

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K12248

研究課題名（和文）イオン交換/キレート繊維を用いた半導体めっきゼロ・エミッションプロセスの構築

研究課題名（英文）Construction of zero emission process for semiconductor plating using ion exchange/chelate fibers

研究代表者

中村 秀美（Nakamura, Hidemi）

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：70198232

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：半導体をめっきする際に生じるスラッジには Ni や Sn といった有価な重金属を多量に含んでいるものの、それらの分離・回収・再資源化技術は確立されておらず、再生利用されることなく産業廃棄物として処理されている。4種類のイオン交換/キレート繊維の Ni および Sn の吸着平衡特性を検討した結果、弱塩基型キレート繊維は Sn を迅速かつ選択的に吸着できることが明らかになった。さらに、めっきスラッジを HCl に溶解したスラッジ溶液に適用したところ Ni および Fe と Sn の分離が可能であることが分かった。カラム法における破過・溶離曲線の検討からも Ni と Sn の完全分離が可能であり、Sn を濃縮回収できることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

廃棄物削減の達成というSDGsの目標に化学工学・分離工学としてどのようなアプローチができ、どのような貢献ができるのかが研究課題の核心であり、本研究で提案するイオン交換/キレート繊維を用いためっき廃液処理プロセスは中和すること無しに酸性液のまま金属イオンの分離回収が可能で、高濃度で大量処理という課題がクリアできれば今までにないコンパクトなリサイクル処理プラントの実用化が期待できる。また、この吸着分離技術は Ni や Sn 以外の Zn、Cr といった他のめっき処理や他分野の各種スラッジにも展開が可能であり、将来的にはリサイクル技術が遅れている東南アジア等への海外展開への道を開くことが可能となる。

研究成果の概要（英文）：Although the sludge generated during semiconductor plating contains large amounts of valuable heavy metals such as Ni and Sn, the separation, recovery, and recycling technology for these metals has not been established, and they are disposed of as industrial waste without being recycled. As a result of examining the adsorption equilibrium characteristics of Ni and Sn on four types of ion exchange/chelating fibers, it was found that weak base chelating fibers can rapidly and selectively adsorb Sn. Furthermore, when plating sludge was applied to a sludge solution in HCl, it was found that Ni and Fe could be separated from Sn. An examination of the breakthrough and elution curves in the column method also confirmed that complete separation of Ni and Sn was possible, and that Sn could be concentrated and recovered.

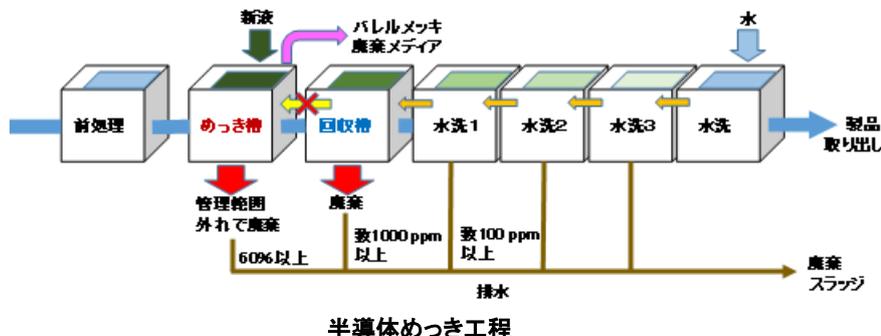
研究分野：環境化学工学，分離工学

キーワード：吸着 金属リサイクル 半導体めっき 廃水処理 ゼロ・エミッション

### 1. 研究開始当初の背景

近年、産出量の減少に伴って、産出国による金属資源の困り込みが起こっている。その結果、Ni や Co 等の流通量は急激に減少しており、その影響で各金属資源の価格も上昇してきている。この状態が続くと世界の金属資源の供給が徐々に途絶え、供給ショックが起こると考えられている。たとえば、日本では世界の消費量の約 8%にあたる年間 2.8 万トンの Sn が消費されているが、そのほとんどが輸入に依存しており、価格高騰などの影響を受けやすい状況である。したがって、地下に鉱山資源を保有しない日本が、地上の都市鉱山とも呼ばれる金属廃棄物から有価金属を分離し、リサイクルする技術の開発は喫緊の課題である。

