

平成 27 年度
修士論文

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

提出日 2016 年 2 月 25 日
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
47-146679 對馬宏明

指導教員 布浦鉄兵 准教授

目次

| | |
|--------------------------|----|
| 1 章緒論 | 4 |
| 1-1 現状のエネルギーについて | 4 |
| 1-2 リサイクルの現状について | 6 |
| 1-2-1 銀のリサイクルの現状について | 6 |
| 1-2-2 シリコンのリサイクルの現状について | 6 |
| 1-2-3 ガラスのリサイクルの現状について | 7 |
| 1-3 太陽電池について | 9 |
| 1-3-1 太陽電池の現状について | 9 |
| 1-3-2 太陽電池の構造について | 9 |
| 1-3-3 EVA(エチレン酢酸ビニル)について | 11 |
| 1-3-4 太陽電池の種類について | 13 |
| 1-3-5 太陽電池のリサイクルについて | 13 |
| 1-3-6 硝酸法の概要 | 14 |
| 1-4 超臨界水について | 16 |
| 1-4-1 超臨界水の特徴 | 16 |
| 1-4-2 超臨界水ガス化の特徴 | 18 |
| 1-4-3 超臨界水酸化の特徴 | 18 |
| 1-4-4 既往の超臨界水の研究 | 19 |
| 1-4-5 超臨界水技術の課題 | 20 |
| 1-5 本研究の目的及び構成 | 21 |
| 1-5-1 本研究の目的 | 21 |
| 1-5-2 本研究の構成 | 21 |
| 2 章 実験方法および計算方法 | 23 |
| 2-1 実験試料 | 23 |
| 2-2 実験装置および実験手順 | 23 |
| 2-2-1 回分式実験装置 | 23 |
| 2-2-2 溶融塩浴 | 24 |
| 2-2-3 実験手順 | 24 |
| 2-2-4 実験条件 | 28 |
| 2-3 分析方法 | 32 |
| 2-3-1 TOC/TN 分析計 | 32 |

| | | |
|----------|----------------------------------|-----------|
| 2-3-2 | CHN コーダー | 32 |
| 2-3-3 | ICP-MS | 33 |
| 2-3-4 | SEM-EDX | 33 |
| 2-3-5 | XRD | 33 |
| 2-3-6 | ImgWorks | 34 |
| 3 | 章 結果及び考察 | 35 |
| 3-1 | 処理対象物の構成成分について | 35 |
| 3-1-1 | 太陽電池 | 35 |
| 3-2 | 有機物についての検討 | 37 |
| 3-3 | 銀についての検討 | 41 |
| 3-3-1 | 液体中の溶出割合について | 41 |
| 3-3-2 | 回収固体中の銀の酸化経過について | 43 |
| 3-3-3 | 高温高圧水中における銀の反応について | 47 |
| 3-4 | シリコンについての検討 | 48 |
| 3-4-1 | 液体中の溶出割合について | 48 |
| 3-4-2 | 回収固体中のシリコンの酸化経過について | 50 |
| 3-5 | ガラスについての検討 | 53 |
| 3-5-1 | 回収固体の SEM-EDX 結果及び回収固体表面の被覆物について | 53 |
| 3-6 | 実験条件の指標 | 59 |
| 3-6-1 | 銀による実験条件の指標 | 59 |
| 3-6-2 | シリコンによる実験条件の指標 | 61 |
| 3-6-3 | ガラスによる実験条件の指標 | 63 |
| 3-6-4 | 実験条件の統合指標 | 65 |
| 4 | 章 本研究の総括及び今後の展望 | 67 |
| 4-1 | 本研究の総括 | 67 |
| 4-2 | 今後の展望 | 67 |
| | 参考文献 | 69 |
| | 謝辞 | 73 |

1 章緒論

1-1 現状のエネルギーについて

高度経済成長にともない、日本国内でのエネルギー消費量は急激に増えてきている。1965年と比べ2010年ではエネルギー消費量は約5倍以上に増加している。図1-1に示す通り、1960年代においては水力発電が主要であったが1970年代に入り、石油による火力発電が台頭してきて大幅にエネルギー消費量が増加してきたことがわかる。石油から、石炭、LNG主導にエネルギー発電は移ってきた。[1]

しかし、石油や石炭、LNGは埋蔵量に限りのある枯渇性資源であり、人口増加や経済発展にともなうエネルギー消費量はこれからも増加していくことからそれらの火力発電に今後も頼っていくことは望ましくない。

また、これら火力発電によって生じる温室効果ガスによる地球温暖化問題は現在の世界的な重大な環境問題の一つとして注目を浴びている。火力発電により、大気中の二酸化炭素濃度が上昇し大気温度と地表温度が上昇し、今後地球温暖化以外の様々な環境問題を引き起こすと考えられている。

このことから、現代の日本において、二酸化炭素の発生がなく自然の力によって作ることができる再生可能エネルギーの普及は急務である。再生可能エネルギーの種類にはバイオマス、風力、太陽光、地熱などがあげられる。

太陽光による発電は技術革新や政府による援助、再生可能エネルギーの固定価格買い取り制度(FIT:Feed-in Tariff)などの効果もあり、2012年においては再生可能エネルギーの中ではバイオマスにおける発電に次ぐ全体の発電量の0.69%を占めており、注目を浴びている。[2][3]

また、原子力発電の発電量も1980年代から安定して大量のエネルギーを供給できる点、温室効果ガスを排出しない点から大幅に伸びてきた。しかし、2011年の東日本大震災の影響から原子力発電の安全面に不安が集まり2012年には1.7%と大きく減少した。その後の原子力発電の増加の見込みも薄い[1]

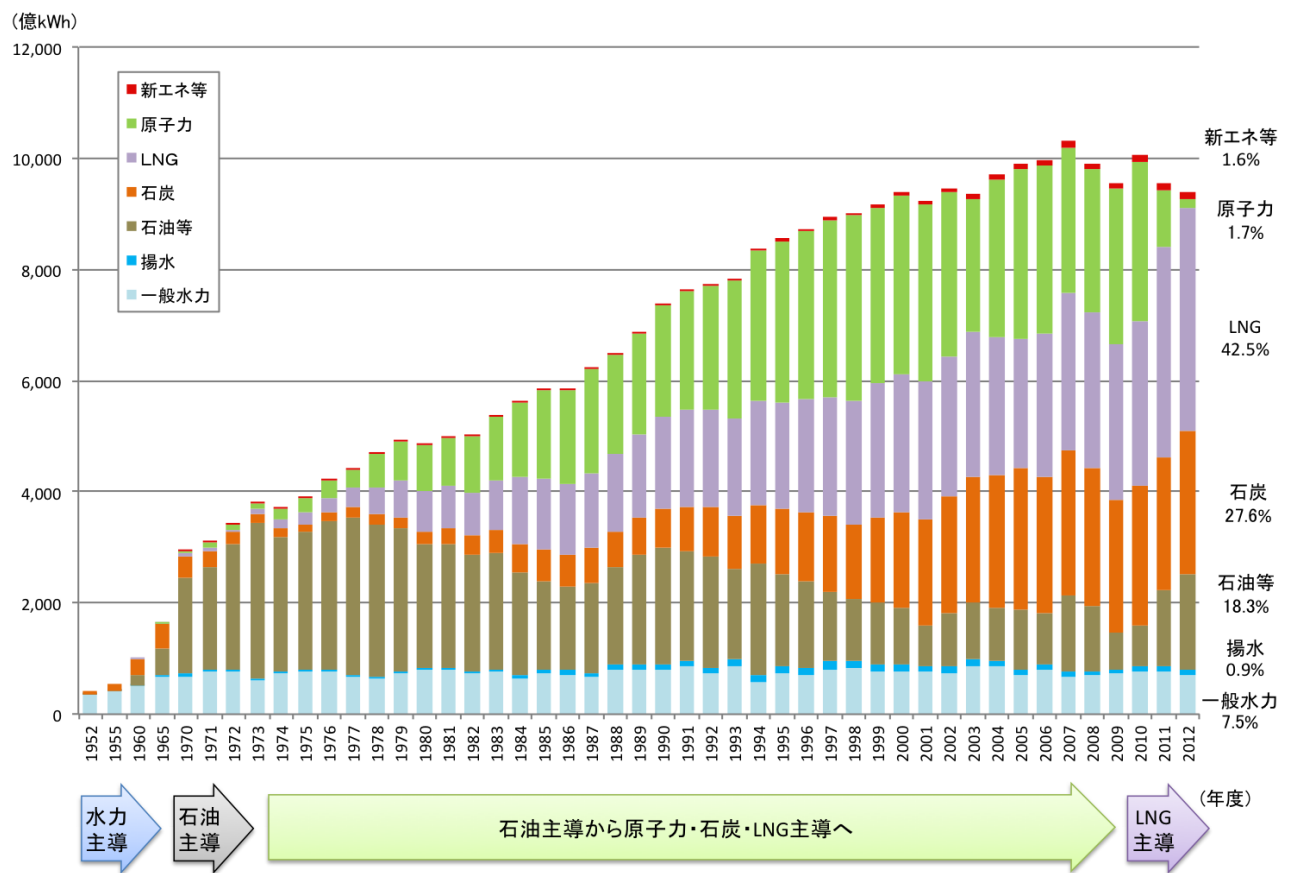


図 1-1 日本エネルギー消費量の推移

1-2 リサイクルの現状について

1-2-1 銀のリサイクルの現状について

銀とは原子番号 47 の元素であり、元素記号は Ag で表され、貴金属の一種である。銀は、古くから多くの国で銀の持つ輝きから指輪やナイフ、皿などの宝飾品や写真の感光材などの工業製品、貨幣などとして幅広く利用されている。また、近年では、再生可能エネルギーとして注目を浴びてきている太陽光発電の太陽電池のセルや電極部分に多く使用されており銀の利用は今後も増えていくことが考えられている。

日本で採掘される銀は世界全体の年間の現埋蔵量の 22.42%である 60000 トンであるとされている。埋蔵の限りのある銀であるため、金属資源を回収しリサイクルすることは今後、ますます必要になっていくことと予想される。[4]

しかし、現在、日本では貴金属である銀のリサイクル割合は鉄の回収割合の 66.8%と比べ 4.0%と非常に低く、将来的に銀のリサイクル割合を増やしていくことが環境面からも望まれている。[5]

代表的な銀のリサイクル技術を用いた使用済み写真フィルムからの銀回収フローの概要を図 1-2 に示す。図のように、廃棄物を粉碎後に硝酸溶液に浸し、銀を溶解させ銀塩にして銀を回収する方法が一般的である。[6]

1-2-2 シリコンのリサイクルの現状について

シリコンとはケイ素と呼ばれている原子記号 Si、原子番号 14 の元素である。用途としては半導体や太陽電池に使われることが多く、今後も太陽電池の普及は地球温暖化を引き起こす温室効果ガス排出削減という点において期待されており利用量は増加していく。

しかし、太陽電池に使用されるシリコンは他の半導体などに使われるシリコンとは異なり、非常に高純度(純度:99.9999%以上)のものでなければならず、製造コストがセル内の 20%を占めているため、問題視されてきている。[7]

太陽電池に使用されるのは高純度のシリコンであるため、高純度化のリサイクルプロセスを考案することで製造コストを抑えることが期待されている。[8]

現在の高純度シリコンの製造方法はトリクロロシラン(SiCl_3)の精製を繰り返す Siemens 法と呼ばれる工程を主とする方法であり、この方法はシリコンの純度の面では

非常に優れているが、エネルギー消費量が多く、生産性が低いことが課題とされている。

[8][9]

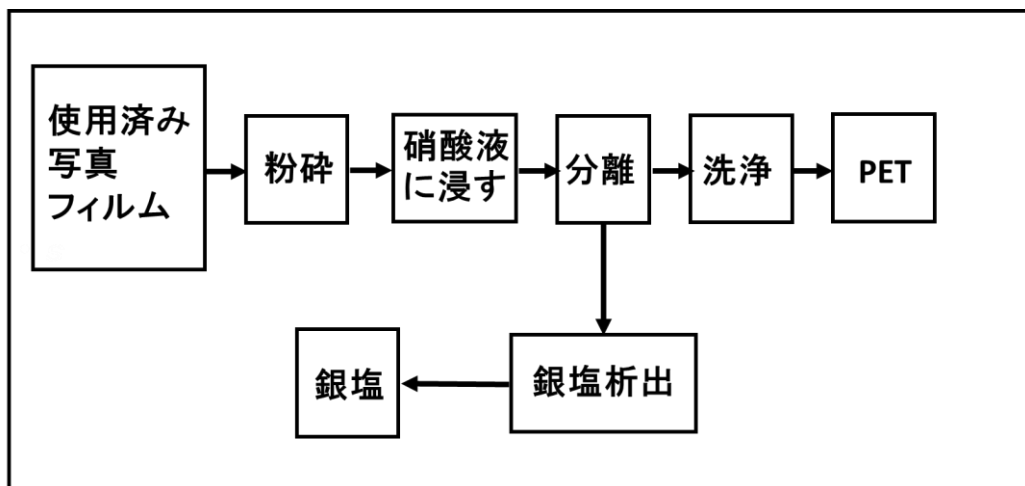
このため、現在では新しい製造方法の研究が進んでおり溶融塩電解を使用した方法もその一つとして注目を浴びてきている。溶融塩電解精製とは、使用済み太陽電池から回収された Si を、陽極となる Cu-Si 液体合金に入れて系内に導入する。電解浴中には Si が選択的に析出する。その後、Si のみが陽極から陰極に移動し、不純物は陽極あるいは浴中に留まることになる。この電解により得られた Si 濃度の高い Al-Si 液体合金を次の工程に送り、冷却することで高純度の Si を生成させる。また、シリコンの純度を高く保つことが課題となっている。[8][9]

1-2-3 ガラスのリサイクルの現状について

ガラスとは、シリカを主な成分として構成されているものであり、他にソーダ灰である無水炭酸ナトリウムや石灰(CaO)を加え製造するものも多い。ガラスの利用は主に工業製品などに使われることが多い。

現在、板ガラスカレットの回収率は 80%と他の資源に比べ高く、ガラスのリサイクルは進んでいる。[10]

ガラスの価値は高くはないため、リサイクルの促進はあまりされていないが、太陽電池パネルにおいては、その成分の約 36%を占めていることもあり太陽電池パネルに含まれるガラスを適切にリサイクルすることは廃棄量を大幅に減らすことにつながり、環境負荷にも影響を与えることが考えられる。[10]



出典) 写真フィルムのマテリアルリサイクル方法 日立造船

図 1-2 使用済み写真フィルムからの銀回収フローの概要

1-3 太陽電池について

1-3-1 太陽電池の現状について

太陽光発電システムを導入することにより次の示す4つのメリットを期待されている。^[11]

1つ目は海外に頼らない日本国産エネルギーの確保のためである。安全、安心な暮らしのために自国でエネルギーを生産することはエネルギー資源に乏しい日本においては欠かすことができないことである。2つ目は温室効果ガス排出削減による地球環境保護への貢献である。石炭、石油などの化石燃料による火力発電での温室効果ガス排出量は約690g-CO₂/kWhであり、太陽光発電での温室効果ガス排出量は約17～48g-CO₂/kWhであり、温室効果ガス排出量は1/10に削減でき環境保護が期待されている。^[11]3つ目は産業、市場創出拡大による国内経済活性化である。2010年度からのわずか3年で白物家電市場とほぼ変わらない約2.5兆円市場が作られていて耐久消費財としてだけでなく設備、インフラ産業として幅広い雇用を今後さらに形成していくことが期待されている。4つ目は電力システムを含めた技術革新による日本の新たなエネルギーインフラ構築への貢献である。FIT(Feed-in Tariff)の経験により未利用地開発やエネルギー貯蔵蓄電池産業、通信情報サービス産業などの新たな産業を創出することが期待されている。また、太陽光発電システムは地域参加型のエネルギーとして拡大してきておりライフスポット、防災拠点としても社会を支える役割が増してきている。

^[11]

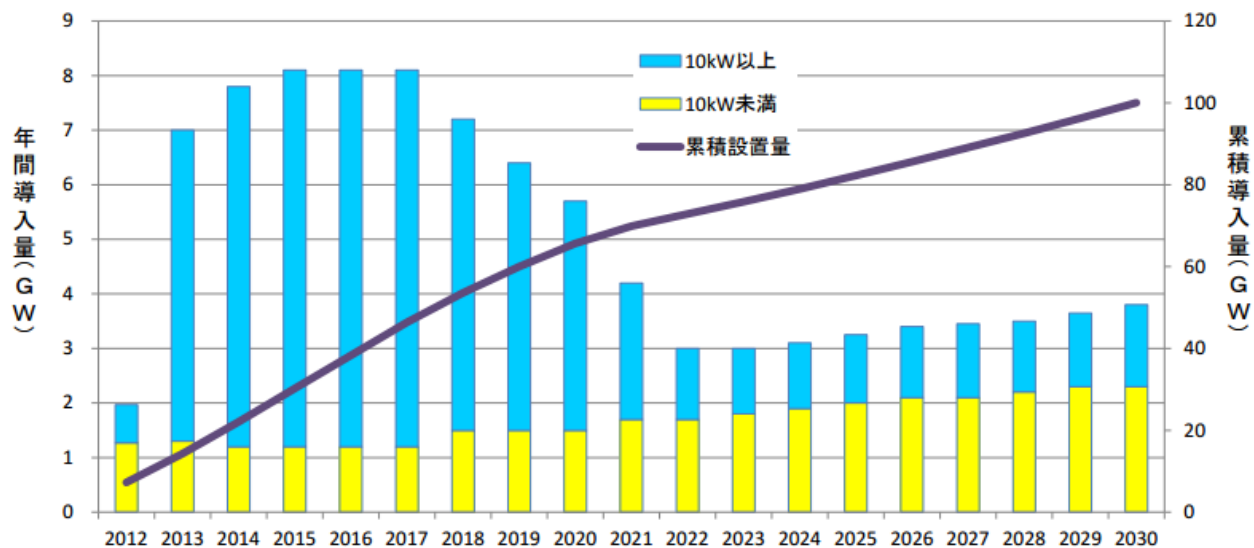
これらのメリットから再生可能エネルギーの一つとして太陽光発電は注目を浴びてきており、太陽光発電の設置量は図1-3に示すとおり、2012年度における累計設置量と比較して2030年度には約10倍と急激に増加していくことが予想されている。

太陽電池パネルの生産が増加するに伴い太陽電池パネルの廃棄量も増加していくために適切にリサイクルするための太陽電池パネルの処理法の確立が望まれている。^[12]

