

平成27年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「有機ケイ素化合物（シリコン）分野で世界初の製造過程で
排出される廃棄物の有効利用」

研究開発成果等報告書

平成28年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 公益財団法人埼玉県産業振興公社

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	4
1-3	平成27年度の成果概要	7
1-4	当該研究開発の連絡窓口	7

第2章 研究開発の内容

2-1	研究開発の概要	8
2-2	有機ケイ素化合物の製造過程で排出される廃ケイ素粉を利用したG水素回収	8
①	G水素合成実験	10
②	G水素分析	15
③	生成したケイ酸ナトリウムの成分分析	16
2-3	廃ケイ酸粉に含まれる銅の分離回収	17
①	篩い分け後の成分分析	17
②	破碎実験	20
③	分級試験	21
2-4	内添型ダイオキシン分解剤の試作	22
①	MgH ₂ の製造実験	22
②	製品の試作	27
2-5	プラスチック及び有機塗料用、超親水性添加剤の開発	28

第3章 事業計画

3-1	G水素の販売計画	30
3-2	G水素製造設備の販売計画	30
3-3	内添型ダイオキシン分解剤の販売計画	30
3-4	プラスチック及び有機塗料用、超親水性添加剤の販売計画	30

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的および目標

1) 研究の目的

従来から有機ケイ素化合物（シリコン）の製造過程において、シラン合成工程で排出される「廃ケイ素粉」は費用を支払い廃棄している。本研究開発の目的は、この廃ケイ素粉を再利用することにより、二酸化炭素を排出せずに回収した水素（以下「G水素」という）と反応残さとして発生するケイ酸ナトリウムと共に製品化し、シリコンの製造コスト低減、収益性向上並びに環境負荷低減廃ケイ素粉再利用技術を確立することである。

研究の目標として、廃ケイ素粉とアルカリ水溶液との反応によりG水素を回収し、反応残さとして発生されるケイ酸ナトリウムの有効利用として、有機物添加用内添型ダイオキシン分解剤の開発及び、超親水性添加剤を開発し製品化を実現する。

2) 研究の概要

本研究開発では、昨年度「廃ケイ素水素製造試験装置」を使用し、廃ケイ素粉からG水素とケイ酸ナトリウムを取り出す実験を行ったが、今年度はプラント化に向けた検証を行うため反応槽を大きくし、G水素発生量の比較検討実験を実施する。併せて、昨年度検討した廃ケイ素粉に含まれる銅の分離回収方法について、比重差を利用した銅の分離回収の検証実験を実施する。

また、本事業の最終目標である「有機物添加用内添型ダイオキシン分解剤」の性能確認のため、ケイ酸ナトリウム及びG水素を利用したMgH₂からなる、ダイオキシン分解剤をポリ塩化ビニルに配合し、燃焼実験を実施して性能を検証する。さらに、もう一つの目標である「プラスチック及び有機塗料用超親水性添加剤」について、G水素を利用したMgH₂を塗料に配合し、有機塗料用超親水性添加剤の試作をし、超親水性としての性能を検証する。

3) 実施内容

①有機ケイ素化合物の製造過程で排出される廃ケイ素粉を利用したG水素回収

廃ケイ素粉からG水素とケイ酸ナトリウムを取り出すための実験

(実施者：高圧システム株式会社、株式会社カレイド、富士化学株式会社)

プラント化に向けた装置設計の検証を行うため、実験装置の改造を実施する。また、反応槽を大きくし、G水素発生量の比較検討実験を実施する。

・G水素合成実験

現行の2リットルの反応槽とスケールアップした10リットルの反応槽の水素発生量を比較し、事業化に向けたサイズアップによる水素発生量の量や条件の影響について実験・検証する。

また、昨年度に引き続き、実験では、G水素合成時の原料となる廃ケイ素粉とアルカリ水溶液の混合割合、アルカリ水溶液の濃度、反応温度等の条件を変えてG水素合成実験を実施する。

・G水素分析

昨年度に引き続き、ガスクロマトグラフィーによりG水素純度を測定し、G水素発生量及び

純度等の実験条件相互関係のデータを採取する。採取したデータ分析の結果により最適な反応条件を決定する。

- ・生成したケイ酸ナトリウムの成分分析

昨年度に引き続き、実験したケイ酸ナトリウムの成分分析を行い、主成分、銅、その他成分の含有量を確認する。

②廃ケイ素粉に含まれる銅の分離回収

(実施者： 高压システム株式会社、株式会社カレイド)

昨年度は下記4件の銅回収に係わる技術について検証した。

- a. グラフト重合吸着材を用いたシリコン廃棄物からの白金回収
- b. キレート樹脂（ポリアミン型等）を使用し、重金属を吸着、分離する方法
- c. 簡便かつ高回収量でレアメタルを回収する吸着水溶性ポリマーの開発
- d. レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発プロジェクト

結果は何れも銅の回収方法としては適さないと判断した。

そこで生成するケイ酸ナトリウム水溶液から銅を回収するのではなく、G水素回収前に銅回収を行えないか調査検討の結果、具体案としては銅とケイ素の比重差を用いて分散剤中での選別を行う方法を見出した。

昨年度実施した予備実験は、原料である廃ケイ素粉の沈降試験と篩い分けであるが、原料の粒径にはバラツキが多いことから粒径を揃えることで、比重差を応用した分級試験が可能と判断した。この結果に基づいて、今年度は下記方式により廃ケイ素粉に含まれる銅の分離回収方法の検証実験を行う。

- ・篩い分け後の成分分析

廃ケイ素の篩い分けを行い、成分分析を実施し、銅が多く含まれる分布を把握する。

- ・破碎実験

原料である廃ケイ素粉の粒径は100~1000 μ mであるため、分級試験をするためには粒度を揃える必要があり、破碎により粒径を20 μ m程度に揃える実験を実施する。

- ・分級試験

比重差を利用した銅の分離回収方法により、軽いケイ素（比重：2.2）と重い銅（比重：8.82）を分離させ、回収可能であることを検証する。

- ・分析評価

化学分析により、軽い金属成分と重い金属成分を分析し、分離できることを確認する。

③内添型ダイオキシシン分解剤の試作

(実施者： 株式会社カレイド、バイオコーク技研株式会社、富士化学株式会社)

ケイ酸ナトリウム及び、G水素を利用したMgH₂との配合割合を決める方法を検討し、配合割合とダイオキシシン分解機能との関係を明確にする。

- ・製品の設計・試作

昨年度に引き続き、精製したケイ酸ナトリウムと、G水素を利用したMgH₂から「内添型ダ

イオキシ分解剤」を試作する。これを有機物に添加して製品を試作する。

・分析評価

上記で試作したダイオキシ分解剤を添加した有機物のダイオキシ分解能力を検証するため、専門機関に測定を依頼し、分析評価及び性能を確認・評価する。

④プラスチック及び有機塗料用、超親水性添加剤の開発

(実施者：株式会社カレイド、バイオコーク技研株式会社)

G水素を利用したMgH₂との配合割合を決める方法を検討し、配合割合と超親水性機能との関係を明確にする。

・製品の設計・試作

プラスチック及び有機塗料用、超親水性添加剤として、MgH₂を塗料に添加し試作する。

・評価

サンプル表面に蒸留水を滴下し、サンプル表面と水滴の接触角を測定し、親水性を評価する。

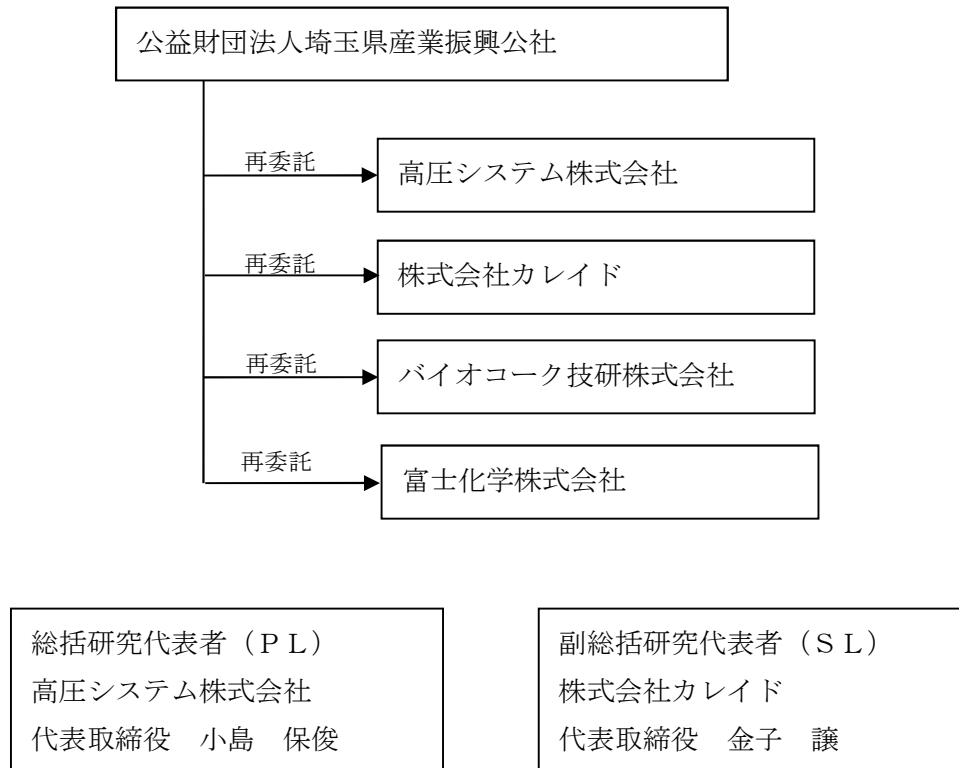
⑤プロジェクトの管理・運営

(実施者：公益財団法人埼玉県産業振興公社)

