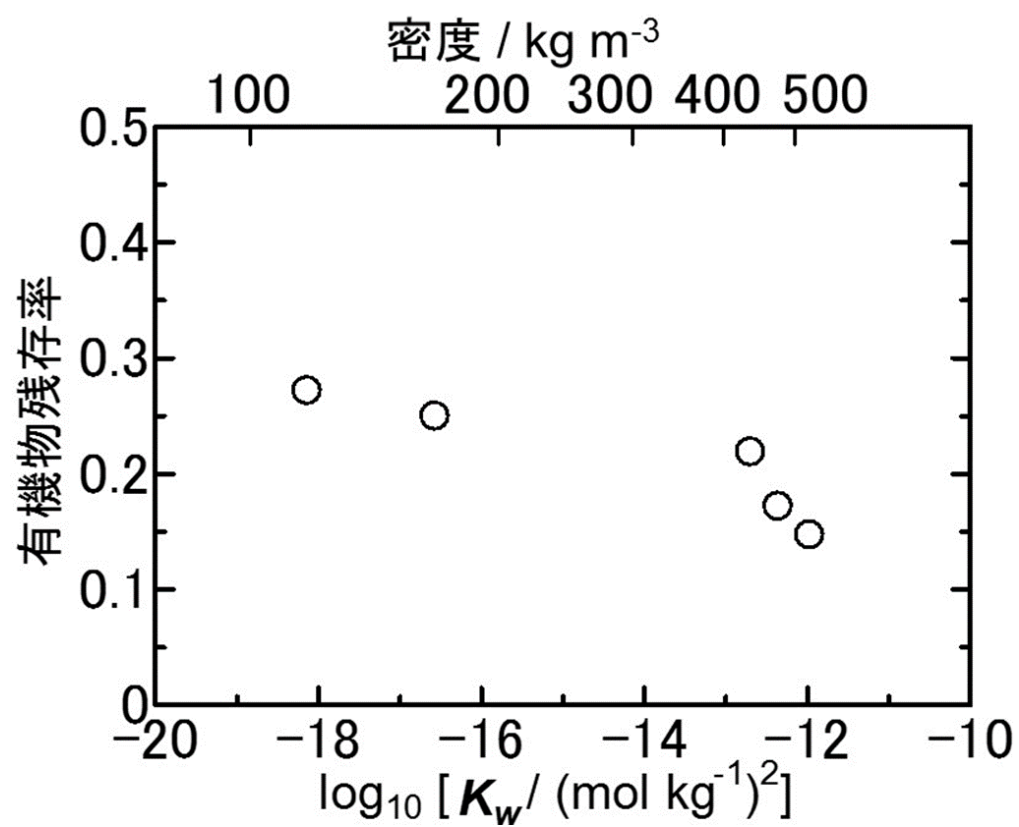
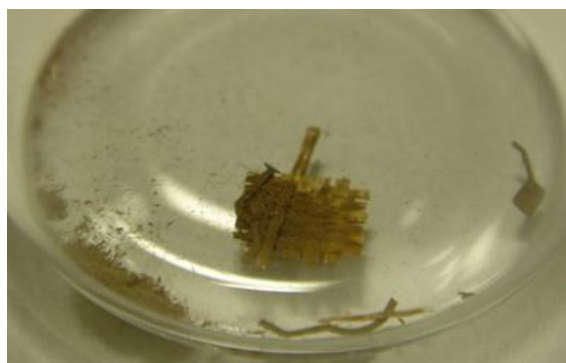


図 3-35 各反応条件におけるイオン積・水密度に対する有機物残存率
(プリント基板 B, 酸化剤なし 90 min)

プリント基板 C, 15 min



プリント基板 F, 3 min



プリント基板 H, 15 min

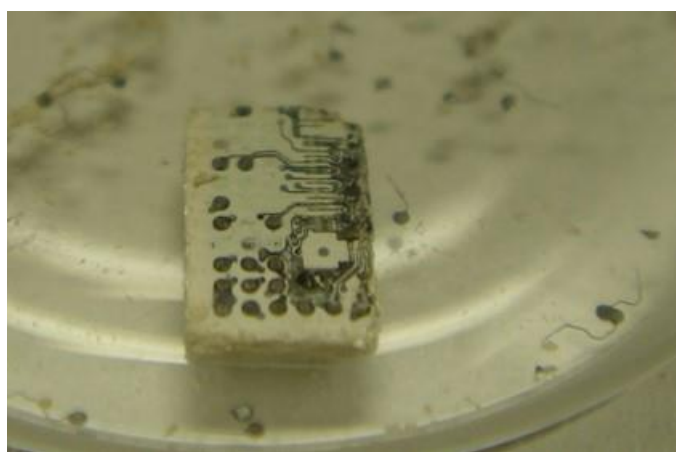
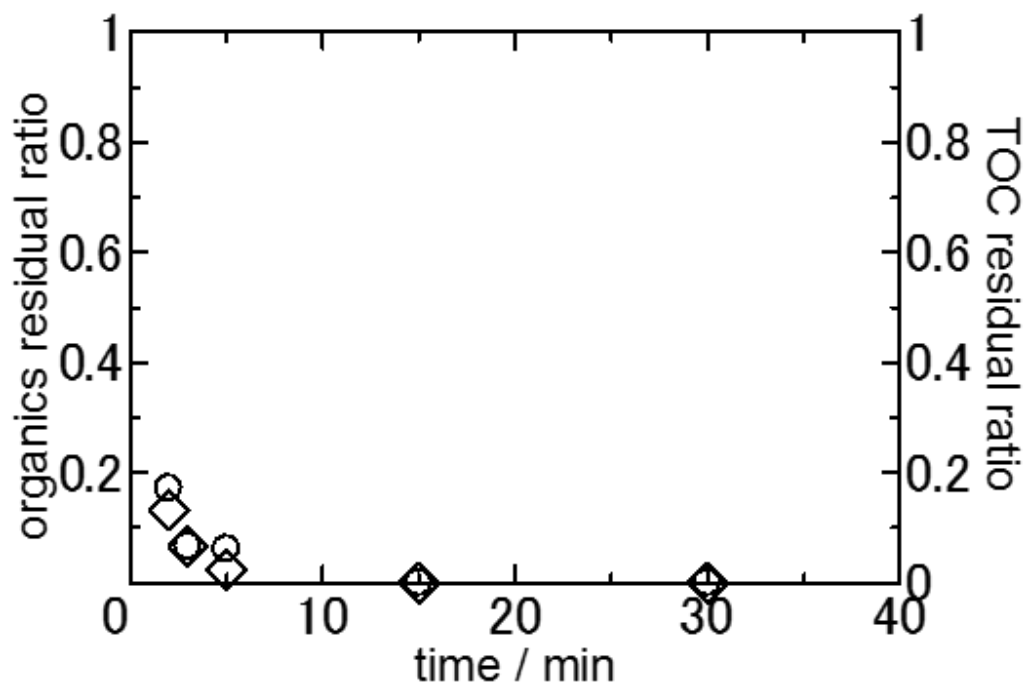


図 3-36 処理後回収固体における金属の剥落の様子
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

プリント基板 C



プリント基板 D

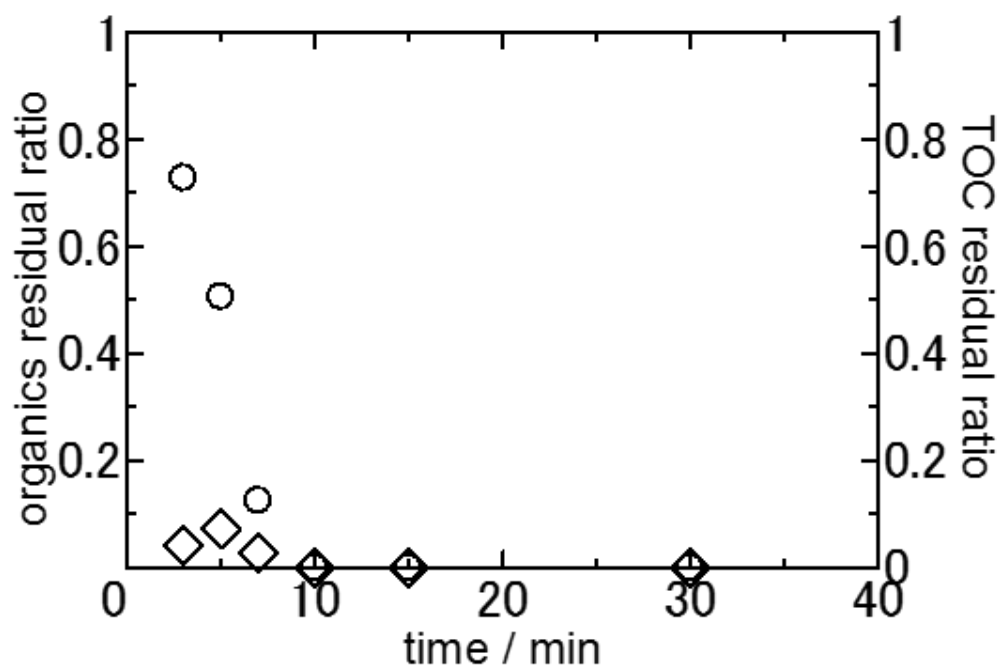
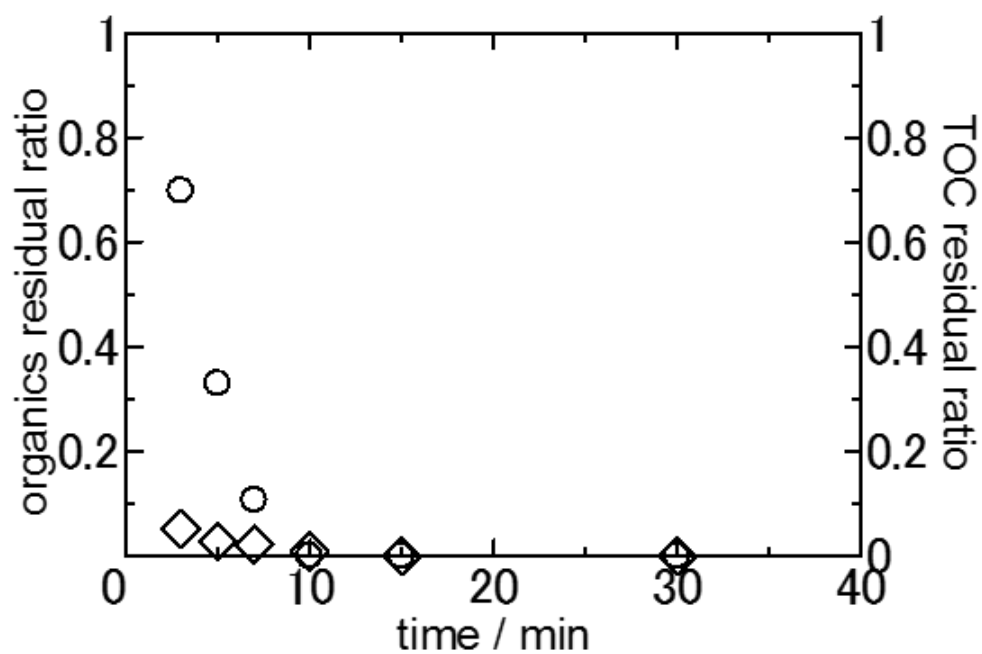


図 3-37 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化(1/3)
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

プリント基板 E



プリント基板 F

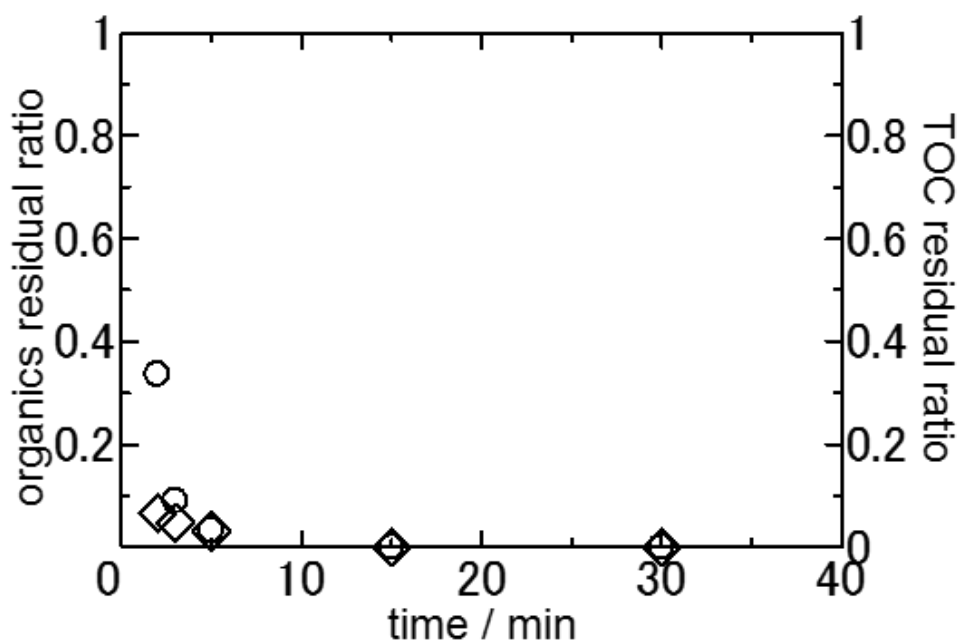
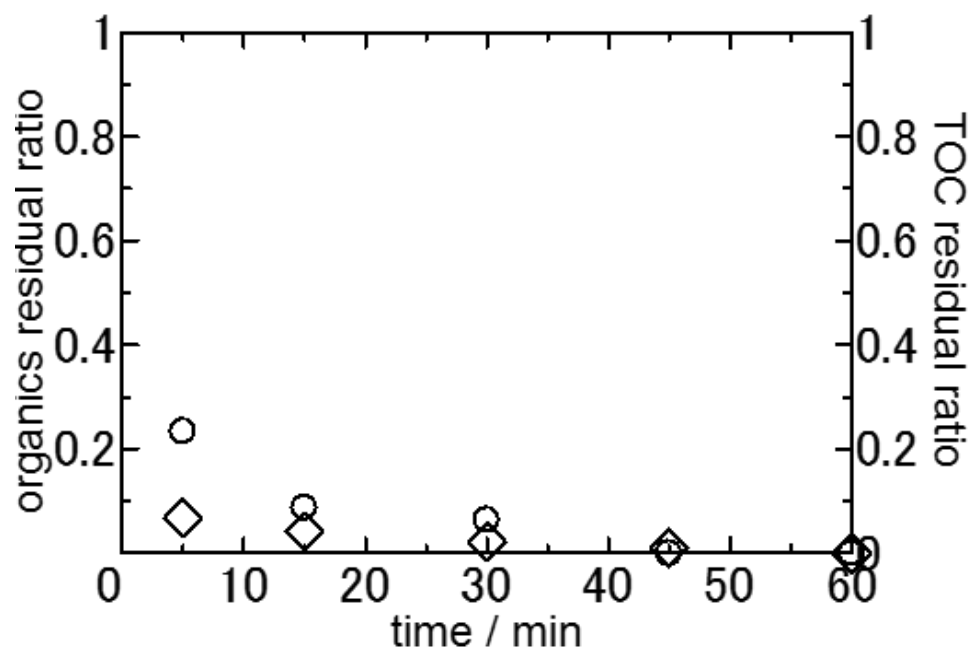


図 3-37 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化(2/3)
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

プリント基板 G



プリント基板 H

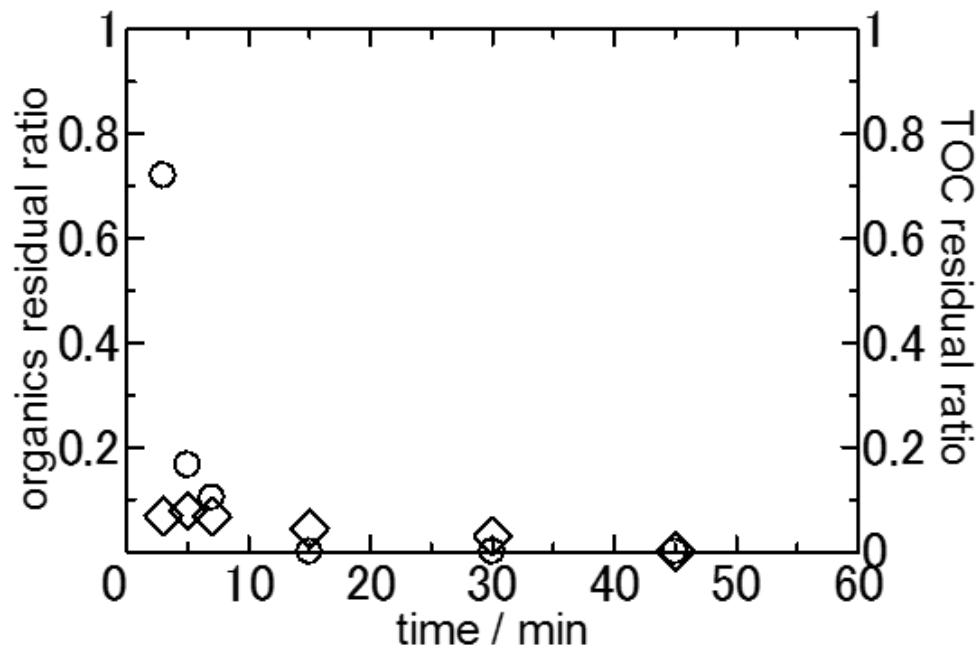


図 3-37 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化(3/3)
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

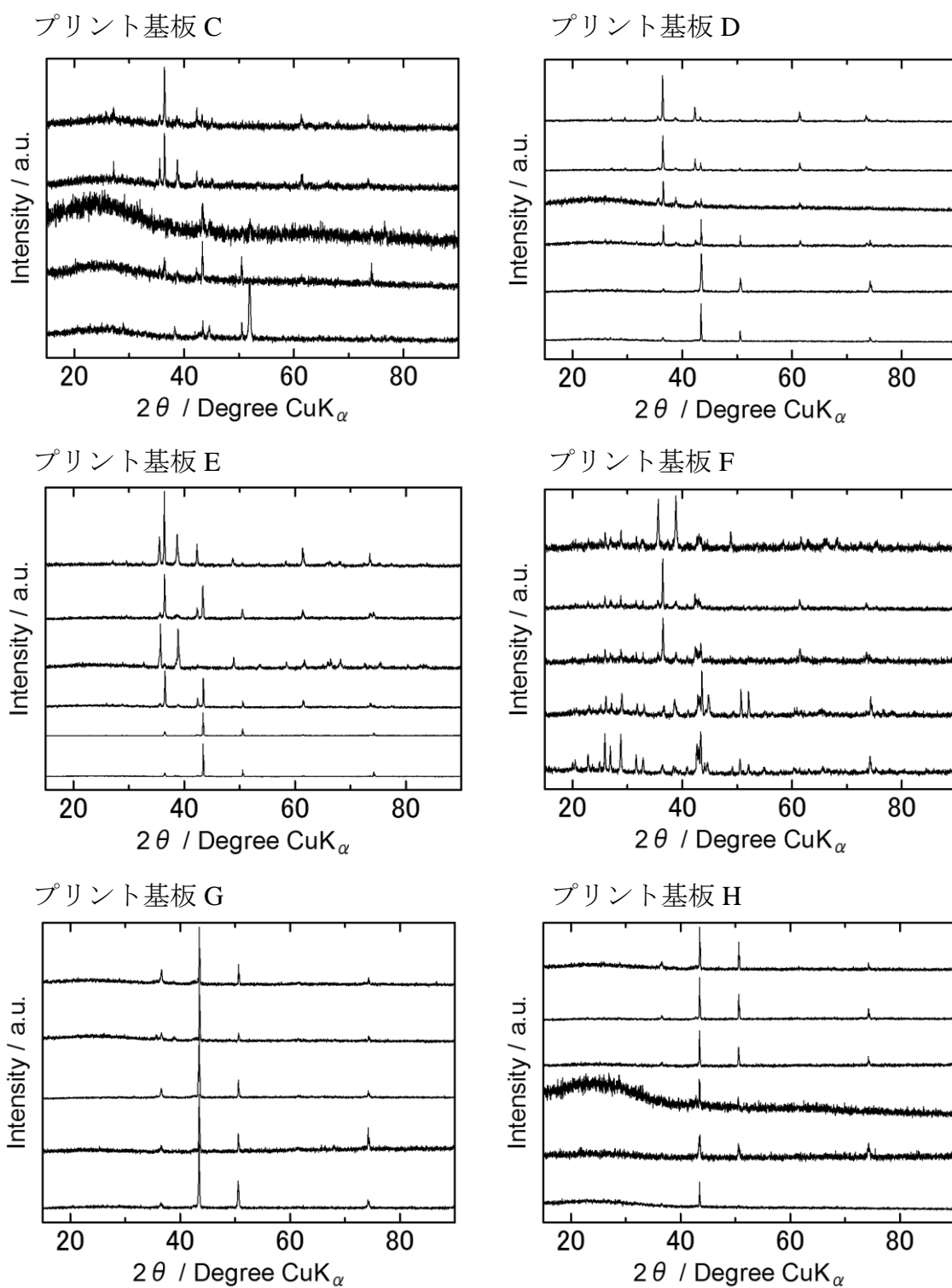
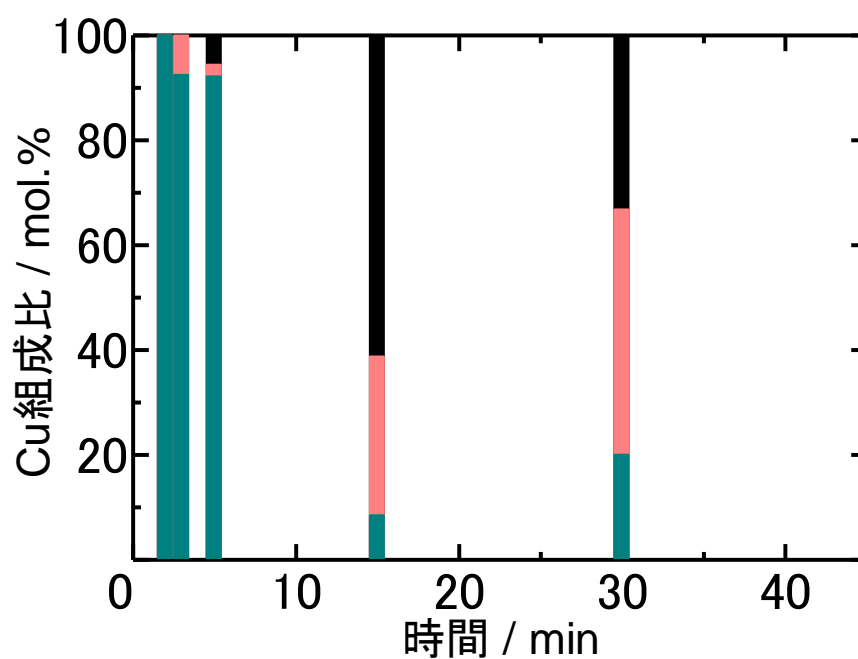


図 3-38 処理後回収物の XRD チャート
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり 下から反応時間順に掲載)

プリント基板 C



プリント基板 D

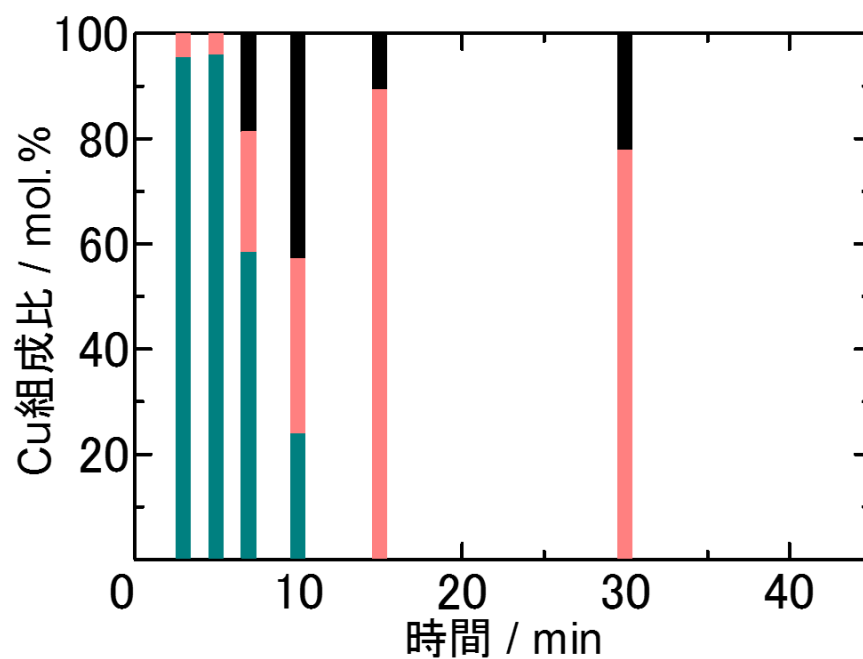
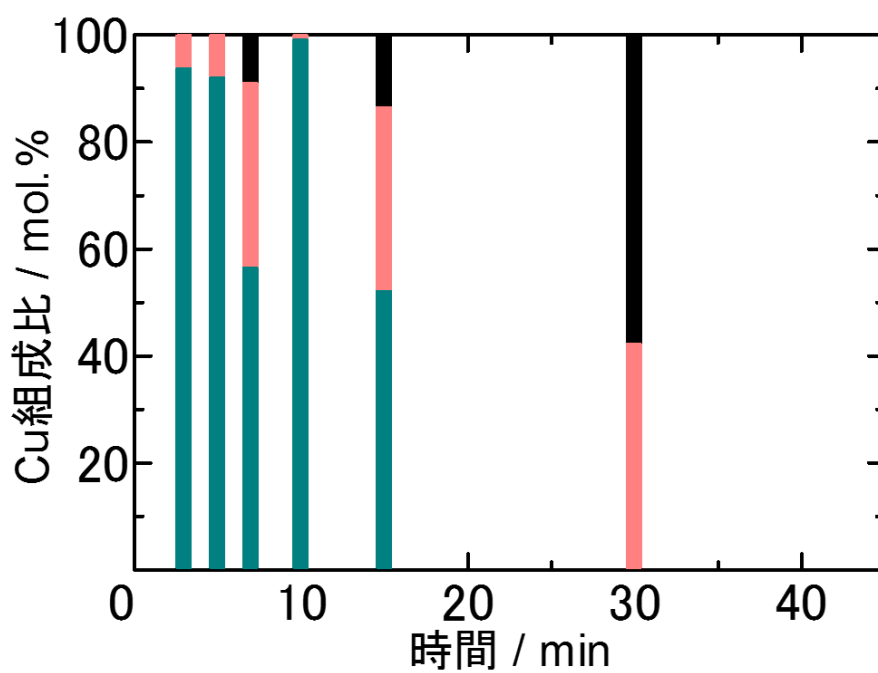


図 3-39 Cu 組成比の経時変化(1/3)

(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ■ : Cu, ■ : Cu₂O, ■ : CuO)

プリント基板 E



プリント基板 F

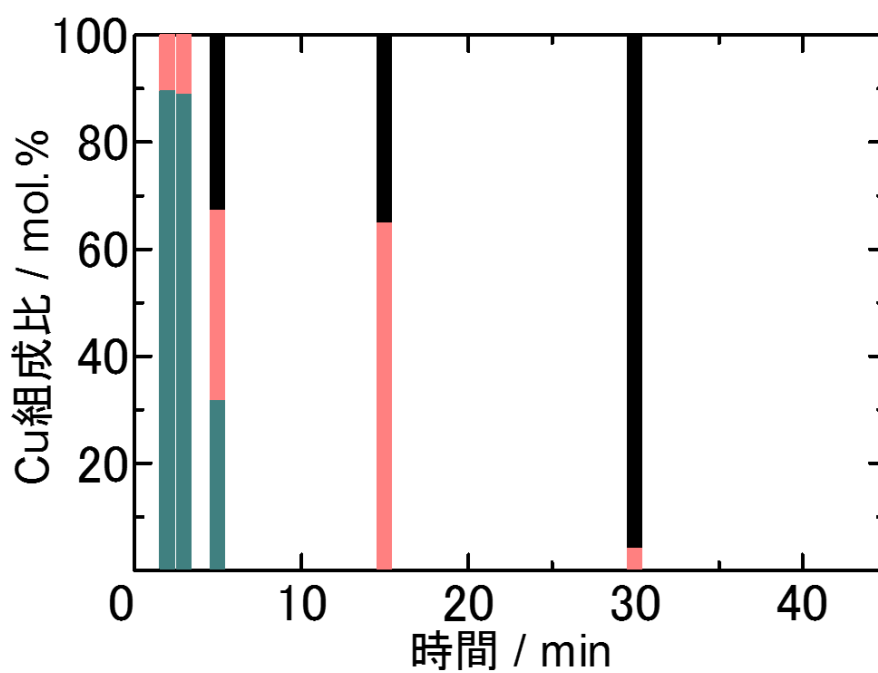
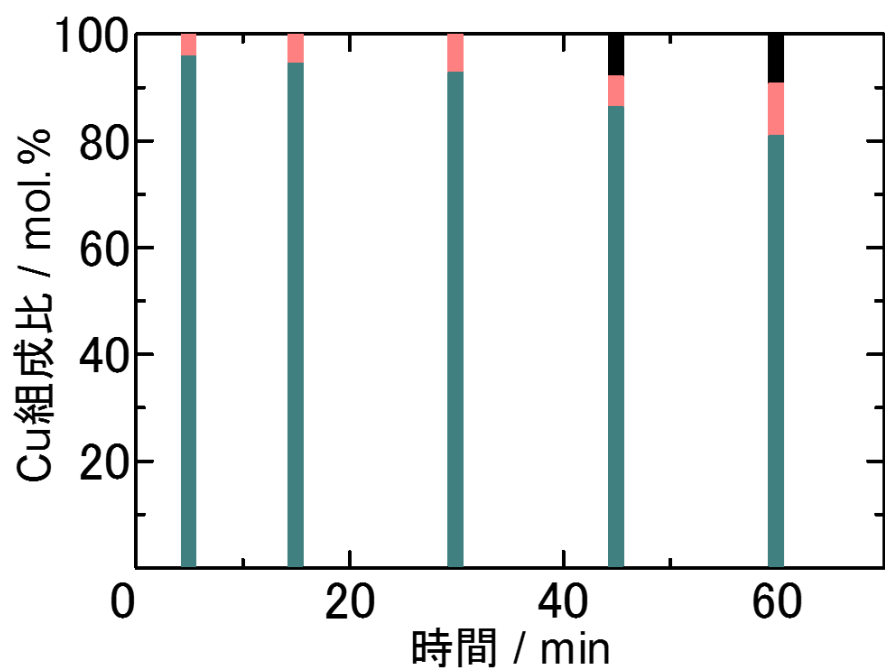


図 3-39 Cu 組成比の経時変化(2/3)

(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ■ : Cu, ■ : Cu₂O, ■ : CuO)

プリント基板 G



プリント基板 H

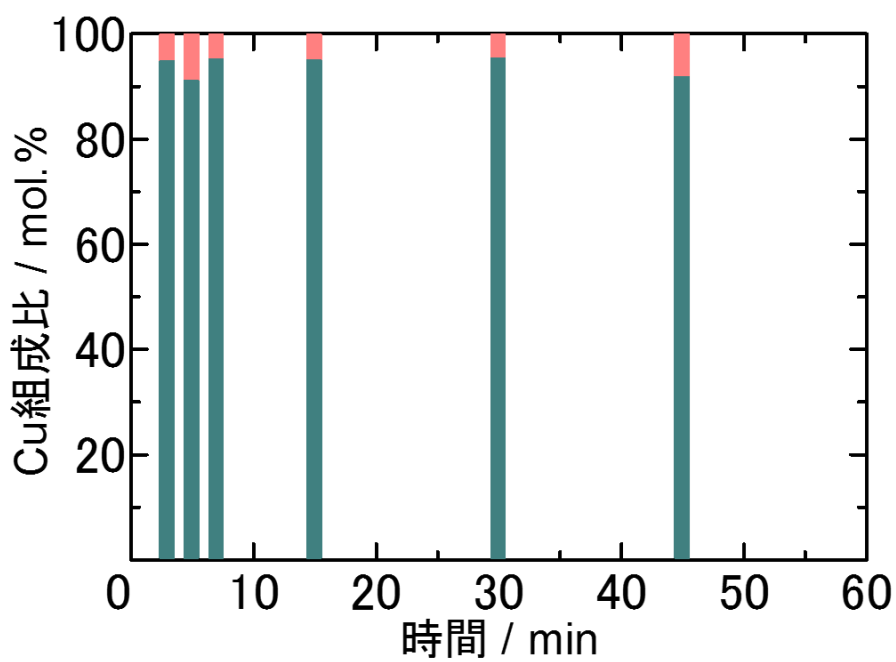


図 3-39 Cu 組成比の経時変化(3/3)

(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ■ : Cu, ■ : Cu₂O, ■ : CuO)

表 3-6 プリント基板の超臨界水酸化における
Cu の酸化の見かけの速度定数
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

	k / min^{-1}
A	0.25
B	0.025
C	0.074
D	0.10
E	0.035
F	0.17
G	0.003
H	0.002

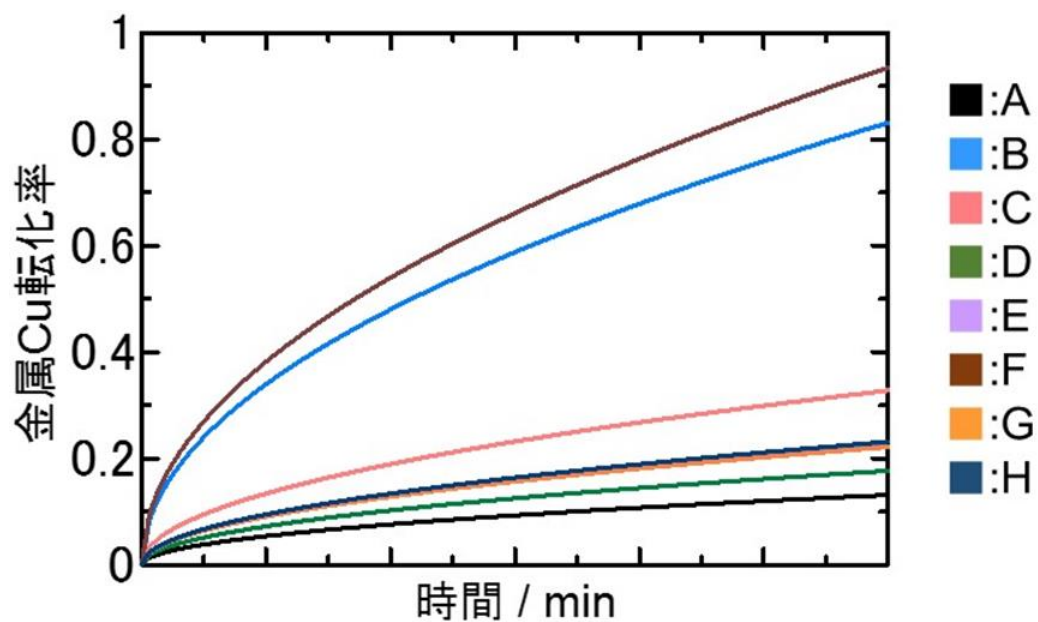


図 3-40 放物線則に基づく各プリント基板の金属 Cu の転化率(400 °C、試算)

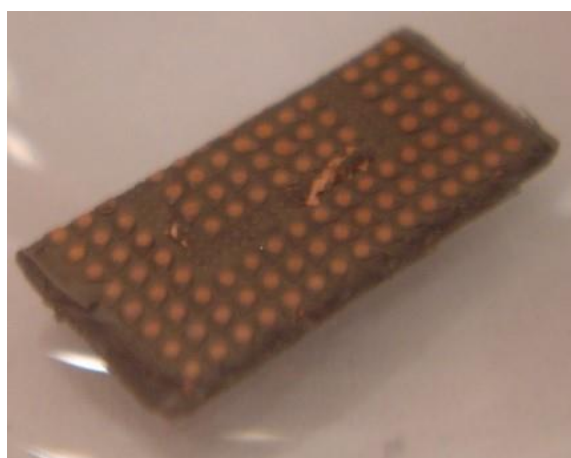
表 3-7 金属 Cu の酸化における見かけの放物線速度定数
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

	$k_{parabolic} / \text{mm}^2 \text{min}^{-1}$
A	2.2×10^{-8}
B	1.5×10^{-7}
C	6.3×10^{-8}
D	2.6×10^{-7}
E	2.2×10^{-7}
F	1.8×10^{-8}
G	2.4×10^{-9}
H	5.8×10^{-10}

プリント基板 C, 15 min



プリント基板 E, 15 min



プリント基板 F, 30 min

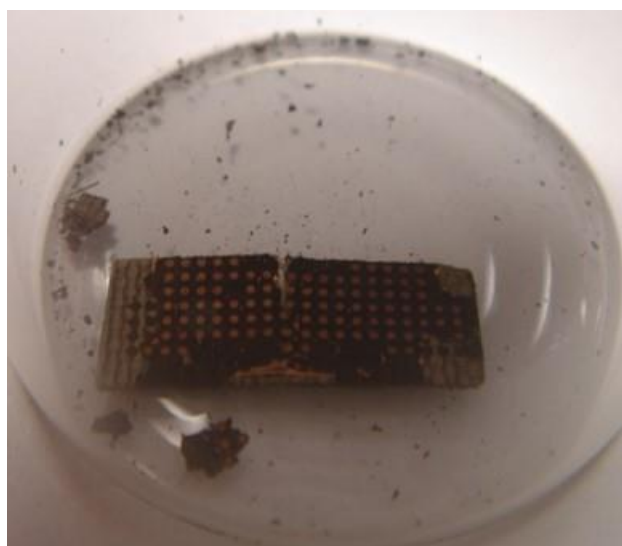
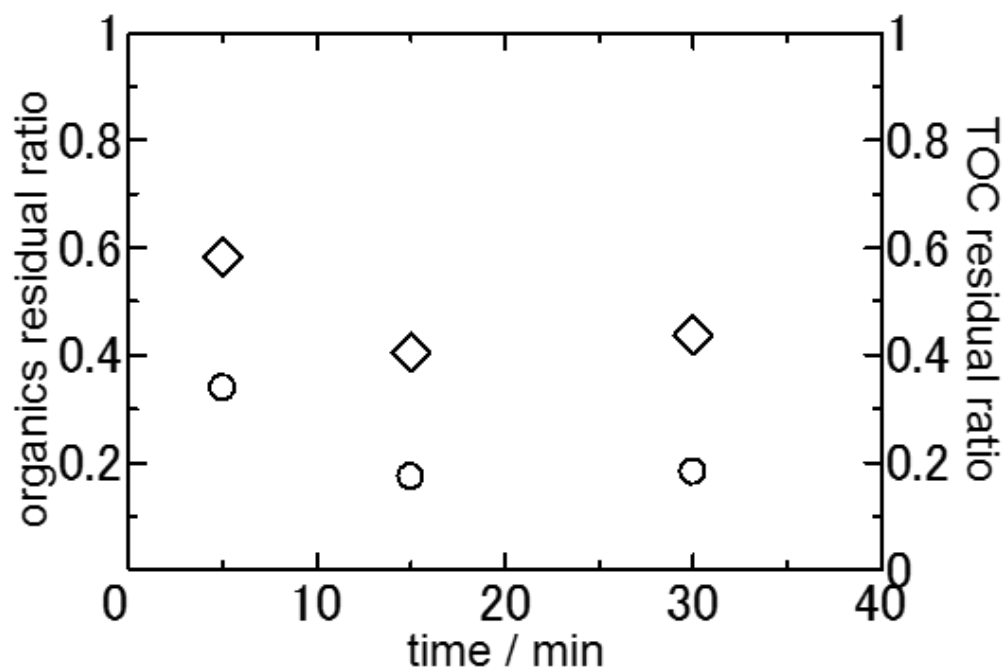


図 3-41 処理後回収固体における金属の剥落の様子
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

プリント基板 C



プリント基板 D

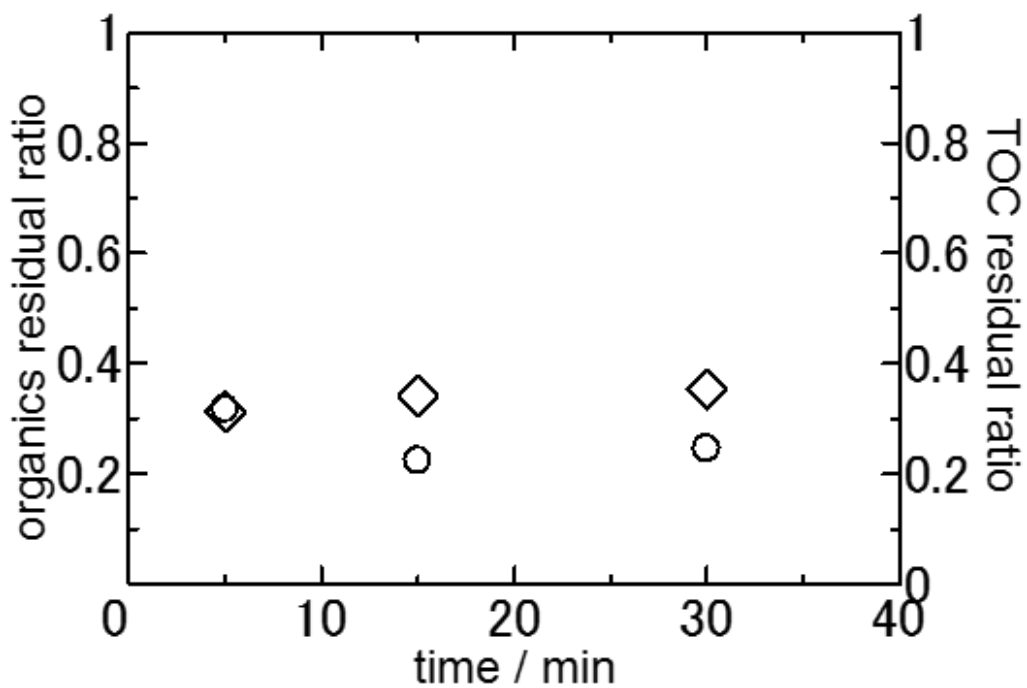
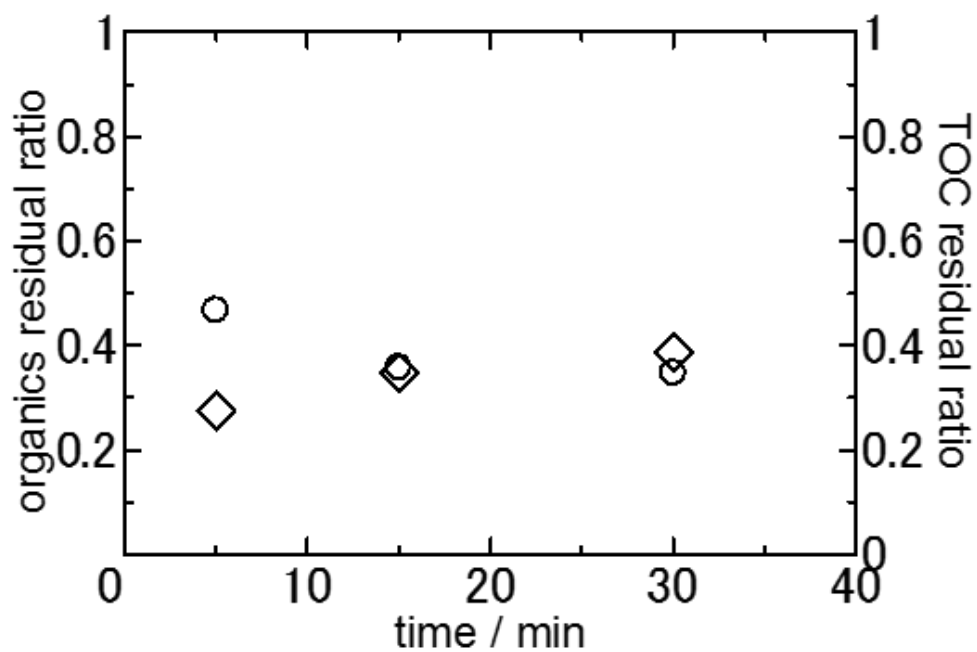


図 3-42 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化(1/3)
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

プリント基板 E



プリント基板 F

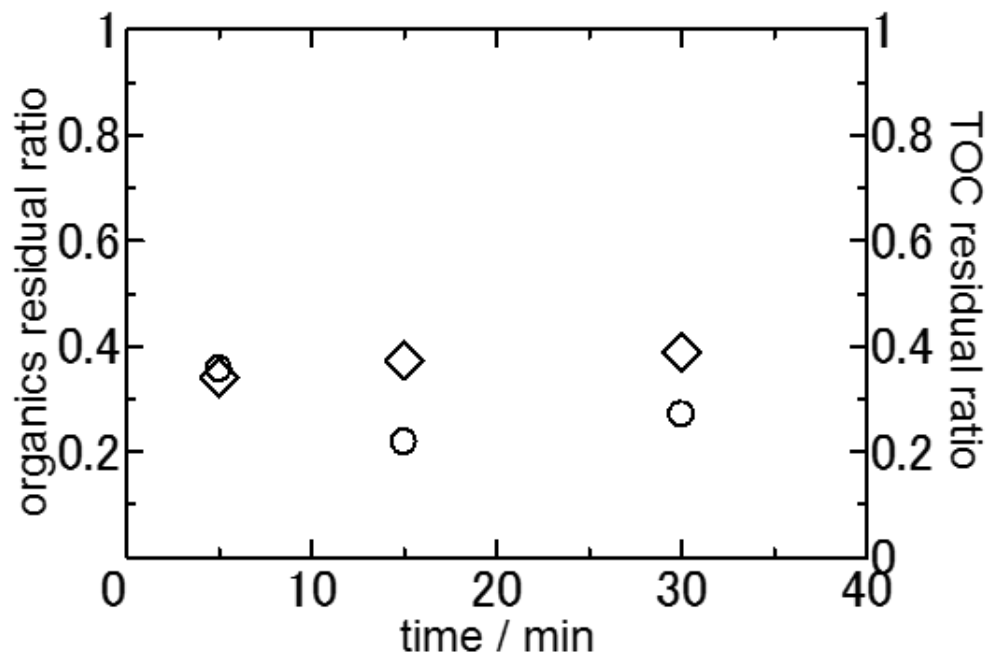
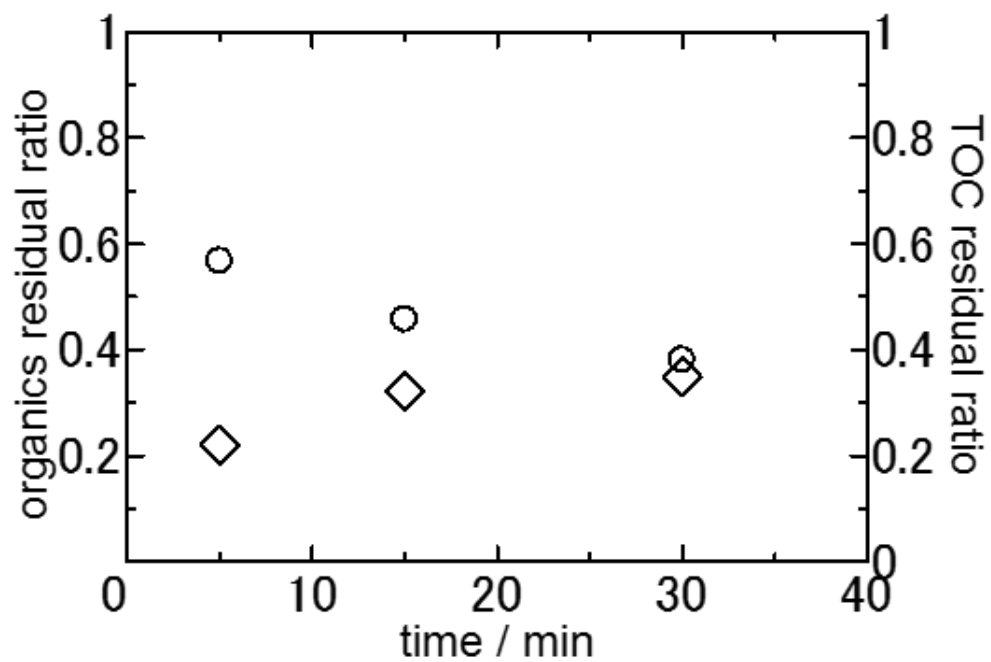


図 3-42 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化(2/3)
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

プリント基板 G



プリント基板 H

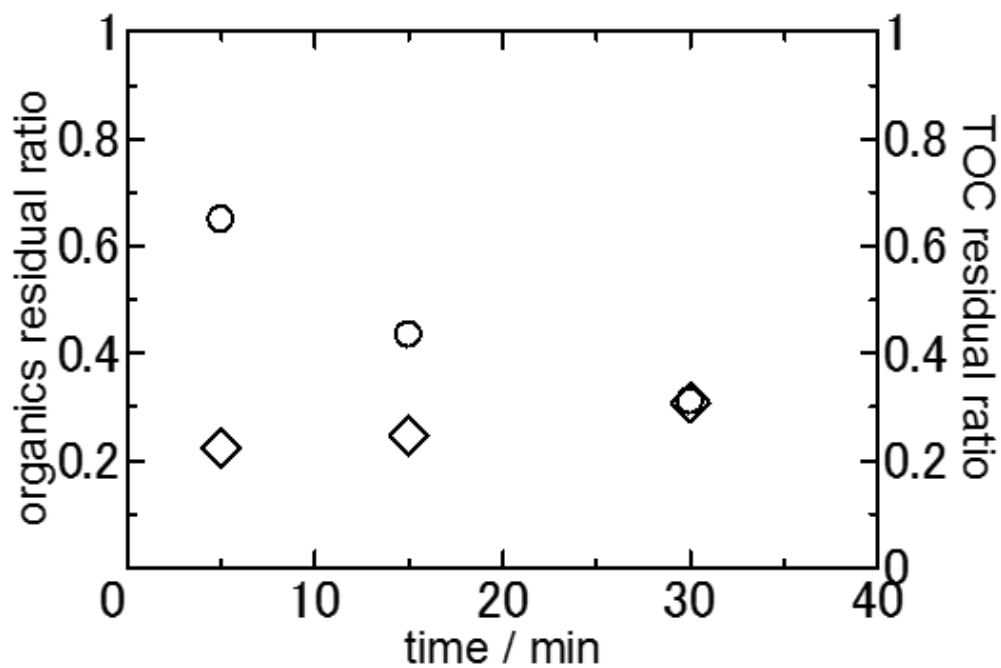


図 3-42 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化(3/3)
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

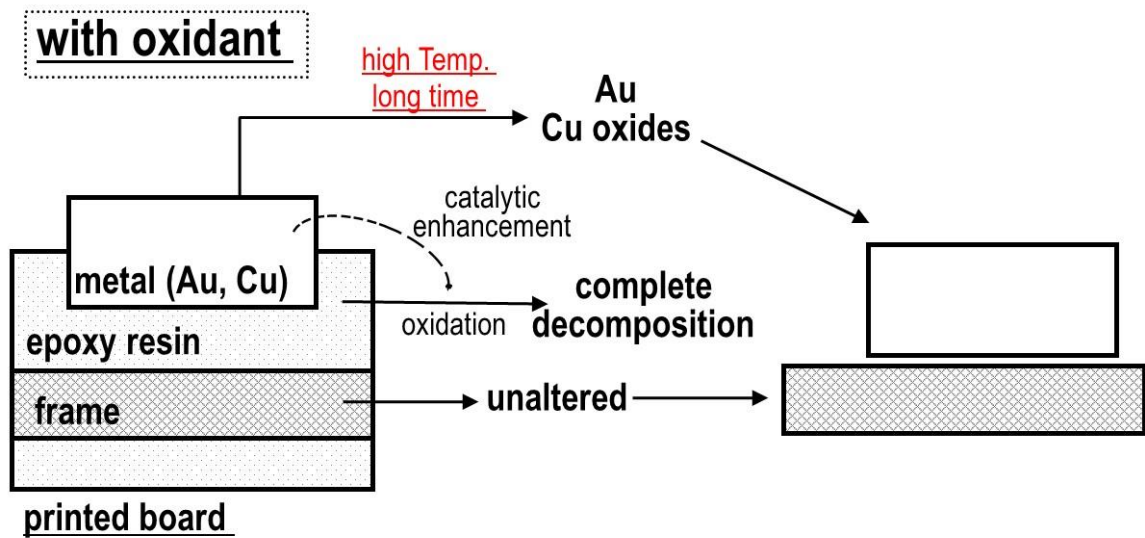


図 3-43 プリント基板の超臨界水酸化の概念図

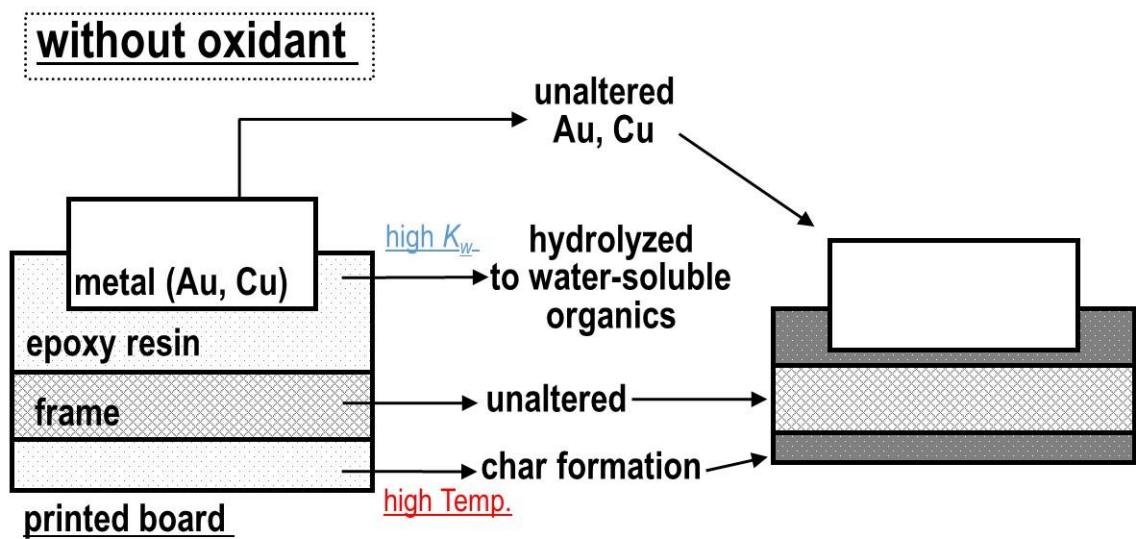


図 3-44 プリント基板の加水分解・熱分解の概念図

第4章 使用済み X 線フィルムを用いた検討

本章においては、実廃棄物として使用済み X 線フィルムに着目した種々の検討について示す。

4.1 使用済み X 線フィルムからの Ag 化合物回収

4.1.1 使用済み X 線フィルムとは

医療行為に関し、X 線を利用したレントゲン撮影によって得られる人体内部の情報は、診断の根拠として極めて重要である。X 線フィルムとは、レントゲン撮影に使用されるディスプレイ医療製品である。表 4-1[88]に種々の X 線フィルムの工場出荷時における成分重量比を示す。一般的に、X 線フィルムは出荷時点ではポリエチレンテレフタレート (PET) の支持体上に感光剤として Ag 化合物、ゼラチン、乳剤などが層状に塗布されている製品である。Ag 化合物としては主に臭化銀 AgBr のようなハロゲン化銀の他、有機酸銀のような有機銀化合物が使用されるケースもある。この様な感光剤は現像方式により選択されるものである。本研究で用いた X 線フィルムは湿式用のものであり、以降特記ない限り X 線フィルムとは湿式用のものを指すものとする。

X 線フィルムの現像処理は次のように行われる。X 線を被験者越しにフィルムに照射することにより AgBr が一部還元され、潜像核と呼ばれる金属 Ag が生成する。この状態にあるフィルムを還元剤が含まれる溶液に浸漬させることで、潜像核を中心として周囲の AgBr に対しても還元反応が進行し、黒色の写像が現れる（現像）。現像はフィルムの水洗あるいは弱酸の添加によって停止される。その後、未反応の AgBr の感光を防止するためにチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液によって AgBr を溶解除去し（定着）、さらにフィルムを洗浄することで現像が完了する。

この様な工程を経ることによって、使用済み X 線フィルムは使用前のそれと比較し、AgBr の一部は感光～現像操作によって還元されるか定着操作により溶解除去され成分重量比が大きく減少する。一方で現像によって表れる写像（黒化銀）部分には金属 Ag が含まれる。この様な使用後の X 線フィルムが廃棄および回収される。

4.1.2 使用済み X 線フィルムの性質と課題

使用済み X 線フィルムに含まれる金属 Ag および Ag 化合物は循環資源であり、わが国

においては循環型社会形成推進基本法においてリサイクルが義務付けられている。ここで、用途は X 線フィルム用に限定されないが、写真フィルムに使用される銀の国際需要[89]および国内需要[46]を 2002-2012 年の範囲で図 4-1 に示す。また、参考として銀全体の年間需要を図中に併記する。銀全体の需要の変化に関わらず、写真用に用いられる銀の総量は主に家庭用の写真撮影のデジタル化を背景として、国内外ともに減少傾向にあることがわかる。しかし、医療用 X 線フィルムについては比較的大きな使用量が維持されている傾向にある。X 線フィルムの国内供給量の経年変化を図 4-2 に示す[90]。この原因であるレントゲン撮影のデジタル化が遅かった背景としては、画像診断用デジタル機器が極めて高価(例えばディスプレイのみで百万円超程度)であって、特に比較的中小規模の病院において初期コストの高さから導入が見送られてきたことが挙げられる。さらに、医師法によってカルテや診療に用いた検査の記録に対しては 5 年間の保存が義務付けられていることから、各医療現場には現在でも患者数や診察の機会に応じた量の使用済み X 線フィルムが破棄されずに保管されており、かつ定期的に排出が行われているものと考えられる。

また、使用済み X 線フィルムには名前や健康状態と言った個人情報が含まれている。すなわち、盗難や紛失といった情報リスクが高い廃棄物であるといえる。このような廃棄物について、外部への処理委託を行うことによる輸送や保管、処理におけるリスクは決して小さくない。使用済み X 線フィルムのもつこの様な特徴への対応として、必要な点は次の 2 つであると考えられる。

- ① 個人情報の確実な消去
- ② 使用者の責任において処理を行う、原点処理

この一方で使用済み X 線フィルムの国内リサイクル率は、海外委託への依存度が大きいことから 3 割程度[46]である。この状況は引用文献の年度が 2004-2011 の期間において顕著な変化はないものと考えられ、国内資源の海外流出という問題が長い期間未解決のままであると考えられる。

4.2 使用済み X 線フィルム処理の現状

4.2.1 現行の処理法および既往の研究

使用済み X 線フィルムの処理においては、まず個人情報の漏洩リスクの低減に主眼が置かれる。個人情報の消去は主にシュレッダーによって行われ、細断によって情報の復元

が不可能な状態となる。ただし、一般的なオフィス用シュレッダーでは静電気や熱での劣化などに起因して刃に絡まるといった故障が懸念されるとされ[91]、オンサイトでの処理には専用のシュレッダーが必要である。

減容化、あるいは銀のリサイクルをより大きな目的とする場合の処理で一般的なのは燃焼法、あるいは熱溶解処理である。実際に運営されている病院における X 線フィルムの売却処分事業の概要には燃焼処理の記載が見受けられる[92]。処理後、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[93]。Ag の回収手法としては、灰分を熔錬後、電解製錬することによって地金(純度 99.99 %)を生産する[94]とされている。

その他の開発中の処理技術としては、フィルムの表面層に含まれるゼラチンを酵素反応によって分解することで Ag を回収する生化学的手法を Masui ら[95]が報告している。また、直接的なリサイクルの研究ではないが、写真用白黒フィルムの表層のゼラチンに対する微生物による劣化・分解挙動を Abrusci らが検討しており[96]、生物処理への展開の可能性も考えられる。

一方で、これらの処理はいずれもオンサイト性に優れる装置設計が困難であると考えられる。

4.2.2 高温高压水と X 線フィルム

上述した性質を持つ使用済み X 線フィルムに対し、高温高压水による処理を行うと、溶解による個人情報の抹消および支持体である有機物の分解による金属 Ag の回収が期待できる。

Yasuda ら[97]は、使用済み X 線フィルムおよびリスフィルムの層状構造に着目し、表層のゼラチンを 200 °C 程度の亜臨界水によって分解することで Ag 粒子および支持体の PET を回収する検討を行った。分解対象物であるゼラチンが完全に分解されて Ag が析出した一方で、PET については表面にポリスチレンなどの被覆層が残存することから直接的な再利用に課題を残すとしている。

X 線フィルムからの Ag 回収が超臨界水を利用して検討された例は確認されない。一方で支持体である PET 単体の超臨界水中における分解については検討が古くから行われている。例えば阿尻ら[98]は、温度 573-673 K、圧力 10-40 MPa の高温高压水中において PET の加水分解によるモノマー（テレフタル酸およびエチレングリコール）の回収について検討した。その結果、超臨界水中において PET が速やかに加水分解されモノマーが生成すること、一方で生成したエチレングリコールはテレフタル酸の酸触媒効果によって速やか

に分解されほとんど回収できないこと、より高压における反応によって熱変性や脱炭酸反応が抑制されテレフタル酸収率が上がることなどが示された。

これらの検討から、使用済み X 線フィルム中に含まれる有機物類を超臨界水を用いて十分に分解することによって Ag を回収することが期待される。

4.2.3 使用済み X 線フィルムのキャラクタリゼーション

本検討において使用した X 線フィルムの成分重量比を表 4-2 に示す。成分重量比は図 4-3 に示すフローチャートの通りに分析および算出した。

まず、X 線フィルムを鋏を用いておよそ 5-10 mm² 程度のシート状に細断し重量を測定した後、69 wt.% 硝酸（関東化学製、試薬特級）に 5 h 程度浸漬させることで表面にコートされた保護層や分散層といった添加剤を分解し、金属 Ag を溶解させた。上澄み液を回収後、残存固体を蒸留水で数度洗浄し、続いて 8 wt.% チオ硫酸ナトリウム水溶液（五水和物を用い調製、和光純薬工業製、試薬特級）に 5 h 程度浸漬させることで AgBr を溶解させた。残存固体は再度蒸留水で洗浄した後に真空乾燥を行い、乾燥重量を測定した。この乾燥重量を PET の成分重量とした。

硝酸およびチオ硫酸ナトリウムを用いた Ag 化合物の溶解反応は、それぞれ下式に示す通りである。



ここから、硝酸に浸漬後の水中・チオ硫酸ナトリウム水溶液に浸漬後の水中にそれぞれ溶存する Ag が、前者は金属 Ag、後者は AgBr に由来するものであると考え、ICP-AES にて定量し、それぞれの Ag 化合物の重量を算出した。以上の PET、金属 Ag、AgBr の総重量を未処理の X 線フィルム重量から減じ、その差分を添加剤の重量とした。

4.3 実験結果

4.3.0 処理の手順について

使用済み X 線フィルムの処理は次の通りに行った。処理後の分析のフローチャートを図 4-4 に示す。超臨界水処理後、回収された固体および液体は遠心分離機を用いて分離し、上澄み液を回収後、TOC 計、ICP、GC-FID 等の機器分析を行った。分離された固体は真空

乾燥機を用いて乾燥し、重量を測定した後に XRD、電子顕微鏡(SEM, TEM)等の機器分析を行った。

有機物の分解の指標として有機物残存率および TOC 残存率を、回収対象物の損失割合の指標として Ag 溶出割合を、それぞれ下式で定義した。

$$\text{有機物残存率} = \frac{[\text{回収固体中の有機物重量}]}{[\text{未処理時の有機物重量}]}$$

$$\text{TOC 残存率} = \frac{[\text{水中に溶存する有機体炭素重量}]}{[\text{未処理時の有機体炭素重量}]}$$

$$\text{Ag 溶出割合} = \frac{[\text{水中に溶存する Ag 重量}]}{[\text{未処理時の全 Ag 重量}]}$$

4.3.1 酸化反応による回収

結果：処理後、回収物の外観について

400 °C、25 MPa、酸素量論比 1 倍の条件下において処理を行った。いずれの処理後も、反応器の開封時に破裂音と共に気体の噴出が確認された。回収した固体および液体の外観を図 4-5 に示す。反応開始から 2 min の時点で固体のシート状の形体は失われており、2-5 min においては赤褐色粉末と白色粉末の混合物が、7 min 以降においては微量の赤褐色粉末が得られた。後述する分析から、白色粉末は 2 min 時点では PET およびテレフタル酸、3-5 min 時点ではテレフタル酸であり、一方の赤褐色粉末には Ag が含まれていることがわかった。

この外観の変化より、処理目的の一つである個人情報の消去は、反応開始後 2 min までに完了したといえ、以降は Ag 化合物の回収に関連する現象にのみ焦点を当てて議論する。

結果：有機物の経時変化について

固体成分中の有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 4-6 に示す。ここから回収固体中に含まれる有機物は 7 min までに分解され、続いて水溶性有機物が 30 min までに分解されることが確認された。30 min の反応終了後、反応器内に残存する気体成分をマイクロシリンジで採取し GC-TCD を用いて分析した結果、N₂、CO₂ が確認された。標準的な大気（JIS W 0201 標準大気）中に存在する N₂ に対する CO₂ の体積比はおよ

そ 4×10^{-4} であるが、30 min の反応終了時点の反応管内に存在する気体については 2.0 であった。すなわち、大気中の 5000 倍程度の CO_2 が処理後の気体中に存在しており、この CO_2 は有機物の分解に由来すると考えられる。この結果から、30 min の処理によって有機物が CO_2 にまで酸化されたものと考えられる。

2 min, 3 min, 90 min の処理によってそれぞれ得られた固体の XRD チャートについて、有機物由来のピークが現れる領域の拡大図を図 4-7 に示す。なお、90 min の試料については、得られる粉末の量が非常に少ないため、処理を 5 回分行って得られた粉末を全て混合し測定したものである。ここから、2 min においては有機物として PET およびテレフタル酸が、3 min においてはテレフタル酸が残存しているが、90 min においてはそれらのピークが消失しており、他の有機物由来のピークも確認されなかった。また、2 min における PET の残存については、既往の文献[98]において示された分析フローに倣い、 1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液による溶解後、 6 mol L^{-1} 塩酸による中和析出操作をして析出物の重量測定をした結果、エチレングリコール由来と考えられる十数 wt.% 程度の重量減少が確認されたことから裏付けられている。

結果：無機物について

処理後に得られた液体を ICP によって分析した結果、水中に溶解した状態の Ag が検出された。本処理において、回収対象物である Ag 化合物は固体として回収するため、Ag の多量の溶出は回収率の低減につながる。そこで水中に溶存する Ag 濃度の経時変化について検討した。水中の Ag 濃度から算出した Ag 溶出割合の経時変化を図 4-8 に示す。ここから、特に 30 min 以降において処理後の水中に Ag が顕著に溶出し、Ag ベースで最大 11 wt.%、Ag 化合物の固体としての回収率が低下することが明らかとなった。

次いで、固体として回収された Ag 化合物の形態に関する分析を行った。処理時間 2 min、3 min、90 min の処理によってそれぞれ得られた固体の XRD チャートについて、 $2\theta = 30\text{--}80^\circ$ の領域の拡大図を図 4-9 に示す。なお、本図は図 4-7 と同一の分析において得られたものである。90 min の試料については、得られる粉末の量が非常に少ないため、処理を 5 回分行って得られた粉末を全て混合し測定したものである。ここから、金属 Ag のピークが確認され、経時的に明瞭になっていくことが確認された。これは固体として残存していた有機物が経時的に分解され、金属 Ag の成分比が増大したことによると考えられる。90 min の結果において 35° 付近にピークが確認されたが、データベース (JCPDS カード) との照合を行ったところ Ag の酸化物やハロゲン化物、無機塩類は該当せず、反応管壁由

来の Fe あるいは Ni を含む不純物であると考えられる。また、本検討において酸化物である Ag_2O は検出されなかった。 Ag_2O の生成有無については判断ができないが、 Ag_2O の分解温度が 200 °C 程度であることから、超臨界条件において酸化が進行したとしても、酸素が消費された後の高温条件において分解し金属 Ag に還元されるものと推察される。処理時間 90 min の回収固体について、TEM-EDS による撮影および元素マッピングを行った結果を図 4-10 に示す。回収固体は 20-500 nm 程度で結晶質の球状粒子であることのほか、球状粒子中には Ag 以外に Br が存在し、他のハロゲンや金属類が共存しないことが確認された。以上の分析結果から、1 つの球状粒子中に金属 Ag 以外に AgBr も共存している可能性が示された。

考察：図 4-8 の精度について

図 4-8 において、特に 30 min 以降の反応時間における Ag の顕著な溶出が確認された。一方で溶出割合については 30 min におけるそれより 60 min におけるそれの方が低い値となっており、時間と共に単調な増加傾向を示しているところの段階で総括することはできない。

ここで、誤差伝播の考えに基づく器具由来の値のばらつきの評価を行った。使用したメスフラスコやピペット、電子天秤といった全ての器具により得られる物理量のばらつきが、後の分析や希釈の操作で得られる値にも伝播すると考えて計算を行った。この結果、最終的に得られる金属溶出割合に反映される器具由来の標準偏差の相対値は、90 min における値の場合で 0.97 % であった。このことから、上述した 30 min と 60 min の傾向の反転は、器具由来の値のばらつきの範囲内にはないと言える。