1-3-2 太陽電池の構造について

太陽電池の構造の概要を図1-4に示す。

太陽電池パネルはおおまかに、太陽光のあたる方向から表面を保護する役割を担っているガラス、太陽電池セル、裏面保護材であるアルミニウムフレームでできている。



出典) 太陽光発電の現状と導入見込み 及び 課題について 一般社団法人 太陽光発電協会

図 1-3 太陽電池の設置量の今後の推移

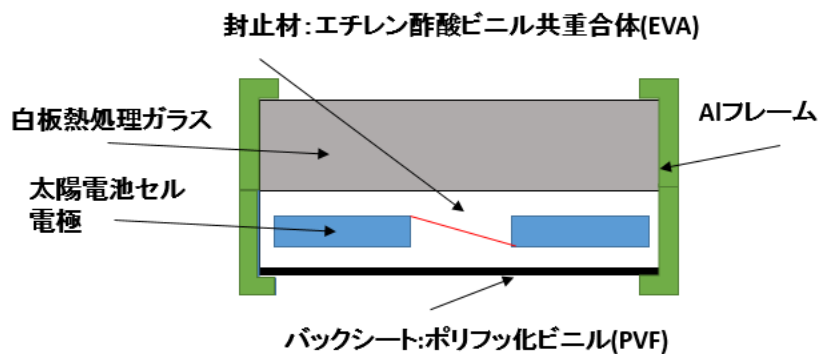


図 1-4 太陽電池の構造概要

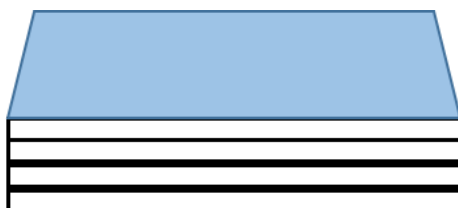


図 1-5 太陽電池セルの構造概要

太陽電池セルの構造を図に示す。図 1-5 のように、層が重なり合っていており、透明電極、p 型アモルファスシリコン、i 型アモルファスシリコン、n 型アモルファスシリコン、i 型アモルファスシリコン、n 型アモルファスシリコン、透明電極の順に構成されてきている。[7]

また、太陽電池パネルとガラスやアルミニウムフレームを接着するための封止材としてエチレン酢酸ビニル重合体 (EVA) が用いられている。

太陽電池パネルの寿命は 20 から 30 年と言われているが、太陽電池セルや配線の劣化が原因ではなく、この封止材であるエチレン酢酸ビニル重合体が太陽光の紫外線によって黄ばむことが太陽電池パネルの主な劣化の原因と考えられている。このため、太陽電池セルを傷つけることなくエチレン酢酸ビニル重合体を適切に除去する方法が求められている。[11]

太陽電池パネルの成分は主にフロントカバーの役割を担っているガラスであり、全体の約 36% を占めている。他には封止材である EVA (エチレン酢酸ビニル) が約 17%、セル部分が約 4%、電極部分が約 2%、フレームであるアルミニウムが約 7% で構成されている。

[12]

1-3-3 EVA (エチレン酢酸ビニル) について

EVA とは太陽電池の封止材に用いられているエチレンと酢酸ビニルの重合体であり、沸点 72°C、融点 -100.2°C である化合物である。

性質としては、弾力性、透明性、強靱性が優れており水にも強く安定的であることがあげられる。そのため、太陽電池の封止材のほかに食パン包装紙、紙コップ、収縮フィルムなど幅広く利用されている。図 1-6 に EVA の構造式を示す。

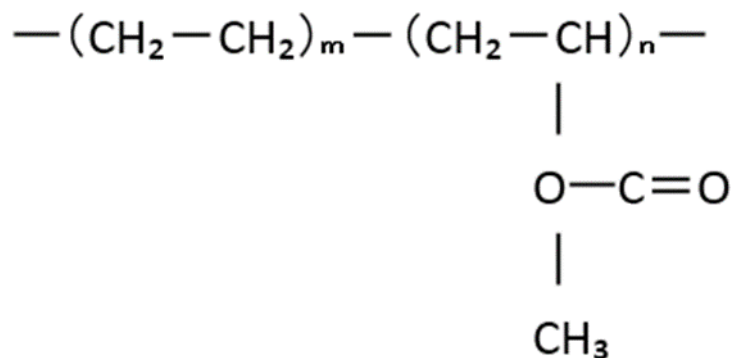


図 1-6 EVA の構造式

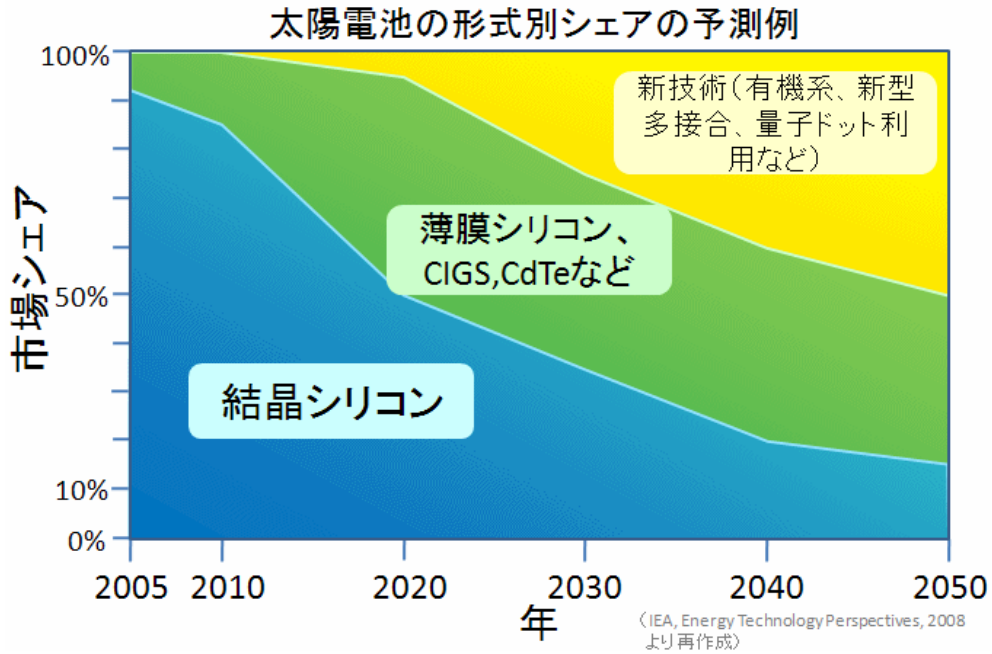


図 1-7 太陽電池の種類別の今後のシェア予想^[7]

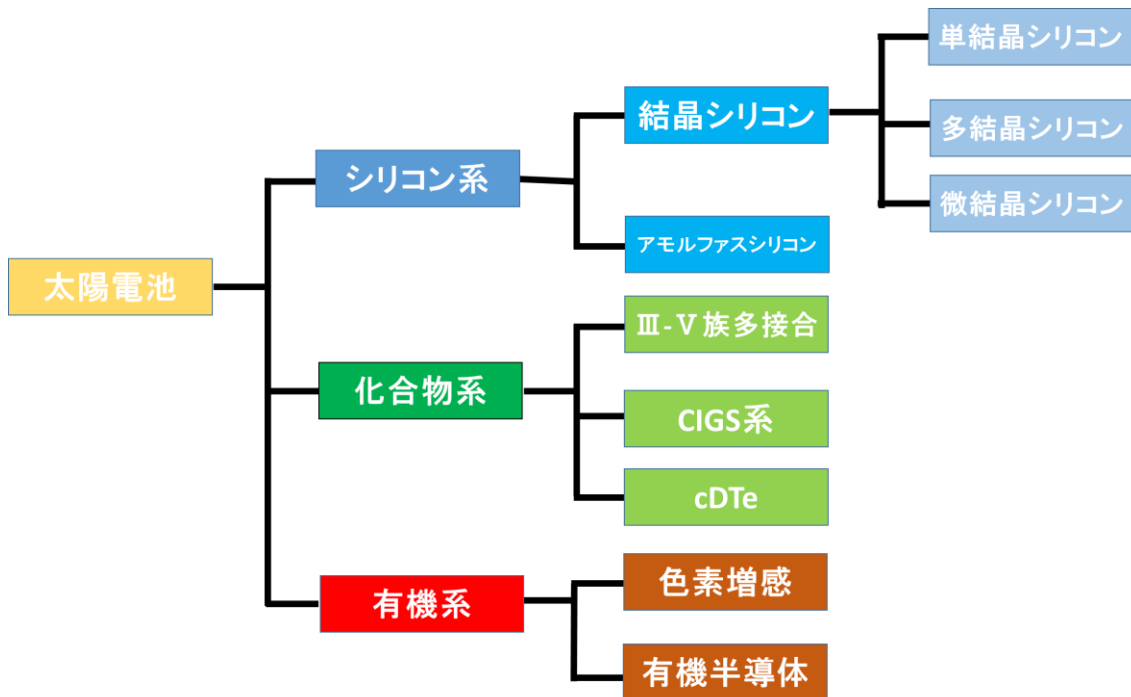


図 1-8 太陽電池の分類フロー^[7]

1-3-4 太陽電池の種類について

太陽電池の種類は幅広く、低コストのものから高性能のものまでさまざまであり、図 1-7 に太陽電池の種類別シェアの今後の予想を示す。[13]

太陽電池は用いられている材質により大きくシリコン系、化合物系、有機系の 3 つに分類することができ、細かく分類すると図 1-8 のようになる。[6]昔からもっとも多く用いられている太陽電池はシリコン系であり、最近生産され始めたのが化合物系、現在開発中であり、今後広く使用されることが期待されているのが有機系である。また、その中でも単結晶シリコン、多結晶シリコン、薄膜シリコン、CIGS 系、CdTe 系、色素増感、有機半導体の 7 つの太陽電池が現在主要であり、今後生産が増加するであろうと予想されるものなので次にそれぞれの太陽電池の概要について示す。

単結晶シリコン太陽電池は古くから用いられている太陽電池であり高性能で変換効率が非常に高いことが知られている。多結晶シリコン太陽電池は現在もっとも広く使用されている太陽電池であり、単結晶シリコン太陽電池よりも省エネルギー的に生産することができる。薄膜シリコン太陽電池は結晶シリコンの約 100 分の 1 の薄いシリコン膜を用いる太陽電池である。変換効率は結晶シリコン太陽電池に劣るが大量生産でき軽量の点が特徴である。CIGS 系太陽電池は省資源で多結晶シリコンに近い性能である太陽電池であり、今後の普及が期待されている。CdTe 系太陽電池は毒物であるカドミウムを用いるが生産時に使うエネルギーが少なく欧米で広く用いられている太陽電池である。色素増感太陽電池は製造が簡単であるが変換効率や寿命に課題がある太陽電池である有機半導体太陽電池は今世紀に開発が始まった新しい太陽電池であり、有機物を含んだ固体の半導体薄膜が用いられている。[13]

1-3-5 太陽電池のリサイクルについて

前節に述べたように、太陽電池パネルは有価物であるアルミニウム、銀やシリコンとガラスで構成されているためにリサイクルすることが望まれていて太陽電池メーカー自身でリサイクルを行う動きが 2000 年に入り活発になってきた。また、今後 CIGS 型、CdTe 型の生産が増えるため、新しい型の太陽電池に含まれる有価物回収も必要である。

アメリカの太陽電池メーカーであるファーストソーラーは生産している CdTe 太陽電池の材料である Cd が環境に影響を与える点も考慮され、2005 年からリサイクル技術の

開発に力を入れてきている。図 1-9 にファーストソーラー社の太陽電池パネルのリサイクルフローの概要を示す。

まず、モジュールを回収し細かく砕き、硝酸溶液に浸し半導体層とガラスを分離する。分離後、金属やシリコンを分離精錬しリサイクルし、ガラスもリサイクルする方法である。

ファーストソーラー社以外にもドイツの Loser Chemie 社も自社で生産している CIGS 型、CdTe 型薄膜太陽電池から有価物であるインジウム、テルルを回収し再利用する方法の開発に力を入れてきている。

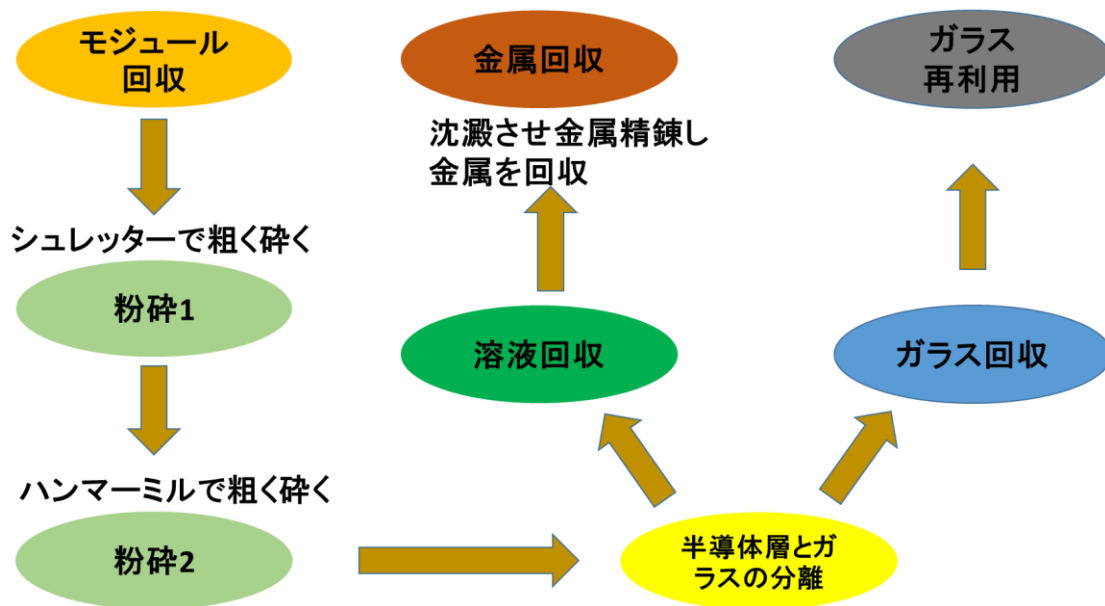
また、太陽電池の寿命別の予想廃棄量の推移を図 1-10 に示す。2012 年度から開始された固定価格買取制度の対象となる太陽電池の多くが 20-30 年使用できるために 2030 年代に入ると使用済みの太陽電池モジュールが増加することが予想されている。図より、1 年間に約 80 万トンを超える太陽電池モジュールが廃棄されることが見込まれていて、これは、日本全体の産業廃棄物量の 0.2%に相当している。[14]

1-3-6 硝酸法の概要

硝酸法とは太陽電池パネルから貴金属やシリコンを回収するために、Bruton (BP Solar UK) によって提案された技術である。太陽電池パネルを 60°C に加熱した硝酸溶液中に浸し、24-48 hour 処理し、EVA (エチレン酢酸ビニル) を分解除去する方法である。硝酸溶液に浸した後に、金属を沈澱させ回収している。[15]

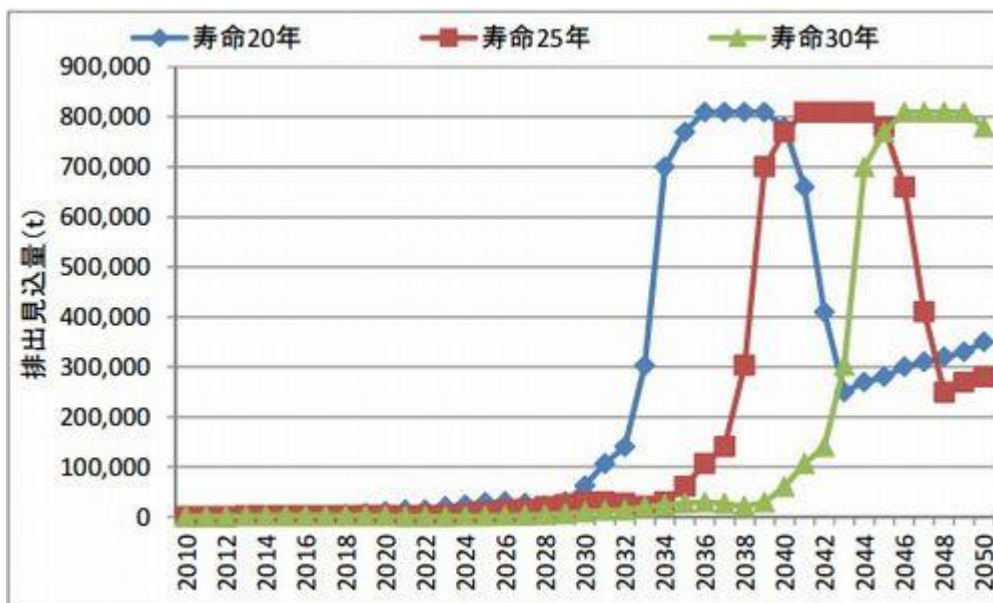
硝酸法の課題としては①反応時間が長時間であること、②多量の硝酸を使用すること、③硝酸法後の硝酸廃液の処理、④反応するとき生じる NO_x などが考えられる。

[16][17][18]



出典) 電子デバイス産業新聞第 39 回太陽電池と二次電池、「リユース」「リサイクル」必須の時代へ

図 1-9 太陽電池リサイクルフローの概要



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

図 1-10 日本での太陽電池モジュール廃棄量の予想推移

1-4 超臨界水について

1-4-1 超臨界水の特徴

物質は温度、圧力によって気体、液体、固体に変化する。水の場合、大気圧下では100°Cで水蒸気に変化し、0°Cで氷に変化する。沸点は圧力によって変化する。この圧力と沸点の関係を気液平衡曲線といい、図 1-11 の水の状態図のように右上がりの曲線である。この曲線上の温度、圧力では、気体と液体の両方が存在することになる。気体と液体の区別がつかなくなる点を臨界点といい水の場合、温度 374°C、圧力 22.1MPa で起きる。この時の温度を臨界温度といい、この時の圧力を臨界圧力と呼ぶ。この 374°C、22.1MPa を超えた状態の水のことを超臨界水といい、この近辺の状態の水のことを亜臨界水という。臨界温度より低い温度では、圧力を加えていくと気液平衡線と交わり液化が始まる。しかし、臨界温度より高い温度では圧力をいくら加えても気液平衡線と交わることはなく、液化は始まらない。

超臨界水は常温常圧の水とは異なる特徴を持っていることが知られている。超臨界水では気体でも液体でもない状態であり、両方の特徴を併せ持っていて、密度や粘度、拡散係数は表 1-1 に示されるようにいずれも気体と液体の中間値をとる。

比誘電率においても超臨界水は常温常圧の水とは大きく異なることが知られている。比誘電率とは、物質の極性の高低を表す値であり、比誘電率の値が大きいほど、極性のある物質と混合することが可能になる。このため、常温常圧の水の比誘電率はおおよそ 80 程度の値なので極性のある物質と混合することができる。しかし、臨界点付近における水の比誘電率は一桁にまで減少する。このことから、臨界点付近の水では極性の低い有機物などと混合することが容易になることが知られている。

