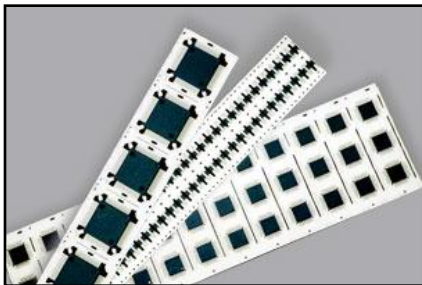


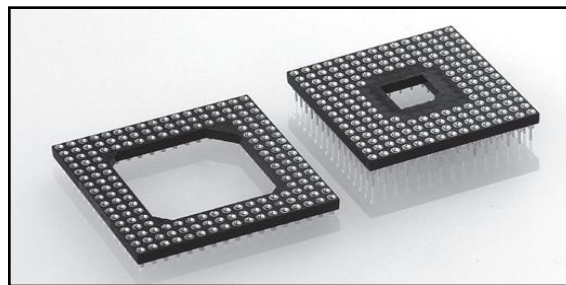
錫めっき排水からの錫リサイクル技術

- ◆ 平成23年度(財)福岡県環境保全公社 研究会事業
- ◆ 共同研究メンバー
 - 九州めっき工業組合
 - 三井金属鉱業(株)
 - 福岡県工業技術センター機械電子研究所

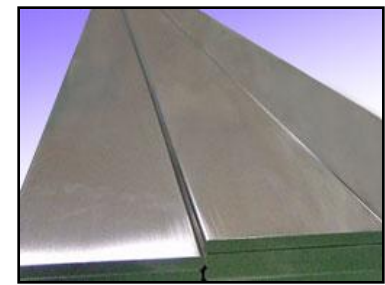
スズめっき製品群



半導体用リードフレーム
(白銀部がスズめっき)



半導体用PGA
(上面白銀部がスズめっき)
※PGA:ピングリッドアレイの略



電気設備向け長尺板材
(全面スズめっき)