- ・事業管理機関・公益財団法人埼玉県産業振興公社において、本プロジェクトの管理を行う。プロジェクトの研究経緯と成果について取りまとめ、成果報告書1部及び電子媒体(CD-ROM)一式を作成する。
- ・本研究の実用化に向けた到達の度合いを検証するとともに、事業化に向けての課題等について研究実施者と調整を行う。
- ・再委託先事業者が作成する証憑書類について、指導・確認を行う。
- ・研究開発推進委員会を委託契約期間内に3回程度開催する。

1-2. 研究体制

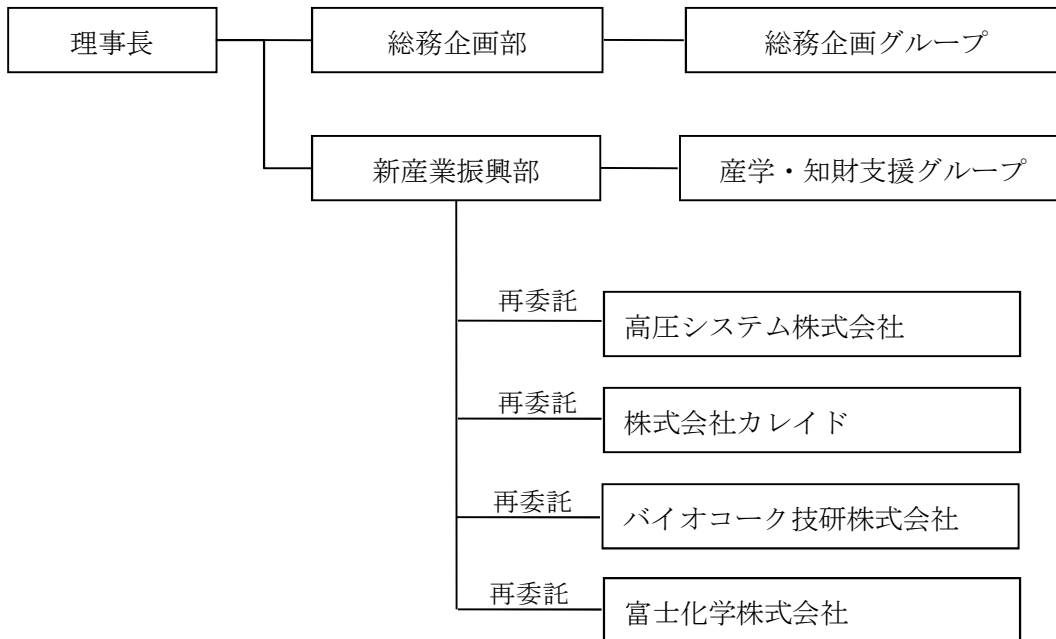
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

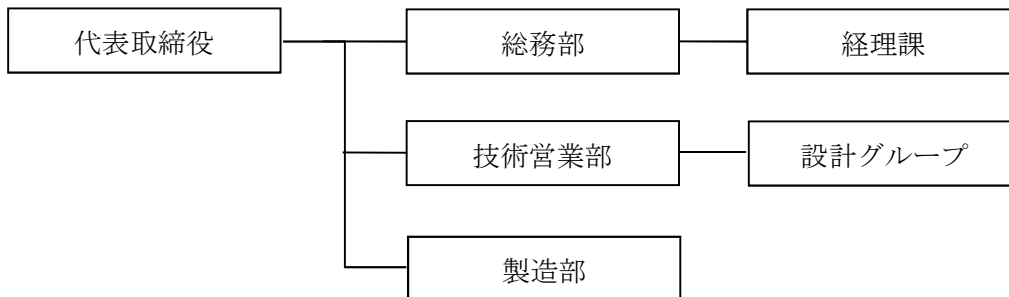
(1) 事業管理機関

[公益財団法人埼玉県産業振興公社]

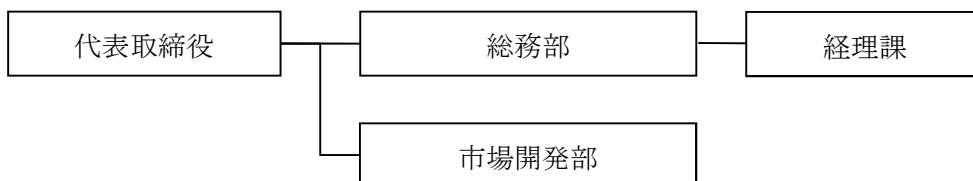


(2) 再委託先

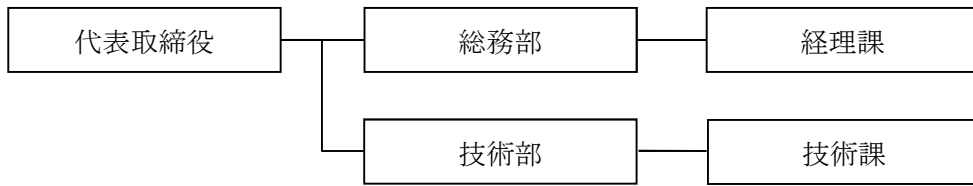
[高压システム株式会社]



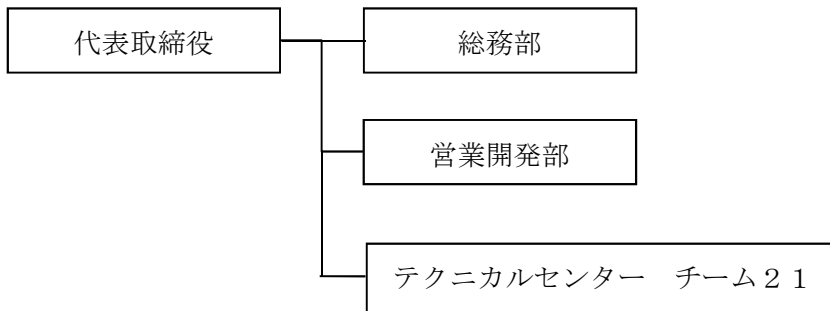
[株式会社カレイド]



[バイオコーク技研株式会社]



[富士化学技研株式会社]



1-3. 平成27年度の成果概要

① 有機ケイ素化合物の製造過程で排出される廃ケイ素粉を利用したG水素回収

昨年度「廃ケイ素水素製造試験装置」を使用し、廃ケイ素粉からG水素とケイ酸ナトリウムを取り出す実験を行ったが、今年度はプラント化に向けた検証を行うため反応槽を大きくし、G水素発生量の比較検討実験を実施した。

結果G水素の回収は反応槽内容積が変わっても、大きな変化は見られなかった。

また反応条件や混合比等の諸条件を見極めることが出来た。

② 廃ケイ素粉に含まれる銅の分離回収

反応前の廃ケイ素粉からの銅の分離・回収に有効であると思われる、「分級処理(レックス)」という方法で実験を実施したが、有効性は見出せなかった。

③ 内添型ダイオキシン分解剤の試作

ダイオキシン分解に銅が触媒として作用する懸念があったため、銅の分離回収に時間を費やした結果、内添型ダイオキシン分解剤は試作するまでに至らなかったが、試作は現在も進めている。

④ プラスチック及び有機塗料用、超親水性添加剤の開発

今期は MgH_2 に親水性機能を発現させる添加剤を加え実験を行った結果、昨年よりは少量の MgH_2 粉末で効果あることが判ったが、実用化としてはまだまだ量を減らす必要があるため、この先も実験を行う必要がある。

1-4. 当該研究開発の連絡窓口

住所：〒338-0001

名称：公益財団法人埼玉県産業振興公社

代表者役職・氏名：理事長 秋山 秀次郎

Tel: 048-647-4101

Fax:048-857-3921

連絡担当者

所属役職・氏名：

新産業振興部 産学・知財支援グループ主任 清水 学

Tel: 048-857-3901

Fax:048-857-3921

E-mail: shimizu.manabu@saitama-j.or.jp

第2章 研究開発の内容

2-1. 研究開発の概要

本研究開発では、昨年度「廃ケイ素水素製造試験装置」を使用し、廃ケイ素粉からG水素とケイ酸ナトリウムを取り出す実験を行ったが、今年度はプラント化に向けた検証を行うため反応槽を大きくし、G水素発生量の比較検討実験を実施する。併せて、昨年度検討した廃ケイ素粉に含まれる銅の分離回収方法について、比重差を利用した銅の分離回収の検証実験を実施する。

また、本事業の最終目標である「有機物添加用内添型ダイオキシシン分解剤」の性能確認のため、ケイ酸ナトリウム及びG水素を利用した MgH_2 からなる、ダイオキシシン分解剤をポリ塩化ビニルに配合し、燃焼実験を実施して性能を検証する。さらに、もう一つの目標である「プラスチック及び有機塗料用超親水性添加剤」について、G水素を利用した MgH_2 を塗料に配合し、有機塗料用超親水性添加剤の試作をし、超親水性としての性能を検証する。

2-2. 有機ケイ素化合物の製造過程で排出される廃ケイ素粉を利用したG水素回収

各条件の組み合わせによる、G水素の収率、純度を最高限度にするための反応条件を、またG水素の用途別要求特性に合致する性状のG水素製造の可能性を、実験により見極める。