その課題の一つに半導体めっき工程からの金属回収が挙げられる。図に示すようにバレルめっきに代表される半導体めっき工程では、めっきの際にメディアと呼ばれるステンレス球が使用され、表層に Ni や Sn が積層した多量の廃棄メディア



が生じる。また、必ず水洗工程が存在し、めっき処理後に被めっき物表面などに付着しためっき液などを洗い流すため、めっき液に含まれる Ni や Sn など重金属を含んだ排水が発生する。これら排水は工場内の排水処理施設において重金属を中和沈殿により除去して無害化したのち、河川や下水道などに放水されるが、除去された重金属はめっきスラッジと呼ばれ、そのほとんどが産業廃棄物処理されている。一般にめっき工程では投入金属のうち約 3 割が排水に流れると言われており、多くの有用金属が廃棄処理されている。一方で、産業廃棄物の最終処分場数は、年々減り続けており、将来の処分場枯渇が懸念されている。特に、今後の産業廃棄物処分場の逼迫によるスラッジの処分費が高騰する方向であり、めっきスラッジのリサイクルは避けて通れない状況である。すなわち、将来の埋め立て廃棄から脱却して、社会実装を目指した金属源としてのめっきスラッジや排水からの有用金属回収プロセスや無廃液・無排水プロセスを確立することは時代の急務である。

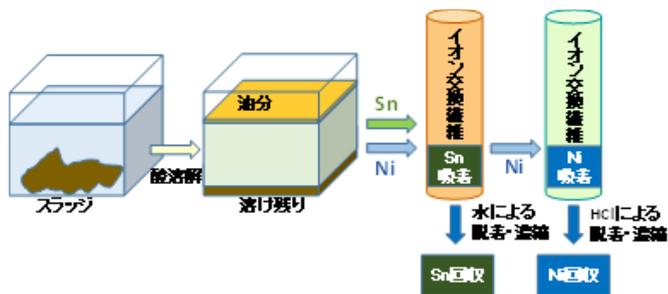
本研究では社会実装に向けたイオン交換/キレート繊維の吸着技術を用いた半導体めっきのゼロ・エミッションプロセス構築を目指して、めっきスラッジから Ni および Sn を分離回収・資源化し廃棄物を削減することを目的に、バレルめっきの際に生じる廃棄メディアからの表層剥離法の確立と剥離しためっきスラッジからの有価金属回収、メディアの再生システムを検討を行った。

### 2. 研究の目的

廃めっきメディアは再利用されことなく産廃処理されている。我々はセラミックコンデンサの Ni や Sn のバレルめっきで使用された廃メディアから焼鈍法によって Ni および Sn を多量に含む表層の剥離に初めて成功したり。また、強酸性領域でも使用可能なイオン交換繊維を開発し、2 種類のタイプの違うイオン交換繊維を用いて、めっきスラッジを強酸溶液で溶解した水溶液から Ni 及び Sn の分離・回収に成功した。使用した強塩基性アニオン交換繊維は通常のイオン交換樹脂に比べて吸着速度が速く、強酸性領域では Sn のみを選択的に吸着すること、水のみで脱着が可能なることを明らかにした。



めっきメディアからのスラッジ生成



めっきスラッジからの Ni および Sn の分離

本研究では社会実装に向けたイオン交換/キレート繊維の吸着技術を用いた半導体めっきのゼロ・エミッションプロセス構築を目指して、めっき

スラッジから Ni および Sn を分離回収・資源化し廃棄物を削減することを目的に次の項目の検討を行う。

- ① バレルめっきの際に生じる廃棄メディアからの表層剥離法の確立と剥離しためっきスラッジからの有価金属回収、メディアの再生システムの検討
- ② めっき排水からの有価金属回収と排水削減のゼロ・エミッションプロセスの検討
- ③ 高濃度の廃液・汚泥スラッジからの有価金属回収プロセスの検討
- ④ 分離回収装置のスケールアップと経済コスト計算

### 3. 研究の方法

#### (1) 吸着材

吸着材としては、(株)カネカ製の4種のイオン交換/キレート繊維 SC (強酸性型カチオン交換繊維)、SA (弱塩基+強塩基型アニオン交換繊維)、KC-31 (弱塩基型キレート繊維)、KC-11 (弱酸型キレート繊維)を用いた。