資源としてのスズ

◆ スズの需要

中国の生産能力拡大に伴い、世界的にスズの需要が高まっている。

→ **2000年比でピーク時40%増**

◆ スズ価格

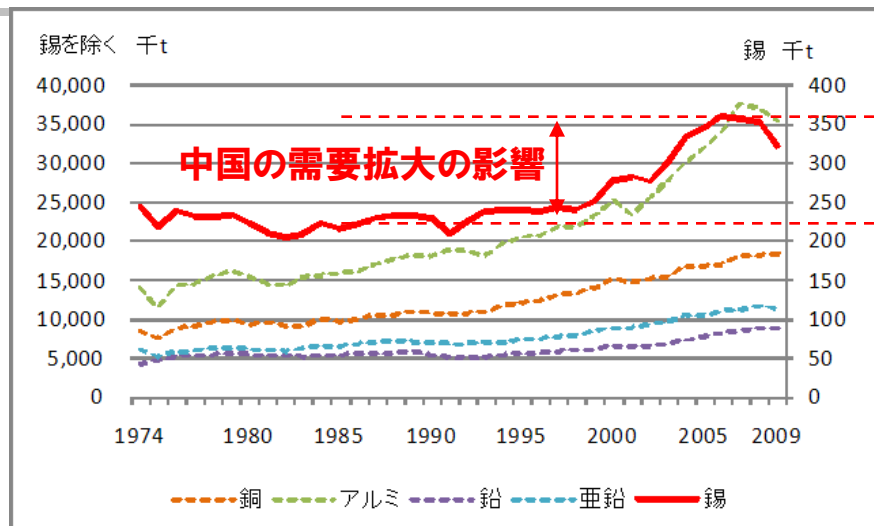
需要増大に伴い、スズ価格の変動が激しい。

2004年1月：850円/kg

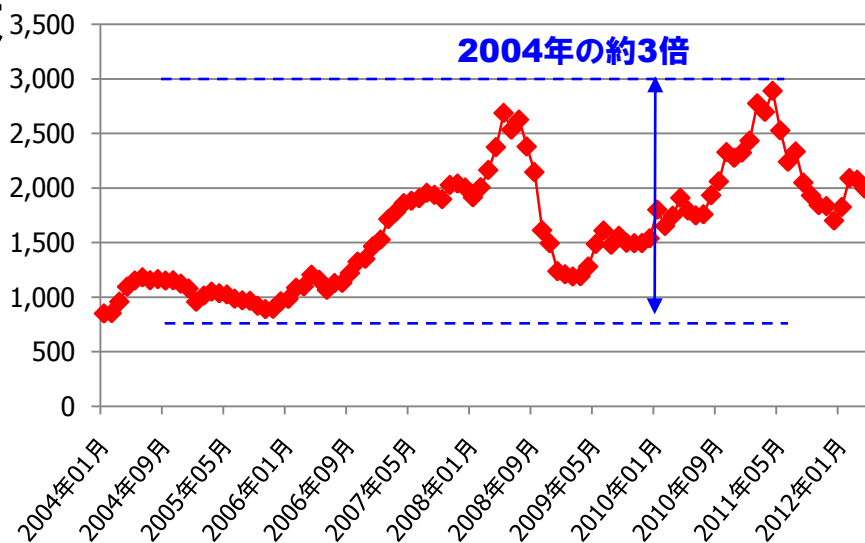
→ **2011年4月：2891円/kg**

→ **2012年4月：1993円/kg**

資源確保が困難になりつつあり、**安定な供給が見込まれるリサイクル材へのニーズが高まっている。**



主要非鉄金属の世界需要動向



スズの市中価格の推移

九州と「スズ」

電気めっき工業組合でのスズ使用量（H17 九州経済産業局調査）

九州:514トン, 全国:1,394トン, 九州／全国比=28.2%

うち, 1／3が排水に流れるとすれば,

九州で年間171トンのスズを廃棄していることになる（地金4.7億円相当）。

九州は, 80年代より半導体生産の拠点として生産量が飛躍的に増え, ピークを過ぎた現在でも全国シェア20%の生産量を誇っている。

- ・全国のスズ使用量:約3万トン／年
 - ・スズの用途の約50%が電子向け
- 未発掘のスズが多く存在！

九州で多くのスズが使用されており, 回収を行うメリットが大きい！

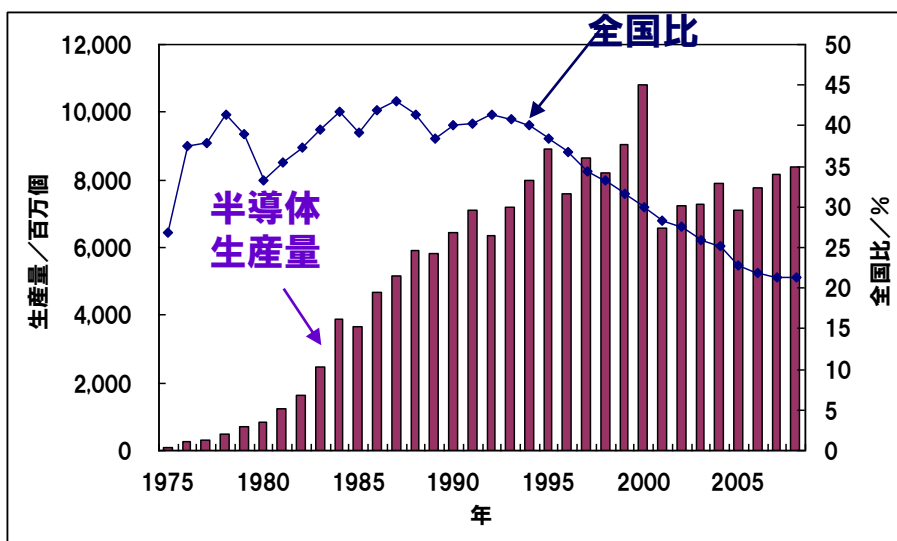
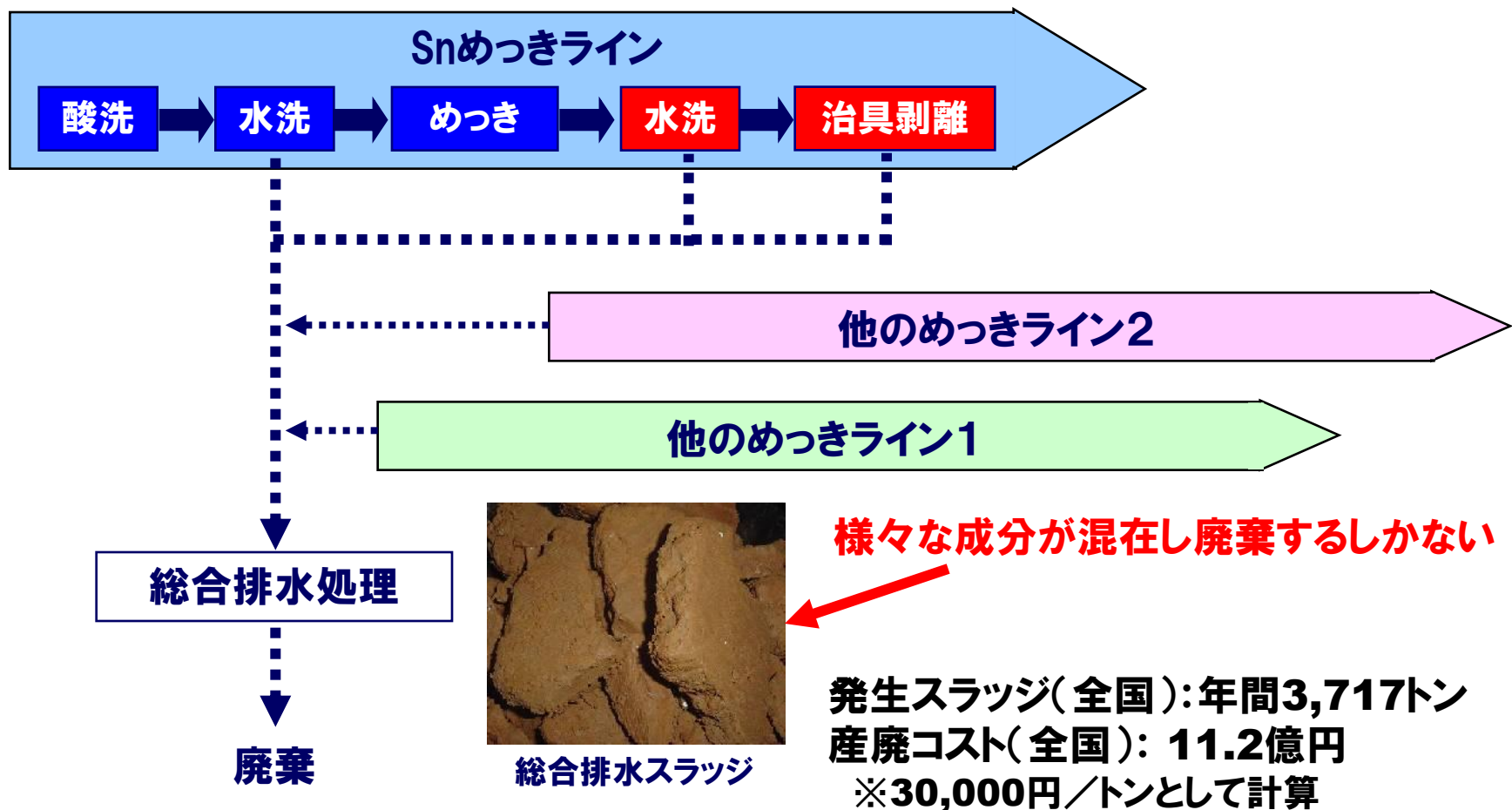


