

シリコンスラッジからのシリコン微粒子の高効率回収技術の開発

法政大学生命科学部環境応用化学科 教授 森 隆昌

1. 緒言

近年の気候変動、エネルギー安定供給の問題から、再生可能エネルギーへの期待は高まっている。このうち太陽光発電ではシリコン半導体が使われているがパネルの製造工程では大量のシリコンの切削、研磨屑（シリコンの微粒子）が発生する。シリコンの微粒子は水中に分散したスラッジとして発生するため、固液分離によって処理される。このとき、凝集剤で微粒子を凝集させることで、固液分離プロセスの効率を向上させているが、凝集剤（化学物質）により回収粒子の純度は低下するため、廃棄処分されることが多かった。そこでこれまでの研究によって高性能の濾材が開発され凝集剤を加えなくても効率よく固液分離する手法が開発されてきたが、回収された高純度の粒子の再利用は十分には進んでいない。

このような現状において我々は、スラリーに直流電場を印加することで、凝集剤を使用しなくても高効率に水中の微粒子を沈降させ回収する技術を開発してきた。水系スラリー中の微粒子は等電点と呼ばれる特殊な点を除いて正、負どちらかに帯電している。その結果、粒子まわりには反対符号の電荷を持つイオンが集まり、電気二重層を形成する。電気二重層の形成は粒子間に静電反発力（斥力）を生じさせるので、スラリー中で微粒子は凝集せずに分散を維持できる。微粒子が分散しているとその沈降速度は遅く、そのままでは沈降分離ができない（もしくは長時間を要する）ので粒子を凝集させる必要があり、一般には凝集剤が添加される。凝集剤の添加により粒子の表面電位がゼロ付近まで低下すると粒子間に働く力はファン・デア・ワールス力が支配的となり粒子が凝集する。これに対して、水系スラリーに直流電場を印加すると図 1²⁾に示すように、粒子まわりの電気二重層が変形し、粒子間に静電的な引力が働くようになることで粒子が凝集する。本研究ではこの技術をシリコン微粒子の凝集に応用する。

