

高温高圧水を用いた廃太陽電池からの無機有価物の回収の検討

環境システム学専攻

47-146679 對馬宏明 (2016年3月修了)

キーワード：超臨界水、太陽電池、リサイクル

指導教員 布浦鉄兵 准教授

1. 背景と目的

現在、太陽電池パネルは原油高や環境への配慮により需要が年々増してきているが、それに伴い太陽電池パネルの廃棄物問題が生じている。図1は環境省が発表している日本の太陽電池モジュールの今後の廃棄量の見込みである。[1]太陽電池パネルの耐用年数は一般的に20年から30年と言われており2030年頃に太陽電池パネルが大量廃棄される問題は「2030年問題」と呼ばれている。そこで、2030年に向けて太陽電池パネルの適切な処理方法が求められている。

また、太陽電池パネルは有機物無機物の複合素材で構成されていて原料である金属やシリコン不足が課題となっており早急に太陽電池パネルの無機有価物のリサイクル方法の確立が求められている。太陽電池パネルは金属やシリコンといった無機物とそれらを接着しているEVA(エチレン酢酸ビニル)という有機物で構成されているため、有機物、無機物を分解しリサ

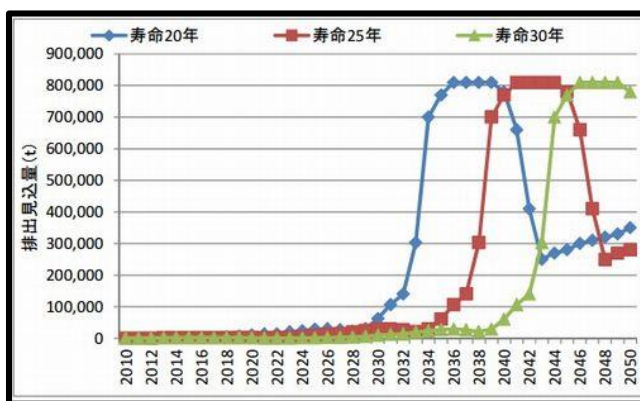


図1. 太陽電池モジュールの予想廃棄量[1]

イクルする必要がある。そこで、現在では太陽電池パネルを80°Cに熱した硝酸に24時間から48時間つけて接着剤であるEVAを分解

し、金属やシリコンをリサイクルする硝酸分解法が検討されている。しかし、硝酸分解法では分解後の硝酸廃液の処理や処理時間が長いなどの問題点があり、他の処理法の検討が求められている。[2]

そこで、注目されているのが超臨界水を用いた処理法である。超臨界水とは374°C以上、22.1MPa以上の水のことであり、有機物を高速に分解する特性を持っている。そのため、超臨界水を用いて太陽電池パネルを処理すると、分解後の廃液も水であるため処理しやすいのに加え、処理時間も2時間近くで硝酸分解法の問題点も解決している。

本研究では、超臨界水中における無機有機混合物の挙動の解明を目指すとともに、太陽電池パネルからのガラス、シリコンや金属の回収に向け超臨界水を用いて太陽電池パネルを処理し、太陽電池パネルのリサイクルに向けた検討を行った。

2. 実験方法及び評価方法

試料は Panasonic 製のアモルファスシリコン太陽電池 AM-5815 を用いた。

実験装置の概略を図2に示す。今回の実験では分析がしやすい回文式反応器を用いた。反応器の材質はSUS316でありスウェーデン製のものである。反応器部分は外径3/8インチ肉厚1.69mm、長さ10cmである。反応器の一方には3/8インチのキャップ、もう片方には3/8インチと1/8インチのレデュースユニオンを装着した。レデュースユニオンの部分の先には1/8インチ30cmのSUS管と1/8インチのT-pieceを装着した。T-pieceの先には、一方には反応器内の圧力測定のためにキーエンス社製の圧力計(AP-16S)を装着し、もう片方にはガスサ