そこで、最小二乗法による近似直線の作成、および得られた直線からのばらつきに基づく評価を試みた。図 4-8 において得られた金属溶出割合の経時変化が、一次反応の挙動に従うものと仮定し、擬一次プロットにて最小二乗法に基づいて近似直線を作成した。同時に、近似直線の作成時に計算した x 値・ y 値・ xy の積それぞれの偏差平方和から、近似直線そのものの標準偏差を得た。この標準偏差と同程度の標準偏差が、それぞれのプロットに含まれている可能性があるものと考え、得られた標準偏差を対数値から元の値に直した。この計算結果を、エラーバーとして図 4-8 に記載した。この結果から、値のばらつきの原因は主に実験操作に基づくものと推察され、30-90 min の反応時間における溶出割合の増加・減少の傾向を断定することは難しいと考えられる。一方で 5-30 min の区間における溶出割合の経時的な単調増加は確からしく、また 5-15 min における溶出割合よりも 30-90

min における溶出割合が大きいことから、比較的長時間の反応において溶出割合が増大するとした結論に変化はないと考えられる。

考察：分解機構について

処理結果から、X 線フィルムの成分として含まれる PET が 3 min 以内に消失し、PET のモノマーであるテレフタル酸がより長時間、固体として Ag 化合物と混合した状態で残存することが明らかになった。そこで有機物の分解機構について検討するため、市販の PET のチップ（polysciences, Inc. 製、楕円柱状）45 mg を 400 °C、25 MPa、酸素量論比 1 倍の条件において処理し、酸化分解とそれ以外の反応の関係について考察した。なお、50 mg の PET が完全に酸化されて生成する CO₂ は、反応器中に存在する水の物質質量に対し 2.6×10^2 程度である。そのため本処理において、反応器内部は反応開始から終了までほぼ全体として超臨界水の影響が支配的な場であると考えられ、生成する CO₂ による影響は無視出来るものと考えられる。

処理後、白色の楕円柱であった PET の形状は失われており、白色の粉末が得られた。また、処理後の水については特に着色や懸濁等は確認されなかった。得られた粉末は 2 min においてのみ PET とテレフタル酸の混合物であり、それ以降はテレフタル酸単体であった。水中に溶存する化合物の分析は GC-FID を用いて行った。図 4-11 に、処理時間 2 min, 15 min における水相のガスクロマトグラムを示し、ピークの帰属を表 4-3 に示す。水相から検出された化合物としてエチレングリコール、安息香酸、ベンゼン、固体として残存する化合物として PET、テレフタル酸の 5 種を主要生成物と考え、その収率と経時変化を算出した。なお、PET の収率の計算には、PET の最小の単位構造の分子量を用いた。図 4-12 に主要生成物の収率の経時変化を示す。図より、2 min においては PET が残存しているほか、PET のモノマーであるテレフタル酸とエチレングリコールが主な生成物であり、それぞれの収率が最大となっている。3 min においては PET およびエチレングリコールが検出されなくなり、テレフタル酸のカルボキシル基が一つ脱離した化合物である安息香酸が生成する。その後 15 min までテレフタル酸の収率が減少し、安息香酸の収率が上昇するとともに、安息香酸からさらにカルボキシル基が脱離して生成するベンゼンが検出されている。30 min においては、テレフタル酸は検出されず、安息香酸の収率は減少に転じており、ベンゼンの収率が上昇している。

PET を 400 °C、25 MPa において酸化剤を共存させずに超臨界水中に置いた場合[98]は、加水分解によって 10 min までにオリゴマーを経てモノマーにまで分解されることが報告

されている。また、著者らはテレフタル酸の脱炭酸反応による二次分解についても言及している。本検討においても PET、テレフタル酸、エチレングリコール、安息香酸が検出されており、加水分解および脱炭酸反応の影響が考えられる。

ここで PET から加水分解によってテレフタル酸が生成し、テレフタル酸のカルボキシル基が脱離することで安息香酸、続いてベンゼンを生ずるという段階的な反応を考える。この段階的な反応の影響を明らかにするための指標として下式でベンゼン環収率を定義し、その経時変化を図 4-13 に示す。

$$\text{ベンゼン環収率} = [\text{PET 収率}] + [\text{テレフタル酸収率}] + [\text{安息香酸収率}] + [\text{ベンゼン収率}]$$

いずれも C ベースの値を使用

上述した段階的な脱炭酸反応において、ベンゼン環構造は変化しない。そのため、ベンゼン環収率の反応終了時における値は、全ての PET がベンゼンに分解された場合の値である 0.6 に収束していくと考えられる。図 4-13 より、ベンゼン環収率が 7 min まで急速に減少して 0.1 程度となり、それ以降も緩やかに継続して減少する傾向がわかった。これは、酸化により、ベンゼン環構造そのものの分解が進行することを示していると考えられる。すなわち、反応初期の PET の加水分解、およびそれ以降のテレフタル酸の段階的な脱炭酸反応による分解とともに、酸化反応が並行して進行し、ベンゼン環構造が継続的に分解されている挙動が明らかになったといえる。

以上の検討から、酸化反応によってベンゼン環構造を分解することで、無機物と有機物を迅速に分離し得ることが示された。

考察：AgBr の共存効果

回収対象の金属化合物にハロゲン化物が含まれることは使用済み X 線フィルムの特徴の一つである。そこで AgBr の共存が処理に及ぼす影響を検討した。

まず AgBr を使用済み X 線フィルムから除くため、8wt.%チオ硫酸ナトリウム水溶液に 50 h 程度浸漬させ、蒸留水で洗浄後に乾燥させた試料（以降、AgBr 除去試料と呼称）を作成した。このように作成した AgBr 除去試料について、400 °C、25 MPa、酸素量論比 1 倍の条件下において処理を行い、AgBr を除去しない場合（以降、本項目においては未除去試料と呼称）の処理結果と比較した。固体成分中の有機物残存率および、水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 4-14 にそれぞれ示す。ここから、未除去試料の場合より長時間の

40 min まで、固体中・水中ともに有機物が残存していることが示された。

そこで、二つの試料について有機物の分解速度の差を比較するために、仮定的に一次反応の挙動に基づく解析を行うことで、有機物分解の見かけの速度定数を算出した。未除去試料および AgBr 除去試料の有機物残存率の擬一次プロットおよび近似直線を図 4-15 に示す。ここから算出した見かけの速度定数は、実廃棄物について 0.43 min^{-1} 、AgBr 除去試料について 0.11 min^{-1} であったことから、AgBr 除去試料の処理において明らかな分解速度の低下が確認された。

また、同様の検討を TOC 残存率についても行った。水溶性有機物は PET やテレフタル酸の分解によって生成することから、TOC 残存率の初期値が 1 でなく、かつ反応初期においては増加傾向を示すと考えられる。そのため、擬一次プロットは原点を通らないことが予想される。その一方で、水溶性有機物(安息香酸、ベンゼン、エチレングリコール)が分解することによって TOC 残存率が減少する傾向はすでに確認されている。そのため、厳密に水溶性有機物の分解が一次の反応であると断定することは困難であるが、水溶性有機物の分解の指標として解析を行うことは可能であると考えられる。TOC 残存率の擬一次プロットを図 4-16 に示す。ここから算出した見かけの速度定数は、実廃棄物について 0.16 min^{-1} 、AgBr 除去試料について 0.062 min^{-1} であった。すなわち、AgBr の共存によって有機物の分解速度が増大する効果は、固体有機物である PET とテレフタル酸のみならず、その主な分解生成物である水溶性の安息香酸やベンゼンなどに対しても発現するといえる。

AgBr の共存効果をさらに検討するため、市販の PET チップ 45 mg および AgBr 粉末(和光純薬工業株式会社製) 4 mg を 400°C 、25 MPa、酸素量論比 1 倍の条件下において処理する検討を行い、前項目「考察：分解機構について」において行った反応(図 4-11 に示した実験)結果と比較した。有機物残存率の経時変化を図 4-17 に示す。ここから、PET 単体ではテレフタル酸の残存がなくなるまでに 30 min を要した分解反応が、10 min にまで短縮されることが確認された。この有機物残存率を用いた擬一次プロットより得られる見かけの速度定数は、AgBr を添加した場合について 0.81 min^{-1} 、市販の PET チップのみの場合について 0.31 min^{-1} であって、実廃棄物の場合と同様に、AgBr の共存によって分解速度が増大する傾向が示された。また、この反応による水中への Ag の顕著な溶出は確認されなかった。すなわち、AgBr は有機物の分解について触媒的に関与していることが示唆されたといえる。

ここで、AgBr の形態について考察する。後述する通り、AgBr の水に対する溶解度は

349 °C まで単調に増大する[99]。これ以上の温度域の溶解度は不明であるが、他の 1 価の金属とハロゲン化物イオンの塩(ex. NaCl など)のアナロジーで考察すると、臨界点近傍において溶解度が急に低下し、超臨界条件においては常温常圧の水中よりも低い溶解度を示すものと考えられる。ここから、AgBr は固体として有機物の分解に関与するものと推定される。このため、プリント基板の超臨界水酸化の場合と同様に、超臨界水中に溶解した有機物が、AgBr 粒子表面に輸送される挙動の影響が推察される。また、この点に関して、本実験系における有機物濃度が比較的高く、反応・拡散双方の影響が推測されることから、AgBr の共存量の増減および粒子形状の大小によって触媒効果が増減する可能性が考えられる。この点に関しては、より水と有機物の混合状態および AgBr との接触状態が制御された検討を別途行う必要があるが、これにより AgBr の表面積に基づいた整理を行うことで、PET 単体の処理と比較してどの程度反応が促進されるかが予測され得るものと考えられる。

以上より、本系において、有機物残存率の減少は PET およびテレフタル酸の減少に相当し、この減少速度が大きいほど無機物と有機物が迅速に分離されることから、前項目の末尾において述べた無機物と有機物の分離に要する時間が、PET やテレフタル酸の分解に対する AgBr の触媒効果によって比較的短時間となっていると総括できる。

考察：Ag の溶出について

本処理において確認された、Ag の水中への溶出について実験的に検討した。前項目「考察：AgBr の共存効果」において検討を行った、AgBr 除去試料の処理における Ag 溶出割合の経時変化を図 4-18 に示す。ここから、90 min において、AgBr 除去試料からは 3.2 wt.% の Ag が溶出したことがわかった。未除去試料からは 11 wt.% の Ag が溶出していることから、AgBr が共存する場合にはより多量の Ag が水中に溶出したといえる。また、圧力 25 MPa, 反応時間 90 min において、380-450 °C の範囲における Ag 溶出割合の温度依存性を図 4-19 に示す。380 °C において、処理水中の Ag 濃度が低くなる傾向が確認され、400 °C 以上の高温において Ag 化合物の固体としての回収率が低下する可能性が示された。

このような Ag 溶出挙動の原因について考察する。本検討は回分式反応器を用いて行ったため、常温常圧の水中に溶解していた無機塩類が溶解度差によって超臨界水中に析出した後、冷却脱圧時に常温常圧の水中へ再溶解する可能性が考えられる。AgBr の高温高压水中における溶解度は 349 °C までが既知[99]であり、349 °C まで単調に増大する傾向を示している。室温 25 °C において、AgBr の水への溶解度は 0.00013 mg kg⁻¹ 程度であり、こ

れを Ag ベースの濃度に換算すると $0.000075 \text{ mg kg}^{-1}$ 程度となる。上記の水の条件変化に伴う析出や溶解を考えると、水中に溶存する Ag がすべて AgBr 由来の場合に Ag 濃度は $0.000075 \text{ mg kg}^{-1}$ を上回ることはないと推測されるが、実際に得られた Ag 濃度は最大 53 mg kg^{-1} 程度であった。ここから、溶出挙動を AgBr の溶解度で説明することは出来ない。また、後述する 4.3.2「酸化剤を用いない回収」において行われた超臨界水処理では、Ag の溶出は確認されなかった。このことから、この現象は水への溶解や超臨界水が直接的に関与する現象でなく、酸化剤共存下で起こる化学反応によるものと推測することができる。そこで、上述の結果から、次のような条件あるいは機構によって Ag の溶出が進行するものと推定し、市販試薬を用いた再現実験を行った。

- ① AgBr が過酸化水素水、および共存する有機成分のいずれかと超臨界水中に保持されることで溶出が進行する(図 4-8)
- ② 金属 Ag が過酸化水素水、および共存する有機成分のいずれかと超臨界水中に保持されることで溶出が進行する(図 4-18)
- ③ AgBr が共存することにより、金属 Ag からの溶出が促進される(図 4-18)

再現実験には市販の AgBr 粉末(和光純薬工業製、Pr. G.)、金属 Ag 粉末(和光純薬工業製、99.9%)、PET チップ(polysciences, Inc. 製、楕円柱状)、ゼラチンフレイク(和光純薬工業製、和光一級)を用い、AgBr、金属 Ag からの溶出に対する各成分の共存効果を検討した。反応は 400°C 、 25 MPa 、 90 min 、酸素量は実廃棄物の処理において用いた場合と同量の条件下にて行い、ICP 測定により得られた水中の Ag 濃度に基づいて溶出割合を算出した。各成分の封入量およびそれぞれの条件における Ag の溶出割合を表 4-4 にまとめた。実廃棄物における Ag の溶出割合は $11 \text{ wt.}\%$ であって、X 線フィルムの既知の有機成分の共存下においても各金属成分からの顕著な溶出挙動は再現されなかった。また、金属 Ag からの溶出は、AgBr の共存によっても促進されなかった。

次いで、水中に溶存する Ag の形態およびカウンターアニオンについての分析を行った。実廃棄物を 400°C 、 25 MPa 、酸化剤ありの条件において 90 min 処理し、得られた液体について、イオンクロマトグラフィーによる分析を行い、硫酸 SO_4^{2-} 、チオ硫酸 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、硝酸 NO_3^- 、臭化物 Br^- とのクロマトグラムの比較を行った。得られたクロマトグラムを図 4-20 に示す。ここから、対照のいずれともピーク位置が一致しなかった。(滞留時間 $10\text{--}15 \text{ min}$ の区間に現れるピークについて、試料と硫酸およびチオ硫酸のピークには 30 s 程度のず

れがある。また、試料のクロマトグラムには、硫酸の 0 min のピークおよびチオ硫酸のウォーターディップ直前の小ピークが確認されなかった。) そこでさらに、実廃棄物の処理時間 90 min において得られた液体について、4 種の定性試験[100]を行った。沈殿試験前後における液色の変化を図 4-21 に示す。また、結果を下に列記する。

- (A) 7 wt.%塩酸を添加。AgCl の白色沈殿を生成。
- (B) 0.5 mol L^{-1} NaOH 水溶液を添加。Ag₂O の褐色沈殿を生成。
- (C) 1 mol L^{-1} AgNO₃ 水溶液を添加。陰性。
- (D) 0.2 mol L^{-1} BaCl₂ 水溶液を添加後、 2 mol L^{-1} NH₃ 水溶液でアルカリ性に。陰性。

陽イオンについて、試験 A および B より、Ag は遠心分離によって沈降しなかったナノ粒子等でなく、Ag⁺イオンとして溶存しているものであると言える。一方で陰イオンについては試験 C および D について陰性であった。すなわち、試験 C の結果から酒石酸 C₄H₄O₆²⁻、シュウ酸(COO)₂²⁻、ハロゲン化物 X⁻、クロム酸 CrO₄²⁻、二クロム酸 Cr₂O₇²⁻、亜硫酸 SO₃²⁻、チオ硫酸 S₂O₃²⁻、リン酸 PO₄³⁻、ヒ酸 AsO₄³⁻、亜ヒ酸 AsO₃³⁻、ホウ酸 BO₃³⁻、炭酸 CO₃²⁻、ケイ酸 SiO₄²⁻、シアン CN⁻、チオシアン酸 SCN⁻、フェリシアン[Fe(CN)₆]³⁻、フェロシアン[Fe(CN)₆]⁴⁻、硫化物 S²⁻でなく、試験 D の結果から硫酸 SO₄²⁻、クロム酸 CrO₄²⁻、炭酸 CO₃²⁻、リン酸 PO₄³⁻でないことがわかった。以上の定性試験で判断が出来ないアニオンとしては硝酸 NO₃⁻、亜硝酸 NO₂⁻、塩素酸 ClO₃⁻、酢酸 CH₃COO⁻が挙げられる[100]が、

硝酸: イオンクロマトグラフィーで一致しないこと

塩素酸: 初期封入物として塩素が含まれず、また生成物の TEM-EDS から塩素が検出されていないこと

酢酸: 90 min の時点で有機物は CO₂ にまで酸化されており酢酸が残存しないこと

から、上記の 3 種類については合致しない。亜硝酸イオンである可能性については排除されていないが、Lee らおよび Okazaki らの検討より、アミド結合を含む比較的単純な化合物(それぞれアセトアミドおよびホルムアミド)を超臨界水酸化によって分解した場合の主生成物はアンモニアであり、硝酸や亜硝酸は検出されなかったことが報告されている[101-102]。

本系において窒素源となり得る物質は添加剤として含まれるゼラチンであるが、ゼラチ

ンはコラーゲンの熱抽出物質であって、タンパク質様のペプチド結合を有すると考えられる。ペプチド結合はアミド結合と同様の結合様式であって、本系においても亜硝酸が多量に生成する可能性は低いと推察される。そのため、現在のところ溶出した Ag のカウンターアニオンは不明である。

以上の検討結果より、AgBr が共存する場合、かつ実廃棄物を酸化した場合に顕著な Ag の顕著な溶出が起これ、この現象に超臨界水そのもの・過酸化水素水・PET・ゼラチンは直接関与しない。すなわち、実廃棄物特有の現象であることから、成分として出荷時に含まれない不純物の影響によるものであると推測される。ただし、この現象が不純物の影響によって AgBr が分解されたのか、不純物と AgBr が共触媒的に働くことによって金属 Ag から溶出が起きたのかについては確認されなかった。

実際の金属回収においては、溶出源が金属 Ag である場合は有機物が完全に分解除去でき、かつ溶出を抑えるために比較的短時間の反応が有利と考えられる。一方で、溶出源が AgBr である場合は、溶出の促進に伴って金属 Ag の純度が向上すると考えることができるため、回収率は低下するものの、長時間の反応にもある程度の優位が生ずるものと考えられる。

4.3.2 酸化反応を利用しない回収

結果：処理後、回収物の外観について

400 °C、25 MPa において処理を行った。5-90 min のいずれの処理後も赤褐色粉末と白色粉末の混合物が得られた。回収した固体および液体の外観を図 4-22 に示す。後述する分析から、90 min においてもテレフタル酸が残存しており、Ag 化合物と混合した状態で回収されることがわかった。

結果：有機物の経時変化について

固体成分中の有機物残存率および水溶液中の TOC 残存率の経時変化を図 4-23 に示す。有機物残存率・TOC 残存率共に経時変化は小さく、5 min から 90 min まで 0.1 以内であった。90 min の処理によって得られた固体の XRD チャートを図 4-24 に示す。ここから酸化剤を用いた場合と異なり、90 min においてもテレフタル酸が残存していることがわかった。

また、回収された固体の SEM 像を図 4-25 に示す。なお、比較のため酸化剤を用いた場合の回収物の SEM 像も同時に掲載している。ここから、得られた固体中には繊維状ある

いは樹枝状のテレフタル酸が多く含まれていることがわかった。なお、球状の粒子は酸化剤を用いた場合と同様、Ag および AgBr である。

ここから、反応開始後 5 min までに、速やかに PET が加水分解されテレフタル酸となることで有機物残存率が 50 wt.%程度低下するが、それ以降に残存するテレフタル酸は 90 min まで処理時間を延長しても分解が促進されず、最終的に回収対象物である Ag および AgBr とテレフタル酸は分離されておらず混合粉末として回収されると考えられる。

結果：無機物について

回収された Ag 化合物の形態に関する分析を行った。上記の XRD チャート（図 4-24）より、Ag に関連する化合物としては金属 Ag のピークのみが確認された。また、SEM-EDX による元素分析の結果を図 4-26 に示す。ここから、他のピークと比較して非常に微弱ではあるが Ag および Br が検出された。なお、試料台として炭素、導電物質のコートとして金を用いているため、EDX に検出された C および Au のピークはそれらに由来するものである。また、O については Ag と重なっているほか、試料台のバックグラウンドとしても検出されるものである。以上の結果および SEM 撮影により得られた球状粒子の写像より、酸化剤を用いた場合と同様、回収された固体中には主に金属 Ag が含まれるほか、XRD で検知されない状態で AgBr も含まれるものと考えられる。なお、テレフタル酸の共存によって写像が明瞭でないが、酸化剤なしの場合についても、酸化剤ありの場合と同様に 1 μm 近い大きさの球状粒子が確認される。酸化剤ありの場合の TEM による写像と併せて考えると、いずれの条件においても同様の球状粒子が得られたものと考えられる。以上より、回収される Ag および AgBr の形態そのものに対して酸化剤の有無は顕著に影響しないと推測される。

また、Ag の溶出に関して、ICP を用いた分析を行ったところ、いずれの反応時間においても極めて低濃度(測定時の濃度においておよそ 0.008 ppm 以下)であって、酸化剤を用いた場合において見られた顕著な Ag の溶出挙動は確認されなかった。なお、水中に溶存する Ag 濃度が 0.008 ppm であるとする、Ag の回収率はおよそ 99.9 wt.%程度となる。以上のことから、Ag の溶出が顕著でないため、酸化剤を用いた場合と比較してより高い回収率で Ag 化合物を再生できる可能性があるといえる。

考察：分解機構について

処理結果から、酸化剤を用いた場合には速やかに消失したテレフタル酸が、90 min の処

理を行っても 40 wt.% 以上残存し続けることがわかった。この原因について考察する。

先述の通り、主要な有機成分である PET を 400 °C、25 MPa の超臨界水中に置いた場合 [98] は、加水分解によって 10 min までにオリゴマーを経てテレフタル酸およびエチレングリコールにまで分解されるほか、その分解過程においてテレフタル酸の脱炭酸反応により安息香酸が生成しテレフタル酸の収率および純度を減じると報告している。テレフタル酸の常温常圧における水への溶解度は 15 mg L⁻¹ (純正化学株式会社製品 MSDS より) であり、安息香酸の常温常圧における水への溶解度は 2.9 g L⁻¹ (純正化学株式会社製品 MSDS より) である。すなわち、安息香酸はテレフタル酸と比較すると、濃度にして約 200 倍程度も常温常圧の水に溶けやすいため、テレフタル酸から安息香酸への変換が十分に促進されていれば、処理後に常温常圧に戻しても無機物と有機物が分離されると考えられる。一方で超臨界水中におけるテレフタル酸の安定性については Dunn らによる先行研究例がある [103]。Dunn らの報告において、410 °C、30 MPa の条件においてテレフタル酸の転化率が 84 % に達するまでには 240 min が必要であった。このことから、テレフタル酸の脱炭酸反応による安息香酸の生成は極めて遅いものと考えられる。

そこで、市販のテレフタル酸粉末 (和光純薬製、和光一級) を 400 °C、25 MPa において 3-180 min 超臨界水処理し、その経時変化について追検討を行った。テレフタル酸は白色粉末であるが、得られた固体に顕著な外見の変化はなかった。テレフタル酸の分解の指標として転化率を下式で定義し、その経時変化を図 4-27 に示す。

$$\text{転化率} = 1 - \frac{[\text{反応後に残存するテレフタル酸重量}]}{[\text{反応前のテレフタル酸重量}]}$$

なお、転化率の値を 1 から減じた値は実廃棄物における有機物残存率と同様である。ここから、10 min までテレフタル酸の転化率は経時的に上昇するが、それ以降は 180 min まで反応時間を延長しても顕著な転化率の上昇が確認されなかった。この結果は、Dunn らが提案した、テレフタル酸が分解されて発生した二酸化炭素由来のプロトンによる自触媒的な分解モデル [103] と完全に一致はしなかったが、実廃棄物の処理におけるテレフタル酸の長時間の残存を説明するものであると考えられる。

すなわち、酸化剤を用いずに使用済み X 線フィルムの超臨界水処理を行った場合、PET の加水分解は速やかに進行するが、その際の生成物であるテレフタル酸の分解が圧倒的に遅く、長時間の反応を行っても未反応のまま残存し続ける。回収対象物である Ag 化合物

は粉末であるため、常温常圧の水に対する溶解度が極めて低いテレフタル酸が残存することで、有機物と無機物の分離が不完全であると総括できる。

考察：条件依存性の検討

前項目において、400 °C, 25 MPa の反応条件においてはテレフタル酸の分解が非常に遅いために、長時間の反応によっても有機物残存率を低減させることが困難であることが示された。ここから、反応条件の最適化によってテレフタル酸から安息香酸を生成する脱炭酸反応による分解を促進することで残存する有機物量を低減し、有機物残存率が低い、あるいは有機物が完全に除去された Ag 化合物を回収することが期待できる。テレフタル酸の脱炭酸反応の促進には二通りの手法があると考えられる。すなわち、熱分解の促進、およびイオン的な反応の促進である。本項目においては、温度依存性および圧力依存性の検討から、それぞれの条件変化が処理に及ぼす影響を検討した。本項目における処理において得られた固体は、400 °C, 25 MPa における回収物と外観上に大きな差異はなく、また、有機物としてテレフタル酸がいずれも残存していた。

温度依存性に関しては、圧力を 25 MPa に固定し、380-450 °C の範囲で温度を変化させた処理を行うことによって検討した。また、イオン積を 400 °C, 25 MPa における値に固定し、415-450 °C の範囲で温度を変化させた処理も行った。これらの検討における反応時間は 90 min に固定とした。それぞれの処理条件および密度、イオン積の値は第 2 章において表 2-1 に示した通りである。なお、この表には後述する圧力依存性の検討において行った処理の条件も含まれる。この様な条件下において処理を行った後、得られた回収物の外観は 400 °C, 25 MPa において得られたものと比較して大きな差異は確認されなかった。算出された有機物残存率の温度依存性を図 4-28 に示す。ここから、圧力を固定して温度を変化させた場合の有機物残存率は、415 °C を極大値とし、380 °C まで温度の低下に伴って 0.1 程度、450 °C まで温度の上昇に伴って 0.3 程度低下する傾向が示された。特に 450 °C においては、80 wt.% の有機物が固体から除去されたといえる。また、イオン積の値を固定した場合においても同様に、415 °C を極大値とし、450 °C まで温度の上昇に伴って有機物残存率が低下する傾向が得られた。なお、この場合は 450 °C において最大 90 wt.% 以上の有機物が固体から除去された。すなわち、430-450 °C の温度条件においては主に熱分解が促進されることによって有機物の分解除去が進行したと考えられる。一方で 380 °C 程度の臨界点近傍の温度条件においては、熱分解によらない有機物の分解除去が促進された可能性がある。また、430-450 °C における処理において、イオン濃度を固定した処理につい

て有機物残存率がより低い結果が得られたことは、この条件においては温度上昇の効果が支配的である一方で、比較的イオン積が小さい(10^{-17} , 10^{-18} 程度)条件においても、1 オーダー程度のイオン積の増加が有機物の分解を促進した可能性を示している。なお、処理温度 415 °C において有機物残存率が極大となった原因については、イオン濃度の影響(より低温において増大)と熱分解の影響(より高温において増大)が全体として最小となったためと考えられる。

次いで、温度を 400 °C に固定し、25-40 MPa の範囲で圧力依存性を検討した。この場合においても、得られた回収物の外観は 400 °C, 25 MPa において得られたものと比較して大きな差異は確認されなかった。図 4-29 に 400 °C における有機物残存率の圧力依存性を示す。ここから、より高圧の条件において有機物残存率は減少する傾向が確認された。40 MPa の条件における処理からは、25 MPa の条件と比較して 0.1-0.2 程度有機物残存率が低く、最大 70 wt.% 程度の有機物が除去された回収物を得た。ここから、より高密度、あるいはよりイオン濃度の高い条件において有機物の分解除去が促進された可能性がある。以上の検討から得られた傾向について考察する。

熱分解に関しては、PET の熱分解および油化に関する検討が報告されている。Yoshioka ら、Terakado ら、Kumagai ら、Grause らは、PET を出発物質として Benzene-rich oil を得ることを目的とし、ヘリウムおよび水蒸気雰囲気における熱分解を利用した油化に関連して種々の検討を報告している[104-110]。これらの報告においては、PET を熱分解してテレフタル酸とした後、種々の金属酸化物、あるいは金属塩類の共存下においてテレフタル酸の脱炭酸反応を進行させることによって目的物質であるベンゼンを生成させている。これらの検討における温度域は 400-500 °C、600-800 °C といった領域であるが、いずれも温度の上昇に伴って PET やテレフタル酸の分解が促進される傾向が示されている。その一方でベンゼンの純度あるいは選択率については温度に対してピーク様の傾向が示されており、温度の上昇に伴ってビフェニルの生成や炭素析出が起こることで回収されたベンゼンの純度あるいは選択率を低減させることが報告されている。すなわち、大気中におけるテレフタル酸の熱分解に関しては、温度に対して正の依存性を示し、より高温において分解が促進されるといえる。一方で高温高圧水中においても、*p*-キシレンの部分酸化によるテレフタル酸の合成を検討した Dunn らの報文[111-112]において、テレフタル酸の収率を減ずる脱炭酸反応による安息香酸の生成に関して言及がある。この報告における反応温度は 250-350 °C および 380 °C であるが、より高温の反応であるほど脱炭酸反応による安息香酸の生成が促進される傾向が示されている。本反応は部分酸化雰囲気において進行するも

のであるが、亜臨界から超臨界水中におけるテレフタル酸の脱炭酸反応が温度に対して正の依存性を示すことを説明している。以上のことから、酸化剤を用いないレントゲンフィルムの超臨界水処理においても、PET の加水分解によって生じたテレフタル酸の分解に熱分解が大きく寄与しており、特に 430 °C 以上における低い有機物残存率として表れたものと考えられる。

一方で、イオンの反応に関する示唆も得られていることは上述の通りである（図 4-29 に関して）。脱炭酸反応については、Dunn らの報告において、酸の添加によるプロトン濃度の上昇によって芳香族カルボン酸（テレフタル酸および無水トリメリット酸）の脱炭酸反応が加速されることが示唆されている[103]。ただし、イオン濃度が超臨界条件と比較して高いことが知られる 300-350 °C の温度域においては、テレフタル酸はほとんど分解されていない。すなわち、前章において検討されたプリント基板の例と同様に、臨界温度以上の十分な高温において反応速度を増大させる必要があると考えられる。

上述した有機物残存率の条件依存性について、更に考察を行った。まず有機物残存率の温度依存性について、有機物残存率をテレフタル酸の転化率に変換し、次の 2 点の仮定に基づいて、テレフタル酸の分解における見かけの速度定数を得た。

1. 有機物の除去が PET の加水分解挙動に関係なく、
テレフタル酸の分解によってのみ進行する
2. 反応時間 90 min の時点まで、反応はテレフタル酸の転化率に対して
一次の挙動に従っており、化学平衡に達していない

この様に得られた速度定数のうち、温度 415-450 °C における 3 点の値についてアレニウスプロットを作成し、近似直線から見かけの活性化エネルギーを $E_a=130 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求めた。この温度依存性が 380-400 °C の比較的低温の領域においても継続すると仮定した場合に求められる速度定数の試算値に基づき、算出した有機物残存率の試算値を図 4-28 に併せて示した。この様な速度論的パラメータの化学反応によって有機物の分解除去が進行すると仮定した場合、380-400 °C においてはより多量の有機物が残存すると推定される。一方で、実験的に得られた有機物残存率は試算値を大幅に下回っており、この温度域における反応が温度にのみ依存する反応でないことを示唆している。次いで、圧力依存性の結果における水のイオン濃度の影響を検討した。上述した手順でテレフタル酸の分解における見かけの速度定数を算出した。各圧力条件（400 °C、等温）における水のイオン積の変化が、

次の式のように反応に影響すると考え、両対数プロットによって反応速度における水のイオン積の次数を推算した。

$$k = k_0 K_W^n$$

ここから、水のイオン積の次数 n はおよそ 0.04 であると推算された。この結果を基に、温度 415-450 °C の各温度における速度定数の比と、イオン積の 0.04 乗値の比をプロットしたところ、その近似直線の傾きは 5 程度であって、算出したイオン積の 0.04 乗値よりも大きな寄与が示唆された。なお、温度 380-400 °C の 2 点において、450 °C, 25 MPa におけるイオン積の値および上述の試算値を用いて同様の比をとった所、その近似直線の傾きは 5 程度であった。以上より、大幅な仮定を含んだ試算ではあるが、より水密度が高くイオンのな雰囲気を提供する反応条件における有機物除去の促進は、水のイオン濃度の効果よりも大きくなる可能性が示唆されたと考えられ、他の物性値に加え、溶液化学的な安定化効果等の織り込み等を要すると推察される。

以上を総括すると、テレフタル酸の分解除去は、圧力の上昇や反応温度を臨界点近傍に近付けることと、反応温度を上昇させて熱分解を促進することのいずれも有効であって、イオンのな雰囲気における分解の促進と、熱分解の相乗によって有機物除去の挙動が決定されることが示唆されたと総括できる。

考察：テレフタル酸の分解（条件依存性）

前項目の考察についてさらに検討し、テレフタル酸の分解における条件依存性が実廃棄物の処理結果を説明しうるか検証した。本項目においては市販のテレフタル酸粉末を用いて超臨界水処理を行い、温度および圧力の依存性に関して検討した結果について述べる。

図 4-30 に 25 MPa におけるテレフタル酸の転化率の温度依存性を示す。380-415 °C の領域においてはテレフタル酸の転化率はいずれも 0.4-0.5 の範囲であって顕著な変化は確認されなかったが、430 °C 以上の領域においては 0.7 近くから 0.8 という比較的大きな転化率が得られた。この傾向は、特に 430 °C 以上の比較的高温の条件におけるテレフタル酸の分解促進という点で、実廃棄物を用いた場合の温度依存性に関する考察を支持するものであると考えられる。

続いて、図 4-31 にテレフタル酸の転化率の 400 °C における圧力依存性を示す。同一温

度において圧力を変化させた場合は、25 MPa において 0.4 程度であったテレフタル酸の転化率が 40 MPa において 0.8 以上にまで上昇し、転化率と圧力の間に正の相関が確認された。そのため圧力依存性に関しても、実廃棄物を用いた場合と同様の傾向が示されたといえる。

以上のようなテレフタル酸の転化率について、前項目と同様に見かけの活性化エネルギーの算出、および分解の速度定数に対する水のイオン積の次数を推算したところ、 $E_a=120 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、イオン積の次数 0.1 と求められた。このうち活性化エネルギーについては同等の値が得られ、実廃棄物と同様の温度依存性を説明し得ると考えられる。一方でイオン積の次数は実廃棄物のそれより大きく、テレフタル酸単体の場合ゆえの効果(超臨界水中への溶解挙動がテレフタル酸を直接出発物質とした場合と、PET の加水分解によって生成した場合で異なるなど)が想定されるが、傾向としては実廃棄物の場合とおおよそ一致していると考えられる。

以上より、テレフタル酸の分解について、温度依存性・圧力依存性のいずれについても実廃棄物と同様の傾向（図 4-28, 29）が示されていることから、テレフタル酸の分解の傾向によって実廃棄物の結果を理解し得ることが示唆されたと言える。そこで、上 4.3.1 項と同様に、テレフタル酸→安息香酸→ベンゼンという段階的な脱炭酸反応を仮定し、水溶性有機物の生成物分析を行った。

図 4-32 に安息香酸およびベンゼン収率の温度依存性を、図 4-33 に安息香酸およびベンゼン収率の圧力依存性を、それぞれ示す。いずれの場合においても、テレフタル酸転化率の大きい処理条件においては安息香酸・ベンゼンともに収率が大きくなる傾向が確認された。特に圧力の上昇に伴って、安息香酸の収率の増大が 35 MPa において極大となったのちに 40 MPa において減少に転じ、ベンゼンの収量が 35 MPa 以上において単調に増加する傾向を示している。このことから、特に圧力の上昇に伴って、上述の段階的な脱炭酸反応が促進されていることが確認された。なお、回分式反応器を用いた圧力依存性の検討においては反応器に封入する水の量を変化させるが、常温常圧におけるテレフタル酸の溶解度は 15 mg L^{-1} 程度であることから、テレフタル酸が常温常圧における水に溶解することによる見かけの転化率の減少はいずれの場合も 0.001 を下回ると考えられ、得られた傾向に対する溶解度の影響は無視できるものと考えられる。

その一方で、比較的低温の処理と比較してテレフタル酸の分解が促進されている 450°C における反応については、安息香酸の収率の増大が小さいことが示された。GC-FID によ

る分析結果から、安息香酸の収率を減ずる反応生成物は水溶性有機物としては確認されなかった。そのため、熱分解が支配的となる温度条件においては、上述の脱炭酸反応以外にもガス化等の反応が同時に進行していると推察される。

以上より、酸化剤を使用しない場合に有機物の除去に対して律速的な反応であるテレフタル酸の分解は、反応圧力の上昇に伴う段階的な脱炭酸反応で説明され得る可能性が示された。一方で、反応温度の上昇によってもテレフタル酸の分解は促進されるものの、テレフタル酸の減少は安息香酸およびベンゼンの収率の経時変化と対応関係になく、ガス化等の反応の影響が示唆された。

考察：テレフタル酸の分解（添加物）

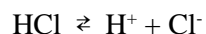
実廃棄物および市販のテレフタル酸粉末を用いた条件依存性の検討より、テレフタル酸の分解がより高温あるいは高圧の条件において促進され、有機物残存率が低い回収物を得られることが明らかとなった。この傾向は既往の研究における芳香族カルボン酸類の脱炭酸反応の検討とおおむね合致していた。また、特に圧力依存性の検討においては、段階的な脱炭酸反応が圧力の上昇に伴って促進されることが示された。

しかしその一方で阿尻らによる超臨界水を利用した PET のモノマー化に関する検討においては、400 °C の温度条件において、30 MPa 以上の比較的高圧における反応によってテレフタル酸の脱炭酸反応が抑制されるという結果が報告されており、本検討や Dunn らの報告と逆の圧力依存性を示唆している。また、圧力の変化に伴う反応特性の変化は、イオン濃度だけでなく他の効果[113]、特に溶液化学的な影響の織り込み等も必要であるとされる。

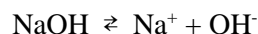
そこで超臨界水中におけるテレフタル酸の分解に対するイオン濃度の直接的な影響の検討を行うため、塩酸または水酸化ナトリウムを添加した反応を行った。処理条件は 400 °C, 25 MPa, 90 min であり、添加した酸/塩基濃度は 0.01, 0.1 mmol L⁻¹ とした。水酸化ナトリウムを添加した場合は、反応後にテレフタル酸の可溶性塩（テレフタル酸二ナトリウム）が水中に溶存するため、塩酸により液性を酸性とすることでテレフタル酸とし、固体として回収することで転化率の算出等を行った。塩酸を添加した場合の有機物残存率を図 4-34 に、水酸化ナトリウムを添加した場合の有機物残存率を図 4-35 に、それぞれ示す。これらの図には、図 4-31 に示した圧力依存性の検討結果を併せて記載している。プロットの横軸の pH および pOH は超臨界水中における値、添加物のない系は水のイオン濃度より算出された値を用いた。酸あるいは塩基を添加した系における pH あるいは pOH は

次のように算出した。塩酸あるいは水酸化ナトリウムの共存下において、それぞれのイオンはそれぞれ次の式に示す解離平衡を保っていると考えられる。

【塩酸】



【水酸化ナトリウム】



ここから、①水の解離平衡、②酸あるいは塩基の解離平衡、③電荷バランス、④酸あるいは塩基のバランス、という4つの式を連立させて解くことによって各イオンの濃度を求めた。なお、酸および塩基の解離定数はHoらの報告より引用した値[114-115]を使用した。

塩酸・水酸化ナトリウムそれぞれの場合について、用いた式は次に示すとおりである。

【塩酸】

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{HCl}} = [\text{H}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{HCl}]_{\text{initial}} = [\text{H}^+] + [\text{HCl}]_{\text{inSCW}}$$

【水酸化ナトリウム】

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{NaOH}} = [\text{Na}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{initial}} = [\text{OH}^-] + [\text{NaOH}]_{\text{inSCW}}$$

図より、塩酸・水酸化ナトリウム、いずれを添加した場合についてもテレフタル酸の分解は転化率の値において0.1-0.2程度促進されたことが示された。その一方で、高圧条件

におけるテレフタル酸の分解は、イオン濃度のみが高い条件と比較して、より顕著に促進されていることがわかった。

続いて、塩酸を添加した場合の TOC 残存率を図 4-36 に、水酸化ナトリウムを添加した場合の TOC 残存率を図 4-37 に、それぞれ示す。これらの図についても、上述した圧力依存性の検討において得られた結果を併記してある。この結果から、添加物なしの系においては水溶性有機物の生成量が圧力の上昇に伴って増大していたのに対し、塩酸あるいは水酸化ナトリウムを添加した系については水溶性有機物の生成量に見かけ上の顕著な変化が確認されなかった。水溶性有機物として 90 min 時点で残存する主な物質は安息香酸あるいはベンゼンであるが、テレフタル酸の分解が促進されていたにも関わらずこれらの生成量が減少したことは、上述した段階的な脱炭酸反応でない分解反応、あるいは安息香酸およびベンゼンの分解反応が促進されたことを示している。この傾向は、上項目において、圧力の上昇に伴って水のイオン積の 0.04 乗値を超えて見かけの反応速度が促進されたとした考察と矛盾しない。

以上を総合すると、テレフタル酸の分解におけるイオニックな反応そのものは、イオン濃度を積極的に操作した検討において比較的小さく促進されており、高圧条件において促進が確認されたテレフタル酸の段階的な脱炭酸反応についてはイオン濃度そのものの直接的な影響が支配的でないことが明らかとなった。

4.4 可視化装置を用いた検討

4.4.1 目視観察による有機物消失速度の推算と比較

これまで行ってきた検討において、使用済み X 線フィルムを超臨界水処理した後に得られた固体は、いずれもシート形の形状を失っており、粉末状であった。粉末として得られた有機物は、PET のモノマーであるテレフタル酸、あるいは PET のオリゴマーであって、いずれも PET の分解によって生成したものであった。一方で、PET が超臨界水中に溶解した後これらの生成物を生じたのか、PET の固体表面における反応によりこれらの生成物を生じたのかは不明である。また、超臨界水中における溶解挙動と常温常圧の水に対する溶解挙動は各成分について異なっていると考えられ、相挙動が処理に対して及ぼす影響についても検討する必要があるといえる。

まず、予備実験として、使用済み X 線フィルム、水、および酸化剤を封入した反応器を砂浴に投入後、短時間で引き上げて冷却した場合の形態変化を確認した。図 4-38 に、砂浴投入後それぞれ 15, 30, 60 sec 経過後の回収固体の外観を示す。15 sec 経過後の固体はシ

ート状を維持しており外観に顕著な変化はなかった。30 sec において、封入物はシート状の形体を失っており、黒色・白色が混じりあった塊状の固体を得た。60 sec において、固体は円筒状の反応器の管壁に沿って湾曲した平たい形状の白色固体、および若干量の白色粉末となったことが確認された。砂浴に反応器を投入後の温度プロファイルについては第2章において言及したように、30 sec において温度が 300 °C に達し、60 sec において 400 °C に達すると考えられる。本予備実験において、30 sec の時点では使用済み X 線フィルムの支持体である PET は塊状であって、高温高压水中に溶解していないと考えられる。このことから、この形態変化は PET の融点あるいは軟化点を上回る温度条件において溶融・軟化し、シート状でなくなったことが原因であると考えられる。また、60 sec において得られた固体の形状からは、固体の大部分は溶融したままであるが、少量が亜臨界～超臨界水中に溶解し、冷却時に析出したことが示唆されたといえる。

この様な溶解挙動は、有機物の固体表面における分解反応と比較してより迅速な均一系反応として、有機物除去を促進し得る。例えば固体の顕著な溶解が外観から示唆されていないプリント基板(A)について、固体有機物が完全に除去されるまでに要した時間は 30 min であった一報で、使用済み X 線フィルムの固体有機物が完全に除去されたのは 7 min の時点においてであった。この様な処理に要する時間の差異が、ポリマー種以外によっても影響を受けると考えると、より超臨界水中に溶解しやすい有機物について分解速度が速くなる可能性があると言える。また、有機物の溶解特性は比誘電率や水密度の影響を受けるため、この点についても条件操作の影響を受け得ると推察される。

以上の予備実験より、反応開始直後の昇温時における PET の溶融挙動および溶解挙動が確認された。一般的に超臨界水に対する有機物やポリマー類の親和性は高く均一相を形成するとされ、実際にその様子を直接観察した例は複数存在する[116-118]が、その一方で実際の相挙動の確認から有機・無機複合廃棄物からの無機有価物回収に対する指針を示した検討はこれまでにない。そこで本項ではより詳細な検討を行うために超臨界水可視化装置を用い、使用済み X 線フィルムを対象として、これまでの回分式反応器を用いた検討結果との比較等を行う。

試運転：連続的な昇温および形態変化の撮影

まず、装置の連続運転の安定性およびそれぞれの温度域における形態変化を把握するため、可視化セルの反応部にあらかじめ使用済みレントゲンフィルムを固定し、室温から徐々に温度を上昇させた場合の変化を目視観察した。圧力は 25 MPa、ポンプ流速は 1 mL

min⁻¹とした。実験の温度プロファイルを図 4-39 に示す。また、これ以降全ての流通式可視化装置を用いた実験において、実験中に得られた全てのサンプルは無色透明の液体であって、粉末の浮遊や沈殿、油層の形成等は確認されなかった。

この様な運転条件において、撮影した写真を図 4-40 に示す。セルボディ温度 200 °C 以下の温度においては外観に顕著な変化は確認されなかった(a,b)が、200 °C を超えるとシート状の固体がわずかつ縮み始めた(c)。その後、縮み始めた固体が一度膨張(d)し、直後に急速に縮小していった(e, f, g)。急速な縮小は 260 °C 付近において速度が大きく低減したが、300 °C 付近から再度加速し始め、最終的には視界から消失(h)した。この様な挙動の数値化のため、影面積の変化に基づいた解析を行った。解析の手順を次に示す。

- ① サンプルの影の形状に基づき、理想的な平面図形を仮定する
- ② ディスプレイ上において、長辺、短辺、対角線といった、面積算出に必要な長さの値を測定し、影面積を算出する
- ③ ディスプレイ上において、サンプルを固定するワイヤーの直径（実寸における直径が既知）を測定する
- ④ ③より得られたディスプレイ対実寸の縮尺比に基づき、②で得られた影面積を実寸とする

図 4-41 に、影面積の経時変化、および、同時に測定した TOC 濃度の経時変化を示す。なお、得られた液体についてはいずれも無色透明であり、粉末等は目視で確認されなかった。100-150 °C の温度において、影面積の変化を伴わない水溶性有機物の生成が確認された。また、特に 150 °C 以上の温度域においては影面積が大きく減少する領域において比較的大きい値の TOC 濃度が得られ、影面積の経時変化と水溶性有機物の生成量に対応が見られた。そこで、TOC 総収率を下式を用いて定義し、その経時変化を図 4-42 に示す。また、t=0 における初期値を用いて規格化した影面積の経時変化を併せて掲載した。

$$\text{TOC 総収率} = \Sigma[\text{ある時間 } t \text{ において得られた水中の有機体炭素}] / [\text{初期有機体炭素}]$$

以上のことから、影面積の減少と回収液中に含まれる TOC 濃度がある程度対応していることが示された。一方で、影面積の減少が TOC 濃度の変化に一对一の対応関係ではないことは、影面積の減少が PET の分解反応だけでなく、熔融、水中への溶解といった現象も

含めて反映されていることを示している。なお、常温 25 MPa におけるテレフタル酸の溶解度は 15 mg L^{-1} (純正化学株式会社製品 MSDS より) であって、C ベースに換算すると 8.7 ppm 程度である。すなわち、図 4-42 において示した、回収液中の TOC 濃度はテレフタル酸の溶解度を大きく上回っている。この原因は、流速が遅いために特に可視化セルの視野部において流れに淀みが発生する可能性があることや、それによって滞留時間が長くなり、テレフタル酸の安息香酸への分解等により水溶性有機物へと変換されたことなどであると考えられる。

その他、速度こそ極めて遅いものの最終的に固体有機物が一度消失したことは、高温高压水中において一度 Ag 化合物と有機物が分離された可能性を示唆していると言える。

実験：超臨界水中における有機物の消失速度の推算

上記の検討より、有機物の分解・溶解・融解の挙動を、有機物の消失挙動という形で目視観察し、有機物の目視における完全な消失を確認した。

一方で、これらの検討は連続的な昇温に伴う現象を確認したものであるほか、超臨界条件となる以前に固体が完全に消失する。そこで超臨界水中における同様の挙動を確認し、その速度を推算する目的で、サンプル移動による擬似急速昇温を利用した実験を行った。サンプルを冷却シリンダー中に固定し、セルボディ側のヒーターが所定の温度に到達後、磁石によってサンプルを観測セルに移動させることで超臨界水中における挙動を観察した。セルボディ温度は 400°C 、圧力は 25 MPa、ポンプ流速は 1 mL min^{-1} とした。実験の温度プロファイルを図 4-43 に示す。この様な運転条件において、撮影した写真を図 4-44 に示す。サンプル移動前がシート状であったのに対し、移動直後のサンプル(a)は既にシート状の形体を失っていた。移動後、さらにサンプルをワイヤーとの干渉が少ない位置に調整し、サンプルの揺れ・がたつきが確認されなくなった時点を反応時間 0 min(b)とした。ここからの観察より、立体形状が保たれた状態で影面積が減少していく傾向(c, d, e, f)が確認された。最終的にサンプルは固定ワイヤーの隙間から冷却シリンダー内に落下した。

この様に得られた写真について、上述のような手順により影面積を算出し、その経時変化を得た。これを図 4-45(a)に示す。また、影面積変化率を下式を用いて定義し、その経時変化を図 4-45(b)に示す。

$$\text{影面積変化率} = 1 - [\text{ある時間 } t \text{ における影面積}] / [t = 0 \text{ における影面積}]$$

この結果を図 4-42 と比較すると、影面積の減少は亜臨界の条件よりも比較的迅速に進行していることがわかった。この様に得られた影面積変化率の経時変化は、直線的な挙動に従っていない様に見て取れる。影面積変化率の経時変化を 4.3.2 において示した処理結果と比較するため、仮定的に一次反応の挙動に基づく解析を行うことで、有機物分解の見かけの速度定数を算出した。影面積変化率を用いた擬一次プロットおよび、最小二乗法による近似直線を図 4-46 に示す。ここから得られた見かけの速度定数は $k=0.063 \text{ min}^{-1}$ であった。

しかし、この様に得られた値は二次元の平面における変化率であって、三次元的な立体、すなわち実際の固体の質量に基づく転化率や残存率に対して直接的に比較が可能な値ではない。そこで、下に示す二つの仮定に基づき、下のような式変形を行うことで見かけの速度定数を三次元に拡張した。

- ① 視野に存在する固体廃棄物は、その形状を維持したまま一様に減少していく
- ② 影面積の変化率、および体積の変化率いずれも一次反応の挙動に従う

$$X_s = 1 - (S_t / S_0)$$

$$X_v = 1 - (V_t / V_0)$$

$$V = n S^{1.5}$$

$$k_s t = -\ln (1 - X_s)$$

$$k_v t = -\ln (1 - X_v)$$

$$X_v = 1 - (n S_t^{1.5} / n S_0^{1.5})$$

$$= 1 - (S_t / S_0)^{1.5}$$

$$= 1 - (1 - X_s)^{1.5}$$

$$k_v t = -\ln (1 - X_s)^{1.5}$$

$$= -1.5 \ln (1 - X_s)$$

$$= 1.5 k_s t$$

X_s : 影面積変化率 S_t : 時間 t における影面積 S_0 : 時間 0 における影面積

X_v : 体積変化率 V_t : 時間 t における体積 V_0 : 時間 0 における体積
 k_s : 影面積変化の見かけの速度定数 k_v : 体積変化の見かけの速度定数

ここから、影面積変化の見かけの速度定数に 1.5 を乗ずることによって体積変化の見かけの速度定数を得ることができる。平面における見かけの速度定数が $k_s=0.063 \text{ min}^{-1}$ であることから、立体における速度定数の推算値として $k_v=0.095 \text{ min}^{-1}$ が得られる。この値を用いて試算した体積変化率の挙動を図 4-47 に示す。この体積変化率の挙動を、有機物の分解除去の挙動であると考え、試算した体積変化率から求めた有機物残存率の経時変化を図 4-48 に示し、図 4-23 において示した結果と比較した。ここから、反応時間 5-10 min 程度においては同程度の分解挙動が示された一方、反応時間 15 min 以降の挙動に大きな違いが確認された。試算においては反応時間 25 min において 90 wt.% 以上、50 min において 99 wt.% 以上の有機物が除去される傾向が予測されているが、一方で実際の処理結果において除去された有機物は反応時間 90 min までで 50-60 wt.% 程度である。ただし、本試算は 0-12 min の影面積変化から算出した見かけの速度定数に基づくものであり、12 min 以降は外挿である。ここで、反応器内部の可視化から得られる情報について整理する。前項目で示されたように、固体が消失する挙動にはこの場合、主に PET の分解であるほか、溶解や高温高压水中への溶解などが含まれている。図 4-48 において示した 15 min 以降の試算値が真である場合、使用済み X 線フィルムに含まれる有機物は、図 4-47 において示された挙動に従って超臨界水中で消失し、一度は超臨界水と完全に均一相を形成するものと考えられる。すなわち、前項目の結果と併せ、固体として残存する Ag 化合物と有機物の分離は、超臨界水中において一度達成されている可能性がある。一方、回分式反応器を用いて行った反応において残存する有機物はテレフタル酸の粉末であった。このことは、回分式反応器を用いた場合、有機物が超臨界水中への溶解や分解を経た後、最終的に残存する物質が常温常圧においてどのような形態として存在するかが処理の結果に影響したことを示唆していると考えられる。Takebayashi ら[119]の検討におけるテレフタル酸の亜臨界水に対する溶解度についても、349-547 K の温度範囲においては温度と共に指数関数的に上昇することが報告されている。

このことから、超臨界水中における有機物・無機物それぞれの分離の挙動を本可視化装置によって一部観察することができた一方で、更なる比較のためには冷却・脱圧時の挙動を確認する必要があるといえる。

4.4.2 析出挙動の直接撮影

上述の結果を受け、回分式の超臨界水可視化装置を用いて冷却・脱圧時の挙動を確認した。成分の単純化を図るため、実廃棄物でなく市販の PET チップを用いて実験を行った。処理対象物 17 mg および、蒸留水 2 mL を反応器内に封入し、電気炉によって加熱した。本実験の温度プロファイル(炉内温度、セルボディ温度)を図 4-49 に示す。この様な運転条件において、撮影した写真を図 4-50 に示す。封入したサンプルは楕円柱状であって、影写真としてはほぼ長方形の形状である。影写真はセルボディ温度 220 °C になるまで顕著な変化が確認されなかった(a, b)が、220 °C に達してからは徐々にサンプルが透明になり始め(c, d)、裏側のサンプル固定用のワイヤーが目視できるまでになった。この後、サンプルは流動性によって固定用のワイヤーから脱落したが、一部は楕円体様の液滴となって残存した(e)。この楕円体様の液滴は経時的に縮小していき(f, g)、最終的には消失した。参考のため、この楕円体様の液滴が形成された時点を 0 min とし、液滴の影面積変化を上項目と同様に算出した。結果を図 4-51 に示す。

液滴が目視で確認されなくなった時点で加熱を停止し、冷却を開始した。冷却時の様子を図 4-52 に示す。冷却開始時点のセルボディ温度は 243 °C であったが、冷却時にセルボディ温度 220 °C 程度まで顕著な変化が確認されなかった。しかし温度が 220 °C を下回った付近から徐々に液面付近の影が厚くなり始め、撮影を終了するまでの 1 hr 程度の間変化が継続した。最終的に反応器を開封すると白色の粉末が得られたことから、この液面の影の変化は PET の分解によって生成したテレフタル酸の析出によるものと考えられる。

この結果を流通式の可視化装置、および回分式反応器の処理結果と併せて考察すると、酸化剤を使わない使用済み X 線フィルムの処理は次のように総括できる。超臨界水中に置かれた使用済み X 線中の PET は、昇温過程における熔融や、所定の温度到達後の超臨界水中への溶解、超臨界水中における加水分解によって消失し、20-30 min 経過後には 90 wt.% 以上の PET が超臨界水中に消失する。これにより、超臨界水中における Ag 化合物粒子との分離が進行する。最終的には PET は完全に消失するのであるが、このとき PET のほとんどは加水分解されモノマーであるテレフタル酸として存在する。テレフタル酸は超臨界水中における分解の速度が遅いため長い時間残存するのであるが、その時点で反応を停止すると冷却過程においてテレフタル酸が析出し、一度分離した Ag 化合物粒子と再混合する。これを防ぐためにはテレフタル酸からより常温常圧水への溶解度の高い安息香酸へと変換する脱炭酸反応の促進が有効である。

以上のように、流通式可視化装置・回分式可視化装置を用いて回分式反応器を用いた処理の結果と比較することで、超臨界水中における *in situ* の有機物・無機物の分離速度に相当する有機物消失速度の推算と処理結果の比較、処理前から処理中・処理後までの相変化や溶解度変化が処理に及ぼす影響の考察などが可能であると総括できる。特に超臨界水中における *in situ* の分離速度を推算することは、例えば第 5 章において紹介する半回分式装置のように超臨界条件において有機物を溶解させて押し流し、無機物をフィルターにトラップする装置設計への展開にも関与しうる。さらに、特に固体と固体が混合したタイプの有機・無機複合廃棄物の処理において、分離が達成され得るかの成否を確認する手法としても利用が可能であると考えられる。

ただし、本実験で用いた可視化装置は影写真の形状変化に基づいて解析を行う装置であることから、無機骨格の残存によって処理前後で影面積に変化が生じないプリント基板、および粒子が主成分であって影の撮影が困難であるシリコンスラッジは検討対象として不適当であった。また、市販の PET を流通式の可視化装置で観察する場合、セルボディ温度 400 °C の条件においては冷温シリンダー内で PET の熔融と脱落が発生し、分析が困難であった。更なる検討対象の拡張には装置設計や運転上の工夫が必要である。

4.5 本章のまとめ

本章においては、使用済み X 線フィルムからの Ag 化合物回収における超臨界水処理の適用について検討した。

図 4-53 に使用済み X 線フィルムの超臨界水酸化の概念図を示す。400 °C, 25 MPa における超臨界水酸化について、7 min の処理によって Ag および AgBr から固体有機物を完全に除去し、30 min で有機物が CO₂ にまで酸化された。回収された Ag および AgBr は 30～500 nm 程度の球状粒子として存在しており、酸化物の生成は確認されなかった。一方で初期封入量に対して 11 wt.% 程度の Ag が水中に溶出したことが確認された。有機物の分解反応は PET の加水分解と酸化分解が同時に進行するが、3 min 以降は PET が残存せず、酸化反応によって CO₂ にまで経時的に分解された。この機構については、テレフタル酸等に含まれるベンゼン環構造の酸化によって処理が進行することが市販の PET 単体を用いた検討から明らかになった。また、AgBr の有無が有機物除去に与える影響を、有機物除去に対して擬一次反応の挙動を仮定して比較することで検討し、AgBr の共存が有機物の酸化分解に対して見かけの速度定数を数倍する触媒効果を明らかにした。一方で AgBr が

共存する実廃棄物の酸化において、顕著な Ag の溶出が起こり回収率を減ずることも示された。この溶出は市販試薬を用いて成分を模擬した試料においては確認されず、また AgBr の共存によって金属 Ag から顕著に溶出が起こるといった現象も確認されなかったことから、実廃棄物に残存する不純物の影響が推察された。

図 4-54 に使用済み X 線フィルムの超臨界水中における加水分解の概念図を示す。400 °C, 25 MPa における酸化剤を用いない超臨界水処理については、40-50 wt.% の有機物(PET の加水分解によって生成したテレフタル酸)が 90 min まで残存し、Ag および AgBr と混合した状態で回収された。有機物残存率は高温あるいは高水密度条件においてテレフタル酸の分解が促進されることで低下し、最大 90 wt.% 以上の有機物が除去された。無機物については Ag あるいは AgBr の酸化、Ag の顕著な溶出についてはいずれも確認されなかった。有機物の分解は、固体として残存するテレフタル酸の分解における条件依存性によって説明され、主にテレフタル酸から安息香酸への脱炭酸反応によって有機物の除去が促進されることがわかった。この分解は高温における熱分解の促進と、高密度条件におけるイオンの分解反応の促進が相乗することによって進行するものと推察された。また、この挙動の速度論的考察に加えて、塩酸および水酸化ナトリウムを添加し pH/pOH を調整した実験的検討の結果から、高密度条件におけるテレフタル酸の分解促進効果が水由来のイオン濃度だけの効果によるものでないことが示された。

さらに、可視化装置を利用した検討を行った。使用済み X 線フィルムを装置内に置き昇温昇圧することによって、熔融・溶解・分解による有機物の消失が確認された。また、この様な固体有機物の影に平面図形を当てはめることにより影面積の経時変化を数値化し得た。超臨界水中における有機物の消失速度を三次元化し、有機物残存率の経時変化を試算することで回分式の処理結果と比較した。さらに回分式の可視化装置を用い、有機物が目視で消失した後に冷却する過程においてテレフタル酸が析出した事を確認した。これにより、有機物除去に対する冷却脱圧時の相挙動の影響を明らかにした。

以上より、コンポーネントの挙動の把握と共に、処理結果を強力に左右する反応経路に焦点を当てた、系の単純化による条件依存性の再現・市販試薬を用いた模擬廃棄物の作成による現象把握を期した検討・可視化装置による *in situ* での有機物の除去速度の算出および相挙動の影響の描出なども併せて示されたと言える。

表 4-1 様々な X 線用フィルム製品の組成比([88]より作成)

成分	成分重量比 / wt. %	
	直接撮影用 フィルム	ドライ画像 記録用フィルム
ハロゲン化銀	1-10	0.05-1
有機銀化合物		1-10
ゼラチン	1-10	1-10
添加剤	1-10	0.1-15
その他		1-15
PET	85-95	85-95

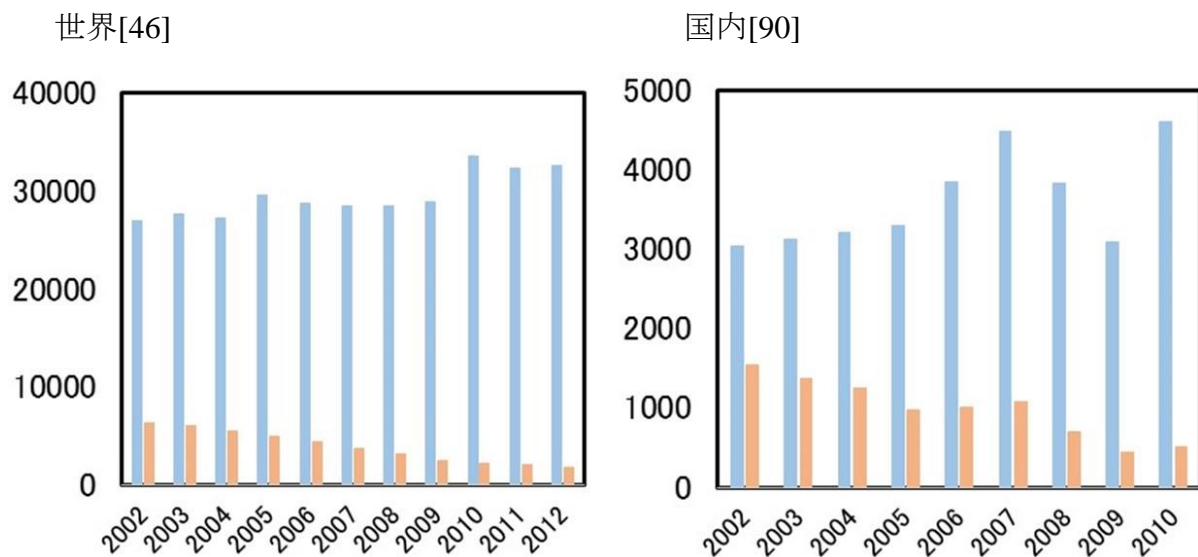


図 4-1 銀の年間需要および写真フィルム向け銀の年間需要[46, 90]
(縦軸単位/ton ■: 銀全体 ■: 写真フィルム向け)

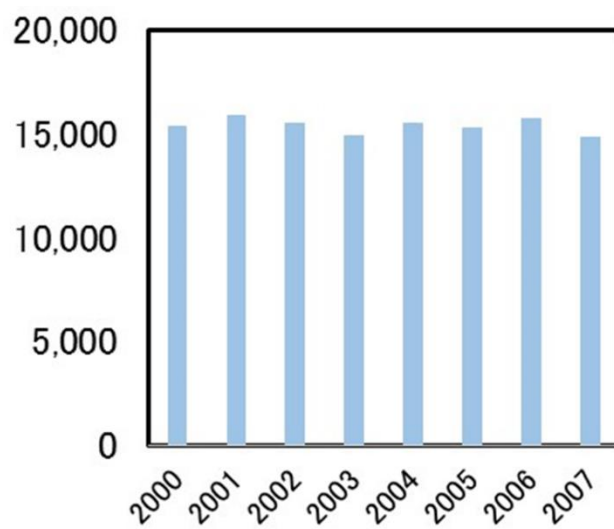


図 4-2 X 線フィルムの年間供給量(縦軸単位/ton)[90]

表 4-2 本検討で用いた使用済み X 線フィルムの組成比

成分	重量比 / wt. %
Ag	1.4-1.5
AgBr	0.21-0.38
添加剤等	1.2-3.9
PET	94-98

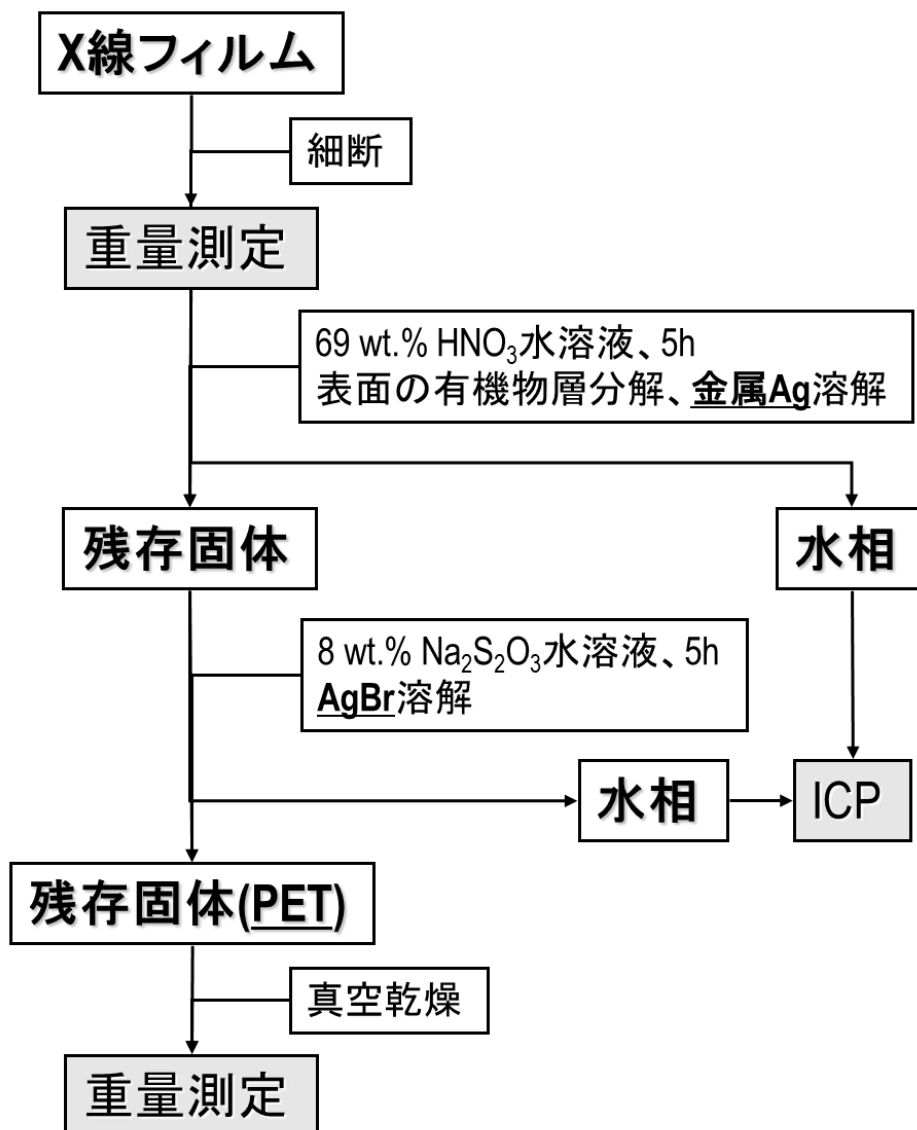


図 4-3 使用済み X 線フィルムのキャラクターゼーションフロー

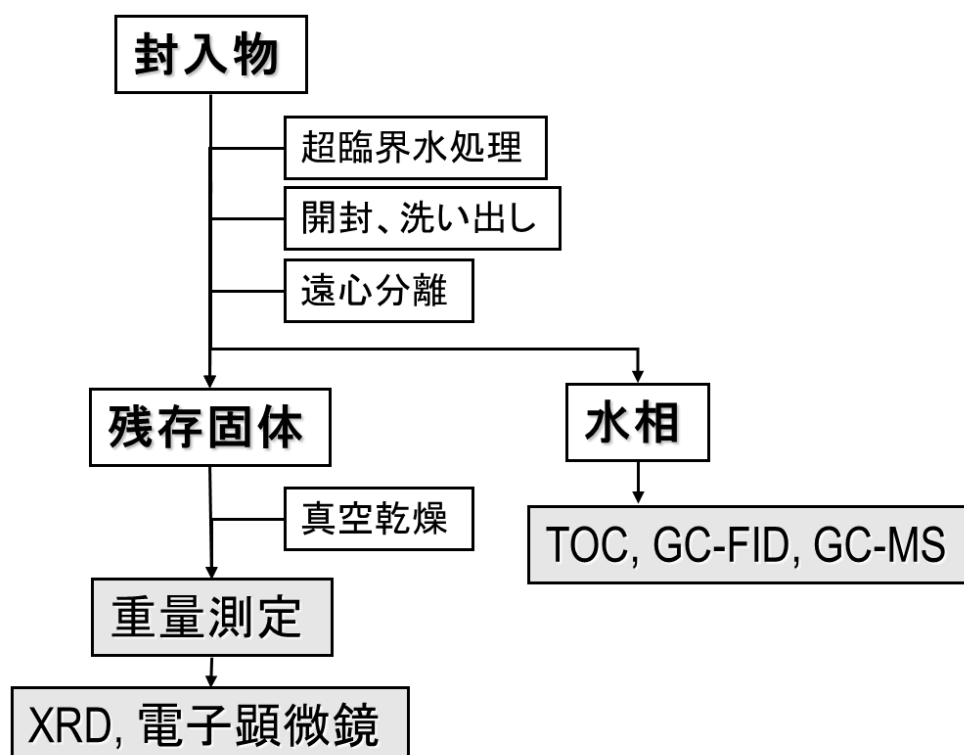


図 4-4 使用済み X 線フィルムの処理後の分析フロー

有機物残存あり



有機物残存なし 遠心前



遠心後



図 4-5 処理後回収物の外観
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

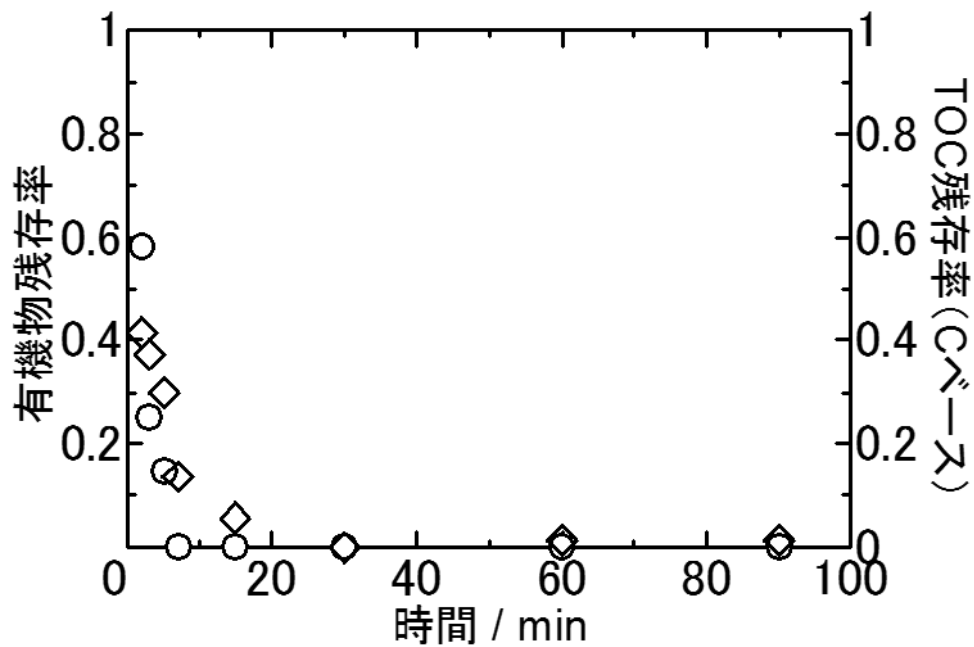


図 4-6 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

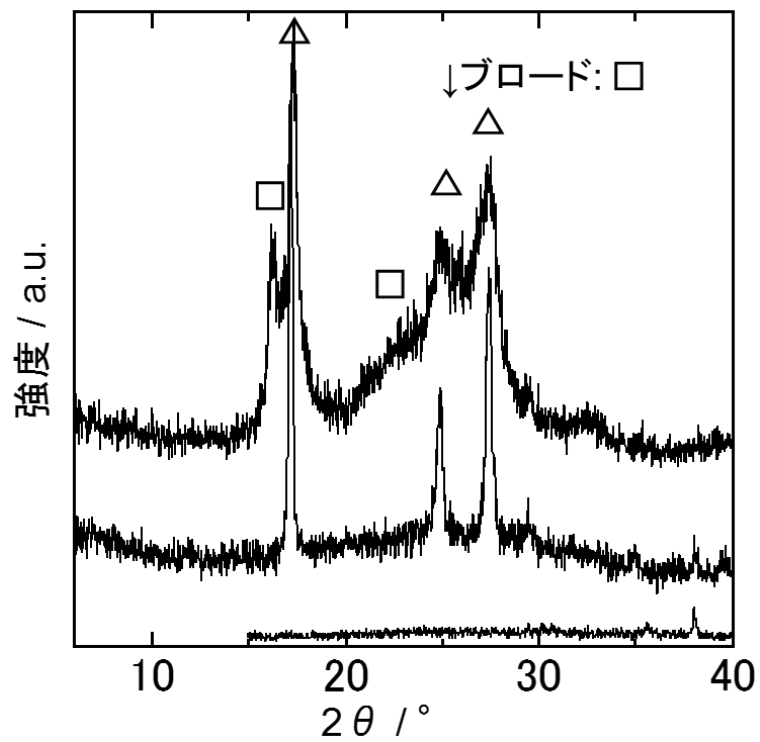


図 4-7 処理後回収物の XRD チャート(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)
(有機物の領域、上から順に 2 min, 3 min, 90 min △: テレフタル酸, □: PET)