また、水のイオン積においても違いが生じる。常温常圧の水の場合、 10^{-14} 程度であるが、臨界点付近の水では 10^{-22} 程度まで急激に減少することが知られている。このため、臨界点付近の水では、酸、または、アルカリとしての性質も影響を受ける。

このほかにも臨界点付近の水の場合、液体と気体の密度差がなくなり、混ざり合い均一な相を形成する。[19]

| 状態 | 気体 | 超臨界 | 液体 |
|--|-----------|---------|----------|
| 密度 [kg/m ³] | 0.6~2 | 200~900 | 600~1600 |
| 粘度 [10 ⁻⁵ kg/m/s] | 1~3 | 1~9 | 20~300 |
| 拡散係数 [10 ⁸ m ² /s] | 1000~4000 | 1~40 | 0.02~0.2 |
| 熱伝導率 [mW/m/K] | 4~30 | 20~150 | 80~250 |

表 1-1 超臨界水の物性値

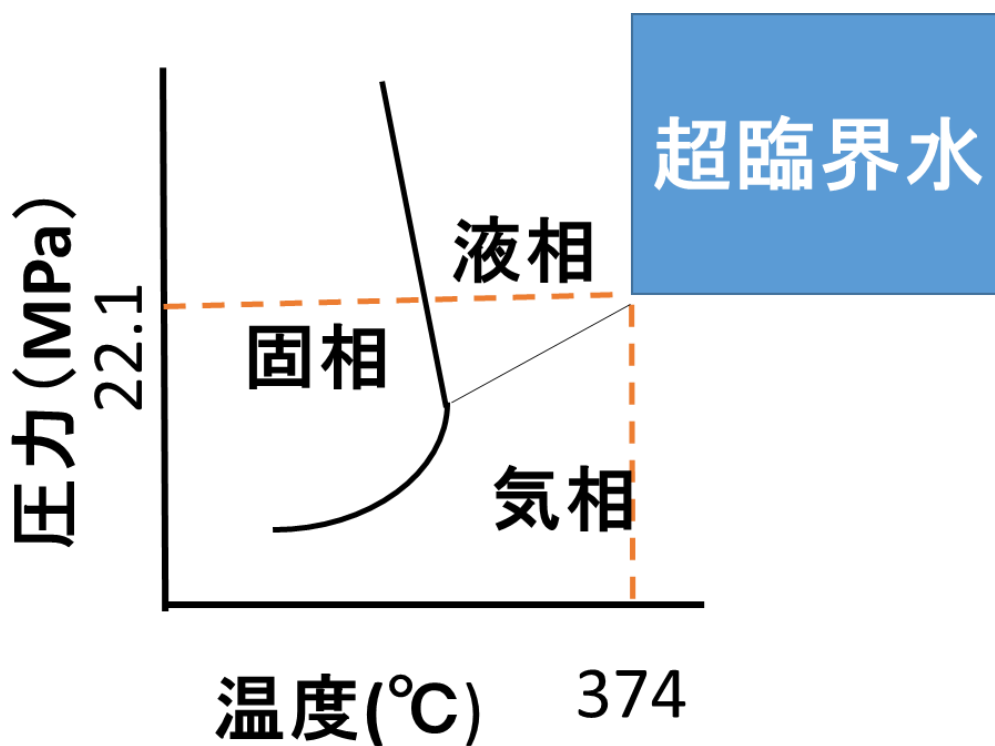
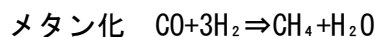
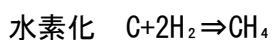
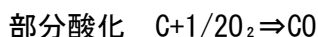
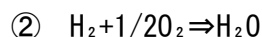
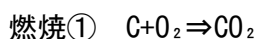


図 1-11 水の状態図

1-4-2 超臨界水ガス化の特徴

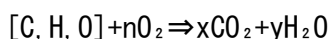
超臨界水状態では、炭素などの有機物との反応が容易に進み超臨界水中では有機物の分解は急速に進むことが知られているため、有機物処理の技術として期待されている。超臨界水ガス化プロセスは有機物が超臨界水中で熱分解並びに加水分解を受けて低分子化し最終的にはガスにまで分解することを利用する手法である。無触媒でも反応が進行することは確認されているが温度域に応じて金属触媒、炭素系触媒、アルカリ触媒を使用するのが一般的である。このことから、C、H、Oなどを含む有機物は超臨界水中ではよく分解され、水素やメタンガスなどの燃料ガスを作ることができる。このことを超臨界水ガス化といい、一般的な超臨界水ガス化反応を次に示す。[20][21][22]



1-4-3 超臨界水酸化の特徴

超臨界水ガス化のほかに、代表的な技術として過酸化水素や空気、酸素などの酸化剤を加え、超臨界水中で燃焼反応を進行させる超臨界水酸化 (Supercritical Water Oxidation: SCWO) が知られている。超臨界水中の有機物の完全酸化反応が急速に進む。近年では、ダイオキシンなどの内分泌攪乱物質の新規の無害化処理技術としても注目を浴びてきている。超臨界水酸化反応では湿式酸化反応よりも処理速度が速いのは反応温度が高いことが大きな理由であるが、そのほかにも拡散係数などの輸送特性、誘電率、イオン積といった物性面の特徴が大きく寄与している。一般に有機物は水への溶解度が低いため、反応物の濃度が溶解度によって影響を受ける。しかし、超臨界水酸化では有機溶媒に近い誘電率を持つため、常温常圧の水に溶解しない有機物であっても高い反応速度で処理することが可能であり反応速度における濃度項増大やプロセスでの単位時

間あたりの反応速度の増大が期待されている。[21]一般的な超臨界水酸化反応を次に示す。[21]



1-4-4 既往の超臨界水の研究

超臨界水を用いた廃棄物の処理と無害化を目的とした研究は進んでおり、化学的に安定であるために分解しにくいとされてきていたフェノールやアンモニアなどの有害なものを含めたほとんどの有機物を高効率で分解無害化することができることが証明されてきた。このため、実際に工場の廃液に対して超臨界水技術を利用されていることもある。以下に研究実施例を示す。[20]

①ハワイ大学ハワイ自然エネルギー研究所

米国エネルギー省のプロジェクトの一環として 600–750°C、25–35MPa でグルコースなどのモデル化合物水溶液を分解し、20wt%の高濃度の溶液であっても活性炭などの炭素系の触媒を用いることで完全なガス化が確認されている。

②パシフィックノースウエスト研究所

TEES システムと呼ばれる、ニッケルなどの触媒を用いて 350°Cの、21 MPa で有機物を含んだ排水から可燃性のガスを生成することに成功している。

③資源環境技術総合研究所

数種類のオートクレーブを用いてニッケル触媒、炭酸ナトリウム触媒を使用し 400°C、25 MPa の条件で昇温 1 時間、反応時間 1 時間でセルロースを完全にガス化できることが明らかになっている。また、ニッケル触媒の量に依存してガス化が促進されることも確認されている。

④中国電力

活性炭触媒を混合した鶏糞の連続ガス化を成功させている。

また、大学などの研究機関でされる研究によって生じる廃液や廃棄物処理に超臨界水処理技術を取り入れることも考えられている。研究分野が多岐になるにつれて、廃液や廃棄物にも多種多様な化学物質が混合されることが増えてきているが、工場から出る廃液と比べる少量であるため大型の処理設備を導入することは望ましくない。

[21][23][24][25]

1-4-5 超臨界水技術の課題

前節までに述べたように廃棄物の処理や廃棄物の無害化を目的とした方法として超臨界水技術を用いること、は非常に期待されているが、実践的な技術として用いるためにさまざまな課題が残っている。^[26]

超臨界水処理は、有機物を対象とする反応であるため以前から焼却して処理していた廃棄物には非常に有効であるが無機物を主に含んでいる廃棄物の処理に適していないことが知られている。^[26]また、水中にわずかに含まれる有害物を無害化することには適しているが、高濃度や処理量が多い廃棄物の場合にも適していない。このため、複数の処理方法と組み合わせて超臨界水技術で有害物を無害化することによって補うことで利用されている。

高温高圧の反応条件を緩和するための技術として金属触媒、炭素系触媒、アルカリ触媒などの固体触媒を用いる研究も進んでいる。^[20]固体触媒により、反応温度の低温化ができれば省エネルギー化や安全性の向上にもつながり超臨界水技術に貢献することが期待されているが、高温高圧に耐えうる機器などの装置面での開発技術が進んでいないことも課題である。^[26]

1-5 本研究の目的及び構成

1-5-1 本研究の目的

前節までに述べたように、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て、それに伴い太陽電池パネルの廃棄物問題が生じている。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機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イクルする必要がある。処理法としては、太陽電池パネルを 60°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法が検討されている。しかし、硝酸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。

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 以上の状態の水のことであり、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、処理時間も短時間で硝酸法の問題点も解決している。

本研究では本研究では、高温高圧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。

1-5-2 本研究の構成

本論文は第 1 章から第 4 章までで構成されていて、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、現在のエネルギー事情、リサイクル事情や太陽電池について、超臨界水について、硝酸法についてまとめた。太陽電池パネルに含まれている銀、シリコン、ガラスに関するリサイクル事情や太陽電池の構造、種類、現在の太陽電池リサイクルの概

要をまとめた。また、超臨界水についての既往の研究や課題、硝酸法の概要と課題を説明した。

第2章では、本研究で用いた実験試料、実験装置、実験方法、実験条件、分析方法などをまとめた。

第3章では超臨界水処理後の有機物、Ag、シリコン、ガラスの挙動について分析し考察した。また、超臨界水酸化による影響にも考察し、実験条件ごとの各回収率を指標に適している条件について述べた。

第4章では第3章までの研究結果をまとめ、本研究の総括と今後の展望について述べた。

2章 実験方法および計算方法

2-1 実験試料

太陽電池パネル

今回の超臨界水処理実験では、切断せずに反応管に入る小型のものでかつ、現在広く普及されているシリコン系太陽電池である Panasonic 製のアモルファス太陽電池 (AM-5815) を使用した。実際に使用した太陽電池の写真を図 2-1、2 に示す。配線を除いた太陽電池パネル一つの重量は 1.083g であり、大きさは縦 1 cm、横 3 cm である。厚さは 1 mm である。

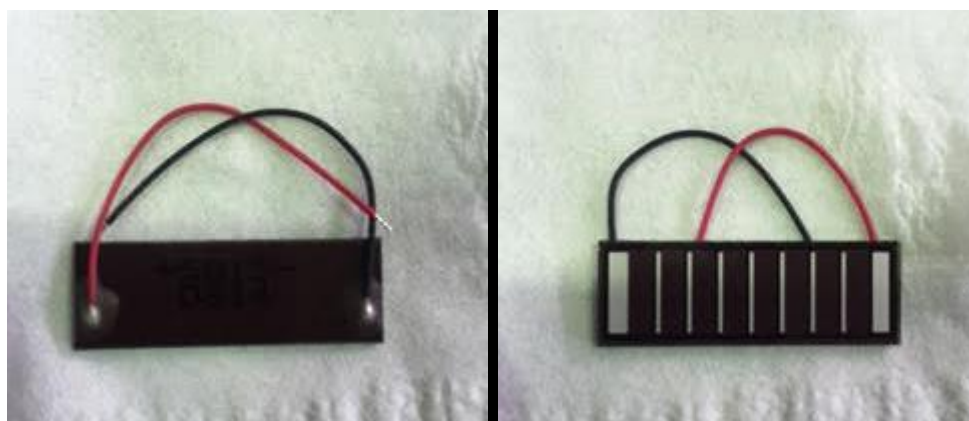


図 2-1.2 実際に使用した太陽電池の写真

2-2 実験装置および実験手順

2-2-1 回分式実験装置

回分式実験装置の概要を図 2-3 に示す。今回の実験では分析がしやすい回分式反応器を用いた。反応器の材質は SUS316 である。反応器部分は外径 3/8 インチ、肉厚 1.69 mm、長さ 10 cm、内容積約 17 mL 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ングユニオンを装着した。レデュースングユニオンの部分の先には 1/8 インチ 30 cm 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ンプリングのためのバルブを装着した。

2-2-2 溶融塩浴

今回の超臨界水処理実験では反応器加熱のために溶融塩浴を用いた。溶融塩浴は硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを質量比6 : 5 : 1で混ぜたものを用いた。溶融塩浴の温度は坂口電熱株式会社の熱電対、T-35 型シース熱電対 K タイプを用いて測定し温度調節器を用いて溶融塩浴内の温度を調節した。

2-2-3 実験手順

2-2-3-1 超臨界水処理実験

実験手順を次に示す。①と②の流れを図 2-4 に示し、図 2-5 に全体の実験フローを示す。

- ① 反応器に処理対象物(太陽電池パネル)と水、酸化剤(過酸化水素 30%)を入れ加熱した溶融塩に投入した。
- ② 所定時間経過後、反応器を溶融塩から取り出し、水槽に入れ急冷した。
- ③ 冷却した後、真空状態にしてあるガスサンプリング装置に反応器を取り付けた。
- ④ 液体生成物は ICP-MS、TOC/TN 分析計を用い分析した。
- ⑤ 処理後の固体は乾燥させ SEM-EDX、XRD を用い分析した。

2-2-3-2 混酸分解

太陽電池パネルに含まれる金属量を測定するための混酸分解を行い、定量した。手順を次に示す。[1]

- ① 太陽電池パネルを乳鉢で粉末状になるまで粉砕した。
- ② 粉末状の太陽電池パネルと硝酸 5 mL をテフロンビーカーに入れた。
- ③ 時計皿をしてホットプレートを使用し 140°C で 1 時間加熱した。
- ④ 加熱後、硝酸 2.5 mL、硫酸 2.5 mL 加え時計皿をして、170°C で加熱した。
- ⑤ 時計皿を外し、190°C で蒸発凝固させた。
- ⑥ 蒸発凝固後、硝酸 3 mL、硫酸 2.5 mL 加え時計皿をして、170°C で 2 時間加熱した。
- ⑦ 時計皿をはずし、190°C で蒸発凝固させた。
- ⑧ 蒸発凝固後、硝酸 2 mL、硫酸 1 mL を加え、時計皿をして、170°C で 2 時間加熱した。

- ⑨ ⑦と⑧の操作を3回繰り返した。
- ⑩ 完全に溶解した後テフロンビーカーから移動させ硝酸2 mL 加え、純水で50 mL にメスアップした。
- ⑪ ICP-MS で測定した

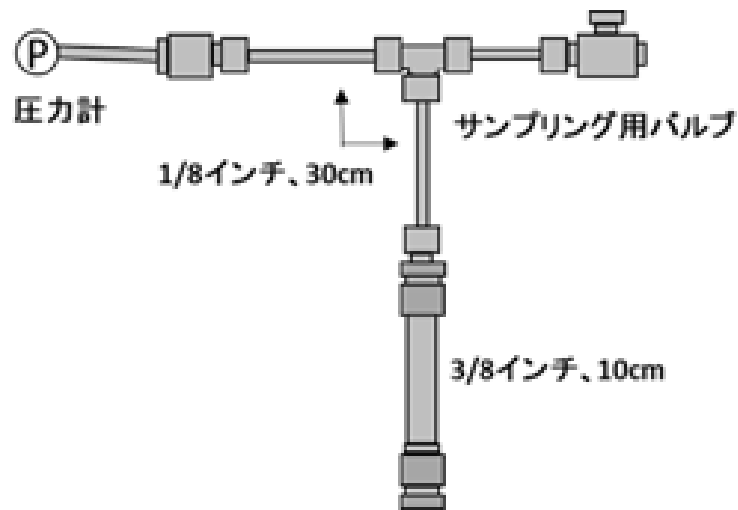


図 2-3 回分式実験装置の概要

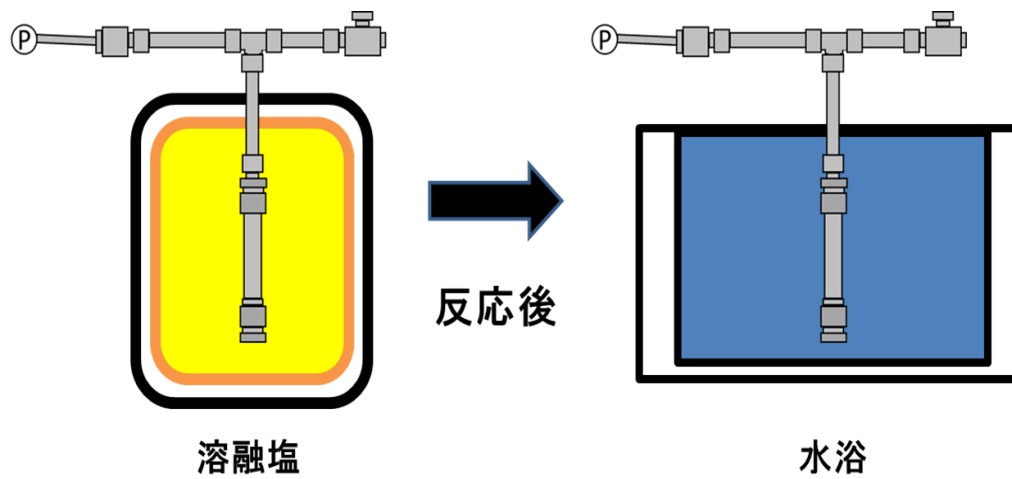


図 2-4 実験装置

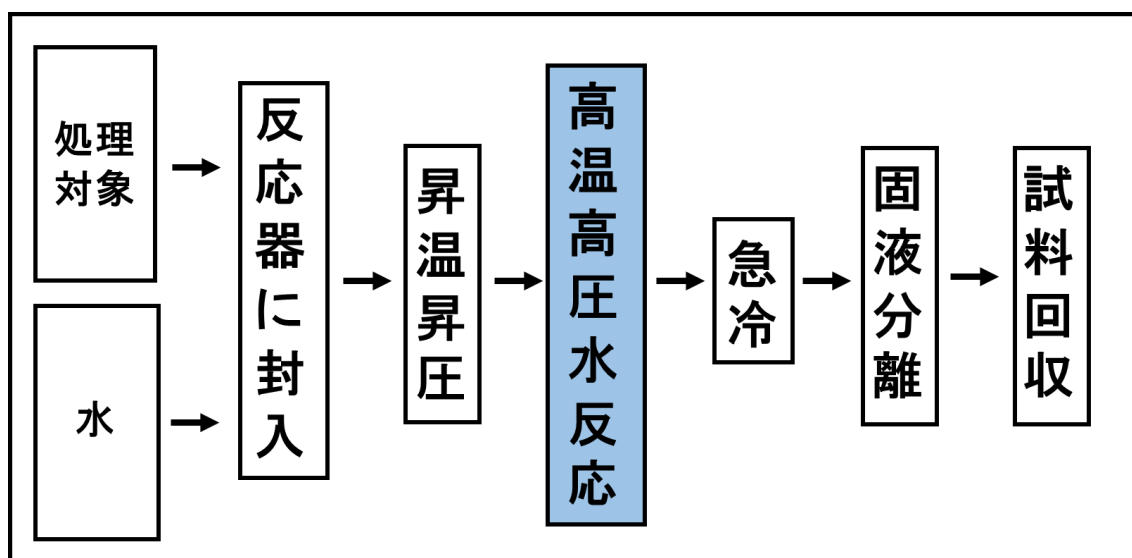


図 2-5 実験フロー

2-2-4 実験条件

全実験条件を表 2-1 に示す。圧力を一定にするために投入する水量を調整することで反応圧力を 23-26MPa の範囲にとどまるように反応を行った。超臨界水酸化反応の場合には、酸化剤として 30%過酸化水素水(和光純薬)を用いて実験を行った。