またプラント化に向けた装置設計の検証を行うため、実験装置の改造を実施した。

Fig. 2-2-1 は一昨年度製作した「廃ケイ素水素製造試験装置」の写真である。



制御パネル

試験部（一昨年度製作）

Fig. 2-2-1 「廃ケイ素水素製造試験装置」

一昨年度製作した「廃ケイ素水素製造試験装置」の反応槽を2リットルから10リットルに大きくし、実験を行った。

Fig. 2-2-2 は、反応器廻りの改造フローである。

また、Fig. 2-2-3 は、反応器廻りの改造前後の写真である。

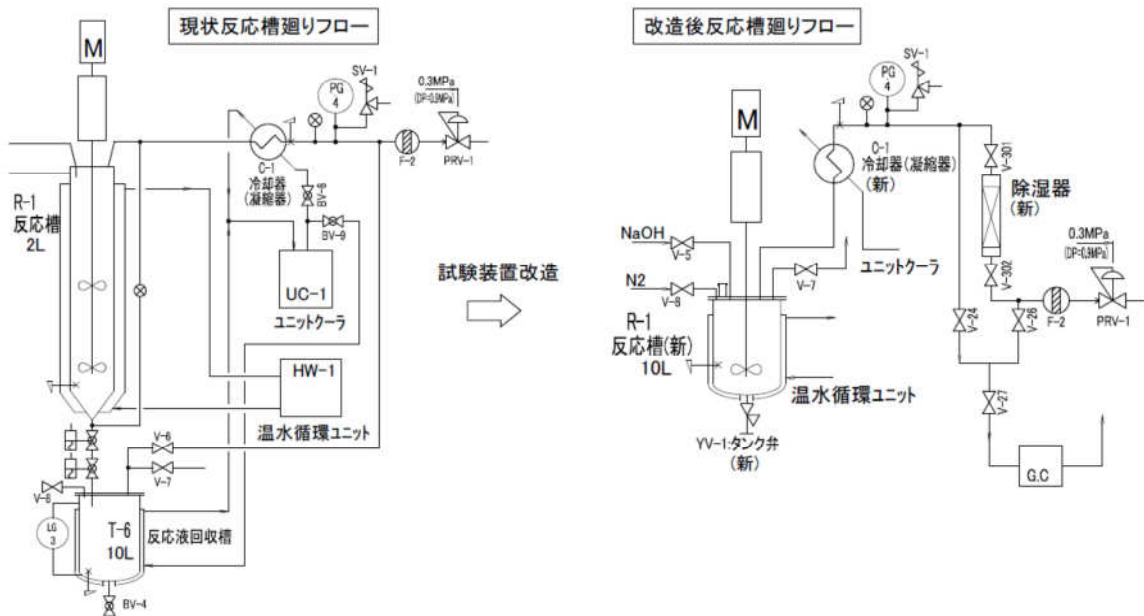


Fig. 2-2-2 反応器廻り改造フロー



改造前

改造後

Fig. 2-2-3 反応器廻り改造前後

① G水素合成実験

現行の2リットルの反応槽とスケールアップした10リットルの反応槽の水素発生量を比較し、事業化に向けたサイズアップによる水素発生量や条件の影響について実験・検証する。

また、昨年度に引き続き、実験では、G水素合成時の原料となる廃ケイ素粉とアルカリ水溶液の混合割合、アルカリ水溶液の濃度、反応温度等の条件を変えてG水素合成実験を実施する。

【実験結果のまとめ】

実験結果を元に、条件別にまとめた結果を以下に示す。

1) NaOH濃度変化による水素ガス発生量

濃度を1.25%、2.5%、5%、10%の4点についてまとめた。

廃ケイ素量は108g、NaOH量は2880cc、反応温度は35℃の一定条件とした。

この表から、水素ガス発生量はNaOH濃度が5%と10%では、ほぼ同じである結果がでた。

実験条件				実験結果		
廃ケイ素 (g)	NaOH		温度 (℃)	ガス発生量 (L)	反応ピーク (分)	最高温度 (℃)
	量(cc)	濃度(%)				
108	2880	1.25	35	75.7	170	40
108	2880	2.5	35	84.5	144	43
108	2880	5	35	89.9	139	49
108	2880	10	35	89.3	136	51

Fig. 2-2-4 NaOH濃度別水素ガス発生量一覧表

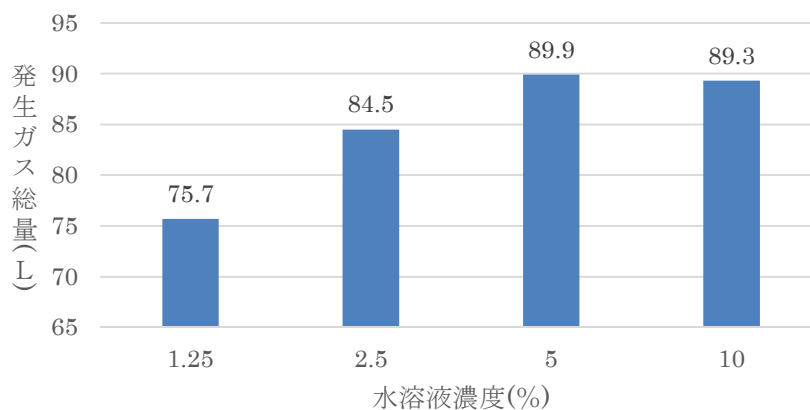


Fig. 2-2-5 NaOH濃度別水素ガス発生量グラフ

・下記グラフは、NaOH 濃度別に反応槽内温度をグラフ化したものである。
このグラフからは、濃度が薄いと反応開始時間は遅くなり、反応温度のピークも低くなっていることが判る。

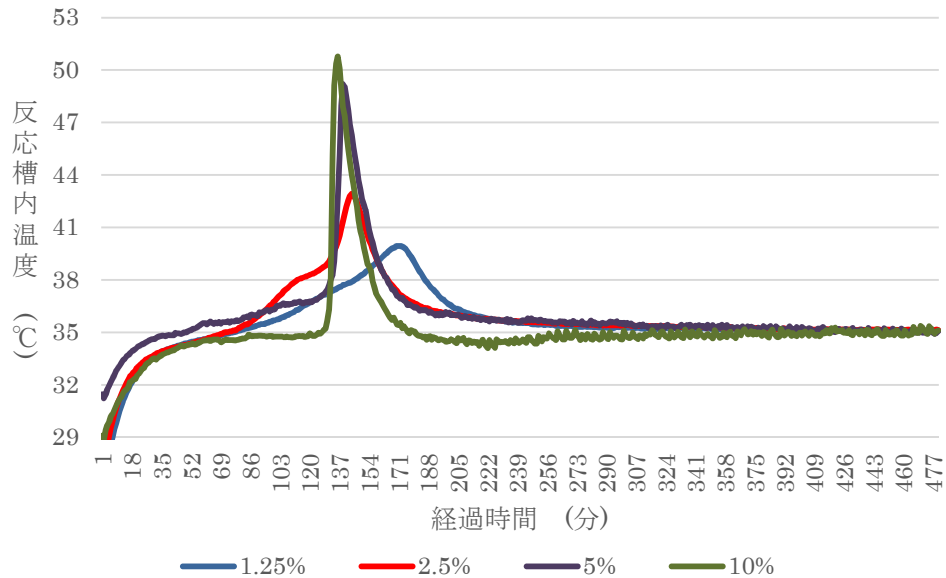


Fig. 2-2-6 反応槽内温度変化

2) NaOH 量変化による水素ガス発生量

5%と10%のNaOH量を変えることにより、水素ガス発生量の違いをまとめた。

5%NaOHの場合は水素発生量に大差が無いことが判った。

一方10%NaOHの場合は、量が多い方が5%NaOHの場合と同じになることが判ったが、このことより5%の濃度で10%の濃度の場合と比較して、半分のNaOH量で良い事が判った。

NaOH 濃度 5%時						
実験条件				実験結果		
廃ケイ素(g)	NaOH		温度(°C)	ガス発生量(L)	反応ピーク(分)	最高温度(°C)
	量(cc)	濃度(%)				
108	1440	5	35	84.6	137	66
108	1920	5	35	88.4	151	62
108	2880	5	35	89.9	136	49

Fig. 2-2-7 5%NaOHの水素ガス発生量一覧表

NaOH 濃度 10%時						
実験条件				実験結果		
廃ケイ素(g)	NaOH		温度(°C)	ガス発生量(L)	反応ピーク(分)	最高温度(°C)
	量(cc)	濃度(%)				
108	1440	10	35	63.7	142	77
108	1920	10	35	77.5	136	69
108	2880	10	35	89.3	136	51