#### (2) めっきスラッジ

使用済みめっきメディアから剥離されたスラッジで、Ni 48%、Sn 27%、Fe 12%を含有している。本研究ではこのめっきスラッジ 6.0 g を 3.0 mol/L の HCl 溶液 240 mL に 80 °C、24 h の条件下で溶解させた溶液をスラッジ溶液 (Ni=219 mol/m<sup>3</sup>、Sn=67 mol/m<sup>3</sup>、Fe=35 mol/m<sup>3</sup>) とした。

#### (3) Ni 及び Sn 単成分系・二成分系、スラッジ溶液の平衡特性

pH = 0.2 に調整した所定濃度の Ni (0 - 219 mol/m<sup>3</sup>) 及び Sn (0 - 67 mol/m<sup>3</sup>) 及び Fe (0 - 35 mol/m<sup>3</sup>) イオンを含む単成分系・二成分系またはスラッジ溶液 10 mL に4種の繊維を 0.5 g 入れて、恒温振盪機で 24 h (25 °C, 160 rpm)の条件で振盪した。平衡到達後、溶液中の Ni 及び Sn イオンの濃度は ICP 発光分光分析装置を用いて定量した。

#### (4) 分離特性

カラム内径 1.0 cm、カラム長 10 cm のカラムに KC-31 を 2.0 g 充填させ、体積流量 (0.5 -2.0 mL/min) でスラッジ溶液または溶離液 (純水) を流して、Ni 及び Sn イオンの吸・脱着操作を行った。

#### (5) スケールアップ

外径 130 mm、高さ 250 mm のアクリル製ハウジングに 200 g の不織布の円筒型カートリッジ (KC-31 含有量 60 g) を装着、あるいは KC-31 を 220 g 充填した固定層を製作した。この不織布カートリッジあるいは繊維充填固定層をスケールアップのために組み込んだ装置を設計した。体積流量 100 mL/min でスラッジ溶液 (Ni = 161 mol/m<sup>3</sup>、Sn = 67 mol/m<sup>3</sup>、Fe = 35 mol/m<sup>3</sup>) 4.0 L を循環させ、3.0 mol/L HCl 溶液 1 L で残存している Ni を洗浄後、水 4.0 L を流して Ni 及び Sn イオンの吸・脱着操作を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 吸着平衡特性

Fig. 1 に4種のイオン交換/キレート繊維に対する Ni 及び Sn イオンの単一成分系における吸着平衡関係を示した。強酸性領域においては、どの繊維も Ni を吸着しないが、弱塩基型キレート繊維 KC-31 は Sn イオンを迅速かつ選択的に吸着し、その吸着平衡関係は Langmuir 式に従うことが分かった。そこで、実際のスラッジ溶液を用いて KC-31 による各種金属の吸着平衡関係を測定した結果を Fig. 2 に示した。スラッジ溶液においても KC-31 を用いることで Ni および Fe と Sn イオンを分離可能であることが明らかとなった。HCl 溶液中では KC-31 の官能基と Sn イオンが錯体形成を行うことによって吸着すると考えられる<sup>2)</sup>。

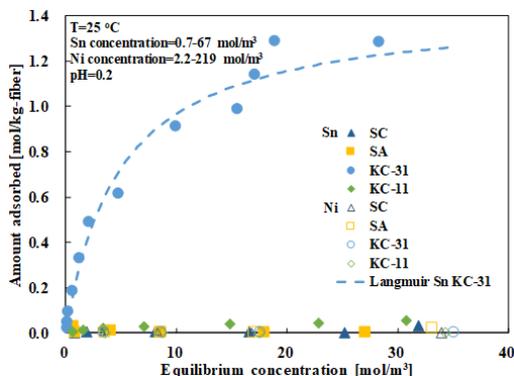


Fig. 1 Relation of amount adsorbed and equilibrium concentration of Ni and Sn for four types fibers.

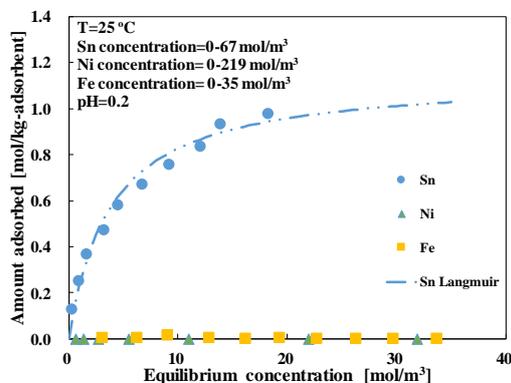


Fig. 2 Adsorption equilibrium of Ni, Sn and Fe ions from sludge solution using KC-31 fiber.