また、純水の量を調節し投入した反応器を塩浴で加熱し、その昇圧特性を測定した。結果を図 2-8, 2-9 に示す。酸化剤を用いない場合の結果を図 2-8 に、酸化剤である過酸化水素を 1 mL 投入した結果を図 2-9 に示す。

今回の実験結果からおよそ 200 秒近くで反応圧力が安定することが明らかになった。

表 2-1 太陽電池に関する実験条件

| 温度[°C] | 反応時間[min] | 水量[mL] | 酸化剤量[mL] |
|--------|-----------|--------|----------|
| 350 | 30 | 6 | 0 |
| 350 | 60 | 6 | 0 |
| 350 | 90 | 6 | 0 |
| 350 | 30 | 5 | 1 |
| 350 | 60 | 5 | 1 |
| 350 | 90 | 5 | 1 |
| 400 | 30 | 5.5 | 0 |
| 400 | 60 | 5.5 | 0 |
| 400 | 90 | 5.5 | 0 |
| 400 | 30 | 4.5 | 1 |
| 400 | 60 | 4.5 | 1 |
| 400 | 90 | 4.5 | 1 |
| 450 | 30 | 4.5 | 0 |
| 450 | 60 | 4.5 | 0 |
| 450 | 90 | 4.5 | 0 |
| 450 | 30 | 3.5 | 1 |
| 450 | 60 | 3.5 | 1 |
| 450 | 90 | 3.5 | 1 |

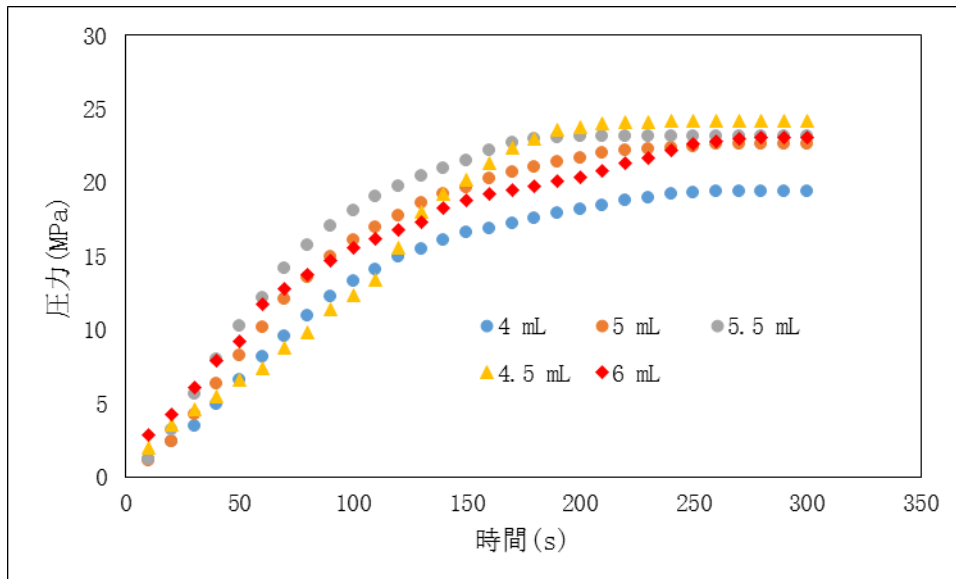


図 2-8 酸化剤を用いない場合の昇圧特性

●は 400°Cで処理した場合の圧力の推移。純水の量は 4, 5, 5.5 mL の 3 つの条件で測定した。

▲は 450°Cで処理した場合の圧力の推移。純水の量は 4.5 mL の条件で測定した。

◆は 350°Cで処理した場合の圧力の推移。純水の量は 6 mL の条件で測定した。

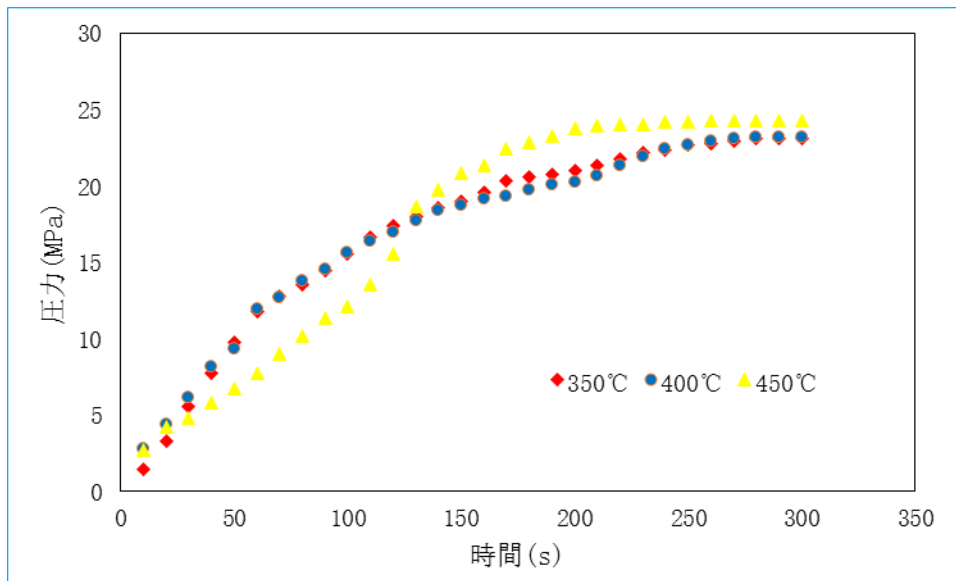


図 2-9 酸化剤を用いた場合の昇圧特性
 (酸化剤(過酸化水素 30%)をそれぞれ 1 mL 添加した。)

2-3 分析方法

太陽電池パネルを用いた実験では回収ガラスは SEM-EDX を用いガラス表面の付着物の分析を行った。また、回収固体は XRD を用い銀、シリコンの酸化推移を測定した。回収液体は IC0-MS を用い水中への銀、シリコンの溶出率を測定し、TOC 計を用い炭素量を測定した。

2-3-1 TOC/TN 分析計

島津製作所の TOC 計である TOC-V-CPN を用いた。標準物質として TC にはフタル酸水素カリウム(竹内薬品)2.125g を純水 1L に溶解した水溶液(TC=1000mg/L 相当)、IC には炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム(共に和光純薬工業)をそれぞれ 3.5g、4.41g を純水 1L に溶解した水溶液(IC=1000mg/L 相当)を用いて分析を行った。分析手順を次に示す。

①処理実験後に得られた液体生成物を TOC 濃度が 0~100mg/L に収まるように希釈した。

②TOC 計を用いて TC、IC を測定した。検量線は 0、10、50、100mg/L に調整して作成した。

③分析結果から次の式を用いて液体試料中の TOC を算出した。

$$\text{TOC 濃度 (mg/L)} = (\text{TC 濃度} - \text{IC 濃度}) \times \text{希釈倍率}$$

2-3-2 CHN コーダー

太陽電池パネルに含まれる炭素、水素、窒素の測定は東京大学大学院理学系研究科化学専攻有機元素分析室に委託した。測定にはヤナコ分析工業の CHN コーダー(MT-6)を用いている。

検出器は熱伝導度検出器を用いた。焼却炉の温度を 980°C、還元炉の温度を 500°C に設定した。

2-3-3 ICP-MS

島津製作所製の ICP-MS、ICPM8500 を用いて分析した。超臨界水処理後の液体生成物に含まれる銀とシリコンを測定した。検量線の作成には銀、シリコンの標準液(共に和光純薬工業)を混合したものをを用いた。洗浄水には硝酸(和光純薬工業)を 1wt%に調整した硝酸溶液を用い、チューニング液にはインジウム標準液、リチウム標準液、ビスマス標準液(すべて和光純薬工業)を用いた。分析手順を次に示す。

- ①各成分を 0、10、100、1000ppb となるように標準液を作成した。
- ②作成した標準 ICP-MS で測定し検量線を作成した。
- ③ 液体生成物を希釈し ICP-MS で測定した。
- ④検量線をもとに液体中に含まれる銀とシリコンの濃度を算出した。

2-3-4 SEM-EDX

超臨界水処理実験後のガラス表面への影響を測定するため、JEOL 社の電子顕微鏡 (JSM-5600)を用いた。また、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。これらの分析は東京大学物性研究所電子顕微鏡室にて行った。帯電性を持たせるために表面のコーティングを行った。

2-3-5 XRD

超臨界水処理後の銀、シリコンの酸化経過を測定するため、リガク製粉末 X 線回折計 (SmartLab 3kW) を使用した。これらの分析は東京大学物性研究所電子顕微鏡室にて行った。電圧は 35 kV、電流は 20.0mA、測定範囲は 10-90degree、測定速度は 2.5 degree/min で測定を行った。

超臨界処理後の固体を全部乳鉢で粉末状にしてしまうと、太陽電池パネルの大部分を占めているガラスの原料である二酸化ケイ素のピークだけが検出されてしまうため今回は太陽電池パネルのセル側だけを紙やすりによって粉末状にすることにより測定した。XRD の分析手順を次に示す。

- ①超臨界水処理後の固体を紙やすりで粉末状にした。
- ②ガラスプレート上に粉末状のサンプルをのせ XRD にかけて分析を行った。

③得られたスペクトルのピークと JCPDS Powder Diffraction File と照合し結晶の同定を行った。

2-3-6 ImgWorks

ガラスの回収率を求めるためにガラス表面の劣化具合をガラス表面に付着物が覆う割合と本研究においては定義した。この劣化具合算出を目的にフリーソフト『ImgWorks』を使用した。本ソフトを使用したガラスの劣化具合算出方法を次に示す。

- ①SEM-EDX により条件ごとのガラス表面を撮影する。
- ②IMGWorks を用いガラス表面の写真の各付着物をペイントで囲み面積を算出する。
- ③全体の面積で割り付着物の覆っている割合を算出する。

3 章 結果及び考察

3-1 処理対象物の構成成分について

3-1-1 太陽電池

太陽電池を混酸分解し ICP-MS で太陽電池に含まれる金属とシリコンの量を測定した。混酸分解の実験手順については 2-2-4 に示したとおりに行った。結果は表 3-1 に示す。Ag については今後の実験の指標としてこの結果を用いた。

しかし、シリコンに関してはシリコンの特性上、酸に溶けにくい性質があるため、『NEDO(独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)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(2009/3)』に示されている値である 3.4%と離れた結果となったため、今回使用した太陽電池に含まれているシリコンの値は環境省の太陽光発電設備の素材構成に示されている値を指標として用いた。全体の太陽電池モジュールに対し、シリコンは 3.4%含まれているため本研究での太陽電池に含まれているシリコン量は 34mg と定義した。

また、太陽電池を CHN レコーダーによって測定した炭素の含有量は全体の 0.45%であったため、今回実験に使用した太陽電池パネル 1 枚に含まれる炭素量は 4.5mg と推定される。

表 3-1 太陽電池混酸分解結果

| 金属 | 含有量 ($\mu\text{g/g}$) |
|----|-------------------------|
| Al | 136.1 |
| Si | 101.2 |
| Fe | 104.6 |
| Ni | 9.2 |
| Cu | 5.6 |
| Mo | 0.157 |
| Ag | 299 |

表 3-2 太陽電池の構成元素

| 元素 | % |
|----|------|
| C | 0.45 |
| H | 0.12 |
| N | 0 |

3-2 有機物についての検討

太陽電池処理後の液体を TOC 計で分析し温度別の液相に存在する炭素量を図 3-1, 2 に示す。処理時間はすべて 30 min で行った。図より、酸化剤を用いた場合の方がどの温度条件下であっても液相に存在する炭素量は増加することが明らかになった。また、酸化剤を用いない場合は 400°C において最大であったが酸化剤を用いない場合は 350°C で最大であり、温度が上がるにつれて低下していくことが示された。

次に、TOC 計で求めた処理後液相中の無機炭素量を液相に存在する有機炭素量に加算した値を図 3-3, 4 に示す。処理後液相の無機炭素は処理後気相に存在する炭素量として換算した。また、表 3-3 に処理後液相中の無機炭素量の値を示す。表より、350°C で酸化剤を加えて処理した場合の液相中の無機炭素量は最大であった。

また、今回使用した太陽電池パネルに含まれる炭素量は 4.5 mg であるため、30 min の処理では 350, 400, 450°C どの温度条件下であっても、また、酸化剤を用いた場合であっても完全に除去できないことが示された。このため、処理時間はより長くすることが望まれる。

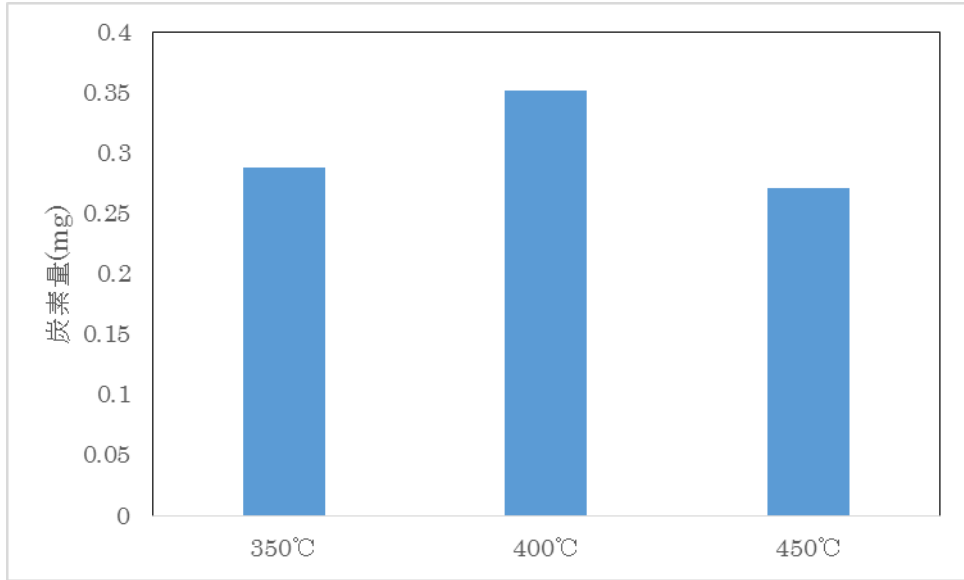


図 3-1 酸化剤を用いない場合の処理後液相の有機炭素量

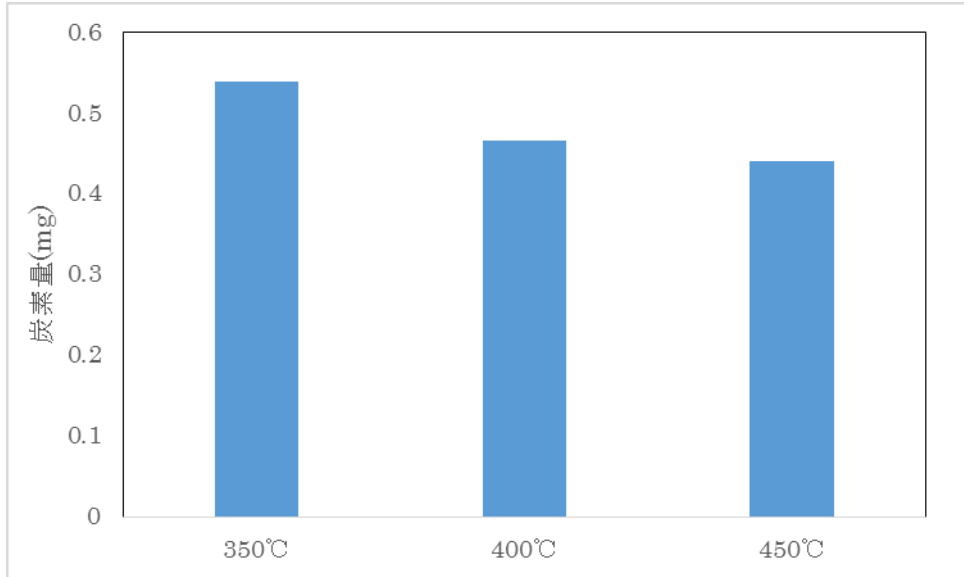


図 3-2 酸化剤を用いた場合の液相の有機炭素量

表 3-3 処理後液相無機炭素量

| 処理条件 | IC での炭素量 (mg) |
|-------------|---------------|
| 350°C | 0.192 |
| 400°C | 0.121 |
| 450°C | 0.198 |
| 350°C 酸化剤添加 | 0.264 |
| 400°C 酸化剤添加 | 0.148 |
| 450°C 酸化剤添加 | 0.153 |