表 半導体生産量と全国比の推移
(2008年 九州半導体イノベーション協議会調査)

スズめっき排水の現状

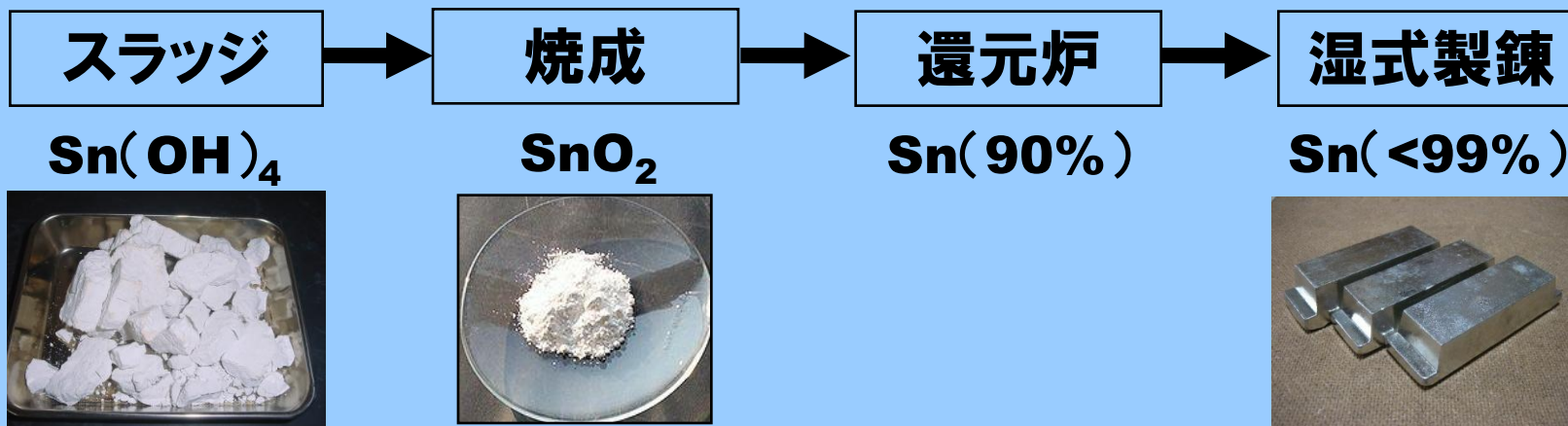
総合排水処理により、無機汚泥として産廃処理されている。



研究目的

めっき排水のうち、**スズめっき排水を分別処理**することにより、**高濃度なスズスラッジを生成し、これをスズ製錬原料として再資源化**するための技術開発を行う。

