

「廃棄物を利用した貴金属の高効率回収技術」

兵庫県立大学大学院工学研究科

八重 真治

1 研究の背景と目的

鉱物や廃棄物からの貴金属の精錬・回収は、古くから工業的に行われている。近年、希少資源の戦略的確保を目的としたいわゆる都市鉱山からの回収プロセスとして、貴金属回収の高効率化が求められている。従来法では、まず冶金学的方法や化学的方法で精錬・回収した後に、さらに希薄な溶液からの回収のために電解やイオン交換樹脂が用いられている。これにより溶液中の貴金属濃度が1 ppm (1 mg/L) 程度になるまで回収が行われている。しかし、これらの方法には、処理速度や副生物、コストなどに課題がある。そこで、1 ppmよりもさらに低濃度まで回収できる高効率かつ低コストな方法が求められている。さらに、8種類の貴金属のうち現在回収対象となっているのは、白金、金およびパラジウムのみであり、ルテニウムやイリジウムなど今後の需要が見込まれる貴金属の回収技術の確立が求められている。国内の企業は回収技術や低環境負荷の点で優位性があり、東南アジアなど海外への展開も図られている。兵庫県内にも電子部品やめっきなどの貴金属を用いる産業が多数あるとともに、家電リサイクルの拠点工場が加東市に立地しているなど、貴金属回収の需要は高い。

本研究では、独自の着想による、新規なプロセスにより、廃棄物を利用して低コストで高効率に貴金属を回収する技術の確立を目的とした。

2 研究方法・研究内容

研究代表者らは、これまでに、シリコン上への貴金属ナノ粒子の無電解置換析出について検討し、これを用いた太陽電池用シリコンの無反射化や難めっき材であるシリコン

上への高密着性無電解めっき膜形成に成功している。本研究では、シリコン上への無電解置換析出反応により、貴金属を高効率かつ低コストに回収する。プロセスは単純で、図1に示したように貴金属水溶液にシリコン粉末とフッ化水素酸を適量加えることにより貴金属微粒子をシリコン上に析出させ、これをろ過回収した粉末のうちのシリコンだけを溶解することで、貴金属を粉末として得る。この方法は、代表者らの独自技術であり、特許を出願(特開 2013-177663)している。従来法と比べて、次の特長があり、新規技術として大きな競争力を持っている。

- 1 高効率:理論回収限界は、従来法の100万分の1以下である。副生物の発生が無く、酸化反応側ではシリコンの溶解生成物がイオンとして溶解するために、貴金属のみを高効率に回収できる。
- 2 単純:シリコン粉末とフッ化水素酸を投入するだけで、貴金属を固体状態で分離回収できる。
- 3 低コスト・廃棄物利用:回収に用いるシリコン粉末とフッ化水素酸は、ULSI製造などの半導体産業からの廃棄物を利用でき、単純なプロセスとともに、低コストな回収が期待できる。

これまでの研究で、金や白金を、その濃度が0.1 ppm以下になるまで、固体状態で

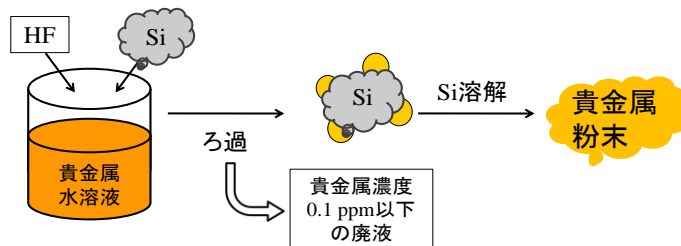


図1. 貴金属リサイクルプロセス

回収することに成功している。全8種類の貴金属(金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム)と銅が回収できること、図2に示したように他の金属イオンとの混合液から選択的に回収できることを明らかにした。これに基づいて、本研究では次の3つの目標を立てて研究を推進した。

① イリジウムとルテニウムの高効率回収

これらについては、これまでに回収できることは明らかとなっているが、その速度が低かった。また、イリジウムについては、銀などの核形成を必要とした。そこで、15分程度の処理時間で回収できる条件を見いだす。