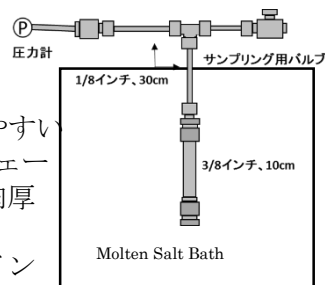


図2. 実験装置の概略図

ンプリングのためのバルブを装着した。

2.1. 太陽電池パネルの混酸分解

太陽電池パネルの組成成分を調べるために、太陽電池パネルを乳鉢で粉末になるまで粉碎しテフロンビーカーに入れ硝酸（和光純薬）5mLを加え時計皿をして140℃で1時間加熱した。加熱後、硝酸2.5 mL、硫酸2.5 mL加え時計皿をして、170℃で加熱した。時計皿を外し、190℃で蒸発凝固させた。蒸発凝固後、硝酸3 mL、硫酸2.5 mL加え時計皿をして、170℃で2時間加熱した。時計皿をはずし、190℃で蒸発凝固させた。蒸発凝固後、硝酸2 mL、硫酸1 mLを加え、時計皿をして、170℃で2時間加熱した。溶解後にICP-MS（ICP-PM-8500 島津製作所）で分析した。

2.2. 高温高圧水処理

反応器加熱のために熔融塩浴を用いた。反応対象物は太陽電池パネルである。反応対象物と水および酸化剤を条件に応じて反応器に投入し350-450℃に加熱した塩浴に浸し急速昇温することで反応条件を維持し反応を開始させた。30-90分間反応させた後、塩浴から反応器を取り出し水浴に投入し反応を停止した。生成物は反応停止後に速やかに回収し、液体、固体、気体に分離し分析した。太陽電池処理後の回収物である液体はICP-MSで分析し金属溶出割合を測定した。固体はリガク製粉末X線回折計(SmartLab 3kW)を用い固体中の酸化経過を測定、回収ガラスはJEOL社の電子顕微鏡(JSM-5600)で分析し、表面の元素分析を行うためにOxford Instruments社製のエネルギー分散型X線分析装置(Oxford Link ISIS)を用いた。また、処理後の回収物である液体はTOC計(TOC-V-CPN 島津製作所)を用いて処理後液体中のTOC濃度を測定し分析した。

金属溶出割合は液体中に溶存する金属量/処理前の太陽電池パネルに含まれる金属量で表される。加えた水量は350℃の場合6 mL、400℃の場合5.5 mL、450℃の場合4.5 mLで実験を行った。太陽電池一つの重量は1.083gである。酸化剤は30%過酸化水素水(和光純薬)を用い1 mL加えた。本研究では反応時間、反応温度、酸化剤の有無が及ぼす無機物への影響について検討した。

2.3. 評価方法

処理後の銀、シリコン、ガラスの反応温度、反応時間ごとの回収率を統合し無機物回収に適している条件を検討した。銀とシリコンの評価基準は処理後回収固体中の酸化を受けていない銀とシリコンの量に単位g当たりの銀とシリコンの価格を掛け合わせた値を銀とシリコンの指標とし、液体中に溶出した銀とシリコン、回収固体中の酸化を受けた銀とシリコンは考慮しないこととした。ガラスの評価基準は処理後回収ガラス表面を覆っている付着物の割合は画像面積集計ソフトImgWorksを使用し求めた劣化を受けていないガラスの量に単位体積当たりのガラスの価格を掛け合わせた値をガラスの指標とした。これらの指標を足し合わせた指標を統合指標とした。

3. 結果及び考察

3.1. 実験試料の構成成分について

今回使用する太陽電池パネルを混酸分解処理後にICP-MSを測定した結果を表1に示す。

銀の含有量はNEDOの公表している値と近い値が求められた。

しかし、シリコンの含有量はNEDOが公表しているものと離れた値になった。これは、シリコンが硝酸、硫酸に溶解しにくい特性をもつためと考えられ、シリコンの含有量についてはNEDOが発表している太陽電池中の3.4%である34mgを用いる。^[3]