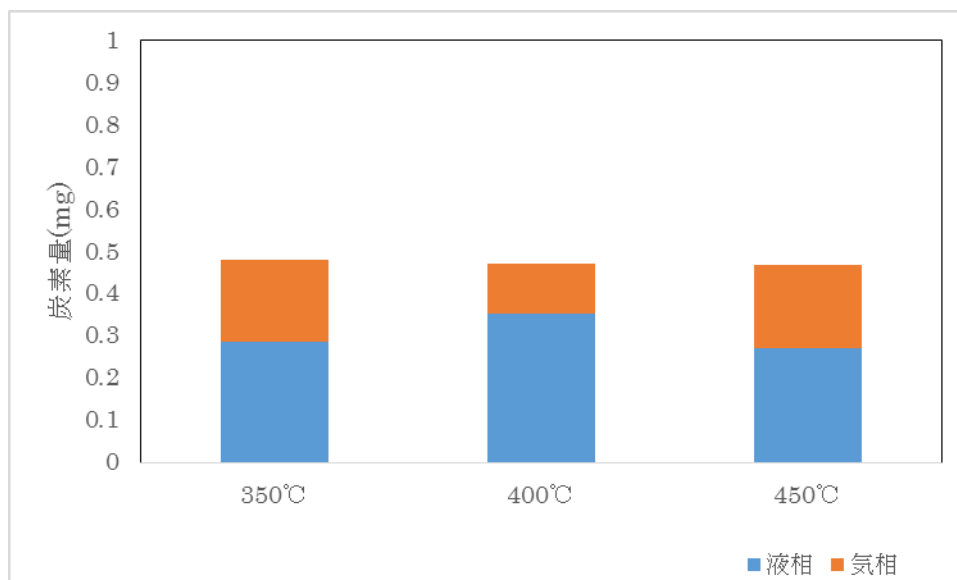


図 3-3 酸化剤を用いない場合の処理後状態別炭素量

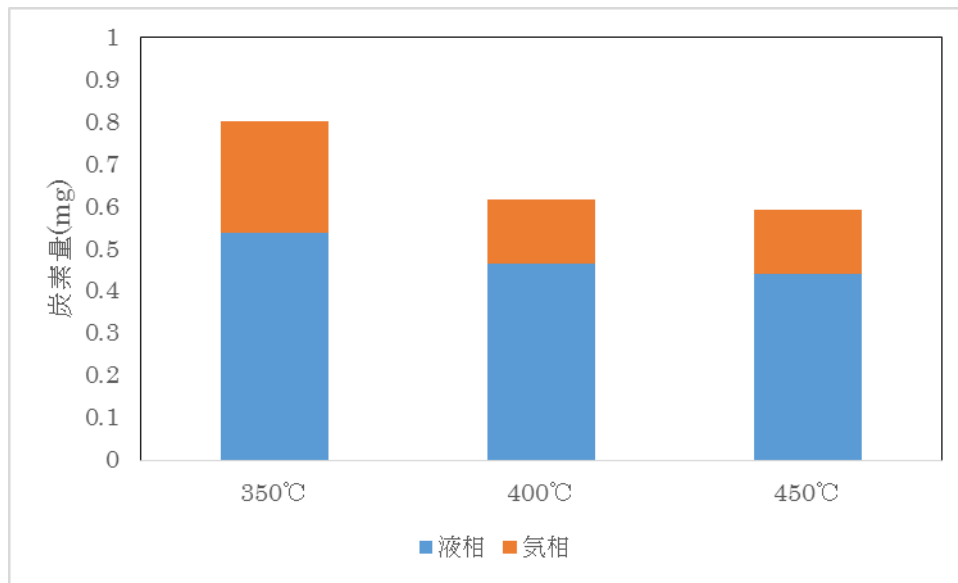


図 3-4 酸化剤を用いた場合の状態別炭素量

3-3 銀についての検討

3-3-1 液体中の溶出割合について

シリコン系太陽電池である Panasonic 製のアモルファス太陽電池を高温高圧水処理後の液体の概観を図 3-5 に示す。図に示されるように、酸化剤を用いた条件下では、液色は透明であり、酸化剤を用いない場合は水溶性有機物による着色が見られた。

ICP-MS を用いて超臨界水処理後の液体中に含まれる Ag の量を測定した結果を図 3-6 に示す。銀の溶出率は混酸分解後に ICP-MS で測定した太陽電池に含まれている Ag の量をもとに次の式で表すことに定義した。

$$\text{Ag の水中への溶出率} = \text{処理後液体中の Ag 量 (g)} / \text{太陽電池に含まれる Ag 量 (g)}$$

図に示されるように、酸化剤を用いない場合は 350、400、450℃のどの反応温度条件であっても、30、60、90min のどの反応時間条件であっても Ag の溶出は確認されなかった。このため、超臨界水中での加水分解などにより銀は液中に銀イオンなどに変化しないことが示唆され、回収固体中に銀がすべて残存していることが予想される。

また、酸化剤を用いた場合では、350℃の場合溶出は確認されなかったが最大での溶出率は反応温度 400℃、反応時間 60min での条件下で 0.31% であり、450℃の場合は 90 min で処理した場合、0.039% であった。このため、超臨界水酸化処理の場合、Ag は液中に溶出することが示された。

また、酸化剤を用いた場合にのみ Ag の溶出が確認されたことから酸化剤によって生成された酸素によって Ag の水中への溶出が引き起こされたことが示唆された。

酸化剤を添加することで Ag が液体中に溶出することが明らかになったため、酸化剤を使用して Ag の回収を図る場合は、回収液体に塩化物を加え、塩化銀を沈澱させ回収することで回収率を向上することにつながる。

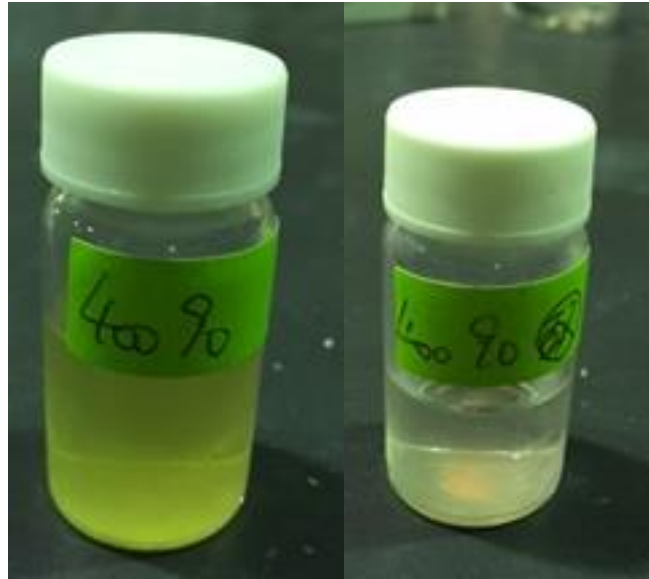


図 3-5 処理後回収液体の外観(左：酸化剤添加なし、右：過酸化水素(30%)1 mL 添加)
 反応時間:90 min,
 反応温度:400°C

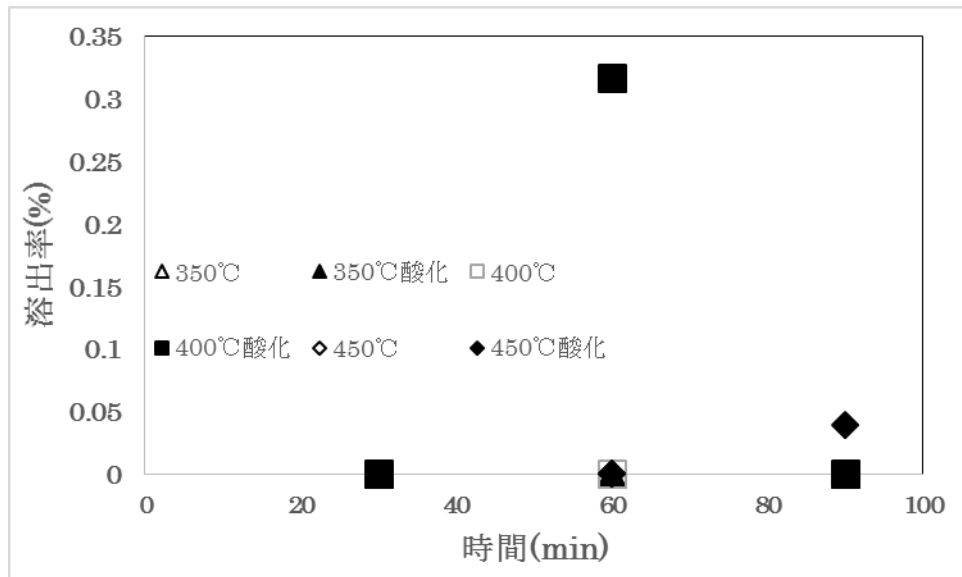


図 3-6 Ag の水中への溶出量

3-3-2 回収固体中の銀の酸化経過について

図 3-7, 8 に太陽電池パネルを高温高圧水処理した後の回収固体を粉末状にし XRD を用いて分析したスペクトル結果を示す。図から反応時間が増加するにつれて銀は Ag_2O 、 Ag_2O_3 のピークが増加することが明らかになった。

次に、XRD によって測定したスペクトル結果を JCPDS Powder Diffraction File と照合し回収固体中の Ag の酸化推移を図 3-9 から図 3-11 に示す。図から銀は酸化され Ag_2O を経由して Ag_2O_3 に移行していくことが確認された。超臨界水中における Ag の反応については次節で述べる。

図 3-12、13 に回収固体中の酸化を受けていない Ag の推移を示す。図から反応時間、反応温度に依存して酸化を受けていない Ag の割合は減少していくことが明らかになった。

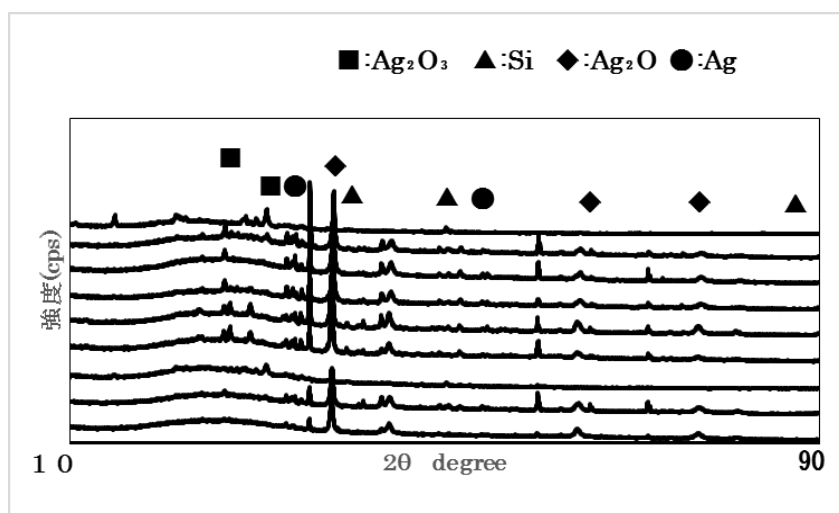


図 3-7 酸化剤を加えずに処理した回収固体の XRD 図

(下から 350°C 30, 60, 90min、450°C 30, 60, 90min 400°C 30, 60, 90min)

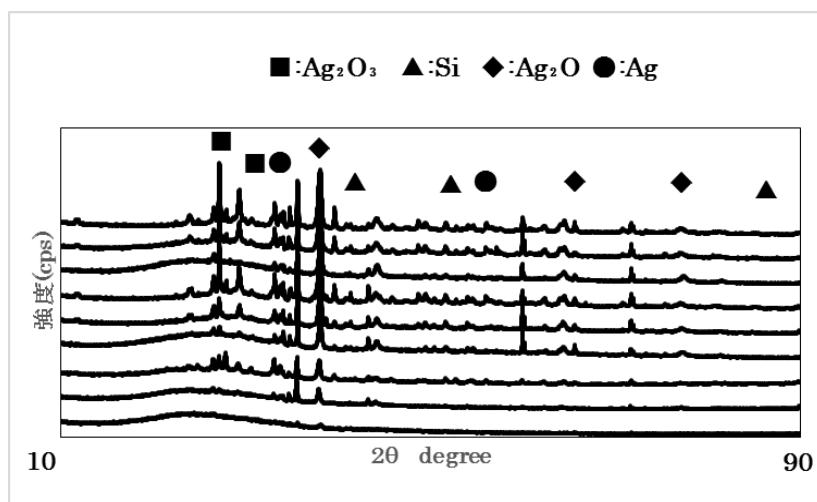


図 3-8 酸化剤を加え処理した回収固体の XRD 図 (下から 30, 60, 90min)

(下から 350°C 30, 60, 90min、400°C 30, 60, 90min 450°C 30, 60, 90min)

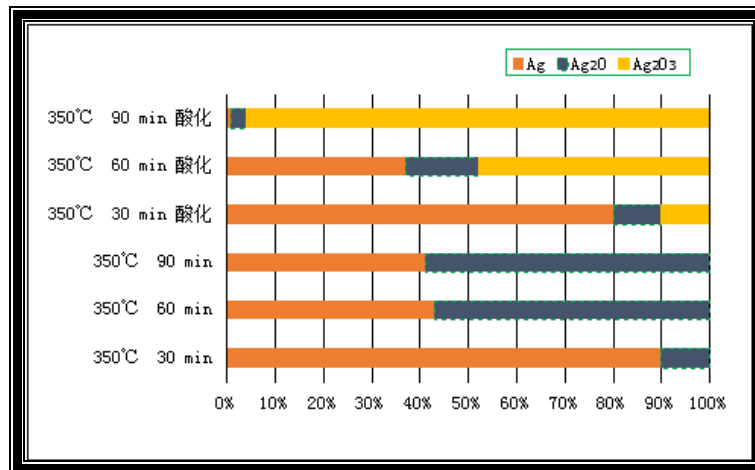


図 3-9 350°Cでの処理後の回収固体に含まれる Ag の酸化状態の推移

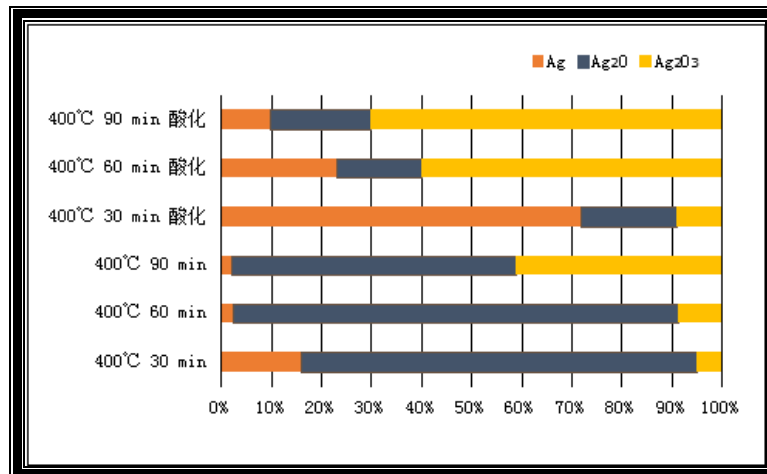


図 3-10 400°Cでの処理後の回収固体に含まれる Ag の酸化状態の推移

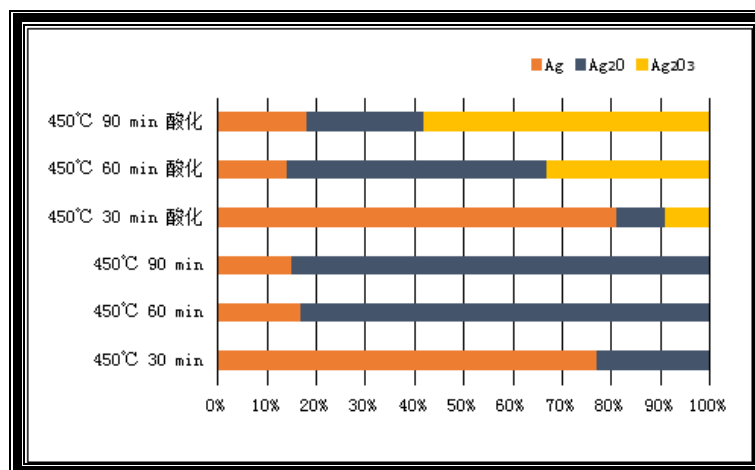


図 3-11 450°Cでの処理後の回収固体に含まれる Ag の酸化状態の推移

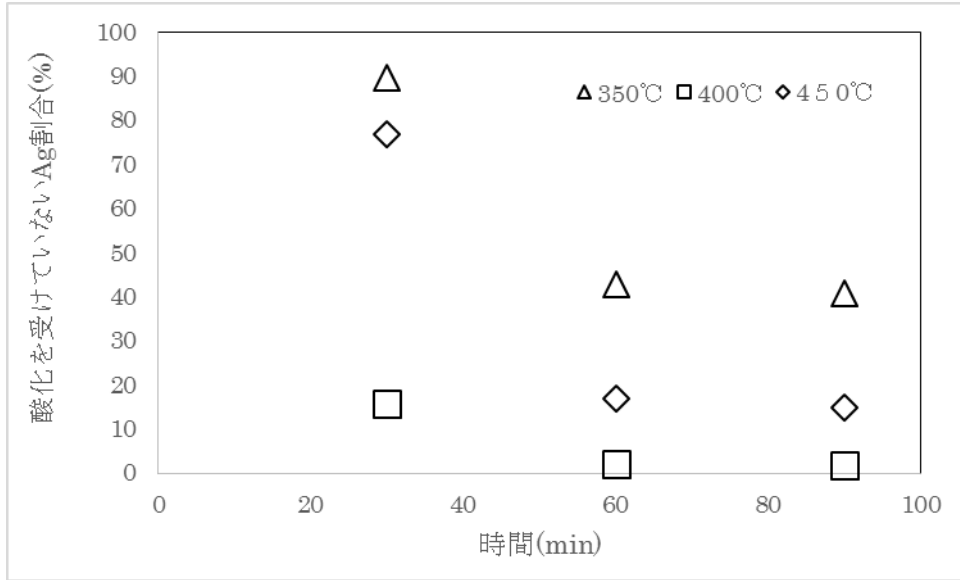


図 3-12 酸化剤を用いない場合処理後固体中の酸化されていない Ag 割合

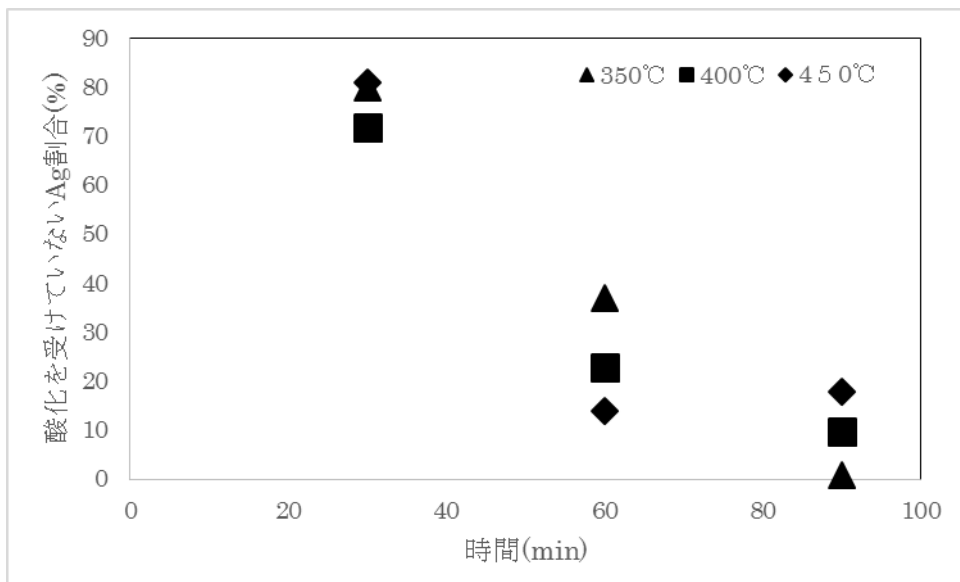
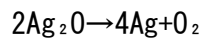
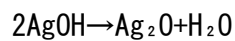
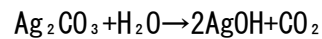


図 3-13 酸化剤を用いた処理後の
固体中の酸化されていない Ag 割合

3-3-3 高温高圧水中における銀の反応について

前節より、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、既往の研究では銀化合物は高温の場合、分解が進行し銀や銀酸化物になることが知られている。また、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る。[1][2][3]