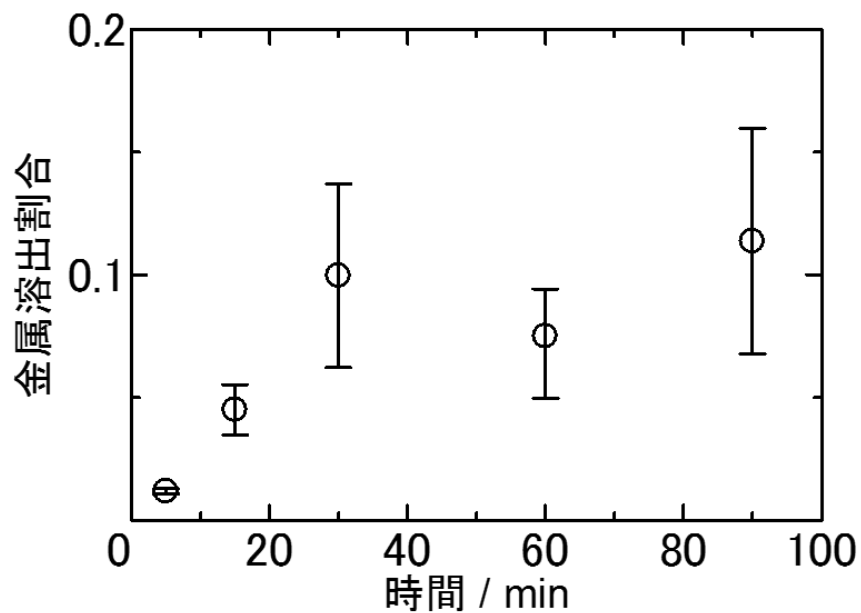


図 4-8 Ag の溶出割合の経時変化
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

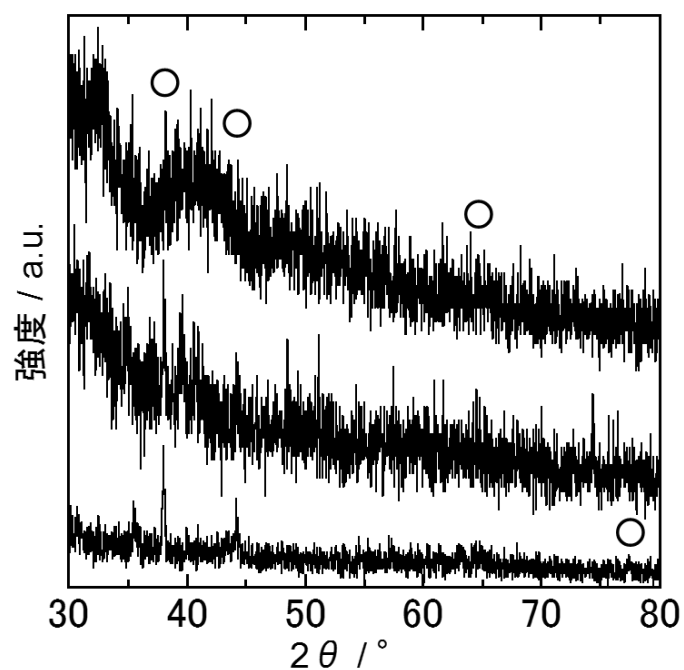


図 4-9 処理後回収物の XRD チャート(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)
(無機物の領域、上から順に 2 min, 3 min, 90 min ○: Ag)

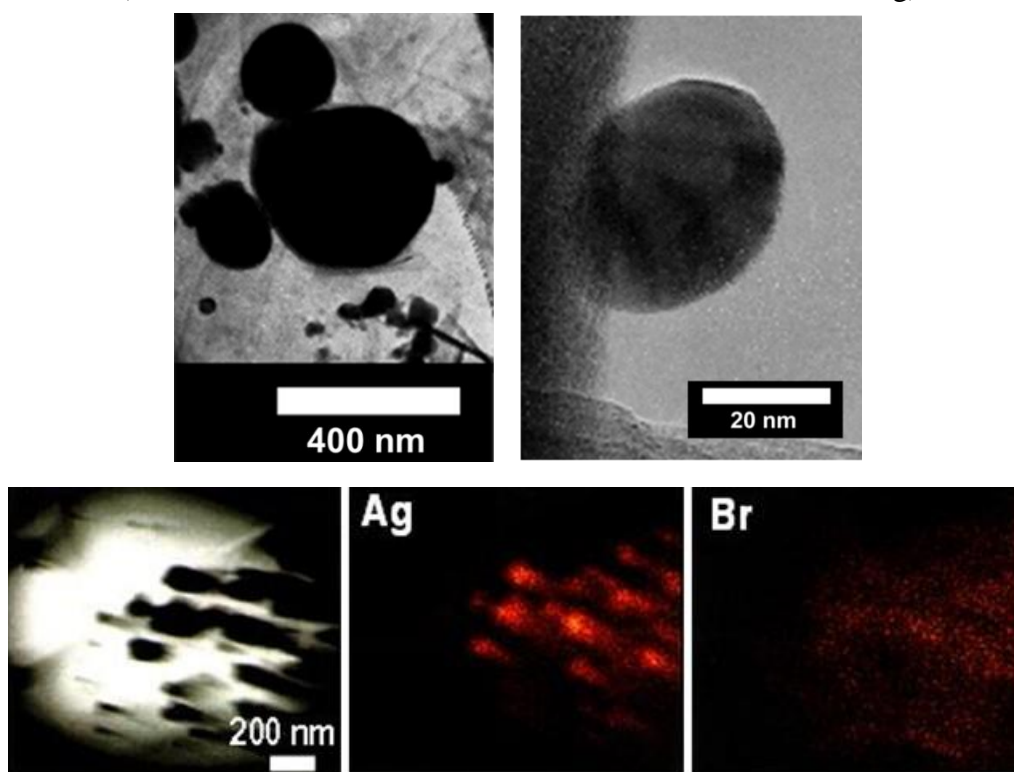


図 4-10 TEM 像および TEM-EDX による元素マッピング結果
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

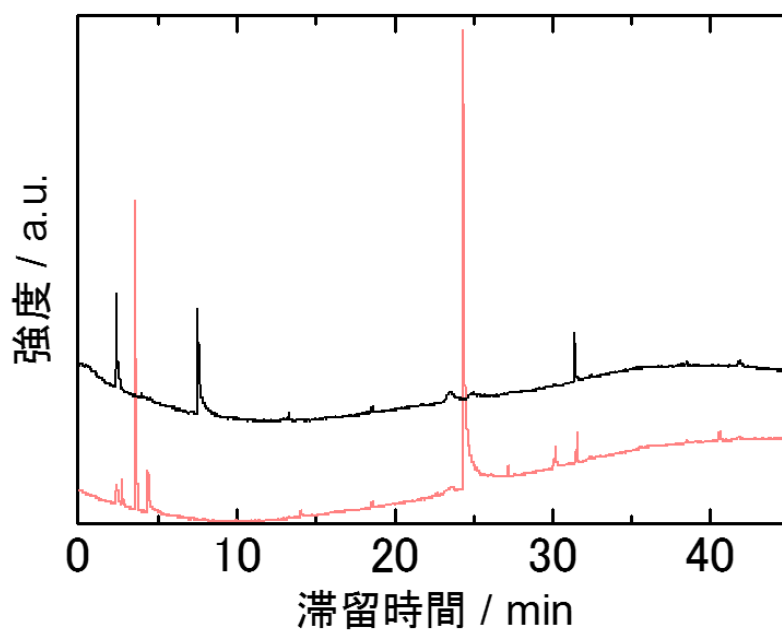


図 4-11 市販 PET 処理後の水相のガスクロマトグラム
(市販 PET, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり
■: 2 min, ■: 15 min)

表 4-3 各ピークの帰属一覧

滞留時間 / min	化合物名
2.5	メタノール
3.6	<u>ベンゼン</u>
4.4	酢酸
7.6	<u>エチレングリコール</u>
24.3	<u>安息香酸</u>

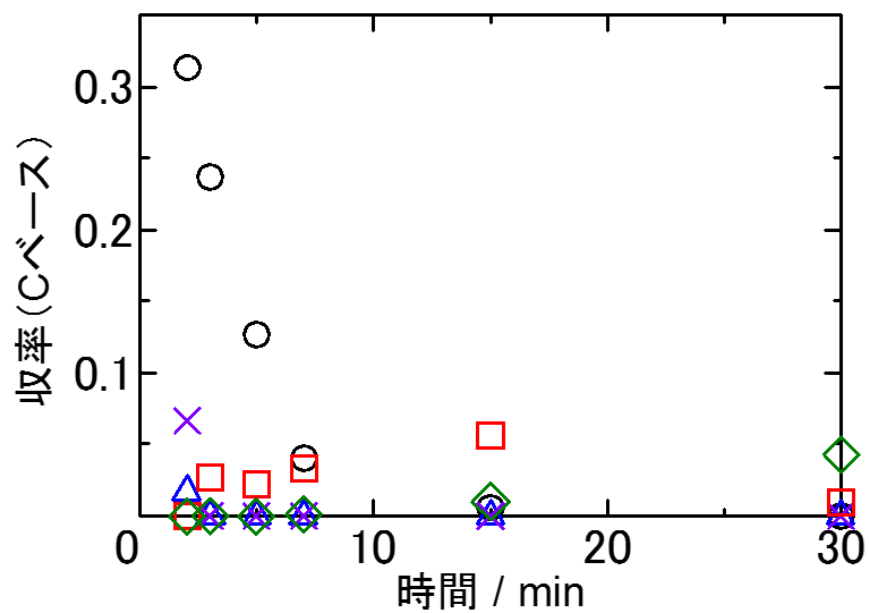


図 4-12 主要生成物の収率の経時変化(市販 PET, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)
 (○: テレフタル酸 △: エチレングリコール □: 安息香酸 ◇: ベンゼン
 ×: PET)

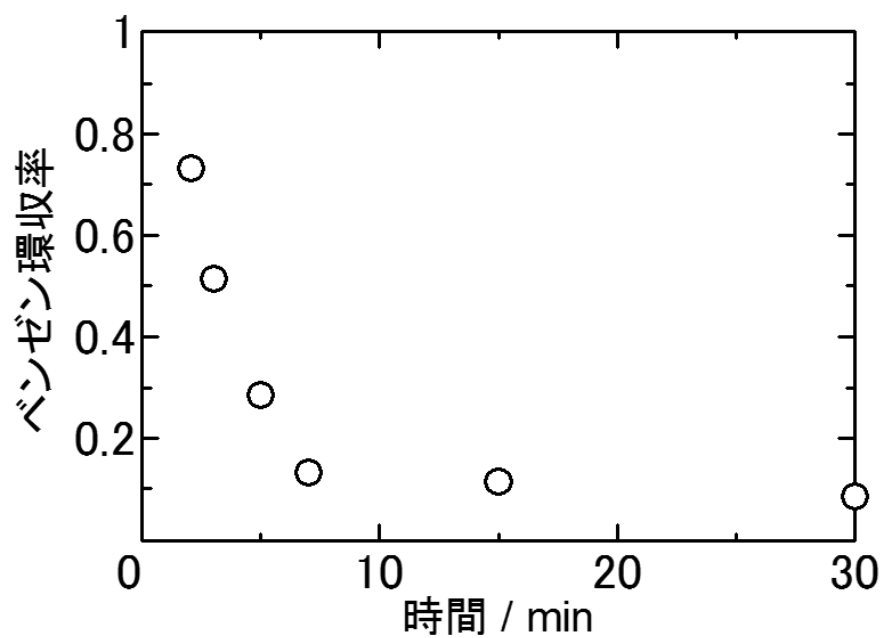


図 4-13 ベンゼン環収率の経時変化
 (市販 PET, 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

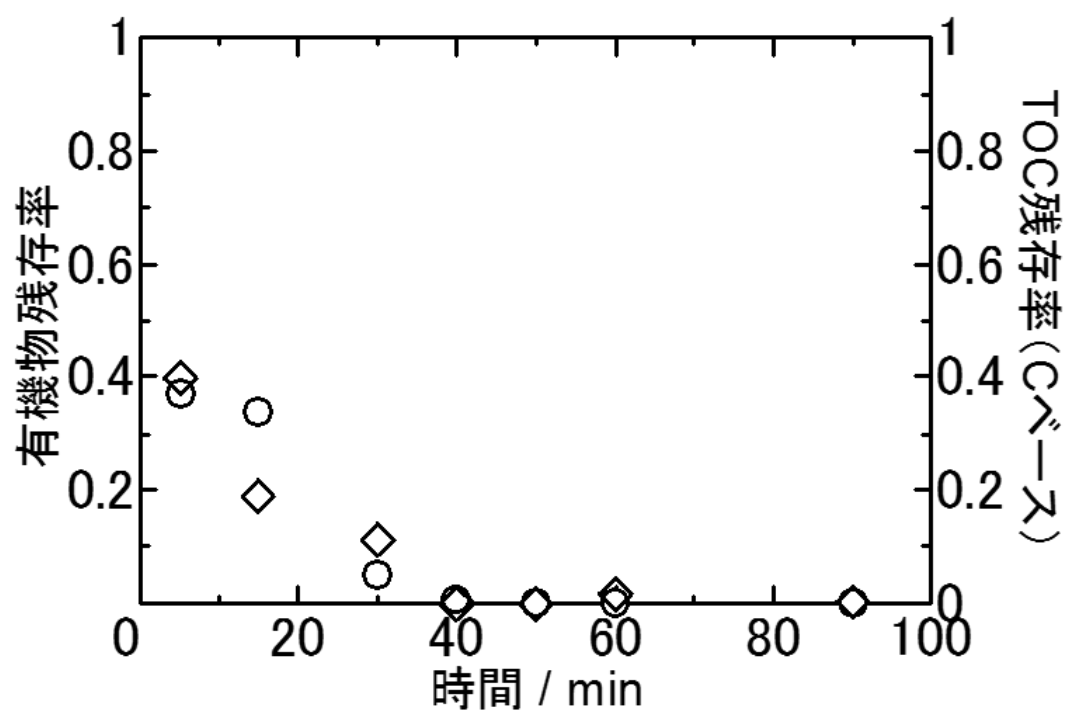


図 4-14 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化

(AgBr 除去試料 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

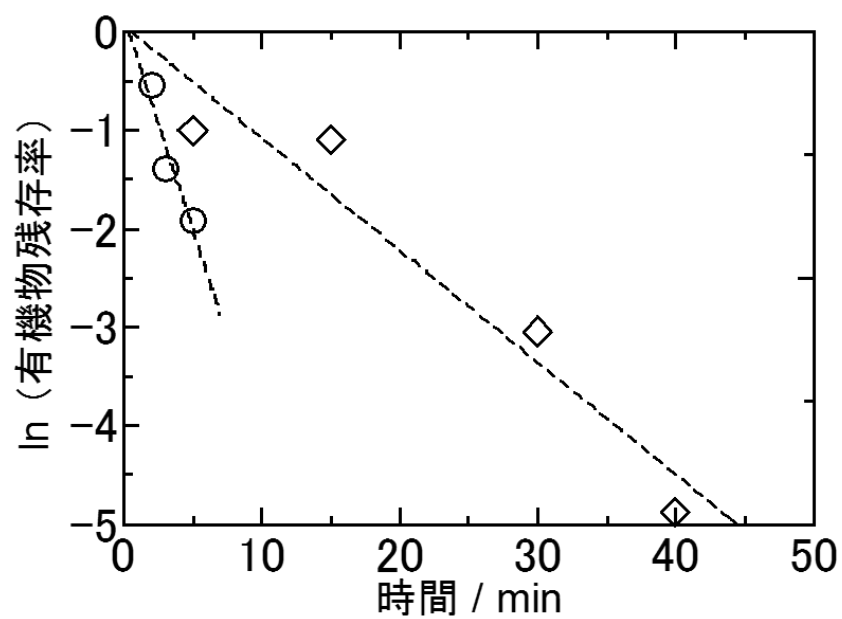


図 4-15 有機物残存率の擬一次プロット(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)
(○: 未除去試料 ◇: AgBr 除去試料)

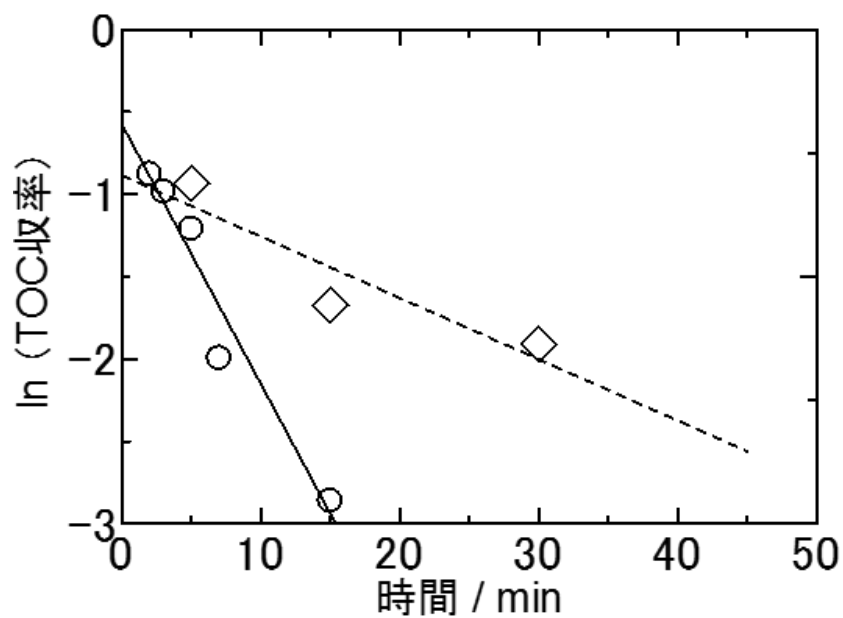


図 4-16 TOC 残存率の擬一次プロット(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)
(○: 未除去試料 ◇: AgBr 除去試料)

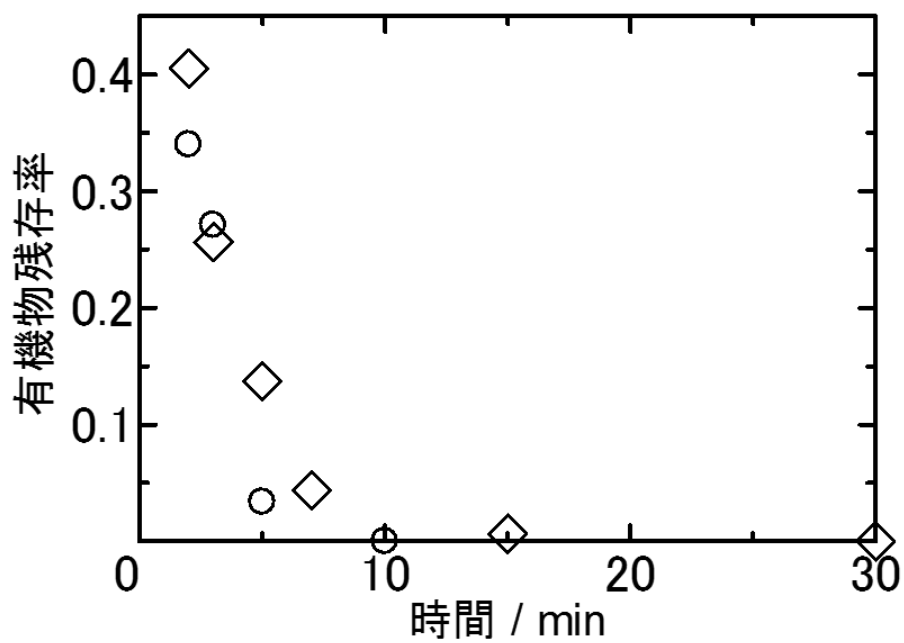


図 4-17 有機物残存率の経時変化(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)
(○: 市販 PET+AgBr ◇: 市販 PET のみ)

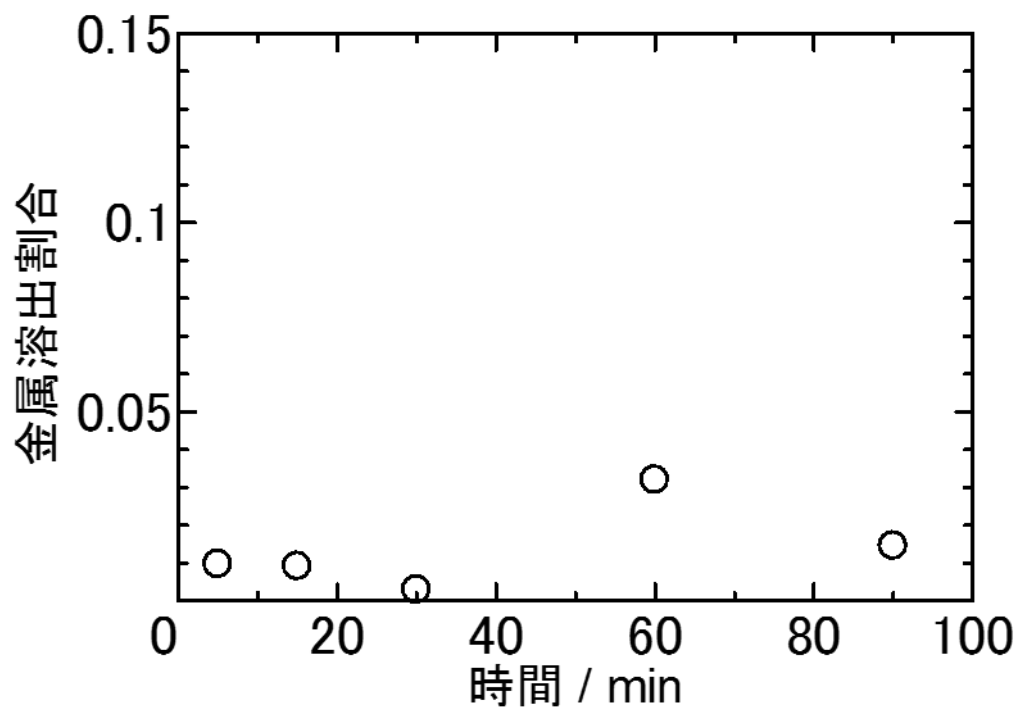


図 4-18 Ag の溶出割合の経時変化
(AgBr 除去試料 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

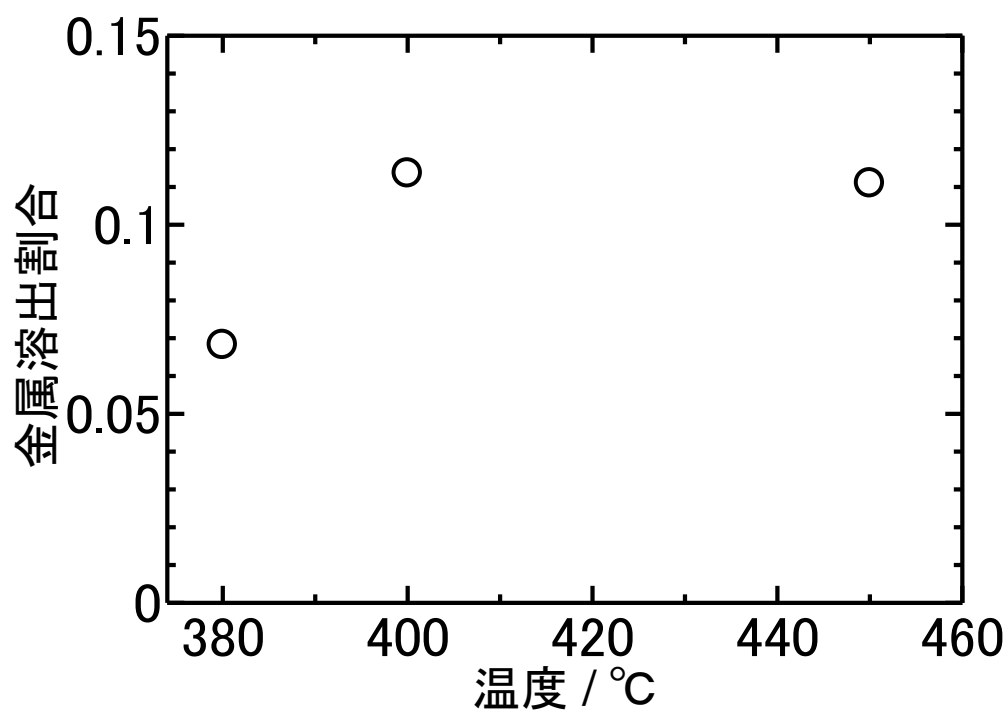


図 4-19 Ag の溶出割合の温度依存性
(未除去試料 25 MPa, 酸化剤あり 90 min)

表 4-4 AgBr 溶出実験結果一覧(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり 90 min)

AgBr / g	Ag / g	PET / g	ゼラチン / g	溶出割合
0.01	0	0	0	0.0003
		0.035	0	0.0002
		0.035	0.01	0.0002
0	0.01	0	0	0.005
		0.035	0	0.011
		0.035	0.01	0.005
0.007	0.016	0	0	0.0014
		0.035	0	0.0013
		0.035	0.01	0.0014

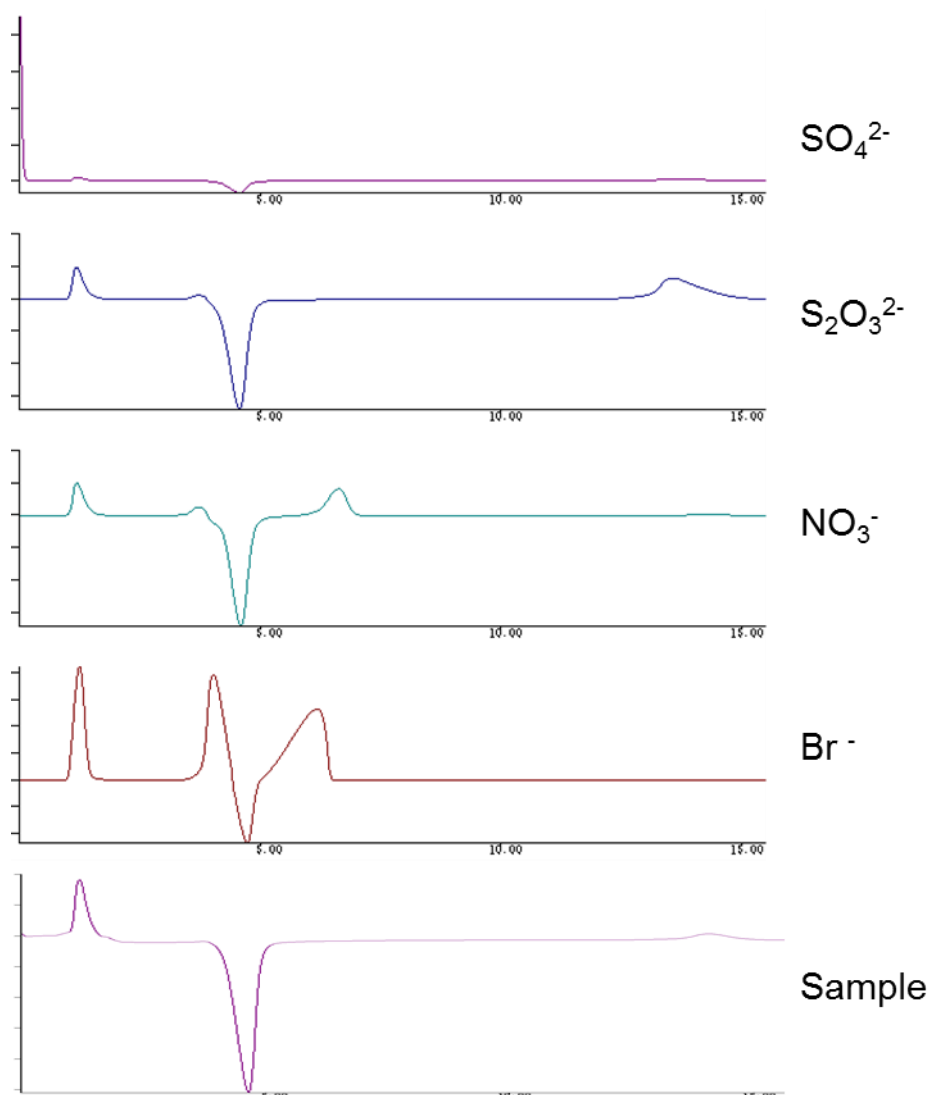


図 4-20 イオンクロマトグラフィー分析結果

試験前

(A)

(B)



(C)

(D)



図 4-21 溶存イオン定性試験結果



図 4-22 処理後回収物の外観
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

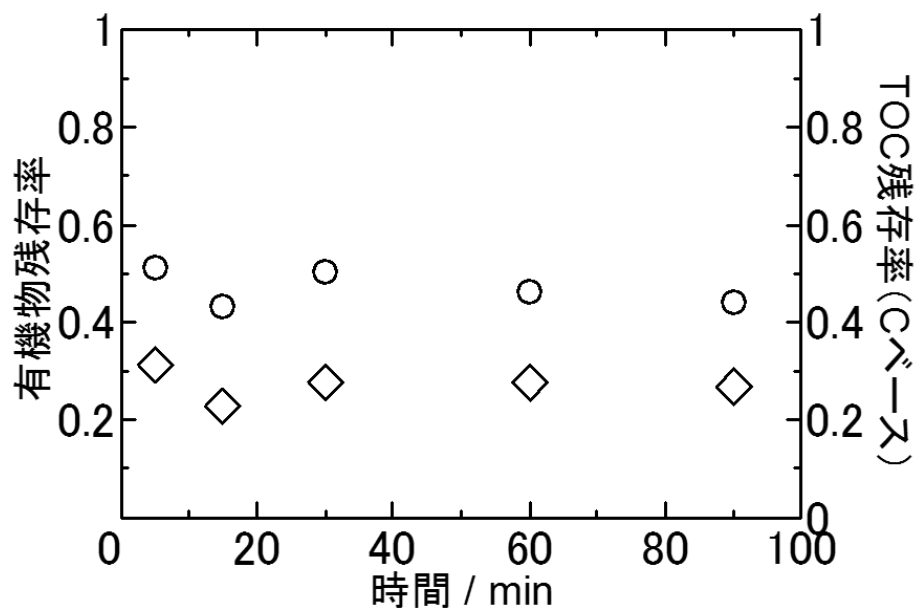


図 4-23 有機物残存率および TOC 残存率の経時変化
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし ○: 有機物残存率, ◇: TOC 残存率)

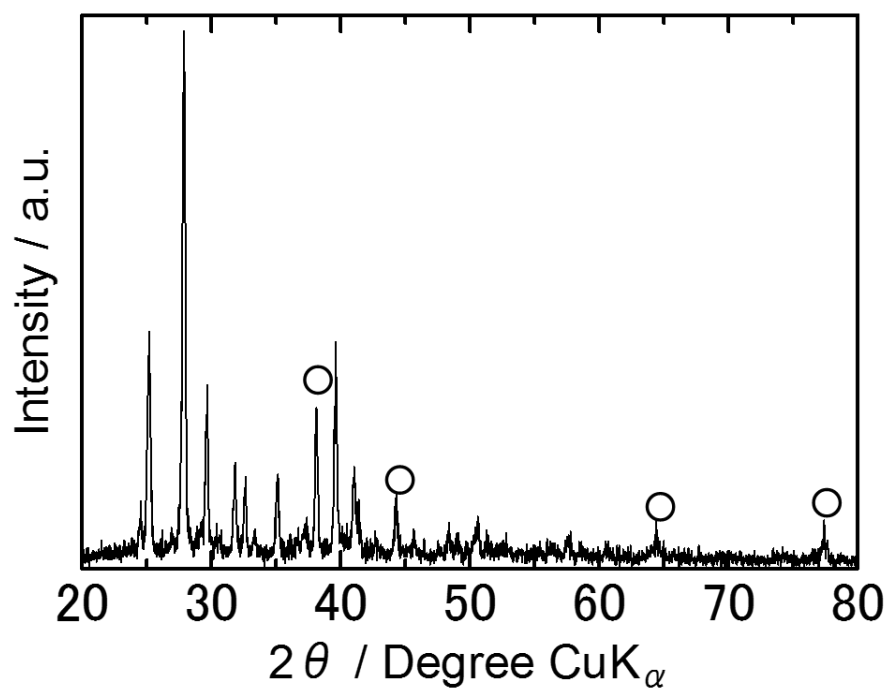
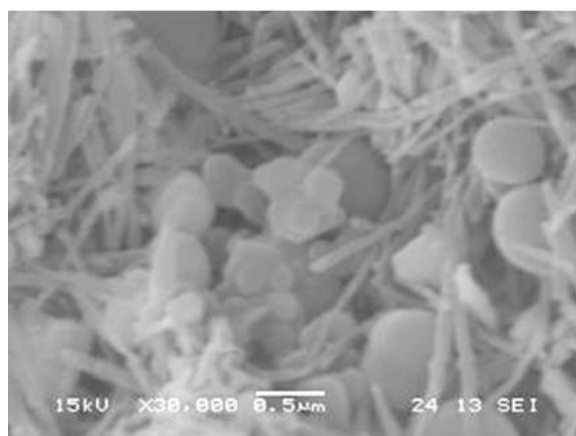


図 4-24 処理後回収物の XRD チャート(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)
(○: Ag, それ以外のピークはいずれもテレフタル酸由来)

酸化剤なし



酸化剤あり

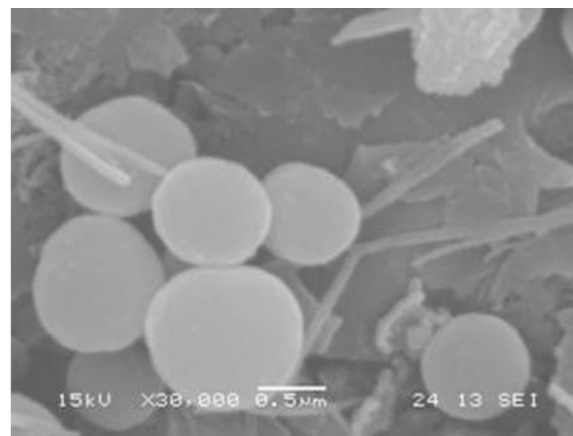


図 4-25 処理後回収物の SEM 像
(400 °C, 25 MPa 90 min)

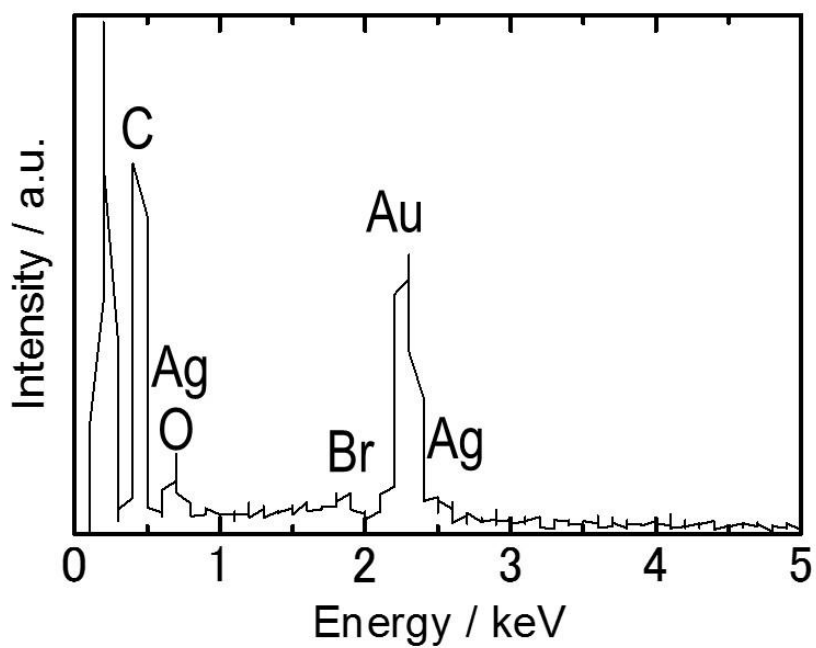


図 4-26 SEM-EDX による元素分析結果
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)

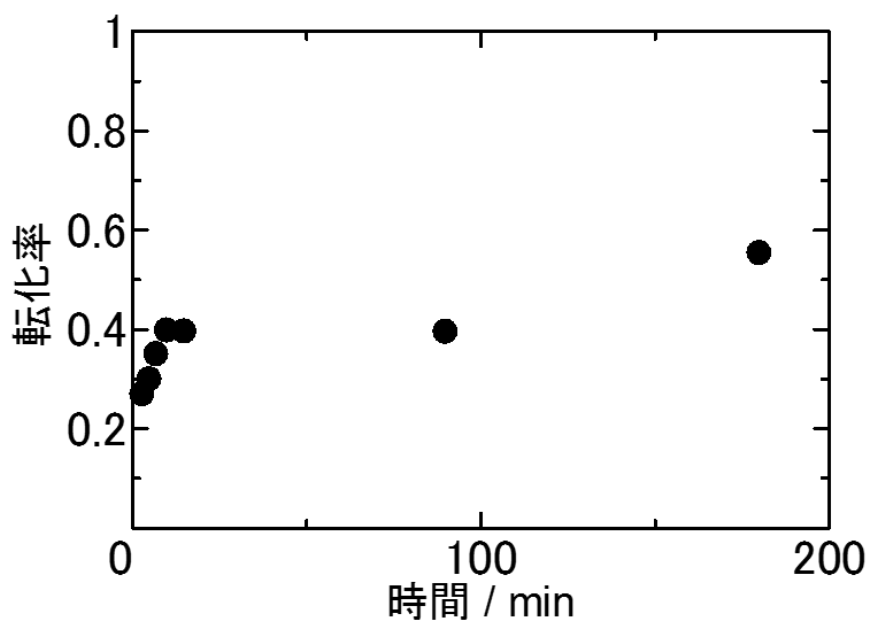


図 4-27 テレフタル酸転化率の経時変化
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

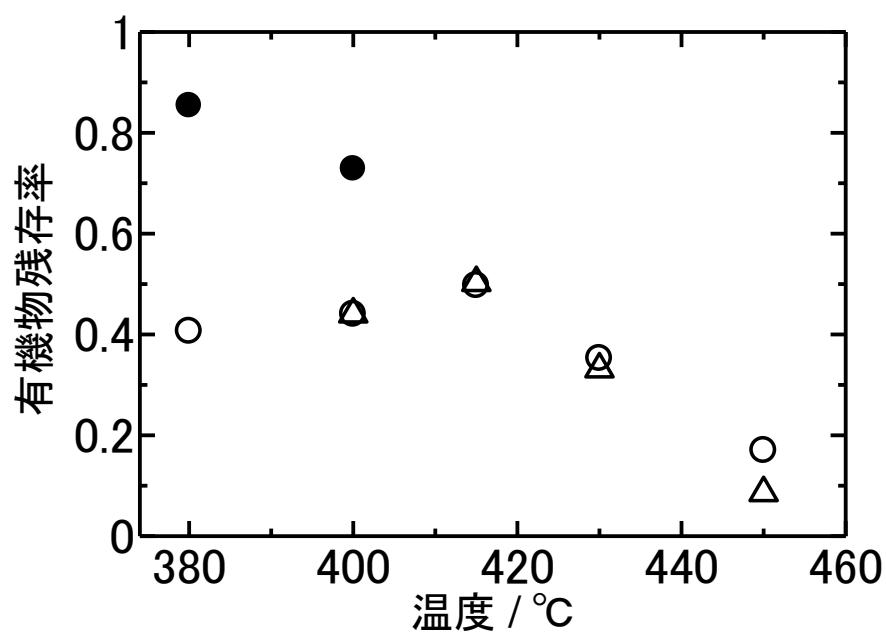


図 4-28 有機物残存率の温度依存性

(実廃棄物 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)

△: K_w const ●: 熱分解のみを仮定した場合の試算値)

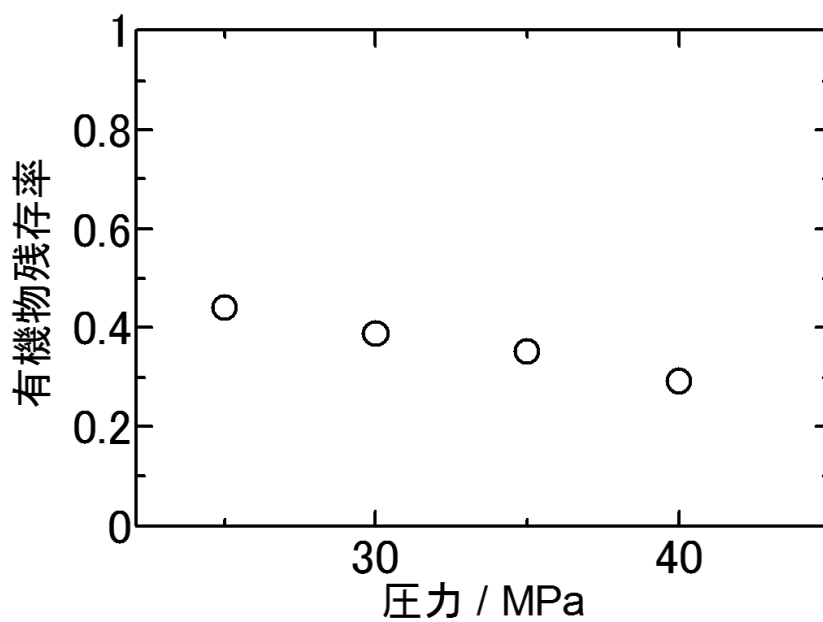


図 4-29 有機物残存率の圧力依存性

(実廃棄物 400 °C, 酸化剤なし 90 min)

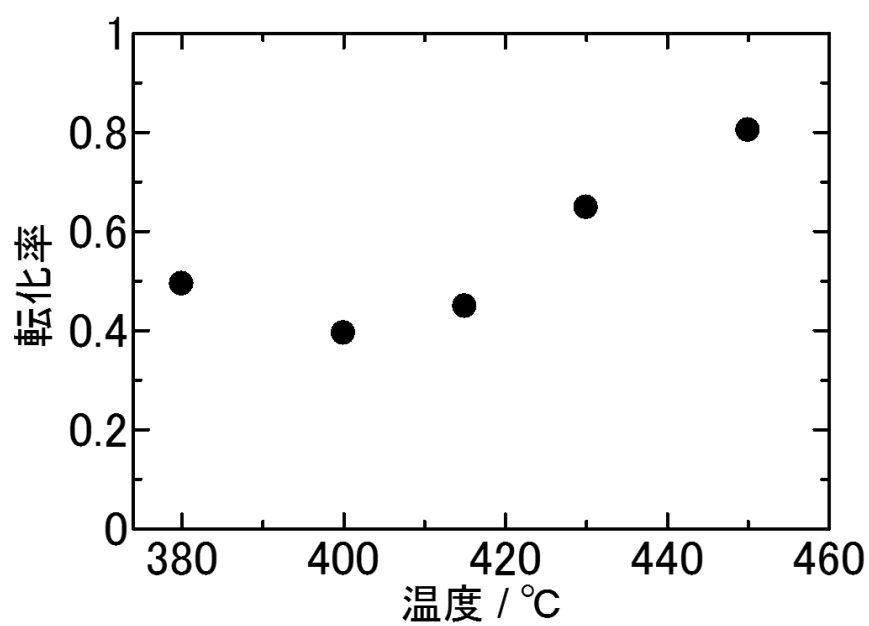


図 4-30 テレフタル酸転化率の温度依存性
(テレフタル酸 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)

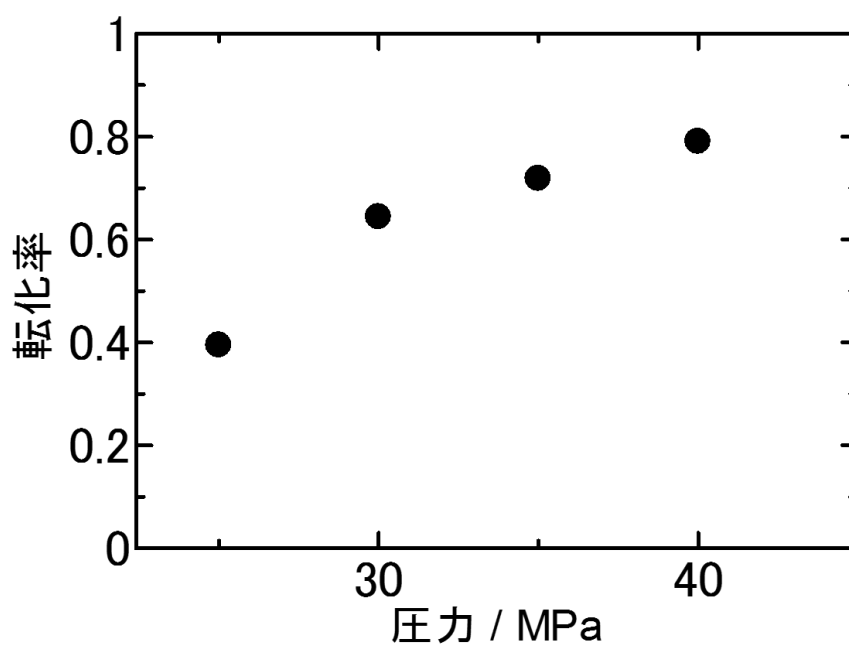
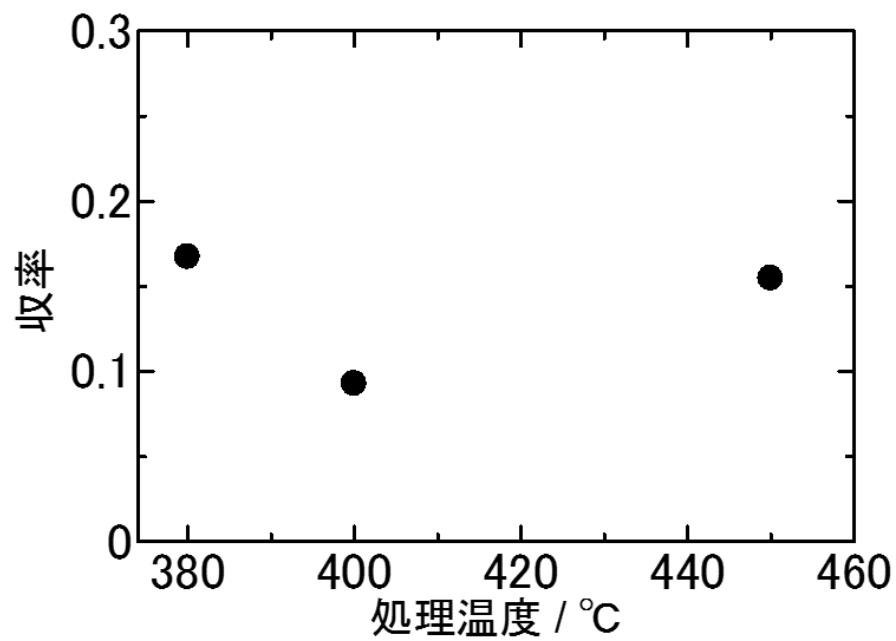


図 4-31 テレフタル酸転化率の圧力依存性
(テレフタル酸 400 °C, 酸化剤なし 90 min)

(a) 安息香酸



(b) ベンゼン

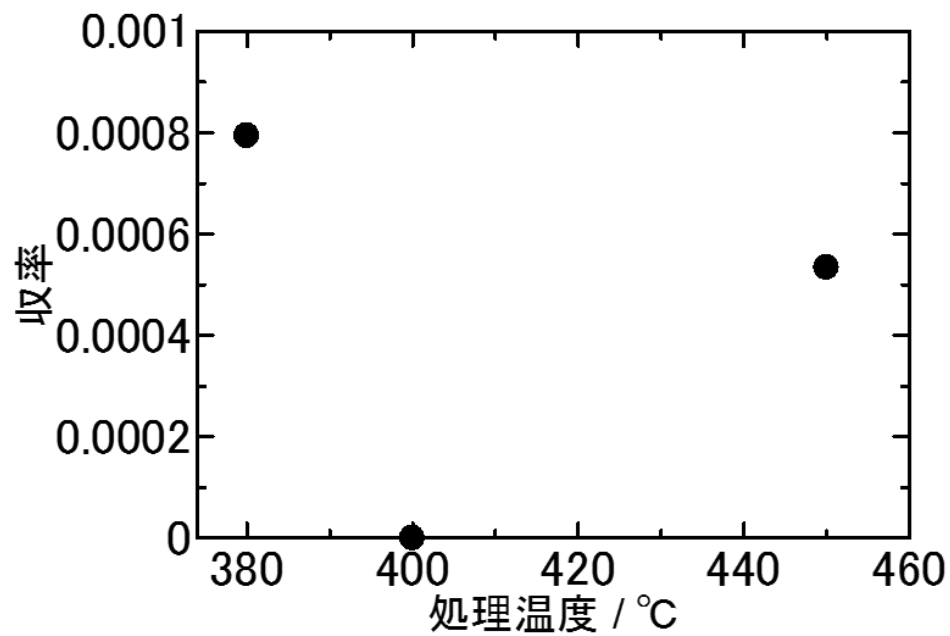
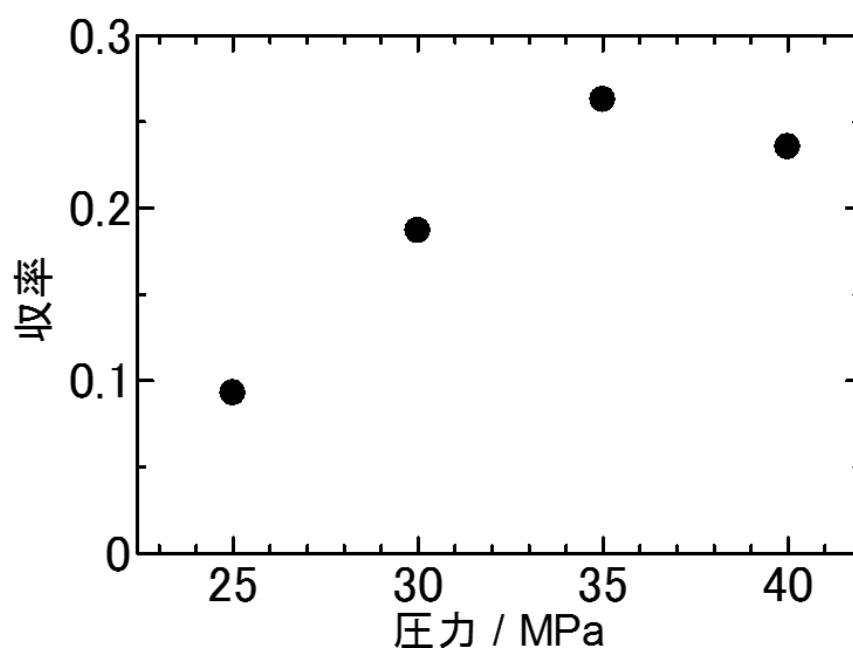


図 4-32 安息香酸およびベンゼンの収率の温度依存性
(テレフタル酸 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)

(a) 安息香酸



(b) ベンゼン

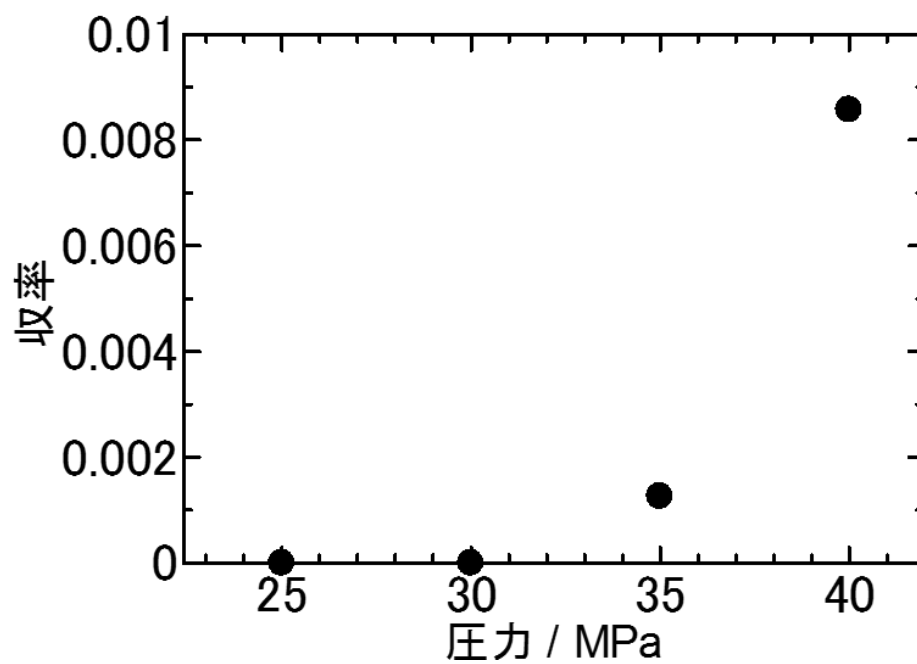


図 4-33 安息香酸およびベンゼンの収率の圧力依存性
(テレフタル酸 400 °C, 酸化剤なし 90 min)

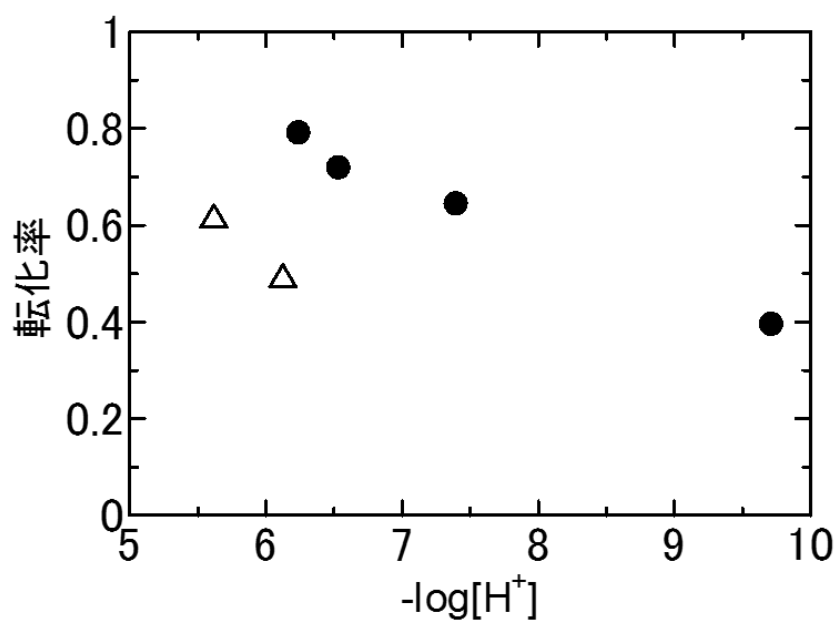


図 4-34 テレフタル酸転化率に対する酸添加効果
(テレフタル酸 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし 90 min
△: 酸添加時, ●: 図 4-31 と同一の結果)

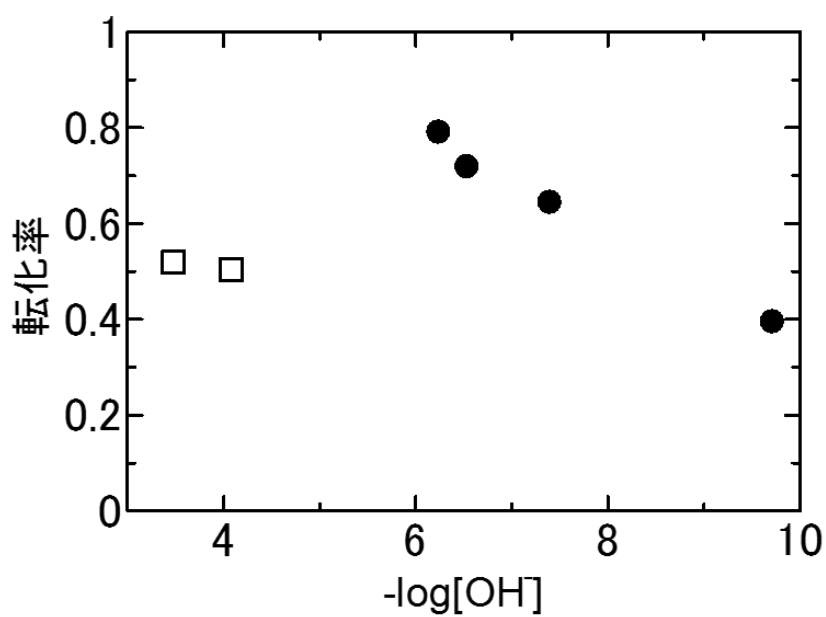


図 4-35 テレフタル酸転化率に対する塩基添加効果
(テレフタル酸 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし 90 min
□: 塩基添加時, ●: 図 4-31 と同一の結果)

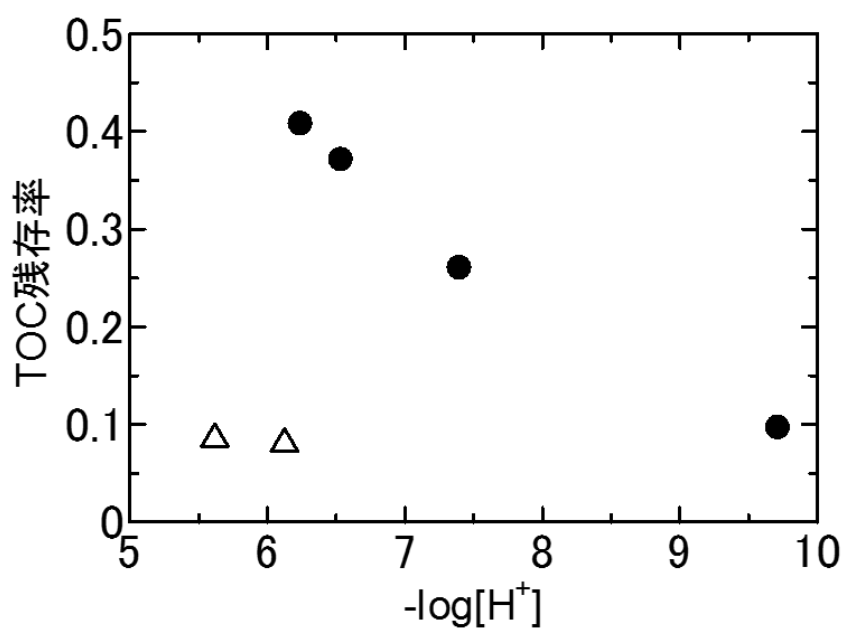


図 4-36 TOC 残存率に対する酸添加効果

(テレフタル酸 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)

△: 酸添加時, ●: 400 °C, 25-40 MPa 添加物なし)

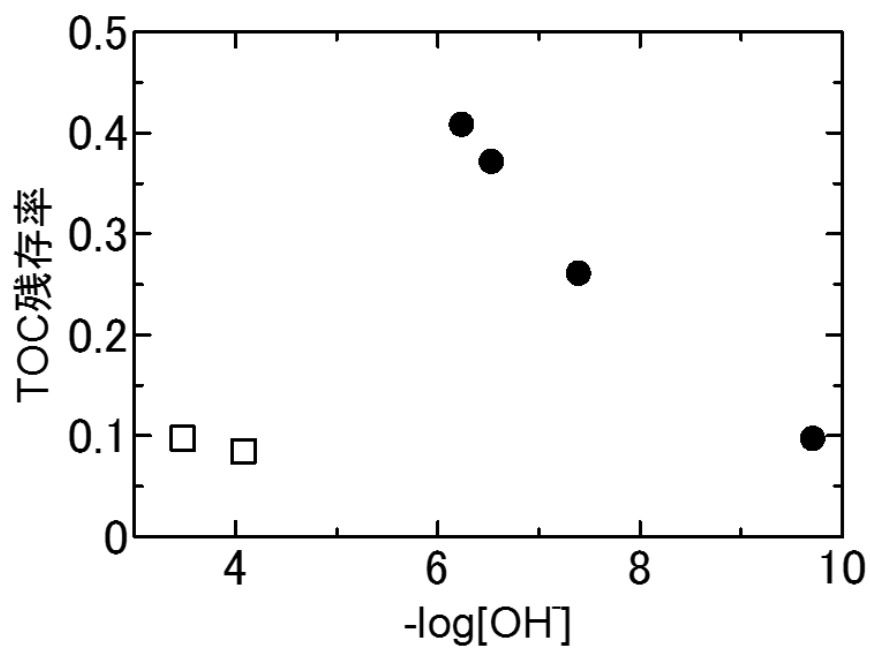
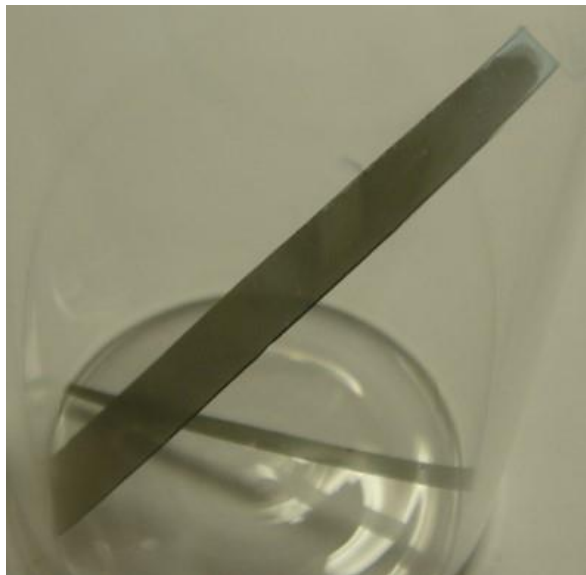


図 4-37 TOC 残存率に対する塩基添加効果

(テレフタル酸 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし 90 min)

□: 塩基添加時, ●: 400 °C, 25-40 MPa 添加物なし)

15 sec



30 sec



60 sec

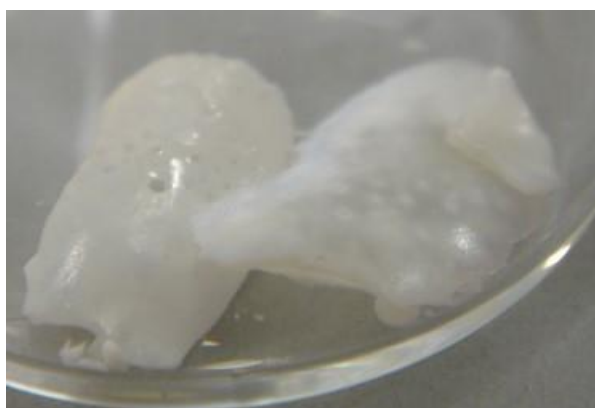


図 4-38 砂浴投入後初期の回収物の外観
(実廃棄物 400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

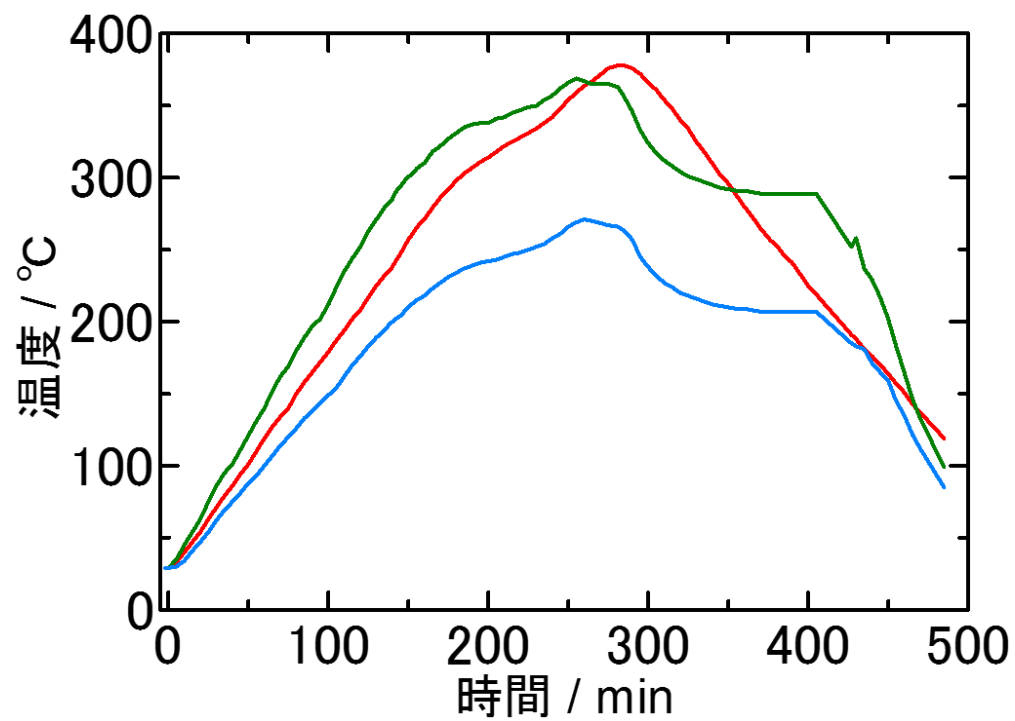


図 4-39 可視化実験で得られた温度プロファイル
(25 MPa, 昇温履歴あり ■: cell body, ■: preheater, ■: cell inlet)

(a) 開始時

(b) 150 °C



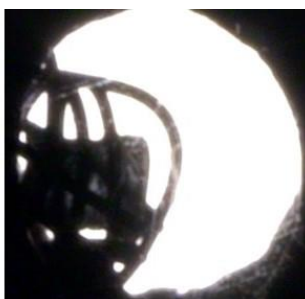
(c) 225 °C

(d) 235 °C



(e) 235 °C から 3 min

(f) 4 min



(g) 6 min

(h) 反応終了時

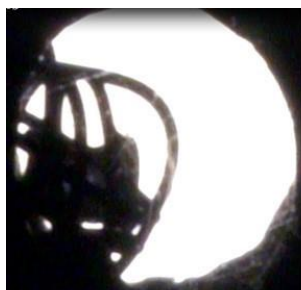


図 4-40 固体形状の経時変化
(実廃棄物 温度履歴あり, 25 MPa, 酸化剤なし)