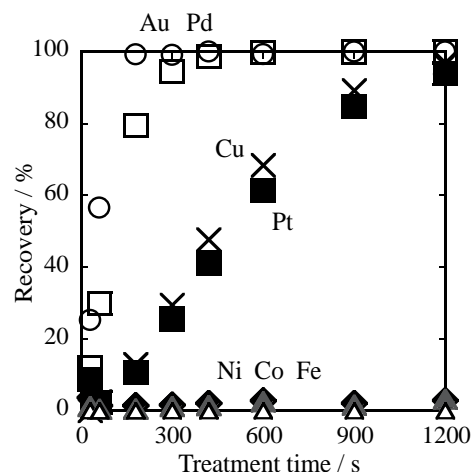


図2. 各種金属塩混合溶液からの回収

② 王水共存下での貴金属回収と都市鉱山からの回収

貴金属含有廃棄物からの回収では、一般に、金属成分を王水などの酸化性の溶液にイオンとして溶解させた後に貴金属成分のみを抽出する。本方法において、これらの酸化剤が存在すると、析出した貴金属が再溶解する、シリコンの酸化溶解が著しく促進されるなどの問題がある。反応状態を解析して貴金属回収に最適な反応時間などの条件を見いだすなどして、王水を含む溶液からの高効率な貴金属回収法を確立する。さらに、実際の貴金属含有廃棄物である廃棄 IC 粉末から王水などへ金属成分を溶解し、貴金属成分のみを回収する。

③ 半導体廃棄物を利用した貴金属の回収

回収に用いるシリコンとフッ化水素酸に、半導体製造工程で発生するシリコン切削くず(ウェーハ製造時や IC 切り出し時に発生する削りくず、その多くが再利用されずに廃棄されている)や廃フッ化水素酸(ウェーハの洗浄やエッチングに多用されており廃液処理の対象)を用いることができれば、IC 製造時の廃棄物を用いて、製品である IC の廃棄物から貴金属を回収できる。実際の製造工場で発生するシリコン切削くずを入手して、貴金属回収を試みる。

3 研究成果

先の述べた目標ごとに研究成果を示す。

① イリジウムとルテニウムの高効率回収

図3に塩化ルテニウムを1 mmol/L (金属換算で100 mg/L) 含む水溶液にフッ化水素酸を0.15 mol/L (0.3%) と純粋なシリコン粉末を0.2 mol/L (56 g/L) 相当加えて攪拌し、液体成分のみを抽出して ICP 発光分光分析法により測定した抽出液中のルテニウム濃度から求めた回収率を示す。回収されたルテニウムがシリコン粉末上に金属ナノ粒子として析出していることを走査電子顕微鏡観察並びに X 線分析により確認した。

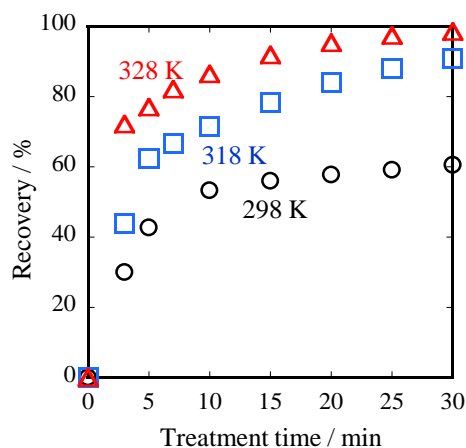


図3. ルテニウムの回収 (図中の数字は溶液の温度)

溶液の温度を328 K (55°C) にすることで15分間の処理で90%以上、30分間で99%の回収率を得た。

イリジウムの回収について同様の実験を試みたところ、328 Kにすることで約2時間で回収率99%超となり、298 K (25°C) の約5時間から大幅に短縮された。さらに、図4に示したように、この方法であらかじめイリジウムを担持したシリコン粉末を用いることで、298 K (25°C) でも1時間の処理で回収できた。従来の金や銀を用いる場合よりも高活性であるとともに、純粋なイリジウム金属が得られる利点がある。

