【論 文】

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

松 本 祐 太*・大 島 義 人*

【要 旨】 これまで主に有機物を対象として検討されてきた超臨界水酸化反応を用いた廃棄物処理を有機・無機混合廃棄物に適用すると、物性変化に伴う溶解特性の変化と迅速な酸化分解反応を利用することで有機物を選択的に分解除去し、固体として残存する無機物を回収する分離技術としての応用が期待できる。本研究では有機・無機混合廃棄物として使用済み X 線フィルムに着目し、無機有価物として含まれる金属 Ag および AgBr の回収に関する実験的検討を行った。その結果、400℃、25 MPa の条件において 7 min の処理で Ag および AgBr と有機物は完全に分離され、30 min の処理で有機物は CO₂ にまで酸化された。また、この反応による Ag および AgBr から酸化物の生成は確認されなかった。AgBr はテレフタル酸の分解を触媒し加速する一方、水中へ溶出することで Ag 化合物の回収率が低下する現象が確認された。

キーワード：超臨界水酸化、使用済み X 線フィルム、マテリアルリサイクル、Ag 化合物回収

1. は じ め に

使用済み X 線フィルムは、医療現場において使用されるディスプレイ医療製品であり、一般的なネガフィルムと同様に、感光剤として Ag 化合物を含んでいる。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。使用後、Ag 化合物は感光による還元や現像操作を経て、一部が金属 Ag に還元された状態で存在している。また、使用過程において還元剤として使用した現像液や定着剤の残存も予想される。本廃棄物の無機成分である金属 Ag および Ag 化合物は循環資源であり、循環型社会形成推進基本法においてリサイクルが義務づけられている。世界で写真フィルムに使用される銀の年間使用量は、2010 年度において 2,261 ton¹⁾、国内で 504 ton²⁾ であり減少傾向にあるが、X 線フィルムにつ

いては主な用途であるレントゲン撮影の電子化が比較的遅いことから、現在でも大きな使用量を維持している。

一方で 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²⁾ であり、国内資源の海外流出が問題になると考えられる。また、本廃棄物には名前や健康状態といった個人情報を含むため、情報リスクの観点からは個人情報の確実な消去も併せて要求される。

本研究では、上記の要求を達成しつつ Ag および Ag 化合物を回収する手法として超臨界水に着目した。超臨界水とは、臨界温度 374℃、臨界圧力 22.1 MPa を超える高温高压の水である。25 MPa における諸物性値の温度依存性³⁻⁵⁾ を図 1 に示す。この図に示すように、超臨界水は常温常圧の水と大きく異なる物性値をもつ。たとえば常温常圧水における比誘電率 ϵ は 80 程度であることから、極性溶媒としての溶解特性を示すのに対し、超臨界水の ϵ は約 2 と、ヘキサンと同程度の数値まで低下し、無極性溶媒に近い溶解特性を示す。この特性により、超臨界水はポリマーや有機物・気体などと均一相を形成する一方、一部の金属や無機塩を溶解せず析出させる。すなわち常温常圧と逆の溶解特性を示す。

この性質を利用して、有機物および酸素を超臨界水中に溶解させて酸化反応を進行させる反応法は、超臨界水酸化反応と呼ばれる。超臨界水酸化反応の特徴として、

原稿受付 2013. 2. 28 原稿受理 2013. 7. 10

J-STAGE 早期公開論文 (2013. 10. 5 早期公開)

* 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
連絡先：〒 277-8563 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

東京大学柏キャンパス環境棟 468 号室 大島 義人

E-mail: oshima@ku-tokyo.ac.jp

注) 参考文献³⁻⁵⁾より作成

図1 水の諸物性の25 MPaにおける温度依存性

高温高压の水を反応場として利用することで、有機物や酸素を均一に溶解したままでの反応の進行や温度効果による反応の加速などがあげられる。これらの特徴から、超臨界水酸化反応は有機物に対して非常に大きい分解速度を示すことが知られている。このような特徴をもつ超臨界水酸化反応は、主に有機廃棄物処理の分野において応用が検討されている。具体的には、有害物質の分解⁶⁾や、工場排水からのCOD低減⁷⁾、難分解性ポリマーの分解⁸⁾などがあげられる。その他、酸素を共存させない場合においても、超臨界水のもつ溶解性や操作可能なイオン濃度を利用することで、ポリマーの加水分解によるケミカルリサイクル⁹⁾などが可能であり、さまざまな有機物を迅速に分解することで無害化あるいは有用物への変換が可能であることが実証されている。