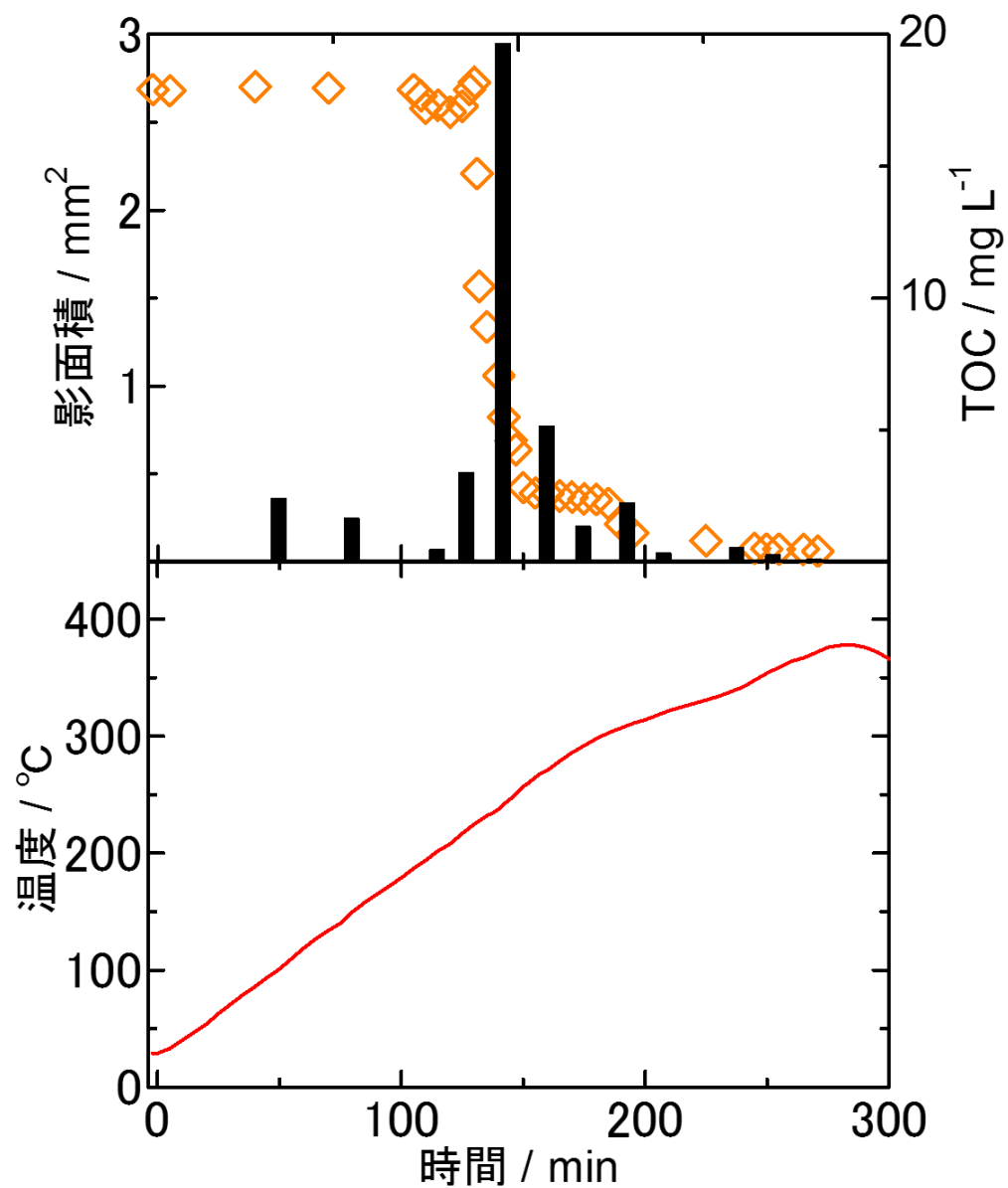


図 4-41 影面積および回収液中の TOC 濃度の経時変化と温度プロファイル
(実廃棄物 25 MPa, 酸化剤なし ◇: 影面積 ■: TOC 濃度)

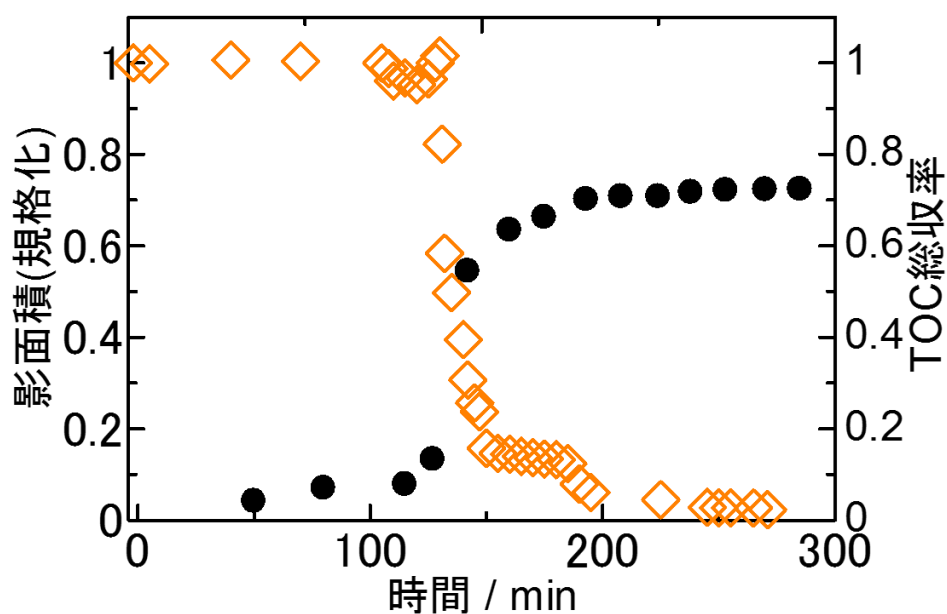


図 4-42 規格化した影面積の経時変化および TOC 総収率の経時変化
(実廃棄物 25 MPa, 酸化剤なし ◇: 影面積 ●: TOC 総収率)

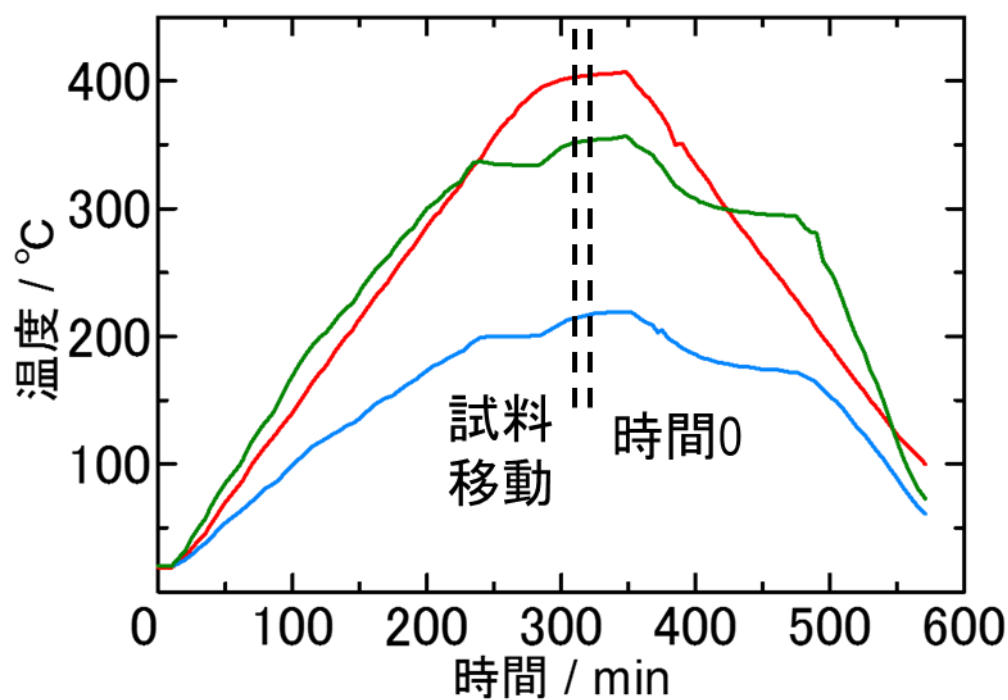


図 4-43 可視化実験で得られた温度プロファイル
(25 MPa, 昇温履歴なし ■: cell body, ■: preheater, ■: cell inlet)

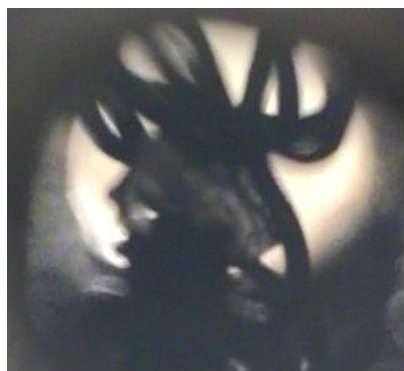
(a) サンプル移動直後

(b) 位置調整完了時



(c) b から 3 min

(d) 6 min



(e) 9 min

(f) 12 min



図 4-44 固体形状の経時変化
(実廃棄物 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

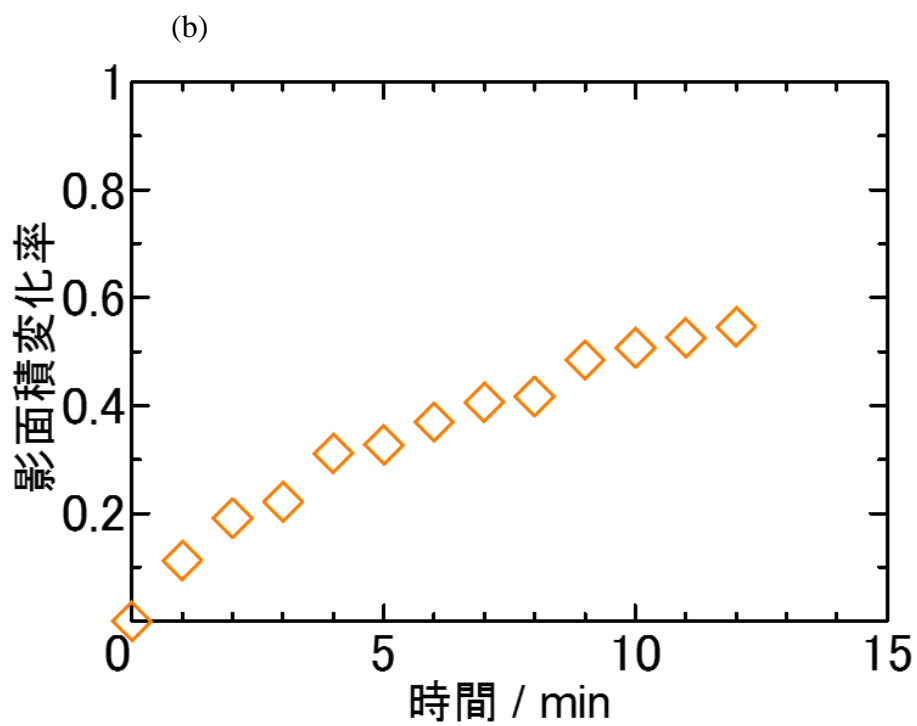
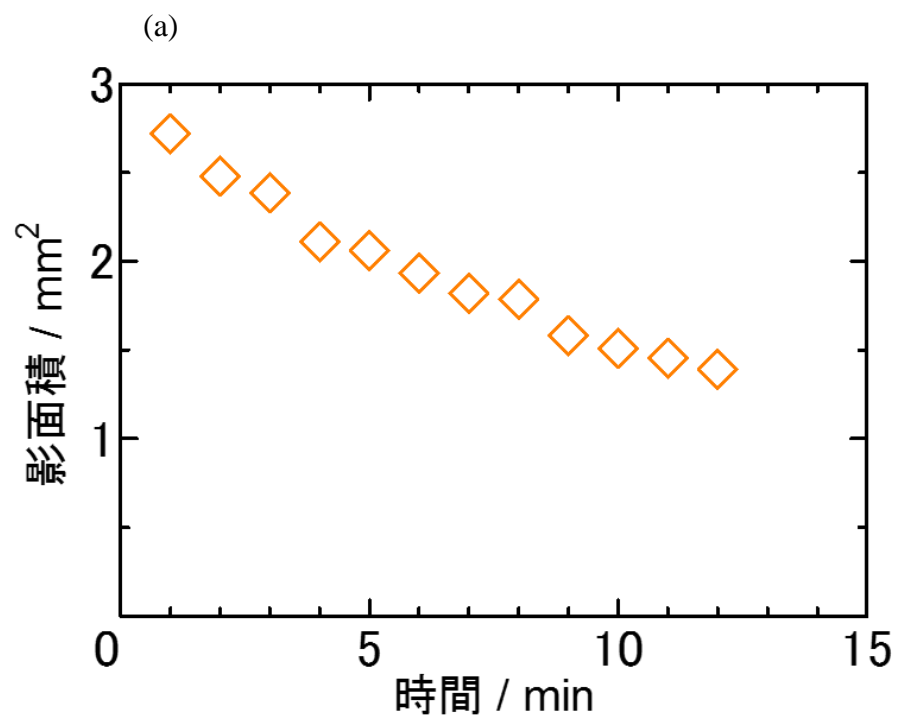


図 4-45 影面積および影面積変化率の経時変化
(実廃棄物 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

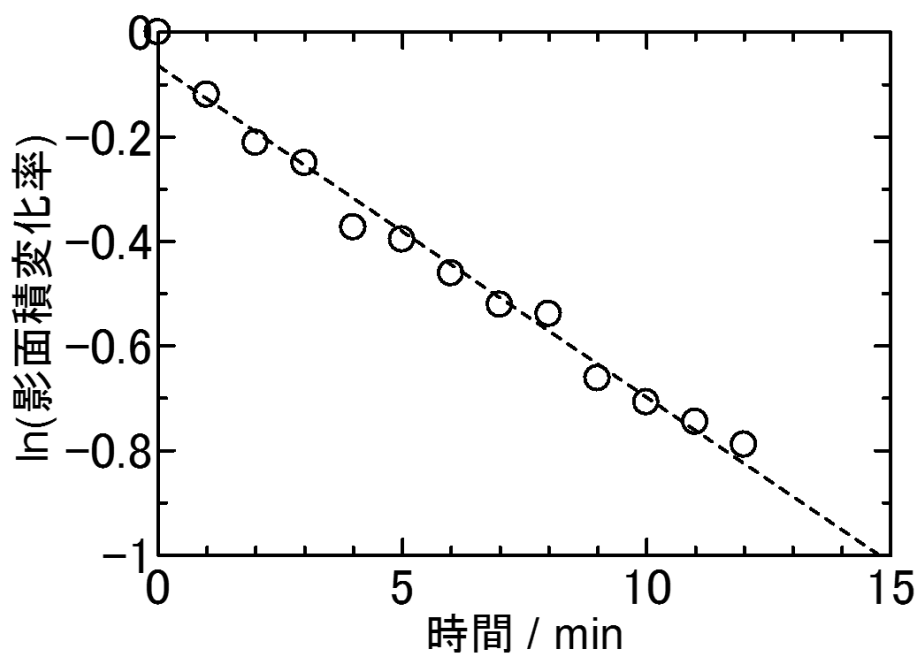


図 4-46 影面積変化率の擬一次プロット
(実廃棄物 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし)

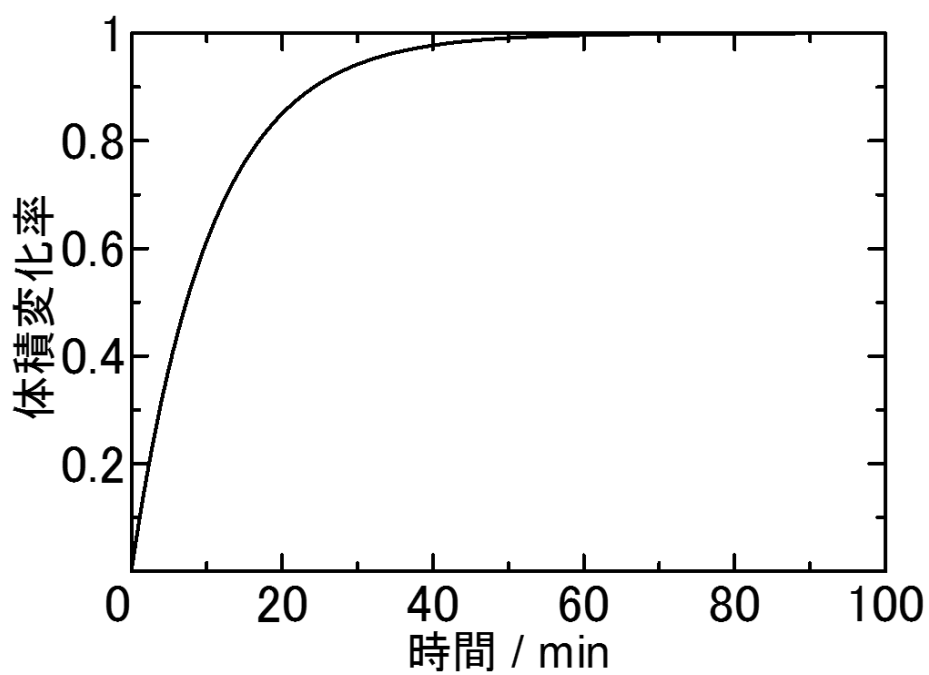


図 4-47 体積変化率の経時変化(試算値)

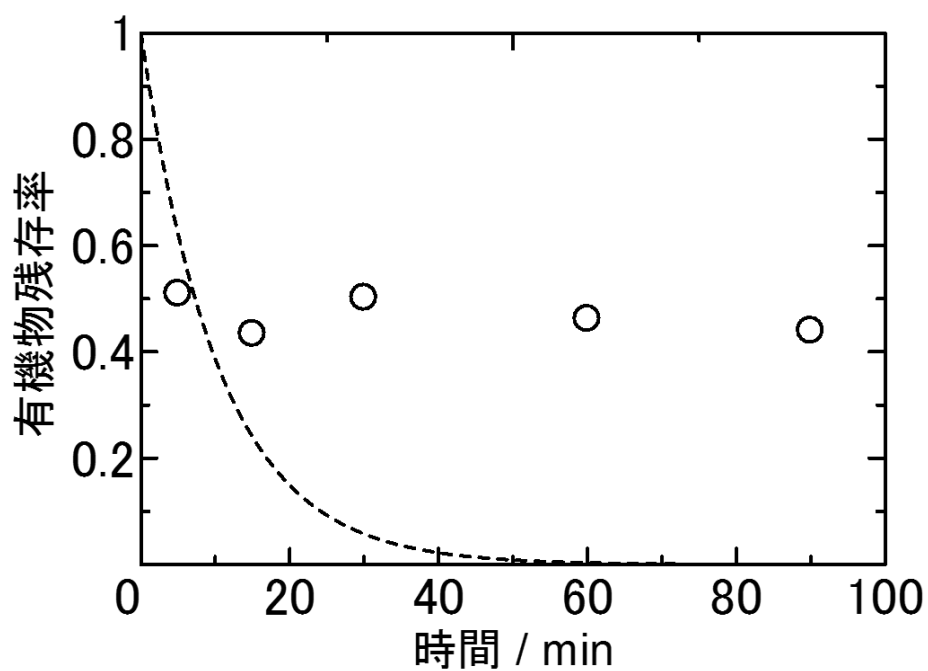


図 4-48 有機物残存率の変化挙動の試算
(実廃棄物 400 °C, 25 MPa, 酸化剤なし --: 試算値, ○: 実験値)

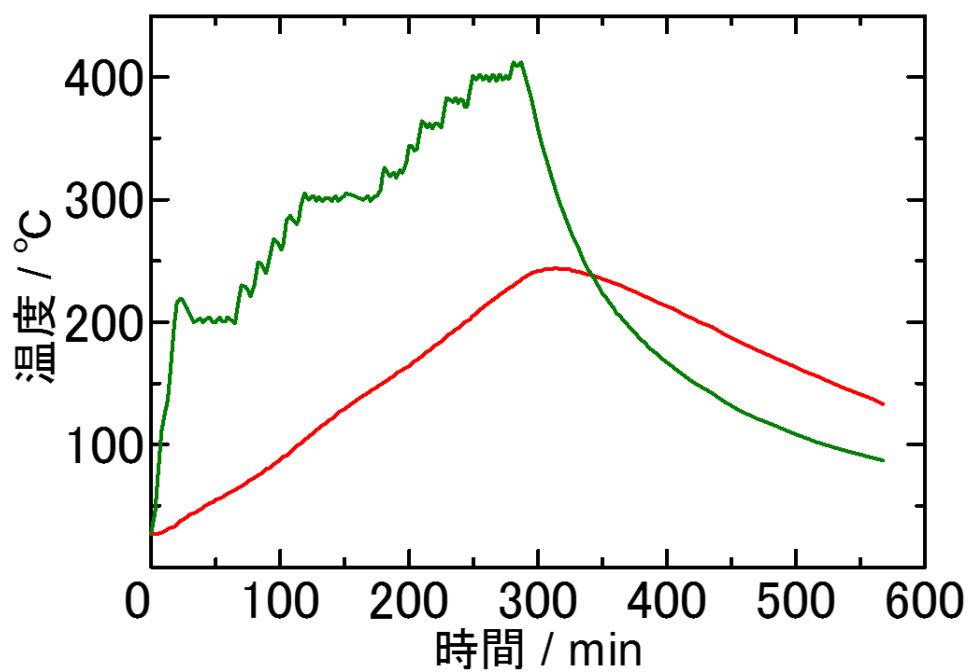


図 4-49 可視化実験で得られた温度プロファイル
(回分式 ■: cell body, ■: furnace)

(a) 反応開始時



(b) 204 °C



(c) 220 °C



(d) 220 ° C から 2 min



(e) 4 min



(f) 15 min = 液滴形成 0 min



(g) 2.16 min



(h) 運転終了時



図 4-50 固体形状の経時変化
(回分式, 市販 PET, 酸化剤なし)

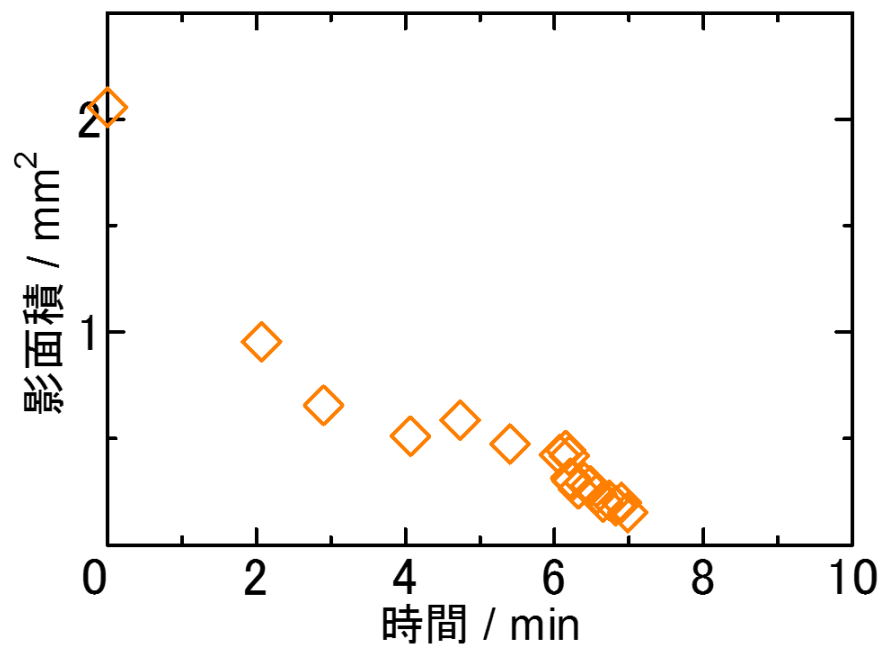


図 4-51 液滴部分の影面積の経時変化
(回分式, 市販 PET, 酸化剤なし)

220 °C



211 °C



200 °C



184 °C

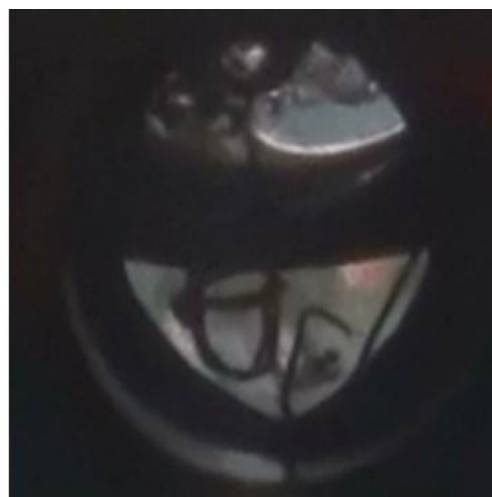


図 4-52 冷却時の液面部分の変化
(回分式, 市販 PET, 酸化剤なし)

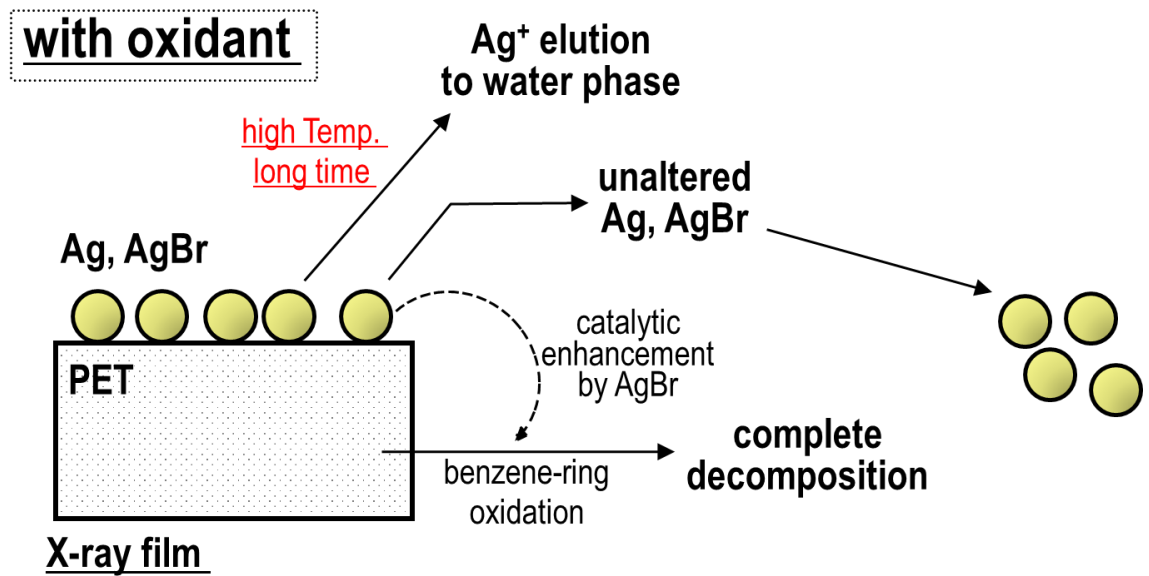


図 4-53 使用済み X 線フィルムの超臨界水酸化の概念図

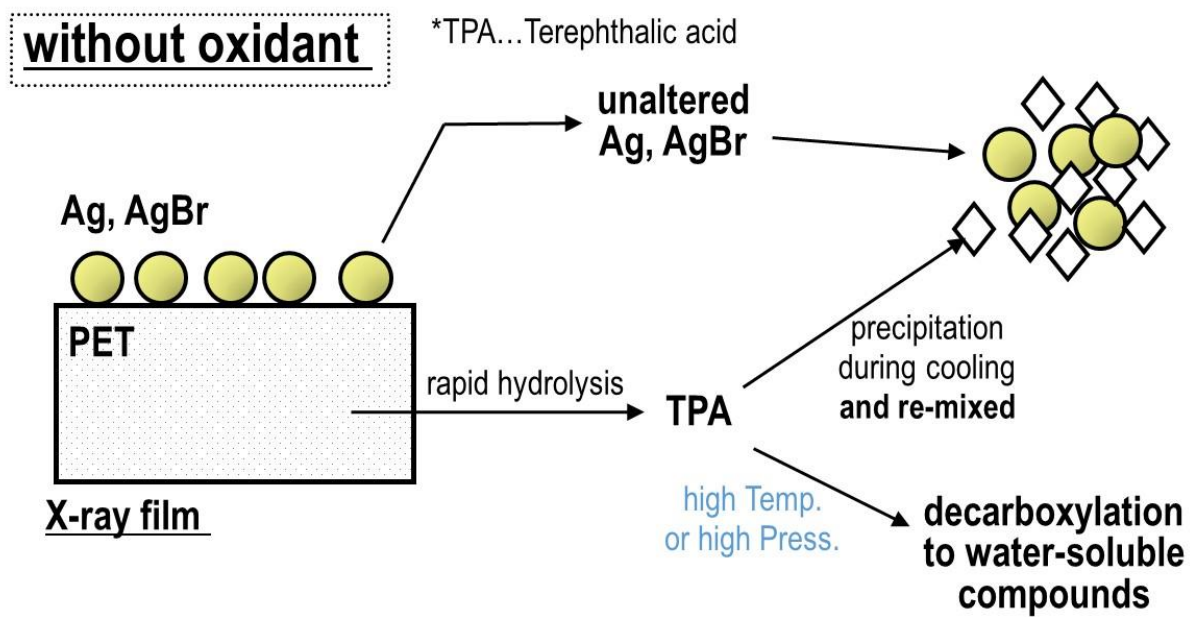


図 4-54 使用済み X 線フィルムの加水分解・熱分解の概念図

第5章 シリコンスラッジを用いた検討

本章においては、シリコンスラッジからのシリコン回収の実験的検討およびそこから派生した本研究室における検討について述べる。

5.1 シリコンスラッジからの高純度シリコン回収

5.1.1 シリコンスラッジ[120]とは

シリコンはクラーク数に示されるように、地殻中に多量に含まれているありふれた元素である。その存在形態はほとんど全てが二酸化ケイ素 SiO_2 としてであるが、これを還元した単体シリコンは特徴的な電氣的性質を有するようになる。すなわち、単体シリコンは半導体であって、種々の電子基板に用いられるシリコンウエハや、太陽電池の電極としての利用が可能となる。

このうちシリコンウエハの製造工程は次の通りである。

- ① ケイ石(SiO_2 を主成分とする)をアーク炉中において粗還元し、金属グレードの単体シリコン(純度 99 %程度)を得る
- ② 金属グレードシリコンを塩素化(SiCl_4 , B.P. < 60 °C) し、蒸留精製し純度を向上後、水素還元することで多結晶シリコンを得る
- ③ チョクラルスキー法(CZ 法あるいは引き上げ法とも。多結晶シリコンを不活性な容器に投入、不活性ガス中にて熔融し、種結晶を熔融物に浸漬させ回転させながら引き上げる)により 11N 級の超高純度単結晶シリコンインゴットを得る
- ④ インゴットを基板上に切断および鏡面研磨しシリコンウエハに加工する

シリコンウエハにはドーピング・エッチングと言った更なる加工が施され、半導体基板として用いられるのである。この様な半導体基板に用いるシリコンウエハには非常に微細な回路形成が必要であることから、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。このことから、切断および表面研磨には粒度の細かいソーやディスクが選択される。この操作の際には、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シリコン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。本研究で用いた実廃棄物の写真を図 5-1 に示す。

5.1.2 シリコンスラッジの性質と課題

シリコンスラッジが発生する切断・研磨工程の収率は 50 %程度[120](更なる加工を行ったシリコンチップの時点では 30 %まで低下する[121])とされている。すなわち、切断および研磨の工程からシリコンウエハ製品とほぼ等量のシリコンを含むシリコンスラッジが発生していると考えられる。また、太陽光グレードのウエハについても同程度(年間の世界生産量 30 万 ton に対し、必要な金属シリコン量が 60 万 ton)の収率で生産されている[46]とされる。わが国における多結晶シリコンの生産量は 2010 年において 6,806 ton である[46]ことから、年間で 3,000 ton 以上のシリコンがシリコンスラッジに含まれる形で発生し廃棄されているものと推測される。多結晶シリコンの年間生産量の推移[46]を図 5-2 に示す。

シリコンスラッジは、特に鏡面研磨を行うという加工工程の特性から、マイクロオーダーの粒径の Si 粉末と、粘性の高い有機物との混合物として発生する。シリコンスラッジの取り扱いに関する問題はこの特性にかかるものである。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であるといった取り扱い上の問題を生じている。

また、シリコンスラッジのリサイクル上の問題点は単体シリコンの用途にある。すなわち、回収処理中に酸化されることで SiO_2 になってしまうと、回収するメリット・価値が大きく薄れてしまい、また単体シリコン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。

このような点からシリコンスラッジには有効なリサイクル法がなく、埋め立て法が現在でも主流な処理法である(後述)。すなわち、一般廃棄物の最終処分場と類似した問題も抱えているものと言える。

5.2 現行法および既往の研究

5.2.1 現行の処理法

前述したとおり、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、シリコン粉末を沈殿させ固液分離を行う。分離した上澄み液は下水処

理施設に送られる。一方の固相成分は焼結・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。現在、セメント原料を利用した埋め立て処理が検討されている[46]。

このような埋め立て法の問題点は環境負荷・環境リスクの増大にある。廃棄物中に残存するシリコンを再資源化し利用できないことに加え、特にセメント固形化処理を行った固形物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。また、経年劣化、あるいは有機酸、炭酸ガスとの中和反応によってセメント成分が溶失する恐れがある。このような劣化に起因し、さらに強度が低下した場合は埋立地の地盤沈下、あるいは地盤崩落といった甚大なリスクを生ずることが考えられる。

すなわち、リサイクル法としてだけでなく、適切な処理の観点からもシリコンスラッジの新規処理法の確立が望まれているのである。

5.2.2 シリコンスラッジからのシリコン回収技術

現行法の問題および資源の再利用の観点から、新規なりサイクル手法によって現行法を代替し、解決を図る検討が行われている。

Lida ら[122]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て分離後、マグネシウムと共に還元雰囲気にて熔融することによってマグネシウムシリサイドを合成するものである。合成され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。

Kim ら[123]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プラックを添加し、 950°C の電気炉中で2h保持する事によって研削油と冷却水を揮発させ、数千 $^\circ\text{C}$ 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。

以上の2例は再利用用途の明確なりサイクル手法であって、有用な環境対応技術である。一方で高純度シリコンは他のシリコン化合物に変化されていることから、本来の半導体材料としての用途からは逸脱しているといえる。シリコンスラッジは数度の精製工程を経た高純度シリコンを含むことから、製品としての再利用が可能な単体シリコンのリサイクル技術の確立における意義はきわめて大きい。

Wang ら[124]は、遠心分離および熱処理の組み合わせによって単体シリコンを回収し、

回収した単体シリコンをインゴットとした検討について報告している。この手法は太陽電池向けの多結晶シリコンとしての使用を想定しており、高純度シリコン由来の太陽電池セルに匹敵する光電変換効率が示されたと報告している。一方で、単体シリコンの回収率が最大 45 %に留まっているほか、実用化の段階になく、シリコンスラッジから単体シリコンを回収再利用する技術の確立にはいまだ課題が多い。

この様なシリコンスラッジに超臨界水処理を適用することを考える。シリコンスラッジはシリコン粒子の周囲に研削油が付着している混合物であるため、超臨界水によって研削油を溶解・除去することによってシリコンの酸化を回避しつつ回収することが可能であると考えられる。他の廃棄物と同様に超臨界水酸化による回収を行う場合は、研削油の酸化分解を進行させつつシリコンの酸化を可能な限り回避するという時間的な制御が重要になると考えられる。

5.3 実験結果

5.3.0 シリコンスラッジのキャラクタリゼーション

本項においてはシリコンスラッジから超臨界水処理によって研削油を除去し、単体のシリコンを回収することを目的とする。その際に問題となると考えられるのは研削油の超臨界水に対する溶解性であると考えられるが、研削油は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、ヒアリング等によって直接情報を得ることは困難である。また、含まれる削り屑は切断～鏡面研磨の工程から発生するものであって、一定の粒径で発生するものでないと考えられる。そこでシリコンスラッジのキャラクタリゼーションを、主に以下の4点について行った。

1. スラッジに含まれる研削油の定量(TG-DTA)
2. スラッジに含まれる研削油の成分分析(GC-FID, GC-MS)
3. スラッジに含まれるシリコンの形態観察(TEM)
4. シリコンの組成に関する分析(XRD, TEM-EDX, XPS, 作図法)

研削油の定量

研削油量は、取り扱いの簡単のためにろ紙によって研削油を拭き取った後、TG-DTAによる熱分析を行うことで定量した。熱分析は窒素雰囲気下、室温から 700 °Cまで昇温速度

10 °C min⁻¹にて加熱することで行った。結果を図 5-3 に示す。得られた熱重量変化から、100-200 °Cにかけて急激な、200-600 °Cにかけて緩やかな、いずれも連続的な重量減少が確認された。最終的な重量減少の合計は約 26 wt.%程度であった。一方の示差熱量からは、100-200 °C付近に 165 °Cを頂点とするブロードな吸熱ピーク、350-415 °Cにかけてブロードな発熱ピーク、423 °Cおよび 442 °Cに吸熱のピークがそれぞれ確認された。なお、以降の高温領域においてベースラインが吸熱側に緩やかにシフトしていく現象が確認されたが、これに該当する現象はポリマーのガラス転移等であって本系に含まれる可能性が低く、機器特性によるものであると推察される。

一般的に、重量減少を伴う吸熱ピークは熱分解や揮発あるいは昇華によるものであり、重量減少を伴う発熱ピークは酸化分解によるものである。ここから上記の熱的ピークはそれぞれ、比較的低分子量な成分の揮発、測定室内部の窒素置換が完全でなかったために進行した一部有機成分の燃焼、比較的高分子量またはやや極性を有する成分の揮発あるいは熱分解に帰属するものと考えられる。以上より、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。

研削油の定性

研削油の定性は GC-FID および GC-MS により行った。

GC-FID による定性は、シリコンスラッジをメンブレンフィルターによってろ過した後、ろ液を n-ペンタンを用いて 100 倍に希釈した試料について分析を行った。この際、保持時間の対照として市販の n-ヘキサン(C6)、n-オクタン(C8)、n-ヘキサデカン(C16)を n-ペンタンによりそれぞれ 100 倍に希釈した標準試料を用いた。GC-FID より得られた標準試料のクロマトグラムおよび昇温プログラム、ならびに研削油のクロマトグラムを図 5-4 に示す。ここから、研削油は極めて多数の化合物を含むことがわかった。最大ピークの保持時間は n-ヘキサデカンのそれとほぼ一致し、n-ヘキサデカンが主要成分の 1 つとして含まれる可能性が示された。他の直鎖アルカンについては、昇温しながら測定を行うことによって、C 数の増大に従って保持時間がほぼ等間隔になることが知られている[125]ため、C8~C16 のピーク間隔をもとにピークの帰属を行った。その結果、C16 以外にも種々の炭素数のアルカンが含まれることが示唆された。以上より、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。

一方でそれだけでは帰属できないピークが多く、アルカンの構造異性体、研削時に発生する熱による n-アルカンの分解生成物、多様な官能基を含む化合物であるなどの可能性が

考えられる。これらに関する情報を得るため、GC-MS による詳細な分析を行った。

GC-MS による分析は、スパチュラー杯分程度のシリコンスラッジを 10 mL の n-ヘキサンに分散させ 1 day 程度抽出した後、メンブレンフィルターでろ過した試料について行った。GC-MS より得られたクロマトグラムおよび昇温プログラムを図 5-5 に示す。得られたクロマトグラムは GC-FID により得られたものと類似した形状で多数のピークを含んでおり、各々のピークについて可能な限り MS ライブラリーによる帰属を行った。結果を表 5-1 に示す。ここから、次のような所見を得た。

1. 主要なピークは FID の結果に基づく推定通り、C 数の異なる直鎖アルカンである
2. ピーク面積が最大の主成分は RT=48.6 min の n-ヘキサデカン(C16)である
3. ほとんどのピークは分枝アルカンである
4. 不飽和 C-C 結合を持つ化合物は極めて微量、アルケンのみ検出
5. 芳香族化合物はベンゼン、トルエンのみが比較的少量検出された（ナフタレンおよびフェナントレンの水素化物も少量含有）
6. 一部、環状アルカンの部分構造を持つ化合物も含有
7. 含酸素化合物としては有機酸、一価アルコール、エステル、エーテル、ケトン、アルデヒドが含まれるが比較的少量
8. 含窒素化合物および含臭素化合物が含まれる可能性もあるが微量

直鎖アルカンに帰属された主要ピークが必ずしも炭素数順に検出されていない点については、MS スペクトルの精度によると考えられる。すなわち、直鎖アルカンの同定はメチレン構造に由来する $m/z = 14$ 間隔の規則的なピークおよび分子ピークに基づいて行われるのであるが、分子ピークが検出される高 m/z 値領域においてノイズが比較的大きいため分子ピークが正確に検出されず、 $m/z=14$ 間隔のピークの強度比にのみ基づいてライブラリーとの類似度が算出されたためと考えられる。

以上より、シリコンスラッジに付着した有機物は種々の C 数の直鎖アルカンを主成分とし、多数の分枝アルカンの他に O, N, Br をヘテロ原子として含む化合物・芳香族・環状アルカンを少量含む鉱油系の研削油であると総括できる。

シリコンの形態観察

シリコンの形態観察は TEM により行った。シリコンスラッジを n-ヘキサンを用いて 1-

2 day 程度浸漬および洗浄後真空乾燥し、TEM により粒子形状を撮影した。比較的粗大な粒子と比較的微細な粒子の写像を図 5-6 に示す。

シリコンスラッジに含まれるシリコン粒子は、最大で数十-数百 μm 程度の粗大な粒子から、最小で 150 nm 程度の比較的微細な粒子まで幅広く存在することがわかったが、微細な粒子は視野に多くは存在せず、大多数が μm オーダーの粒子であることがわかった。また、いずれの粒子も核成長でなく研削によって生じたものであるため、形状は不定であった。

撮影された粒子は、X 線が透過し切らず完全な影となっている粗大粒子の場合を除き、結晶質であることを示す干渉縞が例外なく確認された。一方で、粒子のエッジに焦点を当てて拡大撮影すると、数-数十 nm 程度の領域にわたっていわゆる「ムラムラ像」と呼ばれる粒状のパターンが確認されたことから、結晶質の粒子表面に非晶質の被膜が存在していることがわかった。

組成に関する分析

TEM 像の撮影と並行して、EDX による元素分析を行った。結果および各ピークの帰属を図 5-7 に示す。主成分として Si の他、O, C, Cu が検出された。TEM 撮影のグリッドにカーボンコートを施した銅製グリッドを使用しているため、O, C, Cu はグリッドのブランク撮影においても検出される。一方で、ブランク撮影における EDS のピーク強度比は $\text{C/O}=7.8$ 程度であったのに対し、図 5-7 においては $\text{C/O}=0.38$ 程度であり、相対的に酸素の強度が大きくなっている。これはシリコンの酸化被膜が原因であると考えられる。そこで XPS を用いた粒子最表面の組成分析を行った。広領域測定により得られた XPS スペクトルを図 5-8 に示す。ここから、Si(2s), Si(2p), O(1s), C(1s)のピークが検出された。このうち C に関しては、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って、遊離カーボンのピークとして確認される。次いで、検出された Si(2p), O(1s), C(1s)それぞれのピーク拡大図と帰属を図 5-9 に示す。Si(2p)ピーク拡大図より、主成分として SiO_2 由来のピークが確認され、単体の Si のピークもショルダーとして確認された。また、 SiO_2 の存在は O(1s)ピーク拡大図からも確認できた。すなわち、シリコンスラッジに含まれるシリコン粒子の最表面における主成分は SiO_2 であって、前述の TEM 撮影によって確認された非晶質被膜は SiO_2 の被膜であることがわかった。一方で O(1s)ピークとしては炭酸塩あるいは水酸化物、C(1s)ピークとしては炭化物に帰属されるピークが確認された。これらの由来は不明であるが、高エネルギーの X 線が照射される場

に Si あるいは SiO_2 と遊離カーボンが存在することにより生成した・切削工具（ダイヤモンドソー・SiC コート剤）由来の汚染・ケイ酸由来の水酸基等が原因として推測される。

一方で TEM 像より観察されたシリコン粒子は大部分が結晶質であった。結晶質領域の分析は XRD を用いて行った。得られた XRD チャートを図 5-10 に示す。検出されたピークはいずれも単体の Si に由来するものであった。XRD の原理上、得られるスペクトルは X 線進入可能な粒子内部までで得られる全ての回折情報を平均化したものであることから、粒子内部に存在する結晶質は Si であることがわかった。

以上より、シリコンスラッジに含まれる粒子は、単体の Si 粒子の最表面がナノオーダーの厚さをもつ非晶質の SiO_2 被膜に覆われたものであると総括できる。この酸化被膜の厚さを、TEM 写真から作図法によって算出した。作図法は次のような手順で行った。不定形な粒子の最外周から粒子内部に向かって垂線を引き、垂線が結晶質の領域と交差した箇所までの長さを測定し、スケールバーの長さと比較することによって実寸を得た。このような作図を 1 枚の写真につき 20-30 箇所程度行い、合計 100 箇所程度の領域において膜厚の分布を作成した。得られた膜厚の分布を図 5-11 に示す。ここから、シングルナノオーダーの厚さの酸化被膜はほとんど存在せず、ほとんどの領域において数十 nm オーダーの厚さであることがわかった。なお、この分布の平均値は 50.6 nm であった。

キャラクターゼーション総括

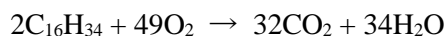
本検討で用いたシリコンスラッジは、 μm オーダー（百数十 nm の粒子もわずかに含む）の粗大な結晶質の Si 表面に、数十 nm の厚さの SiO_2 被膜が存在する粒子と、直鎖アルカン類を主成分とする鉱油系の油が混合した廃棄物であるとわかった。

5.3.1 超臨界水を利用した有機物の除去

超臨界水を用いた研削油とシリコンスラッジの分離を、400 °C, 25 MPa, 5 min の条件において行った。一回の反応におけるシリコンスラッジの封入量は 50 mg に固定した。また、超臨界水処理は、反応に対する酸素の影響の検討のため、

1. 窒素ガスによって封入する水中の溶存酸素および反応管内の空気をパージ(nit)
2. 特に操作せず、水中の溶存酸素および反応管内の空気が残存(air)
3. 過酸化水素水を用い、積極的に酸素を供給(oxy)

の 3 パターンの酸素条件について行った。シリコンスラッジに付着した研削油が全体の 26 wt.%に相当することに加え、付着した研削油が n-ヘキサデカンであると仮定し、酸素の共存下では下式に示す反応が進行すると仮定する。



このとき、各条件において、共存する酸素量は次の通りである。

nit: 酸素量論比の 0 倍

air: 酸素量論比の 0.055 倍（空气中、水中の酸素量）

oxy: 酸素量論比の 1.85 倍（空气中、水中、過酸化水素水の分解で生ずる酸素量）

結果：処理後回収物の外観について

処理後に得られた固体および液体の外観を図 5-12 に示す。洗い出しの直後、得られた固体は、粘土状の未処理物とは異なり、いずれも水中に分散している黒色の粉体であった。この粉体は経時的に沈殿し、最終的には図 5-12 に示した通りの外観となった。液体については酸素条件 nit, air については白濁した不透明な液体を、酸素条件 oxy については無色透明の液体を得た。また、nit, air についてはそれぞれ薄茶色・黄褐色の油滴が液面に形成されている事が確認された。これらは Si 粒子表面に付着していた不溶性の有機物が、超臨界水に溶解することで粒子表面から除去された後、冷却脱圧する過程で相分離し油滴を形成したものと考えられる。

結果：有機物の除去について

得られた固体について、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。各酸素条件における回収固体および未処理物の熱重量変化およびその拡大図を図 5-13 に示す。超臨界水処理を行った後の回収固体について、加熱による顕著な重量変化は示されなかった。また、いずれの処理後回収物についても、DTA から明瞭なピークは検出されなかった。ここから、400 °Cにおける全ての処理に関して、5 min までにほぼ完全に有機物を除去できていたことがわかった。一方で拡大図においては、各処理間において最大 1 % 程度の重量変化の差が確認された。これが測定精度内で有意なものかは不明である。

上記の目視観察と併せ、超臨界水による研削油除去の機構は、各酸素条件について次の

ように推測できる。

nit: 昇温昇圧後、5 min までにほとんど全ての研削油が超臨界水に溶解し、シリコンから分離したのち常温常圧において油層を形成

air: 超臨界水中に研削油が溶解すると共に、少量の酸素と反応することによって部分的に酸化されることで油層成分が変色

oxy: 超臨界水中に研削油が溶解すると共に酸化が進行し、不溶性の化合物が分解され油層消失

次いで、除去後の有機物が水中にどの程度溶存しているかを確認するために TOC 測定を行った。なお、TOC 残存率に関しては、封入したシリコンスラッジ量の 26 wt.% が研削油であったことに加え、研削油が n-ヘキサデカンであると仮定して初期の付着炭素量を算出したものである。結果を表 5-2 に示す。ここから、5 min においては酸素条件による水溶性有機物の残存率がいずれも十数 % 程度であり、見かけ上顕著な差が確認されなかった。一方で洗い出しの際に水相表面に形成された油滴が酸素量の増加に伴って変色および消失したことを考えると、油層成分に対する酸素量の影響が発現したと考えるのが妥当である。

考察：有機物の除去について（溶解）

以降は、有機物の除去に関与したと考えられる溶解・水熱雰囲気における分解・超臨界水酸化の 3 点について、既往研究から考察する。超臨界水と直鎖アルカンの相挙動および、超臨界水中における直鎖アルカンの熱分解挙動/酸化分解挙動に関してはすでに検討が行われている。

まず、溶解について述べる。Connolly は、臨界温度に近い亜臨界水 (260-355 °C, 100-800 atm) に対するベンゼン、n-ヘプタン、n-ペンタン、2-メチルペンタン、トルエンの溶解度を測定した[126]。その結果から、比較的高温かつ 200-400 atm の圧力において、溶解度曲線が不連続になると報告している。この溶解度曲線が不連続となる領域は水と有機物が完全混和する領域であるとされている。また、溶解度曲線が不連続でなくなるケースよりも数°C 程度低温の溶解度曲線においては、200-400 atm の領域において最大値をとるピーク様の形状を示すと報告されている。すなわち、高温高压水に対する有機物の溶解度を増大、あるいは完全に混和させるためには、同一の温度条件内においては最適な圧力値あるいは

圧力範囲が存在すると言える。

また、Grunwaldt らは、超臨界流体中における触媒反応への応用のため、二成分系の混合流体の相挙動をレビューおよび分類している[127]。文中において、水と C1-7 の直鎖アルカンの相挙動は type-III, subtype(c)に分類されている。図 5-14 に type-III の一般的な PT_x 図および subtype(c)の PT 投影図を引用する。type-III の特徴として、各成分の液-液の混和性が低いことに起因して、

1. 各単一成分の臨界点を平滑線で繋いだ臨界線にならず、不連続となる
2. 液-液の非混和領域がより高温の気-液臨界曲線側にせり出し、また、LLV-plane が現れることで、closed loop を形成する

ことを挙げている。また、さらに subtype(c)の PT 投影図の特徴として、二成分のうちでより揮発性の低い物質の臨界温度を始点とする臨界線（以降、upper branch と呼称）の形状を挙げている。upper branch は、圧力の上昇に伴って温度の極小値を経由した後、より高温側へと伸びる軌跡を描く。これは、特に高圧の領域において、たとえ水の臨界点を温度圧力ともに上回っていたとしても気-気-液の非混和領域が現れ、濃度によっては超臨界水と有機物が完全に混和しない可能性があることを意味する。一方で、upper branch が低温側にせり出している領域においては、Grunwaldt らが報告したように、溶解度の圧力依存性がピーク様となる、あるいは完全混和領域を挟む不連続な傾向を示す。すなわち、亜臨界条件においても水と有機物の完全混和が達成されうることが示されている。

この upper branch の挙動に関連して、Brunner の報文においては、水-直鎖アルカン系の相挙動の炭素数依存性(C1-C36 の範囲で 23 例)が議論されている[128]。これによると、Grunwaldt が示した upper branch の特異的な挙動は、C24(テトラコサン)程度まである程度共通的に現れるものと理解できる。upper branch の挙動の炭素数依存性を図 5-15 に引用する。一方で炭素数がさらに増大（特に C30、トリアコンタン以上にまで）した場合は、upper branch が水の臨界点を經由せず、より高温高圧領域にまで液-液-気-液の非混和領域が拡大することが示されている。このことは、特に臨界点近傍の超臨界条件において水と有機物が均一相を形成しない可能性があることを示している。

また、特に水の臨界点付近(upper branch の始点)においては、より低炭素数の系における upper branch が高圧側に現れることが示されている。すなわち、臨界圧力近傍の直鎖アルカンの溶解度は、C1-4 においては炭素数に対して負の依存性を持ち、常温常圧とは逆の傾

向を示しているといえる。この現象に関しては、後に McCabe らが理論的な検証を行っている[129]。一方でこの傾向は upper branch が温度の極小値を通った後に再逆転し、より高炭素数の系における upper branch が高温高压側に現れる。

以上の溶解に関する文献をシリコンスラッジの超臨界水処理というケースに照らし合わせて総括すると、比較的高圧の領域においては水と有機物が混和しない可能性がある領域が広く存在しており、高压下での反応が必要な場合は反応スケールの制御あるいは高温化が必要である。また、臨界圧力近傍の圧力条件においては、臨界温度を下回る条件においても水と有機物が完全に混和する領域が存在しており、低温での処理も可能である。本処理に用いたシリコンスラッジの主な有機成分は C16 のヘキサデカンであるほか、炭素数が最大でも C19-20 程度であることから、本処理の主な条件である 400 °C, 25 MPa においては完全混和が予想される。このことから、反応時間 5 min（後述する後発研究においてはさらに短時間）という分解反応の利用が期待しにくい短い処理時間においても、溶解挙動のみを利用した有機物の除去が可能であったと考えられる。ここから、本条件をメカニズムの検討における基準とし、回収された Si の酸化や溶解（後述）を考慮しつつ適切な温度を選択することで、条件のマイルド化、あるいは回収 Si の純度向上を図ることが可能である。

一方で、反応後に冷却・脱圧された状態で油層が形成されたのは図 5-12 に示した通りである。本実験においては洗い出しや固液分離の際に入念にこの油層を取り除くことで回収シリコンへの研削油の再付着を防いだが、この操作を行わない場合は研削油の再付着(5.4 後発研究について において述べる)が問題となると考えられる。そのため、操作上の問題という観点から考えると、種々の分解反応によって油層の形成を防ぐことも重要であると考えられる。

考察：有機物の除去について（熱分解）

続いて、水熱雰囲気におけるアルカンの分解について述べる。Yu ら[130]は、ジェット機燃料の熱安定性に関連し、C10-14(炭素数を m と記載)の直鎖アルカンを用いて 400-450 °C の超臨界水中における熱分解挙動を検討した。その結果、反応の主生成物が C1-C m -2 の直鎖アルカンおよび C2-C m -1 の 1-アルケンであり、そこから二次分解によってシス/トランス 2-アルケンおよび C m -1, C m +1 の直鎖アルカン、C m +2-C2 m -2 の直鎖/分枝アルカンが生成すると総括している。すなわち、超臨界水中におけるアルカンは C-C 単結合のラジカル的な開裂のみならず、C-C 結合の生成反応に伴う炭素鎖の伸展もわずかな

がら進行することを意味する。その一方で、出発物質である Cm アルカンの転化率は比較的 low、425 °C, 60 min の反応条件において Glass Tube Reactor 中では 30 % 程度、Tubing Bomb Reactor 中では 13 % 程度である。

以上の検討例を本実験と照らし合わせる。本検討に用いたシリコンスラッジに含まれる研削油は n-C16 が主成分であることから、分解反応による主生成物はメタンからテトラデカンまでの直鎖アルカン、およびエチレンから 1-ペンタデカンまでの 1-アルケンであると考えられる。一方で、これらの大半は液体であって、常温常圧の水と任意の割合で混和しない。上述の通り、回分式反応器を使用した本処理において、超臨界水中に一度溶解したシリコンスラッジの研削油は冷却脱圧によって油層を形成した。すなわち、水熱雰囲気における分解反応によって上述した油層の形成を抑制するためには、沸点が室温以下である C4 以下(cf. n-ブタン: -0.5 °C, ブテン類: -7 - 4 °C)にまで炭素鎖を切断する必要がある。この点に関しては出発物質となるアルカンの転化率が比較的 low ことから、水熱雰囲気における分解反応を利用する目的では処理時間の hour オーダーでの延長やさらなる高温化が必要である。このことは、比較的短時間かつ燃焼と比べて低温の処理を行うことが可能な超臨界水の特長を損ないかねず、水熱雰囲気における分解の利用は理想的な処理指針ではないと言える。

考察：有機物の除去について（超臨界水酸化）

続いて、超臨界水酸化について述べる。Guolin らは、油田スラッジ (oilfield sludge) の無害化を目的とした超臨界水酸化法の適用を検討している[131]。油田スラッジ中の主なオイル成分はアルカンであることから、アルカンの酸化反応の機構に着目した検討が行われている。その結果、420 °C, 24 MPa, 酸素量論比 1.5 の条件において、10 min 以内に最大 96.4 % のアルカンが除去されたとしている。また、温度、圧力、反応時間いずれのパラメータもアルカンの除去と正の相関を示すが、酸素量論比は 2.5 以上にまで上昇させても顕著な促進効果を示さないという結果を報告している。さらに、その反応メカニズムとしてアルコール、ケトン、カルボン酸、一酸化炭素などが関与するラジカル反応を提案しており、主な反応中間体は一酸化炭素および酢酸であると述べられている。

本系の場合、炭素鎖の C 数が開裂等によって変化しない場合に予想される主な中間生成物は、C 数が 16 であるセタノール($C_{16}H_{33}OH$)やパルミチン酸($C_{15}H_{31}COOH$)などであって、いずれも常温常圧の水に対する溶解度が極めて低いことが知られる化合物である。すなわち、超臨界水中における反応を行った後に常温常圧に戻した際に油層を形成し得る。

このことは、アルカン由来の炭素数の変化がない程度の極めて短時間の反応では、上述した油層の形成を抑制できない可能性を示している。その一方で、本系で行った 400 °C, 25 MPa, 酸素量論比 1.85 倍の条件においては、5 min の時点で油層が形成されていない。このことは、有機物の構造に対する酸素原子の導入と並行して炭素鎖の切断が進行した結果であると考えられる。以上のことから、油層の形成を抑制するという目的で酸素を積極的に共存させ、分解反応を利用する方法の有効性が示されたといえる。

その一方で、5 min の時間スケールにおいては大きな問題とはならない(後述)が、有機物の更なる分解を行うために反応時間を延長することで、回収対象物である単体シリコンが酸化されることによって純度が低下する恐れがある(5.4 後発研究について において述べる)。そのため、有機物を CO₂ にまで完全に酸化せず、最終的な油層の形成を抑止する目的で超臨界水酸化反応を利用するべきであると言える。

5.3.2 回収されたシリコンについて

得られたシリコンの回収物に関する検討を次に示す。

結果：結晶について

回収固体中に含まれる結晶質の物質に関しては XRD を用いて分析を行った。結果を図 5-16 に示す。ここから、いずれの条件においても単体の Si のピークのみが確認された。このため、回収対象物である単体シリコンが回収物中に結晶性の主成分として含まれており、なおかつ他の結晶性成分は含まれないことがわかった。

結果：粒子の形態観察および非晶質領域の評価について

5.3.0 項において述べたとおり、シリコンスラッジ中に含まれるシリコン粒子表面には非晶質の酸化被膜が存在しており、XRD のみでは回収物粒子のキャラクタリゼーションとしては不十分である。そこで非晶質領域の分析を、XPS を用いて行った。広領域測定により得られた XPS スペクトルを図 5-17 に示す。ここから、未処理物と同様に Si(2s), Si(2p), O(1s)と、測定機器由来の C(1s)のピークが検出された。次いで、検出された Si(2p), O(1s), C(1s)それぞれのピーク拡大図と帰属を図 5-18 に示す。得られたピークはほぼ未処理物と同様であったが、特に酸素条件 oxy における炭化物のピークおよび酸素条件 nit における Si のピーク強度の増加が顕著であった。炭化物の由来は未処理物と同様に不明であるが、Si のピーク強度増加は酸化被膜の厚さに変化が生じたことを示唆しているといえる。

そこで、封入した酸素量に顕著な差がある酸素条件 nit および oxy の 2 サンプルに関して、未処理物と同様の TEM 撮影による非晶質の酸化被膜の厚さ評価を行った。得られた TEM 写真を図 5-19 に、粒子のエッジに焦点を当て拡大した写像を図 5-20 に示す。ここから、いずれの試料においてもシングルナノオーダーの厚さの被膜が確認された。また、酸素条件 oxy においては一部 50 nm 程度の厚さの被膜も確認された。そこで、5.3.0 項と同様の作図法によって酸化被膜の厚さ分布を作成した。結果を図 5-21 に示す。また、各試料の平均膜厚は、nit について 3.60 nm、oxy について 12.0 nm であった。以上の結果から、超臨界水処理後に得られたシリコン粒子の酸化被膜厚さは、未処理物と比較して顕著に減少していることが明らかとなった。この機構については後述する。一方で超臨界水処理において、酸素の共存量が比較的多い条件下においては、酸素が共存しない条件と比較して被膜が厚くなる傾向が見出された。

なお、シリコンスラッジに含まれるシリコン粒子は不定形であることに加え、酸化被膜の厚さも同一粒子内においても不定である。そのため、形状を真球と仮定することができず、厚さと一般的な粒子の径を使用した純度の評価は困難であった。しかし、超臨界水処理によって酸化被膜の厚さを低減させられたことから、粒子中における単体の Si の相対的な存在割合を向上させることが見込めるといえる。

結果：水中に溶存するシリコンと回収率について

超臨界水処理によって酸化被膜の厚さが低減したことは、単体シリコンの純度向上に寄与し得る現象である。一方で、回収後に更なる還元反応を行うとすれば、最終的に回収される Si 元素の総量が減少しているとも考えることもできる。そこで、ICP-AES を用いた定量によって水中に溶存するシリコン量の温度依存性を確認し、機構の検討を行った。結果を図 5-22 に示す。指標に用いた溶出割合は、反応器に封入したシリコンスラッジの 74 wt.% が純粋な単体シリコンであると仮定し、それに対する水中に溶存するシリコン量を算出したものである。定義は次の式に示すとおりである。

$$\text{溶出割合} = \frac{[\text{水中に溶存するSi重量}]}{[\text{処理前に含まれるSi重量}]}$$

ここから、反応時間 5 min において、温度低下に伴って水中に溶存するシリコン量が増加する傾向が確認された。また、酸素共存量による顕著な増減は確認されなかった。ここか

ら、特に臨界点近傍の条件における超臨界水によって水中にシリコンが溶出し、回収率が低減することが示された。

ここで水中に溶解した Si 化合物の定性のため、温度 380 °C、酸素条件 air の試料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。モリブデンイエロー法とは、ケイ酸が含まれる pH=1 程度の塩酸酸性の水溶液に対して、モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) を添加すると、ケイ酸に反応することで形成されたケイモリブデン酸錯体が黄色に発色することを利用した、各種ケイ酸の検出および定量法である。超臨界水処理後に得られた液体を Si 濃度約 20 ppm、全量 5 mL となるようろ過後に希釈し、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。発色試験の結果を図 5-23 に示す。ここから、超臨界水処理後の液体はモリブデンイエロー法に対して陽性であり、Si が水中にケイ酸として溶解していることが明らかとなった。

考察：Si の溶出機構について

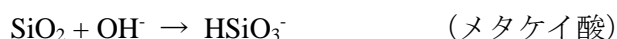
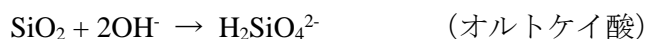
Si の溶出機構について考察する。高温高压水中には SiO_2 が水溶することが知られている。地質学の分野において、高温高压水に対する石英の溶解度が古くから測定されており、例えば Kennedy らの報告においては H_2O - SiO_2 の二成分系の相図が記載されている[132]

(図 5-24)。この報告においては、358 °C, 250 bar の亜臨界水中における石英の溶解度は約 0.1 wt.% 程度であり、その後温度上昇に伴って低下するとされている。さらに、亜臨界水中における種々の SiO_2 化合物の溶解度測定から、非晶質の SiO_2 の溶解度はガラスシリカや石英のそれと比較して大きく、高温高压水中への溶解に SiO_2 の結晶構造が影響することを示唆している。また、このような SiO_2 の溶解度は RESS 法(Rapid Expansion of Supercritical Solutions, 急速膨張法)による微粒子合成[133]において重要なパラメータとして取り扱われている。ここから、本研究においてもシリコン粒子表面に存在する非晶質の SiO_2 被膜が超臨界水中に溶解した可能性は高いと考えられ、上述の酸化被膜の厚さの減少はこれに起因するものと考えられる。

また、超臨界水中に SiO_2 が溶解した後に化学変化を受けなかった場合は、冷却脱圧に伴う溶解度の低減によって、 SiO_2 の粒子として析出が起これと考えられる。一方で本系において、 SiO_2 の粒子は確認されず、水溶性のケイ酸が検出された。高温高压水に対する石英の溶解形態に関して、Kennedy らが既報のデータを再解析し、500 °C の超臨界水中において SiO_2 は配位数 4.2 あるいは 6.4 のアクア錯体となっており、Si の価数からオルトケイ

酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の 2 水和物として溶解していると推測している[132]。溶解形態がアクア錯体様であるという報告は、他にも Anderson ら[134]によってなされている。さらに、Gerya らが既往の文献値に基づいて溶解度および化学種の熱力学的モデルを作成し、 SiO_2 の溶解が二水和物の生成によるモノマー生成と、それに続く脱水縮合によるポリマー生成という二段階の反応により説明できることを明らかにしている[135]。これらの検討から推測すると、本系においても高温高压水中に SiO_2 がケイ酸を生成しつつ溶解し、冷却脱圧後も SiO_2 にまで脱水されずケイ酸として水中に溶存しているものと考えられる。

また、25 MPa 程度の圧力条件において、水中に溶存する Si 量が臨界点に近づくほど上昇する傾向は Kennedy らの文献における相図の傾向と合致している[132]。また、常温常圧においても SiO_2 はアルカリ性条件下、 OH^- イオンによってケイ酸イオンを生成することが知られている。反応式を下に示す。



これらの点から、超臨界条件において、よりイオン濃度の高い条件である臨界点近傍においてケイ酸の生成反応が促進され、最終的により多量の水溶性 Si が検出されたと考えられる。

考察：夾雑成分の挙動について

回収された Si の用途(第 6 章において論ずる)を決定付けるにあたり、重要なのは純度である。シリコンスラッジはシリコンインゴットの切断および研削工程より発生するものであることから、砥粒ダイヤモンドや SiC といった器具由来の粉末の混入が考えられる。実際に Wang ら[124]の報告においては、不純物として SiC などが残存していることが報告されている。本研究における分析において、これらはいずれも検出されなかった(XRD, ICP, XPS など)が、実際にシリコンスラッジを処理し高純度な原料として利用する場合に問題となるおそれがある。そこで本項目においては SiC とダイヤモンドそれぞれの超臨界水中における挙動を報告した既往文献をレビューする。

まず、 SiC について述べる。一般に SiC は非常に硬く、化学的にも安定とされている。一方で、超臨界水中においては SiC の腐食あるいは分解挙動が報告されている。Barringer ら[136]は、500 °C, 25 MPa の超臨界水中において、CVD により積層された SiC 板の腐食

挙動について検討し、反応焼結 SiC および焼結 SiC について行われた同様の検討結果[137-138]と比較している。この腐食は粒界腐食であると考察されており、より接触面積の大きい焼結体の腐食がより大きい速度で進行し、逆に CVD-SiC においては比較的小さいとされている。また、その機構として、結晶中の Si 原子が水和シリカとなり、水中に溶解することで腐食が進行するとしている。Basavalingu ら[139]は、600-850 °C, 100-200 MPa という条件ながら、種々の有機酸の共存する水熱雰囲気下において、SiC の分解によって球状の炭素粒子が合成されたことについて報告している。この機構については、 C_1H_x ラジカルの共存、および粒子内の O_2 の低いフガシティにより、C-Si の結合の解離が促進されたものと考察されている。Itami ら[140-141]は、有機ケイ素化合物中における Si-C 結合の切断について検討している。側鎖に C 数 10-12 程度の炭素鎖を持つアルキルシランやアルケニルシランのほか、芳香族シランを対象とし、390 °C, 25 MPa の超臨界水中において分解を行っている。その結果、いずれについても 3 hr 程度の反応で高い転化率が得られているほか、酸の添加による反応の促進を確認している。なお、有機ケイ素化合物中の Si-C 結合の解離エネルギーは化合物にもよるが 293-414 kJ mol⁻¹[142-143]であって、炭化ケイ素における Si-C 結合の解離エネルギーの値 435 kJ mol⁻¹(六方晶系、4H-SiC の場合[142])の方がやや大きい。ただし、炭化ケイ素における解離エネルギーは C-C 単結合の解離エネルギーを下回っており、超臨界水中における結合の切断は熱力学的には可能と考えられる。

以上を総合すると、酸化剤を用いない場合でも有機物の共存下においては SiC を分解し得る可能性が考えられる。一方で、超臨界水中に溶解しにくい単体の炭素の生成および析出が考えられるため、最終的に固体として回収される単体 Si と混合する恐れがある。この場合、酸化剤を共存させることで炭素粒子を酸化除去することが有効と考えられる。この点については、回収対象物である単体 Si の酸化による価値の低下とトレードオフの関係であることから、再利用用途に基づいて処理のプライオリティをどちらに置くかの考察、および条件の最適化が重要である。

次いで、ダイヤモンドについて述べる。ダイヤモンドは、第 4 章において述べた可視化装置のうち、ダイヤモンド・アンビル・セルの窓材として用いられるほどに耐熱・耐圧および耐食性が高いとされる。一方でダイヤモンド・アンビル・セルにおけるダイヤモンド材の腐食について Chou ら[144]がレビューおよび実験的検討を行っている。報文によると、ダイヤモンドの腐食は 500 °C 以上の条件下、炭化物を生成する金属・溶融した水酸化物と希土類・硝酸ナトリウムや硝酸カリウムのような強力な酸化剤・酸化力を有する水性の流体(>800 °C)において起こるとされ、また、高温および酸素のフガシティが高い条件にお