太陽電池パネルの有機元素分析の結果も表1に示す。表より炭素の構成割合はそれぞれ0.45%であり、太陽電池パネルには4.5 mgが含まれていることがわかった。

表. 1 太陽電池元素組成

元素	含有量(μg/g)
Al	136.1
Si	101.2
Fe	104.6
Ni	9.2
Cu	5.6
Ag	299
C	4500
H	1200

3.2. 有機物の挙動について

太陽電池パネルを 30 min で 350, 400, 450°C の高温高圧水処理した後の回収液体を TOC 計で測った液体中の TOC 濃度から算出した液相に溶出した炭素割合とし、TOC 計より求めた IC 濃度を気相に存在する炭素割合としたグラフを図 3 に示す。また、酸化剤を添加した場合、液相、気相に存在する有機物の量が増加したためエチレン酢酸ビニルは酸素と反応して水溶性有機物を生成する傾向が強いことが示唆された。また、図より分解後液相に多くの有機物が残ることがわかった。結果から、どの温度条件でも太陽電池に含まれる炭素量 4.5 mg を 30 min の処理時間では完全除去できなかったため、より長い処理時間が望ましい。

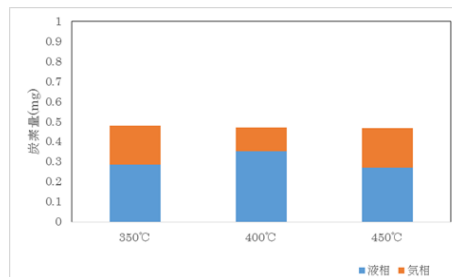


図 3. 処理後液相中の炭素残存率

3.3. 銀の挙動について

太陽電池パネルを超臨界水処理した後の回収液体を ICP-MS で測った銀の溶出率を図 4 に示す。図より、酸化剤を添加しない場合は銀の溶出が確認されなかったが酸化剤を添加した場合には銀の溶出が確認された。このことから、銀の溶出は酸化剤によって生成された酸素によって反応が起き、時間、温度の依存性があることが考えられる。次に、450°C で処理後の回収固体を XRD によってスペクトルピークを測定し銀の酸化推移の結果を図 5 に示す。図より、時間が経つにつれて酸化銀に移行していくことが確認された。しかし、既往の研究では下記の下式のように銀化合物は超臨界水中の水熱反応によって酸化銀になり、その後 473K 以上での熱分解によって銀単体で析出することが予想されている。[4]

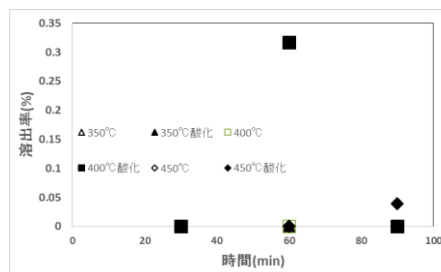
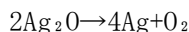
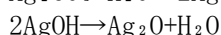


図 4. 処理液体中の銀溶出率

Ag₂CO₃+H₂O→2AgOH+CO₂



また、エチレン酢酸ビニルの酢酸ビニル含有割合によってエチレン酢酸ビニルの熱分解に影響を与えることが報告されている。[5]

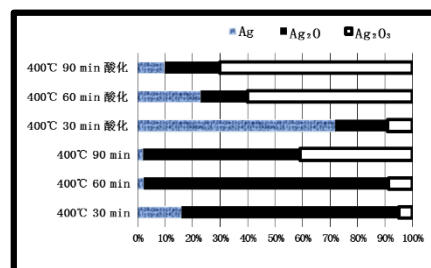


図 5. 回収固体中の銀酸化推移

既往の研究結果と異なる結果が出たのは、太陽電池に含まれるエチレン酢酸ビニルの影響により酸化銀の熱分解も抑制され、酸化銀のまま検出された可能性があげられる。または、太陽電池に含まれる他の金属によって酸化が進行した可能性もあげられるが原因は定かではない。

3.4. シリコンの挙動

太陽電池パネルを超臨界水処理した後の回収液体を ICP-MS で測ったシリコンの溶出率を求めた。その結果、液体中へのシリコンの溶出率は最大で 0.027% であり、あまり溶出しなかったことが明らかになった。

また処理後の回収固体を XRD によってスペクトルピークを測定し、シリコンの酸化推移の結果を求めた。その結果、どの反応条件であってもシリコン単体のピークのみ検出されたため、超臨界水中でのシリコンは酸素や温度、時間による影響を受けずにシリコンのまま存在することが示唆された。