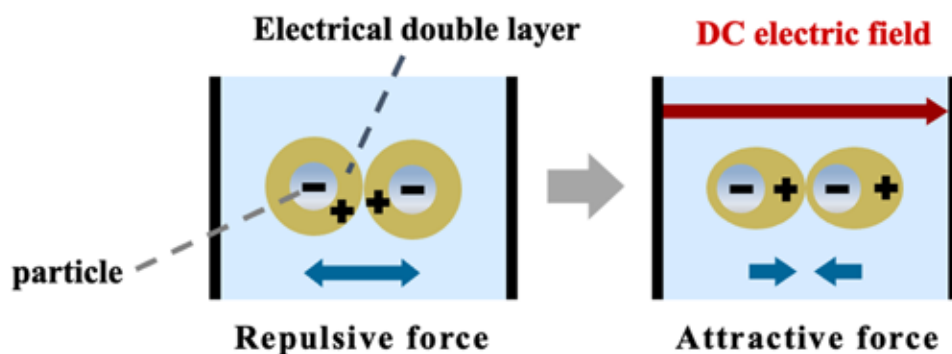


図 1 直流電場による粒子凝集効果²⁾

本研究では水中のシリコン微粒子の回収を大規模スケールで実施できるように、連続処理装置を開発し、様々な運転条件でシリコン微粒子の回収実験を行った。

2. 実験方法

本研究で使用した装置の概要を図2に示す。

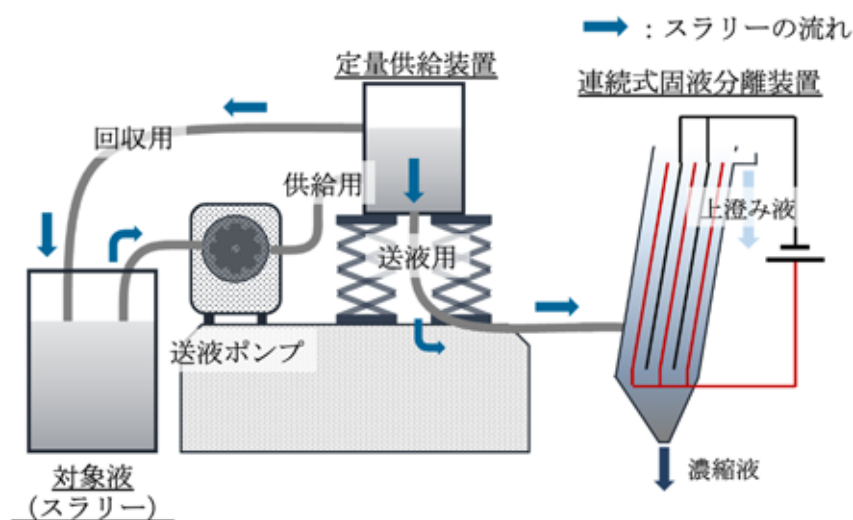


図2 スラリー連続処理装置の概要

この装置では水中にシリコン微粒子が懸濁したモデルスラリーをポンプにより分離装置に連続供給する。分離装置内ではスラリーの沈降方向に垂直に直流電場印加できるように複数対の電極（ステンレススチール板）が設置されている。装置全体が鉛直方向から約 20° 傾いて設置されているのは、直流電場による粒子凝集効果だけでなく、ボーコット効果を利用して、沈降分離を促進するためである。ここでボーコット効果とは図3に示すように、スラリーを傾斜した容器内で静置する、または、容器内に静置してあるスラリーに傾斜板を挿入することで、粒子の沈降界面積を増加させ、全体としてスラリー層・清澄層界面が容器を傾斜させていない（容器内に傾斜板が入っていない）時よりも速く下降させることができることを指す。今回の装置では容器全体並びに電極が同じ角度で傾斜しており、ボーコット効果が利用できる。

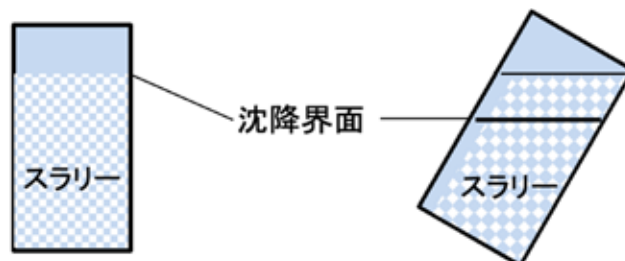


図3 ボイコット効果の概要

スラリーはヘッド差を利用した定量供給装置により一定の供給量で装置に供給した。装置下部からはポンプで濃縮スラリーを一定流量で回収し、上部からはオーバーフローを回収した。回収した濃縮スラリー及びオーバーフロー中に含まれるシリコン微粒子の量を定量した。濃縮スラリー中には十分な量のシリコン微粒子が含まれるため、濃縮スラリー中の水分量を水分計で定量し、全体から差し引くことでシリコン微粒子の回収量を求めた。一方でオーバーフロー中のシリコン微粒子は少ないため、重量測定でその量を定量することは難しい。そこで、濁度計を用いて、オーバーフローの濁度を測定し、あらかじめ濃度既知のシリコン微粒子スラリーで求めた図4に示す濁度とシリコン微粒子濃度の関係（検量線）から、濁度をシリコン微粒子の濃度に換算した。

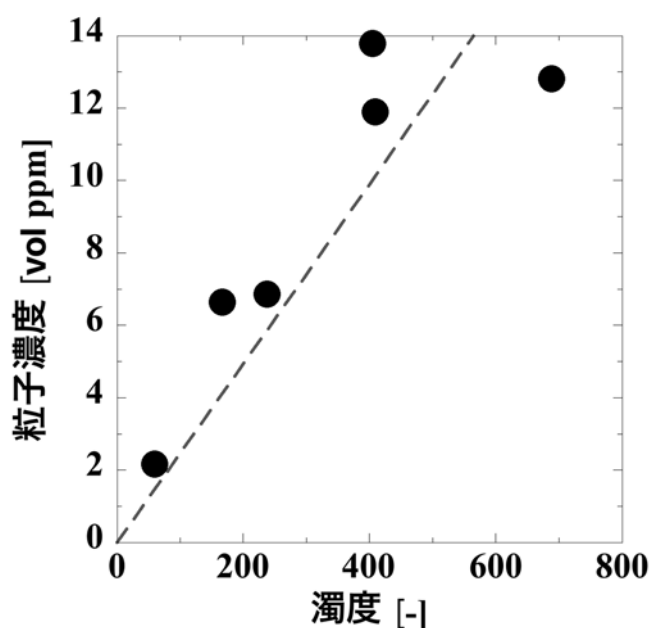


図4 シリコンスラッジ乾燥粉末スラリーの濁度と粒子濃度の関係

これを見ると濁度と粒子濃度に相関はあるもののやや相関係数が低い結果となった。これはシリコンスラッジ乾燥粒子にはシリコン微粒子だけでなく、その他の成分の粒子も含まれているためであると考えられる。しかしながら、比較的粒子濃度が低い領域では濁度と粒子濃度の関係は良好であるため、本実験ではサンプリングした液を希釈するなどして測定に適した粒子濃度にするすることで、測定精度を高めることができると判断した。