いてより促進されると総括されている。そのほか、実験検討からは、2 %H₂-98 %Ar の雰囲気下、355 °C の条件からダイヤモンドの腐食による CH₄ や CO₂ の生成を確認し、金属ガスケットの影響による分解の促進効果を見出した。他にも Gogotsi ら[145]は、水熱雰囲気におけるダイヤモンドの安定性について、800-850 °C において腐食孔が生じることに加え、ダイヤモンドの微粉末(数 μm 程度)においては分解開始の温度が 750 °C まで低下することを実験的に見出した。また、複数の報文中[146-147]において砥粒用途のダイヤモンド(ビトリファイド・ダイヤモンド等)が 750 °C 以上において容易に酸化を受ける点が課題として挙げられ、種々の耐久性向上手法について検討がなされている。

以上を総合すると、金属触媒の共存下における加水分解、あるいは超臨界水酸化によってダイヤモンドを分解し除去し得る可能性が考えられる。その一方で、Chou ら[144]の報文において報告された金属類はシリコンスラッジからは検出されておらず、またそれらを積極的に添加することは処理後に単体 Si から分離する工程の増加を招く。このためダイヤモンド粉末の除去については超臨界水酸化による分解除去が比較的有効と考えられるが、ダイヤモンドの酸化に必要とされる温度は、超臨界水酸化としては比較的高温であって、単体 Si の酸化速度の増大に繋がるおそれがある。そのため、時間的な制御によって単体 Si への影響を抑えることなどが必要である。

以上を総合すると、実験結果からは有機物の除去に主眼を置いた場合は、溶解除去による処理が有効と結論付けられたが、SiC やダイヤモンドといった器具由来の汚染の影響がより大きい場合においては、超臨界水酸化による夾雑成分の除去の有効性も否定されないとと言える。

5.4 後発研究について

上記の検討に基づき、当研究室の横が更なる反応メカニズムの解明[148]を、Yoko らが半回分式反応装置への拡張[149]を、鍋島が流通式反応装置への拡張[150]をそれぞれ検討した。

研削油除去の経時変化[148]

当研究室の横により、超臨界水を用いたシリコンスラッジからの単体シリコン回収に関して、更なる反応メカニズムの解明が行われた。その内、研削油の除去の経時変化に着目した検討を紹介する。

本研究と同様の回分式反応器を用い、400 °C, 25 MPa, 30 wt.%過酸化水素水: 0.3 mL(有

機物に対する化学量論比の 1.5 倍の酸素量に相当)の条件における超臨界水酸化によって 3 min までにシリコンスラッジに付着した研削油を完全に除去することができると報告されている。また、水中に溶存する有機物についても経時的に分解が進行し、15 min までに CO₂ にまで酸化されることから、本研究よりも酸素量論比の小さい条件かつ短時間の処理によってシリコンスラッジからの研削油の除去が達成可能である。また、横は本処理のメカニズムについて、既報のアルカンの超臨界水酸化反応[131]と同様に、カルボン酸を中間体として生成した後に CO₂ に分解されると考察している。

一方で、400 °C, 25 MPa において酸化剤を使用せず超臨界水処理を行った場合には、有機物の 95 wt.% が 2 min までに除去されたと報告しており、有機物の超臨界水中への溶解が迅速に進行するとしている。一方で、有機物残存率の経時変化に系統的な傾向は見出されず、処理後の冷却脱圧や洗い出し、固液分離といった操作によって特に油層を形成していた有機物がシリコンに再付着する問題点があるとしている。なお油層を形成していた有機物は既往の文献[130]から低分子量化が進行せず、水中に溶存する有機物の量は実験結果から経時的に減少すると考察している。

回収された Si の酸化について[148-149]

横は報文中において、Si の酸化の機構として

1. 熱酸化
2. 自然酸化
3. 超臨界水の影響

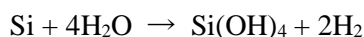
の 3 種を推測し、実証のために Si 単結晶基板(400 面)を用いた対照実験を行う事によって酸化の機構を考察した。500 °C, 25 MPa, 15 min における超臨界水処理を酸化剤の有無について比較した結果から、超臨界水は Si の酸化には寄与せず、酸化剤として封入した過酸化水素水の分解により生じる酸素によって約 20 nm の酸化被膜が生成したと報告されている。また、実廃棄物を用いた検討も併せて行い、酸化剤を用いた場合に酸化が進行しやすくなる結果を得ている。

その一方で、本論文において検討した 400 °C, 5 min という反応条件においては、非晶質の酸化被膜の厚みが未処理の場合と比較して薄くなる結果を得ている(図 5-21)。この事は、上述した SiO₂ の溶出による酸化被膜厚さの低減と、Si の酸化による SiO₂ 被膜厚さの

増大が異なる時定数で進行していることを示唆している。すなわち、溶出の影響が顕著に現れる反応時間と、酸化の影響が顕著に現れる反応時間が異なっているため、反応時間の操作による酸化被膜厚みの制御から、純度の向上が期待できるといえる。

Si の溶出挙動[148-149]

横は研削油の除去の経時変化のほか、Si の溶出挙動についても検討を行っている。市販の Si 粉末を用い、250-500 °C, 25 MPa, 10 min の条件における水中の溶存 Si 濃度の定量が行われた。その結果、特に 370 °C 以上の温度領域において、溶存 Si 濃度の温度依存性が水のイオン濃度の温度依存性と類似した傾向を示すことが見出されている。この結果および、処理後の反応器中に水素が生成していたことから、



という式に示す反応によって Si が水中に溶出すると結論付けている。単体の Si の溶解は実廃棄物の処理においても回収率に大きく影響し、400 °C の処理においては Si の回収率が 70 % 程度となったが、これは 500 °C まで温度を上昇させることによって 95 % まで向上させ得たと報告されている。

また、この溶解挙動は必ずしも超臨界水中において平衡に達した値でなく、溶解速度の影響を考慮する必要がある。このため、市販の Si および SiO₂ 粉末をそれぞれ 400 °C, 25 MPa の超臨界水中に保持し、溶出した Si 濃度の経時変化が検討されている。その結果、特に回分式反応器内部が所定の反応条件に達するまでの低温低圧領域において、Si については濃度と時間に負の相関、SiO₂ については正の相関が確認され、Si の溶解速度がより大きい傾向を報告している。これらの結果から、条件の操作によって回収した Si の表面の更なる清浄化への可能性が期待されるとしている。

半回分式反応装置への拡張[148]

回分式反応器を用いた処理における研削油の再付着および単体シリコンの酸化を回避し、処理スケールを向上することを目的として、Yoko らは半回分式反応装置を作成し、シリコンスラッジの処理を行った。シリコンスラッジは SUS316 製チューブ中に、フィルター(0.5 μm)に挟む形で保持され、そこに超臨界水を送液する形で処理を行う。

図 5-25 に、500 °C, 25 MPa, ポンプにおける流量 1 mL min⁻¹ の処理条件における水中の

有機物濃度の経時変化を引用する。なお、反応部から回収部に到達するまでは 3 min 程度を要するため、反応部における経過時間は図 5-25 の「反応時間」からそれぞれ 3 min を減じた値である。

ポンプを作動後、まず水溶性の有機物が常温の水中に溶解し、除去される。その後、昇温操作によってシリコンスラッジと接触する水は超臨界状態となり、徐々に常温水に溶解しなかった有機物が超臨界水中に溶解することで除去される。15 min 以降は水溶性有機物が検出されなくなっており、回収固体からの有機物除去率が分析結果から 100 % に達したことから、超臨界水の溶解性を利用した有機物の完全な除去が可能であると結論付けられている。

流通式反応装置への拡張[150]

当研究室の鍋島は、実プロセスへの展開を目的とし、連続的な反応によって更なる処理スケールの向上が見込める流通式反応装置を用いたシリコンスラッジの超臨界水処理を検討した。

図 5-26 に、鍋島が作製した流通式反応装置の概要を引用する。送液部は、0.1 wt.% のシリコンスラッジを超音波分散した水溶液を送液するラインと水あるいは過酸化水素水を送液するラインの 2 つから成る。これらはポンプにより昇圧送液され、予熱部にて所定の温度条件となった後、T 字の継ぎ手（swagelok 製 1/8 inch Union T）部分にて混合後、反応部を経由して回収部に至る。回収部は二重管構造が採用されており、 $\phi=0.5\ \mu\text{m}$ 溶接フィルターを用いることで線流速を緩和し、フィルターの目詰まりによる系の閉塞を抑制している。

このような流通式反応装置を用いた処理について、30 min の安定的な運転が行われた。500 °C, 25 MPa, 0.6 wt.% H_2O_2 水溶液を用いた条件にて、1 min 以下の極めて短い時間スケールにおいてシリコンスラッジから研削油が分解除去されたと報告されている。一方で、酸化剤を用いない場合については、回収部のフィルター部分において研削油が回収粒子に再付着することで研削油の除去率が低下する問題があることから、酸化分解の重要性が明示されている。

5.5 本章のまとめ

本章においては、シリコンスラッジからの単体シリコン回収における超臨界水処理の適用について検討した。

400 °C, 25 MPa における 5 min の処理によって、有機物が残存しない単体シリコンが回収された。酸化剤を用いない場合、シリコンスラッジに含まれる研削油は超臨界水中に溶解して分離され、冷却脱圧によって最終的に油層を形成した。この油層は反応管内の空気および水中に溶存している程度の量の酸素には影響されず油層として残存したが、過酸化水素水によって十分な酸素を供給した場合は 5 min の時点において油層が消失し、良好なハンドリング性を得た。

回収されたシリコンについては、結晶質の単体シリコンの周囲が SiO_2 の酸化被膜に覆われている状態で回収された。このような酸化被膜の厚みの平均値は、未処理物の 50.6 nm から酸化剤を用いない場合について 3.60 nm, 酸化剤を用いた場合について 12.0 nm であった。水中にケイ酸が溶存していたことから、このような酸化被膜が、比較的イオン濃度が高い条件の超臨界水中においてケイ酸に変換され溶解し、回収シリコンの純度が上昇した可能性が考えられる。

上述した処理の概念図を図 5-27(超臨界水酸化の場合), 図 5-28(酸化剤を用いない場合) にそれぞれ示した。

また、本章においては本研究室において行われた後発研究のレビューも併せて行った。酸化剤を用いない場合は油層からの有機物の再付着が確認されたが、これは半回分式装置の利用によって解決され、良好な処理結果を得た。また、上述の SiO_2 の溶出に加えて単体シリコンも超臨界水中に溶出するとされ、さらにその速度はシリコンの溶出の方がより大きいことから、短時間の処理が有効であることが示された。その他、単体シリコンの単結晶基板を用いた検討から、より長時間の超臨界水酸化によって SiO_2 の酸化被膜の厚さが増大する傾向が示された。

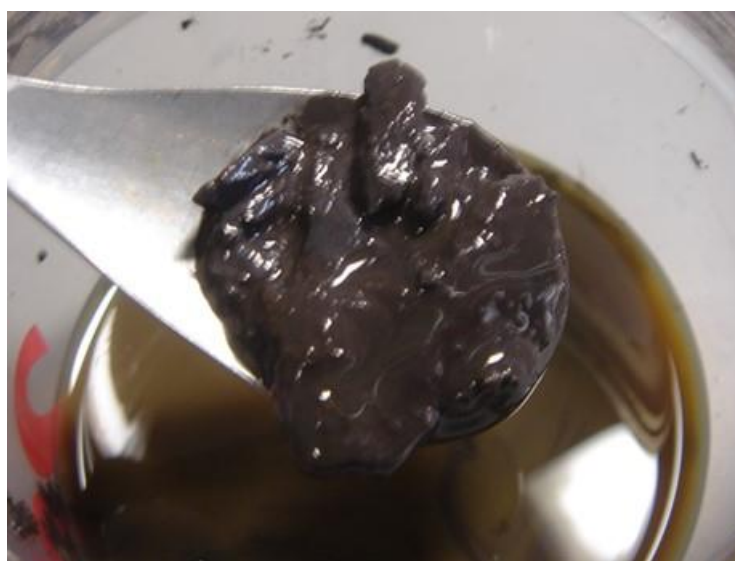


図 5-1 本検討で用いたシリコンスラッジの外観

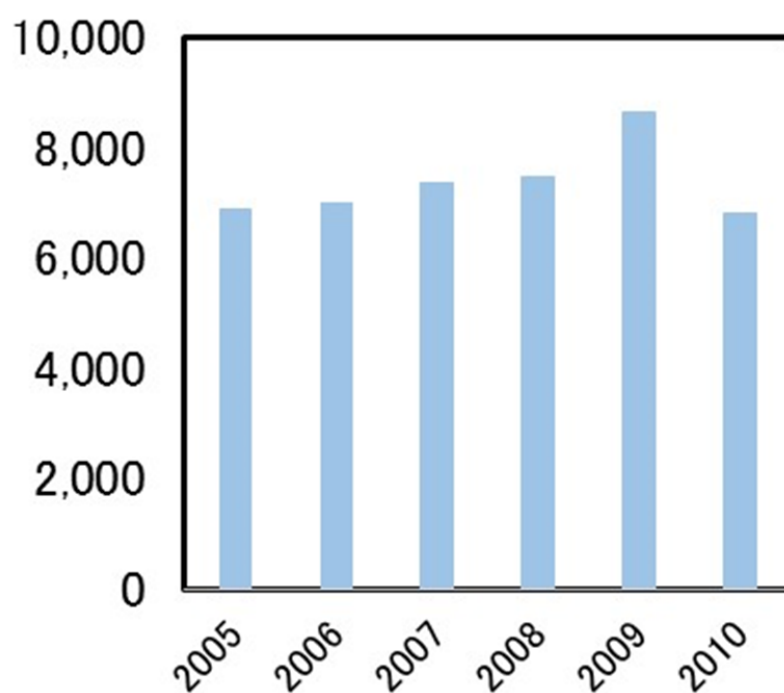


図 5-2 我が国における多結晶シリコンの年間生産量の推移
(縦軸単位/ton 参考文献[46]より作成)

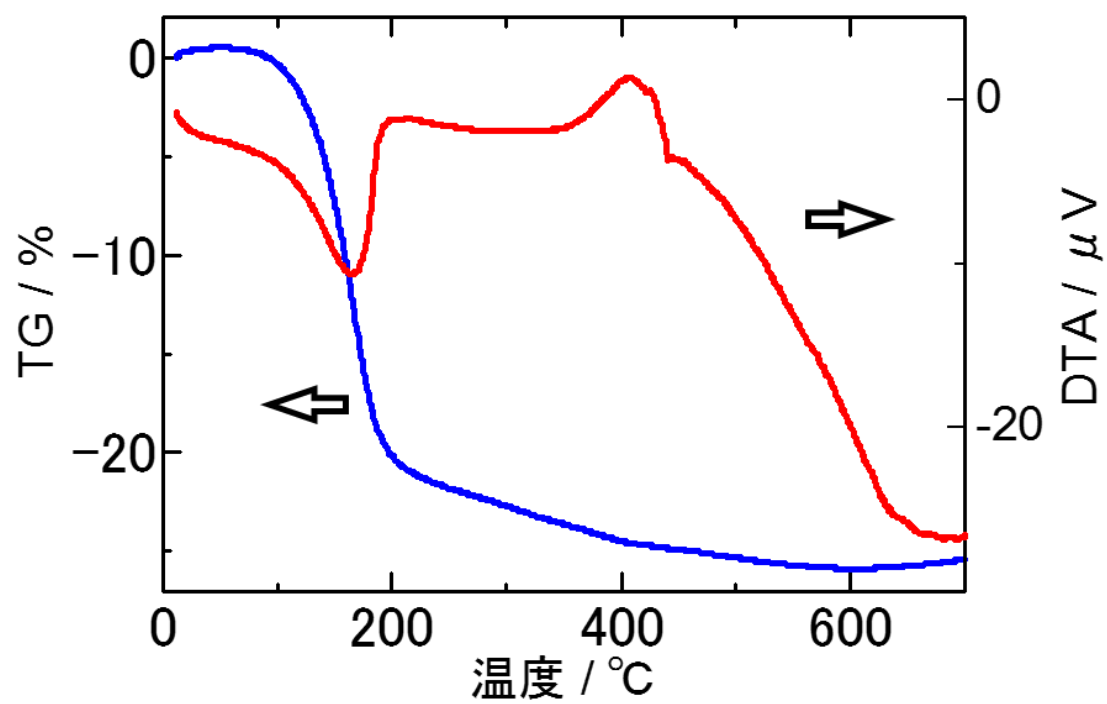


図 5-3 未処理シリコンスラッジの TG-DTA 分析結果

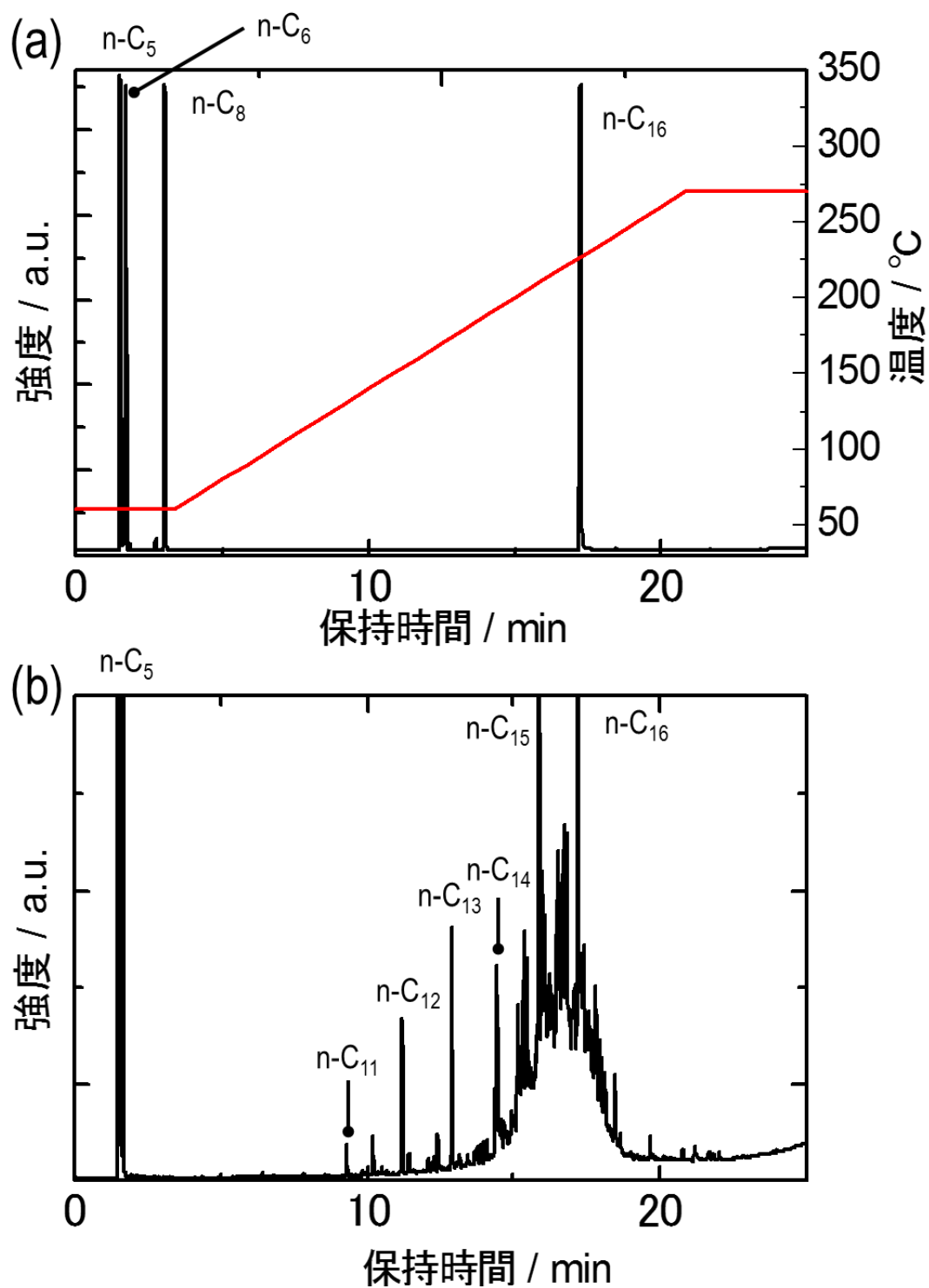


図 5-4 GC-FID 分析結果

- (a) 温度プロファイルおよび標準試料のクロマトグラム
- (b) シリコンスラッジに含まれる研削油のクロマトグラム

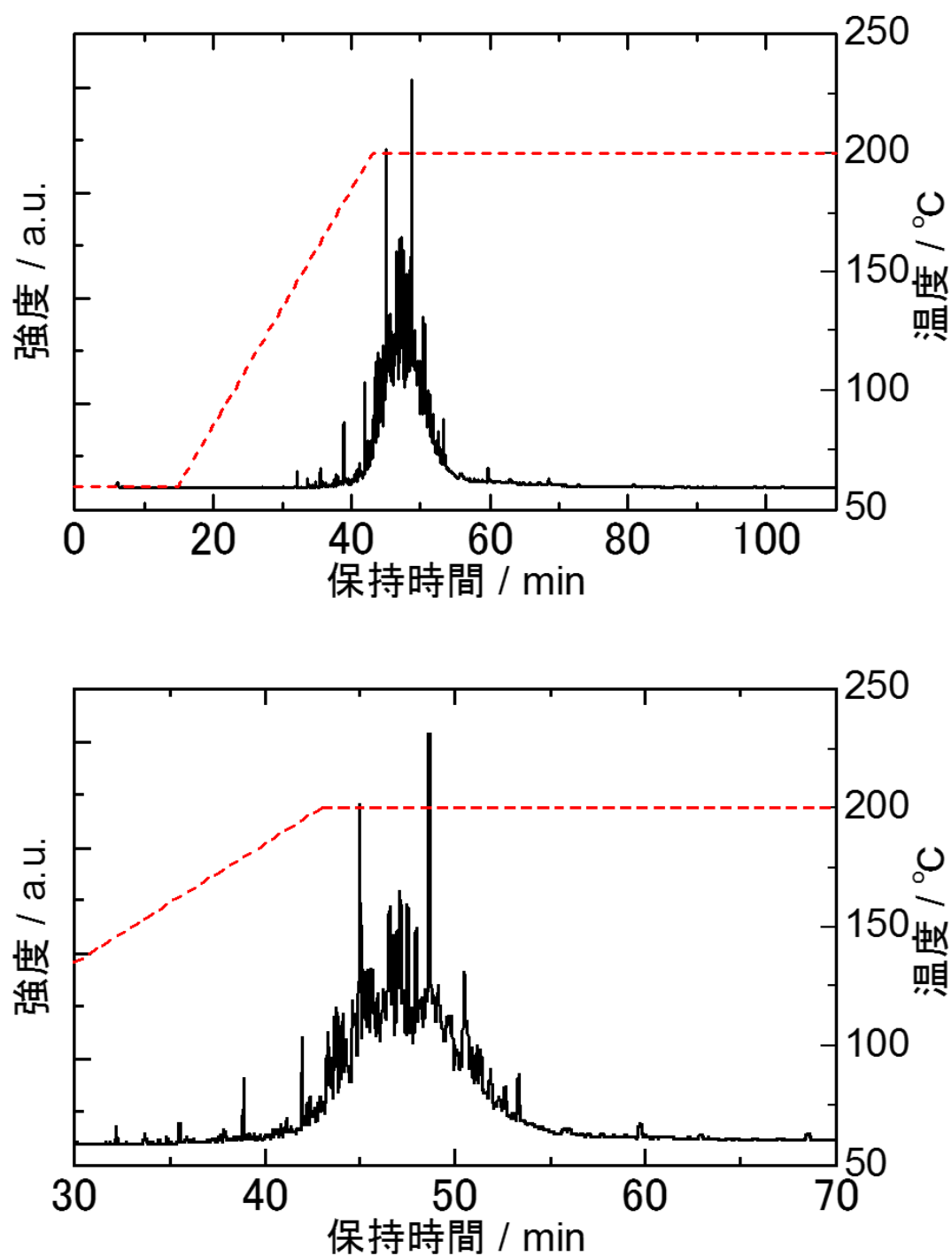


図 5-5 GC-MS 分析結果(下は拡大図)

表 5-1 MS ピークの帰属一覧(1/4)

(O, N, X: 含まれるヘテロ原子 Ar: 芳香族 Cy: 環状アルカン
NC: 直鎖アルカン Us: CC 不飽和結合あり SLOW: 類似度 85 未満)

Time / min	Compound	Remarks
6.119	3-hexanone	SLOW?
6.45	benzene	Ar
6.8	cyclohexane	Cy
13.242	toluene	Ar
13.667	butanoic acid	O
15.075	2,2-dimethylbutane	
15.558	formamide OR 2-methoxyacetaldehyde	N or O
15.858	1,4-butanedione	O
17.642	urea OR methylformate	N or O
22.3	pentanoic acid	O
22.95	3-heptanol OR 5-methyl-3-hexanol	O
23.058	3-heptanone OR 5-methyl-3-hexanone	O
23.483	2-methylpentanal	O
26.7	1,4-dioxan-2-ol	O, SLOW
27.05	3-heptanol	O
27.158	n-decane	NC
27.792	hexanoic acid OR 2-propylmalonic acid	O
28.325	2-hydroxyethylpropionate	O
28.708	2-methyl-2-heptene OR 3-methylcyclohexanone	Us or Cy SLOW
28.8	N,N,N'-trimethyl-ethylendiamine	N
30.133	2-ethyl-1-hexanol	O
30.417	3,3-dimethylhexane	
31.117	γ -pentalactone OR 2,5-dimethylTHF	O
31.65	n-undecane	NC
31.817	4-methyl-3-pentenoic acid OR 2-piperidinone	Us, O or N

表 5-1 MS ピークの帰属一覧(2/4)

(O, N, X: 含まれるヘテロ原子 Ar: 芳香族 Cy: 環状アルカン
NC: 直鎖アルカン Us: CC 不飽和結合あり SLOW: 類似度 85 未満)

Time / min	Compound	Remarks
32.167	2-ethyl-1-hexanol	O
32.517	3,3-dimethylhexane	
32.733	3-methyl-5-propylnonane	
33.092	2-nonanone	O
33.275	2,4,6-trimethyloctane	SLOW
33.691	2-ethyl-hexanoic acid	O
33.975	2-propyl-1-heptanol OR 2-isopropyl-5-methyl-1-heptanol	O, SLOW
34.1	5-sec-butylnonane	
34.424	didecylether	O, SLOW
34.848	2-ethyl-1-hexylacetate	O
35.033	2,4-dimethyldodecane OR 5-methyltridecane	
35.484	n-dodecane	NC
35.876	2,5-dimethylundecane	
37.264	2,6-dimethylundecane AND 2,4-dimethylundecane	SLOW (24 only)
37.497	4-methyltetradecane	
37.631	2-methyldodecane	
37.827	4,6-dimethyldodecane	
37.918	heptylhexylether?	O, SLOW
38.388	2-(2-ethylhexyloxy)ethanol	O
38.87	n-tridecane	NC
39.156	1-(cyclohexylmethyl)-2-methylcyclohexane	Cy, SLOW
39.308	2,4-dimethylundecane	SLOW
39.4	6-methyltridecane	

表 5-1 MS ピークの帰属一覧(3/4)

(O, N, X: 含まれるヘテロ原子 Ar: 芳香族 Cy: 環状アルカン

NC: 直鎖アルカン Us: CC 不飽和結合あり SIFlow: 類似度 85 未満)

Time / min	Compound	Remarks
40.083	2-methyltridecane	
40.406	6-methyltridecane OR 2-bromododecane	X
40.518	2,4-dimethyldodecane	
40.678	4-methyltridecane	
40.806	2,3-dimethyldodecane	
40.967	4-methyltetradecane	
41.075	2-methyltridecane OR 2-bromododecane	X
41.166	2,6,10-trimethyldecane	
41.292	octahydro-4a(2H)- naphthalenylmethanol	O, SIFlow
41.36	2-methyl-1-dodecanol	O
41.954	n-Tetradecane	NC
42.195	2-butyl-1-octanol	O
42.501	3,8-dimethylundecane	
42.621	2-bromododecane OR 2-methyltetradecane	X
42.903	2-methylpentadecane	
43.041	7-hexyltridecane	
43.3	dodecahydro-1H-phenalene?	Cy
43.464	5-methyltetradecane	
43.651	4-methyltetradecane	
43.768	2-methyltetradecane	
43.934	4-methylpentadecane OR 5-propyltridecane	
44.06	3-methyltetradecane OR 2-methylpentadecane	
44.247	octylcyclohexane OR nonylcyclohexane	Cy

表 5-1 MS ピークの帰属一覧(4/4)

(O, N, X: 含まれるヘテロ原子 Ar: 芳香族 Cy: 環状アルカン
NC: 直鎖アルカン Us: CC 不飽和結合あり SILow: 類似度 85 未満)

Time / min	Compound	Remarks
44.609	2-butyl-decahydronaphthalene	
44.982	n-pentadecane	NC
45.385	8-hexylpentadecane	
45.912	4-methylpentadecane	
46.084	5-ethyl-5-propylundecane OR 2-methylhexadecane	
46.731	5-methylpentadecane	
46.961	4-methylpentadecane	
47.117	2-methylpentadecane	
47.244	tetradecahydroanthracene AND tetradecahydro-1- methylphenanthrene	SILow
47.327	8-hexylpentadecane	
47.486	3-methylpentadecane	
47.71	n-decylcyclopentane OR n-undecylcyclopentane	
47.928	n-nonylcyclohexane	
48.213	2-methylheptadecane	
48.629	n-hexadecane	NC
49.614	1-bromo-3-methylcyclohexane	X
49.819	8-hexylpentadecane	
50.624	5,8-diethyldodecane	
52.297	n-undecylcyclopentane OR 1-hexadecanol	
52.62	n-decylcyclohexane	
53.325	n-heptadecane	NC
59.711	n-octadecane	NC
68.558	n-nonadecane	NC

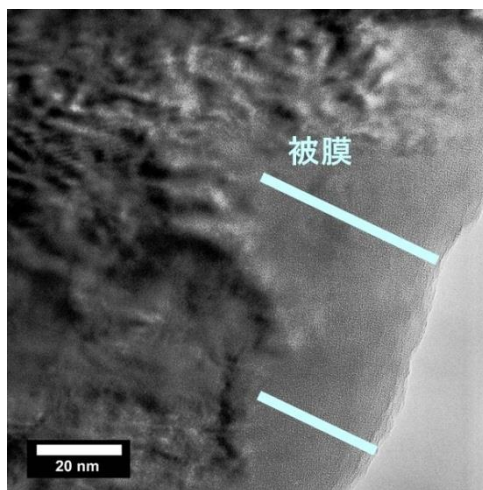
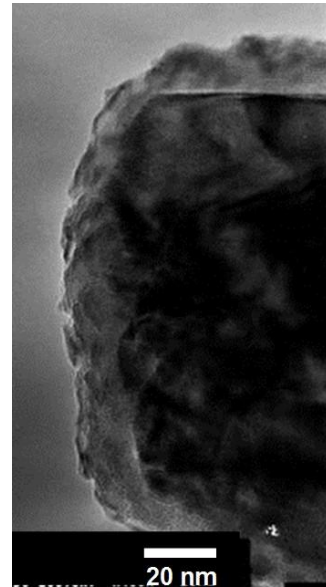
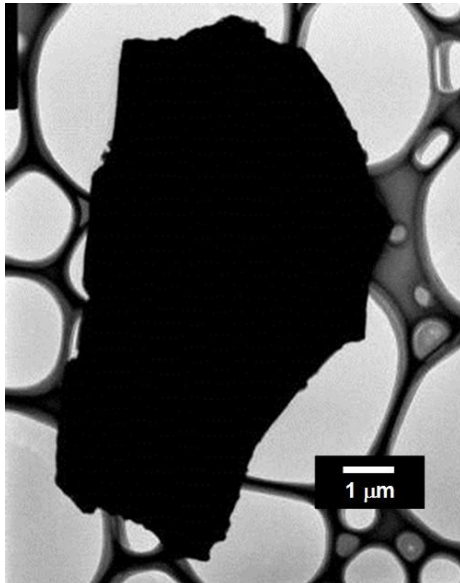


図 5-6 未処理シリコンスラッジの TEM 像

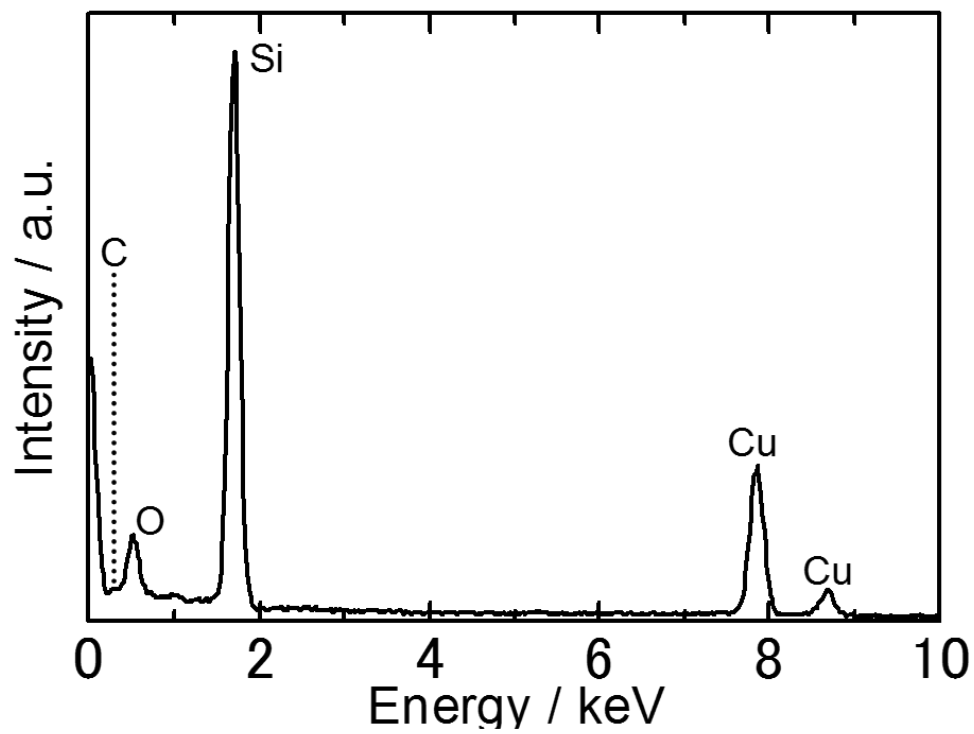


図 5-7 未処理シリコンスラッジの TEM-EDX 分析結果

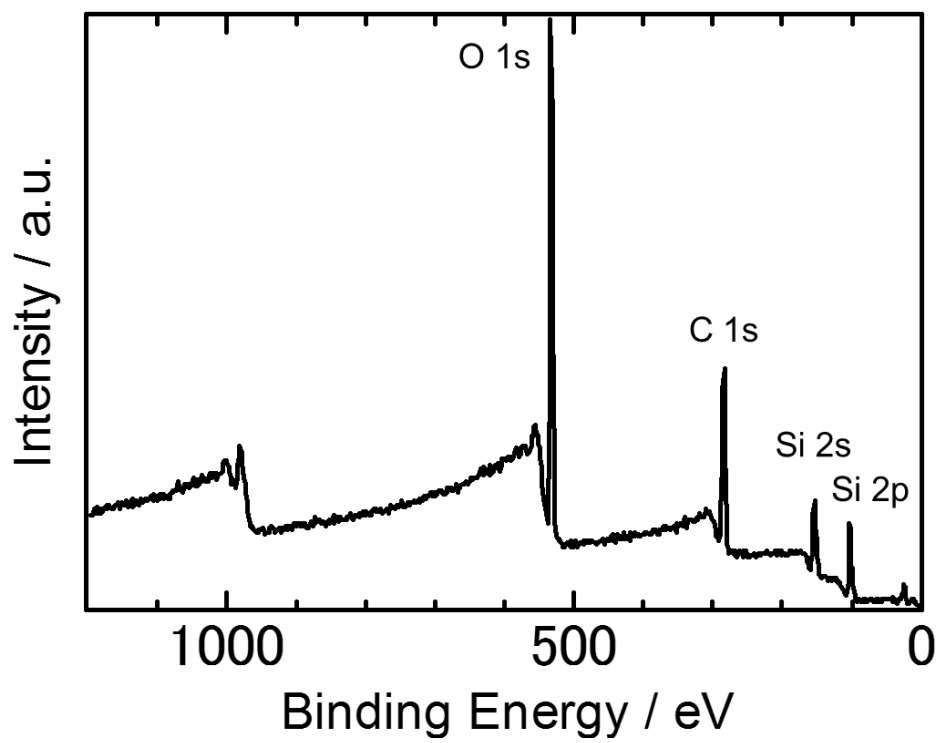


図 5-8 未処理シリコンスラッジの XPS 分析結果

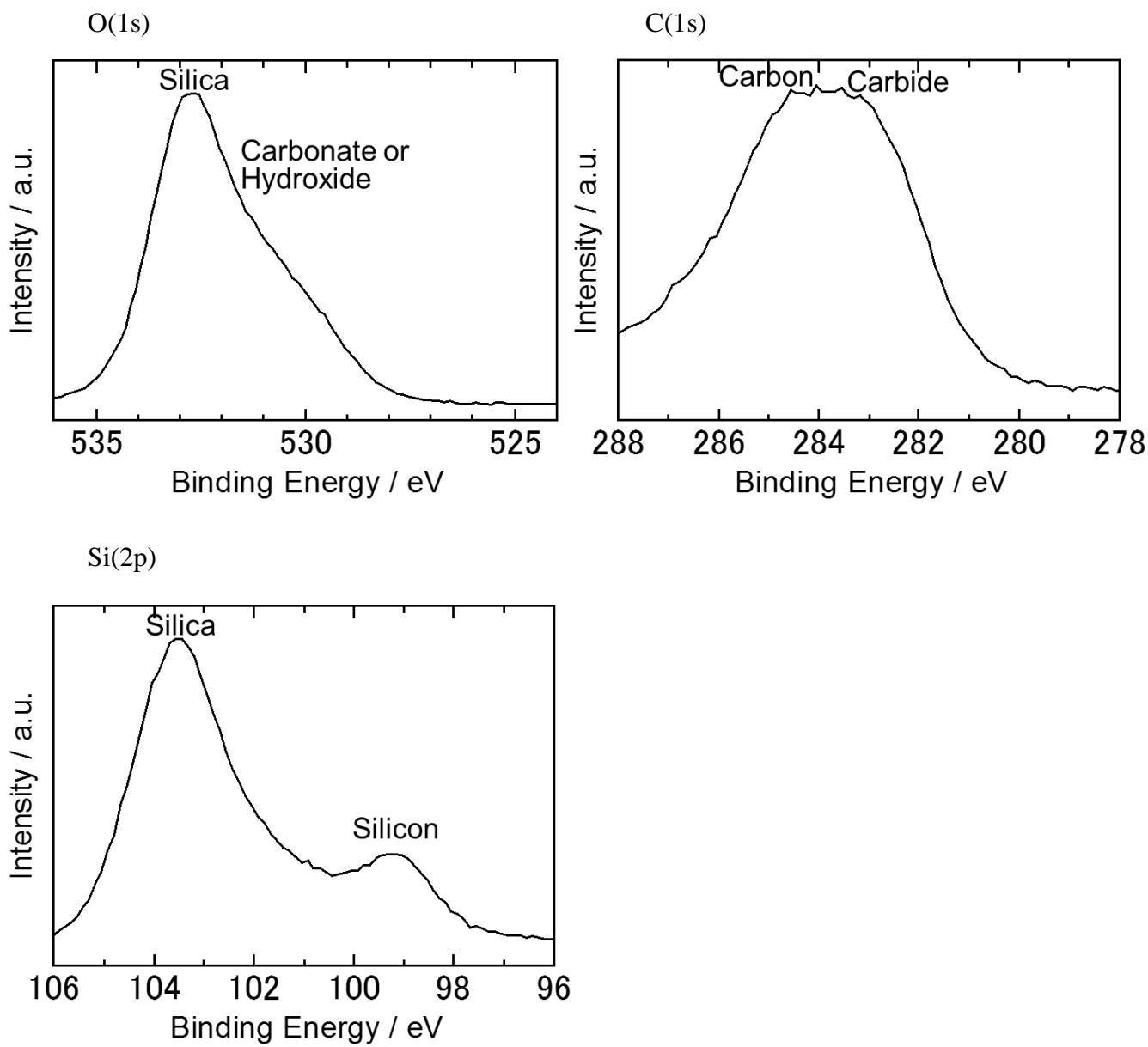


図 5-9 XPS のピーク拡大図

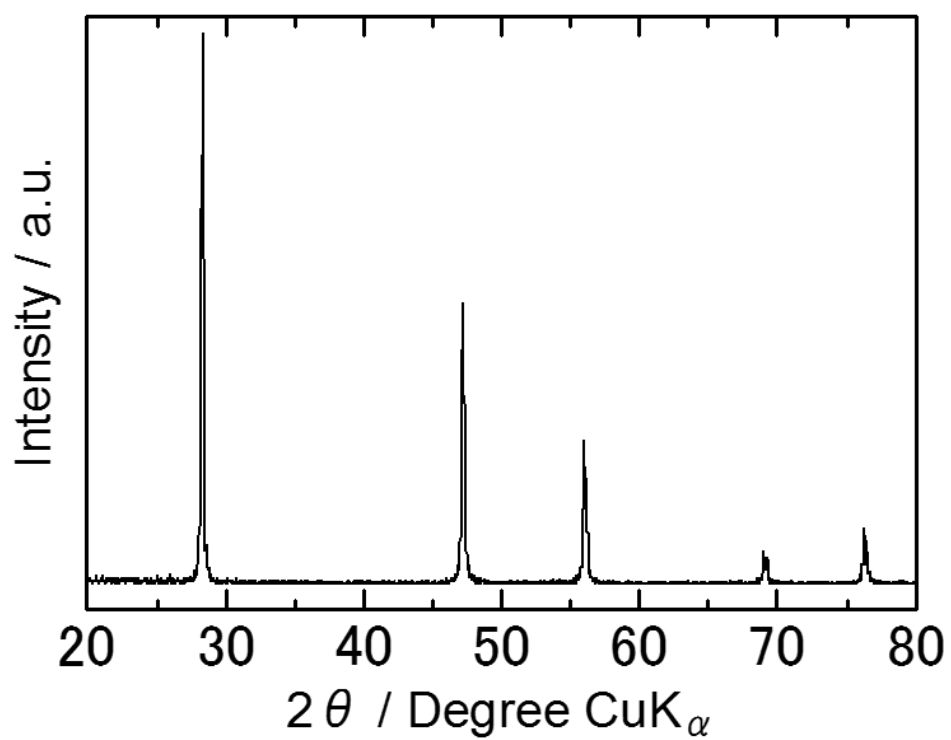


図 5-10 未処理シリコンスラッジの XRD チャート

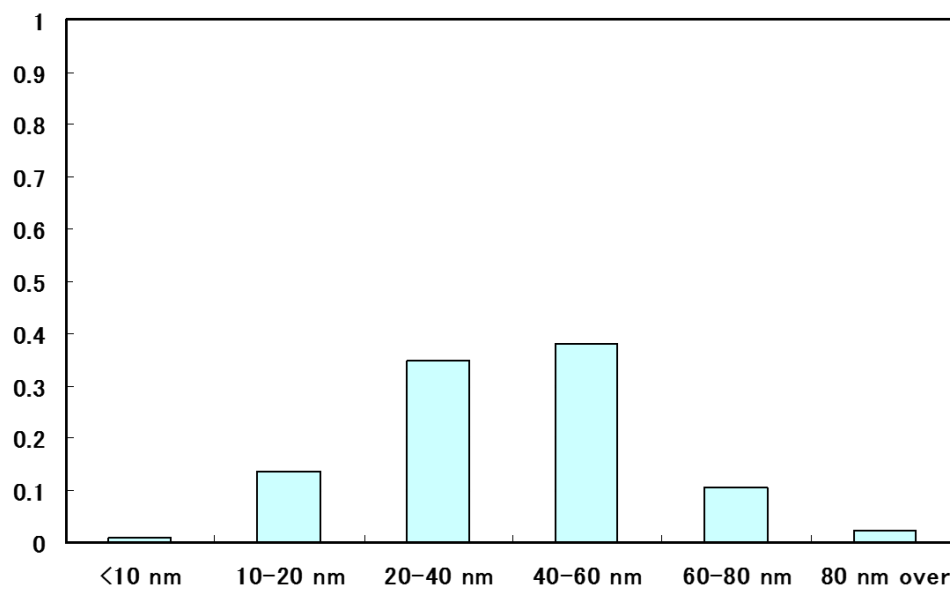


図 5-11 酸化被膜の厚さ分布

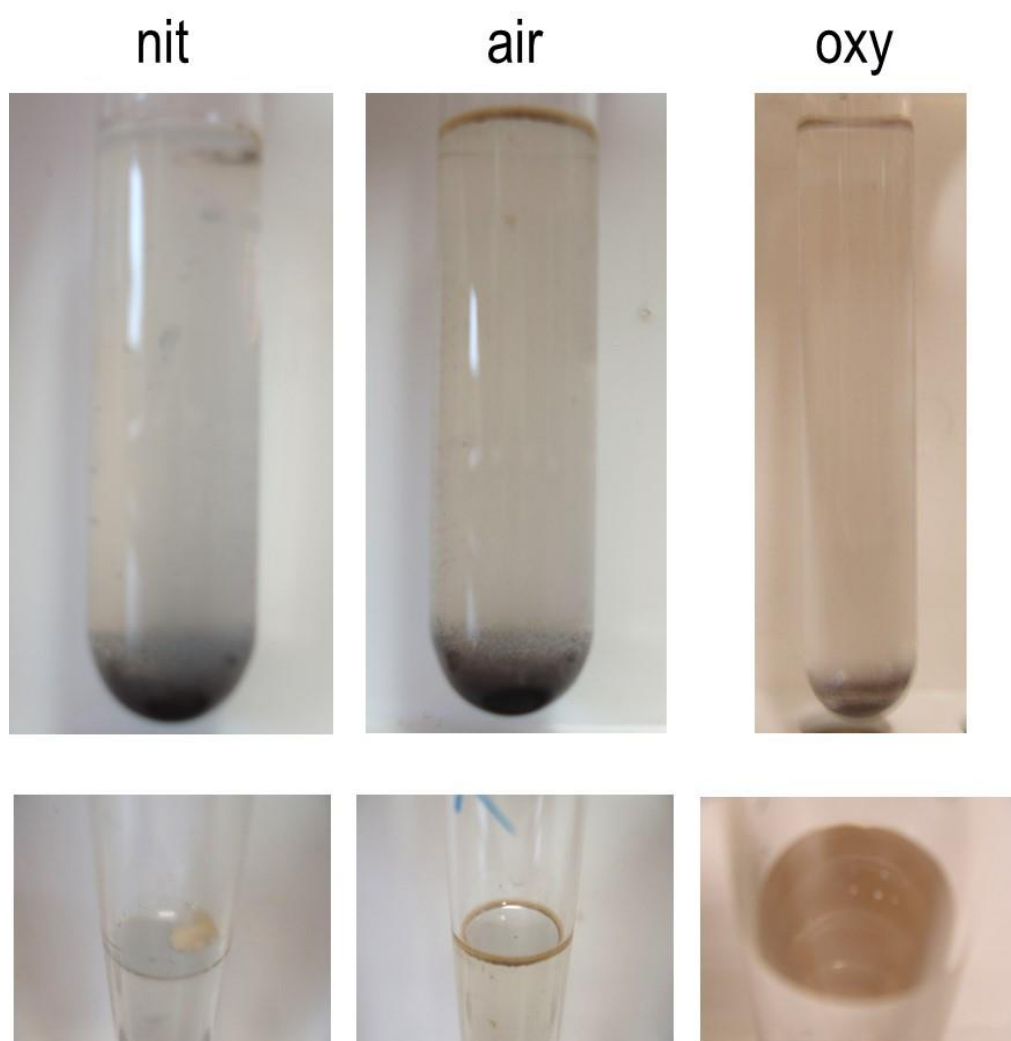


図 5-12 処理後回収物の外観
(400 °C, 25 MPa, 5 min)

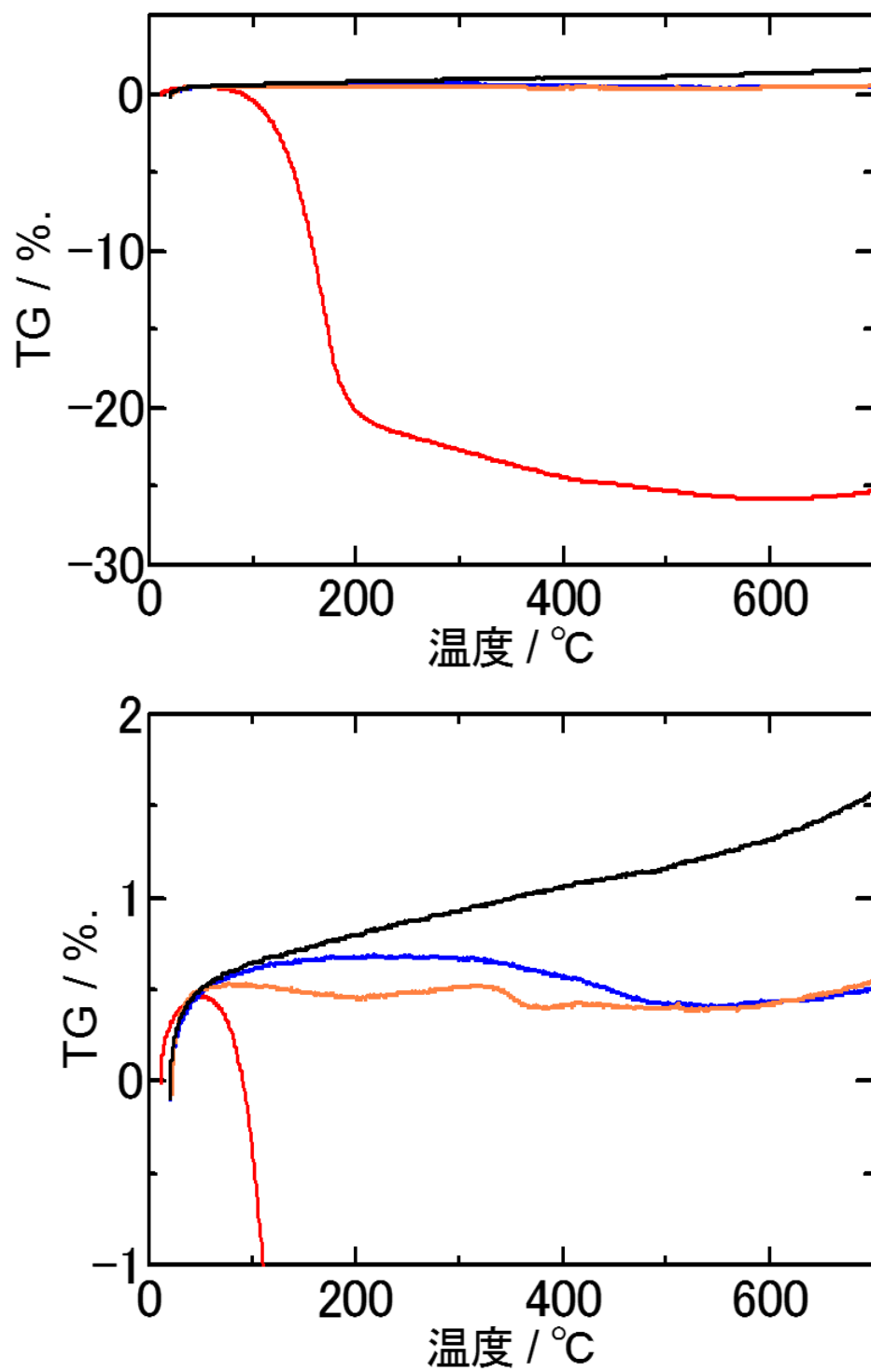
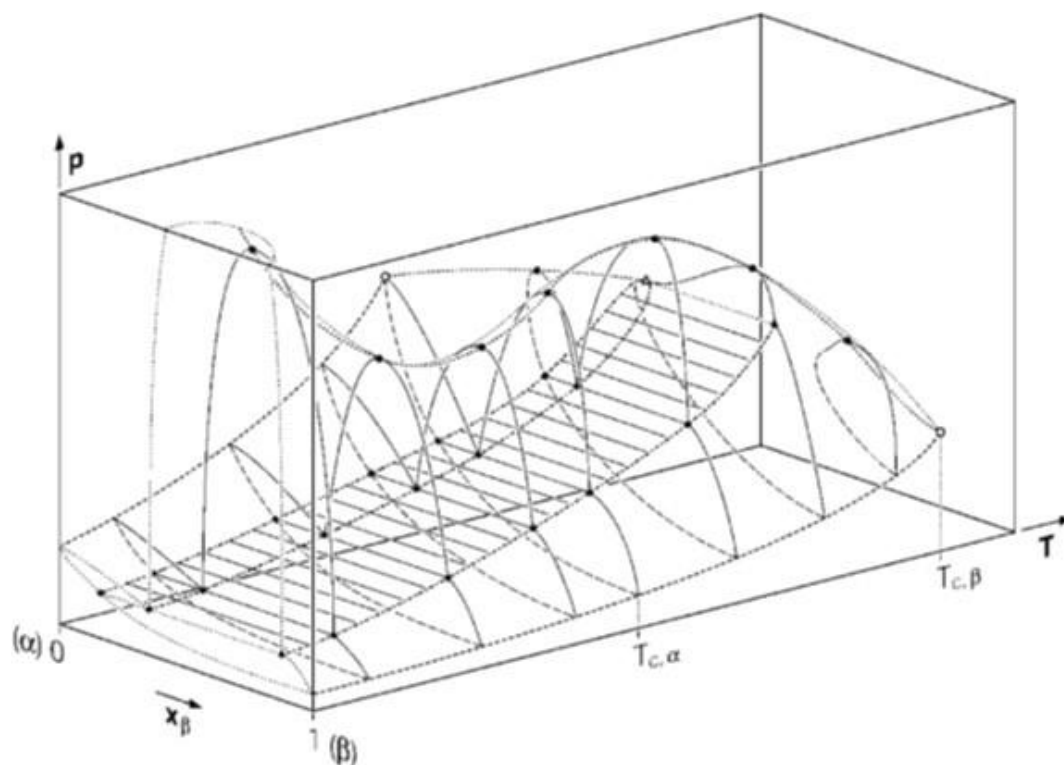


図 5-13 処理後回収物の TG-DTA 分析結果
(400 °C, 25 MPa, 5 min ■: nit, ■: air, ■: oxy)

酸素条件	TOC残存率
Nit	0.14
Air	0.16
Oxy	0.15

表 5-2 処理後の TOC 残存率と酸素条件
(400 °C, 25 MPa, 5 min)

PTx 図



PT 投影図

Subtype (c)

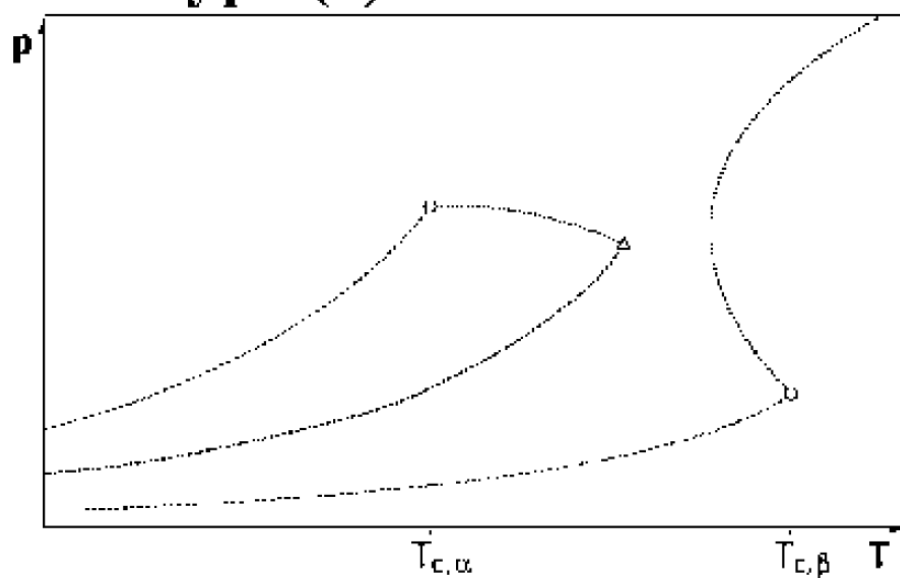


図 5-14 Grunwaldt[127]の相図 Type-III, Subtype(c)

α : 水(本文中の「より揮発性の低い物質」に相当), β : C1-7 アルカン

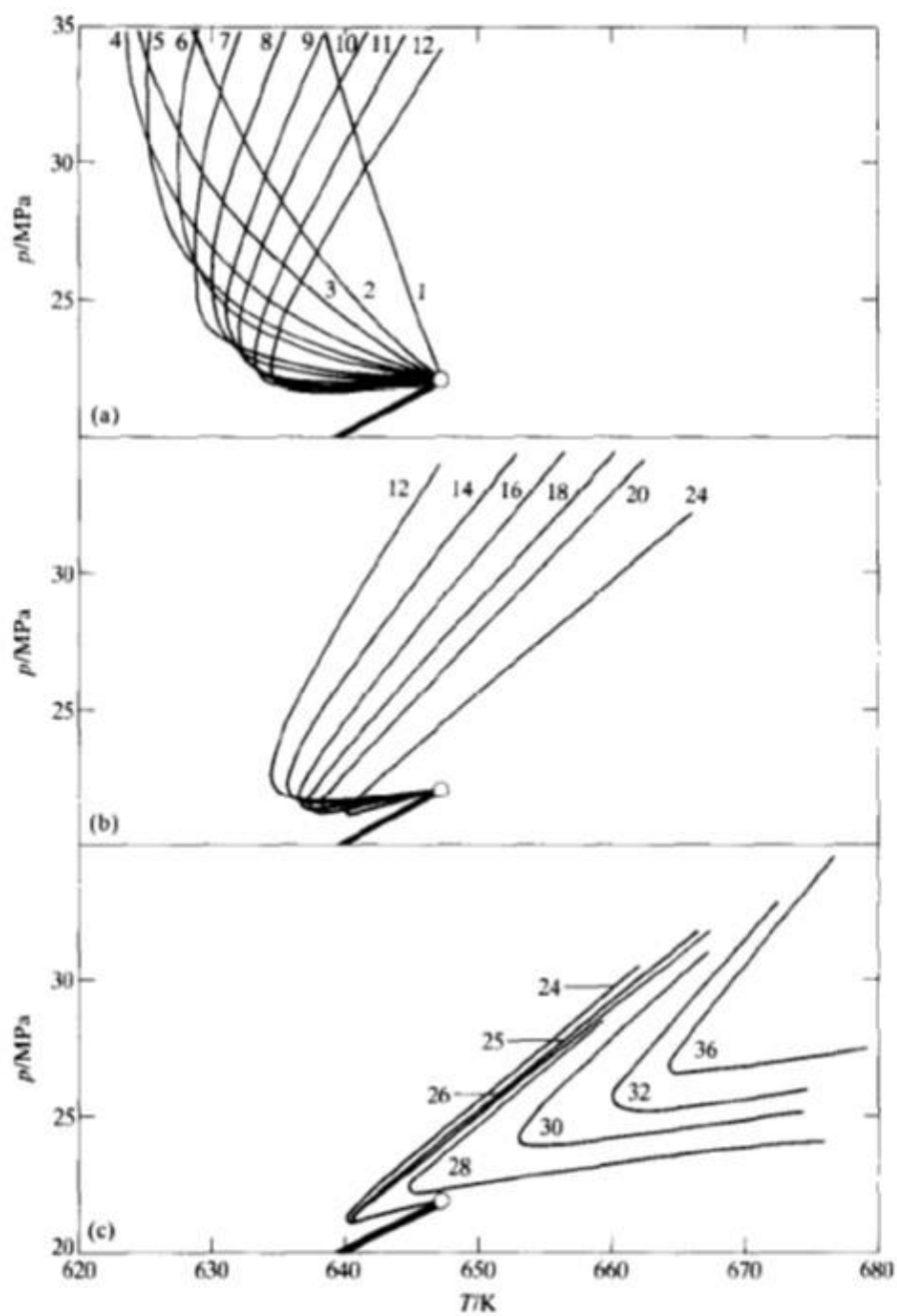


図 5-15 Brunner[128]による、水-直鎖アルカンの二成分系における
臨界線(upper branch)の炭素数依存性

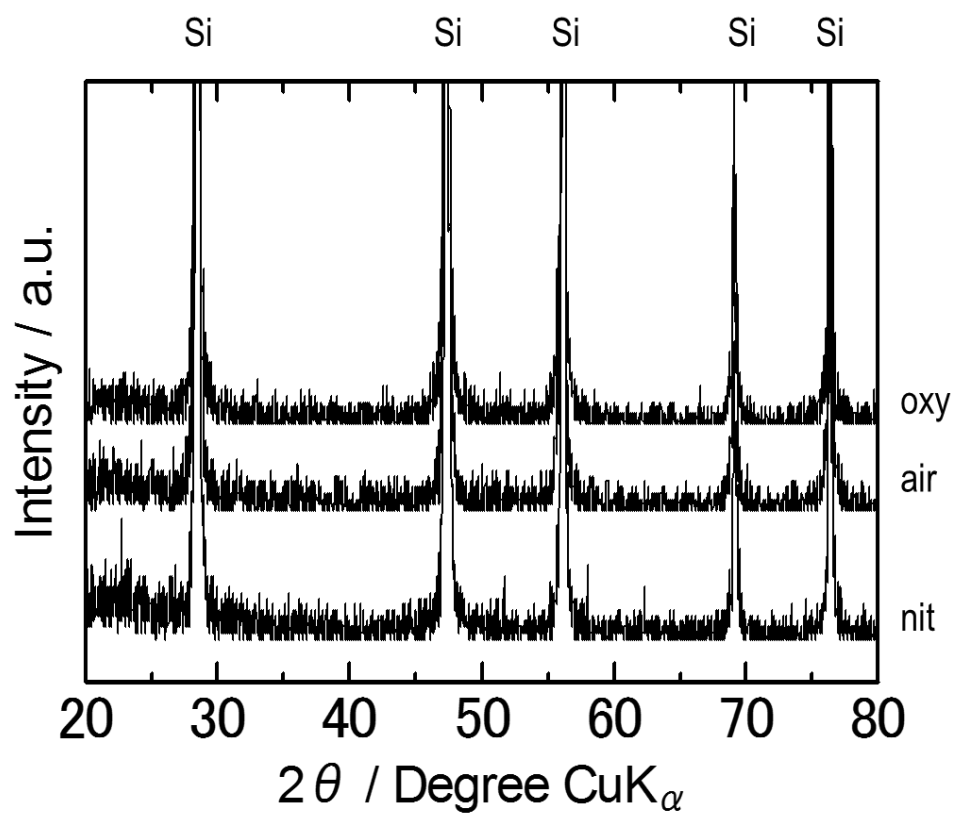


図 5-16 処理後回収物の XRD チャート
(400 °C, 25 MPa, 5 min)

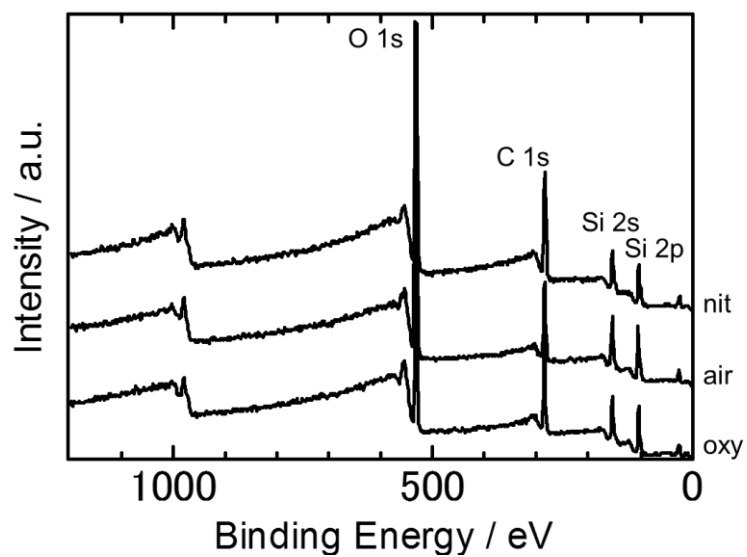


図 5-17 処理後回収物の XPS 分析結果
(400 °C, 25 MPa, 5 min)

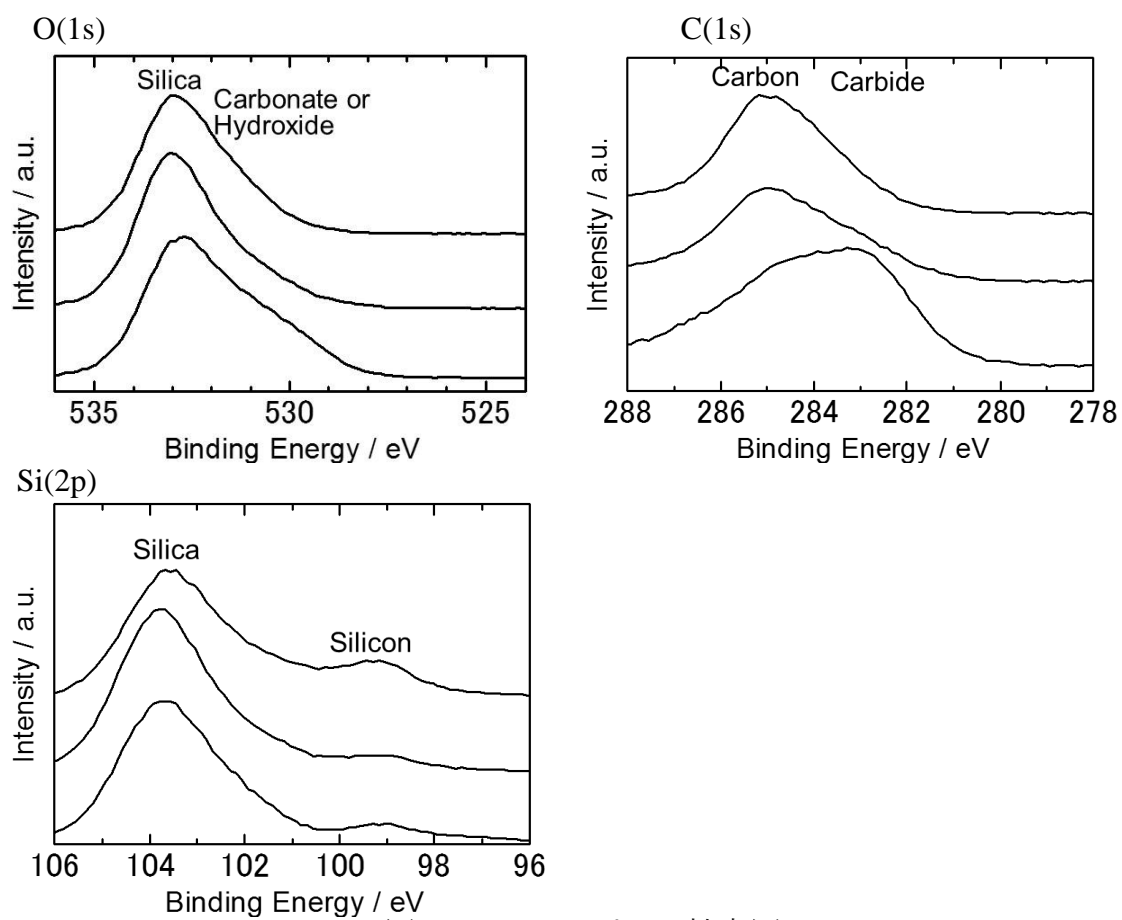
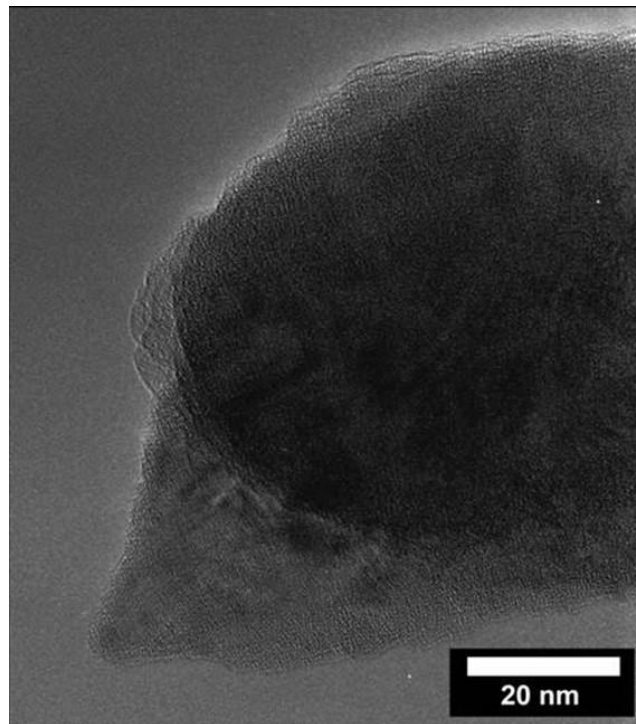


図 5-18 XPS のピーク拡大図

nit



oxy

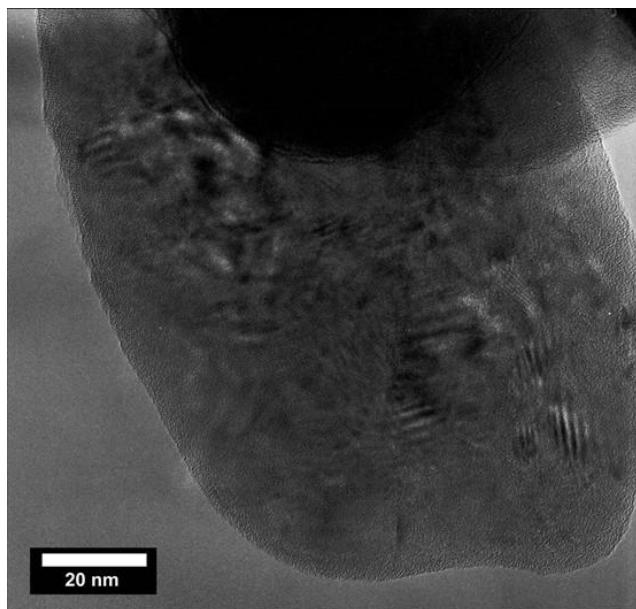
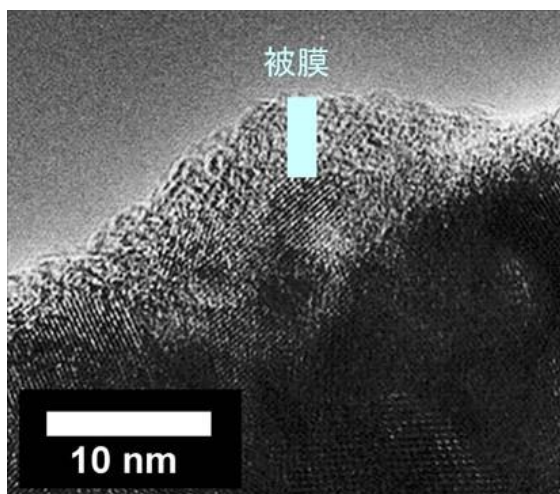