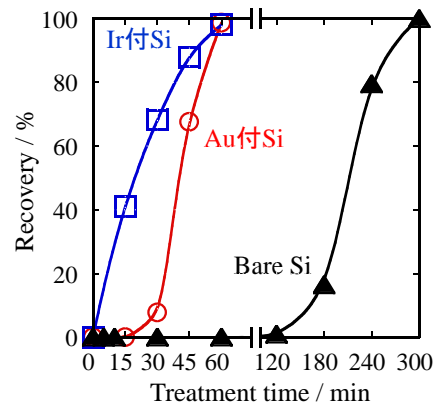


図4. イリジウムの回収

② 王水共存下での貴金属回収と都市鉱山からの回収

入手したICチップ粉砕品の主な金属種、含有量を蛍光X線分析及びICP 発光分光分析により測定したところ、金0.12%、銀0.12%、銅2.4%であり、他にニッケルや鉄が多く含有されていた。図5にICチップ粉砕品に含まれる金属の溶解から回収までのフローを示す。まず銀と銅の大部分を硝酸で溶解除去した後に、王水で処理して金を溶解させた。処理後の不溶解残渣を分析したところ金が検出されなかったことから、ICチップに含まれている金は全量溶解したと考えられる。金を溶解させた王水を水で4倍に希釈後、フッ化水素酸とシリコン粉末を加えた。溶液中の金濃度が0.25 mmol/L (50 mg/L) から0.5 μmol/L (0.1 mg/L) となり、全体の99.8%の金を回収することに成功した。また、得られたろ物のEDX測定を行うと、金とシリコンのみが検出された。さらにシリコンを溶解除去することで純粋な金を得ることに成功した。

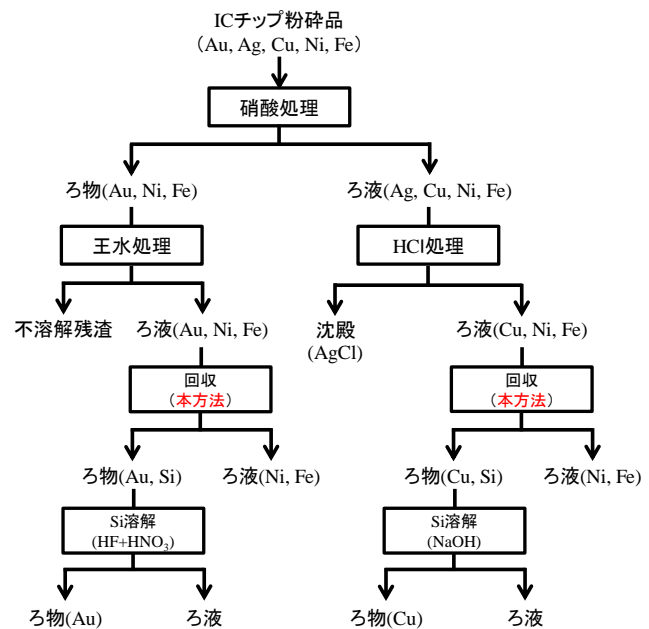


図5. ICチップ粉砕品からの貴金属回収フロー

③ 半導体廃棄物を利用した貴金属の回収

前項の実験で、実際の都市鉱山 (廃IC) から金を回収することに成功したので、ここではシリコン切削くずの利用を試みた。単結晶シリコンウェーハの製造に用いられたスライシングスラリーおよびクーラント液から回収した粉末を水洗して用いた。白金について①と同様にして行っ

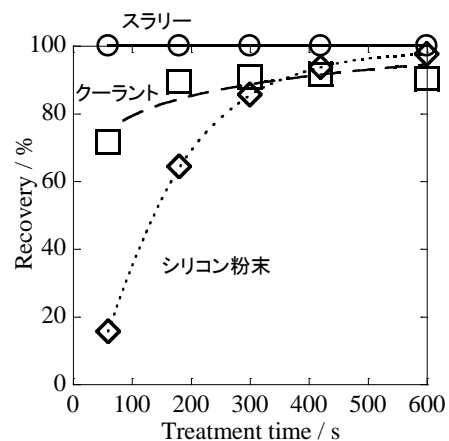


図6. シリコン切削屑を用いた白金の回収

た実験結果を図6に示す。切削くずを用いることで、モデルとして用いた純シリコンの粉末よりも高い速度で白金が回収された。処理後の粉末の走査電子顕微鏡観察とX線分析から白金微粒子が粉末表面に析出していることが分かった。同様にして金の回収を試みたところ、いずれの試料も60秒の処理で回収率が100%に達した。これらの結果から、産業廃棄物であるシリコン切削くずを利用できることが明らかとなった。