#### (2) 分離特性

カラム法を用いて流速を変化させてスラッジ溶液の吸着分離実験を行い、流出液中に含まれる各金属イオン濃度の経時変化を求めた結果を Fig. 3 に示した。得られた破過曲線より、各流速

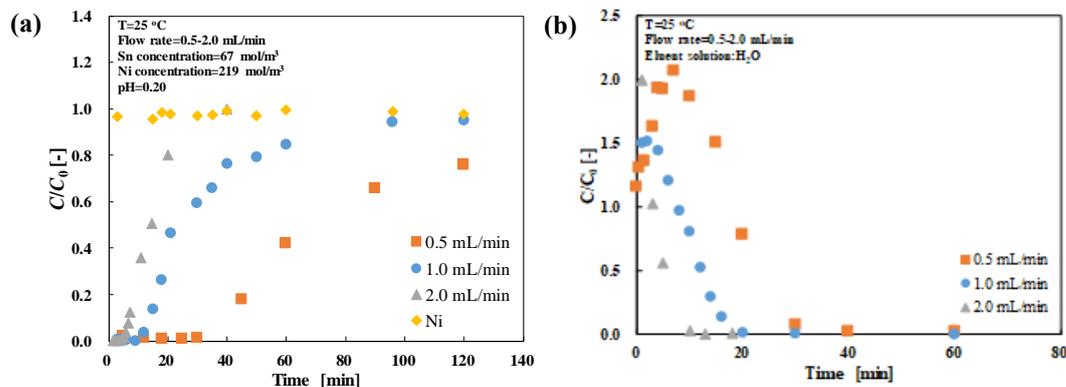


Fig. 3 Column continuous operations using KC-31 fiber (10cm column).  
(a) breakthrough curve (b) elution curve

でNiはほとんど吸着されずに流出することから、Snの破過時間である9-30 minまではNiとSnの分離が可能であることが明らかになった。一方、吸着したSnは水を溶離液として用いることで簡単に脱着することができ、約1.5-2.0倍に濃縮回収されることが分かった。溶離液中の水素イオンがKC-31の官能基であるアミノ基をカチオン化したことにより脱着したと考えられる<sup>3)</sup>。また、流速2.0 mL/minにおける吸着・脱着サイクルを10回行ったところKC-31は吸着能に8回まではほとんど変化が見られずリサイクル可能であることが分かったが、9回目以降吸着率が低下したことからKC-31の劣化が示唆された。

### (3) スケールアップ

不織布カートリッジ及び繊維充填固定層を用いてスケールアップの検討を行った装置の概略図をFig. 4に、得られた結果をFig. 5に示した。繊維充填固定層ではスラッジ溶液4L中から約1hで初濃度の70%のSnを吸着できることが明らかとなった。また、カートリッジを用いた同様な操作では約1hで初濃度の約33%の吸着であったことから、繊維充填固定層を用いた場合の方が吸着効率が良いことが分かった。この固定層を実プロセスに適用する際には、処理溶液量から必要な固定層数や層高さを計算し、さらにスケールアップすることで可能となると思われる。

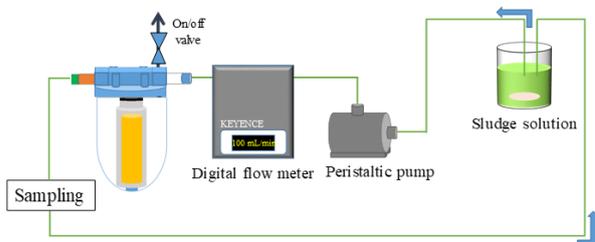


Fig. 4 Schematic diagram of scale-up device.