Fig. 2-2-8 10%NaOH の水素ガス発生量一覧表

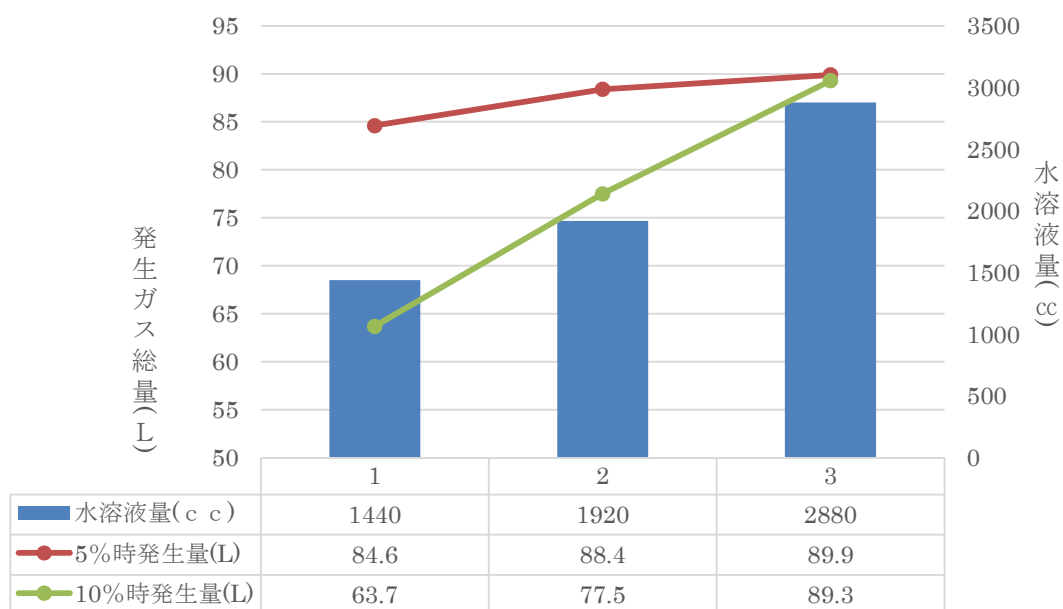


Fig. 2-2-9 NaOH 濃度・水溶液量別水素ガス発生量のグラフ

3) 廃ケイ素量による水素ガス発生量

廃ケイ素量を 108g から 27g ずつ増やして 216g まで 5 段階で、水素ガス発生量の比較実験を行った。

その結果廃ケイ素量 108~162g では、単位重量当りの水素ガス発生量はほぼ同じであることが判ったが、189g で水素ガスの発生量は頭打ちとなり、グラフからはその前に最適な量があることが判ってきた。

実験条件				実験結果			
廃ケイ素 (g)	NaOH		温度 (°C)	ガス発生量 (L)	反応ピーク (分)	最高温度 (°C)	換算量 (L/kg)
	量(cc)	濃度(%)					
108	1920	5	35	88.4	139	62	819
135	1920	5	35	108.9	161	66	807
162	1920	5	35	128.7	157	67	794
189	1920	5	35	138	157	71	730
216	1920	5	35	136.1	151	76	630

Fig. 2-2-9 廃ケイ素量に対する水素ガス発生量一覧表

廃ケイ素量別、発生ガス量の変化（濃度5%）

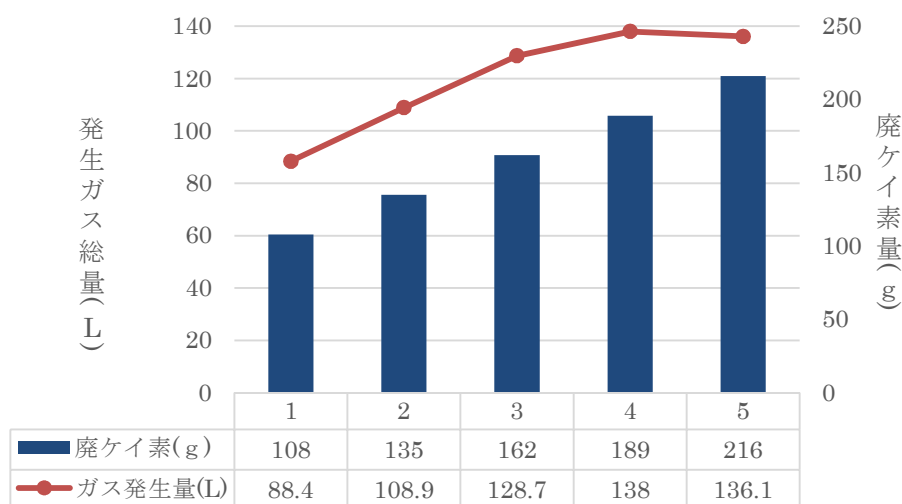


Fig. 2-2-10 廃ケイ素量に対する水素ガス発生量グラフ

4) 反応温度による水素ガス発生量

廃ケイ素と 5%NaOH の混合比は一定とし、反応温度を 35°C、40°C、50°C の場合で、水素ガス発生量がどのように変わるか実験結果をまとめた。

結果はほぼ水素ガス発生量は同じであった。このことより反応温度には発生量は関係していないことが判った。

なお反応温度を高くすると、反応開始時間は早まり、且つ急激に反応するので圧力の上昇速度が速く、運転上制御が非常に難しくなることが判った。

実験条件			実験結果			
廃ケイ素 (g)	NaOH		温度 (°C)	ガス発生量 (L)	反応ピーク (分)	最高温度 (°C)
	量(cc)	濃度(%)				
108	2880	5	35	89.9	139	49
108	2880	5	40	93.2	87	54.5
108	2880	5	50	89.8	50	65

Fig. 2-2-11 反応温度による水素ガス発生量一覧表

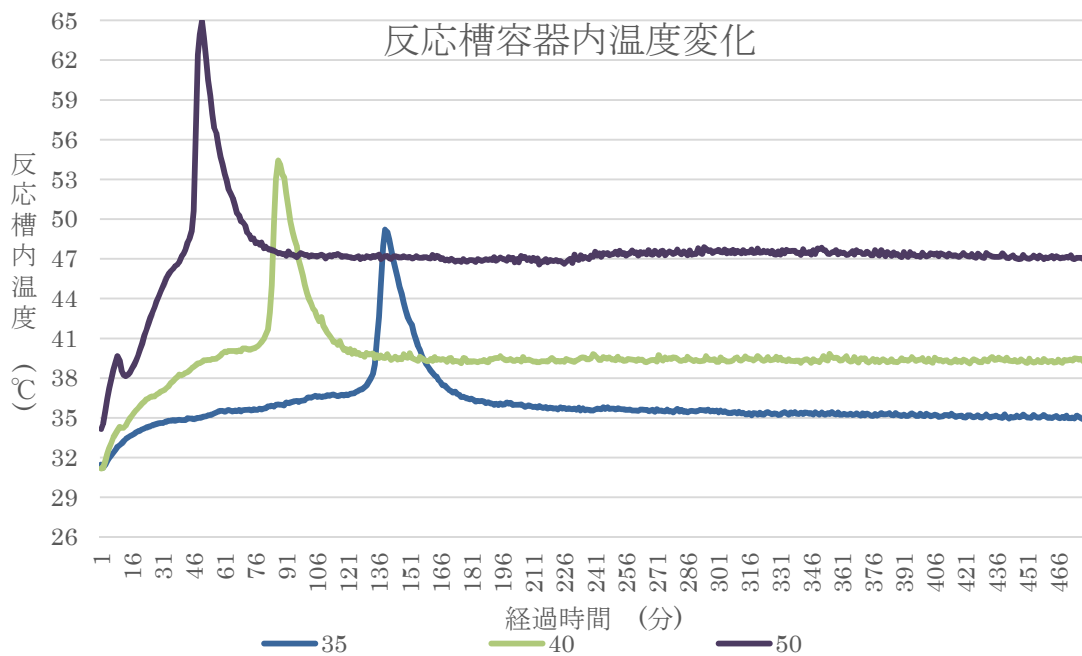


Fig. 2-2-12 反応槽容器内温度変化のグラフ

② G水素分析

昨年度に引き続き、ガスクロマトグラフィーによりG水素純度を測定し、G水素発生量及び純度等の実験条件相互関係のデータを採取する。

分析の結果により最適な反応条件を見極める。

・ガス採取方法

1) ガス採取は配管ラインから分岐し、直接ガスクロに接続して分析した。

[Fig. 2-2-2 反応器廻り改造フロー]の、V-27 と記載あるバルブから採取した。

・ガス分析

1) マイクロ GC システムのガス校正は、H₂ 純度 99.99%で実施した。

2) 各分析による水素濃度は、一部低い数値もあるが概ね99%以上の濃度となっている。(Fig. 2-2-23 参照)

3) 分析の結果、水素濃度と水素発生量との明確な関係性は見出せなかった。

4) 分析の結果、酸素と窒素が検出されているのは、空気が混入していると思われるが、酸素だけ検出されて窒素が検出されていないケースもあるので、一概には空気混入と断定出来ない。

原因は今後のために検証する必要があると考えている。



Fig. 2-2-13 マイクロ GC システム
(昨年度購入)

サンプル No	珉ケイ素粉 (g)	苛性ソーダ量 (cc)	苛性ソーダ濃度 (%)	試験温度 (°C)	H2	O2	N2	水素発生量 (L)
1	108	2880	5	35	96.22%	0.19%	3.59%	98.3
2	108	3840	5	35	99.80%	0.20%	検出せず	94.3
3	108	2880	5	40	99.90%	検出せず	検出せず	93.2
4	108	2880	5	50	99.90%	検出せず	検出せず	89.8
5	108	1920	10	35	99.06%	0.26%	0.68%	77.5
6	108	1920	5	35	99.95%	0.05%	検出せず	88.4
7	108	1440	5	35	99.90%	0.04%	0.05%	84.6
8	216	1920	5	35	99.98%	0.01%	0.01%	136.1

Fig. 2-2-14 試験条件及び分析結果

③ 生成したケイ酸ナトリウムの成分分析

昨年度に引き続き、実験したケイ酸ナトリウムの成分分析を行い、主成分、銅、その他成分の含有量を確認する。

- 成分分析の結果、No.8 サンプルは、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 (MR) が 2.9 と、他のサンプルに比べて高い。苛性ソーダ当りの廃シリコン反応率（消費率）が高く、また廃アルカリ中のケイ素濃度が高いため、最も効率の良い反応といえる。
また固形分も高いため、より多くのシリコンが反応しているといえる。
ただし、効率の良い反応と G 水素発生効率とは関連しておらず、G 水素発生状態を確認する方法とはなっていない。
これは今後の課題となっている。