◆ 開発しようとするスズ製錬フロー



※ 既存の製錬施設で対応可能なモデルを確立する。



研究構成

課題A:九州内におけるスズめっき廃棄物の発生状況調査
(担当:九州めっき工業組合)

課題B:スズめっき排水からのスズ回収技術の検討
(担当:機械電子研究所)

課題C:スズスラッジの製錬原料化のための調査
(担当:三井金属鉱業)

課題D:スズ製錬原料化のための事業化体制の検討
(担当:九州めっき工業組合)



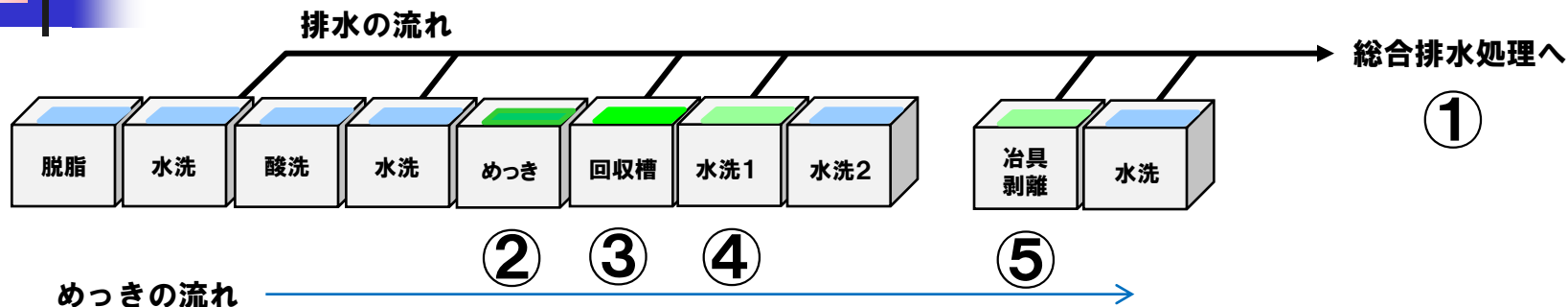
研究成果

A スズめっき廃棄物の発生状況調査

九州めっき工業組合内でアンケートを実施。

項目	結果
回答数	34社 / 39社 + 非組合2社
スズめっき実施企業	16社
14社のスラッジ廃棄コスト	40,000～125,000円 / t
Sn廃棄物リサイクルを実施	2社 ※Sn - richな治具剥離液を有価売却
治具剥離槽設置	8社
めっき槽 沈殿スラッジ	8社
何らかのSnリサイクルを試みる企業	5社
サンプル提供企業	10社

スズめっき廃棄物の発生状況



種別	発生量	品位	新技術の必要性
① 総合排水 ・スラッジ	大 (数トン/月～)	低い (数%～)	なし
② めっき槽 ・沈降汚泥	極小 (数kg/月～)	極めて高い (60%以上)	なし
③ 回収槽 ・回収液	大 (数トン/月～)	高い (数1000ppm以上)	分離回収装置
④ 水洗槽 ・水洗排水	大 (数10トン/月～)	高い (数100ppm以上)	分離回収装置
⑤ 治具剥離槽 ・剥離液 ・沈降汚泥 ・電解析出物	小 (100kg/月～)	高い (剥離液:数1000ppm以上) (汚泥、電析物:50%以上)	製錬所次第 ・そのまま引取は? ・中和? ・可溶Sn沈降処理?

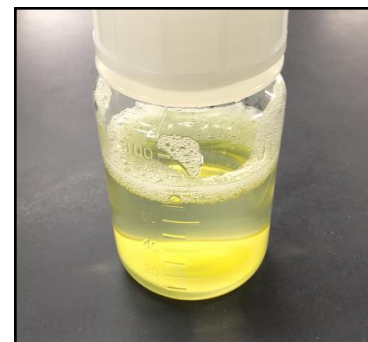
スズめっき廃棄物の外観(固形物)



① Sn系総合排水スラッジ



② めっき槽汚泥(左:SnAg、右:Sn)



③ 回収槽(回収液)



④ 水洗槽(水洗排水)



⑤ 治具剥離槽(左:沈降汚泥、中央:汚泥ろ過品、右:電解回収物)

②めっき液、③回収液、⑤治具剥離液中には大量、④水洗排水には微量の沈殿物が確認される。

スズめっき廃棄物の分析結果(固形物)