使用済みX線フィルムを超臨界水酸化反応によって処理すると、X線フィルムの主な有機成分であるPETは、迅速にCO₂にまで分解されると予想される。一方で主な無機成分であるAgおよびAg化合物については、超臨界水中に溶解することなく固体として残存すると考えられる。すなわち、有機物と無機物が共存する廃棄物について、有機物を選択的に分解することで無機物を回収する、新規のマテリアルリサイクル手法としての確立が期待できる。類似の先行研究として、使用済みX線フィルム、およびリスフィルムの亜臨界水処理によるAg化合物回収¹⁰⁾が報告されている。この報告ではフィルムの層状構造に着目し、Ag化合物が存在する感光層の主成分であるゼラチンの加水分解に言及している。高温高压水処理によって分解対象物であるゼラチンが完全に分解された一方で、PETの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。本研究においては、超臨界水酸化によって共存するすべての有機物をCO₂にまで分解する

ことで無機物と完全に分離することを目的とするので、有機物の残存がない純度の高い無機物を回収しうることが期待できる。

本稿においては、使用済みX線フィルムの超臨界水酸化処理に関して、無機物の回収を目的として行った実験の検討に加え、有機物・無機物が共存することによる影響に着目した実験的検討および考察について報告する。

2. 実 験

実験にはSUS316製チューブを用いて作製した内容積10.5 cm³の回分式反応器を用いた。反応容器に短冊状あるいはシート状(平面積190 mm²、厚さ0.15 mm)に裁断した処理対象物47 mg、蒸留水1.3 cm³、および酸化剤0.5 cm³を封入し、サンドバス(㈱マツキ科学製)に浸漬させることで昇温昇圧し、反応を進行させた。反応器に封入する蒸留水は、文献値⁴⁾から密度を推算し、反応装置の容積内で最終的な圧力条件を達成できる量を封入した。酸化剤としては30 wt% 過酸化水素水(関東化学(株)製)を使用した。過酸化水素水は、高温高压水中において

で表される分解反応を受ける¹¹⁾。この反応によって生成する水の量をあらかじめ算出し、蒸留水と合わせて圧力条件を達成するように水量を調節した。また、この反応によって生成する酸素の物質量は、処理対象物中に含まれるPETの完全酸化に必要な化学量論量の1倍とした。処理の温度および圧力条件は、400°C、25 MPaとした。

所定の時間が経過後、反応器を取り出して水浴にて急冷し、反応を停止させた。その後、反応器を開封して所定量の水を用いて内容物を洗い出し、自然沈殿もしくは遠心分離により、固体と液体を分離した。固体については、真空乾燥機を用いて乾燥させ、重量測定を行った後、有機物の定性をIR (FT/IR-670Plus, 日本分光(株)製)、有機物および無機物の定性をXRD (M03X HF22, (株)マックサイエンス製)、無機物の形態および成分元素をTEM-EDS (JEM2010F, 日本電子(株)製)により分析した。液体については溶存Ag量をICP-AES (IRIS, Thermo Jallel Ash Corp. 製)、溶存する有機体炭素量をTOC計 (TOC-5000A, (株)島津製作所製)により、それぞれ分析した。

有機物分解の指標である有機物残存率およびTOC残存率、回収対象物の損失割合の指標であるAg化合物回収率を、それぞれ式(2)、(3)、(4)で定義した。

$$\text{有機物残存率} = \frac{[\text{回収固体中の有機物重量}]}{[\text{未処理時の有機物重量}]} \quad (2)$$

$$\text{TOC 残存率} = \frac{[\text{水中に溶存する有機体炭素重量}]}{[\text{未処理時の有機体炭素重量}]} \quad (3)$$

$$\text{Ag 化合物回収率} = 1 - \frac{[\text{水中に溶存する Ag 重量}]}{[\text{未処理時の全 Ag 重量}]} \quad (4)$$

本研究で取り扱う使用済み X 線フィルムは直接撮影用フィルムと呼ばれるタイプであり、かつ、出荷時点において銀塩として臭化銀のみが含まれている。実際に用いた使用済み X 線フィルムの成分重量比を表 1 に示す。成分重量比は次のように分析および算出した。まず、X 線フィルムを細断して重量測定した後、69 wt% 硝酸に 5 h 程度浸漬させることで、表面の添加剤やゼラチンを分解し、金属 Ag を溶解させた。次に残存物を蒸留水で洗浄し、8 wt% チオ硫酸ナトリウム水溶液に 5 h 程度浸漬させて AgBr を溶解させた。最後に残存物を真空乾燥し、重量を測定した。この乾燥重量を PET の重量とした。水溶した Ag は ICP-AES によって定量し、金属 Ag および AgBr の重量を算出した。得られた PET・金属 Ag・AgBr の重量を X 線フィルムの初期重量から減じ、この差分を添加剤およびゼラチンの重量とした。