【基礎分析】

(MR: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比)

サンプルNo.		No.1		No.2		No.3		No.4	
		原液	遠沈後上澄	原液	遠沈後上澄	原液	遠沈後上澄	原液	遠沈後上澄
遠沈後	上澄み	97%		98%		97%		96%	
	スラッジ	3%		2%		3%		4%	
廃アルカリ 分析値	M.R.		1.3		1.0		1.1		1.2
	固形分	12.2%	11.6%	11.3%	10.2%	11.2%	10.3%	12.6%	11.2%
	SiO ₂		6.5%		5.0%		5.3%		6.1%
	Na ₂ O		5.1%		5.2%		5.0%		5.1%
	(NaOH)		6.5%		6.7%		6.4%		6.6%
廃シリコン反応率			87%		70%		94%		80%

サンプルNo.		No.5		No.6		No.7		No.8	
		原液	遠沈後上澄	原液	遠沈後上澄	原液	遠沈後上澄	原液	遠沈後上澄
遠沈後	上澄み	95.4%		98%		93%		96%	
	スラッジ	4.6%		2%		7%		4%	
廃アルカリ 分析値	M.R.		0.7		1.8		2.1		2.9
	固形分	16.2%	15.9%	14.5%	14.1%	15.5%	14.0%	17.3%	17.3%
	SiO ₂		6.6%		8.9%		9.3%		12.8%
	Na ₂ O		9.2%		5.2%		4.7%		4.5%
	(NaOH)		11.9%		6.7%		6.0%		5.8%
廃シリコン反応率			90%		100%		100%		100%

Fig. 2-2-15 基礎分析による成分分析

	サンプル№1 原液	サンプル№1 遠沈後上澄	サンプル№2 原液	サンプル№2 遠沈後上澄	サンプル№3 原液	サンプル№3 遠沈後上澄	サンプル№4 原液	サンプル№4 遠沈後上澄
Si	18.60 %	17.12 %	14.92 %	11.20 %	16.41 %	15.64 %	18.58 %	17.06 %
O	47.20 %	48.72 %	45.86 %	48.67 %	46.00 %	48.01 %	46.10 %	48.53 %
Na	25.71 %	27.21 %	28.88 %	31.05 %	28.62 %	28.95 %	24.09 %	27.69 %
Cu	1.50 %	0.11 %	2.22 %	0.09 %	1.30 %	---	3.03 %	0.014 %
Fe	0.82 %	0.23 %	1.16 %	0.18 %	0.81 %	0.13 %	1.56 %	0.24 %
C	2.95 %	3.89 %	4.17 %	5.68 %	3.35 %	4.07 %	3.10 %	3.77 %

	サンプル№5 原液	サンプル№5 遠沈後上澄	サンプル№6 原液	サンプル№6 遠沈後上澄	サンプル№7 原液	サンプル№7 遠沈後上澄	サンプル№8 原液	サンプル№8 遠沈後上澄
Si	14.68 %	14.38 %	21.72 %	22.02 %	22.20 %	24.12 %	27.16 %	27.74 %
O	45.75 %	47.27 %	49.77 %	49.83 %	47.23 %	49.59 %	49.13 %	50.65 %
Na	30.65 %	32.58 %	24.29 %	24.23 %	21.88 %	22.92 %	18.60 %	19.06 %
Cu	2.10 %	0.002 %	0.52 %	0.15 %	3.36 %	0.13 %	1.50 %	0.02 %
Fe	1.03 %	0.12 %	0.41 %	0.17 %	1.33 %	0.26 %	1.10 %	0.45 %
C	3.60 %	3.83 %	2.48 %	2.84 %	2.71 %	2.26 %	1.45 %	1.41 %

Fig. 2-2-16 元素分析による成分分析
(200℃脱水サンプルの蛍光X線解析)

2-3. 廃ケイ素粉に含まれる銅の分離回収

昨年度は下記4件の銅回収に係わる技術について検証した。

- a. グラフト重合吸着材を用いたシリコン樹脂廃棄物からの白金回収
- b. キレート樹脂（ポリアミン型等）を使用し、重金属を吸着、分離する方法
- c. 簡便かつ高回収量でレアメタルを回収する吸着水溶性ポリマーの開発
- d. レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発プロジェクト

結果は、費用対効果を鑑みれば、何れも銅の回収方法としては適さないと判断した。

そこで生成するケイ酸ナトリウム水溶液から銅を回収するのではなく、G 水素回収前に銅回収を行えないか調査検討の結果、具体案としては銅とケイ素の比重差を用いて分散剤中での選別を行う方法を見出した。

昨年度実施した予備実験は、原料である廃ケイ素粉の沈降試験と篩い分けであるが、原料の粒径にはバラツキが多いことから粒径を揃えることで、比重差を応用した分級試験が可能と判断した。この結果に基づいて、今年度は下記方式により廃ケイ素粉に含まれる銅の分離回収方法の検証実験を行う。

① 篩い分け後の成分分析

廃ケイ素の篩い分けを行い、成分分析を実施し、銅が多く含まれる分布を把握する。

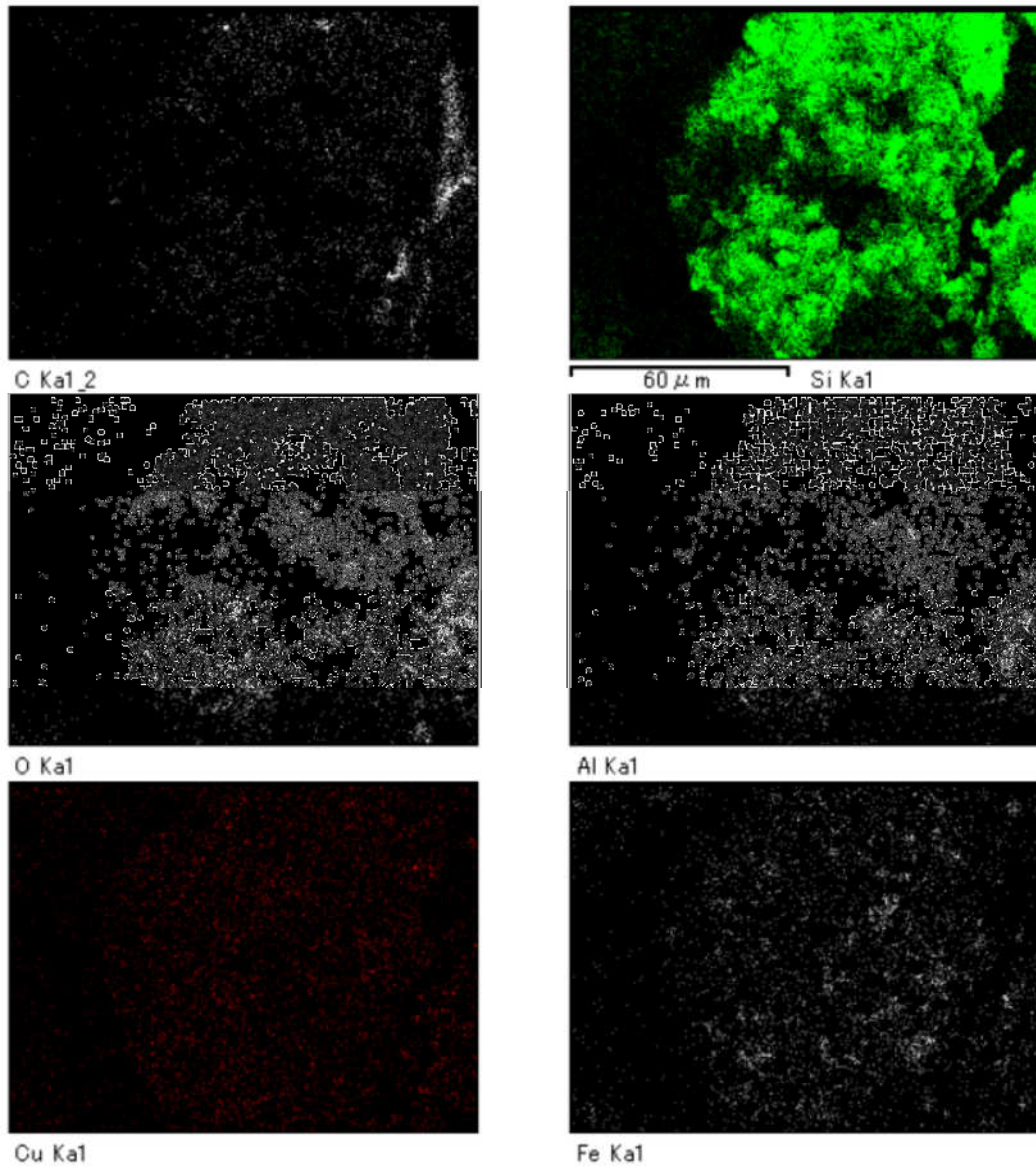


Fig. 2-3-1 各成分の分析写真

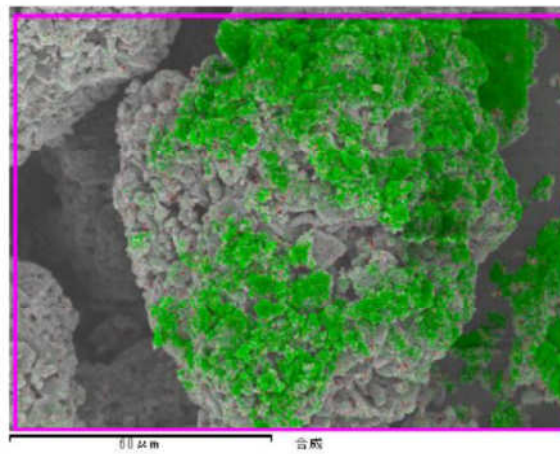


Fig. 2-3-2 上記成分の合成写真

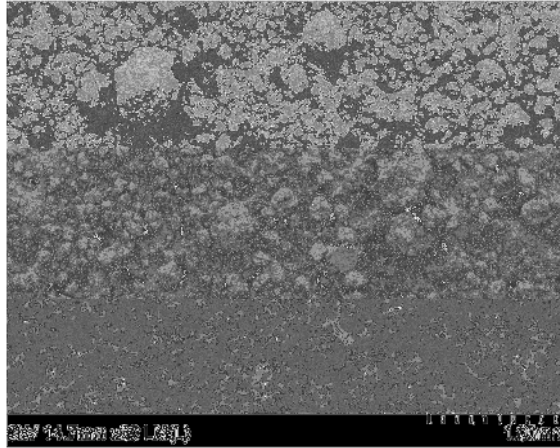


Fig. 2-3-3 廃ケイ素の顕微鏡写真(30倍)