酢酸ビニルの含有量が多いほど、熱分解によって生じる気体生成物が減少することが報告されている。[4][5][6]このことから太陽電池に含まれる酢酸ビニル含有が多いことにより熱分解が抑制され、酸化銀のまま検出された可能性があげられる。また、太陽電池に含まれる他の金属類によって銀の酸化が進行された可能性も考えられるがなぜ銀が酸化された状態で存在したかは定かではない。

3-4 シリコンについての検討

3-4-1 液体中の溶出割合について

ICP-MS を用いて超臨界水処理後の液体中に含まれる Si の量を測定した結果を図 3-14 に示す。シリコンは混酸に溶解しにくく混酸分解後に ICP-MS で測定した太陽電池に含まれている Si の量をもとにすることができないため、『NEDO(独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)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(2009/3)』に記載されている太陽電池内のシリコン量をもとに Si の溶出率は次の式で表すことに定義した。太陽電池内に含まれるシリコン量は 34mg で統一した。

Si の水中への溶出率=処理後液体中の Si 量(g)/太陽電池に含まれる Si 量(g)

図に示されるように、酸化剤の有無にかかわらず、350、400、450°Cのどの反応温度条件であっても、30、60、90minのどの反応時間条件であってもシリコンの溶出は最大 0.3%であることが確認された。このため、シリコンは超臨界水中の加水分解、熱分解、超臨界水酸化反応のどの場合でもシリコンは液中に多量には溶出せず、回収固体から、シリコンを回収することが可能であることが示唆された。

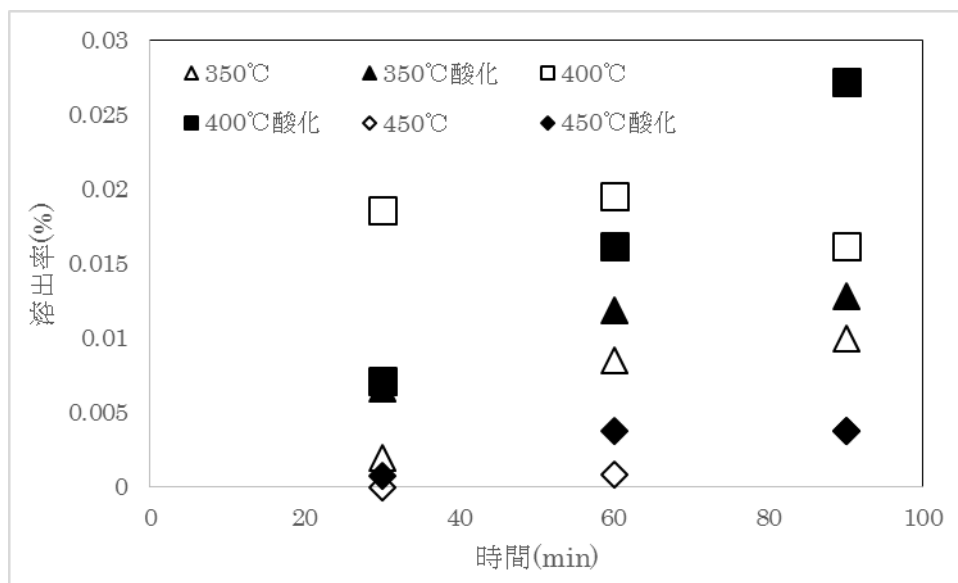


図 3-14 水中への Si の溶出率

3-4-2 回収固体中のシリコンの酸化経過について

3-3-2 の図 3-7, 8 に太陽電池パネルを高温高圧水処理した後の回収固体を粉末状にし、XRD を用いて分析したスペクトル結果を示す。図より、どの反応条件であってもシリコンに関するピークは単体のシリコンしか確認されなかった。

次に、XRD によって測定したスペクトル結果を JCPDS Powder Diffraction File と照合し回収固体中のシリコンの酸化推移を図 3-15 から図 3-17 示す。図よりシリコンは酸化を受けないことが示されたため、シリコンは超臨界水中では酸化剤の有無にかかわらず、シリコンは反応しないことが示唆された。また、シリコンは空気によっても酸化被膜を形成されることが既往の研究で明らかになっているが、酸化膜は数 10nm と非常に薄い点から酸化の影響はないものとした。[7]

図 3-18, 19 の回収固体中の酸化を受けていないシリコンの推移を示す。図から反応時間、反応温度に依存せず酸化を受けていないシリコンの割合は変わらないことが明らかになった。

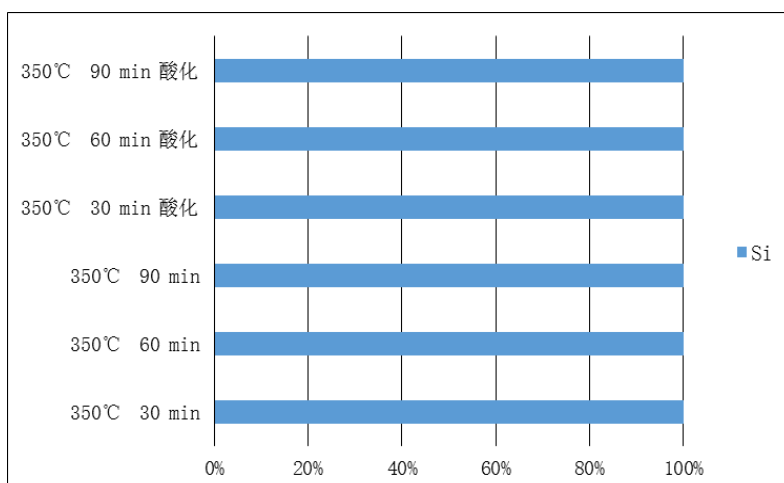


図 3-15 350°Cでの処理後の回収固体に含まれる Si の酸化状態の推移

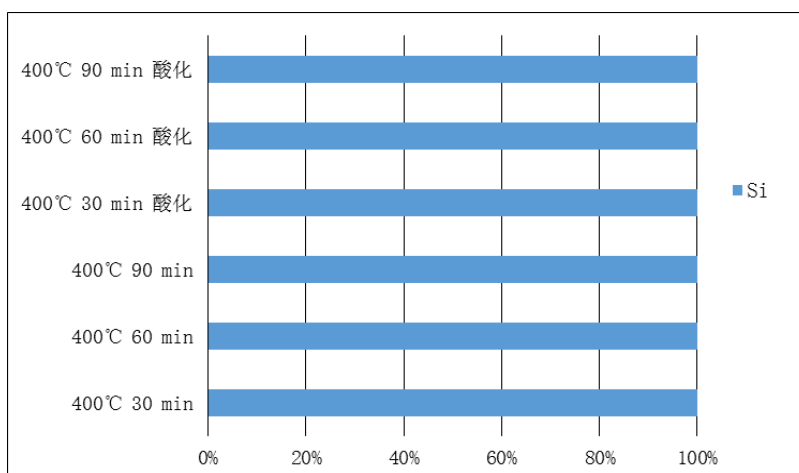


図 3-16 400°Cでの処理後の回収固体に含まれる Si の酸化状態の推移

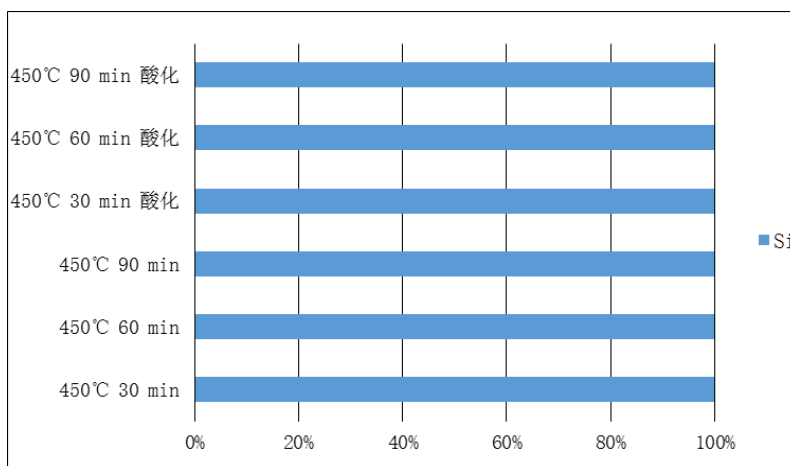


図 3-17 450°Cでの処理後の回収固体に含まれる Si の酸化状態の推移

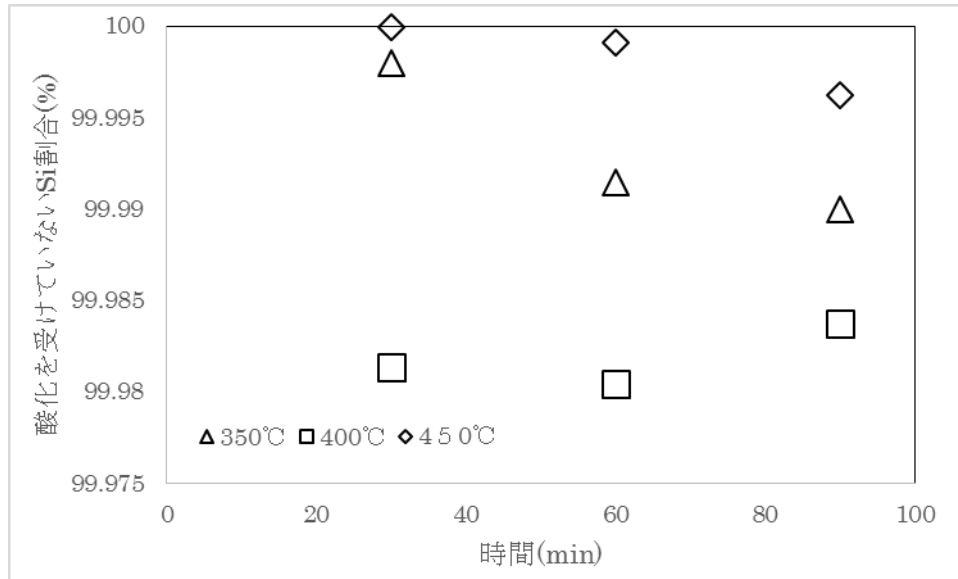


図 3-18 固体中の酸化されていない Si 割合

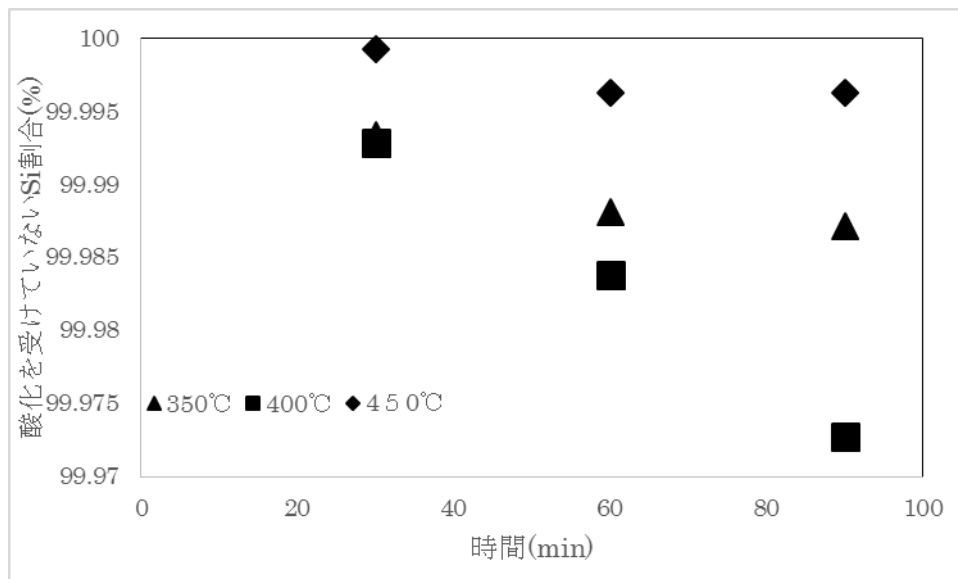


図 3-19 酸化剤を用いた処理後の
固体中の酸化されていない Si 割合

3-5 ガラスについての検討

3-5-1 回収固体の SEM-EDX 結果及び回収固体表面の被覆物について

超臨界水処理後の回収ガラスの外観を図 3-20-22 に示す。図 3-20, 21 の下段は酸化剤を添加した場合であり、図 3-22 の上段は酸化剤を添加した場合の写真である。図より、450°Cで処理した場合のガラスは白く濁っていることが確認され超臨界水反応によって劣化が起きたことが確認された。

次に、図 3-23, 25, 27, 29, 31 に各処理条件における SEM-EDX により撮影したガラス表面の写真を示し、図 3-24, 26, 28, 30, 32 に各処理条件における SEM-EDX により分析したガラス表面に付着している結晶の元素分析結果を示す。

図より、条件ごとにガラス表面に付着する結晶の形態に差異が見られた。350°Cで処理した場合は球状の結晶が見られ、元素分析の結果、Si, O, Ca, Na が検出された。これより、超臨界水により太陽電池に含まれる Si, Ca, Na が液体中に溶出しガラス表面でシリコンと反応し、結晶を生成したことが考えられる。400°C、450°Cで処理した場合は針状の結晶が確認され、元素分析の結果、350°Cで処理した場合と異なる Sn, Al, Si, O などが測定された。これより、温度によって溶出する物質が異なり、生成されるガラス表面の結晶は形状が変化することが示唆された。