また、AgBr が共存する影響を確認する検討において、実廃棄物から AgBr のみを除いた試料を作成した。この試料は実廃棄物をチオ硫酸ナトリウム水溶液に 50 h 程度浸漬させることで AgBr を除去したものであり、以降これを AgBr 除去試料と呼称する。

表 1 X 線フィルムの成分重量比

成 分	重量比/wt%
Ag	1.4-1.5
AgBr	0.21-0.38
添加剤など	1.2-3.9
PET	94-98

3. 結 果

処理後に得られた固体は、5 min までは白色粉末と赤褐色粉末の混合物であったが、7 min 以降は微量の赤褐色粉末のみが回収された。IR および XRD 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、赤褐色粉末には Ag が含まれることがわかった。

まず有機物の分解に関して、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 2 に示す。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

図 2 有機物残存率および TOC 残存率の時間変化 (400℃, 25 MPa)

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 5,000 倍程度の CO₂ が処理後の気体中に存在しており、この CO₂ 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は CO₂ にまで酸化されたものと考えられる。

続いて無機物に関して、図 3 に Ag 化合物回収率の経時変化を示す。30 min 以降においては処理後の水中に Ag が溶出し、Ag 化合物回収率は最大 11 wt% 程度低下することが明らかとなった。

図 4 に処理時間 3 min, 90 min の回収固体の XRD 測定結果を示す。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すべて混合し測定したものである。処理

図 3 Ag 化合物回収率の時間変化

図4 回収物のXRDチャート (400℃, 25 MPa)

時間が長くなることでテレフタル酸のピークが消失することが確認されたほか、金属 Ag のピークが確認された。また、90 min における 35° 付近のピークに Ag の酸化物やハロゲン化物、無機塩類は該当せず、反応管壁由来の不純物であると考えられる。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5に示す。回収固体は 30~500 nm 程度で結晶質の球状粒子であり、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、回収粒子中には金属 Ag 以外に AgBr も共存している可能性が示された。

4. 考 察

4.1 有機物の分解挙動について

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℃, 25 MPa 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 が完全酸化されて生成する CO_2 は、反応器中に存在する水の物質量に対し 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水の間であると考えられ、生成する CO_2 による影響は無視できるものと考えられる。

図6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

図6 主要生成物収率の経時変化 (PET 単体, 400℃, 25 MPa)

図5 TEM-EDS による元素マッピング (400℃, 25 MPa, 90 min)

いる。

PET を 400℃、25 MPa において酸化剤を共存させずに超臨界水中においた場合¹²⁾は、加水分解によって 10 min 以内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、テレフタル酸の脱炭酸反応による二次分解が起こることも併せて報告されている。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 7 に示す。

$$\begin{aligned} \text{ベンゼン環収率} = & [\text{PET 収率}] \\ & + [\text{テレフタル酸収率}] + [\text{安息香酸収率}] \\ & + [\text{ベンゼン収率}] \end{aligned} \quad (5)$$

上記の段階的な反応において、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、すべての 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 7 より、ベンゼン環収率が 7 min まで急速に減少し、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。

X 線フィルムの処理において酸化剤を使用せず、酸化反応が進行しない場合は、水溶性が低いテレフタル酸

から比較的水に溶けやすい安息香酸への変換が進むことで無機物と有機物が分離されることが考えられる。この反応は 410℃、30 MPa の条件において、転化率 84% に達するまで 240 min を要する¹³⁾遅い反応である。一方、酸化を行う本検討においては、回収固体にテレフタル酸の残存がなくなるまでに要する時間は 7 min であった。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、無機物と有機物を分離するのに要する時間を大幅に短縮させることが示された。

4.2 AgBr の共存効果

AgBr の共存が処理に及ぼす影響を検討するため、AgBr 除去試料について、400℃、25 MPa において処理を行い、AgBr を除去しない場合（以降、4.2 および 4.3 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 8 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 9 に示す。ここから算出した見かけの速度定数は、実廃棄物 0.43 min⁻¹、AgBr 除去試料 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。

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㈱製）4 mg を 400℃、25 MPa において処理する検討を行い、上