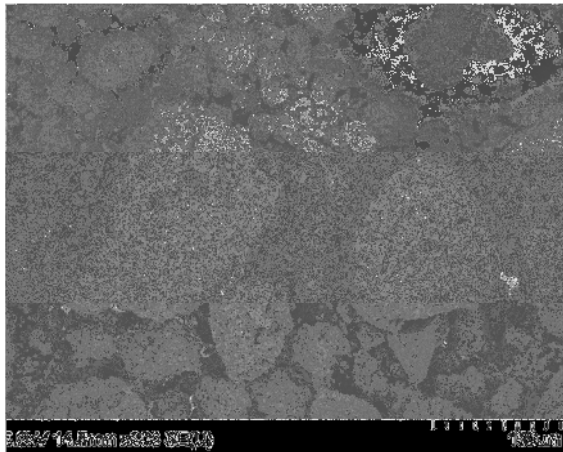


Fig. 2-3-4 廃ケイ素の顕微鏡写真(200倍)

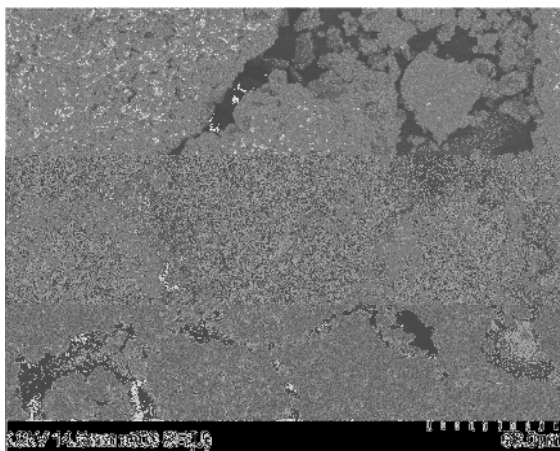


Fig. 2-3-5 廃ケイ素の顕微鏡写真(500倍)

C	O	Al	Si	Ca	Ti	Cl	Fe	Cu
4.92	10.74	0.93	62.20	0.89	0.62	1.47	5.62	11.05

Fig. 2-3-6 廃ケイ素の主成分 (mass%)
(蛍光X線解析による)

上記分析の結果、凝集粒子が認められる。

EDXによる成分分布では銅は広く分布しており、写真と合わせても銅を特定するに至らなかった。

結果、廃ケイ素粉中に銅は分散しており、銅の混合粉体ではないため、銅を物理的に分離することは簡単ではないと思われる。

② 破碎実験

原料である廃ケイ素粉の粒径は100～1000 μm であるため、分級試験をするためには粒度を揃える必要があり、破碎により粒径を20 μm 程度に揃える実験を実施する。

・テスト目的

ナノジェットマイザー NJ-300型（主要接粉部：ジルコニア製）を用いて、廃ケイ素粉(Si+Cu)の粉砕テストを行う。

・使用原料

廃ケイ素粉：50kg

・目標粒径

D50=20 μm 程度

・テスト条件

原料中に塊状のものが見られたため、5mm目のふるいで濾して、通過品を粉砕材料として使用した。

T-1: 高圧コンプレッサーを用い、設定処理量 5kg/hr で粉砕

T-2: 設定処理量 20kg/hr で粉砕

T-3: 過粉砕となったため、圧力を下げて(1.45/1.35MPa→0.2/0.1MPa)、設定処理量 20kg/hr で粉砕

T-2-Run: 残りの原料全量を T-2 条件で粉砕

・テスト結果 (Fig. 2-3-6 テスト結果一覧表参照)

破碎の結果、粒径 3 μm 程度(D50)で粉砕できることを確認した。

粉砕は非常に良好に行えており、運転中も安定しており特段の問題はなかった。

測定機 C I L A S製 1064L型 [範囲 0.04~500 μ m]、使用溶媒 水 (水道水) +界面活性剤

No.	廃金属ケイ素粉	処理量 (kg/hr)	押込み/粉碎圧 (MPa)	粒径 (μ m)			投入量 (kg)	回収量 (kg)	測定時超音波分散
				D ₅₀ =	D ₉₀ =	D ₁₀₀ =			
3239	原料	---	---	75.96	263.79	500.00	---	---	無
3238				5.32	14.90	30.00			有
3240	T-1	5	1.45/1.35	2.83	5.11	10.00	2.5	1.62	無
3241				2.16	3.80	6.00			有
3242	T-2	20	1.45/1.35	3.47	6.18	10.00	3.0	2.25	無
3243				2.91	5.29	8.00			有
3246	T-3	20	0.2/0.1	26.26	128.89	240.00	3.0	2.42	無
3247				4.80	13.58	30.00			有
3251	T-2 Run	20	1.45/1.35	3.24	6.08	10.00	42.02	39.13	無
3249				2.97	5.61	10.00			有

※粒度分布測定は測定中の超音波分散 有・無の両方で実施致しております。

Fig. 2-3-6 テスト結果一覧表

③ 分級試験

比重差を利用した銅の分離回収方法により、軽いケイ素 (比重: 2.2) と重い銅 (比重: 8.82) を分離させ、回収可能であることを検証する。

・試験条件及び結果

試験機種: LCSS-M450-37 型

a. 原液濃度 = 金属粉 (含水率; 0.5%) : 36kg + 水道水: 200L = 15%

b. 原液濃度 = a. の原液を 3 倍希釈 (原液濃度約 5%)

脱水ケーキ成分比率の括弧内数値は、原液の比率となる。

	試験条件				試験結果			
	遠心流量 (G)	转速 (rpm)	半径 (mm)	処理量 l/分	分離水成分分析		脱水ケーキ成分分析	
					Si比率 (%)	Cu比率 (%)	Si比率 (%)	Cu比率 (%)
①	200	1.0	0	20	80	20	71 (83)	14 (20)
②	200	1.0		20	79	7	—	—
③	200	1.0		40	88	10	—	—
④	200	1.0		20	84	20	70 (84)	18 (20)
⑤	100	1.0		20	80	8	—	—
⑥	200	1.0		20	69	13	—	—
⑦	200	0.6		20	—	—	—	—

Fig. 2-3-7 試験条件及び試験結果

試験結果は、Si と Cu の成分比率から多少の分級は確認できるものの、分離水側の固形物濃度が非常に少なく、分級というよりは分離されている傾向である。

このことから分離水側にいかに多くの固形物、特に Si を排出できる運転条件を見出せるかが、分級の大きな課題であることが判った。

2 回目に粉碎処理なしで同様の実験を試みたが、殆ど分級されなかった。

また 3 回目に 1 回目に粉碎した原料を使用し、条件を変えて実験を行った。

遠心効果：50G / 差速：1.5rpm / 処理量：70L/分 で実施

その結果、分離前のスラリー濃度(原液)=7.4% 分離後のスラリー濃度(分離水側)=6%ということになり、最大の課題である Si を分離水側へ排出させることができたことで、分離ではなく分級処理が可能になると思われる。

・今後の課題

微粉碎した原料により遠心力を抑えながら処理量の調整を行い、分離水側へ Cu を含まない Si を排出できる運転条件を見出すこと。

また精度の高い分級試験を行う為、毎分当たりの処理量を増やすことである。

2-4. 内添型ダイオキシシン分解剤の試作

ケイ酸ナトリウム及び、G 水素を利用した MgH_2 との配合割合を決める方法を検討し、配合割合とダイオキシシン分解機能との関係を明確にする。

① 製品の設計・試作

・ MgH_2 の製造実験

G 水素を用いて、原料となる Mg 粉、 Mg タブレットによる MgH_2 の製造実験を行う。

1) G 水素を用いて MgH_2 の製造実験を行った。

a. 試験装置で製造した G 水素を、「水素ガス一定圧供給装置」に圧力 0.6MPa で充填し、自身の機能で 0.9MPa 迄増圧する。水ポンプを運転することで、0.9MPa の一定圧力で G 水素を供給することが可能である。

2) これを MgH_2 製造装置（水素化炉）に接続して実験を行った。

3) 市販ボンベ水素を使用した場合と、G 水素を使用して MgH_2 を製造し、比較検証した。

4) Mg タブレットと G 水素を合成させ、 MgH_2 を製造する実験を行った。



Fig. 2-4-1 水素ガス一定圧供給装置
(昨年度購入)