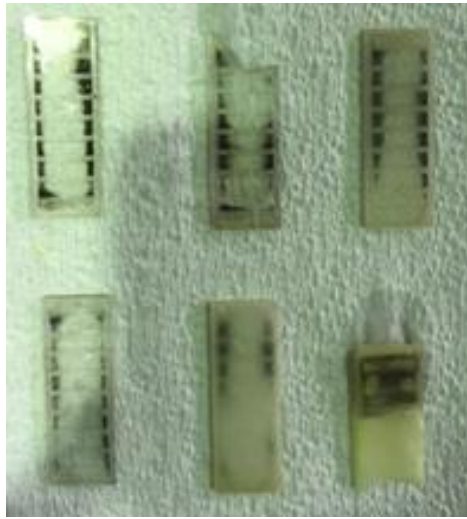


図 3-20 350°C処理後のガラスの外観
右から処理時間:30, 60, 90 min
上段が酸化剤添加なし
下段が酸化剤添加あり

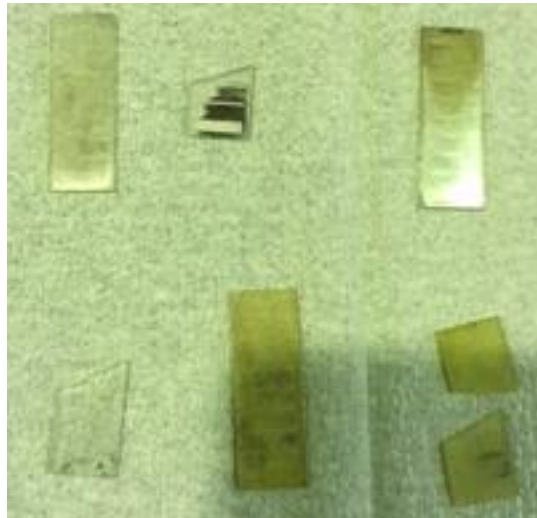


図 3-21 400°C処理後のガラスの外観
右から処理時間:30, 60, 90 min
上段が酸化剤添加なし
下段が酸化剤添加あり

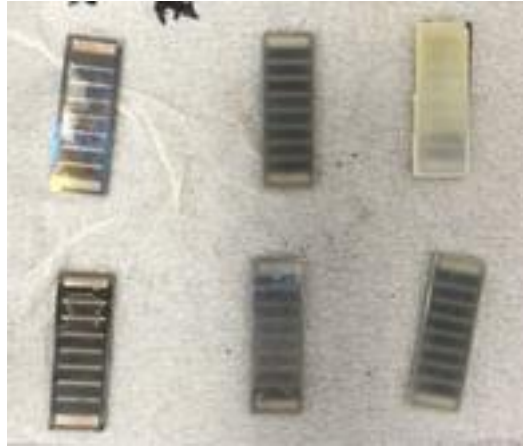


図 3-22 450°C処理後のガラスの外観
右から処理時間:30, 60, 90 min
上段が酸化剤添加あり
下段が酸化剤添加なし

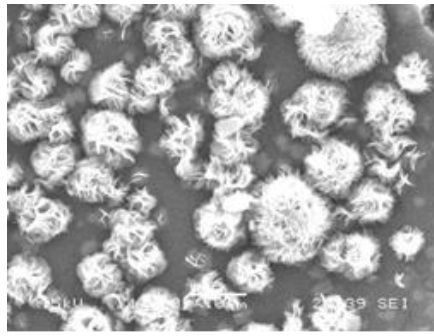


図 3-23 350°C 60min で処理後のガラス表面

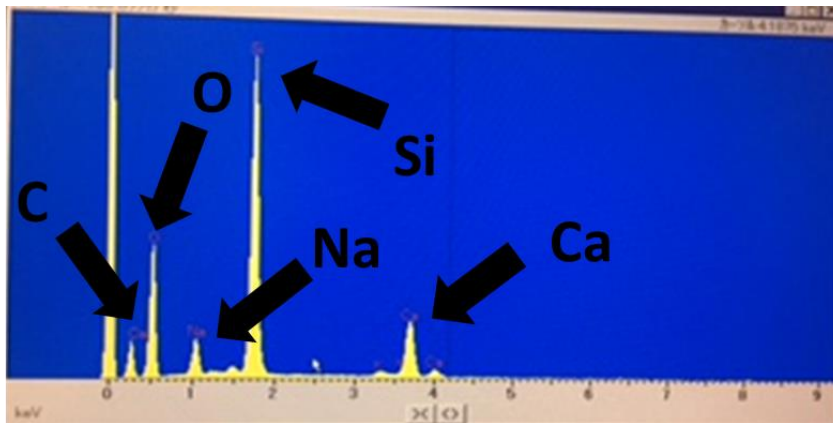


図 3-24 350°C 60min で処理後のガラス表面の元素分析結果

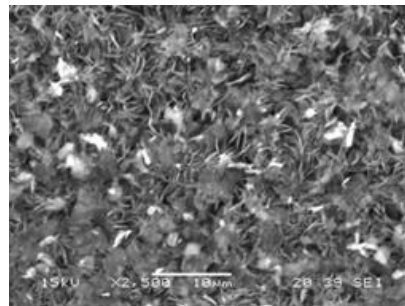


図 3-25 350°C 60min 酸化剤添加で処理後のガラス表面

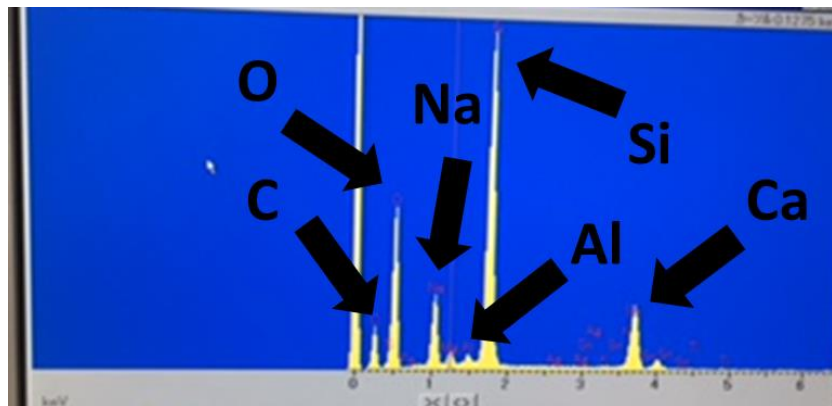


図 3-26 350°C 60min 酸化剤添加で処理後のガラス表面の元素分析結果

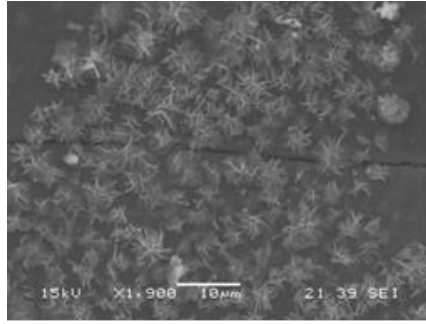


図 3-27 400°C 30min で処理後のガラス表面

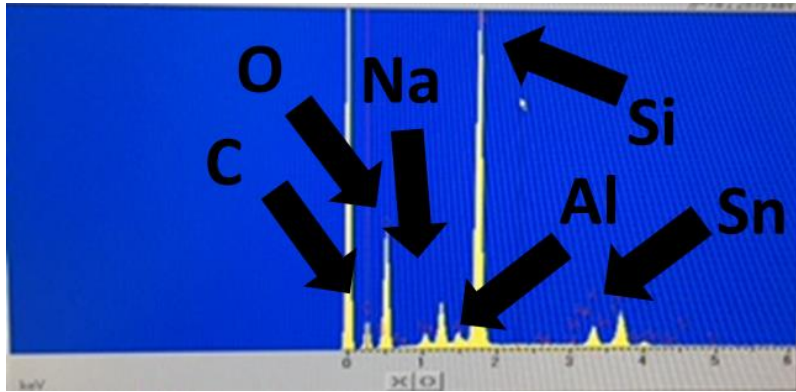


図 3-28 400°C 30min で処理後のガラス表面の元素分析結果

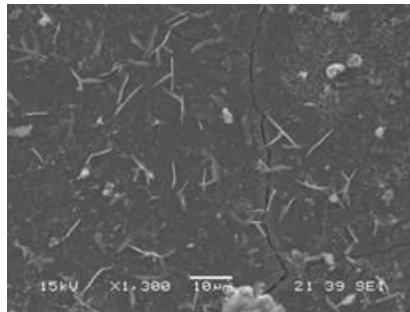


図 3-29 450°C 30min で処理後のガラス表面

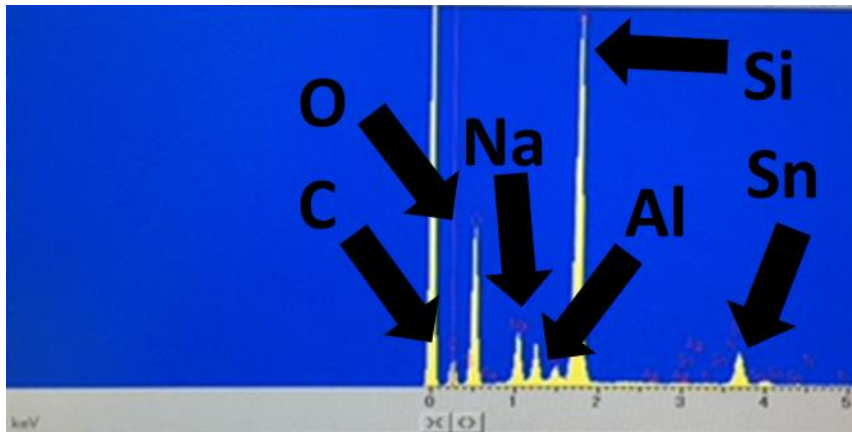


図 3-30 450°C 30min で処理後のガラス表面の元素分析結果

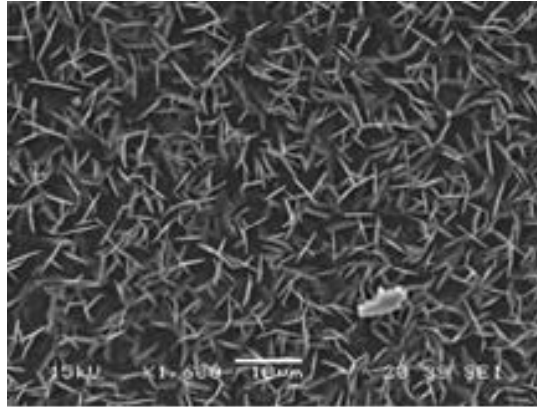


図 3-31 450°C 30min 酸化剤添加で処理後のガラス表面

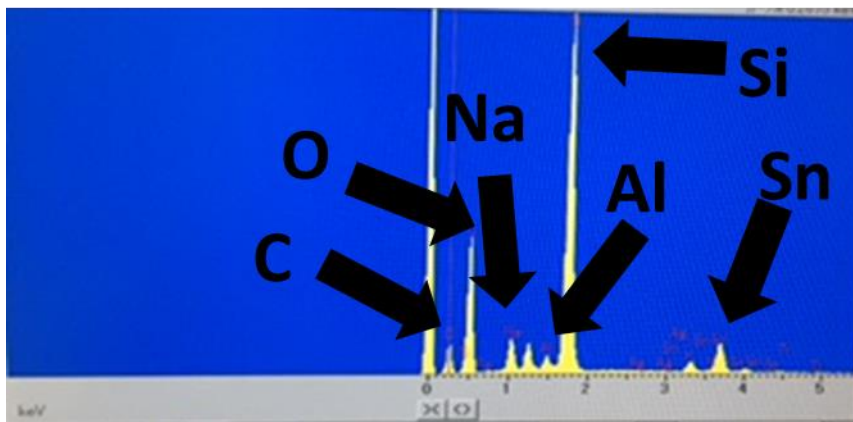


図 3-32 450°C 30min 酸化剤添加で処理後のガラス表面の元素分析結果

3-6 実験条件の指標

本研究によって測定した ICP-MS での太陽電池に含まれる Ag, シリコンの水中への溶出率、XRD での太陽電池処理後の回収固体中の Ag, シリコンの酸化割合、SEM-EDX での太陽電池処理後のガラス表面への付着物の覆っている割合から銀、シリコン、ガラスそれぞれの指標を算出した。それらの指標を統合し一つの指標として各反応温度、各反応時間、酸化剤の有無別の太陽電池の高温高圧水処理に適している条件を求めた。

3-6-1 銀による実験条件の指標

ICP-MS で水中への溶出した Ag の量を算出した結果を元の太陽電池に含まれている Ag の量から差し引き回収固体中に残存する Ag の量を求めた。

次に、XRD を用いて回収固体中に含まれている Ag の中で酸化されていない Ag の量を求めた。

回収固体中の酸化されていない Ag の量に田中貴金属工業株式会社の銀の 1g あたりの売買価格をかけた値を本研究における反応時間、反応温度別の Ag の回収に対する指標と定義した。今回の研究においては、酸化銀と溶解銀は銀に戻すためにさらに費用が掛かるために酸化を受けた回収固体中の銀と液体中に溶出した銀は換算しないことにした。

2016 年 1/19 現在、銀の売買価格は 1g あたり 59.94 円であった。処理前の太陽電池に含まれている Ag の量は 299 μ g であるため、太陽電池 1kg 当たりに含まれる銀の価値は 17.9 円で表される。 [8]

図 3-12, 13 から酸化剤の有無にかかわらず、時間の経過により酸化を受けていない Ag の量は減少していくことが確認された。図 3-33, 34 に本研究における反応時間、反応温度別の 1 kg 当たりの太陽電池から Ag の回収に対する指標を示す。図より、時間、温度に依存して Ag の回収指標は減少していくことが明らかになった。

銀に関しての指標を元にすれば、本研究において、Ag 回収を第一の目的とするとき反応時間が短時間かつ反応温度は低温であることが望ましいことが明らかになった。

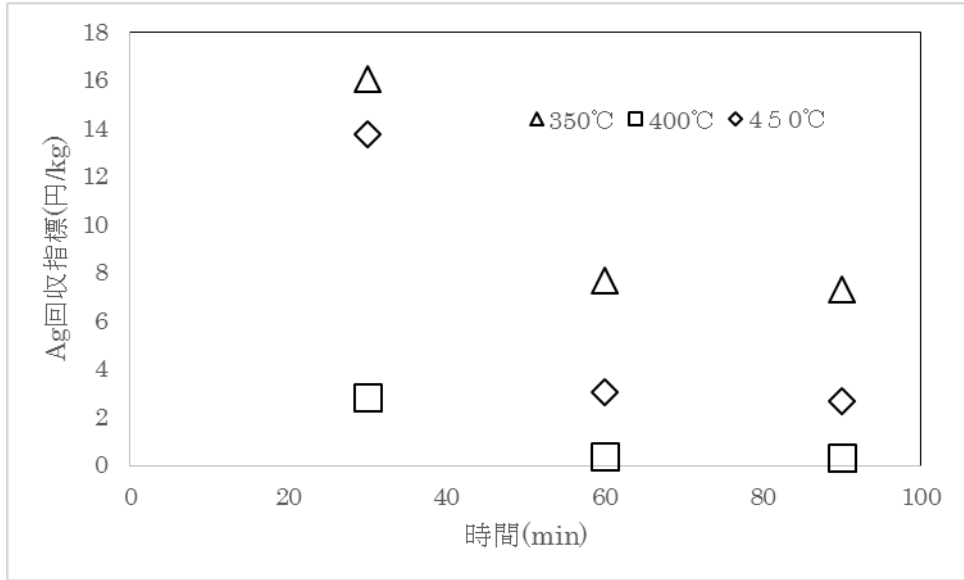


図 3-33 Ag 回収指標の推移

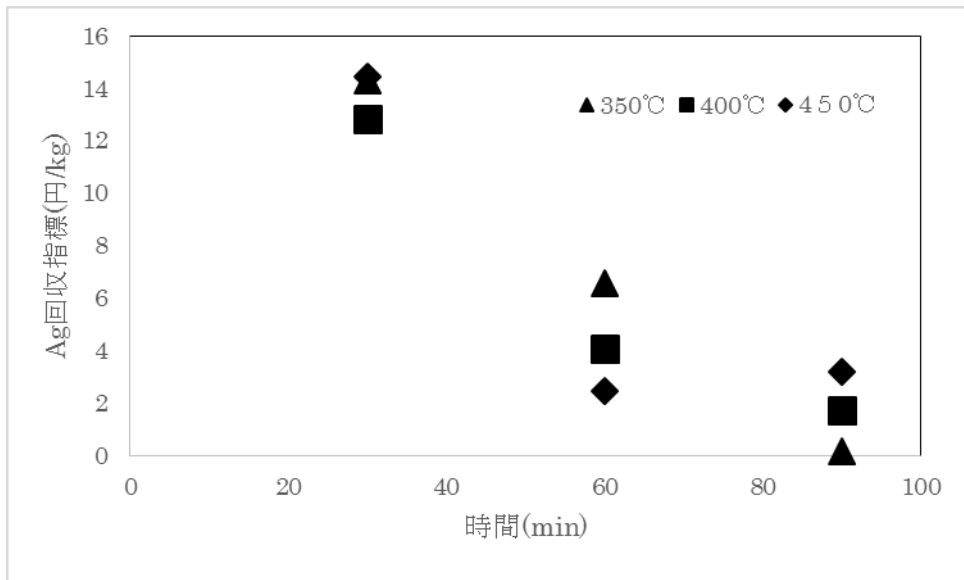


図 3-34 酸化剤を用いた場合の Ag 回収指標の推移

3-6-2 シリコンによる実験条件の指標

ICP-MSで水中への溶出したSiの量を算出した結果を元の太陽電池に含まれているSiの量から差し引き回収固体中に残存するSiの量を求めた。

次に、XRDを用いて回収固体中に含まれているSiの中で酸化されていないAgの量を求めた。

回収固体中の酸化されていないSiの量に統計情報サービスに記載されている1gあたりの取引価格をかけた値を本研究における反応時間、反応温度別のSiの回収に対する指標と定義した。今回の研究において、回収固体中の酸化を受けたシリコンと液体中に溶出したシリコンは回収指標に換算しないことにした。2016年1/19現在、Siの売買価格は1gあたり2.8円であった。処理前の太陽電池パネル1kgに含まれているシリコン量は34gであるため、シリコンの価値は95.2円である。^[9]

図 3-35, 36 に本研究における反応時間、反応温度別のアモルファスシリコン太陽電池1kgあたりからのSiの回収に対する指標を示す。図より、酸化剤の有無にかかわらず、反応温度、反応時間別の指標の差は小さいことがわかった。

本研究における指標をもとにすると、どの反応温度、反応時間で処理した場合でも酸化反応などによってシリコンの状態に変化が起きないため、回収指標に差異があまり見られず、他の目的回収物の回収指標の高い反応条件に合わせることが可能である。

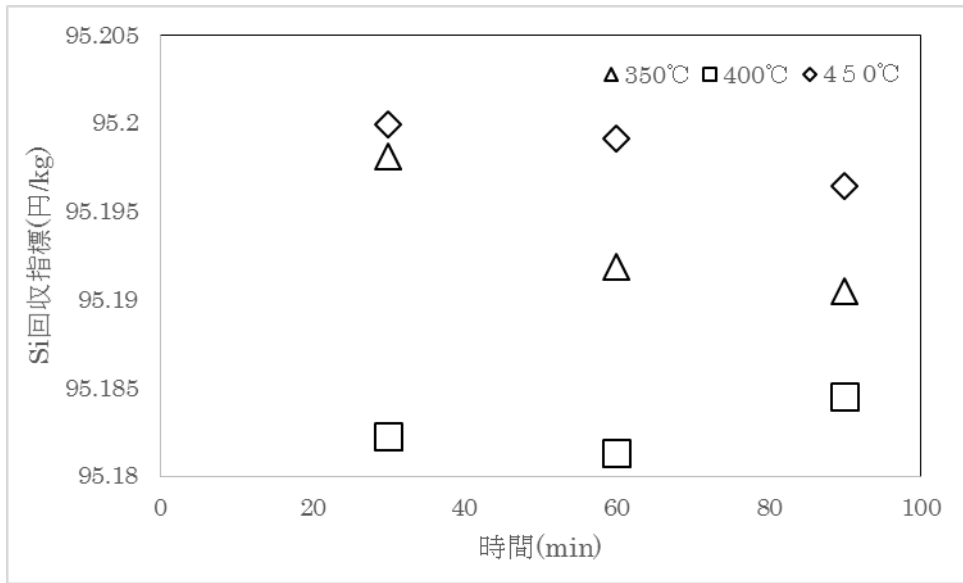


図 3-35 Si 回収指標の推移

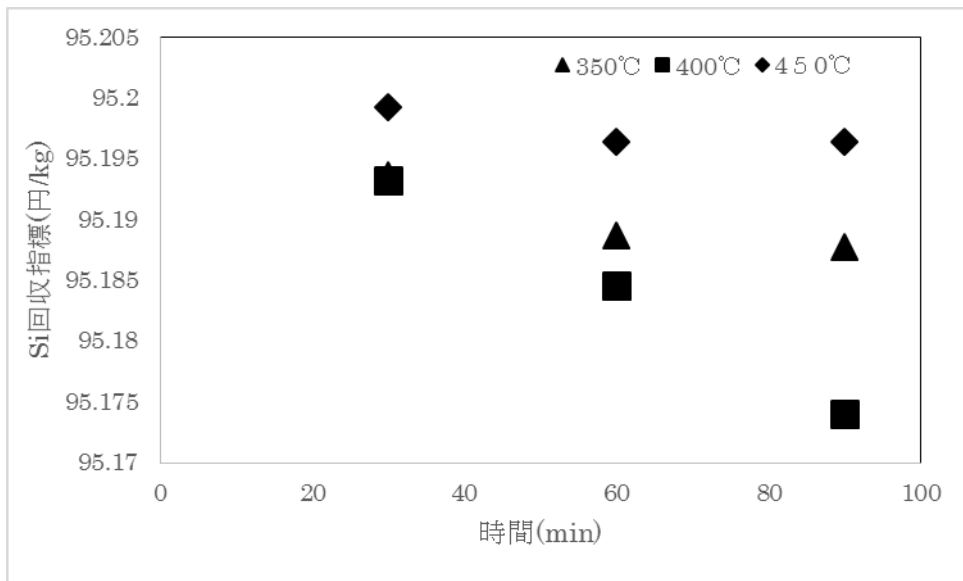


図 3-36 酸化剤を用いた場合の Si 回収指標の推移

3-6-3 ガラスによる実験条件の指標

超臨界水処理後のガラスの劣化を考慮し回収指標を算出した。

劣化度を定量するため、超臨界水処理後のガラス表面を SEM-EDX によって分析した結果を画像解析ソフト『ImgWorks』を使用し付着物が覆っている部分をペイント機能で囲みガラス表面の付着物の割合を出し、付着物の覆っていない割合と板ガラスの 1m²あたりの価格に掛け合わせガラスの回収指標として定義した。

板ガラスの価格は、『板ガラス価格の長期時系列決定要因分析（(財)建設物価調査会建築調査部建築調査一課 島田理久）』に記載されている値をもとに厚さ 5 mm の板ガラスの価格を 1400 円/m²とした。^[10]

今回使用した太陽電池に含まれている板ガラスは 1×3 cm²であり、厚さが 1 mm であるため、太陽電池 1 枚あたりの板ガラスの価値は 0.084 円であり、太陽電池パネル 1kg 当たりに含まれるガラスの価値は 84 円である。

この値に付着物のガラス表面を覆っていない割合を掛け合わせガラス回収指標とした。

図 3-37、3-38 に本研究における反応時間、反応温度別のアモルファスシリコン太陽電池 1 枚からガラスの回収に対する指標を示す。

最高値は 350°C、30min で処理した場の太陽電池モジュール量 1kg 当たり 59.76 円回収することができる。

酸化剤を用いずに亜臨界水である 350°C で処理した場合は、ガラスの劣化具合は時間による影響は超臨界水で処理した場合と比較すると、少ないことが見られた。また、酸化剤を用いた場合はどの反応温度条件であっても時間によって付着物の割合が増加したため、超臨界水酸化での反応には時間依存性があることが示唆された。