図 5-19 処理後回収物の TEM 像
(400 °C, 25 MPa, 5 min)

左列: nit



右列: oxy

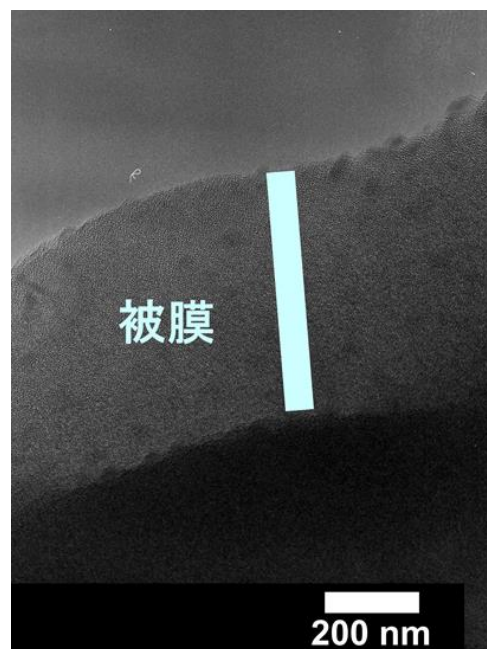
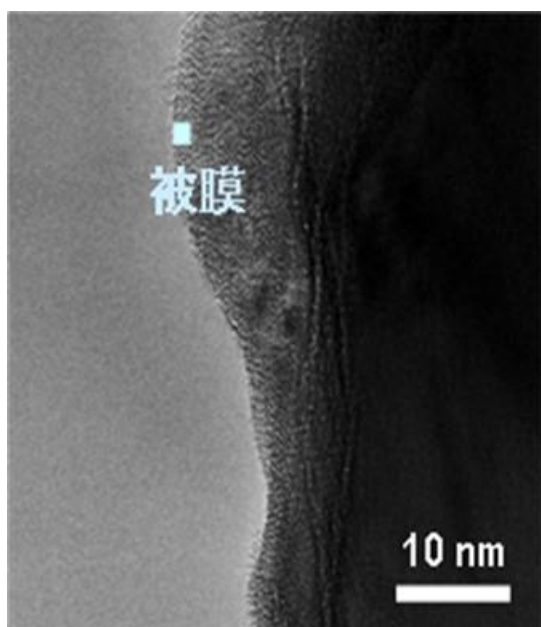
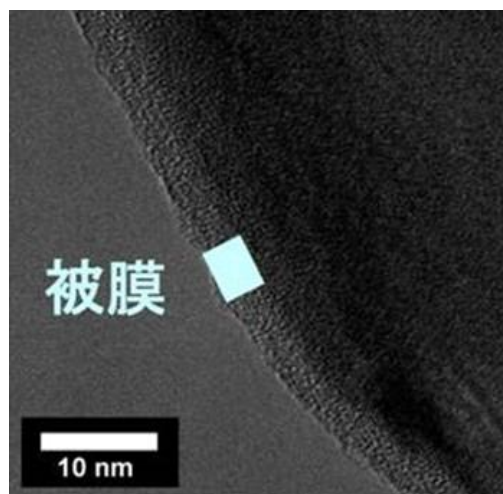


図 5-20 粒子のエッジに焦点を当てた TEM 像
(処理後、400 °C, 25 MPa, 5 min)

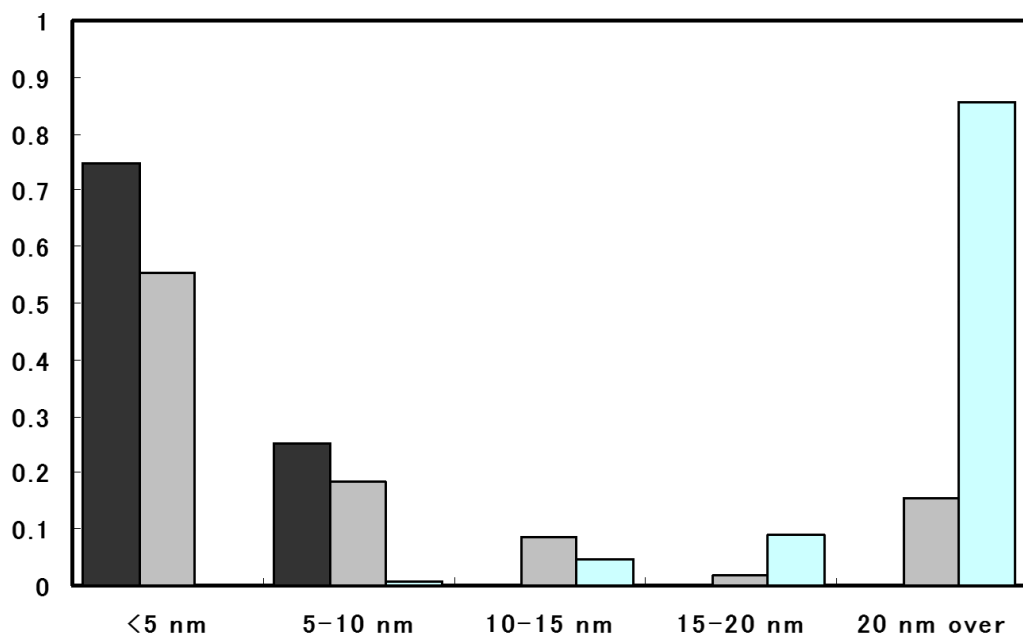


図 5-21 酸化被膜の厚さ分布
(■: nit, ■: oxy, ■: 未処理)

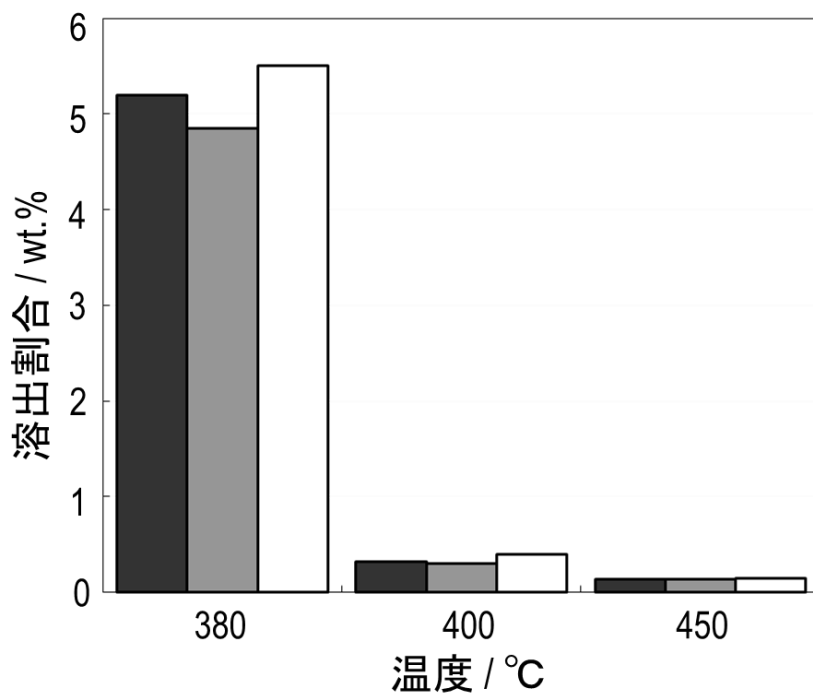


図 5-22 シリコンの溶出割合の条件依存性
(■: nit, ■: air, □: oxy)

BLANK

発色試験後

発色試験前



図 5-23 モリブデンイエロー法による発色試験結果
(380 °C, 25 MPa, 5 min air)

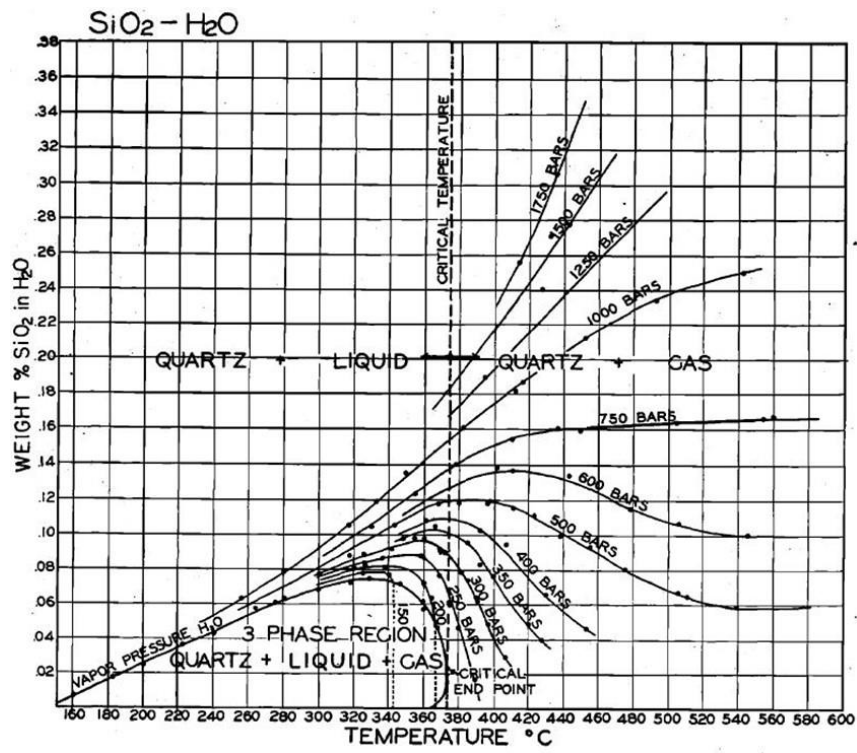


図 5-24 Kennedy[132]の水-シリカ二成分系の相図

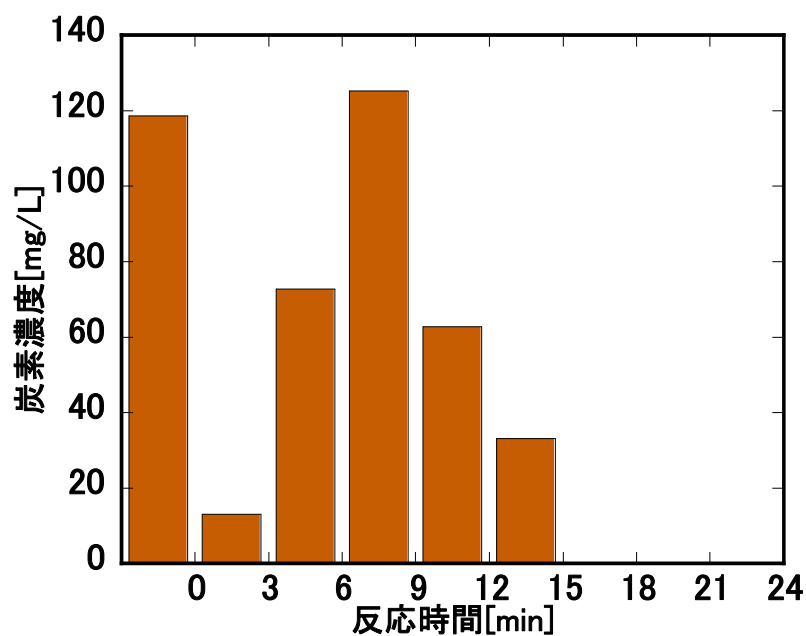


図 5-25 シリコンスラッジ処理後の TOC 濃度経時変化[148]
(半回分式装置, 400 °C, 25 MPa, 1 mL min⁻¹)

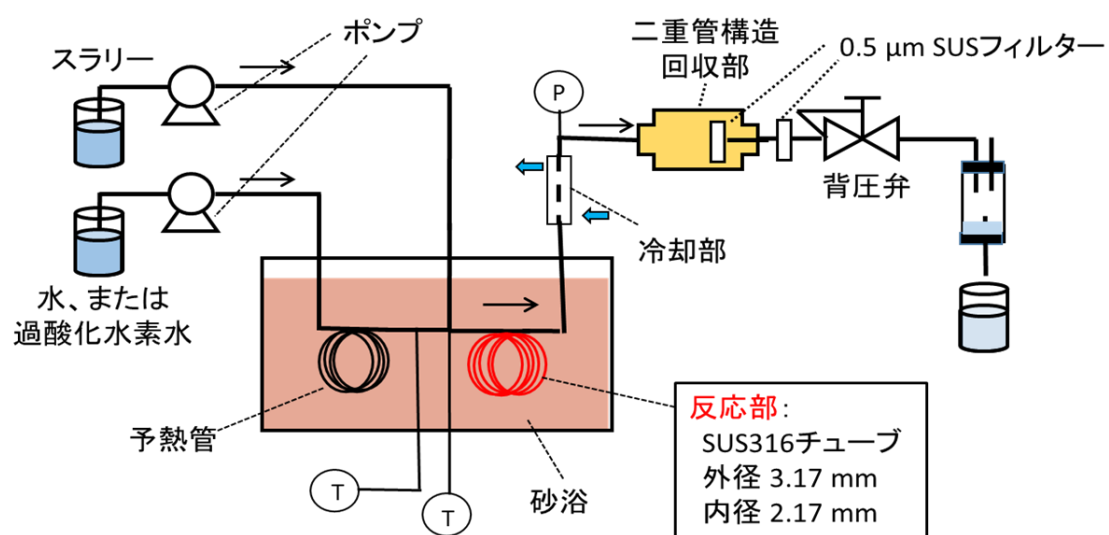


図 5-26 鍋島[150]の流通式処理装置の概要

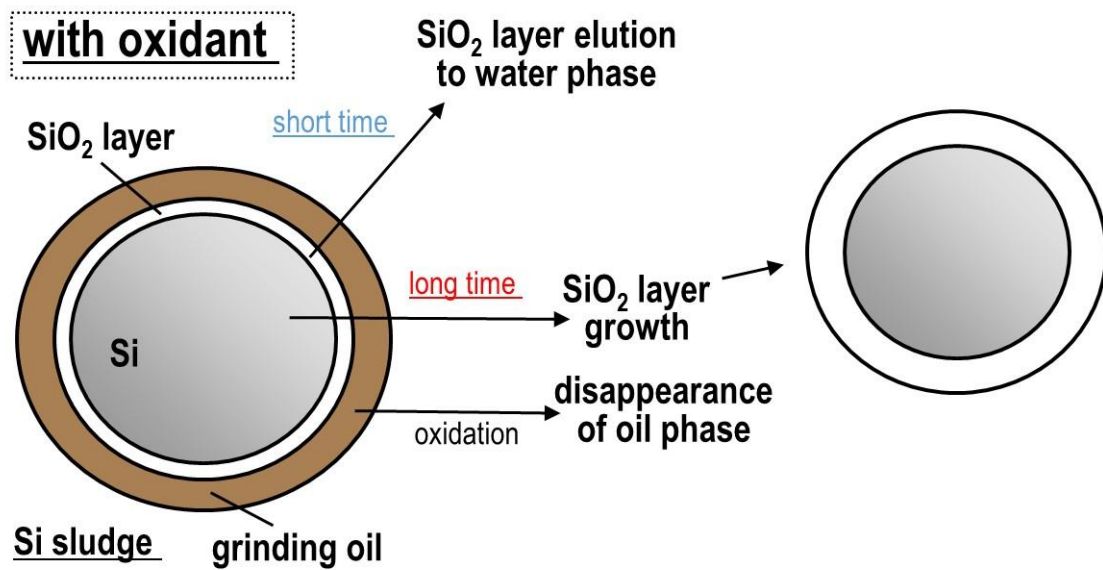


図 5-27 シリコンスラッジの超臨界水酸化の概念図

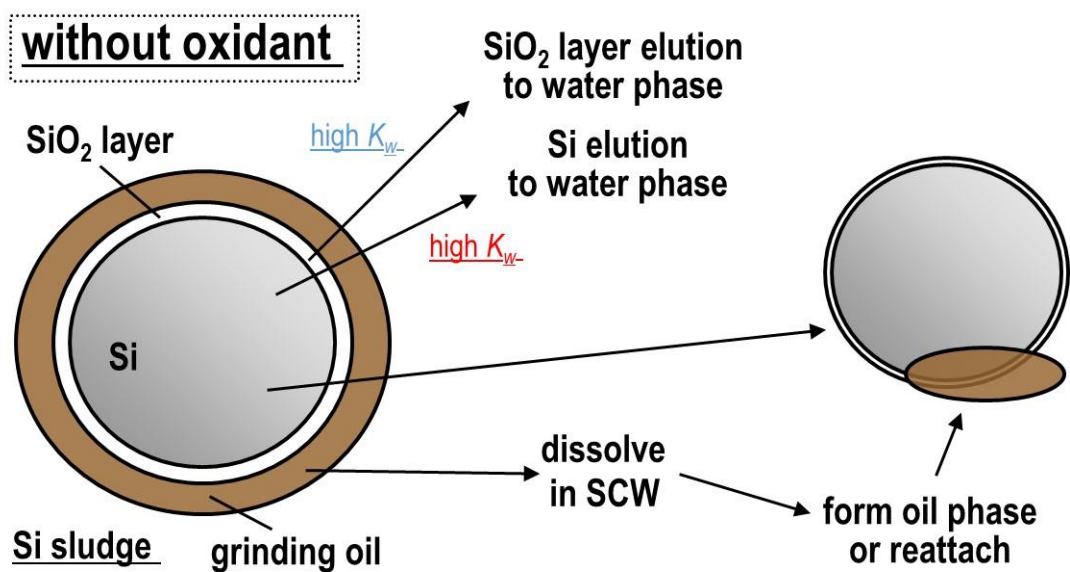


図 5-28 シリコンスラッジの有機物の溶解除去の概念図

第 6 章 処理機構の一般的理解と予測性、適応性に関する考察

本章においては、超臨界水を利用した無機物リサイクル手法を、処理のメカニズムやそもそもの処理目的を左右する廃棄物性状のクライテリアに基づいて一般化する。この一般化された情報に基づいて、他の実在する廃棄物に対する本処理法の拡張性、ならびに処理における挙動の予測について議論する。

それに加え、第 3-5 章における実験結果や、上述した考察の中で示唆された超臨界水処理の種々の条件の適不適に基づき、超臨界水処理の適応性やその範囲を示すことを目的とした解析および考察について述べる。

6.1 各廃棄物の処理における全体像の描出

6.1.0 はじめに

第 3 章から第 5 章においては、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モデルケースとした超臨界水処理をそれぞれ行い、廃棄物に含まれる各コンポーネントの挙動と水物性との相関について重点的に検討した。

しかし、超臨界水処理による統一的なリサイクル手法を提案するためには、3 例というモデルケース数は限られていると言わざるを得ない。一方で、第 1 章において述べたように、多様化し続ける全ての廃棄物に対して一般化を期して各論的な検討を行うことは現実的でなく、また、その限りにおいて本処理法を予測性ある統一的な手法として提案することは困難である。

そこで本節では、第 3 章から第 5 章までに検討し、明らかになった処理の全体像における相違性あるいは相同性に基づいて、他の未検討の廃棄物について超臨界水処理を適用した場合の挙動について議論する。概念図を図 6-1 に示す。ここで重要なことは、処理の目的や方針、他の処理プロセスとのつながりを部分的に決定し特徴付け得るような廃棄物の性質をピックアップして、そのクライテリアに基づく分類を行うことである。そのため本章においては、まず第 3-5 章において取り上げた各廃棄物の処理を酸化とそれ以外の機構に分類し、処理の全体像を描出すると共に、実際の回収プロセスとしての本処理法の位置付けを示す。そこから抽出された着目点を分野に基づいて分類・体系付けすることで一般化し、処理の予測に用いるフローシート様あるいは QA シート様の分類項目を作成する。最後に未検討の実廃棄物例を 5 例程度ピックアップし、本章において作成した分類および処理の予測性に関して議論する。

6.1.1 プリント基板

回収プロセス全体における超臨界水処理の位置付け

第3章において述べたように、現行のプリント基板からの金および銅の再資源化は銅製錬工程を経ることで行われる。銅の製錬工程は、乾式と湿式でそれぞれその適応範囲を異にする。すなわち、乾式は硫化銅鉱物向け、湿式は酸化銅鉱物向けであり[49]、それぞれの前処理も異なっている。例えば乾式製錬の前処理で広く用いられる浮遊選鉱法は、スライムの生成や珪孔雀石の捕集に関する問題から酸化銅鉱物には不向きであるとされる[151]。

このようなことから、酸化をするか否かで銅の組成が大きく異なるプリント基板の超臨界水処理は、その処理条件によってリサイクルフローのどこに組み込まれるかが異なると考えられる。

プリント基板から金属を再生する処理フローにおける超臨界水処理の位置付けについて述べる。概念図を図6-2に示す。

超臨界水による処理は有機物と無機物を分離するのに極めて有効であるが、プリント基板のように多数の無機物が混合している系から無機物を単離あるいは分離することは困難である。また、製品や原料への直接的な利用が可能である場合はそれぞれの製造工程へと移行すればよいが、その工程に適する性状が得られない場合は更に分離精製プロセスと組み合わせる必要が考えられる。

まず、超臨界水酸化処理の場合を考える。プリント基板の超臨界水酸化処理によって得られるのは、有機物の残存がないAu, Cu およびその酸化物、ガラスメッシュ(SiO_2), BaSO_4 の混合物であって、酸化銅鉱物様の取り扱いをすることが必要と考えられる。すなわち、前処理工程として浮遊選鉱法が適さないことや、自溶炉においてケイ酸イオンの構造を強固にすることでスラグの粘度を低下させ分離を困難にし得る酸化物(Al, Ti, Fe, Cr などの酸化物が酸性酸化物として振舞う場合)が共存する恐れがあること[51]などから、乾式製錬の原料としての扱いは困難であると考えられる。

一方の湿式製錬におけるヒープ・リーチング(希硫酸を用いた酸化銅の溶解)によってCu酸化物は回収されることが考えられる。また、Auについては電解製錬時に共存させることで陽極(粗銅)側に移り、アノードスライムとして回収され得る。このため、Xiu ら[57-60]により報告されていた酸浸出法による湿式冶金的な製錬、あるいは動電学的処理の前処理として超臨界水酸化処理を適用可能と考えられる。

また、それ以外に別途の無機物-無機物の分離プロセスを考慮する必要がある場合は、

磁力選鉱の前処理としての適用が考えられる。磁力選鉱においては、選別対象物がある程度小さく粉砕されている必要がある。そのため、プリント基板の処理においては、分解反応によって硬く割れにくかった部材を粉砕可能な状態にすることが重要であると考えられる。酸化反応を用いた超臨界水処理を行った場合には、処理後のプリント基板は乳鉢・乳棒にて容易に粉体化が可能であり、磁力選鉱を行える状態であると考えられる。

次いで、酸化を行わない超臨界水処理の場合を考える。酸化剤を用いない超臨界水処理の場合はプリント基板が剛性を保ち、手作業による粉体化は容易でない。すなわち、磁力選鉱あるいは浮遊選鉱の前処理としては必ずしも適当でない。ただし、FR-4 で密に挟まれていた層間の金属にある程度の露出が見込めることから、上述した酸浸出法の前処理として超臨界水を適用可能と考えられる。一般的なプリント基板に対する酸による処理は、表層のメッキからの金属回収は可能であるものの、特に層間に挟在する金属に対して表面張力などの影響で十分に溶液が接触しない可能性があった。一方で超臨界水処理後のエポキシ樹脂は比較的脆い炭素質の生成物であるほか、一部には骨格の露出も確認される。すなわち、超臨界水処理によってプリント基板のモルフォロジー的な問題を軽減できることから、酸で金属を溶解する手法の前処理としての適用が可能であると考えられる。

また、主成分が酸化銅でなく金属銅であることや、上述した酸性酸化物の生成がないと考えられることから、銅の乾式製錬、特に熔融工程の原料としての使用が考えられる。熔融工程の原料である銅精鉱の純度は約 20-40 % 程度であって、超臨界水処理後の回収物における金属銅の組成比がプリント基板 A の場合で 20-25 % 程度であることから、有機物の加水分解による除去が十分になされれば同様の性状であると考えられることができる。その他、熔融工程においては、硫化銅鉱に含まれる鉄や硫黄を除去するために SiO_2 の共存が必要 [49] であるため、ガラスメッシュとして含まれる SiO_2 が夾雑成分とならない。また、乾式製錬の最終工程は電解製錬であることから、Au も最終的に資源化され得る。

ただし、本検討においてはいずれの分析方法からも検出されなかったが、Br や Sb といったプリント基板に難燃剤として含まれる元素の共存は、炉の損耗に繋がる [152] ため除去する必要があるとされる。さらに Sb についてはスラグの流動性の低下 [51] や、銅の活量次第でスラグでなくマット側に分配されてしまう [153] 問題もある。それ以外にも、熔融工程の温度が数百-1000 °C 程度であるのに対し、融点がそれより高いバリウム塩や Ta といった物質の共存は望ましくない。そのため、Yin ら [56] が検討した NaOH による Br の固定除去の他、さらに処理後に Sb や Ta といった元素を分離除去する工程との組み合わせが必

要と考えられる。特に Ta は、プリント回路板すなわち電子回路が実装された状態のプリント基板においてはコンデンサ等に含まれることが知られ、電子部品の除去を伴わない処理においてはこれらの金属の分離が課題となる。

以上の点から、プリント基板の処理においては、製錬工程の原料と捉えることでワンポット処理としての可能性が考えられる一方、後段の製錬工程を妨害しうる無機物が複数含まれることが処理の方針やプロセス中における位置付けを決定する要素たり得ると考えられる。

6.1.2 使用済み X 線フィルム

回収プロセス全体における超臨界水処理の位置付け

使用済み X 線フィルムから金属を再生する処理フローにおける超臨界水処理の位置付けについて述べる。概念図を図 6-3 に示す。

本廃棄物の特徴のひとつは個人情報に記載された医療廃棄物である点である。すなわち、情報リスクの高い廃棄物であって、情報の確実な消去が処理においても要求される。超臨界水処理においてこの要求は昇温・昇圧の過程あるいは超臨界水中において速やかに満足される。また、プロセス上の特徴としてオンサイト性に優れる超臨界水処理はこの情報リスクの低減に有用である。

使用後 5 年間を経ても診断のログを残す必要がある疾病を除き、ほとんどの使用済み X 線フィルムは使用後 5 年が経過した時点で廃棄物となる。このことから定常的な廃棄物の発生が期待される一方、一方で廃棄物に含まれる有価物の割合は 2% 以下と非常に少量である。このことから、多数の処理プロセスを踏んで Ag を再利用することについては、操作によるロスが無視できないほど大きくなるおそれがある。すなわち、可能な限りワンポットに近い処理を行うことが重要である。

また、酸化において見出された Ag の溶出反応は成分データシートに記載されたいずれの成分も関与しない。この原因は実廃棄物固有の第三成分によるものと推察されるが、使用時に現像操作において多数の薬品にフィルムを浸漬させることはこの様な不純物の共存につながり、意図しない反応を起こす可能性がある。また、使用履歴によって Ag 化合物の化学組成が変化することや、含まれる Ag の絶対量が変化することも特徴である。すなわち、製品としての使用履歴の影響を考慮する必要がある。

以上のような点から、超臨界水処理には形状の破壊、オンサイト性、ワンポットでの処

理が要求される。形状の破壊およびオンサイト性はいずれの処理においても満足されるが、銀を地金の材料として用いることを期待する限りにおいて、最終的な回収物形態から、超臨界水酸化処理の採用が望ましい。この理由としては、有機物の残存がなく、より直接的に Ag の精製工程への投入が可能と考えられるためである。また、金属 Ag よりも AgBr から優先的に溶出が進行する場合は、回収率こそ低下するものの、金属 Ag を基準として考えた場合に相対的な純度上昇につながることも利点である。逆に、金属 Ag からの溶出が進行する場合は比較的短時間の処理を行う必要があるほか、回収された Ag について、有機物が除去された分以上の純度あるいは組成比の向上は期待されない。

一方で酸化を行わない場合のテレフタル酸との混合物は、水中への溶出による Ag のロスが極めて少ない一方で、有機物と無機物の混合物として回収される。この場合、テレフタル酸が静電気を帯びやすいことから、固体の回収時に通常の操作と比較してより多量の原料のロスを起こす可能性がある。しかし、このハンドリング面の問題を除けば、現行法にない利点を持つ処理法として超臨界水処理を適用できる可能性がある。銀は、銅や鉛の製錬における副生成物としての生産が主である。銀鉱石からの製錬を考える場合は青化法などが候補として挙げられるが、最終的には何らかの形で水溶液とした後、電解製錬によって地金としての純度を確保する[50]。その他、金属 Ag と AgBr が共存する鉱物を製錬している例については確認されなかった。

以上のことを考えると、湿式製錬の原料として再利用する場合は、X 線フィルムの層状の構造を分解し、金属銀を薬剤で十分に抽出できる状態にすることが重要と考えられる。この場合、廃棄物は 2-5 min 以内で速やかに粉末状にまで分解されることから必ずしも超臨界水酸化を利用する必要はなく、迅速に処理目的を達成し得ると考えられる。さらに、固体有機物として主にテレフタル酸が残存していることから、水酸化ナトリウム水溶液、ジメチルホルムアミド等によって抽出して精製することによって、Ag のマテリアルリサイクルと共に PET のケミカルリサイクルをも両立し得ると考えられる。その際は、テレフタル酸が有価物として上乗せされた形での売却が期待されると考えられ、この点が焼却処理にはない利点たり得る。

以上の点からは、使用済み X 線フィルムについては、溶出挙動によっては銀地金の原料としてのワンポット処理としての可能性が考えられる。その他、湿式製錬の原料として捉えた場合、共存するテレフタル酸を別途回収し再利用するケミカルリサイクルの可能性も

考えられる。

本廃棄物の処理においては、後段の製錬工程に加え、廃棄物が持つ取り扱いリスクによる処理目的への要請・使用履歴による物質および組成の変化・回収対象物の含有量が少ないことによる組成的な制約が処理の方針やプロセス中の位置付けを決定する要素たり得ると考えられる。

6.1.3 シリコンスラッジ

回収プロセス全体における超臨界水処理の位置付け

シリコンスラッジからシリコンを再生する処理フローにおける超臨界水処理の位置付けについて述べる。概念図を図 6-4 に示す。

本廃棄物は高純度製品の製造プロセス由来の廃棄物であって、理想的に有機物を除去することができれば比較的高純度の単体シリコンが回収され得る。このことから、ソーラーグレードシリコンといった製品について、直接的な再利用が期待できる。Si 系太陽電池セルにおいて、炭素分の残存は光電変換効率を減ずる[154]。このため、有機物の完全な除去が要求される。一方で、シリコンそのものについては、純度を低下させる酸化等の反応を可能な限り抑制する必要がある。さらに、単体シリコンが酸化され SiO_2 に変換されると価値が大きく低下することも酸化の回避の重要性を大きくしている。

また、上 2 種の廃棄物と大きく異なる点は、有機物が液体として含まれており、無機物が固体、有機物が液体という異相の混合物である点である。すなわち、有機物が固体の場合と異なり、分解による大幅な残存形態の変化がなくとも、超臨界水中に一度混和すれば無機物と有機物の分離が可能である。混和した後の有機物は、再度常温常圧に戻した際に相分離するが、装置設計による対応も含めて考えると無機物と有機物の完全な分離が期待できる。

以上のような点から、超臨界水処理には製品としての利用を目的とした酸化の回避あるいは純度の維持が要求される。この様な要求を満足し得る処理として、超臨界水酸化による処理は有機物の完全な分解除去こそ達成されるものの必ずしも適当でなく、特に長時間の酸化反応は不向きである。このため、単体シリコンの酸化を回避しつつ有機物の完全な除去を達成するためには、超臨界水を利用した有機物の溶解除去が適する。また、相分離した研削油の再付着を防ぎつつ、シリコン粒子の純度を維持あるいは改善するため、装置設計を含めた工夫が求められる。特に反応時間の制御は重要で、可能な限り速やかに処理が終了することが望ましい。

以上より、シリコンスラッジについては、製品としての直接的な再利用ルートの有無・回収物の本来の純度が高いことによる組成的な制約・酸化による価値の変化・コンポーネントが異相の状態で共存することが処理の方針やプロセス中の位置付けを決定する要素たり得ると考えられる。

ただし、第5章において述べた不純物(SiC, ダイヤモンド)の影響が大きい場合は酸化を利用した更なる分解、あるいは回収物を原料とする工程を変える必要があると考えられる。上述の通り、炭素の残存は太陽電池セルとした際の光電変換効率を減ずるほか、SiC に関しては積層欠陥の原因ともなる[154]ため、確実な分解除去を要する。この場合において、超臨界水酸化による処理の有効性は必ずしも排除されない。ただし、このときに要求される反応条件は酸素条件・温度条件共にかなり厳しく、本実験で確認された酸化被膜の低減よりもむしろ酸化被膜が増大してしまう恐れがある。

ソーラーグレードシリコンから太陽電池セルを製造する際に用いられる手法は、水素化してシランガスとした後に CVD によって製膜する手法、あるいはシリコンをそのまま溶解して高所から滴下し製造した球状シリコンを用いる手法などが考えられる。これらの手法には超高純度のシリコンが要求される。前者は水素化の条件によっては SiO_2 を還元・水素化し得ることも考えられるが、そのまま熔融する後者の製法においては上述の条件での処理後回収物をそのまま利用できない可能性が考えられる。

ここで、超高純度シリコンの製造プロセスを考える[120](第5章)。ケイ石を粗還元、塩素化、蒸留および還元、インゴットを製造するという一連の工程の中では、粗還元や塩素化といった工程の原料としての利用が考えられる。特に、塩素化の原料である金属グレードシリコンに求められる単体シリコンの純度は 99 %程度であることに加え、塩素化の工程において SiO_2 はホウ素や硫黄の添加によって[155]、SiC は反応温度を 800 °C 程度まで増大させることによって[156]単体シリコンと同時に塩素化し得る可能性がある。以上より、不純物の影響が大きい場合であっても、このように超高純度シリコンの製造工程の原料としての再資源化が可能であるものと考えられる。

6.2 各処理機構におけるクライテリア

上記の考察から、それぞれの廃棄物の処理における処理方針やプロセス中の位置付けを決定する要素がいくつかずつ抽出された。本節においてはそれに基づき、それぞれの処理

機構によってどのような廃棄物からどのような形態での無機物回収が期待できるかについて論ずる。

6.2.1 超臨界水酸化

有機・無機複合廃棄物に対して超臨界水酸化処理を適用した際は、有機物・無機物それぞれに対して酸化が予想される。これまでに検討された廃棄物において、有機物としてはエポキシ樹脂・PET・直鎖アルカン類はいずれも CO_2 にまで完全に酸化された。一般的に、超臨界水酸化は、十分な酸化剤の共存下であれば主な構成元素が C, H, O の有機物を徹底的に酸化することが知られており、有機物の完全な分解が期待できる。また、完全な酸化分解に達さずとも、少なくとも固体有機物を水溶性有機物にまで分解し、水洗によって固体の無機物から分離可能な状態に変換することが可能である。このことから、超臨界水酸化法は有機物の形態や種類を問わず（あるいはそれらを考慮するとしても極めて低い優先度で）、有機・無機複合廃棄物に含まれる有機物を完全に酸化し除去し得ると考えられる。

その一方で、これまでに検討された廃棄物において、無機物としては Cu, Si が部分的に酸化された。無機物は回収対象物であって、酸化状態は回収物の価値や再利用の用途を決定し得る重要な要素である。すなわち、超臨界水酸化法を採用した場合には、酸化によって回収物の価値がどれだけ低下するかがふるい分けの主要なポイントとなると考えられる。ただし、有機物中にハロゲンが含まれる場合については、分解に伴って遊離ハロゲンが生ずる可能性があり、別途の対策を要すると考えられる(後述)。

上述したプリント基板における無機成分は、プロセス設計上の観点から超臨界水酸化を採用する動機になり得る。すなわち、製品としての直接的な再利用が困難であって、有機物の除去などが後段の無機物-無機物の分離プロセスの要件であることから、酸化による価値の低下が大きな問題にならないといった場合に超臨界水酸化法の適応性は高く、有機物の残存が全くない金属や酸化物の混合物が得られると予想される。

逆に、シリコンスラッジにおける本来の高純度さ、再利用用途の製品に要求される純度は、化学反応として超臨界水酸化の利用が不適當であることを示しているといえる。このような場合は、処理条件の制御によって無機物の酸化を抑制するといった対策が考えられる。

それ以外にも、使用済み X 線フィルムにおける金属 Ag のように、最終的に回収対象物に酸化が確認されなかった場合、超臨界水酸化法の一工程のみで再利用可能な状態にまで処理が可能である。使用済み X 線フィルムは含まれる Ag 量の少なさから処理工程に単純さを要求するのは上述したとおりであるが、このような場合にもプロセス設計上の観点から

超臨界水酸化を採用する動機になり得る。

6.2.2 加水分解・水熱分解

有機・無機複合廃棄物に対して加水分解・水熱分解を進行させることを目的に超臨界水処理を適用した際は、有機物の残存形態すなわち相挙動の影響を考慮する必要がある。

今回検討した廃棄物3例については、シリコンスラッジを除き回収物に有機物が残存した。また、シリコンスラッジについては顕著な経時変化が確認されなかった。これらの原因は、各廃棄物について次の通りである。

プリント基板: 有機物の分解除去を阻害する反応の影響

使用済みX線フィルム: 有機物の除去に強く寄与する反応が遅い、

冷却脱圧による析出の影響

シリコンスラッジ: 分解反応が遅く、また、分解されても相に変化がない

すなわち、加水分解や水熱分解はプラスチックのモノマー化のような反応には好適であるが、有機・無機複合廃棄物においては完全な有機物の除去が困難であるといえる。

一方で加水分解や水熱分解においては、無機物の酸化が基本的には進行しないことがひとつの特徴である。このことから考えると、有機物の組成比が大きく減り、低分子量化した有機物が共存する金属類の回収が期待される。

このことから、有機物の少量の残存が問題とならない、あるいは無機物の酸化が回避されるべきケースにおいては加水分解・水熱分解を目的として超臨界水処理を利用できる可能性がある。その場合、超臨界水処理は前処理であって、後段の分離精製プロセスと組み合わせることが求められる設計に適応性が見出せる。本検討においては酸浸出法と組み合わせたプリント基板の前処理などがこれに当てはまる。

6.2.3 有機物の溶解除去

有機・無機複合廃棄物に含まれる有機物を溶解除去することを目的に超臨界水処理を適用した際についても、相挙動の影響を考慮する必要がある。この場合、有機物が液体として共存する廃棄物については、超臨界水中に浸漬するだけで有機物と無機物の分離が進行する。すなわち、有機物が液体、無機物が固体という異相の混合形態をもつ廃棄物に対し

て極めて親和性が高い。また、固体の場合についても(分解や溶融といった現象との協奏的な処理ではあるが、)有機物が完全に溶解する廃棄物に関しては有効な処理方法たり得る。逆に、プリント基板のように反応開始時点から終了時点まで有機物が溶解せず形状を維持するような有機物に対しては適当でないと言える。

なお、この場合は常温常圧に戻してからの回収でなく、超臨界水中における物理的な分離が必要であるため装置設計に工夫が必要である。また、その場合はフィルター等を用いた分離になると予想されることから、操作上の損失が相対的に大きい、金属共存量の少ない廃棄物には適当でないと言える。

一方の無機物については、加水分解・熱分解と同様の雰囲気であることから基本的には酸化が進行しない。すなわち、比較的高い純度を要求される製品としての再利用に対応しうる手法である。

以上を総合すると、溶解が可能な対象がやや限定されるものの、有機物の残存がなく、かつ酸化による純度の低下がない金属類の回収が期待される。

6.3 処理の方針・結果に影響する要素のまとめ

上記の 6.1 節および 6.2 節における考察を整理すると、次の様な 7 点が有機・無機複合廃棄物の超臨界水処理における処理の方針や、超臨界水処理の位置付けを決定し得る要素として一般化され得ると考えられる。

1. 製品系か産廃系か・使用履歴の有無
2. 回収対象物が複数あるか
3. 回収対象物の組成比(高純度あるいは低組成比か)
4. 酸化還元による価値の低下が顕著か
5. 有機物と無機物が異相か否か
6. 取り扱いリスクの有無・種類
7. 原料として直接利用が可能な製品あるいは工程の有無

また、上記の 6.2 節における議論から、これらの要素に基づいた適不適の議論は、化学反応としてのフェイズ・プロセス設計としてのフェイズ・リスクの考慮のフェイズの 3 つに分類されると考えられる。上記の 7 項目を、3 つのフェイズの観点に基づいて分類・再配置し、未検討の廃棄物に対するキャラクターゼーションあるいはクエスチョン様の項目と

してフロー化する。また、このフローに先立って、一般的な情報として組成物の情報を得るものとするため、組成物の情報をフローの最上流に配置した。

作成した照合フローを図 6-5 に示す。複数のフェイズに関与しうる項目は、各フェイズに重複して配置した。

本フローにおいては、まず、超臨界水酸化、加水分解および水熱分解、有機物の溶解除去という反応様式の絞り込みを行う。この場合、複数の反応様式が選択される可能性もある。次いで、候補に挙げた反応様式に関して、プロセス設計によって影響される要素を反映するための考察を行い、どの反応がどのような観点において適するかを明確にする。その後、反応・プロセスの全体に対する遡及的な要素として種々のリスクに関する視点を織り込んだ考察を行い、処理の方針や結果を予測するものである。

6.4 廃棄物の処理結果の予測

本章においては、作成したフローに基づく形で、実験的検討を行っていない廃棄物の処理結果を予測し議論する。それに先立ち、既に検討が行われた廃棄物[29,31]である含油スラッジについて議論した後、他の 4 種の廃棄物について議論する。

なお、処理の予測に関する議論においては、特記ない限り処理の条件は標準的な 400 °C, 25 MPa を想定する。

6.4.1 含油スラッジ

廃棄物の性状と特徴

含油スラッジは、製鉄所の圧延工程より発生する鉱油系の潤滑油・冷却水および酸化数の異なる酸化鉄の削りくず（主成分: Fe_2O_3 ）が混合し排出されるスラリー状廃棄物である。本廃棄物は、製鉄所一箇所あたり年間数千トン程度発生するとされている。本廃棄物は高含水率かつ比較的高粘度な有機物と酸化鉄粒子の混合物であってハンドリング性が悪く、製鉄プロセスにおいて直接原料とすることが困難である。

作成したフローに基づく処理方針の決定

含油スラッジからの酸化鉄の回収に超臨界水処理を適用する場合の処理方針を考察する。照合フローに対する回答を図 6-6 に示す。

まず、反応様式の絞り込みについて議論する。本廃棄物は液体有機物と固体無機物の異相

の混合物である。そのためシリコンスラッジに類似した超臨界水による有機物の溶解除去が候補に上る。一方で、含まれる無機物が高純度あるいは少量でなく、酸化による価値の大幅な低下が予想されない。このことから、超臨界水酸化によって有機物を完全に分解することで無機物を回収する手法の採用が考えられる。なお、本廃棄物は産業廃棄物系であって使用履歴の影響はないため、化学反応に対する非意図的な影響という観点は織り込む必要がないと考えられ、各コンポーネントの挙動の議論で十分である。

次いで、プロセス設計によって影響される要素について考察する。本廃棄物に含まれる酸化鉄を直接的に何らかの製品に利用するルートは想定されない。しかし用途を製錬工程における原料として考えた場合、形態加工後に高炉へ投入しコークス還元を行う際の原料として用いることが考えられる。コークス還元は、鉄鉱石を焼結体とした後に炭素分と共に燃焼することで酸化鉄を金属 Fe にまで還元する工程であって、その原料である鉄鉱石は酸化鉄を主成分とする。このことから、回収物に含まれる酸化鉄の酸化数が増大することに大きなデメリットはなく、逆に有機物の溶解除去による「酸化状態を維持したままの有機物除去」のメリットはシリコンスラッジと比べて小さい。他の項目についても同様の観点から、酸化数に変化が生じて、より確実かつ迅速に有機物を分解除去可能な超臨界水酸化の適用が妥当であると考えられる。

また、本廃棄物の持つリスクについてであるが、本廃棄物に特別に考慮すべき情報リスクや危険性はないものと考えられる。

以上より、無機物の酸化状態は問わず、有機物を確実かつ迅速に分解除去することを目的とし、超臨界水酸化処理を行うことを想定する。

予想される回収物の性状

上記の結果より、含油スラッジからの酸化鉄回収に超臨界水酸化処理の適用を考える。本処理の有機物はシリコンスラッジと同様の鉱油系の油[31]であることから、鉄粒子の周囲に付着した潤滑油が速やかに(5 min 程度)分解されて油層を形成しなくなり、経時的に水溶性有機物濃度の減少を伴って完全酸化(15 min 程度[148])に至るものと考えられる。また、酸化鉄が系内に共存することから、酸化触媒として分解を促進する挙動が予想され、比較的短い反応時間において処理を完了し得ると考えられる。

一方の鉄酸化物であるが、超臨界水酸化の雰囲気に置かれることで、より酸化数の大きい鉄酸化物の組成割合が大きくなると予想される。このことから、最も酸化数が小さい FeO の組成比が減少し、Fe₂O₃ の組成比が増大すると考えられる。

以上を総合すると、有機物が残存しない、 Fe_2O_3 の組成比がさらに増大した酸化鉄の混合粉末を得ることができるものと考えられる。このような回収物は高炉への投入によって還元され得ることから、資源回収としての目的を達成し、製鉄所内のマテリアルフローの効率化に寄与しうると考えられる。

検討から得られた処理結果[29,31]との比較

秋月の検討より、超臨界水酸化によって 5 min 時点において固体から有機物の除去が達成されたと報告されている。一方で水溶性有機物は 40 min まで残存していることから、予想よりも有機物の除去は遅かった。無機物については、 FeO が残存しなくなり、80 %が Fe_2O_3 の混合物が得られたと報告されている。

なお、該当する文献においては超臨界水による潤滑油の溶解除去も検討されているが、溶解による除去はシリコンスラッジと異なり 5 min においても達成されていなかった。このようなことから、潤滑油の性状の差異に起因する溶解速度の差が、上述した水溶性有機物の長時間の残存に繋がった可能性はある。文献中[31]においても、超臨界水中への溶解後に酸化分解が進行するメカニズムの考察がなされている。

以上を総合すると、反応のメカニズムの細部において予測と合致しない部分があった一方で、最終的に得られる回収物の性状としてはおおむね予測した通りであるといえる。

6.4.2 IC チップ

廃棄物の性状と特徴

IC チップは、プリント基板と同様に多数の電気電子機器中に含まれる電子部品である。IC チップは高純度シリコン製の半導体基板上に回路を形成し、それを Au, Cu といった金属で配線がなされた部品を、アンダーフィルと呼ばれる SiO_2 分散エポキシ樹脂によって封止したものである。本製品は、電気電子機器中において演算や記憶といった機能に関与するものである。

作成したフローに基づく処理結果の予測

IC チップからの無機物類の回収に超臨界水処理を適用する場合の処理方針を考察する。照合フローに対する回答を図 6-7 に示す。

まず、反応様式の絞込みについて議論する。本廃棄物における組成物はいずれも固体であって、超臨界水による有機物の溶解除去は優先的な候補には上らないと考えられる。一

方で、含まれる無機物に高純度のシリコン製品であるシリコンウエハが含まれている。このことから、シリコンウエハの回収が主眼に置かれる限りにおいて、超臨界水酸化による有機物の分解除去が必ずしも適当でない。一方で、Au の回収が主眼に置かれる場合は超臨界水酸化による有機物の分解除去が有効と考えられる。ここから、超臨界水酸化による有機物の完全分解と、特に排除すべき要素が示されなかった加水分解・熱分解による有機物の形態変換の二つを考慮する。なお、本廃棄物は製品系であって、熱や電圧といった使用履歴が想定される。しかしこれらの使用履歴は X 線フィルムにおける現像操作のように組成を大きく変化させる、あるいは不純物の共存による非意図的な化学反応の影響は想定されない。

次いで、プロセス設計によって影響される要素について考察する。本廃棄物には複数の有価物が含まれている。プリント基板の場合は、酸化を利用しない場合 Au, Cu, SiO₂ といった物質の混合物であって、これを銅の乾式製錬の工程の原料として用いることができる可能性があった。一方で IC チップにはそれに加えて単体 Si が含まれており、プリント基板同様に銅の乾式製錬の工程の原料として用いることは難しいと考えられる。このことから、直接的な製品への利用ルートは想定されず、後段に無機物-無機物の分離あるいは精製プロセスを想定して考察する必要があるといえる。その場合に分離する対象は Au, Cu, Si, SiO₂ の 4 種であるが、このうち Si, SiO₂ はアルカリあるいはフッ酸による溶解が必要である。そのため、酸浸出法の一工程によって全ての金属を精錬工程に移すことは、特に有機物が残存している場合困難である。工程数の省略といった観点からは、超臨界水酸化によって封止材でもある有機物を完全に分解することがより望ましいと考えられるが、この段階で加水分解・熱分解の利用の可能性はまだ排除されない。

最後に、本廃棄物が持つリスクについて考察する。IC チップの製品としての重要な用途に記憶媒体がある。記憶のメカニズムや構造によって情報リスクは異なるが、特に不揮発性メモリと呼称される情報の記憶に電源供給の必要がないタイプの製品であった場合、廃棄物としての IC チップがもつ情報リスクは甚大である。このことから、超臨界水処理には情報の可能な限りの抹消、および処理のオンサイト性も併せて要求される。一般的に、このような記憶媒体の情報記憶メカニズムは電子、電荷の移動および保持である。このため、情報記憶に必要な領域の化学構造を変化させることで情報を抹消することが考えられる。このことは、加水分解・熱分解を利用してシリコンの酸化を回避するのではなく、超臨界水酸化処理によってシリコン基板の表面に酸化被膜を成長させるか、剛性を除去することで、情報を確実に抹消することを処理の目的として優先する必要があると考えられる。

このことから、IC チップからの無機物回収には情報の抹消および有機物の完全な除去を目的とし、超臨界水酸化反応を適用することが妥当であると考えられる。

予想される回収物の性状

上記の結果より、IC チップからの無機物回収に超臨界水酸化処理の適用を考える。本処理の有機物はエポキシ樹脂であることから、プリント基板と同様の挙動をとることが予想される。さらに、無機物の共存効果についても、Cu が系内に共存することから同様の結果が得られると考えられる。すなわち、10-30 min 程度でエポキシ樹脂が分解され固体の残存がなくなり、その後 90 min までには完全に酸化されることが考えられる。

無機物については、Au は酸化されず回収されるものと考えられる。Cu については、現時点では酸化の速度を正確に予測することはできていないが、少なくとも金属と酸化物の混合物、あるいは酸化物同士の混合物にまで酸化されることが考えられる。最後にシリコンウエハについてであるが、横[148]の報告において、反応温度 500 °C において超臨界水酸化反応を行った場合にシリコン基板に明瞭な酸化被膜の成長(> 20-30 nm)が 10 min 以降において確認された。このことから、有機物の完全な除去を期して反応を行った場合は、有機物が除去された時点においてシリコン基板の酸化被膜の成長は開始していると考えられる。

以上を総合すると、有機物が残存せず、Au, Cu 酸化物、SiO₂ 粉末、表面に 20-30 nm 以上の酸化被膜が形成されたシリコンウエハという混合物が得られるものと考えられる。

実際に得られた回収物

上述の考察と関連して、実際に超臨界水を用いて IC チップから有価物を回収する実験的検討を行った。IC チップを丸ごと 1 個(約 0.9 g)用い、温度 400 °C, 圧力 25 MPa, 時間 60 min の条件において、酸化剤有り(30 wt.%過酸化水素水 0.5 mL 使用)・無しそれぞれの酸素条件について処理を行った。処理前後の外観の変化を図 6-8 に示す。

酸化剤を用いた場合、IC チップは元の形状を失い、白色粉末、板状の固体、およびチップのピンの部分が回収された。酸化剤を用いた場合の XRD 測定結果を図 6-9 に示す。ここから、主に金属 Au および単体 Si のピークが確認され、目的とする無機物が固体として回収されたことが示された。また、形状が破壊されたほか、粉砕も容易であったことから、目的とする情報の抹消も超臨界水酸化によって達成されたものと考えられる。一方で、酸化剤を用いなかった場合はチップが僅かに丸みを帯びた程度であって、顕著な外観の変化

は確認されなかった。なお、11.4 wt.%程度の重量減少が確認されたことから、エポキシ樹脂が超臨界水中に溶解、あるいは超臨界水中において分解された可能性が考えられる。

以上より、照合フローを用いて予想した内容と概ね矛盾しない処理結果が得られたものと総括することができる。

6.4.3 脱水銀処理済みキレート樹脂

廃棄物の性状と特徴

本項で取り扱うキレート樹脂は、廃水中に含まれる水銀イオンをキレート化によって捕捉することを目的に使用される製品である。キレート樹脂の構造の一例[157]は、フェノール樹脂の骨格にイミノ二酢酸というキレート化官能基を導入したものが挙げられる。本項の考察においてはこのような構造の樹脂を想定する。このような樹脂を用いて排水処理を行い、水銀をキレート化および吸着した状態で排出される製品を脱水銀処理済みキレート樹脂と呼称する。なお、水銀イオンが含まれる組成比については、白樫ら[158]による報告の処理性能から推算すると 4.3 wt.%程度と考えられる。

作成したフローに基づく処理結果の予測

脱水銀処理済みキレート樹脂からの水銀回収に超臨界水処理を適用する場合の処理方針を考察する。照合フローに対する回答を図 6-10 に示す。

まず、反応様式の絞込みについて議論する。本廃棄物における組成物は、有機物と無機物の区分けがこれまでよりも曖昧であって、キレート化された無機イオンが有機物と共に固相に共存していると捉えることができる。このことから、有機物の溶解除去に関して不適を第 3-5 章の 3 例との相同性からは判断が困難である。

一方で、組成比の制約が想定されないことと、酸化還元による価値の変化が想定されないことから、酸化反応によって有機物を分解除去することによる水銀回収は可能であると考えられる。また、本廃棄物は製品系であることに加え、使用の際に水銀イオンのキレート化を促進する目的で添加されるヒドロキシアニモニウム塩酸塩やヨウ化カリウムのほか、廃水そのものに含まれているキレート化剤の共存が予想される[158]。このことから、本反応は有機物・無機物という単純なコンポーネントの挙動としては理解できない可能性がある。以上から、判断が困難である溶解除去を除き、いずれの反応様式も排除されなかった。

次いで、プロセス設計によって影響される要素について考察する。本廃棄物に含まれる

金属類は水銀のみである。その一方で酸化による価値の低下や組成比的な制約がない。また、水銀の回収プロセスにおける現行の精製プロセスは、高温において水銀を揮発させ蒸留するという形式をとっている[159]。この温度は 600-800 °C であって、例えば水銀の酸化物である酸化水銀(II)などは分解され単体の水銀に戻る温度である。ただし、上述のように他の無機塩の共存が予想されることから、その除去を別途考慮する必要がある。そのため本処理は、製品や原料としての直接利用よりも、回収後に精製を行ってから再度原料としての利用を考察するという、資源回収の側面が強いものと考えられる。この様な点から、超臨界水酸化による有機物の完全な分解が他の 2 つの反応様式よりも水銀の回収には適すると考えられる。

最後に、本廃棄物の持つリスクについて考察する。本廃棄物中にはイオンとして水銀が含まれている。一般的に水銀化合物はいずれも毒性が極めて強く、毒物の指定がなされている化合物も多い。すなわち、本廃棄物に対する超臨界水処理の適用には、有価物回収としてのこれまでの考察に加えて、有害物回収としての側面を考慮する必要が生ずる。このことから、単一の処理プロセスとしてみた超臨界水処理の有効性を主張しう一方、後段のプロセスへの移動の際のリスクを考慮する必要があるといえる。水銀の最も基本的な存在形態である金属水銀は常温常圧において液体として存在する。この状態にある水銀の蒸気圧は高く、飽和蒸気であれば職業上曝露の許容濃度の 200 倍にも達する(1991 年時点の文献[160]より)。すなわち、水銀が超臨界水中において金属水銀として相分離することが予想される場合、気体の生成・噴出を伴う超臨界水酸化反応の適用は大気中への水銀の放出の恐れから不適當である可能性がある。また、上記の非意図的に共存する第三成分の影響によって、使用済み X 線フィルムの酸化における Ag の溶出と同様に、水銀が残存する相が分かれる可能性が考えられ、この様な場合は有害物の処理工程が複数化する可能性があるため望ましくない。このことから、超臨界水を利用した加水分解・熱分解による処理が比較的適応性が見込めるといえるが、こちらの場合も後段における水相-水銀の分離工程との組み合わせが必要である。また、酸化を行う場合であっても、水銀が完全に酸化され酸化水銀(II)などに変換されれば超臨界水中において析出し、金属水銀よりもハンドリング上のリスクが小さくなると考えられる。また、処理後もイオンのまま残存する場合は、反応が終了してから冷却後、脱圧前に塩化物イオンを共存させることで昇こう(塩化水銀(II))とし、比較的高い溶解度を利用して最終的に昇こう水溶液として回収し、精製工程に移すことが考えられる。

以上より、本廃棄物については、作成した照合フローによって理想的な反応様式・プロセスは一義的に決定されなかった。この原因としては、極めて大きい毒性リスクを持ち、かつ回収対象物である水銀の挙動が3例の廃棄物との相同性・相違性から直接的には予想されないことにある。

一方で、照合フローに基づく処理結果の予測から、各反応様式における処理プロセスの流れがいくつか想定された。このことから、超臨界水酸化雰囲気あるいは超臨界水中における多量の水銀の挙動が実験的に解明されれば、上記のような想定と照合し反応様式の決定や処理結果の予測に繋がるものと考えられる。すなわち、未検討の廃棄物からの無機物回収における検討項目を、上述の照合フローを用いてある程度絞り込むことも可能であると言える。

6.4.4 使用済み水素化反応触媒(パラジウムカーボン)

廃棄物の性状と特徴

パラジウムカーボンは、活性炭担体上にパラジウム粒子を分散担持させた触媒である。パラジウムの担持量は、一般的には1~30 wt.%程度[161]であるとされる。このような触媒は、石油化学プラント等において種々の水素化反応に用いられる。触媒は継続的に使用された後、触媒として事業者側の期待する性能を発揮されなくなった時点で交換される。このような使用済みの触媒からのパラジウム回収について議論する。

作成したフローに基づく処理結果の予測

使用済み水素化反応触媒からのパラジウムの回収に超臨界水処理を適用する場合の処理方針を考察する。照合フローに対する回答を図6-11に示す。

まず、反応様式の絞り込みについて議論する。本廃棄物における組成物はいずれも固体であって、かつ多孔質な活性炭の孔内部に金属が分散されている。このことから、超臨界水による有機物の溶解除去は優先的な候補には上らないと考えられる。さらに、活性炭は超臨界水中において安定であることが知られている物質[162]であって、超臨界水による加水分解や熱分解によって完全に分解することが困難である。このことから、この時点で超臨界水酸化以外の選択肢が排除される。また、無機物としては出荷時の段階においては比較的高純度のパラジウムが含まれている。しかしながら本廃棄物は製品系の廃棄物であって、水素化還元反応の触媒として水素雰囲気で行われる。このような反応系においては、活性点への炭素析出や、一酸化炭素あるいはヘテロ原子による活性低下が廃棄の原因にな

ると考えられる。実際に炭化水素[163]や、硫黄[164]による触媒の被毒が検討されている。本廃棄物の場合、使用履歴の影響は使用済み X 線フィルムのような反応への不確定要素としての関与ではなく、除去対象物の種類が増加する影響と捉えることができる。パラジウムの回収に際しては、これら被毒によって生成した成分についても変換あるいは分離除去する必要がある。このような被毒の形態は、シリコンスラッジにおけるシリコン粒子と研削油のような物理的な混合でなく、化学吸着であって、分解反応によって除去する必要がある。このことから、超臨界水酸化による有機物の完全な酸化が支持される。

次いで、プロセス設計によって影響される要素について考察する。本廃棄物は製品としての出荷時点では高純度であるが、上述のような使用履歴によってパラジウムそのものの純度は低下しているものと考えられる。このことから、比較的高い純度および形状制御が要求される触媒への直接的な再利用は想定しにくい。そのため、特に化学製品への直接的な利用ルートは想定されず、この用途においては後段に精製プロセスを組み合わせる必要がある。このことからパラジウムの酸化を特にケアせず、有機物を完全に分解除去する超臨界水酸化法によって活性炭を酸化分解し、担持されたパラジウム粒子を固体として分離回収する手法を想定する。一方で、パラジウムの用途として近年注目されているのが宝飾品の用途である。宝飾品の用途に用いられるパラジウムは触媒利用のそれよりも比較的低純度であると考えられ、超臨界水処理におけるパラジウム化合物の生成および分解の挙動によっては利用可能性が考えられる。ただし、宝飾品はヒトの皮膚に長時間接する製品であることから、腐食性や酸化性といった性質を考慮する必要がある。

最後に、本廃棄物が持つリスクについて考察する。製品としてのパラジウムカーボン、乾燥によって発火する(MSDS より)ことが知られる発火性危険物である。そのため、常時湿潤状態にある必要がある。また、パラジウムの酸化によって生成する酸化パラジウムは強力な酸化剤であって、常温の大気中において水素との接触により白熱して反応する危険物である。すなわち、金属・酸化物のいずれの状態としても危険物としての取り扱いを要求される金属種であると言える。超臨界水を利用した処理においては、乾燥工程を踏まない限り金属パラジウム粉末による発火リスクや酸化パラジウムによる爆発的な還元反応のリスクは抑制される。ただし、超臨界水酸化反応に用いる酸化剤とパラジウムが系内に多量に共存する場合、パラジウムの酸化が暴走する可能性がある。これに関して、一般的に超臨界水酸化プロセスにおける利点とされる酸化反応の暴走リスクの低さは、水の熱容量が大きいことに起因するものである。そのため、酸化剤の量を抑制する、あるいは一度あたりの処理量を小さくすることによって酸化反応の暴走の対策とする。また、前項目に

において再利用用途として宝飾品を挙げたが、強力な酸化剤である酸化パラジウムの皮膚への接触は望ましくない。その一方で金属パラジウムは比較的低アレルギー性であるとされるため、金属としての回収・利用が望ましい。また、パラジウム製品は鑄造によって製作されることから、高温における酸化物の挙動によってはある程度の酸化物の残存は無視できると考えられる。

予想される回収物の性状

上記の結果より、使用済み水素化反応触媒からのパラジウムの回収に超臨界水酸化法の適用を考える。本廃棄物の有機成分は活性炭およびパラジウムに吸着した炭化水素であって、これらを二酸化炭素にまで分解することが必要である。活性炭の酸化に関しては Koda[35]のレビューにおいて、炭化水素の酸化の挙動については Guolin ら[131]の報文において検討がなされている。すなわち、10 min の処理によって固体としての有機物の残存がなくなる程度までの分解が予想される。また、上述の通り、生成が予想される酸化パラジウムは強力な酸化剤であることから、酸化触媒として上記の有機物の分解を促進し得る。

パラジウムについては、金属と酸化物の混合物、あるいは酸化物被膜に覆われた層状の形態をなすものと考えられる。上述の酸化パラジウムの酸化剤としての働きは、自身の結晶中から酸素の活性種を生ずるものであるほか、格子内の酸素の拡散速度が酸化反応よりも還元反応の方が迅速であるとの報告[165]がなされている。このことから、パラジウムが金属粒子の中心まで完全に酸化されることは考えにくく、最表面の酸化→有機物の分解に酸素を消費し最表面が還元されるという繰り返しが起こるものと推測される。一方で硫黄原子によって被毒されたパラジウムの場合については、酸素の導入によって二酸化硫黄を生じて脱離除去されるという報告[164]から、金属パラジウムへの変換が期待される。

以上を総合すると、有機物が残存せず、若干の酸化が進行したパラジウム粒子が得られるものと予想される。なお、パラジウムの融点は 1555 °C であって、酸化パラジウムの分解温度である 800 °C を大きく上回る。このことから、上述した宝飾品向けの原料としての回収物の利用可能性は排除されないと考えられる。

6.4.5 有機・無機ハイブリッドナノ粒子

廃棄物の性状と特徴

有機・無機ハイブリッドナノ粒子は、無機ナノ粒子を種々の有機修飾剤を用いて修飾・複合化した材料であって、各々の組成物単体では発現しない機能の付与、性能の向上、制

御性の獲得を期したものである。この様な材料の利用が期待される分野および用途は極めて広いが、本項における考察には、本研究室の生駒[166]が検討した銅-有機ケイ素系ハイブリッド粒子を想定する。すなわち、放熱材料として使用が可能な、有機ケイ素修飾剤にて修飾した金属銅ナノ粒子を想定する。このハイブリッド粒子がバインダー材料中に 70 % 以上の高充填率をもって分散された複合材料について、使用後に発生する廃棄物を考察する。なお、バインダー材料としてはポリシロキサンを想定し、回収対象物を Cu 粒子とする。

作成したフローに基づく処理結果の予測

有機・無機ハイブリッドナノ粒子からの Cu の回収に超臨界水処理を適用する場合の処理方針を考察する。照合フローに対する回答を図 6-12 に示す。

まず、反応様式の絞込みについて議論する。本廃棄物における組成物はいずれも固体である。また、製品化の段階でシロキサン骨格(Si-O の繰り返し結合)を持つ有機ケイ素化合物とのハイブリッド化がなされる。このことから、無機成分として Cu および Si が含まれる製品であって、無機物として見た場合の純度は低下していると考えられる。このことから、有機物の確実な分解除去が目的となる。また、本廃棄物は製品系であるが、その使用履歴は放熱材料であることから化学反応による大幅な成分の変化は考えられず、各コンポーネントの挙動を把握することで現象を理解できる。このことから、超臨界水酸化、あるいは超臨界水中における加水分解と熱分解を利用することによって Cu の再資源化をねらう。

次いで、プロセス設計によって影響される要素について考察する。本廃棄物中に含まれる Cu ナノ粒子は、それ単体として見れば高純度であるが、上述の通りケイ素骨格の化合物が共存することによって全体としては純度が低下している。そのため高純度の金属 Cu としての用途に直接的に利用することは困難である。銅の製錬として考えると、Cu の酸化が回避され、かつ Si が最終的に SiO₂ の形態で残存する場合は乾式製錬の原料として、またそうでない場合も酸浸出によって湿式製錬の原料とすることが考えられる。また、この観点から、特に湿式製錬原料と考える限りにおいて、Cu の酸化による大幅な価値の低下は想定されない。このことから、超臨界水酸化による有機物の完全な酸化が支持される。ただし、この段階において加水分解および熱分解は排除されない。

最後に、本廃棄物が持つリスクについて考察する。ナノマテリアルは高機能であると同

時に皮膚からの吸収・肺への沈着といった、ヒトの健康被害を引き起こすリスクを抱えているとされる[167]。これはナノリスクと呼称される。本廃棄物の超臨界水処理においては、後段の精製プロセスにおけるハンドリングのリスクを低減することが求められる。生駒[166]の検討より、銅ナノ粒子表面に吸着した有機修飾剤によって粒子凝集が抑制され、粒子サイズが維持されることがわかっている。すなわち、修飾剤の分解によってナノ粒子の凝集が進行する状態にし、回収物における Cu の粒子径を増大させることによって上述のリスクを低減できる可能性が考えられる。

予想される回収物の性状

上記の結果より、有機・無機ハイブリッドナノ粒子からの Cu 回収に超臨界水酸化および超臨界水を利用した加水分解・熱分解の適用を考える。

本廃棄物に含まれる有機成分はポリシロキサン系ポリマーおよび有機ケイ素修飾剤である。すなわち、酸化反応においては側鎖の炭素骨格は完全に酸化されと考えられる一方で、残存するシロキサン骨格より生ずる SiO_2 粒子の析出が予想される。また、加水分解・熱分解において完全に側鎖が中心の Si 元素から切断された場合は、側鎖の構造に依存して水溶・相分離・析出などが予想される。もっとも単純なメチル基～C4 程度までのアルキル基であればガスとして、それ以上から蟄化するまでの分子量では油層が形成されと考えられる。そのためアルキル基の場合、側鎖の炭素数が 5 以上の場合は固体回収において再付着の恐れがあるため超臨界水酸化、それ以外は加水分解・熱分解といった反応様式の使い分けが重要であると考えられる。また、酸化の場合は Cu の共存効果による酸化分解の促進が予想される。なお、生駒[166]の検討における有機ケイ素修飾剤の側鎖はメトキシ基、メチル基、およびエポキシシクロヘキシル基であった。このことから、メタノール・メタン・シクロヘキサノールの生成が予想され、加水分解・熱分解による有機物の除去が期待できる。

無機物に関しては、Cu のナノ粒子および上述の通り生成が予想される SiO_2 粒子である。酸化の場合についてのみ、Cu の酸化が予想されるが、これまでに検討したプリント基板や、挙動の予測を行った IC チップと異なって粒子径が小さく、粒子表面への酸素の輸送や、粒子の中心への酸素の輸送が相対的に迅速であると考えられる。そのため、これまでの検討例と比較してより CuO の比率が大きい回収物が得られると考えられる。また、有機修飾剤が除去されたナノ粒子は凝集が起きるため、ある程度処理時間を長く取ることによって、ナノリスクを低減した回収物が得られると考えられる。

以上を総合すると、無機成分として金属 Cu あるいは Cu 酸化物、および SiO₂ 粒子の混合物が得られる。酸化の場合は有機物の残存はないと考えられる一方で、加水分解および熱分解の場合は側鎖の分子量や官能基によって気体として逃散・油層形成といった挙動が異なることが予想される。そのため比較的分子量あるいは極性の側鎖を持つポリシロキサンに対して加水分解・熱分解、それ以外は酸化といった使い分けが可能と考えられる。