運転番号

【A-213】 2016. 1/11~18 の期間。

水素化炉(①)でMg 粉末 15g(④)をボンベ水素(②)と合成させ、MgH₂(⑤)を製造。

【A-214】 2016. 1/18~25 の期間。

水素化炉(①)でMg 粉末 15g(⑥)をG水素(③)と合成させ、MgH₂(⑦)を製造。

【A-215】 2016. 2/2~2/9 の期間。

水素化炉(①)でMg タブレット 20g(⑧)G水素(③)と合成させ、MgH₂(⑨)を製造。

運転条件はいずれも同条件で、温度、圧、時間等、通常の粉状Mgの水素化を達成するための「標準条件」で運転。

使用装置

- | | | |
|-----------------------|----------------|------------|
| ① 水素化炉(水素吸蔵合金製造装置) | 水素化能力は最大 20g/回 | Fig. 2-4-2 |
| ② ボンベ水素 (純度 99.99%以上) | | Fig. 2-4-3 |
| ③ G水素(一定圧供給装置) | | Fig. 2-4-4 |

【A-213】 ①と② Mg 粉末 ボンベ水素使用

【A-214】 ①と③ Mg 粉末 G水素使用

【A-215】 ①と③ タブレット G水素使用



Fig. 2-4-2



Fig. 2-4-3

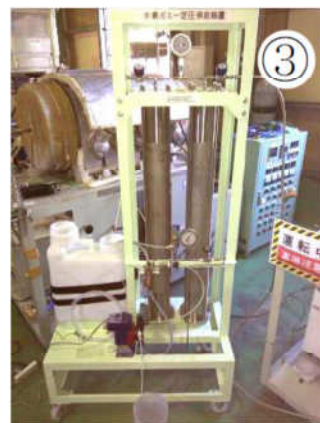
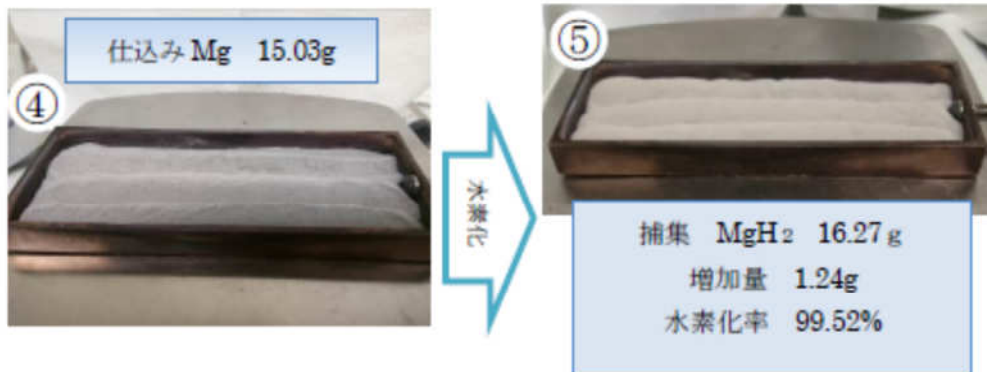


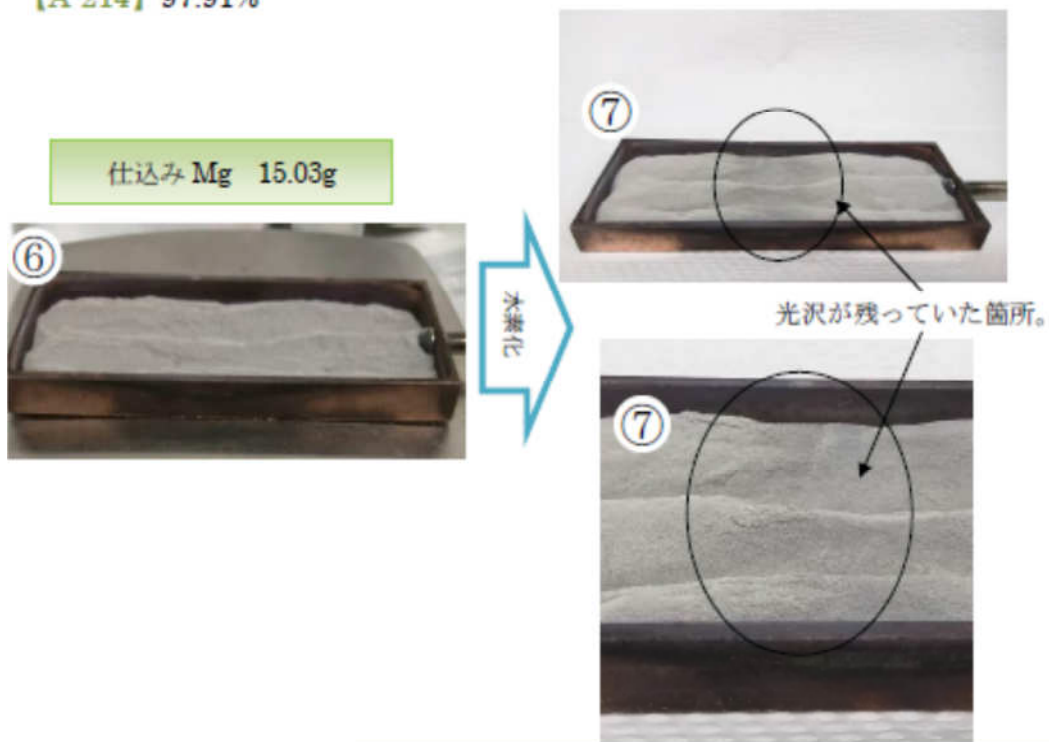
Fig. 2-4-4

達成品質 (水素化率)

【A-213】 99.52%



【A-214】 97.91%



捕集 MgH_2 : 16.25g、 増加量 1.22g
水素化率 97.91%

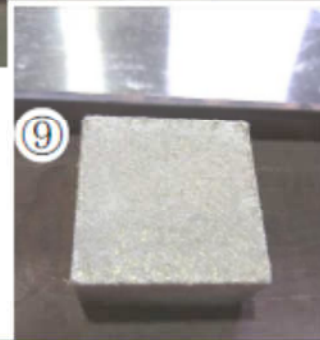
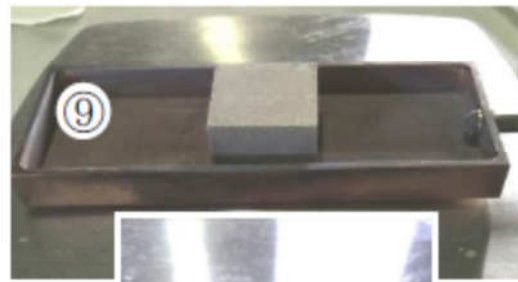
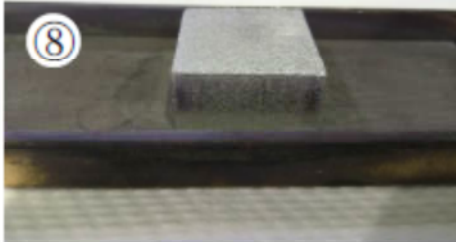
<観察> G 水素で水素化した MgH_2 は、中心部の表面に Mg 特有の光沢が残っている様な外観であった。重量測定法による水素化率は高かったが、この外観は品質上の課題であり、G 水素の純度向上の必要を感じさせる。

(通常 90%以上は外観の変化はほとんど無い)

達成品質 (水素化率)

【A-215】 75.46%

仕込み Mg 19.98 g



捕集 MgH_2 21.23g、 増加量 1.25g

水素化率 75.46%

<観察> 水素化後は表面に金や茶色の光沢が観察された。粉の水素化率(重量測定法)は高かったのに、タブレットでは低かった。純粋な水素(ボンベ水素)とは違った特性があるのか。引き続き G 水素の純度向上が課題と考える。

右の写真は、中央に今回 G 水素で水素化したタブレット、右に全く水素化していない (Mg 状態)のタブレット、左に水素化率 99.3%のタブレットを置き、外観を比較したもの。99%以上水素化したものと比べると表面に少し光沢が残っている。



右の写真は左が水素化率 99.3%のタブレット、右が G 水素で水素化したタブレット。



・MgH₂合成原料としてのG水素の評価

1、粒状 Mg を原料とした場合、水素化率(重量測定法)という観点では良結果が得られた。

一方、一部製品 (MgH₂) の表面に通常見られない光沢が認められた。

2、タブレット Mg を原料とした場合、満足できる MgH₂ は得られなかった。

・結論

昨年よりかなり改良(純度アップ)されていると思われるが、まだ不純物によると考えられる不良現象(外観、水素化率)が認められる。

・【A-214】運転でG水素の消費が通常より多かった件について

【A-214】運転における G 水素の消費量が、理論消費量から推測した予想消費量よりも早かった。なお、消費速度(早い遅い)の判断は、一定圧供給装置のポリタンクの水の消費量(ガス相への送水量)を観察して判断している。

【A-214】運転では、運転終了時間よりも前に、ポリタンクの水を約 16ℓ 消費してしまった。これ以上送水を続けると、一定圧供給装置(容積 16ℓ)が満水になり、供給路を通過して炉内にまで水が浸入する危険性を鑑み、送水を停止した。運転は最後まで継続。

運転中、発泡剤や水素検知器を使って、配管や接合部分のリークチェックを行ったが、漏れは検出されなかった。

運転終了時、一定圧供給装置、炉内、ともに圧力は 0.12MPa まで下がっていた。

運転終了後(試料取出し後)、炉内にボンベガスを再度充填し気密テストを行ったところ、外から検知できる漏れは無かったが、炉の背圧弁(0.97MPa に達すると弁が開く設定の弁)に通じるラインを活かすと炉内圧が下がってゆくことを確認した。背圧弁の設定値は異常無かった。