種別	No	SnO ₂	Ag ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Others
① Sn系総合排水スラッジ	A	16.2	-	13.7	36.0	5.8	28.3
	B	12.9	-	34.4	14.1	4.5	34.1
② めっき槽 沈降汚泥	C	64.1	-	11.5	1.5	3.8	19.1
	D	97.0(Sn)	-	2.3	0.1	0.4	0.2
④ 水洗槽汚泥	C	60.3	-	10.8	0.9	3.3	24.7
⑤ 治具剥離槽 沈降汚泥	E	97.6	-	0.1	-	0.1	2.2
	F	71.8	0.2	-	0.3	0.2	27.5
⑤ 治具剥離槽 電解析出物	B	93.4(Sn)	-	-	-	0.2	6.4
	E	80.7(Sn)	-	-	10.0	0.1	9.2

単位:質量%、(Sn)は金属Snとしての算出結果

②めっき槽、⑤治具剥離槽の汚泥・電析物からは高濃度のSnを含む。

→ ⑤治具剥離槽汚泥・電析物は比較的量が多く、リサイクル向き

スズめっき廃棄物の分析結果(廃液)

種別	No	めっき浴	めっき方法	Sn (ppm)	Ag(ppm)	Sn予想回収量 (kg/年)
③ 回収槽 回収液	B	酸性SiBi	外装	3,005	-	360.6※1
④ 水洗槽 水洗排水	A	酸性Sn	外装	419.9	-	453.5※2
	C	酸性Sn	吊り	22.8	-	24.6※2
	C	アルカリSn	吊り	611.0	-	659.9※2
	D	酸性Sn	フープ	40.8	-	44.1※2
	E	酸性Sn	バレル	779.9	-	842.3※2
	F	酸性Sn	吊り	31.9	-	34.4※2
	G	酸性SnAg	吊り	0.4	1.1	0.5※2
⑤ 治具剥離槽 剥離液	D	酸性SnAg	外装	2756.5	245.4	330.8※1
	H	酸性SnAg	外装	1387.8	59.2	166.5※1

※1:回収槽容量200ℓ、1日2回建替の場合、※2:毎分5ℓ発生の場合

年間500kgのSnを回収できれば、地金価格で約100万円に相当

④水洗排水および⑤治具剥離液は回収しやすく有望。



調査まとめ

① 固形廃棄物

- ・ **治具剥離槽沈降汚泥**は、比較的まとまった量で発生しており、回収しやすく、かつ、**そのまま高い品位**を有している。
- ・ **治具剥離電解析出物**は、**ほぼ金属スズ**として回収されており、**有価リサイクル対象**となる可能性が高い。

② 液体廃棄物

- ・ **めっき後水洗排水**は、**高濃度にSnを含む**場合がある。
→ **大量の排水を処理し、Snを高速に沈殿分離**する技術が必要。
- ・ **治具剥離液**は、**高濃度にSnを含有した廃液**をバッチで決まった量排出する。
→ **時間に追われず計画的な処理**がしやすい。

B. スズ回収技術の検討

① Snの分離技術の検討

酸性スズめっき中では Sn^{2+} イオンとして存在している。



中和沈殿により容易に分離可能

① $\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow$ … 酸、アルカリで溶解しやすい

両性金属であるから、pHコントロールが重要。

② 効果的な沈降分離方法の検討

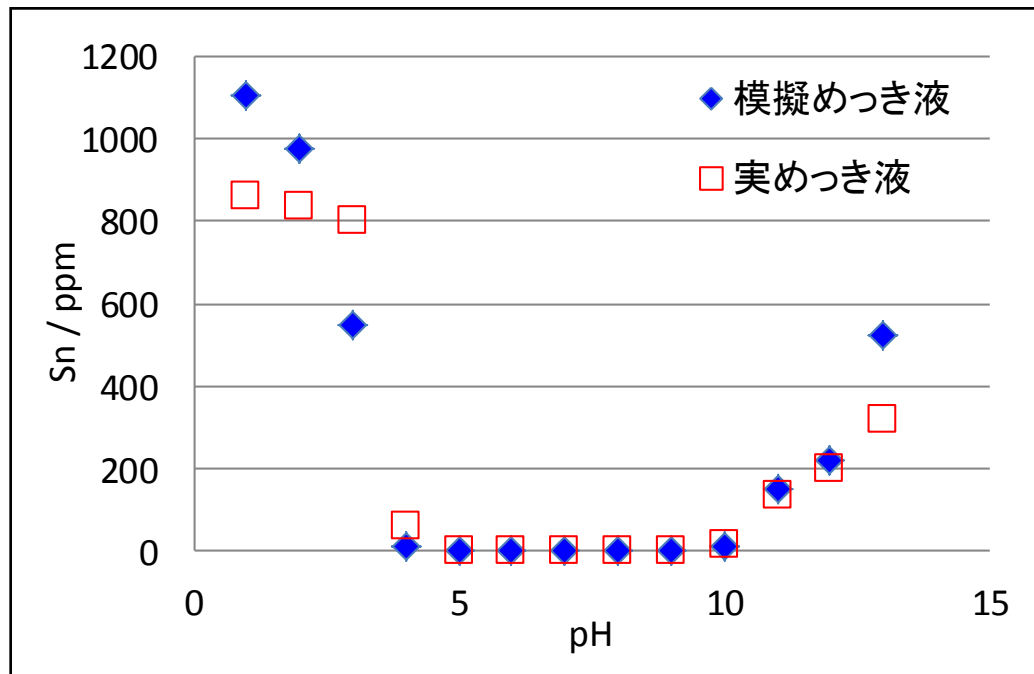
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ の沈殿物は粒子が細かく、沈殿に時間を要することから、適切な凝集方法を確立する必要がある。