図 7 ベンゼン環収率の経時変化

図 8 AgBr 除去試料処理時の有機物残存率および TOC 残存率の時間変化 (400℃、25 MPa)

図9 有機物残存率の擬一次プロット

記の図6の結果と比較した。その結果、PET単体ではテレフタル酸の残存がなくなるまでに30 minを要した分解が、10 minにまで短縮された。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。以上より、上記の有機物の分解の加速について、AgBrが触媒的に関与していることが示唆された。

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。すなわち本処理においては、4.1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の短縮に対し、AgBrが共存することによる、テレフタル酸の分解への触媒効果が寄与していることが明らかとなった。

4.3 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検討した。4.2において検討を行った、AgBr除去試料と未除去試料の処理について、Ag化合物回収率を比較したところ、90 minにおいて、未除去試料からは11 wt%のAgが溶出したのに対して、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。すなわちAgBrが共存する場合、より多量のAgが水中に溶出したということになる。こ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、溶解度差によって超臨界水中に析出した無機塩類は、冷却脱圧時に常温常圧の水中へ再溶解すると考えられる。室温25℃におけるAgBrの水への溶解度から推算される水中のAgの濃度は $0.000075 \text{ mg kg}^{-1}$ 程度¹⁴⁾であるが、溶出したAgの濃度は最大 53 mg kg^{-1} 程度であって、溶出挙動をAgBrの溶解度で説明することはできない。

市販のAgBr粉末を用いた対照実験より、Agの溶出

は超臨界水・過酸化水素水がAgBrに対して直接的に影響するものでなく、X線フィルムの既知の有機成分であるPET・ゼラチンの共存下においても再現されなかった。さらに、実廃棄物を400℃、25 MPaにおいて酸化剤を用いずに90 min処理した検討においても水中からAgは検出されなかった。

また、塩化バリウム水溶液および硝酸銀水溶液を用いた陰イオンの検出試験¹⁵⁾においてはいずれも陰性であったため、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、Agの溶出は実廃棄物特有の現象であると推測される。すなわち、AgBrが共存する場合、かつ実廃棄物を酸化した場合のみAgの溶出が起これ、この現象に超臨界水そのもの・過酸化水素水・PET・ゼラチンは関与しない。上記の4.2においては、AgBrによってテレフタル酸の酸化分解が触媒されることが示されており、AgBrの共存は、有機物の分解加速とAg化合物回収率の低下という二つの効果を示すことが明らかとなった。

5. 結 言

本稿では、超臨界水を利用して使用済みX線フィルムから金属AgおよびAgBrを回収する検討を行った。400℃、25 MPa、酸素量論比100%の処理条件において、7 minで固体有機物の残存がなくなること、AgおよびAgBr粉末と完全に分離され、30 minで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。

有機物の分解について、反応の初期においてはPETの加水分解と酸化分解が並行して進行した。PETは3 min以内に加水分解され、テレフタル酸およびエチレングリコールを生成し、テレフタル酸は処理後も固体有機物として残存した。エチレングリコールについては速やかに分解され、3 min以降は検出されなかった。一方のテレフタル酸についても、7 min以内に分解された。テレフタル酸からは安息香酸やベンゼンが生成するのに並行して、ベンゼン環構造そのものの分解が進行していることが明らかとなった。また、特に無機物と有機物の分離に重要であるテレフタル酸の分解は、AgBrの共存によって加速されることが示唆された。

一方、無機物の回収について、水中にAgが溶出し、Ag化合物回収率が最大11 wt%減少することが確認されたが、AgBrが共存しない場合はAg化合物回収率の減少が最大3.2 wt%に留まった。AgBrは有機物分解に

対する触媒効果を示す一方で、Ag 化合物回収率の減少にも関与する。

以上の検討より、使用済み X 線フィルムからの Ag 回収に超臨界水処理の適応可能性が示されるとともに、有機物単体では確認されなかった、無機物共存時特有の現象が起きることが示された。これは、実際に超臨界水酸化による有機・無機混合廃棄物からの無機物回収を行う際に積極的な利用が望める有用な効果であると同時に、回収率に直結する重要な制御対象であるといえる。今後同様の検討を行う際には、無機物共存効果に注目した検討が行われる必要があると考えられる。

[謝 辞]

本研究で取り扱った使用済み X 線フィルムは、すべて松田産業(株)により回収・ご提供いただいたものである。また、分析に使用した XRD は東京大学物性研究所 X 線測定室に、TEM-EDS は東京大学物性研究所電子顕微鏡室にそれぞれご協力いただいた測定を行った。ここに深謝の念を表す。