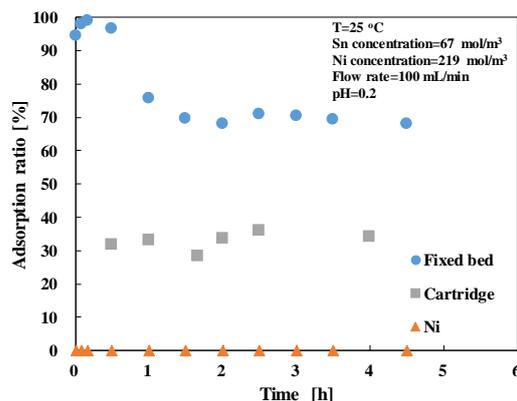


Fig. 5 Examination of scale-up using KC-31 fiber cartridge and fixed bed.

### (4) 新たな知見

Niめっきの場合はめっき液の変質が少ないので、回収槽の液をめっき槽に戻すことが可能であり、廃液・廃水量は比較的少ないが、Snめっきの場合はSn<sup>2+</sup>イオンがSn<sup>4+</sup>イオンに酸化されめっき液が変質しやすく、しかもNiめっき液よりもチップ部品から成分が溶解しやすいことから、回収槽の液をめっき槽に戻すことができないので、廃液・廃水量は多くなる。Sn<sup>4+</sup>を高効率に吸着する樹脂を選定するため、17種類の樹脂のSn<sup>4+</sup>の吸着率をバッチ法にて検討した。Snを効率よく吸着する吸着材として、酸性領域では室町ケミカル(株)製の3種類の樹脂(XMS-5416-H:アミノリン酸型キレート樹脂、塩基性領域ではXSA-2613-OH:強塩基性アニオン交換樹脂、中性領域ではXMS-515B-FB:メチルグルカミン型キレート樹脂)がめっき排水に含まれるSn<sup>4+</sup>をほぼ100%吸着し、吸着能に優れていることが明らかとなった。これら3種の樹脂を用いたカラム法によるSn<sup>4+</sup>の破過・溶離曲線の検討から、Sn実めっき排水からのSn<sup>4+</sup>分離が可能であり、溶離剤を用いることでSn<sup>4+</sup>を効率的に濃縮回収されることが確認された。

### <引用文献>

- 1) 特許第 6491771 号(P6491771).
- 2) D. Wei *et al.*, *Processes*, **6**(8), 2-14 (2018).
- 3) C. Liu *et al.*, *Adsorption Science & Technology*, **34**(7-8), 455-468 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Masato YOSHII, Keita HAYASHI, Hidemi NAKAMURA
2. 発表標題 Development of a Treatment Method for Reduction of Sn Ions in Semiconductor Plating Wastewater
3. 学会等名 令和5年度第3ブロック専攻科研究フォーラム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Renha KOMOTO, Keita HAYASHI and Hidemi NAKAMURA
2. 発表標題 Separation of Sn(IV) from semiconductor Sn plating wastewater using adsorption technology by ion exchange/chelating resin
3. 学会等名 令和5年度第3ブロック専攻科研究フォーラム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 甲元 蓮羽, 吉井 将人, 庄野 光咲, 林 啓太, 中村 秀美
2. 発表標題 イオン交換/キレート樹脂を用いた半導体Snめっき排水からのSnの分離
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuri Koide, Keita Hayashi and Hidemi Nakamura
2. 発表標題 Construction of zero emission process for semiconductor plating using ion exchange/chelate fibers
3. 学会等名 令和2年度第3ブロック専攻科研究フォーラム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中村秀美	4. 発行年 2021年
2. 出版社 (株)エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 856
3. 書名 新訂三版 最新吸着技術便覧 ~プロセス・材料・設計~	

〔産業財産権〕

〔その他〕

プロセス工学グループ 中村研究室 / 林研究室 <a href="https://processgr-nitnc.jp.org/">https://processgr-nitnc.jp.org/</a> NEW環境展, 2022年5月25日(水)~27日(金), 東京ビックサイト 国際フロンティア産業メッセ2022, 2022年9月1日(木)~2日(金), 神戸国際展示場 ビジネスチャンス発掘フェア2022, 2022年11月16日(水)~17日(木)、マイドーム大阪 Mobio-cafe ここから始まる産学連携『奈良高専』, 2023年3月8日, クリエイション・コア東大阪 ビジネスチャンス発掘フェア2023, 2023年11月29日~30日, マイドーム大阪 イノベーションストリームKANSAI 7.0, 2023年12月19日~20日, グランフロント大阪
---

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------