pHと水中のスズ濃度の関係

試料: ①模擬めっき液(SnCl₂を水に溶解し、Sn=1000ppm程度に調製したもの)

②実めっき液(酸性Sn浴でSn=1000ppm程度に調製したもの)

実験: pH=1~13までNaOHにより段階的に中和し、その際のスズ濃度をICPで測定



pH=5~9までで、溶液中のほぼすべてのSnを沈殿物とすることができた。

模擬めっき液と実めっきで中和条件に差はなく、めっき液中の添加剤の影響は少ない。

凝集剤および沈殿助剤の添加

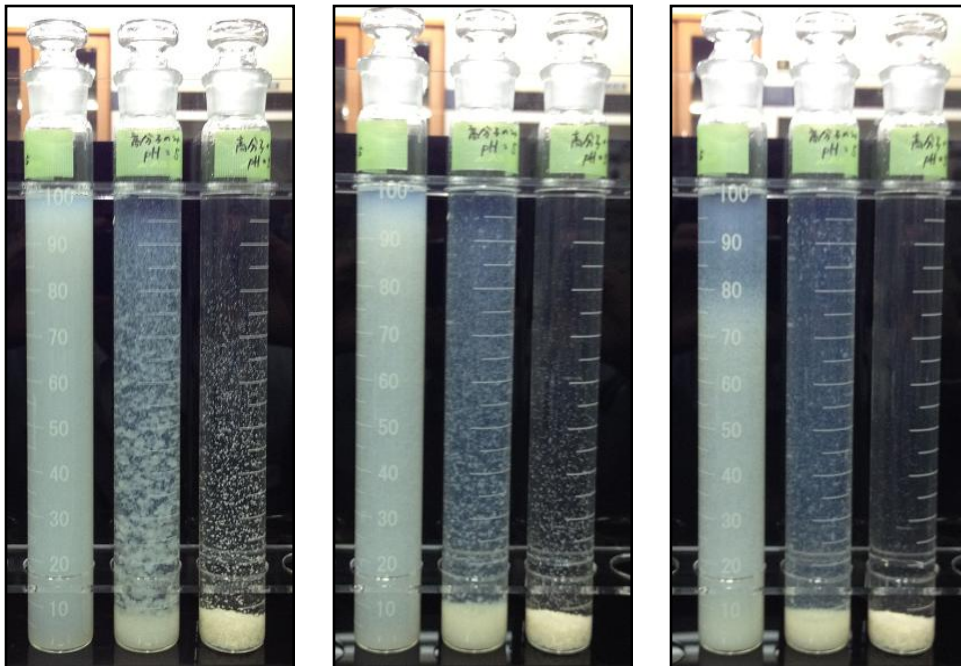
試料:実めつき液(酸性Sn浴でSn=1000ppm程度に調製したもの)

設定pH: 5 中和剤:NaOH

凝集剤:非イオン型高分子凝集剤(三洋化成製 N-500P)、10ppm添加

沈殿助剤:MgCl₂(関東化学製 特級)、1000ppm添加

沈降条件:10回転倒攪拌後、静置



30秒後

1分後

3分後

左:NaOHのみ、中央:凝集剤添加、右:凝集剤+Mg助剤

Mg添加で沈降速度大幅増!



中和沈殿による高速処理が可能

Snの沈殿物はコロイド状であり、通常マイナスに帯電しており、静電反発して凝集しにくいが、**Mgイオンの添加による電気的な中和作用により凝集しやすくなった**と考えられる。

スズ回収技術まとめ

① pH=5で最も沈降速度が向上

- ・ 模擬めっき液、実めっき液で沈殿条件に差がなく、めっき添加剤の影響が少ない。 → 容易に中和による回収が可能。
- ・ 酸性側からの中和を考えれば、弱酸側での中和はNaOH添加量低減ができ、コスト面で有利。