今回の結果から、ガラス回収を第一に考えた場合、反応温度においては低温である 350°C で処理するかまた、反応時間を 30min で処理する方がガラス表面に付着物の割合は少ないため、超臨界水処理するよりも適していることが考えられる。

また、酸化剤により生成される酸素によって超臨界水酸化反応が進行し、太陽電池に含まれる金属が処理液中に溶出することによってガラス表面への付着物の割合が増加するため、ガラス表面の付着物以外にも、酸化剤を用いた場合、ガラス内部も白く濁っていることが確認されたため、超臨界水酸化はガラス回収の場合適していないと考えられる。

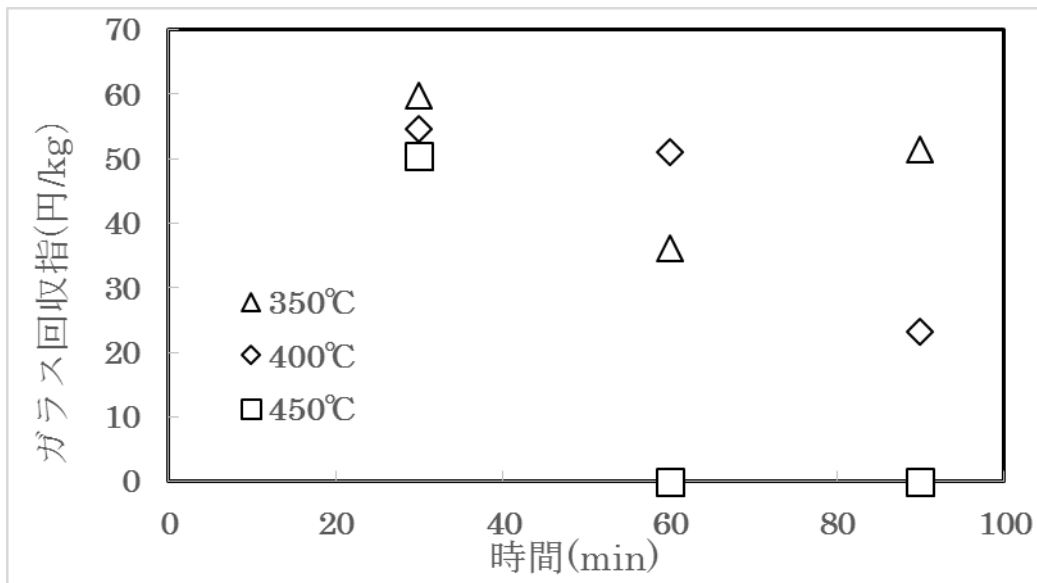


図 3-37 酸化剤を用いない場合のガラス回収指標

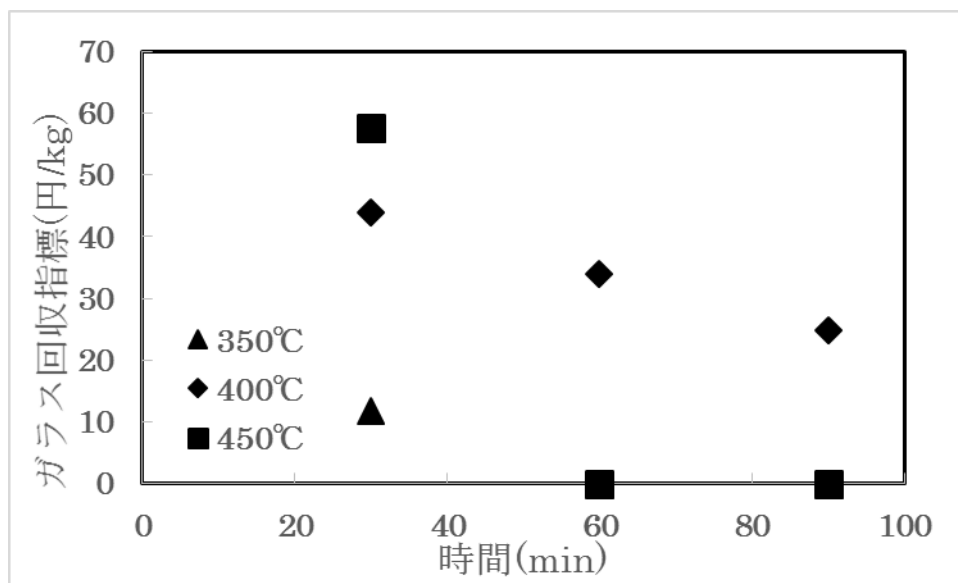


図 3-38 酸化剤を用いた場合のガラス回収指標

3-6-4 実験条件の統合指標

銀、シリコン、ガラスの回収指標を足し合わせ統合指標とした。

図 3-39、3-40 に銀、シリコン、ガラスの回収指標を統合し 2030 年に予想されている太陽電池モジュールの年間廃棄量である 80 万トンに掛けた統合指標を示す。

図より、最高回収指標は 350°C、30 min で処理を行った場合の 1368 億円であり、すべての銀、シリコン、ガラスを回収できた場合の統合指標は 1576 億円であるため、86.8% 回収できたことが確認された。また、処理時間が長くなるにつれ、反応温度が高くなるにつれ、回収指標が低下していくことが確認された。また、酸化剤を添加した場合は回収指標がさがったため、酸化剤を加えずに処理を行うことが望ましいと考えられる。

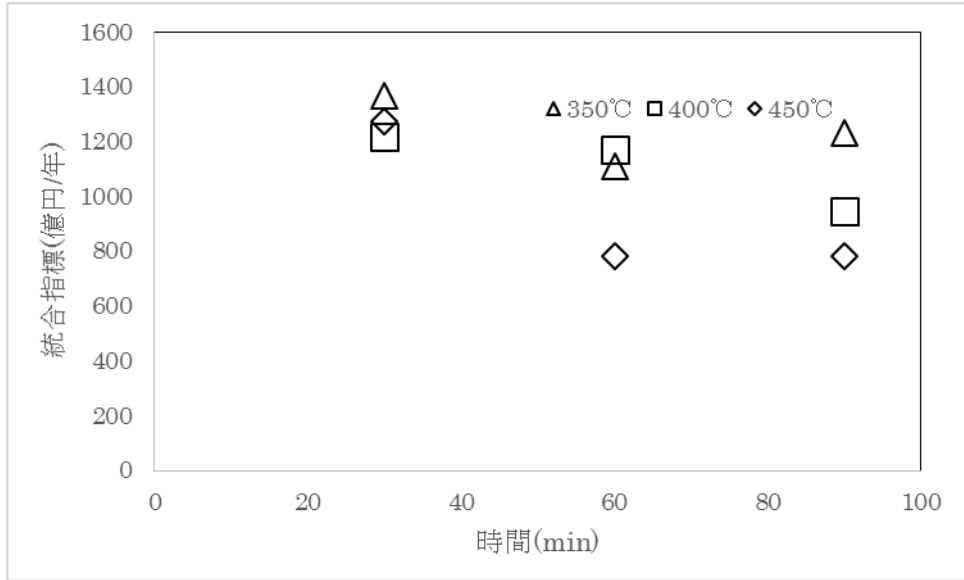


図 3-44 酸化剤添加しない場合の統合回収指標

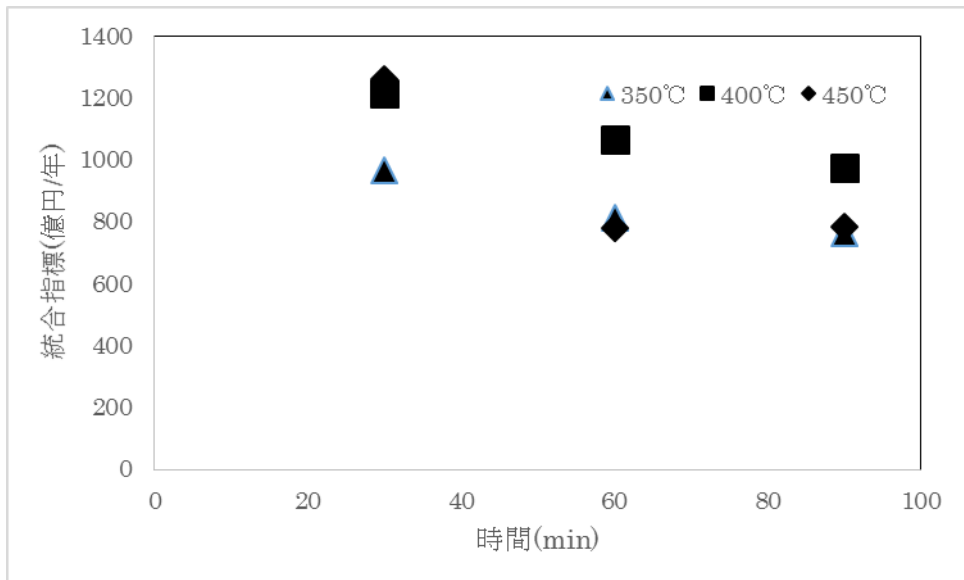


図 3-45 酸化剤添加した場合の統合回収指標

4章 本研究の総括及び今後の展望

4-1 本研究の総括

本研究では高温高压水を用いて太陽電池パネルを処理し銀、シリコン、ガラスの回収を目的に銀、シリコン、ガラス、有機物の挙動について検討した。

有機物に関しては太陽電池を高温高压水処理し有機物除去に対して 350°C、400°C、450°Cでは処理後液中の炭素量に差異が確認されたが、どの温度で処理を行った場合でも処理時間 30 min で太陽電池に封止材として使用されているエチレン酢酸ビニルを全量除去することはできないことが示された。

超臨界水中の銀の挙動は既往の研究結果と異なり、酸化を受けた銀が確認されたがエチレン酢酸ビニルに含まれる酢酸ビニルの含有率に依存し熱分解が抑制された可能性が考えられたが原因は定かではない。[1][2][3]

高温高压水中のシリコンの挙動については酸化剤を用いた場合であってもシリコン単体で存在することが確認された。

超臨界水中のガラスの挙動については超臨界水によって太陽電池に含まれている他物質の液中への溶出によってガラス表面でシリコンと結晶を生成することが確認されたため、ガラス回収については詳細検討が必要である。

条件別の回収指標を統合した結果最大で 2030 年代に予想されている太陽電池モジュールの年間廃棄量である 80 万トンで換算すると、1368 億円回収できることがわかった。また、温度が高くなるにつれ、反応時間が長くなるにつれ回収指標が低下するため、太陽電池は処理する場合低温度、短時間で行うことが望ましいであろう。

4-2 今後の展望

今回の研究において、短時間、低温度で処理することが望ましいことが示唆されたため、温度と時間のパラメーターを負の方向に移動させ実験し、有機物を完全除去できかつ回収指標が最大になる条件を探するため、実証実験を行う必要があるだろう。

また、回収固体から目的物である銀、シリコンは混合して回収されるため、各々選別する必要がある。このため、回収する方法について比重選別や磁力選別、風力選別などが

考えられるが、どの選別方法がもっとも適しているか検討する必要がある。

また、本研究では水熱処理にともなう設備費、処理する場合のエネルギーコストやCO₂排出量を計算せずに回収指標を算出したため、それらを統合し、従来の方法である硝酸法と比較し適している条件を求める必要がある。

参考文献

1 章

[1] 経済産業省資源エネルギー庁エネルギー白書 2014 平成 25 年度エネルギーに関する年次報告 <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014html/>

[2] 環境省環境白書循環型社会白書生物多様性白書平成 24 年度環境循環型社会生物多様性白書 <https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h24/html/hj12010403.html>

[3] <http://www.itmedia.co.jp/smartjapan/articles/1311/14/news080.html> (Smart Japan 国内初の取り組む一使用済み太陽電池を回収して再資源化する)

[4] 政府広報オンライン

<http://www.gov-online.go.jp/useful/article/201303/2.html>

[5] 環境省

<https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h24/html/hj12010403.html>

[6] <http://astamuse.com/ja/published/JP/No/2000237733> 写真フィルムのマテリアルリサイクル 日立造船株式会社 関口善利、荻野悦生

[7] 産業技術総合研究所

https://unit.aist.go.jp/rcpvt/ci/about_pv/types/

[8] 太陽光発電システムの現状と課題平成 26 年 8 月 8 日一般社団法人太陽光発電協会 溶融塩電解製錬による太陽電池用 Si のリサイクルおよび製造方法の開発産業技術総合研究所環境管理技術研究部門金属リサイクル研究グループ大石哲雄

[9] J. R. Bohland, et al, "Possibility of Recycling Silicon Modules", 26th IEEE PV Specialist Conference, Anaheim, 1997

[10] 板ガラスのリサイクルの現状と課題 旭硝子協会 工藤透 9 Mar 2012 リデュース

ス・リユース・リサイクル推進協議会情報交換会

[11]太陽光発電協会 光発電部会 『使用済太陽電池モジュールのリユース、リサイクルの社会システムに関する調査検討』

[12] 使用済再生可能エネルギー設備のリユース・リサイクル・適正処分に関する検討会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

[13]<https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/> (産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター)

[14]岡島敬一、内山洋司”リサイクル技術を考慮した太陽電池ライフサイクル評価”
Journal of Life Cycle Assessment, Japan Vol.5 No.4 October 2009 521-528

[15]T. M. Bruton, et al, “Re-cycling of High Value, High Energy Content Components of Silicon PV Modules”, Proceedings of the 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, pp.303-304, Amsterdam, 1994

[16]鰻田洋章 “PV モジュールリサイクルの実験的検討(2)” 平成 10 年度 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)

[17]鰻田洋章 “PV モジュールリサイクルにおける o-ジクロロベンゼン法の検討”
平成 11 年電気学会全国大会

[18] K. Sakuta et al, “Module Recycling for Saving Resources and Manufacturing Cost”, Technical Digest of the International PVSEC-9, pp. 205-206, Miyazaki, 1996

[19]福井啓祐 “超臨界水を用いた連続式下水汚泥ガス化プロセスに関する検討” 東京大学大学院 修士論文 2015

[20] バイオマスハンドブック 第2版 平成 21 年 オーム社

[21]超臨界水流体のすべて 監修 荒井康彦(2002) 株式会社テクノシステム

[22]Liang Lu, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa ” Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes” Applied Energy 88, 2011, 3659–3664

[23]超臨界流体の科学と技術 (齋藤 正三郎監修)、三共ビジネス (1996)

[24]超臨界流体反応法の基礎と応用 (碓屋 隆雄監修)、シーエムシー出版 (1998)

[25]超臨界流体のすべて荒井 康彦監修)、テクノシステム (2002)

[26]文部科学省 水の特性を生かした様々な活用

http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu0/shiryo/attach/1331584.html

2章

[1]水野弘大” 含窒素・リン有機化合物の高温高圧水処理における窒素・リンの挙動に関する研究” 東京大学大学院 修士論文 2015

3章

[1] P. Norby, R. Dinnebier and A. N. Fitch,
Decomposition of Silver Carbonate: the Crystal Structure of Two High-Temperature Modifications of Ag_2CO_2 Inorg. Chem. 41 (2002), 3628–363

[2] Keng-Chen Chang, Lixiong Li and Earnest F. Gloyna” Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate” Journal of Hazardous Materials, 33(1993)51–62 Elsevier Science Publishers BV. Amsterdam

[3]澤井理” 超臨界水を利用した微粒子担持技術とその応用” 東京大学大学院博士論文

2009

[4] 高木利治 “エチレン酢酸ビニル共重合体の劣化と安定化” 東洋曹達研究報告 第12巻 第2号(1968)

[5] 高橋佑樹 寺門修 平澤政廣” 11PVDC1の熱分解により生成する有害気体成分の金属酸化物添加による生成抑制の可能性” (名古屋大学大学院工学研究科)

[6] 高木利治、杉浦惇、河村直人” 酢酸ビニルの分析法と熱分解について” 東洋曹達研究報告 第13巻 第1号(1969)

[7] 松本祐太 “超臨界水を用いた有機・無機混合廃棄物からのマテリアルサイクル” 修士論文 平成21年度

[8] <http://gold.tanaka.co.jp/index.php> 田中貴金属株式会社

[9] <http://toukei-is.com/> 統計情報サービス

[10] 板ガラス価格の長期時系列決定要因分析 ((財)建設物価調査会建築調査部建築調査一課 島田理久)

4章

[1] 高木利治 “エチレン酢酸ビニル共重合体の劣化と安定化” 東洋曹達研究報告 第12巻 第2号(1968)

[2] 高橋佑樹 寺門修 平澤政廣” 11PVDC1の熱分解により生成する有害気体成分の金属酸化物添加による生成抑制の可能性” (名古屋大学大学院工学研究科)

[3] 高木利治、杉浦惇、河村直人” 酢酸ビニルの分析法と熱分解について” 東洋曹達研究報告 第13巻 第1号(1969)

謝辞

本修士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 布浦研究室で行った研究結果をまとめたものです。研究を進めるにあたり数多くの方々にお世話になりました。ここの心から感謝いたします。

布浦鉄兵准教授には超臨界水についてまったく知識のない私に対し、一から丁寧に指導いただきました。研究で行き詰った時にはいつも相談に乗っていただきました。また、研究面以外の就職活動をするときにも相談に乗っていただきとても助かりました。本当に心から感謝いたします。

澤井理助教授には実験に使用する分析機器の使用方法や実験装置について指導していただきました。とても感謝しております。

副査の井原智彦准教授には研究の評価方法について有益なアドバイスをあまいただきました。ライフサイクルアセスメント評価に対し、無知な私に専門家としていつでも心よく相談に乗っていただきました。本当に深く感謝いたします。

布浦研究室の先輩である福井啓祐氏、水野弘大氏のお二人には研究でのことはもちろん実生活でもお世話になり感謝しかありません。

同期の梶伸之介氏、佐鳥博俊氏、原宇広氏、後輩の鈴木萌氏、博士のDisni氏には研究室生活を送るにあたりお世話になり、また様々なお迷惑もおかけいたしました。申し訳ありません。研究室生活を不自由なく送ることができたこと心から感謝いたします。

試料分析に当たり、ご協力いただいた東京大学大学院理学研究科化学専攻有機元素分析室の上坪様、東京大学物性研究所 X線測定室の矢島様、東京大学物性研究所電子顕微鏡室の浜根様に感謝の意を示します。

環境安全研究センターの佐藤佐和子様、環境システム学専攻事務の宮崎美穂様には多くの事務処理を行っていただきました。迅速に対応していただき深く感謝いたします。

新領域創成科学研究科放射線管理室の木村様には放射線を扱う際の手続きを迅速に対応していただきました。本当に感謝いたします。

また、先に修了された布浦研究室の先輩方や他の研究室の専攻の同期や後輩の方々には数多く助けていただいたことで楽しく大学院生活を過ごすことができました。深く感謝いたします。

最後に支えてくれた家族に厚く感謝いたします。

對馬宏明