考えられる原因としては、背圧弁内部のパッキンなどシール部分の劣化や損傷により、検知器に反応しない程度の僅かな漏れがあったかもしれないが、主たる原因は不明である。

保圧ライン本来の目的は 0.95MPa 付近で運転する場合に備えた安全対策であり、今回の【A-215】運転では、0.89MPa でゆっくりと水素供給がなされるため、保圧ラインの活用は必須ではない。それで、保圧ラインを閉じて運転した。その結果、予想消費量の範囲で運転を終えた。

② 製品の試作

ダイオキシン分解剤は、G水素から製造する MgH_2 と、反応生成液から精製したケイ酸ナトリウムを利用して製造するものである。

原料の廃ケイ素粉には約 10% の Cu が含まれており、反応したあとの生成液には少量の Cu (1~4%) が含まれている。これを精製した後も微量 (0.15% 以下) ではあるが含まれている。

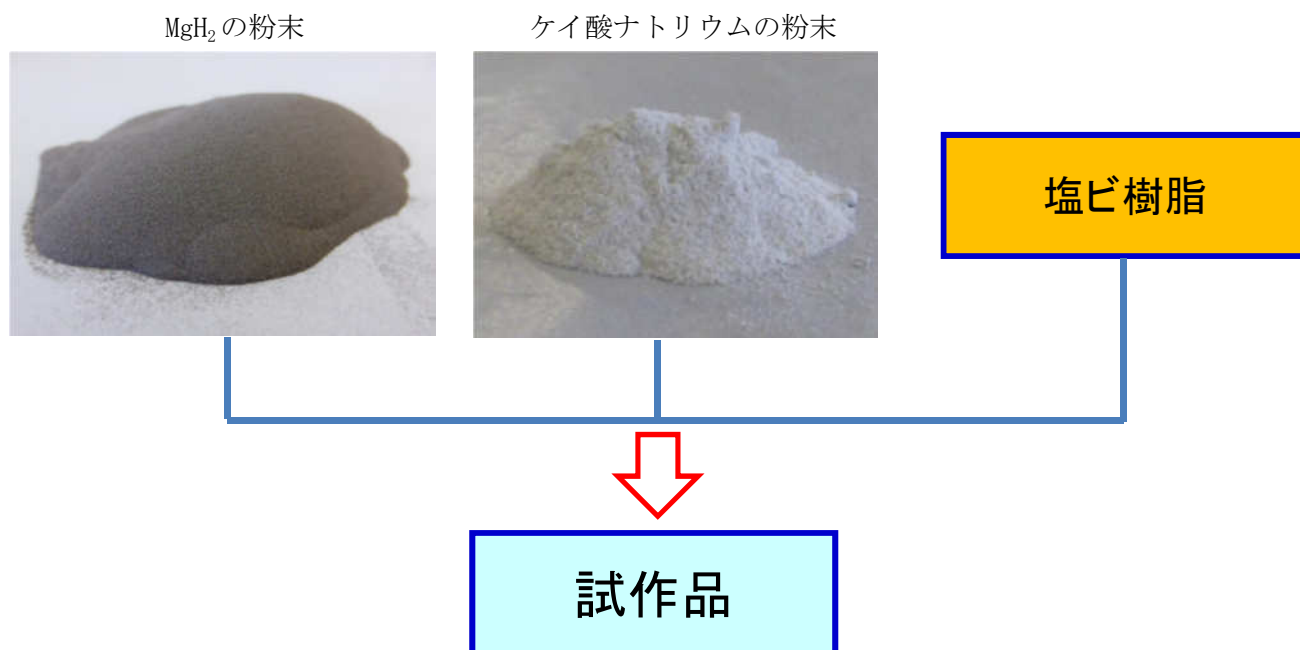
前期この Cu が触媒として、ダイオキシン再生の可能性があることが判った。

そこで今期廃ケイ素から Cu を分離回収するため、分級という方法で試みたが、結果は現状のところ見通しがたっていないのが実情である。

Cu は微量であってもダイオキシンを生成する可能性が報告されているため、ここまで Cu 分離回収に時間を費やし、試作するに至っていなかった。

なお市販のケイ酸ナトリウムを使用し、試作品作成を進めており、その効果を検証する予定である。

また微量の Cu を含むケイ酸ナトリウムを使用した場合の検証も、行う予定である。



ケイ酸ナトリウムに**微量の銅が含まれる**ので、この**銅が触媒**となって**ダイオキシン再生**の懸念がある！

2-5. プラスチック及び有機塗料用、超親水性添加剤の試作

G水素を利用した MgH_2 との配合割合を決める方法を検討し、配合割合と超親水性機能との関係を明確にする

昨年度水素化マグネシウム (MgH_2) 添加による外装塗膜への親水性付与について報告した。報告内容としては「親水効果は確認できるものの効果が認められるには添加量が多くなり、実用的ではない。また、効果にバラつきがあり不安定である」旨の報告をした。

水素化マグネシウム (MgH_2) による親水性付与については、ある程度の効果が認められたことから、分散状態による影響を確認した。

1. 対象部材

- 1) 建築用仕上材の「汚染防止用添加剤」
- 2) コンクリート建材の「汚染防止用添加剤」

2. 評価材料

- 1) 水素化マグネシウム (MgH_2)

3. 試験方法

汎用アクリルエマルジョン塗料「ウォールコートAG (エービーシー商会社製)」に MgH_2 を任意の量にて添加し、SGミル (サンドグラインドミル) を用いて強分散を行った。作製した塗料をアクリル板に $0.2Kg/m^2$ の割合で塗付け、 $23^{\circ}C$ 環境に7日間保存した板を供試体とした。

親水性の評価方法としては、塗膜上に蒸留水を滴下したときの水滴の状態を目視にて評価した。

Fig. 2-5-1 は塗膜上に蒸留水を滴下している様子である。

Fig. 2-5-2 は滴下後の蒸留水の状態である。



Fig. 2-5-1



Fig. 2-5-2

4. 試験結果

試験結果を下表にまとめる。

	MgH ₂ 添加量		分散粒度	親水性評価
	WC-AG	MgH ₂		
ブランク	100	0	≤10 μm	×
昨年度報告 ディゾルバー分散	100	20	35 μm	×/◎
SG ミル分散品	100	5	≤15 μm	×
	100	10	≤15 μm	×/◎
	100	15	≤15 μm	△/◎
	100	20	≤15 μm	△/◎

【評価基準】



×：親水性なし



△：親水性見受けられる



◎：親水性あり

5. まとめ

試験結果において MgH₂ の分散状態を改善（粒度が小さくなると表面面積が大きくなる）することで昨年度報告時の効果が確認できた添加量の 1/2 の添加量で同等の効果が得られることが確認できた。ただし、昨年度報告同様に効果の発現が同じ供試体においても試験位置で親水性の有無が見受けられるので依然バラつきがある結果となった。

バラつきに関しては、水素化マグネシウムの状態で塗膜中に介在している粒子と水分と反応し水酸化マグネシウムの状態で存在しているところのバラつきによるものの可能性が考えられる。

そこでより少ない添加量で効果の発現の必要性から、常温で親水性を維持できる機能保持法（添加剤）を検討する必要性が生じている。

現在 MgH₂ に親水性機能を発現させる添加剤「リン酸チタニア及び水酸化カリウム」を候補に現在評価テストの準備中であり、今後も引き続き検証実施予定である。

第3章 事業計画

3-1. G水素の販売計画

当初目標：開発終了後5年間 販売計画金額 6.0億円

- ・「G水素」の価格に関しては、国内でのJHFGプロジェクト「水素・燃料電池実証プロジェクト（Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project）」では、目標原価40～80¥/m³、実勢試算原価100～180¥/m³であるが、本計画では、目標原価を50¥/m³とする。
- ・G水素は外販はせず、水素吸蔵合金MgH₂の特許権者である、プロジェクトメンバーへの低コストでの供給を第一目標とする。
- ・G水素の利用分野の拡大（株東芝とのタイアップによる、低コスト、純水素燃料電池用途を視野に入れている）。

3-2. G水素製造設備の販売計画

当初目標：開発終了後5年間 販売計画金額 5.0億円

- ・シリコンメーカーから排出される廃ケイ素粉を活用したG水素製造に係るプラント設備の製造・販売
- ・製造設備として、G水素製造プラントが緊急の課題。初期投資として、最低1億円が必要のため、公的資金援助で1/3程度の援助依頼を検討している。
- ・東松山工業団地での自家発電及び団地内メーカーへの電力供給を検討している。

3-3. 内添型ダイオキシン分解剤の販売計画

当初目標：開発終了後5年間 販売計画金額 2.7億円

- ・内添型ダイオキシン分解剤はケイ酸ナトリウムと水素化マグネシウムを原料として製造される粉末製品。
(価格) 廃棄物を原料とするため安価。(従来コストに比べ1/5程度)
- ・内添用ダイオキシン分解材は、塩ビその他各種プラスチック配合用として製品開発を進めているが、対象用途は数多く、火葬場での遺体焼却時のダイオキシン発生を減少させる薬剤、バイオ燃料配合用等製品化を検討している。

3-4. プラスチック及び有機塗料用、超親水性添加剤の販売計画

当初目標：開発終了後5年間 販売計画金額 8.2億円

- ・超親水性添加材は水素化マグネシウムを粉末化して有機プラスチック等に内添し超親水性を実現する製品である。
安全性の高い粉体であるので取扱いし易い材料である。
- ・超親水性添加剤については、建築、土木業界でのニーズが大きく、開発競争が熾烈だが、独自の発想で製品開発を進める。MgH₂、水素ナノバブル等の有効活用に注目し試作をする。