3.5. ガラスの挙動

太陽電池を 450℃、30min 酸化剤添加して超臨界水処理後の回収ガラスの表面を SEM-EDX で分析した結果を図 6 に示す。写真よりガラス表面に針状に結晶が付着していることが確認された。元素分析の結果、シリコンや酸素、スズ、アルミニウムが検出された。このことから、超臨界水中での反応により溶出した金属とシリコンとで結晶が生成されたものと考えられる。

また、反応温度を変えると異なる結晶が確認されたため、シリコンと金属の生成物は温度や酸化剤に依存していることが示唆された。

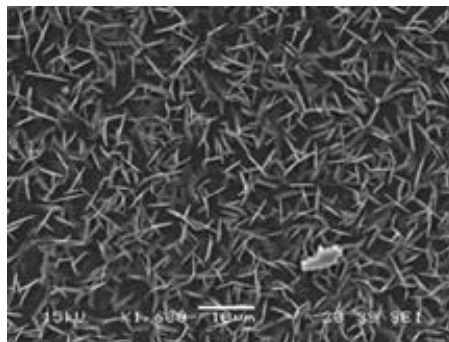


図 6. 回収ガラス表面写真

3.6. 実験の評価結果

実験後の銀の回収指標の推移を図 7 に示す。図より時間が経つにつれ銀の回収指標が減少していくことが見られた。また、酸化剤を添加した場合も回収指標が下がることが明らかになった。

次に、実験後のシリコンの回収指標を求めた。その結果、反応条件によって回収指標の差異があまり見られなかったため、統合回収指標に影響を与えないことが示された。

実験後のガラスの回収指標の推移を図 8 に示す。図より、温度が低く短時間で処理した場合にもっとも回収指標が高くなることが明らかになった。

次に、銀、シリコン、ガラスの指標を統合し 2030 年代に予想される年間廃棄量を掛け合わせた超臨界水処理によって太陽電池から回収指標の推移を示す。太陽電池モジュールの年間廃棄量は 80 万トンであるため、最大の回収指標は 350℃、30min で処理した場合の 1368 億円であり、処理温度が高く、処理時間が長いほど回収指標は低下することが示された。

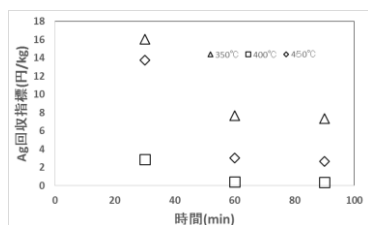


図 7. 銀回収指標の推移

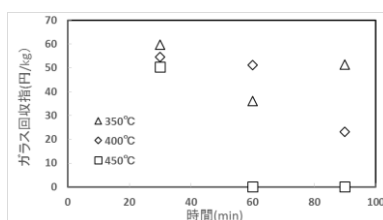


図 8. ガラス回収指標の推移

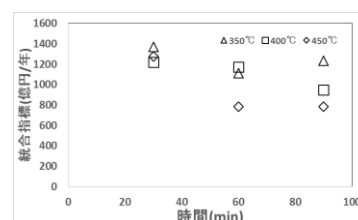


図 9. 統合回収指標の推移

4. 結言

本研究から、太陽電池に含まれる有機物を完全除去するには 30 min 以上必要であることが示された。また、処理時間が短いほど、処理温度が低いほど回収指標を下がるが示された。しかし、今後、有機物を完全除去できる最低反応温度、最低反応時間を求め、最適な処理条件を求める必要がある。

参考文献

- [1] 環境省 太陽光発電設備等のリユース・リサイクル・適正処分に関する報告書
- [2] NEDO 太陽光発電システム共通基盤技術研究開発太陽光発電システムのライフサイクル評価に関する調査研究(2000)
- [3] P. Norby, R. Dinnebier et al Inorg. Chem. 41 (2002), 3628-363
- [4] 鰻田洋章 日本太陽エネルギー学会・風力エネルギー協会合同発表会(1998)
- [5] 高木利治 “Analysis and Pyrolysis of Vinyl Acetate” 東洋曹達研究報告 第 13 巻 第 1 号(1969)