以上のように、本研究の当初の目標をほぼ達成することができ、IC製造時の廃棄物を用いて製品であるICの廃棄物から貴金属を回収できることを示した。今後、貴金属間の選択性の向上や流通法による連続プロセスの確立とともに毒物であるフッ化水素酸を用いない方法の開発を進めたい。

研究発表リスト

論文

1. **Electroless Displacement Deposition of Noble Metal on Silicon Powder for Recovering from Urban Mines Noble Metal Recovering by Electroless Displacement Deposition on Silicon Powder**, Kenji Fukuda, Naoki Fukumuro, Susumu Sakamoto, and Shinji Yae, *ECS Transactions*, **61 (10)**, 1-7 (2014.10).
2. シリコン切削屑を利用した無電解置換析出による貴金属の回収, 福田健二, 福室直樹, 阪本 進, 八重真治, *資源・素材講演集*, 1(2), PY-17 (2014).
3. シリコン上への無電解置換析出を利用した貴金属回収, 福田健二, 福室直樹, 八重真治, *表面技術*, **66(3)**, 91-93 (2015).

依頼講演

1. 半導体廃棄物を利用した新規な貴金属回収技術, 八重真治, 京都府中小企業技術センター第2回環境セミナー, 同センター(京都市), 2014年1月15日
2. シリコン上へのナノ粒子形成—太陽電池製造と都市鉱山からの貴金属回収をめざして—, 八重真治, 兵庫県立大学大学院工学研究科 第3回環境エネルギー研究センターシンポジウム, じばさんびる(姫路市), 2014年1月28日

学会発表 海外国際会議1件、国内学会2件

その他

1. ラジオ出演 兵庫県立大の八重准教授を迎えて 都市鉱山からの貴金属回収, 八重真治, 三上公也の情報アサイチ, ラジオ関西, 2013年7月7日.
 2. 展示会出展 半導体廃棄物を利用した都市鉱山からの貴金属回収, 八重真治, イノベーションジャパン2014, 東京国際展示場, 2014年9月11-12日.
 3. 新聞掲載 貴金属素早く効率回収, 日刊工業新聞, 2015年1月20日.
- 4 生活や産業への貢献および波及効果

プロセスが単純であり、インジウムなどの卑な金属の回収方法と組み合わせることで、廃棄された携帯電話やパーソナルコンピュータなど、いわゆる都市鉱山からの有用資源回収の有効な手段として期待できる。特に、本方法は半導体産業の廃棄物のみで貴金属を回収可能であり、図7に示したように完結したリサイクルの輪を構築できる。

さらに、今後フッ化水素酸を用いない方法を開発することで、電解工業プロセスなどにおいて薬液に蓄積されて悪影響を及ぼす微量貴金属の除去など、リサイクル分野以外

への応用展開が期待できる。また、得られる貴金属はナノ粒子であり、触媒活性などが期待できる新規な微粒子製造法としての発展も可能である。

謝辞

本研究に対して平成26年度学術研究助成を授与くださいましたことに感謝いたします。研究に用いたICチップ粉砕品はパナソニック エコテクノロジーセンター株式会社およびパナソニック株式会社より貸与、シリコン切削くずは東栄電子有限公司より提供された。関係各位に感謝いたします。

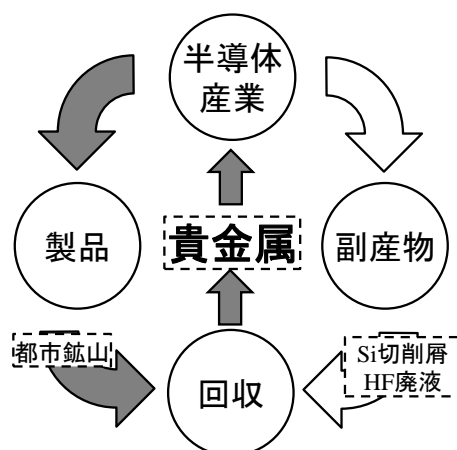


図7. 本方法で期待されるリサイクルの輪