6.5 超臨界水処理の適応性および適応範囲について

ここで、本論文で取り扱った廃棄物についての実験的検討、および考察から超臨界水処理の適応範囲について論ずる。上述した照合フローにおいては、より望ましいと考えられる反応の様式を、超臨界水酸化・加水分解および熱分解・有機物の溶解除去という3つの選択肢から考察していく方式を採った。このため、考察の中で排除した選択肢(反応様式)に、「その反応様式の超臨界水処理では無機物回収が困難なケース」が含まれる可能性がある。また、逆に採用された選択肢については、超臨界水処理の適用が望ましい、あるいは何らかの優位性を獲得し得る可能性がある。

また、上述の照合フローは超臨界水処理の一般的理解や適応性の考察を期して作成したものであるが、その考察にはある程度実験事実に基づいた要素が含まれている。このため、それらの要素を排し、廃棄物性状の指標にのみ基づいて超臨界水処理の適応性を考察する必要がある。そこで、廃棄物性状の指標をスコア化し、それに対して統計学的手法を用いることでリサイクルマップを作成し、超臨界水処理の適応範囲について論ずる。

6.5.1 廃棄物処理技術としての超臨界水

廃棄物処理技術群における超臨界水の位置付け

適応範囲の描出に先んじて、各反応様式の廃棄物処理としての位置付けについて論ずる。図 6-13 に、各種廃棄物処理技術の処理目的、適する廃棄物の種類、廃棄物処理法の目的範囲、および各反応様式の超臨界水処理の目的範囲の概念図を、特許動向[168]を参考に作成し示す。各々の廃棄物処理技術は異なる対象物に対し、異なる目的を持って適用されていることが示されている。これ以外にも、特に廃液についてはアルカリ塩素法によるシアンの分解や、強酸あるいは強塩基の中和処理、促進酸化法による有機物の酸化分解等、性質に合わせた種々の無害化法が実用されている。

一方で超臨界水処理の特徴は、条件変化に伴う物性の可変性およびそれに起因する反応場の調整性であって、反応条件や反応装置の選択によって、異なる反応様式にて処理目的を

達成することが期待されると考えられる。この各々の反応様式に、廃棄物処理技術群における位置付けの違いが反映される。超臨界水酸化は、ほとんどの有機物を CO_2 にまで完全に分解することを主な処理目的とする。すなわち、有機物の固体としての容積、あるいは固体としての組成比を 0 にまで減容すると捉えることができる。その他、有機物が有害物である場合は、少なくとも部分構造レベル、より望ましくは完全に酸化分解することによって有害性の低減を図ることができる。その他、部分酸化のように酸素量を抑制することで、燃料化や有機合成のような手法としても用いることができる。超臨界水中における加水分解や熱分解は、主にポリマー類の加水分解によるモノマー化、バイオマスの加水分解抽出による有機物回収あるいは燃料化が主な目的となる。また、上述した部分構造の分解による有害な有機物の無害化などには、加水分解で対応できる場合も考えられる。超臨界水を用いた有機物の溶解除去は、分離や洗浄に類する技術であると考えられる。

一方で、図 6-13 に挙げた超臨界水処理以外の廃棄物処理技術群は、主に廃棄物の適正処理を目的として適応されるものである。これらが有機・無機複合廃棄物から無機有機物を回収する目的で適用される場合、他技術との組み合わせによって対応されることが多い。例えば使用済み X 線フィルムからの銀回収における現行法は燃焼法であるが、銀そのものの回収は灰分の酸抽出によるなど、前処理としての取り扱いになる。また、溶媒洗浄についても、洗浄後の溶液の処理が別途必要となることが考えられる。

これに対して超臨界水処理は、適した廃棄物に用いれば、ワンポット処理として回収物をそのまま製品あるいは製錬工程の原料として再利用しうる。その他、特に加水分解についてはモノマー化によって得られる化学原料と無機有機物を同時にリサイクルできる可能性がある。また、有機物の溶解除去についても、有機物を溶解した超臨界水のラインに酸化剤を別ラインから供給するといった装置設計の工夫により、除去後の有機物を冷却脱圧することなく分解処理し得る。

この様に、超臨界水処理は、廃棄物の適正処理の延長として無機物回収を行うだけでなく、無機物回収を目的とし、かつ他の利点を生ずる技術となり得ると考えられる。

超臨界水技術の優位性について

一方で、超臨界水技術の特徴として、大スケールの反応器を設計した場合等においては耐圧に必要な肉厚の増加が著しいことや、熱効率の観点などからスケールメリットが得られにくい欠点を抱えている。また、同一スケールの熱処理などと比較して、単純に消費エ

エネルギーや環境負荷において強力な優位性を主張しにくいことが既往研究において示されている。Kikuchi ら[169]は、大学における実験系廃液の超臨界水酸化処理について種々のシナリオを仮定し、噴霧燃焼法と比較する形で LCA による評価を行っている。その結果、立ち上げや運転に要する電力の環境負荷が大きいため、噴霧燃焼法よりも大きい環境インパクト(ヒト健康インパクトで 2-3 倍程度の値)が算出されている。その他、Gasafi ら[170]が検討した下水汚泥の超臨界水ガス化に関する LCA においても、加熱に要するエネルギーが温暖化ポテンシャルを引き上げているとしている。また、Vadillo ら[171]が検討した可燃性廃液の超臨界水酸化処理のコスト試算においては、熱回収を最適化することによって現行法に対して competitive になるとされている。このように、現行法のスケールで、直接的に現行法を代替する目的で超臨界水処理を適用・導入し、大きな利点を期待することは困難であると考えられる。

一方で、上述の文献のいずれにおいても、LCA による試算やコスト試算に反映することが困難であるとされる超臨界水処理の利点について言及されている。例えば Kikuchi ら[169]の報告においてはダイオキシンや粉塵の生成リスクが噴霧燃焼法に比べて低い点において超臨界水酸化法が有利であるとしている。Gasafi ら[170]の報告においては、特に下水汚泥の脱水・乾燥工程は酸性化インパクトが大きいため、これを省略できる点が超臨界水ガス化法の利点であるとしている。Vadillo ら[171]の報告においては、燃焼による減容化と埋め立て処分の組み合わせに対し、爆発や暴走のリスクが低く比較的安全なプロセスで完全分解を行うことの優位性が主張されている。

以上のような点から、超臨界水処理をできる限り小規模、かつ安全性の高いオンサイト処理として適用することが望ましく、かつなるべく多くの前処理・後処理工程を省略し得る廃棄物に対してより優位を見込める処理技術であると総括できる。

また、プリント基板の超臨界水処理や、上に考察した有機・無機ハイブリッドナノ粒子の超臨界水処理のように、類似した反応装置を用いて大きく異なる性状の回収物を得ることによって異なる処理目的を達成し、なおかつそれを原料として用いることができる製錬工程が異なっている場合がある。これに関しては、各廃棄物を出発物質としたリサイクルフローの中で、超臨界水を組み込むことが可能な箇所が複数パターン存在し得るという点で、廃棄物の性状だけに依存しないリサイクルフローを設計できる可能性をもつ技術としての優位性を、上記の点とは別途に主張し得るものと考えられる。

6.5.2 超臨界水処理の適応範囲

一般的に適さないとされる廃棄物

ここで、超臨界水処理が一般的に不適當であるとされている廃棄物の特徴について論ずる。

有機・無機複合廃棄物に限らず、廃棄物の超臨界水処理の目的は、主に「有機物の分解による無害化」「有機物の分解による有価物創成」「有機物の溶解除去あるいは抽出」「無機物の析出」などである(後述)。このため、この目的を超臨界水の物性によって達成し得ない廃棄物の処理は困難である。すなわち、例えば、放射性核種の崩壊による放射能の除去、無機物と無機物の分離といった目的での超臨界水処理は適応しない。

その他、超臨界水による処理が一般的に不適當とされる廃棄物として、強酸・強アルカリ・含ハロゲンイオンの廃液や、高濃度の無機塩が含まれる廃液などが挙げられる。このような性質をもち、かつ有機・無機複合廃棄物の一例として、本研究室から実際に排出された廃液の組成を次に示し論ずる。

硝酸イットリウム	0.0042 %
オキシ硝酸ジルコニウム	0.044%
硝酸バリウム	0.029 %
硝酸セリウム	0.072 %
メタノール	0.056 %
アセトン	0.13 %
硝酸(単一成分として pH=2 相当)	0.063 %
水	残り全て

なおこの廃棄物は、廃棄物処理法において定められた特別管理産業廃棄物(pH2.0 以下の廃酸)に該当する。

この様な廃棄物の超臨界水処理において、一般的に問題となるのは反応管の腐食である[172]。また、腐食の抑制を目的に行う中和操作で生成する無機塩は、超臨界水中において析出することで固体-固体の接触面における腐食および閉塞による連続運転の阻害等をもたらす。また、もう一つの問題として、回収対象物である無機有価物の組成が極めて少なく、1 wt.%にも満たないことが挙げられる。このことから、腐食の緩和あるいは無機塩析

出の抑制を目的に廃液を希釈した場合、十分に無機物有価物を析出および回収できない恐れがある。

既往の文献において、反応管の腐食の様式のレビューに加え、その減肉速度がまとめられている[172]。この減肉速度が変化せず腐食を受け続ける仮定の下、法令に基づくチューブの耐圧に必要な計算式(下記[173-174])を用いて耐圧に必要なチューブの厚さを試算した。

$$t = \frac{P D_o}{2\sigma a \eta + 0.8P} \quad (P \leq \sigma a \eta / 2.6)$$

$$t = \frac{D_o}{2} \left[1 - \sqrt{\frac{\sigma a \eta - P}{\sigma a \eta + P}} \right] \quad (P > \sigma a \eta / 2.6)$$

t : 管の最小厚さ/mm D_o : 管の外径/mm P : 設計圧力/MPa

σa : 設計温度における材料の許容引張応力/N mm⁻²

η : 溶接継ぎ手の効率(1 とする)

1/2 inch チューブ(肉厚 1.24 mm)においては 9.3 hr, 1/16 inch チューブ(肉厚 0.25 mm)においては 20.4 hr で、一般高圧ガス保安規則における耐圧 25 MPa を維持できなくなると考えられる。また、遊離ハロゲンの共存下においてはさらに腐食が深刻となる。

一方で、硝酸を水酸化ナトリウムによって硝酸ナトリウムとし中和することを考える。本廃棄物に含まれる硝酸が全て中和され硝酸ナトリウムとなった場合、その濃度は 850 ppm であって、既往の文献において報告されている 450 °C, 25 MPa における溶解度 511 ppm を上回っており、反応中に析出が起こることが予想される。この様な析出の有無を、溶解度に基づき敢えて指標化するのであれば、450 °C, 25 MPa において処理を行うと考えた場合、硝酸濃度 379 ppm 以下、あるいは水酸化ナトリウム濃度 240 ppm 以下であれば析出が回避されると考えられる。すなわち pH の範囲で示すと、2.22 < pH < 11.8 であれば、上述した固体-固体の接触面における腐食および閉塞のリスクは比較的小さいと考えられる。ただしこの試算は硝酸および水酸化ナトリウム単体の系において、完全解離を仮定した試算であることから、今回の例で述べたような共役の塩が共存するケースにおいてはより pH の範囲を狭く考える必要があるといえる。

このように、強酸・強アルカリ・遊離ハロゲン・高濃度の無機塩が含まれる物質は超臨界処理には一般的に不向きである。また、初期組成物として遊離ハロゲンが含まれていな

い場合であっても、ポリ塩化ビニルの様に有機物の構造中にハロゲンが含まれる物質の場合は、分解過程において遊離ハロゲンを生ずる可能性がある。この場合においては、Yinら[56]の検討における、NaOHを用いたナトリウム塩としてのトラップおよび超臨界水場における析出が対策として挙げられるが、その場合は上述のような閉塞および析出部位の腐食についての対策をさらに講じる必要がある。

本論文で取り扱った廃棄物からの適応範囲の描出

第3-5章において3種、本章においては追加5種の廃棄物についてこれまで議論してきた。ここで、各々の廃棄物の性状を、図6-5の照合フローや、第3-5章における知見を参考に選択し、スコア化した。各廃棄物について、考慮する廃棄物性状は下記の通りである。なお、特記ない限りスコアおよび回答は「3:はい 2:部分的にはい、条件付きではい、どちらでもない、不明 1:いいえ」とした。

- A. 無機物が複数含まれる
- B. 無機物の組成比 (> 60 wt.%=1, > 20 wt.%=2, それ以下=3)
- C. 酸化により無機物の価値が下がるか
- D. 酸化物の熱分解温度 < 400-600 °C
- E. ポリマーの重合様式(縮合=3, それ以外=2, ポリマーでない=1)
- F. 炭素質な固形の有機物でない
- G. モノマー固体の溶解度低い or チャー生成あり
- H. オンサイト処理や水中における処理で軽減されうるリスク
(個人情報、乾燥発火、etc)がある
- I. 回収物をそのまま原料や製品に

スコア化した全8種の廃棄物の性状を表6-1に示す。なお、プリント基板は8種類全てを評価すると解析に偏りが生ずると考えられるため、プリント基板Aを代表的なものとして取り扱った。

このスコア表に基づいて超臨界水処理の適応範囲を議論する。これらの廃棄物性状指標は評価軸であると考えられるが、この段階においてプロットの次元が9となってしまうため直感的な理解が難しい。そこで、このスコア表に対して統計学的解析を行い、廃棄物性

状の指標を圧縮することで指標数を 2-3 点にまで減少させ、それを各廃棄物について固有のスコアとしてマッピングすることによって、各反応様式の超臨界水処理の適応範囲を可視化することを試みた。解析は主成分分析により、統計解析ソフトウェア IBM SPSS Statistics 22.0 を用いて行った[175]。

解析結果を表 6-2 に示す。(a)共通性より、各廃棄物指標はいずれも大きな値を示しており、共通因子の影響が強いことが示されている。また、(b)各指標の固有値およびその寄与率より、3 つの共通因子にて寄与率 81 %が得られた。このことから、上述した廃棄物指標を 3 つの共通因子(主成分)にまで圧縮しても、その廃棄物の性状を概ね良好に表現し得ると考えられる。また、(c)成分行列より、各主成分に比較的強い相関を示す廃棄物指標は次の通りとなった。

成分 1: BFGI

成分 2: ACD

成分 3: EH

例えば、「無機成分が多く、酸化により無機物の価値が下がり、酸化物の熱分解温度が超臨界水処理温度よりも高い」廃棄物は成分 2 について高いスコアを示す。このような観点から考察すると、成分 1 は有機物の溶解除去に、成分 2 は超臨界水酸化に、成分 3 は加水分解と水熱分解に、それぞれ関与する成分であると考えることができる。このことから、成分 1 を「有機物と水の相挙動」、成分 2 を「無機物の酸化挙動」、成分 3 を「有機物の加水分解性」と決定した。この様に決定された各指標の因子負荷量と各指標のスコアの線型結合にて、それぞれの廃棄物について、各成分の因子得点が得られる。廃棄物ごとに、各成分の因子得点をプロットした図をリサイクルマップと称し、図 6-14 に示した。なお、3 つの図はいずれも同一の図を視点を変えて見たものであり、以降このリサイクルマップを使用する際は同様に 3 パターンの視点から見たものを掲載するものとする。

各主成分は、絶対値の大きい負の値を示すほどその成分に関係する反応様式の適応性が高く、逆に絶対値の大きい性の値を示すほど適応性が低い。このことから、リサイクルマップ中において示された外枠(得られる因子得点の最大あるいは最小を示す枠ではない)のうち、図中奥側の底面にプロットされる方が、適応性の高い反応様式を持ち得る廃棄物であると考えられる。

この様なマップにおいて、比較的近い位置にプロットされる廃棄物には、類似した反応

様式への適不適の傾向があるものと考えられる。また、一見して遠い位置にプロットされているようでも、ある方向から見た投射平面状において近い位置にプロットされている場合は、その評価軸となった成分に関連する反応様式については類似の傾向を示すものと考えられる。

この様な観点から図 6-14 を見ると、作成したリサイクルマップにおいては、2 種類のスラッジや、プリント基板と IC チップというように、形態や回収対象物が類似した廃棄物が比較的近い位置関係にあり、一方で使用済み X 線フィルムやパラジウムカーボン、脱水銀処理済みキレート樹脂は孤立した位置にプロットされていることが確認された。ここでリサイクルマップにおいて、超臨界水酸化、加水分解・水熱分解、有機物の溶解除去という 3 つの反応様式それぞれの適不適を示す。なお、処理が適する廃棄物を「3 つの反応様式のうち、その処理方法でのみ処理できる」または「その処理方法で他の 2 種の反応様式よりも明らかに望ましい回収物が得られる廃棄物」、適さない廃棄物を「その反応様式では無機物回収あるいは反応の目的が達成され得ない」「その反応様式によって回収対象物に明確なマイナスの影響を及ぼす」廃棄物と定義する。この様な、各反応様式の超臨界水処理の適不適の範囲を図に示す。超臨界水酸化については図 6-15、加水分解・水熱分解については図 6-16、有機物の溶解除去については図 6-17 に示した。ここから、「ある反応様式によって処理することが適した廃棄物群」、あるいは「ある反応様式によって処理することが適さない廃棄物」として、廃棄物をリサイクルマップ上で定量的にグルーピングあるいはゾーニングすることは困難であったが、処理が適する廃棄物と適さない廃棄物がそれぞれ二次元的あるいは三次元的に逆方向に位置することが確認されたと言える。加水分解については処理が適する廃棄物の印がないが、IC チップやプリント基板といった廃棄物については比較的良好的な処理結果が得られることから、上述のように廃棄物の適不適が、マップ上の逆方向に配置される形で示されるという考察に矛盾しないと考えられる。なお、加水分解と相関が強いと考えられた成分 3 には廃棄物のリスクに関する指標が含まれ、かつ有機物の加水分解性を示す指標 E と逆の強い相関を示している。ただしこのことは、「超臨界水処理によってリスクを低減し得ない廃棄物が加水分解に適しており、リスクを低減し得る廃棄物は加水分解に適さない」というよりも、「加水分解の適応性については、リスクの考慮に先んじて有機物が分解するか否かを判断する必要がある」と考えられる。

この様なマップ上における各反応様式の適不適の傾向を総括して概念図化すると図 6-18 の様になると考えられる。図中の矢印は、先端に向かうほどその反応様式が適することを示しており、いずれもマップの外側に向かって適応性が高い領域が分布している。また

ここから、超臨界水酸化・加水分解および水熱分解・有機物の溶解除去がその適不適の範囲を異にしていることがわかる。

算出される因子得点と適不適の考察から、リサイクルマップ中においていずれの得点も正の値で大きい絶対値を示す場合(マップ中、天井面の手前側にマッピングされる場合)に加えて、図中に×で示した様にマップの中心に近く、いずれの反応様式も適応性が高くない廃棄物については、超臨界水を利用した無機有機物回収そのものが適応しない可能性が考えられる。ここから、上述した「一般的に超臨界水処理が不適当とされる廃棄物」に加えて、この様に廃棄物性状の指標から因子得点を得、リサイクルマップの中でいずれの反応様式も適すると判断されない位置(本検討においてはマップの中心)に置かれるかどうかを検討することで、超臨界水の適応範囲を明示し得る可能性が示唆されたといえる。

それに加え、リサイクルマップの作成によって、大きく異なる適応範囲を持つ各反応様式を水という単一の溶媒系において対応し得る可能性が視覚的に示されたと捉えることができる。これは同時に、超臨界水の重要な特徴の一つである反応場の可変性と、それに起因する適応性の高さを示唆するものと考えることができ、近年の多様化した廃棄物への対応という課題に対する解決策を与え得る技術として超臨界水処理法を提案できる可能性を示唆していると結論付けられる。

6.6 照合フローおよびリサイクルマップの位置付け

本章において作成した、廃棄物性状の照合フロー(図 6-5)およびリサイクルマップ(図 6-14)のそれぞれの位置付けや、他の廃棄物についての使用の指針について論ずる。

照合フロー、リサイクルマップのいずれも廃棄物性状の指標に基づくものであるが、その位置付けや用途はやや異なっている。

照合フローは第 3-5 章において得られた知見を参考に、超臨界水酸化、加水分解・水熱分解、有機物の溶解除去という各々の反応様式において処理の結果を左右し得る廃棄物性状のクライテリアを階層状に配置したものである。また、この照合フローは未検討の廃棄物の性状を照らし合わせることによって適すると思われる反応様式、および処理における挙動を(場合によっては既往研究において得られた、単一成分の超臨界水中における挙動に関する知見も含めて)予測考察する目的で使用すると考えられるものであって、超臨界水中における化学反応に関連する知見をある程度までは要求するものである。

一方でリサイクルマップについては、その作成の段階において照合フローを用いた予測結果を使用しているが、その作成はあくまでも超臨界水中における挙動とは無関係に列挙

された廃棄物性状の指標のスコアと、それに対する統計学的解析によるものである。また、解析によって最終的に得られる因子得点をマッピングし、そこから超臨界水処理の各反応様式の適不適を視覚的に示すものであって、そのシーケンスにおいては超臨界水についての知見が関与しないことを特徴としている。このため、未検討の廃棄物についてリサイクルマップを用いる場合は、廃棄物性状の指標を一問一答的にスコア化し、各主成分と性状指標の相関係数を用いて合成スコアを算出することでマッピングを行い、しかる後に適する反応様式を判断するものである。

以上を総括すると、照合フローは超臨界水処理を実際に行う作業者向け、リサイクルマップはある廃棄物について超臨界水処理を依頼する事業者向けの色合いが強いと考えられる。すなわち、これらを用いた超臨界水処理の検討は、

- ① 一般的に超臨界水処理が不適當である廃棄物を篩い分けする
- ② リサイクルマップにより、適応する反応様式がいずれであるか、あるいは超臨界水処理そのものが適さないかを判断する
- ③ 照合フローを用い、超臨界水処理における挙動や、後段のプロセスとの繋がり、リスクの取り扱い等について考察する
- ④ 示された指針に基づく形で実験的検討を行い、最適条件を検討すると共に、予測されなかった現象の有無について確認する

以上のような手順で進行するものと推察される。

6.7 本章のまとめ

本章においては、超臨界水処理の一般的理解と、それに基づく未検討の廃棄物の処理方針の決定および挙動の予想、ならびに超臨界水処理の適応範囲について議論した。

まず、これまでに検討された3例の廃棄物について、重要な反応経路や有機物除去のメカニズムに影響を与えうる各廃棄物の性状をいくつかずつピックアップした。

次いで、反応様式を超臨界水酸化、加水分解および熱分解、溶解除去の3種に分類し、それぞれの反応様式の適応性が高い/低い場合の原因や、どのような回収物が得られるかを整理統合した。

この様な考察に基づいて、処理の様式を決定し得る、あるいは回収工程中における超臨

界水処理の位置付けを決定し得る要素として以下の七点を抽出した。

1. 製品系か産廃系か・使用履歴の有無
2. 回収対象物が複数あるか
3. 回収対象物の組成比(高純度あるいは低組成比か)
4. 酸化還元による価値の低下が顕著か
5. 有機物と無機物が異相か否か
6. 取り扱いリスクの有無・種類
7. 直接利用が可能な製品の有無

この七点を反応様式のフェイズ・プロセス設計のフェイズ・取り扱いリスク等のフェイズに分類し、Q&A 様の照合フローとして再配置した。

これに基づき、既往の研究として超臨界水による無機有機物回収が報告されている含油スラッジに加え、IC チップ、脱水銀処理済みキレート樹脂、使用済み水素化反応触媒(パラジウムカーボン)、有機・無機ハイブリッドナノ粒子の計 5 例について、処理方針の決定および予測を行った。その結果、上記の照合フローを用いた考察により、脱水銀処理済みキレート樹脂を除いて処理方針が決定され得、定性的ではあるが処理の結果についても予測がなされた。脱水銀処理済みキレートについては、毒物である水銀の超臨界水中における挙動について、第 3-5 章の検討の類推から判断することはできなかった。その一方で、それぞれの反応様式を選択した場合における処理フローの流れを部分的に予想することができた。

次いで、超臨界水処理の適応範囲について議論する目的で、廃棄物の性状を示す指標を 9 種、上述の照合フローや第 3-5 章にて得られた知見に基づいて設定し、各廃棄物の性状指標ごとのスコアを作成した。作成したスコアに対して主成分分析を行うことで、合成変数の形で廃棄物指標を 3 つにまで圧縮した。この 3 つの主成分はそれぞれ、「有機物と水の相挙動」、「無機物の酸化挙動」、「有機物の加水分解性」に関連すると考察された。

各々の主成分の因子得点を廃棄物ごとに算出し、それをリサイクルマップという形で三次元プロットした。このリサイクルマップにおいて、それぞれの反応様式の超臨界水処理の適不適が大まかに視覚化された。各々の反応様式はマップ上において大きく異なる適応

範囲を示し、それらを単一の水という溶媒を用いて条件操作によって対応できる点から、超臨界水処理の適応性の高さが視覚的に示された。

最後に、以上のように作成した照合フローおよびリサイクルマップを実際に用いる場合においては、「リサイクルマップによる適応性の判断→照合フローによる処理の挙動の考察」の手順であることについて述べた。

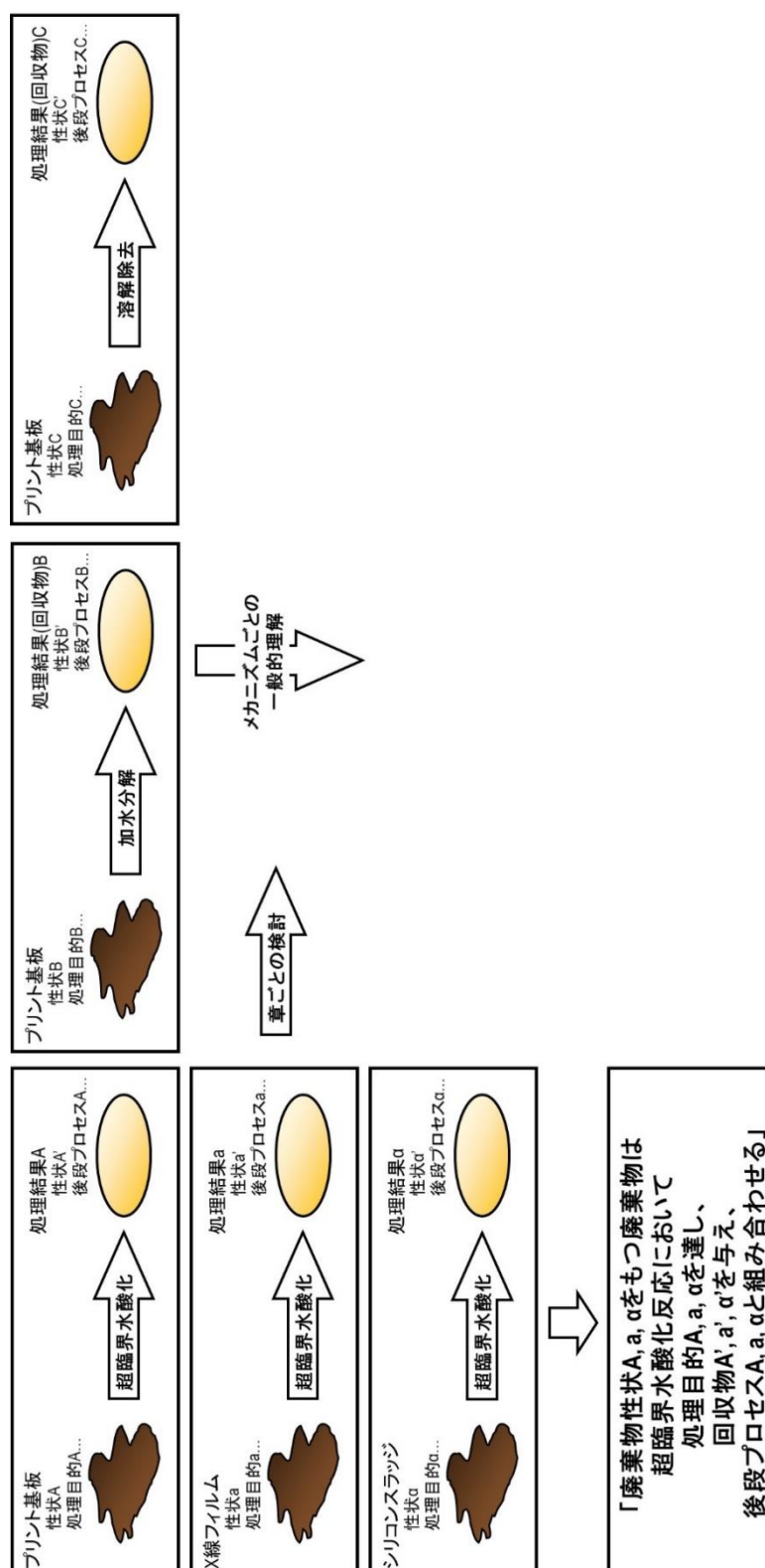


図 6-1 一般化の概念図

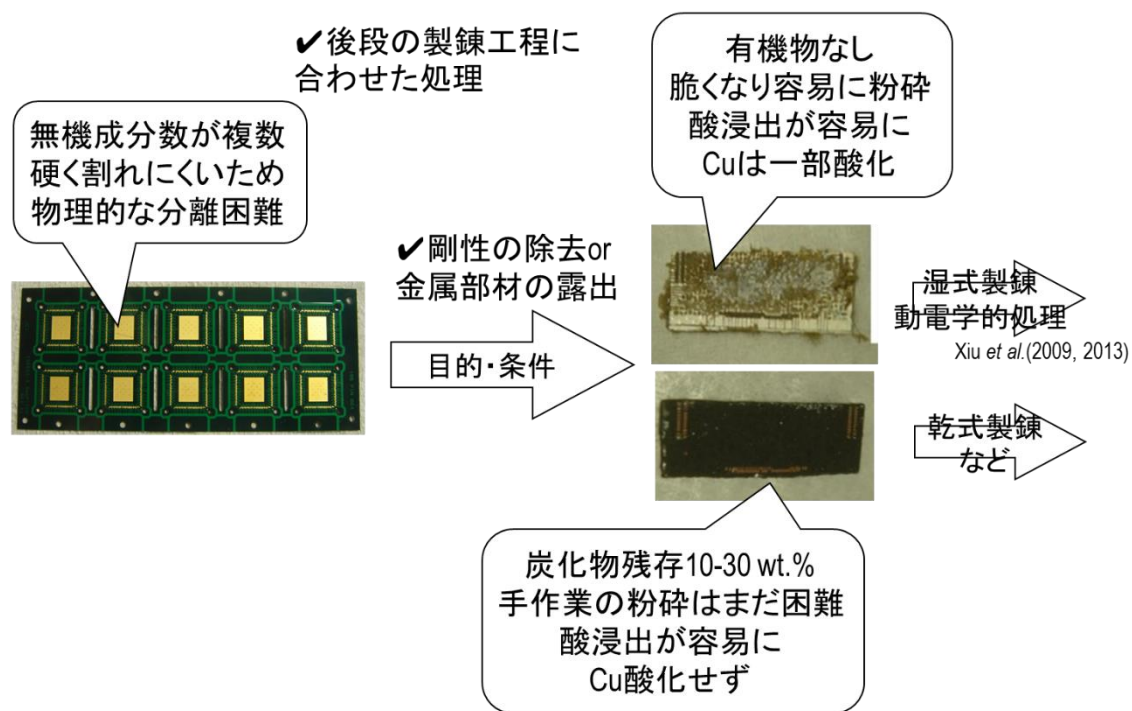


図 6-2 プリント基板の処理の全体像

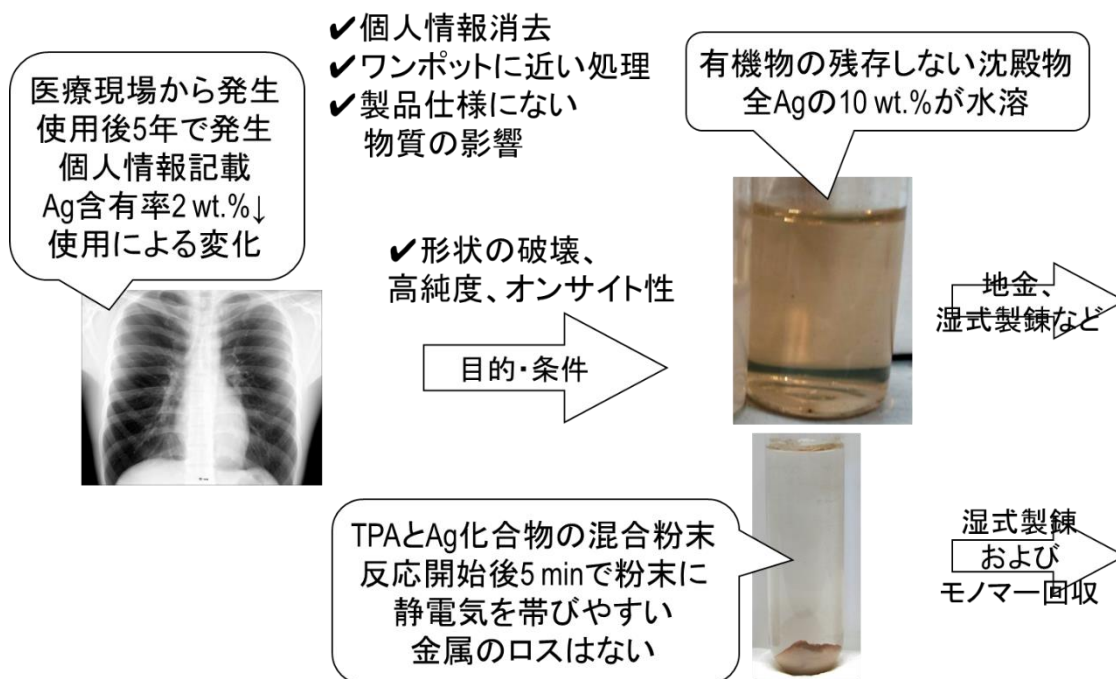
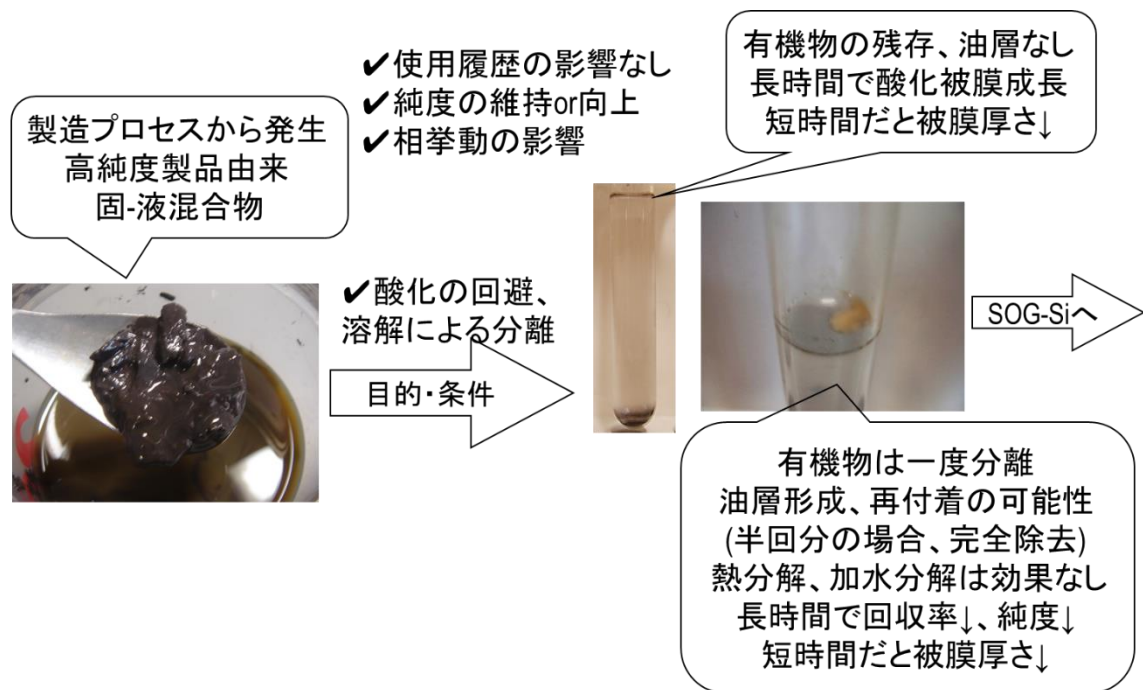


図 6-3 使用済み X 線フィルムの処理の全体像



横卒論(2010), Yoko *et al.* (2013).

図 6-4 シリコンスラッジの処理の全体像

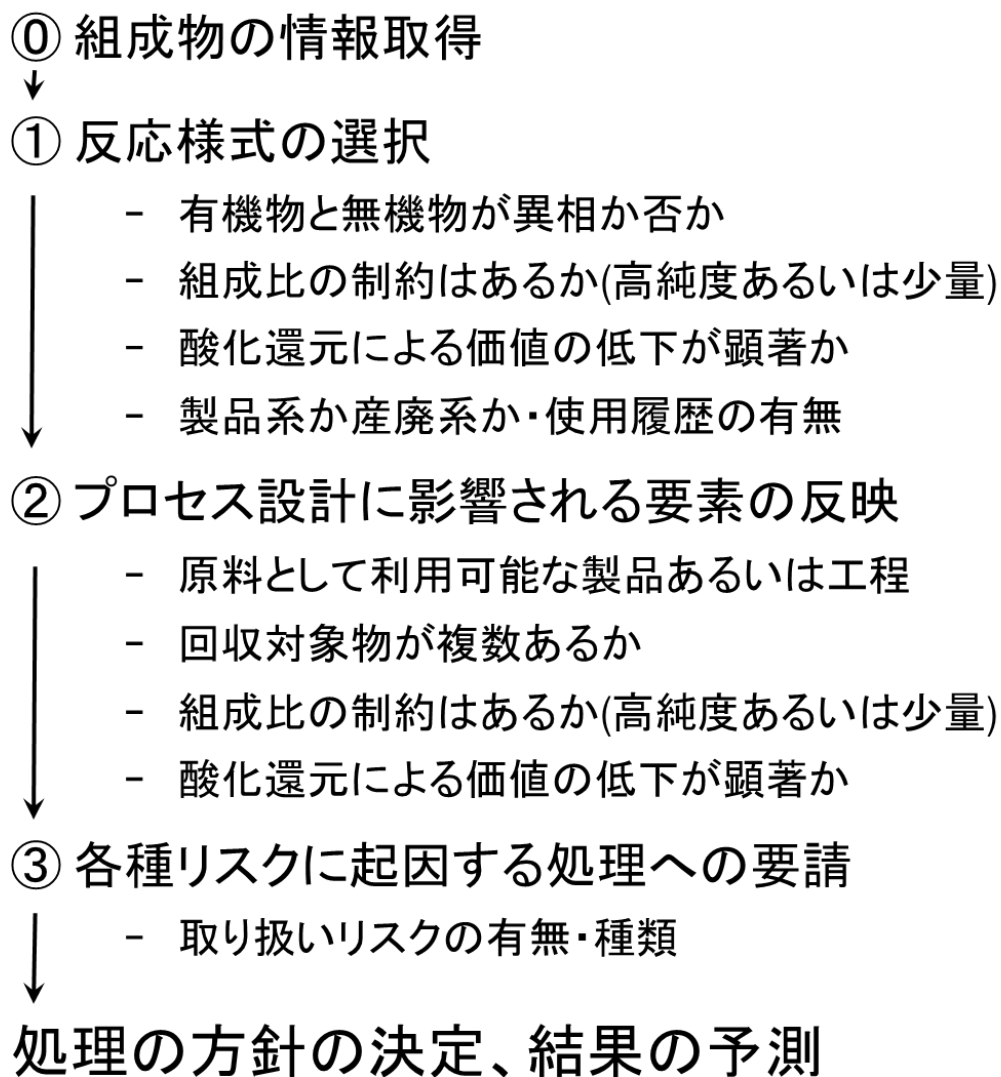


図 6-5 廃棄物性状の照合フロー

① 組成物の情報取得



② 反応様式を選択



- 有機物と無機物が異相か否か → 異相である
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → いずれでもない
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著でない
- 製品系か産廃系か・使用履歴の有無 → 産廃系であり使用履歴なし

③ プロセス設計に影響される要素の反映



- 原料として利用可能な製品あるいは工程 → 高炉原料
- 回収対象物が複数あるか → 酸化鉄のみ
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → いずれでもない
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著でない

④ 各種リスクに起因する処理への要請

- 取り扱いリスクの有無・種類 → 特になし

図 6-6 含油スラッジの照合フロー

① 組成物の情報取得



② 反応様式を選択



- 有機物と無機物が異相か否か → 異相でない
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → 一部の組成物が高純度
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 一部の組成物で顕著
- 製品系か産廃系か・使用履歴の有無 → 製品系、熱や電圧

③ プロセス設計に影響される要素の反映



- 原料として利用可能な製品あるいは工程 → なし
- 回収対象物が複数あるか → Au, Cu, Si
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → 一部の組成物が高純度
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 一部の組成物で顕著

④ 各種リスクに起因する処理への要請

- 取り扱いリスクの有無・種類 → 記憶媒体のため、情報リスク

図 6-7 IC チップの照合フロー

(a) 未処理



(b) 処理後、酸化剤あり



(c) 処理後、酸化剤なし



図 6-8 IC チップの超臨界水処理前後の外観
(400 °C, 25 MPa, 60 min)

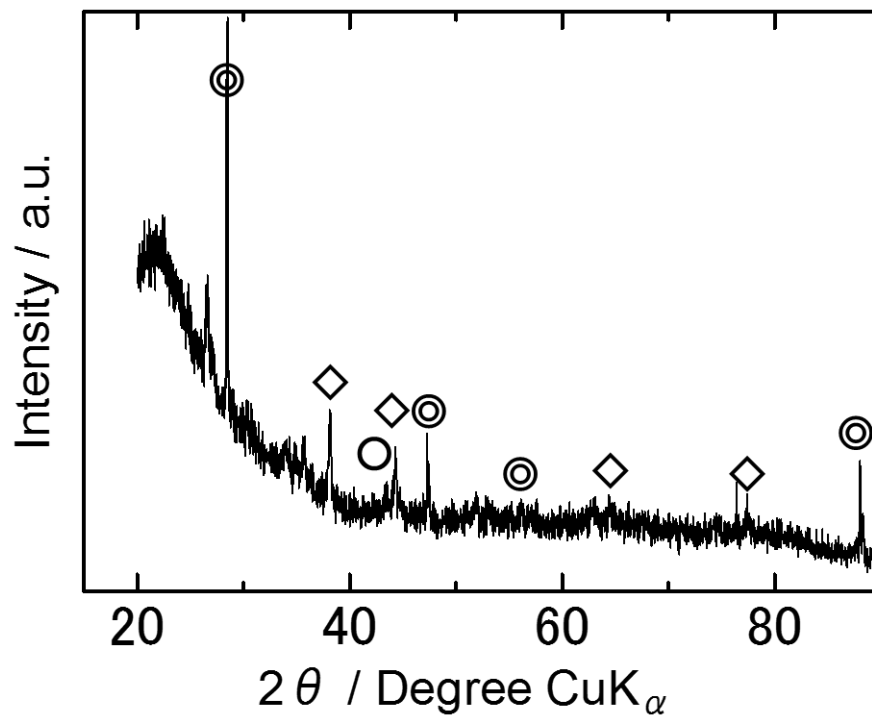


図 6-9 処理後回収物の XRD チャート (400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり 60 min)

(◇: Au, ○: Cu, ⊙: Si)

① 組成物の情報取得



① 反応様式を選択



- 有機物と無機物が異相か否か → 異相でない
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → いずれでもない
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著でない
- 製品系か産廃系か・使用履歴の有無 → 製品系、添加物

② プロセス設計に影響される要素の反映



- 原料として利用可能な製品あるいは工程 → なし
- 回収対象物が複数あるか → Hgのみ
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → いずれでもない
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著でない

③ 各種リスクに起因する処理への要請

- 取り扱いリスクの有無・種類 → 毒物を含有

図 6-10 脱水銀済みキレート樹脂の照合フロー

① 組成物の情報取得



① 反応様式を選択



- 有機物と無機物が異相か否か → 異相でない
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → 製品の段階で高純度
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著でない
- 製品系か産廃系か・使用履歴の有無 → 製品系、還元場・活性低下

② プロセス設計に影響される要素の反映



- 原料として利用可能な製品あるいは工程 → あり
- 回収対象物が複数あるか → Pdのみ
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → 製品の段階で高純度
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著でない

③ 各種リスクに起因する処理への要請

- 取り扱いリスクの有無・種類 → 危険物、発火性

図 6-11 使用済み水素化反応触媒の照合フロー

① 組成物の情報取得



② 反応様式を選択



- 有機物と無機物が異相か否か → 異相でない
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → いずれでもない
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著
- 製品系か産廃系か・使用履歴の有無 → 製品系、熱

③ プロセス設計に影響される要素の反映



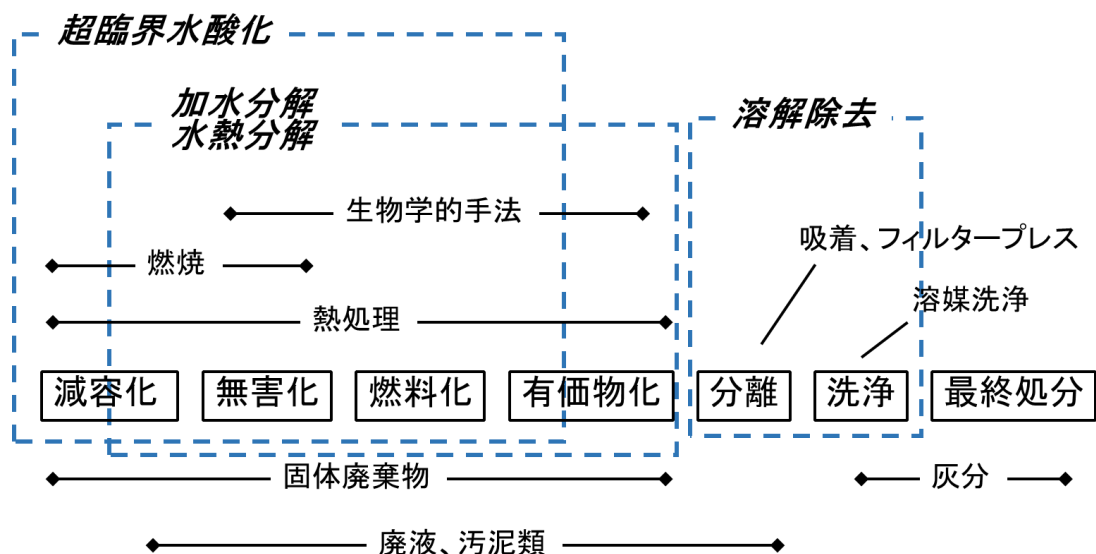
- 原料として利用可能な製品あるいは工程 → 銅製錬
- 回収対象物が複数あるか → CuのみだがSiが共存
- 組成比の制約はあるか(高純度あるいは少量) → いずれでもない
- 酸化還元による価値の低下が顕著か → 顕著でない

④ 各種リスクに起因する処理への要請

- 取り扱いリスクの有無・種類 → ナノリスク

図 6-12 有機・無機ハイブリッドナノ粒子の照合フロー

廃棄物の適正処理にかかる技術ごとの範囲



廃棄物形態ごとの範囲

図 6-13 各廃棄物の処理目的および適応範囲

(実線枠内: 処理目的 点線枠内: 超臨界水処理の目的範囲)

表 6-1 各廃棄物の性状指標のスコア一覧

廃棄物	廃棄物指標								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
プリント基板A	3	2	2	1	2	1	3	2	2
X線フィルム	1	1	1	3	3	3	3	3	2
シリコンスラッジ	1	3	3	1	1	3	1	2	3
含油スラッジ	1	3	1	1	1	3	1	2	3
ICチップ	3	1	2	1	2	1	3	3	1
パラジウムカーボン	1	1	1	3	1	1	3	3	3
ハイブリッドナノ粒子	3	3	2	1	3	2	2	3	2
Hgキレート	1	1	1	1	3	2	2	1	2

表 6-2 主成分分析結果

(a) 共通性

指標	因子抽出後
A	.941
B	.834
C	.726
D	.922
E	.723
F	.629
G	.948
H	.687
I	.896

(c) 成分行列

指標	成分		
	1	2	3
A	.503	.811	.174
B	-.764	.450	.218
C	-.267	.724	.361
D	.366	-.841	.285
E	.508	.150	-.665
F	-.701	-.254	-.271
G	.953	-.144	.142
H	.481	-.086	.669
I	-.752	-.480	.317

(b) 各指標の固有値およびその寄与率

成分	抽出後の負荷量平方和		
	合計	分散の %	累積 %
1	3.495	38.831	38.831
2	2.437	27.078	65.910
3	1.374	15.269	81.179

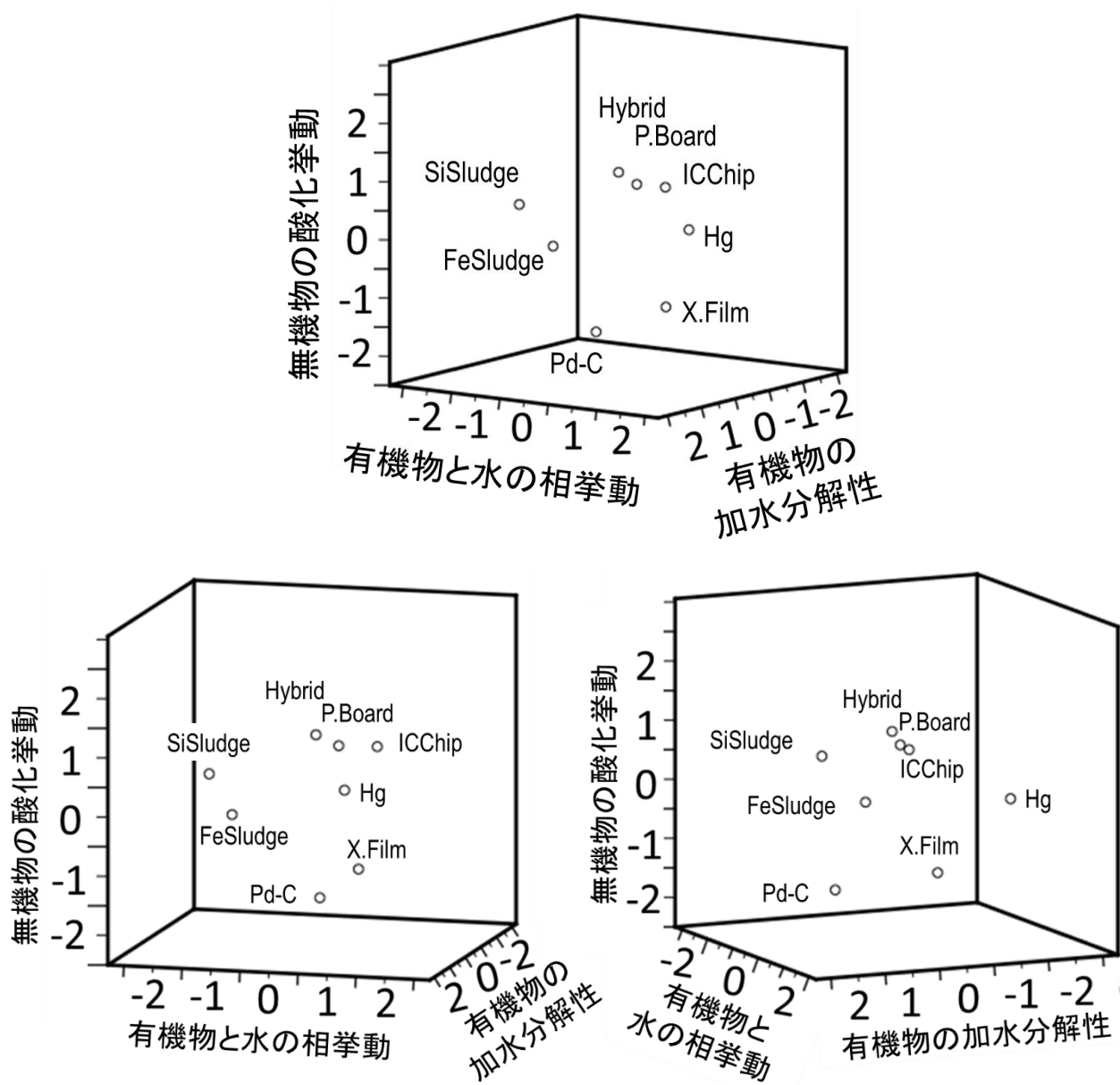


図 6-14 リサイクルマップ
(3 つはいずれも同一の図)

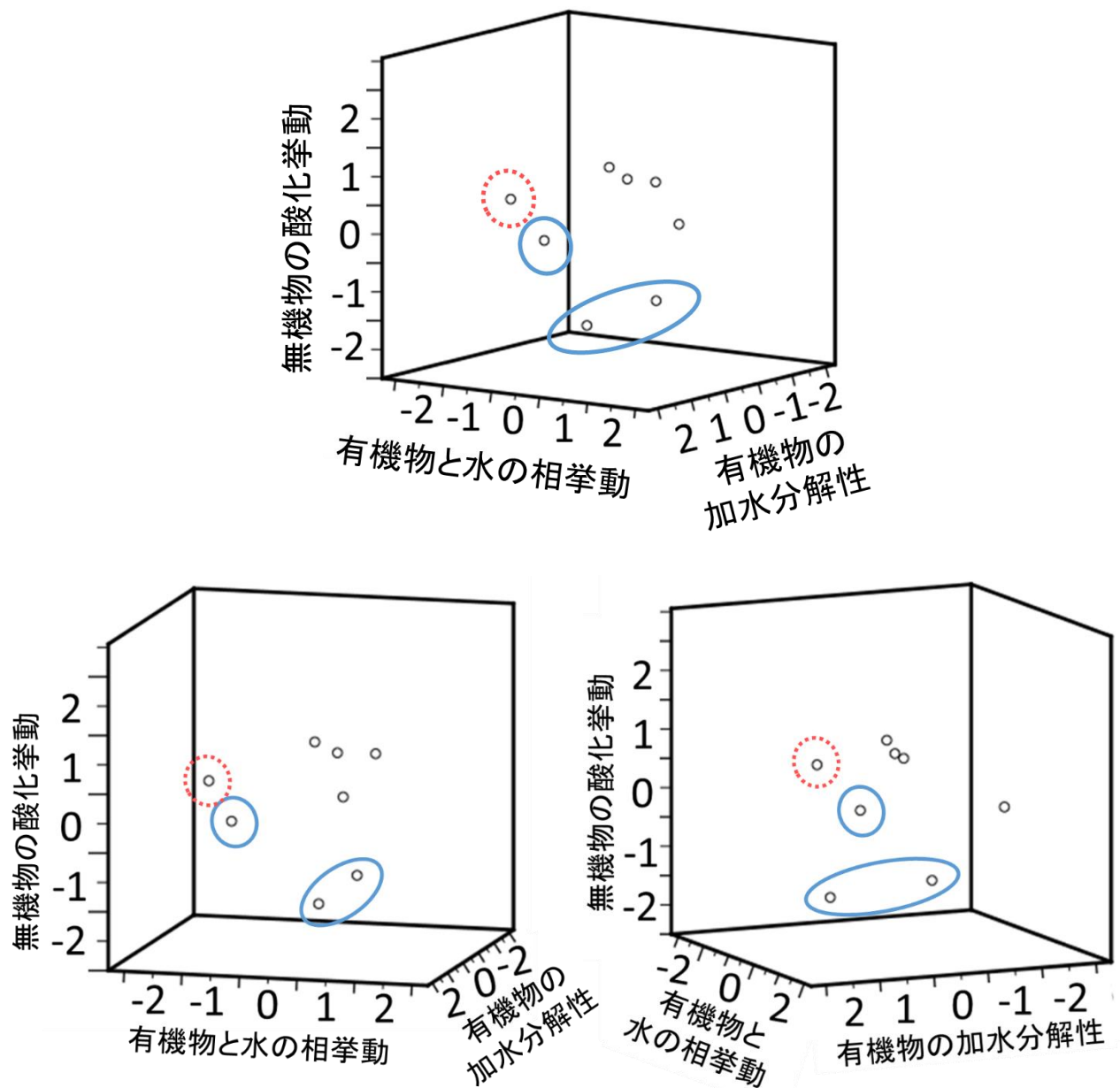


図 6-15 リサイクルマップにおける超臨界水酸化の適不適

(3 つはいずれも同一の図

実線: 処理が適する廃棄物 点線: 処理が適さない廃棄物)

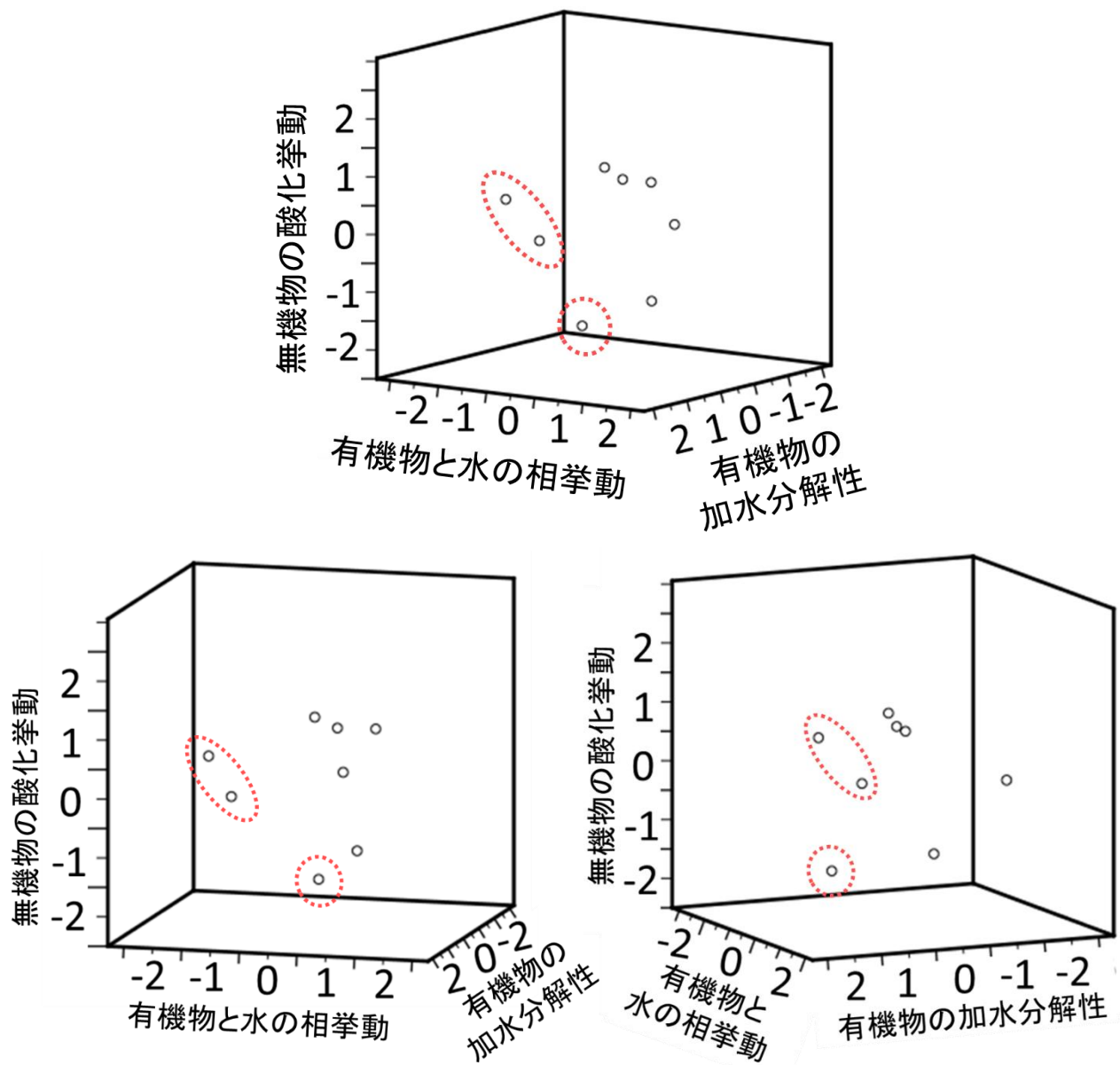


図 6-16 リサイクルマップにおける加水分解の適不適
(3 つはいずれも同一の図 点線: 処理が適さない廃棄物)

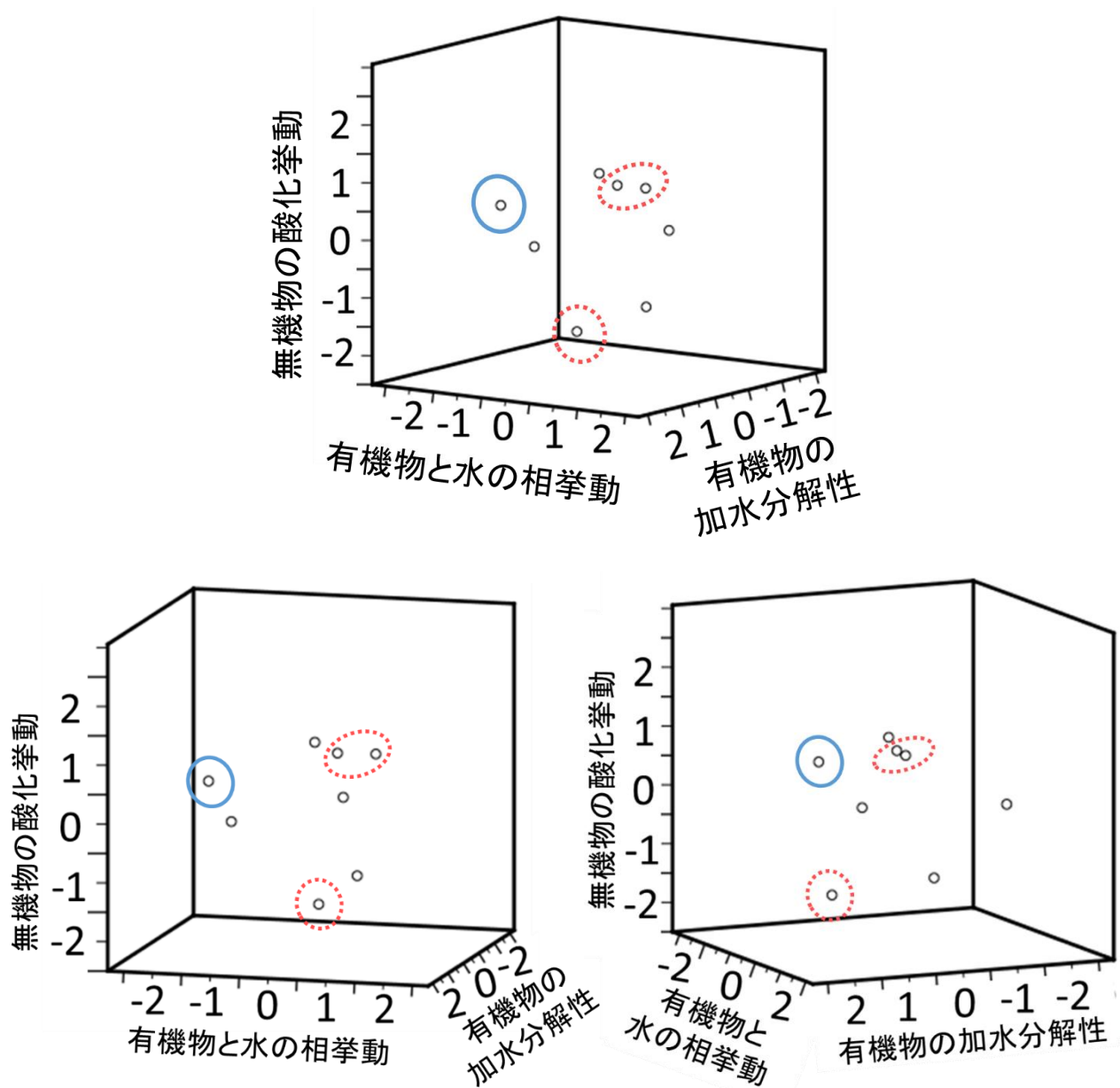


図 6-17 リサイクルマップにおける有機物の溶解除去の適不適

(3 つはいずれも同一の図

実線: 処理が適する廃棄物 点線: 処理が適さない廃棄物)

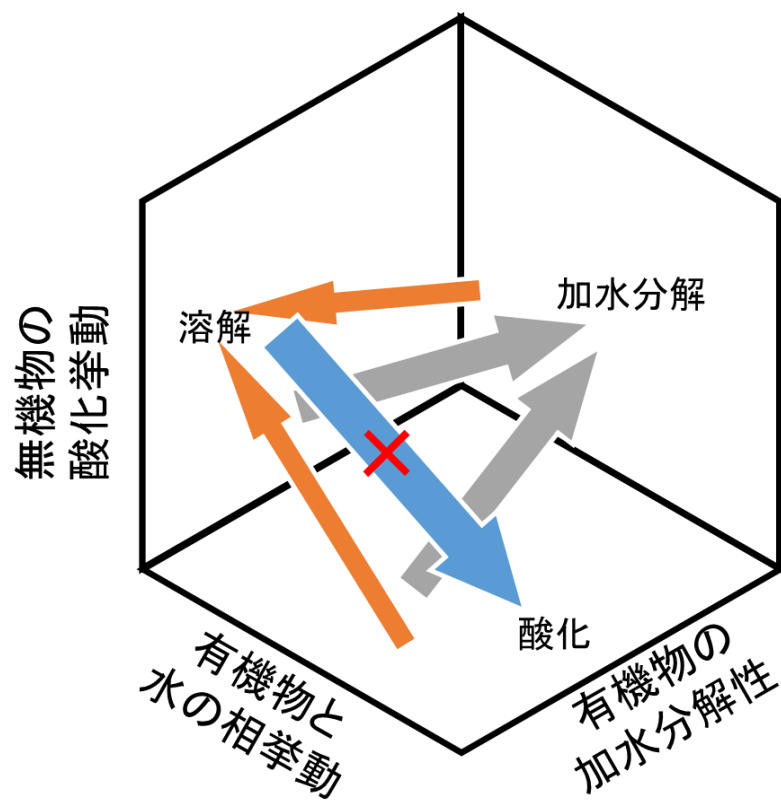


図 6-18 各反応様式の適不適および適応範囲の概念図
(×: 適応範囲外と推測される廃棄物の領域)

第7章 超臨界水を利用したリサイクル手法の妥当性に関する検討

本章においては、本研究で検討した超臨界水を利用した有機・無機複合廃棄物の処理としての特徴や分野としての位置付けを論じつつ、本処理法を用いることの妥当性について述べる。

7.1 総論

第3-6章においては、廃棄物処理技術として超臨界水を応用することを目的とした種々の検討および考察を行った。本処理法を今後、発展性ある研究テーマとして取り扱っていくために、超臨界水技術として過去の検討における着目点と類似した事項および異なる事項を整理し、本処理法が適応されることがどのような点で妥当であるかを論ずると共に、本処理法に今後どのような研究がなされていくことが望まれるかについても述べる。

7.2 各反応様式における検討

7.2.1 超臨界水酸化を利用した有機物の完全分解

有機物の分解挙動について

超臨界水酸化の廃棄物処理における優位性は、迅速で完全な酸化の達成、クローズド性、乾燥工程の省略、暴走リスクの抑制といった点において主張されてきた[9]。有機・無機複合廃棄物の超臨界水酸化処理においても、有機物を CO_2 にまで酸化し、固体として残存する無機物を回収することの有効性は本研究・既往研究を問わず示されてきたと言える。

これまでの超臨界水酸化法による廃棄物処理における有機物の分解に関する議論は、下に示すように有機物の量をベースにした総括反応速度式に基づく解析によって行われてきた[176]。

$$\text{rate} = A \exp(-E/RT) [\text{substrate}]^a [\text{O}_2]^b$$

A: 頻度因子 E: 活性化エネルギー R: 気体定数 T: 絶対温度

また、廃液系については BOD や COD といった環境基準に関する指標値の経時変化や条件依存性を議論することが一般的である。

このような総括的な議論が主流となっている背景としては、原系がファインでなく多数の出発物質から構成されること、あるいはポリマーのように分子量の分布や分解挙動のラ

ンダムさが影響することなどが挙げられる。その他、反応速度や依存性の現象論的理解が実用においてより重要とされることも要因の一つである。

本論文第 4 章における、AgBr の共存による有機物除去の促進についても、これまでの検討例と類似した解析方針に基づいて行われた。すなわち、固体有機物の残存割合である「有機物残存率」を定義し、有機物残存率の経時変化について仮定的に一次反応の解析を行うことによって、見かけの除去速度の定数化、および金属の共存有無による速度の差を議論したものである。この見かけの速度定数の算出において、ある時間 t における有機物残存率 X は次の様な一般式に相当するものと考えられる。

$$\text{rate} = k X^n [\text{O}_2]^y$$

$$X_t = ([\text{substrate}] + [\text{products in solid form}] + [\text{residue}]) / [\text{substrate}]_{\text{initial}}$$

本研究において定義した有機物残存率は、総括反応速度式における基質濃度の項とは異なり、単一の物質の濃度変化ではなく未反応物・固体生成物・有機物残渣の総量を残存率として表現したものである。有機・無機複合廃棄物の超臨界水酸化において、有機物の分解除去の成否は、その残存化合物種を問わず固体の残存量で一義的に表すことができている。すなわち、総括反応速度式様の一般式に基づいて、固体有機物残存量の変化挙動を解析することによって処理の速度を現象論的に記述することが可能であると考えられる。

第 4 章では、使用済み X 線フィルムに含まれる PET・あるいは市販の PET に対し、400 °C, 25 MPa, 酸素量論比 1 倍の一般的な条件において行われる超臨界水酸化において、有機物残存率が一次の反応速度式と同様の挙動に従うと仮定した。一次反応の挙動の仮定に基づいた解析を行うことによって、見かけの処理の速度を記述し得た。(なお、酸素の濃度項に関しては酸素量の依存性を確認しておらず、本研究においては定数として反応速度定数 k に含まれる取り扱いをしている。)すなわち、原系のファインさが十分でないながら、工学的応用を前提として非常にシンプルな数式を用いて反応の挙動を説明することが経験的に可能であることが大きな特徴であるといえる。このような解析によって、PET の超臨界水酸化は、使用済み X 線フィルムに含まれる PET・市販の PET チップのいずれについても、AgBr の共存効果によって見掛けの速度定数が 2.6-3.9 倍程度の値にまで上昇することが見出された(図 4-15)。また、プリント基板に含まれるエポキシ樹脂の超臨界水酸化反応についても金属の共存効果が見出されている。