② Mg添加で沈降速度が飛躍的に向上

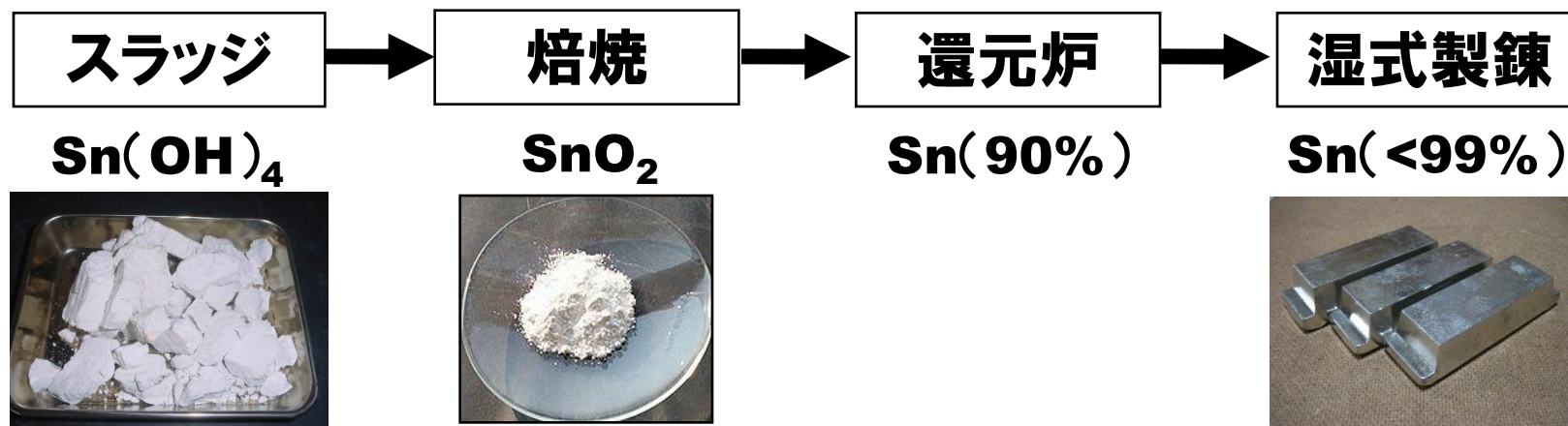
- ・ Sn沈殿物の凝集には高分子凝集剤が必要。
- ・ Mg添加はSnのコロイド状粒子の帯電反発を中和し、沈降速度の向上に寄与する。



Zn回収で開発した試作機をベースに、Sn回収が可能

C. 製錬原料への適用

① 既存スズ製錬フローへの適用



② 評価項目

- **Sn品位**
- **禁忌成分** ... **Cl, B, P, Se, Hg, Znなど**
- **含水率** ... **固形分としてハンドリングが良いもの**

スラッジ評価結果

三井金属 組成分析結果

※ 事前分析の結果、有望なものを三井金属にて分析。

	Sn	Ag	Cu	Fe	Pb	B, Cl, Hg, P, Se, Zn	H ₂ O
E社 治具剥離Snスラッジ	48.5	0.1	1.4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	30.8
E社 治具剥離Sn-Agスラッジ	13.2	15.0	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	12.9
F社 治具剥離Snスラッジ	86.4	0.1	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	21.9