参 考 文 献

- 1) P. Klapwijk, P. Walker, P. Ryan, P. Newman, N. Meader, W. Tankard, M. Piggott, A. Furuno, J. Liang, O. Heathman, C. Alexander, G. Shah, M. Fellows and G. Coles: World Silver Survey 2011 日本語ダイジェスト版, GFMS (2011)
- 2) 銕石油天然ガス・金属銕物資源機構: 銕物資源マテリアルフロー (2011)
http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2011-07/mineral_resource.pdf (閲覧日 2013 年 2 月 26 日)
- 3) M. Uematsu and E. U. Frank: Static Dielectric Constant of Water and Steam, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 9, No. 4, pp. 1291-1306 (1980)
- 4) R. Span and W. Wagner: A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 25, No. 6, pp. 1509-1596 (1996)
- 5) A. V. Bandura and S. N. Lvov: The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 35, No. 1, pp. 15-30 (2006)
- 6) T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, M. Sato, M. Tsugumi, T. Hiaki and M. Hongo: Decomposition of Dioxins in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 30, No. 4, pp. 744-747 (1997)
- 7) J. Sanchez-Oneto, F. Mancini, J. R. Portela, E. Nebot, F. Cansell and E. J. Martinez de la Ossa: Kinetic Model for Oxygen Concentration Dependence in the Supercritical Water Oxidation of an Industrial Wastewater, Chemical Engineering Journal, Vol. 144, No. 3, pp. 361-367 (2008)
- 8) M. A. Dubhois, J. F. Dozol, C. Massiani and M. Ambrosio: Reactivities of Polystyrenic Polymers with Supercritical Water under Nitrogen or Air. Identification and Formation of Degradation Compounds, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 35, pp. 2743-2747 (1996)
- 9) 長瀬佳之, 山形昌弘, 福里隆一: 超臨界水によるプラスチックのケミカルリサイクルプロセス, 神戸製鋼技報, 第 47 巻, 第 3 号, pp. 43-46 (1997)
- 10) M. Yasuda, S. Fujimura, N. Tsugita, A. Masui, W. R. Glomm, H. Ogino and H. Yoshida: Subcritical Water Hydrolysis of Gelatin in Used X-ray and Lith Films, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 44, No. 12, pp. 963-968 (2011)
- 11) E. Croiset, S. F. Rice and R. G. Hanush: Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water, AIChE Journal, Vol. 43, No. 9, pp. 2343-2352 (1997)
- 12) 阿尻雅文, 佐藤 修, 町田勝彦, 斎藤功夫, 新井邦夫: 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, 第 23 巻, 第 4 号, pp. 505-511 (1997)
- 13) J. B. Dunn, M. L. Burns, S. E. Hunter and P. E. Savage: Hydrothermal Stability of Aromatic Carboxylic Acids, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 27, pp. 263-274 (2003)
- 14) A. Seidell and W. F. Linke: Solubilities — Inorganic and Metal-organic Compounds — A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, American Chemical Society, Vol. 1, A-Ir (1958)
- 15) 今泉 洋, 上田一正, 澤田 清, 田口 茂, 永長幸雄, 長谷川淳, 本浄高治, 山田明文: 基礎分析化学, 化学同人 (1998)

Ag Compound Recovery from Used X-ray Film Using Supercritical Water

Yuta Matsumoto* and Yoshito Oshima*

* Department of Environment Systems, Graduate School of Frontier Science,
The University of Tokyo

† Correspondence should be addressed to Yoshito Oshima :
Department of Environment Systems, Graduate School of Frontier Science,
The University of Tokyo
(5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8563 Japan)

Abstract

Irrespective of the complex composition of industrial wastes, technical difficulties of material recycling must be resolved. For organic-inorganic composite wastes, supercritical water oxidation enables recovery of inorganic materials by decomposing organics into CO_2 . We studied the recovery of Ag/AgBr from used X-ray films using supercritical water oxidation. Supercritical water oxidation treatment was conducted in a batch-type reactor at 673 K and 25 MPa with hydrogen peroxide as the oxidizing agent.

Results show that Ag/AgBr powder was recovered in 7 min with no solid organic remaining. Organics can be decomposed into CO_2 within 30 min. The AgBr was attacked and dissolved in water, while organics were decomposed catalytically by the effects of AgBr.

These results show that positive and negative effects of inorganics on the decomposition of organics and recovering inorganic materials can occur during supercritical water oxidation of organic-inorganic composite wastes.

Keywords : supercritical water, used X-ray films, material recycling, Ag compounds recovery