このことから、有機・無機複合廃棄物の超臨界水酸化処理は、一般的な均一相における

超臨界水酸化反応と並行して、金属が触媒としてはたらく不均一な反応場が供されていると考えることができる。有機・無機複合廃棄物に対し、超臨界水酸化によって有機物を完全に分解することを期した処理を行う場合の特徴ならびに妥当性が、まさにこの点に基づいて主張され得る。すなわち、超臨界水酸化法そのものが有機物の迅速かつ完全な分解を行うことができる手法であることに加え、回収対象物として確実に共存することが見込める無機物が分解反応に対して触媒的に関与することで、他の手法と比較してもさらに迅速に処理目的を達成し得るという、時間的な優位性にも期待が持たれる。

その一方で、一般的に超臨界水酸化における触媒反応は、流通式反応装置の流路に無機物粒子の、特に酸化物の充填管を配置することによって行われる。この様な無機物は触媒としての利用を前提として調製されている。すなわち、粒径が比較的揃っている、高表面積であるといった特徴を持つ。さらには、装置設計についても触媒と超臨界水の理想的なコンタクトに条件を近付けるよう計算的・実験的な工夫がなされる。一方で有機・無機複合廃棄物中に共存する無機物は基本的に触媒としての利用を期して系に共存しているものではなく、この様な制御された触媒特性は有さない。このことから、有機物が超臨界水中に溶解して進行するバルクにおける反応と有機物・無機物それぞれの固体表面における反応を切り分ける必要があると考えられる。すなわち、既存の超臨界水酸化反応の研究と大きく異なる点は、触媒系としての反応場が共存しており、かつそれが実際に有機物の分解除去に寄与している一方で、系内の物質移動に関する制御が未検討あるいは理想的でない点である。第3-4章における実験的検討より、超臨界水酸化を利用した処理において水物性の関与が示唆されているのはこの点である。すなわち、超臨界水中に溶解した有機物が無機物の表面に移動する挙動に関わる物性である、水の密度 d や粘度 η といった値の変化によって物質移動が促進あるいは抑制される可能性に関する更なる議論が求められる。それに加え、第4章において回収対象物である金属 Ag が酸化物に変換されなかった点などから、超臨界条件における金属の安定相の影響などが示唆されている。また、Matsumotoらによる超臨界水中に析出した硫酸ナトリウムのラマン分光測定[26]において、無機塩が析出の温度・圧力条件に対応した結晶相として存在していることについて言及がなされている。この様なことから、処理条件に対応する金属あるいは金属酸化物の安定な結晶相・結晶面が、超臨界水が供する反応場とどのように相互作用し、酸化反応に対してどのように影響し得るかを評価する必要性が考えられる。

以上を総合すると、無機物の共存効果に関して、速度定数 k における活性化エネルギー E (アレニウス型の挙動に従うとした場合) に対する影響としての織り込み以外に、上述の

ような無機物の共存形態を変数とする要素、すなわちモルフォロジー的な影響を織り込んだ反応モデルを構築することによって、定量的に無機物共存効果を織り込んだ処理の挙動の予測が可能となると考えられる。

その他、第3章において計8種のプリント基板を用いた検討においては、共通的な条件によって最終的には有機物の完全な除去が可能であることが示されている(図3-37)。しかし一方で、これらの速度定数には隔たりがあることが確認された。表7-1に、各プリント基板の有機物残存率が一次反応の挙動に従うと仮定し、残存率0.05-1の範囲にあるプロットを用いて算出した見かけの速度定数の一覧を示す。なお、プロット数が不十分な場合は0.05未満のプロットも用い、近似直線が原点を通るものとした。この様な差の原因について考察を試みたが、現在のところ系統的に説明しうる結果は得られていない。酸素濃度を変数とした場合の影響を考察するため、各プリント基板の組成比に基づいて量論比の何倍の酸素が反応器内に共存するかを算出し、その比に対する速度定数のプロットを作成した(図7-1)。しかし、ここから系統的な傾向は見出されない。また、モルフォロジーの影響を考慮して封入物の平板面積を横軸にとったプロットについても同様に、系統的な傾向が見出されなかった。ここからは、同一の分類がなされるエポキシ樹脂においても、そのポリマー物性によって反応速度が異なると推察できる。(アレニウス型の式における頻度因子 A への影響。)関連して、酸化反応ではないが、ポリスチレンの熱分解反応における活性化エネルギーへの分子量の影響について Kokta ら[177]が報告している。この様なポリマー物性の影響を有機物除去の速度式に織り込むことができれば、プリント基板のように品目内における性状差が大きい廃棄物の処理結果をより定量的に予想しうると考えられる。

以上より、ここまでの超臨界水酸化を用いた有機・無機複合廃棄物における有機物の分解に関する検討は、比較的基礎的な検討であって、現象論的な理解を志向した解析によって比較的よく理解できるといった、反応工学的な側面が強く表れてきた。一方で、その中でも特徴的な無機物の共存効果を形態の面から定量的に評価すること、および分解対象物としてしばしば挙げられるポリマー類の物性が反応に及ぼす影響については更なる検討が望まれる。

無機物の酸化速度に関して

この反応における無機物の大きな変化のひとつは酸化である。無機物の酸化は、例えばシリコンスラッジのように回収物の製品への直接的な再利用を期した系や、プリント基板

の Cu のように酸化の程度が後段の製錬工程に影響を与え得る系において問題となる。このため、本論文においては、酸化によって無機物の価値が低下しない、あるいは超臨界条件における安定相の影響等によって最終的に酸化物が生成しない場合等に適応性が高い処理であるものとして超臨界水処理を位置付け、その妥当性を示した。

一方で、酸化物の生成が問題となる廃棄物に対しても、酸化の速度を検討することによって、回収物に期待する性状の予測や、どのような製錬工程を経てマテリアルフローに再合流するかといったプロセス設計にも繋がる知見が獲得され得る。ただし本系は有機物と無機物が共存していることから、単純な無機物-酸素の系における酸化の挙動のアナロジーだけでは説明されない恐れがある。実際に、プリント基板の場合については、放物線則に基づいたモルフォロジーの影響の織り込みだけで無機物の酸化の挙動を説明することは困難であった(第3章)。

ここで、上述した無機物の共存効果と同様に、無機物の酸化挙動に対する有機物の共存影響を考察する必要がある。実際に、超臨界水酸化雰囲気における無機物の挙動に関しては、共存する有機物の影響によって比較的還元的な雰囲気となった結果、より小さい酸化数の化合物へと主成分が変化する[29, 31]ことや、有機物の共存によって無機物の分解が促進されること[139]が報告されている。

以上より、酸化雰囲気における無機物の酸化に関しては、金属工学的な無機物の単一成分としての酸化反応の解析だけでは十分に説明できない可能性が示されていると総括できる。このことから、無機物の酸化速度の正確な予測には、有機物側の共存効果に関してより詳細な検討を行う必要があると考えられる。ただし、前述の通り有機・無機複合廃棄物に含まれる有機物はファインな有機物でないため、比較的条件をコントロールしやすい市販の試薬によって模擬的な廃棄物を作成し、実験的検討を行う手法(第4章、4.3.2 項中の項目「考察：AgBr の共存効果」に類する手法)が有効であると考えられる。

7.2.2 加水分解・熱分解によるモノマー化および二次分解

超臨界条件における検討

超臨界水中におけるポリマーの分解反応における検討範囲の概念図を図 7-2 に示す。以降はこの図に基づいて論ずる。

ポリマー系廃棄物を超臨界水によってモノマー化しケミカルリサイクルを行う研究はこれまで数多く行われてきた。その反応の議論においては、ターゲットとなる物質が限定されている。解析の対象となるのはターゲットの生成反応、およびターゲットの収率を減

じる二次分解反応であって、ターゲットの回収に適した反応の設計を期して検討が行われてきた。すなわち、図中において「既往の研究(ケミカルリサイクル)」として示した部分が主な検討対象の反応であった。例えば阿尻ら[98]による PET からのテレフタル酸の回収はこの様な領域における検討である。

一方で、超臨界水を利用した加水分解・熱分解による無機有価物回収においては、無機物の回収に適した形態に有機物を変換するという側面がより強い。使用済み X 線フィルムを例にとると、PET の加水分解によって速やかに生成するテレフタル酸は固体として残存し、Ag 粉末と混合した状態で回収される。すなわち、テレフタル酸の回収に望ましいとされる反応条件は、比較的高い有機物残存率に帰着することから、X 線フィルムからの Ag 回収には必ずしも望ましい条件でない可能性がある。一方で、テレフタル酸を有価物として考えた場合は、無機有価物のマテリアルリサイクルと同時にケミカルリサイクルを両立し得る可能性がある。

上記のテレフタル酸の分解は遅く、温度や圧力の操作によって主に水溶性有機物である安息香酸への変換を促進することによって有機物の残存量は低減される(図 4-28, 29)。このことには二つの側面がある。一つ目は、図 7-2 中に「除去の成否を決定する反応」として示した部分への着目である。有機物・無機物共に固体として存在する廃棄物の場合は、有機物を水溶性の形態に変換する必要がある。この検討はキーとなる反応を抽出後、単一成分を出発物質とした模擬反応(図 4-27, 30, 31)によって理解することができる。二つ目は、図 7-2 中に太字下線で示した生成物の相挙動への着目である。超臨界水中において分解された有機物が固体としてその場で溶解せずに沈殿する場合と、分解直後は超臨界水中において溶解しており冷却脱圧後に析出する場合でキーとなる反応が異なり、装置設計への展望も変わると考えられる。この検討は、可視化装置を用いた有機物の析出挙動の追跡(図 4-52)によって理解することができる。

また、プリント基板におけるエポキシ樹脂の炭化挙動のように、有機物の除去を強く妨害する反応の影響も明らかとなった(図 7-2 中「除去を阻害する反応」)。すなわち、第 3 章においてチャー様の有機残渣の生成として論じた内容である。このような反応として、未反応物が直接的に炭化される場合と、生成物から再重合する場合が考察された。この場合は有機物残存率が変化しなくなる、すなわち見かけ上で平衡に達している有機物残存率の値について条件依存性を検討することでより適した条件を見出し得た(図 3-16, 33, 34)。以上より、超臨界水中における加水分解・熱分解を利用した有機物の除去については、既存のモノマー化の検討における議論とは全く異なる方向性での検討が必要であるほか、最適

とされる条件も大きく異なっている。

加水分解・水熱分解における有機物除去の条件依存性においては、このような反応が、水の密度やイオン積に対する依存性と、温度に対する依存性の相関関係によって促進・抑制されることによって説明されている。すなわち、本反応様式において水の物性が強く関与するのはこの点であって、場の可変性による対応の一環として着目すべき事項である。以上を総合すると、化学反応の一般的なパラメータである温度に加えて、関連付けられる水物性の幅広い制御によって、無機物の酸化を回避しつつ、有機物をより理想的な形態へと変換し得る点が特徴であり、また本処理を利用する妥当性の根拠たり得るものと考えられる。すなわち、目的とする有機物性状に合わせて反応場を調整し、有機物の残存量低減が求められる場合は分解の促進を、ケミカルリサイクルとの両立が求められる場合は二次分解の抑制を選択し得る点が、他の処理法と異なる超臨界水処理の特徴であると言える。

一方で、ファインでない実廃棄物に対して有機物の分解反応経路の全てを追跡することは現実的でないと考えられる。そのため有機物の除去を決定付ける反応を相挙動の影響と併せて検討すること・有機物の除去を阻害する反応を検討することの二点を、各ポリマーに対して行うことが重要である。今後の展開としては様々な重合様式のポリマーに対してこの様な観点からの検討を行うことにより、より広い予測性を得ることが期待される。

また、一般にガス化や加水分解といった反応には無機塩類を触媒として添加するケースが非常に多い。本検討においては添加物類の影響は未検討である。そのことから、種々の添加物を用いた場合の有機物の分解挙動の変化が無機物回収にどのような影響を及ぼすかは今後の検討課題である。さらには高イオン濃度の領域における無機物の溶出挙動は回収率を減ずることから、添加物による pH の変化などに起因する無機物の溶出および無機塩との反応による不純物の生成といった点にも着目する必要がある。総じて、超臨界水中における加水分解・熱分解は化学反応そのものの領域における基礎的な検討が今後も行われていくと考えられる。

亜臨界条件における検討

本研究においては、亜臨界条件において系統的な検討を行っておらず、唯一第3章において、プリント基板 A の温度依存性の検討(図 3-16)に亜臨界条件が含まれるのみである。また、この条件においては温度が低いために反応速度が十分でないことなどから、より高温の条件に比べて有機物の除去が促進されなかった。同様の温度効果については、Dunn ら

[127]の検討において、高温高压水中における芳香族カルボン酸の脱炭酸反応が、亜臨界条件においてほとんど進行しなかった点からも類推される。

それ以外に亜臨界条件において、超臨界条件と異なると思われる挙動は有機物の相挙動である。2.1.1 項において引用した、Sasaki ら[33]の検討において言及されているように、超臨界水中に溶解した有機物の反応と、有機固体表面における反応は、その速度や機構が大きく異なっていると考えられる。特に亜臨界水中においては、超臨界水と比較して比誘電率がやや高い(10-30 程度)ことなどに起因し、固体有機物が完全混和しない、あるいは溶解の速度が低下することが予想される。以上のような点から、超臨界水と比較して大幅にイオン濃度が高い反応場を供し得る亜臨界水ではあるが、有機物の分解除去という点においては必ずしも有利に働くわけではないと考えられる。図 4-28 に示した使用済み X 線フィルムの処理を 380 °C 以下の低温側に拡張した場合は、有機物残存率が再度増大するのではないかと予想される。このため、処理温度を臨界点以下にまで低下させる要請がある(例えば高温において促進される炭化反応を抑制するなど)がある場合は、反応速度を補填する手法と組み合わせた検討を要するものと考えられる。

一方で、亜臨界水中においては、超臨界水とは異なった形での無機物共存効果が発現する可能性がある。例えば第 5 章において、シリコンスラッジに含まれる単体 Si や SiO₂ からの Si の溶出が、よりイオン濃度の高い条件において促進されることについて述べた。また、種々の無機塩類は、亜臨界水に対しては常温常圧の水に対してよりも高い溶解度を持ち得る[99]。この点から、亜臨界水中における反応においては、無機物がイオンとして反応に関与する可能性があると推測される。すなわち、酸化剤が共存しない条件化においても、金属イオンの価数変化に伴って有機物の酸化や還元が促進され得る。ただしこのような挙動は、無機物の溶出による回収率の低下にも繋がり得るため、本処理法を低温化する際は上述の共存効果とトレードオフ関係の両方に着目して検討する必要があると考えられる。

7.2.3 有機物の溶解除去

超臨界水を利用した有機物の溶解除去については、有機物が液体の場合と固体の場合とに二分して述べる。

液体の場合において、本処理において最も重要なのは超臨界水と除去対象物の相挙動であった。シリコンスラッジの検討において、処理の成否を超臨界水と各炭素数のアルカンの相挙動を検討した既往の文献[126-130]との比較によって考察した。ここから超臨界水に

混和する領域を反応条件として選択することで、固体に付着した液体有機物を分離除去することが可能となる。この点は、一般的な洗浄技術と比較して、水というグリーンケミストリーに適合性が高い溶媒を用いる点において優位であると言え、超臨界水処理の妥当性が主張され得る。

その一方で、特に回分式反応器を使用する場合においては反応スケーリングの制御が必要となる可能性が考えられる。すなわち PT_x の状態図(図 5-14)のうち P_x および T_x の投影図において、有機物の組成比が大きすぎる場合に有機物との完全混和が達成されない恐れがある。その他、シリコンスラッジの検討は既に回分式から半回分式[148-150]へと展開されている。すなわち、溶解を利用した有機物除去をよりよく、かつ大スケールで達成しうる装置の考案が開始されているといえる。

以上を総合すると、超臨界水を利用した液体有機物の溶解除去に関しては、工学的な検討の中でも特にスケーリングや装置設計などのプロセス的な検討を主軸にしていく領域へとシフトすることが期待される。また、スケールアップと関連して、予想される処理性能が発生する廃棄物量に対処し得るか等といった計算的検討への展開が期待される。

固体の場合については、非常に多くの現象が関与し得るが、例えば横[148]が検討した半回分式反応装置のように、超臨界条件において有機物と無機物をフィルターによって分離する装置を考えると、超臨界水酸化や加水分解と比較してより容易かつ迅速に有機物と無機物の分離を達成し得、かつ無機物が酸化しないことが期待される。この点は、同じ超臨界水処理というカテゴリ内においても、特に無機物の性状について優れた回収物が得られることが期待できると言える。

一方で、今後は主に 2 種の検討が今後求められると考えられる。一つ目は、可視化装置を用いた有機物の消失速度に関する議論である。本検討において用いた可視化装置は影写真の撮影による直接観察であることから、対象が使用済み X 線フィルムのみに限定された。観察が上手くいかなかった例として、プリント基板の直接観察結果を図 7-3 に示す。可視化装置を用いて観察される有機物の消失速度は溶解・溶融・分解が全て複合された挙動であると考えられることから、本来的には溶解影響の切り分けが望ましいといえる。この様な検討を期して、高温高压水中の使用済み X 線フィルムの挙動への流速依存性を検討した。結果を図 7-4 に示す。ここから、有機物の膨潤が最大まで進行した後の急速な影面積減少において流速の影響が見出された。この急速な影面積減少を直線的な挙動と考え、傾きを算出した。結果を表 7-2 に示す。表において、得られた傾きは dS/dt と呼称してい

る。このことから、より高流速の条件において急速な影面積減少の速度が増大する結果を得ている。該当する領域の TOC 収率の総和に顕著な差異が見られなかったことから、この差は溶解の影響が強く表れたことによると考えられる。ただしその一方で、反応や溶融といった現象それぞれの影響の完全な切り分けはできておらず、条件依存性に対する応答を整理する形でそれぞれの影響を把握することが望まれる。その場合、流速はポンプ流量、圧力は背圧弁の設定圧力によってコントロールできるが、急速昇温以外の実験における温度は TG-DTA における小沢法(昇温速度の差と分解速度の差によって活性化エネルギーを算出する手法)と同様、昇温速度に差を設けることによるコントロール以外は難しい。その場合、窓材であるサファイアの熱ショック耐性が問題となることから、装置の改良も含めた実験システムの構築が期待される。

二つ目は、固体のモルフォロジー影響に関する検討である。図 4-38 において示した様に、固体が超臨界水中に溶解したことが示唆されている。この様な固体の超臨界水中への溶解や、溶解しない場合でも固体表面への超臨界水の接触といった挙動が、有機物の分解反応の見かけ上の速度に影響する可能性が考えられる。本研究で取り扱った、固体有機物を含む廃棄物はいずれもシート状やブロック状の有機物であり、これらの影響は明確になっていない。そこで、廃棄物を破碎および分級する、あるいは回分式反応器中への廃棄物の封入量を変化させた検討を行うことでモルフォロジーの影響をより明確にすることが期待される。この様な検討により得られた知見に基づき、超臨界水処理の前段階の処理として破碎工程を導入することで更に処理時間を短縮することなどが期待できる。

7.3 プロセスおよび適応性に関して

前 7.2 節においては、本処理法の位置付けや妥当性などを、処理の機構に基づいて論じた。一方で超臨界水処理による無機有価物回収の実用化への展開としては、処理の機構そのものに関連する検討に加え、実スケールを念頭においた種々の検討を進める必要がある。

本論文における第 3-5 章より、超臨界水処理によって無機有価物を回収し得ることが実験的に示された。一方で、ある品目の廃棄物を超臨界水処理することで有価物を回収する事業として成り立つかどうかという適用可能性については更なる検討を要する。

それに先立ち、まず量的な適用可能性を論ずる必要があると考えられる。すなわち、ある廃棄物の発生量及び頻度に対し、実験的に得られる回収率および処理性能が対応し得るかどうかを検討することで、導入箇所を考察することが重要である。これにより、比較的原点に近い発生点における処理が妥当かどうか判断可能である。また、例えば使用済み X

線フィルムの様に、オンサイト処理装置を購入し原点処理することを想定する場合、回収された銀の売却によって資金回収が可能な期間等も明らかになる。このため、超臨界水処理のコスト的な評価を行うことに加え、装置側のコスト上限や処理性能、耐用年数へのフィードバックもかけられるものと考えられる。

次いで、回収物のマテリアルフローにおける再利用のシナリオごとの更なる考察が必要と考えられる。シリコンスラッジから回収されたシリコンの太陽電池材料としての直接利用や、上述した銀の売却といった、直接的に売却が可能と考えられる回収物であれば、コスト評価がより重要となる。一方で、プリント基板のように、銅の製錬工程の原料に回すようなフローが考えられる場合は、何らかの処理工程を代替する指標としてエネルギー収支や環境負荷といった点についての試算および超臨界水処理プロセスの最適化を要するものと考えられる。この際、既往の文献においては超臨界水処理の導入による処理工程のスキップといった利点を定式化しにくいことが指摘されている(第6章)が、これらを定式化することができれば、より明示的に超臨界水処理の優位性が主張され得ると考えられる。

7.4 その他の検討事項について

2.1.1 項において述べた様に、本検討においては、回分式反応器の内容物を完全に攪拌する条件で行った反応でないことに加え、有機物の濃度が比較的高く、希薄溶液を仮定し得る理想的な場でないと考えられる。このため、本研究において行われた処理が、化学反応、有機物の超臨界水中への溶解、溶解した有機物の超臨界水中における拡散といった、いずれ過程に真に律速されているのかが不明瞭であるおそれがあると言える。例えば、使用済み X 線フィルムの超臨界水酸化(図 4-6)における有機物残存率の経時的な減少、あるいはテレフタル酸の分解のように極めて分解反応が遅い場合の条件依存性(図 4-30, 31)のような挙動には、律速過程が不明ながらも反応そのものの影響が強く表れていると考えられ、速度論的な立場から考察を行った。一方で、プリント基板の加水分解(図 3-15)の 30-90 min 程度の処理のように、経時変化がある程度終息する領域においては平衡論的な影響が表れているものと考えられる。さらに、サンドバス投入直後(0-2 min 付近)は、伝熱における不均一性などといった昇温過程の影響が避けられない。

また、本検討における現象論的な解析は、上述した擬一次プロットによるものの様に、残存有機物量の経時変化・生成物量の経時変化といった見かけ上の挙動に基づいて行われた。一方で、上述の解析は、反応が真に一次反応であることを示すものでなく、またそもそも反応律速が保証されていない。このような点からも、超臨界水の工学的応用に関する知

見としてより広く利用され得る情報とするためには、更なる検討を要すると考えられる。このためには、現在行われている検討手法では不十分である。

以上のような点を踏まえ、今後行われることが期待される検討手法としては、封入する廃棄物量の操作によって超臨界水中に溶解する有機物の局所濃度を増大させ、その応答を確認する手法だけでなく、反応器内に反応不活性な攪拌子を反応物と共に封入し、反応器を震盪させる実験システムを利用することで、反応器内を拡散律速とならない環境として反応させる手法などが考えられる。

表 7-1 プリント基板の超臨界水酸化における
有機物残存率の見かけの速度定数
(400 °C, 25 MPa, 酸化剤あり)

	k / min^{-1}
A	0.14
B	0.17
C	0.90
D	0.23
E	0.27
F	0.70
G	0.11
H	0.30

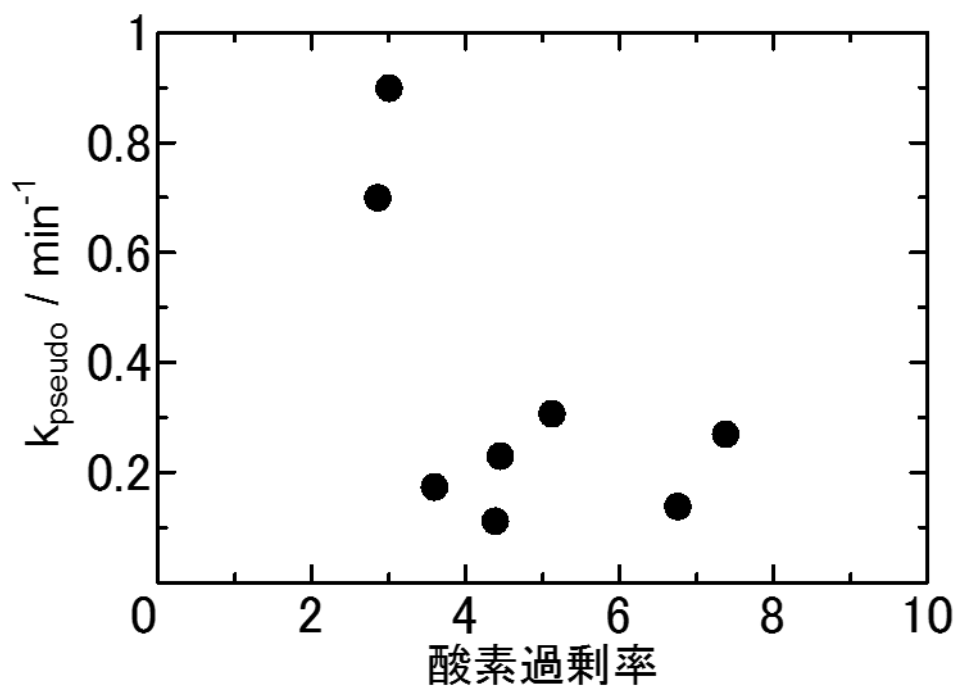


図 7-1 酸素過剰率に対する見かけの速度定数

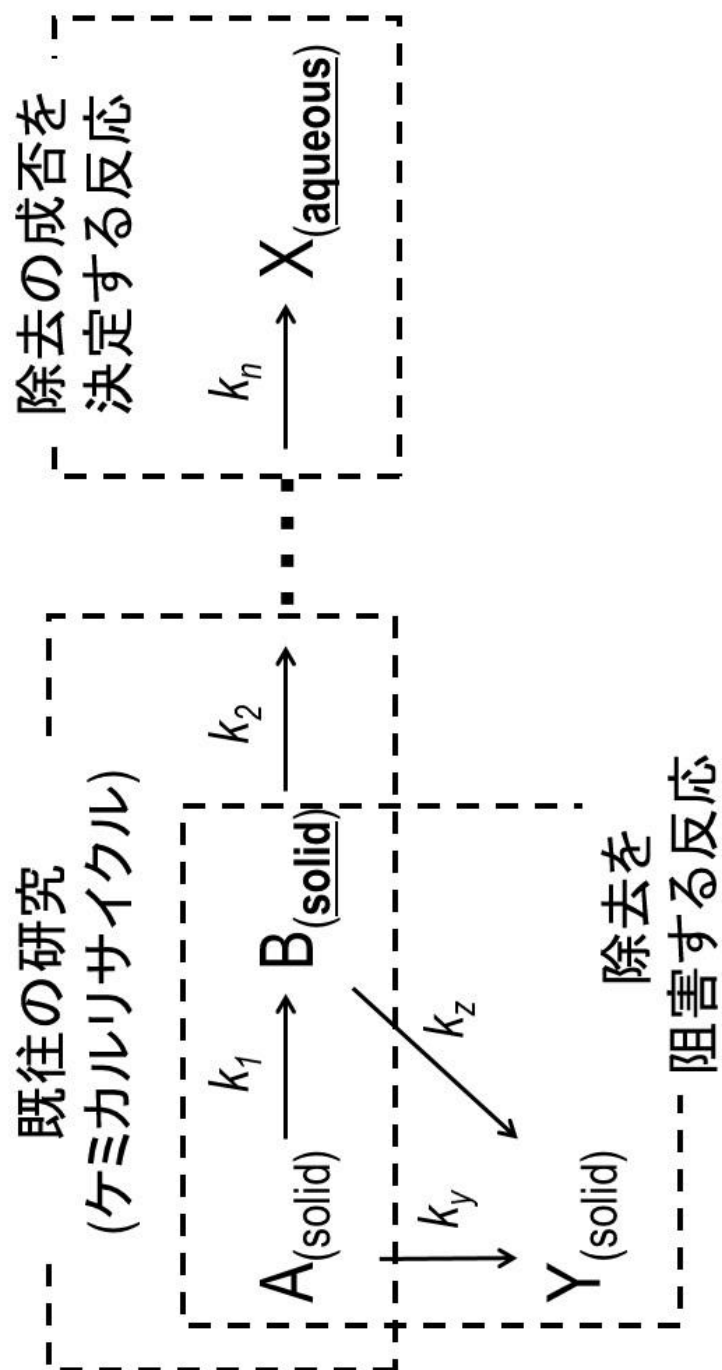


図7-2 超臨界水中におけるポリマーの分解反応の検討範囲

反応開始前



300 °C



380 °C



400 °C

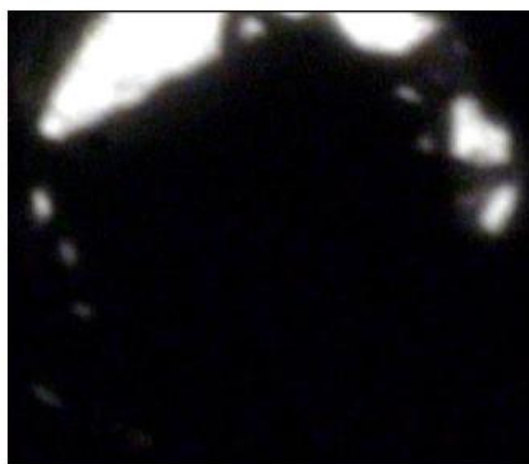


図 7-3 可視化装置におけるプリント基板の影写真

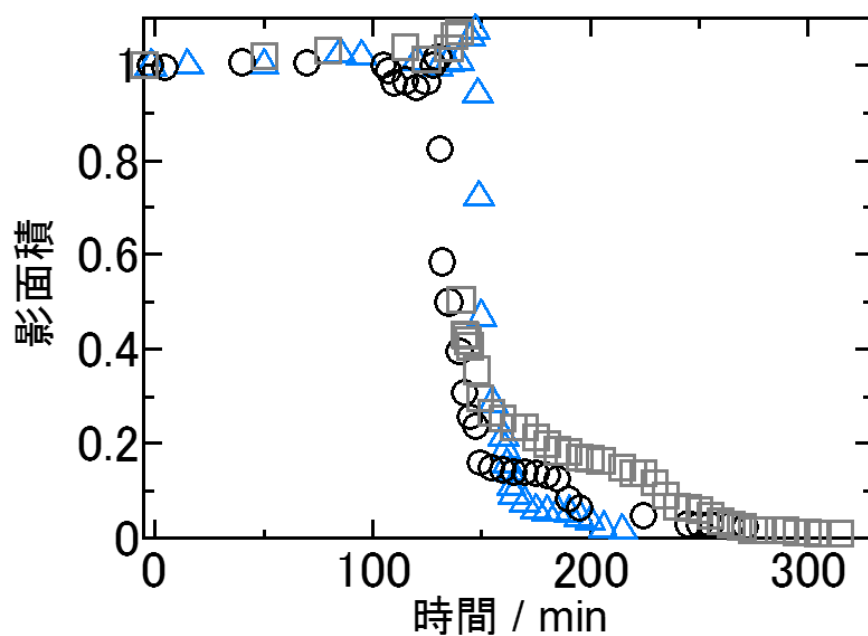


図 7-4 影写真の経時変化の流速依存性
(使用済み X 線フィルム 25 MPa, 酸化剤なし)
□: 0.5 mL min⁻¹, ○: 1 mL min⁻¹, △: 3 mL min⁻¹)

表 7-2 dS/dt の流速依存性
(使用済み X 線フィルム 25 MPa, 酸化剤なし)

流速 / mL min ⁻¹	dS/dt / min ⁻¹
0.5	0.013
1	0.036
3	0.047

第8章 結言

本章においては、本論文のまとめを述べる。

本研究は、有機・無機複合廃棄物に含まれる無機物を回収する手法として超臨界水処理を提案することを目的としたものである。プリント基板、使用済み X 線フィルム、シリコンスラッジの 3 つの廃棄物を例にとり、実際に超臨界水処理によって無機物を回収する実験的検討を行った結果を用いて本処理を一般化した。一般化した処理の全体像における特徴を廃棄物性状と関連付けて段階化・フロー化し、未検討の有機・無機複合廃棄物の超臨界水処理における方針の選択および挙動の予測を行った。その他、廃棄物指標の合成スコア化により、本処理法の適応範囲を考察した。本検討から得られた知見を以下に示す。

第 3-5 章における実験的検討においては、主に酸化剤の有無によって反応メカニズムを大きく二分し、それぞれのパターンにおける有機物・無機物それぞれの挙動を追跡することによって現象の理解を試みた。

第 3 章においては、プリント基板からの Au および Cu 回収における超臨界水処理の適用について検討した。酸化剤を用いた場合については有機物が完全に分解除去された。無機物としてはガラスメッシュ、BaSO₄、回収対象物の金属 Au, Cu と Cu 酸化物が得られた。この酸化分解について、金属を意図的に除いた試料を作成し処理する検討によって、回収対象物である Cu が触媒的に関与することを明らかにした。

酸化剤を用いない場合については、固体中に上述した無機物に加えて有機物が残存したが、条件依存性の検討から臨界点近傍程度の温度条件・高圧条件において有機物の残存量が低減される傾向を見出した。水溶性有機物中に含まれる生成物の組成の温度依存性から、分解対象物であるポリマーの立体構造において分解される部位が温度によって異なる示唆を得た。また、温度の上昇に伴う有機物の残存量の増大から、それ以上分解されないチャー様の有機物が生成することを考察した。以上より有機物除去においては、高イオン濃度による加水分解の促進・高温における一般的な反応の加速・高温におけるチャー生成による分解反応の妨害の 3 つが協奏的に関与しており、単一のメカニズムの条件依存性を検討するだけでは不十分であることがわかった。

第 4 章においては、使用済み X 線フィルムからの Ag 化合物回収における超臨界水処理の適用について検討した。酸化剤を用いた場合については有機物が完全に除去された Ag

および AgBr の粉末が得られた。この酸化分解については、上記のプリント基板と同様の実験的検討により得られた結果に対して有機物残存率の挙動に擬一次の速度式を当てはめることによって、AgBr の共存によって見かけの有機物除去の速度定数が数倍される結果を得た。一方で水中に 11 wt.% の Ag が溶出して回収率を減じたが、これは実廃棄物について AgBr が共存する場合に超臨界水酸化を行った場合特有の現象であることが見出された。市販試薬を混合して使用済み X 線フィルムの成分を模擬した試料の処理においてはこの現象は再現されず、実廃棄物に残存する不純物の影響が推察された。

酸化剤を用いない場合については、支持体である PET の分解生成物であるテレフタル酸が残存した Ag および AgBr との混合粉末を得た。テレフタル酸は高温あるいは高水密度条件において残存量を減じた。このメカニズムについて、市販のテレフタル酸粉末の転化率に対する条件依存性、および酸・塩基の添加によって pH/pOH を調節した反応によって熱分解やイオン濃度の影響を検討した。その結果、PET からのモノマー回収における理想的な条件とは全く異なる反応の促進が重要であることを見出した。

さらに、可視化装置を利用した検討を行った。昇温の過程において、熔融・溶解・分解による有機物の消失が確認され、反応中においては有機物が水と均一相を形成していることが目視確認された。また、有機物の形状変化を定量化することによって有機物残存率の試算的な経時変化を求め、回分式の処理結果と比較することにより、超臨界水中における有機物の消失・均一相形成が常温常圧における有機物残存率の経時変化を説明し得ないことを見出した。ここから析出の影響を推測し、回分式可視化装置を用いることによってテレフタル酸の析出を目視観察することで、有機物除去における冷却脱圧時の相挙動の影響を明らかにした。

第 5 章においては、シリコンスラッジからの単体シリコン回収における超臨界水処理の適用について検討した。

酸化剤を用いない場合、5 min という短時間において、有機物が残存しない単体シリコンが回収された。これはシリコンに付着した研削油が亜臨界～超臨界水中に混和することによって分離され、常温常圧において油層として分離することによって除去されたものである。この油層は反応後の操作において再付着する恐れがあるが、酸化剤を用いた場合は 5 min の段階で油層が消失し、有機物が残存しない単体シリコンが回収された。

シリコン粒子は、結晶質の単体シリコンの周囲が SiO₂ の酸化被膜に覆われている状態で存在しているが、酸化被膜の厚みが短時間の超臨界水処理によって大幅に減じ、シリコ

ンの純度の向上が期待される。

この様な検討結果に基づく後発研究において、特に装置設計に関する検討が行われると共に、シリコンの純度に関して酸化の進行、回収率に関して単体シリコンの溶出について検討が行われた。

第3-5章における検討を元に、第6章においては本処理を一般化し、一般化した内容に基づいて未検討の廃棄物に対し超臨界水処理を適用した場合の処理方針の決定および挙動の予測について考察した。

処理の一般化は次の様な順序で行われた。まず、3例の廃棄物それぞれについて酸化剤の有無について反応様式を場合分けした6パターンの処理について、各コンポーネントの挙動・条件依存性・特徴的な反応経路や機構を明確にした。これらの原因を廃棄物の性状に求め、処理に影響を与え得る廃棄物性状の指標を6パターンそれぞれについて抽出した。

次いで、反応様式を超臨界水酸化、加水分解および熱分解、溶解除去の3つに分類し、抽出した廃棄物性状の指標が各反応においてどのような役割を演ずるかをまとめることによって、それぞれの反応様式の適応性や、予想される回収物の性状について整理統合した。すなわち、各反応様式を有機・無機複合廃棄物に対して適用した場合に、どのような特徴に起因してどのような現象が進行し、どのような回収物が得られるかを一般的に整理し得た。

以上の考察に基づいて、本処理法に対する予測性の付与を目的に、廃棄物性状に対するQ&A様の照合フローを作成した。処理の様式を決定し得る、あるいは回収工程中における超臨界水処理の位置付けを決定し得る要素として抽出された7項目に、組成物の情報取得の合計8項目について、適する反応様式・プロセス設計の影響の反映・種々のリスクの織り込みという3つのフェイズに階層化し再配置することで照合フローを作成した。

これを用い、含油スラッジ、ICチップ、脱水銀処理済みキレート樹脂、使用済み水素化反応触媒(パラジウムカーボン)、有機・無機ハイブリッドナノ粒子の計5例について、実験的検討を伴わない処理方針の決定および反応の予測を行った。その結果、脱水銀処理済みキレート樹脂を除く4例については処理方針の決定および定性的な処理結果の予測が可能であった。脱水銀処理済みキレートについては毒物としてのリスクの折り込みと超臨界水中における水銀の挙動が、第3-5章の検討から推測できなかったため処理の方針は一義に決定されなかった。しかしその一方で、それぞれの反応様式を選択した場合における処理

フローの流れが部分的に予想されたことから、理想的な処理の方針を決定するために行われる実験的検討の方向性をある程度まで限定し得、検討項目に対する指針を示せる可能性も示された。

このほか、廃棄物性状の指標をスコア化し、統計学的解析を行うことによって得られる合成スコアを用いたマップを作成した。このリサイクルマップ上に各廃棄物の合成スコアをプロットすることにより、各反応様式の超臨界水処理の適不適がマップ上にどの様に配置されるか視覚化し、超臨界水処理そのものが不適なスコアはどの様にマッピングされるかを考察した。

第7章においては、有機・無機複合廃棄物からの無機有価物回収を超臨界水を用いた検討の新たな展開と考え、超臨界水酸化、加水分解および熱分解、溶解除去のそれぞれにおける処理としての特徴や分野としての位置付け、その中で今後検討されることが期待される事項について論じた。それに加え、実スケールや導入シナリオを考慮した、事業的な適応性の検討に関する展望について論じた。

以上のように、環境親和性の高い水という溶媒・反応場を目的に応じて調整し利用することによって無機有価物を再生し得るだけでなく、そのメカニズムを廃棄物性状と関連付けて整理することによって一般化し、実験的検討を伴わずとも未検討の廃棄物の処理指針や処理結果、本処理法の適応可能性を予想し得る可能性が見出された。

今後、このような予測をさらに定式化し、実験的検討によるフィードバックをかけ続けていくことによって、超臨界水の調整可能溶媒としての特徴を最大限に生かしたマテリアルリサイクル法として確立されることが期待される。

参考文献

- [1] 溝入茂, 廃棄物法制 半世紀の変遷, リサイクル文化社(2009).
- [2] JOGMEC, 資源ライブラリ: 金属資源事情(財務省統計より JOGMEC が作成), http://www.jogmec.go.jp/library/metal_002.html (2012). 閲覧日: 2014/10/18
- [3] JOGMEC, 金属資源レポート, 41, 2, 71-78(2011).
- [4] パラジウム、上昇続く 東京で高値 南アの新たなスト 材料視 8月の対日出荷量 半減 プラチナと価格差縮小 中国の自動車需要が要因, 日本経済新聞朝刊, pp. 18, 2014/7/9.
- [5] 文部科学省, 元素戦略プロジェクト(現在閲覧不可、閲覧年度 2009 年度), http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/19/07/07071217.htm (2007).
- [6] JOGMEC, 鉱物資源マテリアルフロー(2010 年度版).
- [7] 白鳥寿一ら, 人工鉱床構想 2ー廃電気電子機器の金属含有ポテンシャルの推定と経済的意味ー, 資源と素材, 4-5, 123, 171-178(2007).
- [8] 相沢寛史ら, 日本における小型電気電子機器のリサイクル, 廃棄物資源循環学会論文誌, 20, 6, 371-382(2009).
- [9] 化学工学会超臨界流体部会編, 超臨界流体入門, 丸善(2008).
- [10] W. Wagner *et al.*, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. data*, 31, 387-535(2002).
- [11] M. Uematsu *et al.*, Static Dielectric Constant of Water and Steam, *J. Phys. Chem. Ref. data*, 9, 4, 1291-1306(1980).
- [12] A. V. Bandura *et al.*, The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density, *J. Phys. Chem. Ref. data*, 35, 1, 15-30(2006).
- [13] P. T. Anatas *et al.*, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, 30(2000).
- [14] 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 17 年), (2005).
- [15] O. Ö. Söğüt *et al.*, Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor, *J. of Supercrit. Fluids*, 43, 1, 106-111(2007).
- [16] S. H. Timberlake *et al.*, Supercritical water oxidation for wastewater treatment: preliminary study of urea destruction, *SAE Technical Paper*, No. 820872(1982).
- [17] B. Al-Duri *et al.*, Thermal abatement of nitrogen-containing hydrocarbons by non-catalytic supercritical water oxidation (SCWO), *J. Mater. Sci.*, 43, 1421-1428(2008).
- [18] X. Du *et al.*, Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation,

Fuel, 104, 77-82(2013).

[19] W. J. Gong *et al.*, Supercritical Water Oxidation of Acrylic Acid Production Wastewater in Transpiring Wall Reactor, *Env. Eng. Sci.*, 26, 1, 131-136(2009).

[20] S. Zainal *et al.*, Supercritical water oxidation of dioxins and furans in waste incinerator fly ash, sewage sludge and industrial soil, *Environ. Technol.*, 35, 14, 1823-1830(2014)

[21] 後藤元信, 亜臨界・超臨界流体を反応場とした廃プラスチックのリサイクル技術, 高圧力の科学と技術, 20, 1, 19-25(2010).

[22] W. D. Liac *et al.*, Kinetics and mechanisms of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical water partial oxidation, *Adv. Environ. Res.*, 6, 1, 9-16(2001).

[23] T. Fujii *et al.*, Degradation of Soy Sauce Cake by Subcritical Water Treatment, *J. Chem. Eng. Japan*, 45, 1, 34-40(2012).

[24] M. J. Antal Jr. *et al.*, Biomass Gasification in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4040-4053(2000).

[25] T. Adschiri *et al.*, Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 9, 2615-2618(1992).

[26] Y. Matsumoto *et al.*, Raman spectroscopic study of aqueous alkali sulfate solutions at high temperature and pressure to yield precipitation, *J. of Supercrit. Fluids*, 49, 303-309(2009).

[27] 中條善樹, 有機-無機ナノハイブリッド材料の創製, 粉砕, 50, 11-15(2006-2007).

[28] 瀬川浩代ら, 有機-無機ハイブリッド材料のとその微細加工, *NEW GLASS*, 22, 3, 42-47(2007).

[29] 秋月信ら, 超臨界水を利用した製鉄圧延スラッジからの酸化鉄回収, 廃棄物資源循環学会論文誌, 23, 1, 18-24(2012).

[30] Y. H. Shin *et al.*, Synergetic effect of copper-plating wastewater as a catalyst for the destruction of acrylonitrile wastewater in supercritical water oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 167, 824-829(2009).

[31] 秋月信, 製鉄工程で発生する含油スラッジの超臨界水酸化処理, 東京大学卒業論文, 平成 19 年度

[32] E. Croiset *et al.*, Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water, *AIChE. J.*, 43, 2343-2352(1997).

[33] M. Sasaki *et al.*, Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 8, 2883-2890(2000).

- [34] W. J. Bowers Jr. *et al.*, Optical windows for a flow cell to contain aqueous solutions at high pressure and temperature, *Rev. Sci. Instrum.*, 66, 2, 1128-1130(1995).
- [35] S. Koda, Oxidation reactions of solid carbonaceous and resinous substances in supercritical water, *J. of Supercrit. Fluids*, 47, 400-406(2009).
- [36] E. Brunner *et al.*, Three high-pressure optical cells for phase equilibrium investigations, *J of Phys. E.; Sci. Instrum.*, 17, 1, 44-48(1984).
- [37] E. Moore *et al.*, Solid state chemistry: an introduction, Taylor & Francis(2005).
- [38] 日本分析化学会関東支部編, ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社(2008).
- [39] 田中信夫, 電子線ナノイメージング, 内田老鶴圃(2009).
- [40] 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).
- [41] NIST data gateway, <http://srdata.nist.gov/gateway/>
- [42] プリント回路用語, JIS C 5603 -1993
- [43] 英 一太, CMC テクニカルライブラリー プリント配線板の製造技術, 株式会社シーエムシー(2001).
- [44] 柿本雅明ら, エレクトロニクス実装用基板材料の開発, 株式会社シーエムシー(2005).
- [45] JOGMEC, 鉱物資源マテリアルフロー(2013 年度版)
- [46] JOGMEC, 鉱物資源マテリアルフロー(2011 年度版)
- [47] 環境省、経済産業省, 使用済小型電子機器等の回収に係るガイドライン(Ver.1.0)(2013).
- [48] 小型電気電子機器リサイクル制度の在り方について (案), 環境省、中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会、小型電気電子機器リサイクル制度及び使用済製品中の有用金属の再生利用に関する小委員会(2011).
- [49] 中村威一, 最新選鉱技術事情 鉱種別代表的プロセス編(1) -銅-, 金属資源レポート(2013).
- [50] 高純度金属の製造と応用, 株式会社シーエムシー(1992).
- [51] 不破祐ら, 講座・現代の金属学 製錬編 4 冶金物理化学, 日本金属学会(1982).
- [52] 飯島一, 鉱物処理プロセス設計ガイドブック, パルトス社(1997).
- [53] Printed Circuit Board Recycling Methods, Workshop Materials on WEEE Management in Taiwan, Handout10(2012).
- [54] 安部幸紀, TMS2008 での情報収集 (プリント基板リサイクル等に関して), 金属資源

レポート, 93-100(2008).

[55] Y. C. Chien *et al.*, Oxidation of Printed Circuit Board Wastes in Supercritical Water, *Wat. Res.*, 34, 17, 4279-4283(2000).

[56] J. Yin *et al.*, Hydrothermal decomposition of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 92, 131-136(2011).

[57] F. R. Xiu *et al.*, Recovery of copper and lead from waste printed circuit boards by supercritical water oxidation combined with electrokinetic process, *J. Hazard. Mater.*, 165, 1002-1007(2009).

[58] F. R. Xiu *et al.*, Preparation of nano-Cu₂O/TiO₂ photocatalyst from waste printed circuit boards by electrokinetic process, *J. Hazard. Mater.*, 172, 1458-1463(2009).

[59] F. R. Xiu *et al.*, Size-controlled preparation of Cu₂O nanoparticles from waste printed circuit boards by supercritical water combined with electrokinetic process, *J. Hazard. Mater.*, 233-234, 200-206(2012).

[60] F. R. Xiu *et al.*, Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process, *Waste Manag.*, 33, 1251-1257(2013).

[61] Yu *et al.*, Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation in supercritical water, *Appl. Catal. B*, 31, 123-132(2001).

[62] F. J. Pocock *et al.*, The Solubility of Copper and Its Oxides in Supercritical Steam, *Trans. Am. SOC. Mech. Engrs.*, 85, 1, 33-44(1963).

[63] K. Sue *et al.*, Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water, *J. Chem. Eng. Data*, 44, 6, 1422-1426(1999).

[64] J. Inao *et al.*, "Method for The Removal of Organic Substances from Alkali Metal Aluminate Solution", US PATENT, 4215094(1980).

[65] S. Imamura, Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1743-1753(1999).

[66] M. Kállai *et al.*, Effects of experimental conditions on the determination of the effective carbon number, *Chromatographia*, 57, 9-10, 639(2003).

[67] M. Kállai *et al.*, The Effect of Molecular Structure upon the Response of the Flame Ionization Detector, *Chromatographia*, 56, 357(2002).

[68] M. Kállai *et al.*, Response of Flame Ionization Detectors to Different Homologous Series, *Chromatographia*, 54, 511(2001).

[69] T. Holm *et al.*, Aspects of the mechanism of the flame ionization detector, *J. Chromatogr. A.*,

842, 1-2, 221(1999).

[70] J. T. Scanlon *et al.*, Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept, *J. Chromatogr. Sci.*, 23, 333(1985).

[71] S. Clementi *et al.*, Relative molar response of flame ionisation detector to some heteroaromatic compounds, *Chromatographia*, 5, 7, 413(1972).

[72] 梅澤喜夫ら監修, 最新の分離・精製・検出法～原理から応用まで～, NTS(1997).

[73] C. M. Huelsman *et al.*, Reaction pathways and kinetic modeling for phenol gasification in supercritical water, *J. of supercrit. Fluids*, 81, 200-209(2013).

[74] T. L. K. Yong *et al.*, Reaction Pathways of Phenol and Benzene Decomposition in Supercritical Water Gasification, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 56, 5, 331-343(2013).

[75] N. Akiya *et al.*, Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water, *Chem. Rev.*, 102, 8, 2725-2750(2002).

[76] M. J. Antal *et al.*, Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water, *Supercritical Fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications*, 77-86(1987).

[77] R. E. Westacott *et al.*, Simulation of an SN1 Reaction in Supercritical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 5, 1006-1007(2001).

[78] R. E. Westacott *et al.*, Stability of Ionic and Radical Molecular Dissociation Pathways for Reaction in Supercritical Water, *J. Phys. Chem. B*, 105, 28, 6611-6619(2001).

[79] 谷口滋次ら, 高温酸化の基礎と応用 超高温先進材料の開発に向けて, 内田老鶴圃(2006).

[80] S. Mrowec *et al.*, Oxidation of Copper at High Temperatures, *Oxid. Met.*, 3, 3, 291-311(1971).

[81] E. Ebisuzaki *et al.*, Oxidation Kinetics of Copper: An Experiment in Solid State Chemistry, *Journal of Chemical Education*, 62, 4, 341-343(1985).

[82] C. H. Xu *et al.*, The effects of oxidative environments on the synthesis of CuO nanowires on Cu substrates, *Superlattices and Microstructures*, 36, 31-38(2004).

[83] Y. Zhu *et al.*, Brief Review of Oxidation Kinetics of Copper at 350 °C to 1050 °C, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A, 1231-1237(2006).

[84] 松永茂樹ら, 金属上の二層酸化層の成長, 生産研究, 28, 7, 327-330(1976).

[85] W. Gao *et al.*, Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175–400 °C, *Mater. Lett.*, 51, 78-84(2001).

[86] V. Anikeev *et al.*, Density Effects in the Reaction of 2-Propanol in Supercritical Water, *Combust.*

Sci. and Tech., 178, 417-441(2006).

[87] J. C. Meyer *et al.*, Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water, *AIChE J.*, 41, 9, 2108-2121(1995).

[88] 富士フイルム、製品環境安全情報シートより抜粋

[89] P. Klapwijk *et al.*, WORLD SILVER SURVEY 2013 日本語ダイジェスト版, トムソン・ロイターGFMS 社(2013).

[90] フォトマーケット(2008 年度版),

[91] フェローズジャパン, Q&A シュレッダー,

http://www.fellows.co.jp/Support/FAQ_Shredder.html(閲覧日: 2014/10/18)

[92] 横浜市病院経営局, 横浜市立病院 画像診断用フィルム売却処分仕様書, <http://www.city.yokohama.lg.jp/byoin/s-nyusatsu/pdf-doc-xls/130513shimin-gazoshindan-shiyosho.pdf>(閲覧日: 2014/10/18)

[93] 株式会社リプロワーク, <http://www.reprowork.com>(閲覧年度: 2009 年度)

[94] 日本感材銀工業組合, リサイクルの流れ, <http://www.kanzaigin.or.jp/flow.html>(閲覧日: 2014/1/18)

[95] A. Masui *et al.*, Enzymatic Hydrolysis of Gelatin Layers on Used Lith Film Using Thermostable Alkaline Protease for Recovery of Silver and PET Film, *Biotechnol. Prog.*, 20, 4, 1267-1269(2004).

[96] C. Abrusci *et al.*, Biodegradation of cinematographic gelatin emulsion by bacteria and filamentous fungi using indirect impedance technique, *Internat. Biodeter. Biodegrad.*, 60, 3, 137-143(2007).

[97] M. Yasuda *et al.*, Subcritical Water Hydrolysis of Gelatin in Used X-Ray and Lith Films, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 44, 12, 963-968(2011).

[98] 阿尻雅文ら, 超臨界水を反応溶媒とする PET の高速分解・テレフタル酸回収, 化学工学論文集, 23, 4, 505-511(1997).

[99] A. Seidell *et al.*, Solubilities — Inorganic and Metal-organic Compounds — A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, American Chemical Society, Vol. 1, A-Ir (1958).

[100] 今泉洋ら, 基礎分析化学, 化学同人(1998).

[101] D. S. Lee *et al.*, Hydrolysis and oxidation of acetamide in supercritical water, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 8, 1587-1593(1992).

[102] M. Okazaki *et al.*, Decomposition of acetamide and formamide in pressurized hot water, *J. Mater. Sci.*, 41, 5, 1517-1521(2006).

- [103] J. B. Dunn *et al.*, Hydrothermal stability of aromatic carboxylic acids, *J. of Supercrit. Fluids*, 27, 3, 263-274(2003).
- [104] T. Yoshioka *et al.*, High Selective Conversion of Poly(ethylene terephthalate) into Oil Using $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Chem. Lett.*, 33, 3, 282-283(2004).
- [105] T. Yoshioka *et al.*, Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant, *Polym. Degrad. Stab.*, 86, 499-504(2004).
- [106] O. Terakado *et al.*, Effect of metal oxides on the pyrolysis residues of poly(ethylene terephthalate): Formation of carbonaceous submicron, nano-scale filaments and mesoporous compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73, 248-256(2005).
- [107] T. Yoshioka *et al.*, Effects of metal oxides on the pyrolysis of poly(ethylene terephthalate), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73, 139-144(2005).
- [108] S. Kumagai *et al.*, Improvement of the Benzene Yield During Pyrolysis of Terephthalic Acid Using a CaO Fixed-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 6594-6600(2011).
- [109] G. Grause *et al.*, Effect of temperature management on the hydrolytic degradation of PET in a calcium oxide filled tube reactor, *Chem. Eng. J.*, 166, 523-528(2011).
- [110] S. Kumagai *et al.*, Catalytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate) for Benzene-rich Oil Recovery Using Metal Hydroxides, *Chem. Lett.*, 43, 637-639(2014).
- [111] J. B. Dunn *et al.*, Terephthalic Acid Synthesis in High-Temperature Liquid Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 18, 4460-4465(2002).
- [112] J. B. Dunn *et al.*, Terephthalic Acid Synthesis in Supercritical Water, *Adv. Synth. Catal.*, 344, 3-4, 385-392(2002).
- [113] M. Akizuki *et al.*, Effects of water on reactions for waste treatment, organic synthesis, and bio-refinery in sub- and supercritical water, *J. Biosci. Bioeng.*, 117, 1, 10-18(2014).
- [114] P. C. Ho *et al.*, Conductivity Measurements of Dilute Aqueous HCl Solutions to High Temperatures and Pressures Using a Flow-Through Cell, *J. Phys. Chem. B*, 105, 6, 1260-1266(2001).
- [115] P. C. Ho *et al.*, Ion Association of Dilute Aqueous Sodium Hydroxide Solutions to 600 °C and 300 MPa by Conductance Measurements, *J. Solution Chem.*, 25, 8, 711-729(1996).
- [116] Y. Ogihara *et al.*, Direct observation of cellulose dissolution in subcritical and supercritical water over a wide range of water densities (550 –1000 kg/m^3), *Cellulose*, 12, 6, 595-606(2005).
- [117] J. Chen *et al.*, *In situ* visualization of transformation of organic matter in water at high pressures and temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76, 260-264(2006).

- [118] R. L. Smith Jr. *et al.*, Phase Behavior and Reaction of Nylon 6/6 in Water at High Temperatures and Pressures, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 7, 1062-1073(2000).
- [119] Y. Takebayashi *et al.*, Solubility of Terephthalic Acid in Subcritical Water, *J. Chem. Eng. Data*, 57, 6, 1810-1816(2012).
- [120] 阿部孝夫, シリコン : 結晶成長とウエーハ加工, 培風館(1994).
- [121] 高木均, 研磨・研削スラッジのリサイクルの現状と課題, 精密工学会誌, 72, 551-554(2006).
- [122] T. Iida *et al.*, WO Patent, WO2008075789 Ai(2008).
- [123] Kim, 特開 2002-255532 (P 2002-255532A),
- [124] T. Y. Wang *et al.*, Recovery of silicon from kerf loss slurry waste for photovoltaic applications, John Wiley & Sons, Ltd., 17, 3, 155-163(2009)
- [125] 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).
- [126] J. F. Connolly, Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Solution Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 11, 1, 13-16(1966).
- [127] J. D. Grunwaldt *et al.*, Supercritical Fluids in Catalysis: Opportunities of *In Situ* Spectroscopic Studies and Monitoring Phase Behavior, CATALYSIS REVIEWS, 45, 1, 1-96(2003).
- [128] E. Brunner, Fluid mixtures at high pressures IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (*n*-alkane + water) mixtures, *J. Chem. Thermodyn.*, 22, 4, 335-353(1990).
- [129] C. McCabe *et al.*, Anomalies in the Solubility of Alkanes in Near-Critical Water, *J. Phys. Chem. B*, 107, 44, 12307-12314(2003).
- [130] J. Yu *et al.*, Thermal Decomposition of C10-C14 Normal Alkanes in Near-Critical and Supercritical Regions: Product Distributions and Reaction Mechanisms, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3, 574-584(1997).
- [131] J. Guolin *et al.*, Oxidation Of Alkanes In Supercritical Water, International Conference on Energy and Environment Technology, 648-651(2009).
- [132] G. C. Kennedy, A Portion of the System Silica-Water, *Econ. Geol.*, 45, 629-653(1950).
- [133] D. W. MATSON *et al.*, Production of powders and films by the rapid expansion of supercritical solutions, *J. Mater. Sci.*, 22, 1919-1928(1987).
- [134] G. M. Anderson *et al.*, The Solubility of Quartz in Supercritical Water, *Am. Jour. Sci.*, 263, 494-511(1965).
- [135] T. V. Gerya *et al.*, Thermodynamic modeling of solubility and speciation of silica in H₂O-SiO₂

- fluid up to 1300 °C and 20 kbar based on the chain reaction formalism, *Eur. J. Mineral.*, 17, 269-283(2005).
- [136] E. Barringer *et al.*, Corrosion of CVD Silicon Carbide in 500 °C Supercritical Water, *Communications of the American Ceramic Society*, 90, 1, 315-318(2007).
- [137] W. Kim *et al.*, Corrosion Behavior of Reaction-Bonded Silicon Carbide Ceramics in High-Temperature Water, *J. Mater. Sci. Lett*, 21, 733–735(2002).
- [138] W. Kim *et al.*, Corrosion Behavior of Sintered and Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide Ceramics in Water at 360 °C, *J. Mater. Sci. Lett*, 22, 581–584(2003).
- [139] B. Basavalingu *et al.*, Decomposition of silicon carbide in the presence of organic compounds under hydrothermal conditions, *Carbon*, 39, 11, 1763-1767(2001).
- [140] K. Itami *et al.*, The Carbon–Silicon Bond Cleavage of Organosilicon Compounds in Supercritical Water, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 11, 2071-2080(2004).
- [141] K. Itami *et al.*, Efficient and Rapid C-Si Bond Cleavage in Supercritical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 20, 6058-6059(2003).
- [142] H. Oyama *et al.*, Radiation-induced defects in SiC-MESFETs after 2-MeV electron irradiation, *Physica B*, 376-377, 382-384(2006).
- [143] 日本化学会, 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 丸善出版株式会社(2004).
- [144] I. M. Chou *et al.*, Diamond dissolution and the production of methane and other carbon-bearing species in hydrothermal diamond-anvil cells, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 6360-6366(2009).
- [145] Y. Gogotsi *et al.*, Hydrothermal behavior of diamond, *Diamond Relat. Mat.*, 7, 1459-1465(1998).
- [146] S. P. McGeoch *et al.*, Coatings for the protection of diamond in high-temperature environments, *Diamond Relat. Mat.*, 8, 916-919(1999).
- [147] X. H. Zhang *et al.*, Improving oxidation resistance of diamond by adding silicon into diamond–borosilicate glass composites, *Diamond Relat. Mat.*, 29, 495-498(2011).
- [148] 横哲, 横卒論(2012).
- [149] A. Yoko *et al.*, Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water, *J. of Supercrit. Fluids*, 75, 1, 1-5(2013).
- [150] 鍋島優輝, 鍋島卒論(2014).
- [151] 若松貴英, 酸化銅鉱の浮選, 浮選, 24, 2, 26-31(1977).

- [152] 藤田豊久ら, 使用済み廃棄物等の炭化処理によるレアメタルおよび炭素の資源回収, 平成 23 年度 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書(2012).
- [153] 矢沢彬ら, 銅溶錬における不純物除去に関する熱力学的考察, 東北大学選鑛製錬研究所彙報, 23, 1, 67-75(1967).
- [154] B. G. Gribov *et al.*, Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells, *Inorg. Mater.*, 39, 7, 653-662(2003).
- [155] W. Kagohashi *et al.*, WO Patent, WO2011078225 A1
- [156] 工業技術院北海道工業開発試験所, 北海道工業開発試験所技術資料, 12, 150-151(1989).
- [157] 友繁昌三ら, 金属イオン回収のためのキレート樹脂の適用, 浮選, 29, 4, 210-215(1982).
- [158] 白樫高史ら, 廃水中の水銀(II)の陰イオン交換樹脂およびキレート樹脂による除去, 日本化学会誌, 8, 1609-1614(1987).
- [159] 野村興産株式会社 HP より,
http://www.nomurakohsan.co.jp/business/disposal_mercury.html(閲覧日: 2014/10/18)
- [160], 無機水銀, 環境保健クライテリア(日本語抄訳), 118(1991).
- [161] 斉藤久ら, パラジウム炭素(粉末), ケミカルス覚え書き, 764-765
- [162] T. Nunoura *et al.*, Reaction Engineering Model for Supercritical Water Oxidation of Phenol Catalyzed by Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3522-3531(2003).
- [163] 山田啓司ら, パラジウム系触媒の炭化水素被毒現象の解析, 日本化学会誌, 9, 641-647(1997).
- [164] 堂前和彦, 貴金属表面の硫黄の XPS 解析, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 35, 4, 43-50(2000).
- [165] 片山真祥ら, 担持パラジウム触媒の酸化還元メカニズムの解明, Photon Factory Activity Report 2012 #30 B(2013).
- [166] 生駒健太郎, 東京大学修士論文(2009).
- [167] 小林剛, 日本と米国におけるナノリスク規制とその背景, 環境管理, 45, 3(2009).
- [168] 特許庁, 技術分野別特許マップ, https://www.jpo.go.jp/shiryou/s_sonota/tokumap.htm(閲覧日: 2015/1/18)
- [169] Y. Kikuchi *et al.*, Analysis of supercritical water oxidation for detoxification of waste organic solvent in university based on life cycle assessment, *J. Hazard. Mater.*, 194, 283-289(2011).

- [170] E. Gasafi *et al.*, Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production, *Biomass and Bioenergy*, 32, 1085-1096(2008).
- [171] V. Vadillo *et al.*, Supercritical water oxidation of flammable industrial wastewaters: economic perspectives of an industrial plant, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86, 1049-1057(2011).
- [172] P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, *J. of Supercrit. Fluids*, 29, 1-29(2004).
- [173] 高圧ガス保安協会, 高圧ガス保安法令関係例示基準資料集, 政府刊行物
- [174] 高圧ガス保安協会, 特定設備検査規則関係例示基準集, 政府刊行物
- [175] 石村貞夫, SPSS による多変量データ解析の手順 第3版, 東京図書(1998).
- [176] 碓屋隆雄, 超臨界流体反応法の基礎と応用, CMC 出版(1998).
- [177] B. V. Kokta *et al.*, Dynamic Thermogravimetric Analysis of Polystyrene: Effect of Molecular Weight on Thermal Decomposition, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1-19(1973).

業績リスト

学会発表(○は登壇者を示す)

[1] ○松本祐太, 大島義人, 有機・無機複合廃棄物の超臨界水処理における反応過程の可視化, 化学工学会第44回秋季大会(仙台), K121(2012).

投稿論文

[1] 松本祐太, 大島義人, 超臨界水処理による使用済みX線フィルムからの銀化合物回収, 廃棄物資源循環学会論文誌, 24, 5, 71-78(2013.)

[2] Yuta Matsumoto, Yoshito Oshima, Au and Cu recovery from printed boards by decomposition of epoxy resin in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*, SUPFLU3146, In Press.

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、これまで行われた博士課程の研究をまとめたものです。本研究を行うにあたり、また在学期間中のあらゆる活動に対し、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、修士課程入学時から長い期間に渡り、いついかなる時も親身になって御指導いただきました。学術研究の厳しさや夢、面白さを様々な形で教えていただき、私一人では決して得られなかった物の見方・考え方を学ばせていただきました。また、時には研究以外のことでの相談にも優しく応じて頂けたことが、博士課程学生として生活する中でこれ以上なく強い力となり、博士論文の完成に漕ぎ着けました。心より深謝申し上げます。

副査の戸野倉賢一教授、大友順一郎准教授、布浦鉄兵准教授、ならびに本学人工物工学研究センターの藤田豊久教授にも大変お世話になりました。二度の審査においては、非常に鋭い御指摘・御質問をいただき、リサイクルプロセスとしての特徴や、回収物の再利用の経路といった、本論文に不足していた視点からの考察の重要性を実感する機会を与えていただきました。特に大友順一郎准教授には、合同ゼミや日常の様々な場面でメカニズムからプロセスまで幅広い御指摘をいただき、本論文の構成に対しても非常に重要な御助言をいただきました。布浦鉄兵准教授には、各項目の細部に渡って御指摘をいただけたほか、GC-MS および ICP-MS の使用、本研究室の廃液処理に関する業務においても大変お世話になりました。また、幸田清一郎先生には予備審査に御参加いただき、超臨界水の反応場に関する重要な御指摘・御質問をいただきました。上智大学物質生命理工学科の内田寛准教授には、XPS の測定・データの解釈に多大な御協力をいただき、また本審査にも御参加いただきました。諸先生方に厚く御礼申し上げます。

大島研究室のスタッフ・OB・OGの方々にも大変お世話になりました。大阪大学安全衛生管理部の富田賢吾准教授には、研究内容から進路まで広く相談に乗っていただき、研究室内のイベントでお会いするたびに温かい激励のお言葉をいただきました。環境安全本部の林瑠美子助教には、分析手法や装置の構成といった、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。環境安全研究センター柏支所の澤井理助教には、実験者としての心得を教わったほか、分析装置のメンテナンスを通じ様々にお世話になりました。環境安全管理室特任専門員の主原愛氏には、研究発表の技術などの私に欠けている部分に多く御助言をいただきました。本研究室特任研究員の伊藤通子氏には、飲み会や休憩時間中に面白くかつ深みのある多くのエピソードをお話いただき、同・根津友紀子氏には研究活動に限らない様々な御助言に加えて統計解析に関して御指導いただきました。また、本研究室秘書の鎌田美奈さん、長尾玲圭さん、荻田佳代さんには研究運営の様々な場面から御助力いただきました。皆様に厚く御礼申し上げます。

また、実験に用いた廃棄物や、分析装置の利用に関しても多くの御助力をいただきました。松田産業株式会社の皆本和亮様にはプリント基板と使用済み X 線フィルムの実廃棄物ならびに関連する様々な情報を、本学化学システム工学専攻の山口由岐夫教授にはシリコンスラッジの実廃棄物を、それぞれ御提供いただきました。XRD 測定は、本学物性研究所の矢島健助教、ならびに山浦淳一様(測定時点)に御協力いただきました。TEM 測定は、同研究所電子顕微鏡室の市原正樹様(測定時点)に御協力いただきました。SEM 測定は同研究所化学分析室所有のものを使用させていただき、また ICP-AES は同室の小池正義様に御協力いただきました。厚く御礼申し上げます。

研究室生活においては、諸先輩方、後輩の皆様、そして同期入学の皆様が、私の良き教導役であり、友であり、心の支えでありました。特に、本研究室助教の秋月信氏、信州大学助教の嶋田五百里氏、産業技術総合研究所の藤井達也氏、ならびに生駒健太郎氏、大石淳也氏は修士課程・博士課程の同期入学生であり、長い時間を共にしてきた、かけがえのない最高の仲間達です。このような人々に囲まれ、研究者を志して日々を送ることができた幸福に、尽きる事のない感謝の念を表します。

最後に、この数年間様々な困難が起きた中で、私をここまで育て、経済面や生活面において学生生活を支えてくださった両親、弟、叔母、祖父母という家族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。

2015 年 2 月 20 日 松本祐太