単位:質量%、()は事前分析値

- ・いずれも禁忌成分は少ない。
- ・Sn-Agめっきの治具剥離スラッジではAgが多い。→ 有価算定で有利。

スラッジ引き取り基準について

① Sn単独スラッジ

WETの汚泥としては、製錬上の取り扱い方法が定まっておらず、有価での引き取りについては、三井金属側での調整が必要。



当面は、試験評価を継続し、**無料(運搬費込み)**での受け入れを行う。

② Sn-Agスラッジ

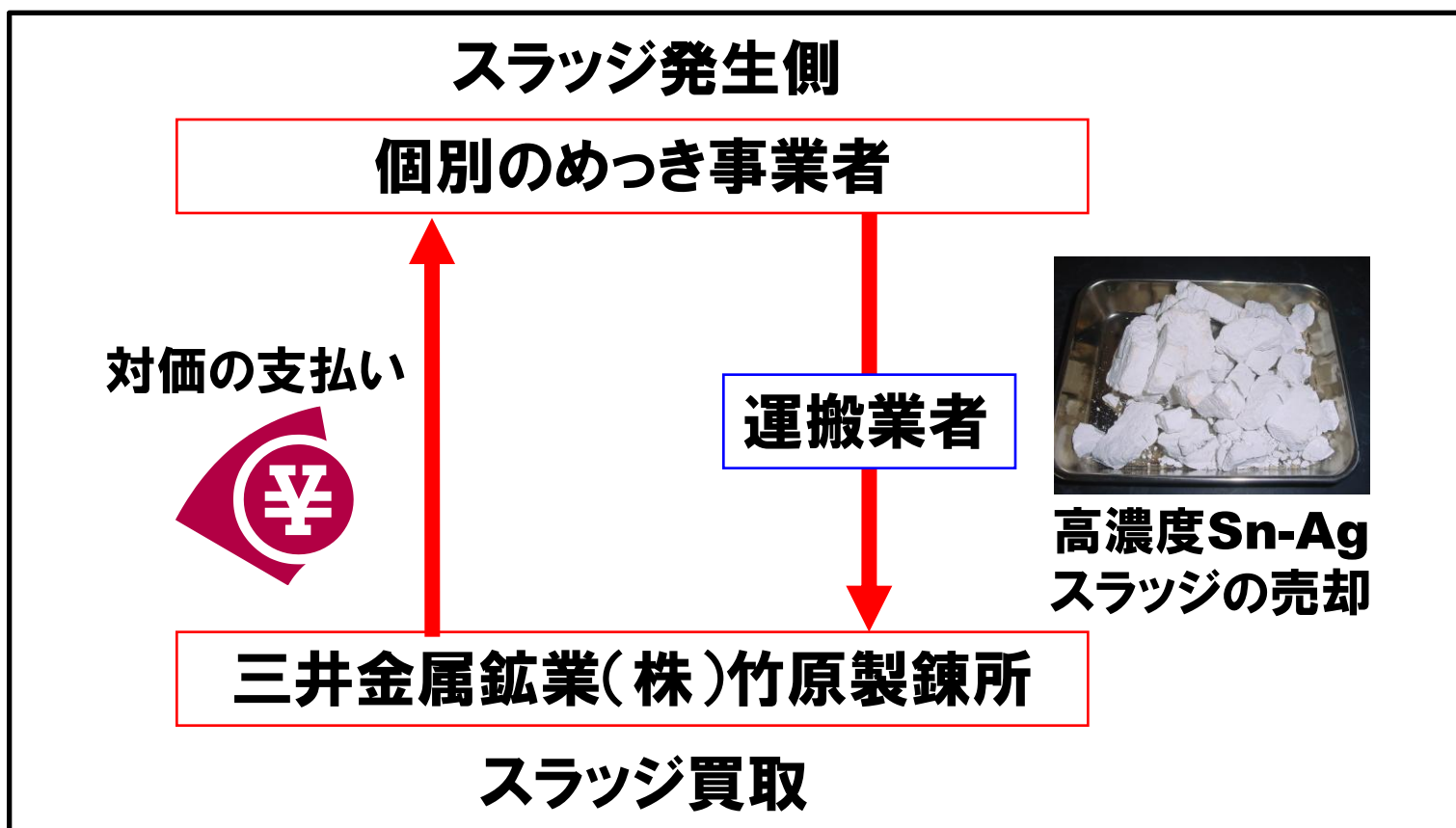
Ag含有量に応じて、有価買取りを決定。Ag1kg当たり90,000円の評価とし、これに製錬費およびペナルティを考慮して買取り価格を算出する。



Sn-Agめっきの治具剥離スラッジや、水洗排水汚泥などに対応できる。

D. 事業化体制の検討

Sn-Agめっき廃棄物に関して、「めっき事業者」と「三井金属」の間での事業化体制を構築した。Snについては継続調査。



まとめ

① Snめっき廃棄物調査

- ・九州内のめっき事業者を調査し、Snめっき廃棄物の発生状況を明らかにした。この結果、**高濃度にSnを含有した廃棄物が多く存在することが明らかとなった。**

② Sn回収技術について

- ・水溶液系の廃棄物について、pH=5での中和処理により効率良くSnイオンを沈殿物として分離することができた。
- ・適量の**MgCl₂**を添加することにより、**沈降速度を大幅に向上することができた。**
- ・以上の方法を、プロジェクト開発の試作機に応用し、**Sn回収が行えることが示唆された。**

③ 製錬原料適性評価

- ・**Sn-Agめっき廃棄物**については、**有価引取対象**と評価された。
- ・Snめっき廃棄物については、現状、**無償引取**とし、評価を継続することとなった。

④ 事業化体制の構築

- ・**Sn-Agめっき廃棄物**について、**有価物としてリサイクルする体制を構築した。**



今後の展開

■ H24年度

① さらなる調査・検討

・本調査研究で得られた知見や、非鉄製錬業者とのパイプを活かして、錫リサイクルを具体化していけるよう、九州めっき工業組合を中心にさらなる調査・検討を行う。

→ **九州めっき工業組合の環境リサイクル委員会で検討を進める。**

② Sn回収技術の開発

・吉玉精鍍(株)が中心となり、めっき排水からの錫回収方法の開発を行う。

→ **提案公募事業へ提案中。**

■ H25年度

③ Sn回収装置の開発

・吉玉精鍍(株)とめっき設備業者、製錬業者が連携し、錫回収装置の開発を行う。

→ **試作開発に関する公募事業への提案を検討。**



ご清聴ありがとうございました。