実験に使用した水系シリコン微粒子スラリーは以下の手順で調製した。市販のシリコンスラッジ乾燥微粉（シリコンスラッジをろ過・乾燥した粉体）を粒子濃度が0.06vol%となるようにイオン交換水と混合した。スラリーのpH、イオン濃度調整剤は使用せず、スラリーを調製し、pHが一定の範囲内に入っていることを確認し、実験に使用した。

3. 実験結果

図5にシリコンスラッジ乾燥粉末の粒子径分布を示す。

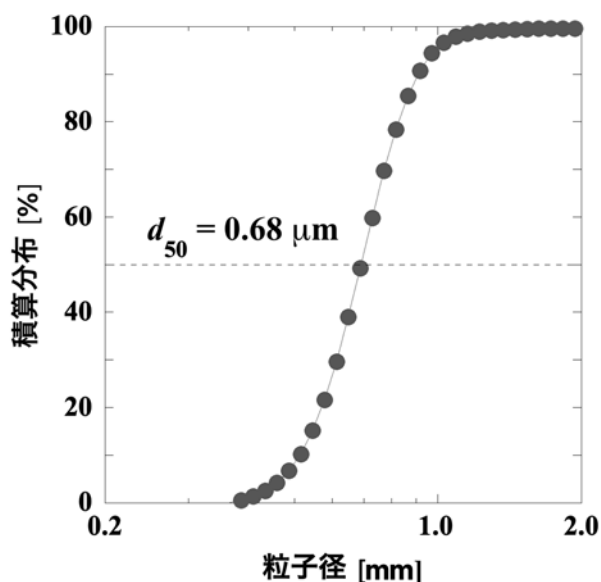


図5 シリコンスラッジ乾燥粉末の粒子径分布

図からわかるようにシリコンスラッジ乾燥粉末の平均粒子径は $0.68 \mu\text{m}$ であり、仮にシリコンの密度 2330 kg/m^3 で計算すると水中での沈降速度は 1.22 mm/h であり、効率よく沈降分離するためには粒子を凝集させる必要がある。

まず、図2の装置でシリコンスラッジの連続沈降分離を行うに当たり、スラリー供給量の制御を目的にスラリー定量供給装置の精度を確認した。図6に定量供給装置とスラリー処理槽の液面の差（ヘッド差）と実測したスラリー供給量の関係を示す。

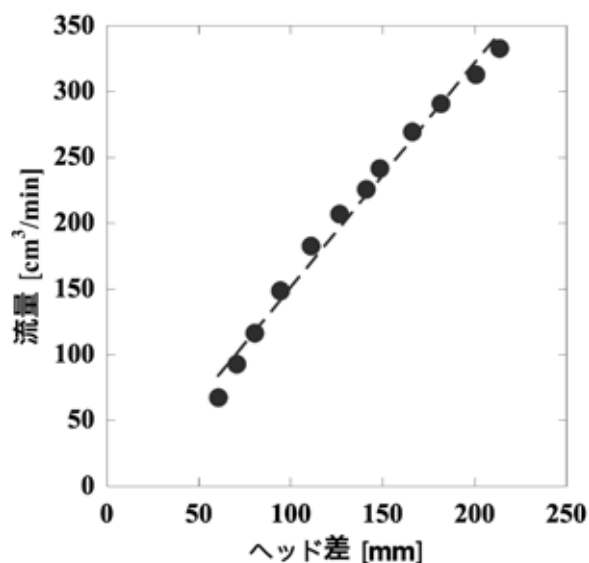


図6 定量供給装置のヘッド差と流量の関係

図 6 から分かるように良好に流量をコントロールできることが確かめられたため、本装置でスラリーの連続処理を行うこととした。

表 1 に連続処理装置で行ったシリコンスラッジの連続沈降分離試験の条件を示す。

表 1 連続処理装置による実験条件一覧

濃縮液回収量 (cm ³ /min)	15 V	20 V	30 V	45 V
	スラリー供給量 (cm ³ /min)			
50	110	110	110	100
	130	130	130	120
	160	160	170	160

まず各印加電圧、スラリー供給量における濃縮液の粒子濃度の変化を図 7～10 に示す。図中の数字はスラリー供給量を示している。

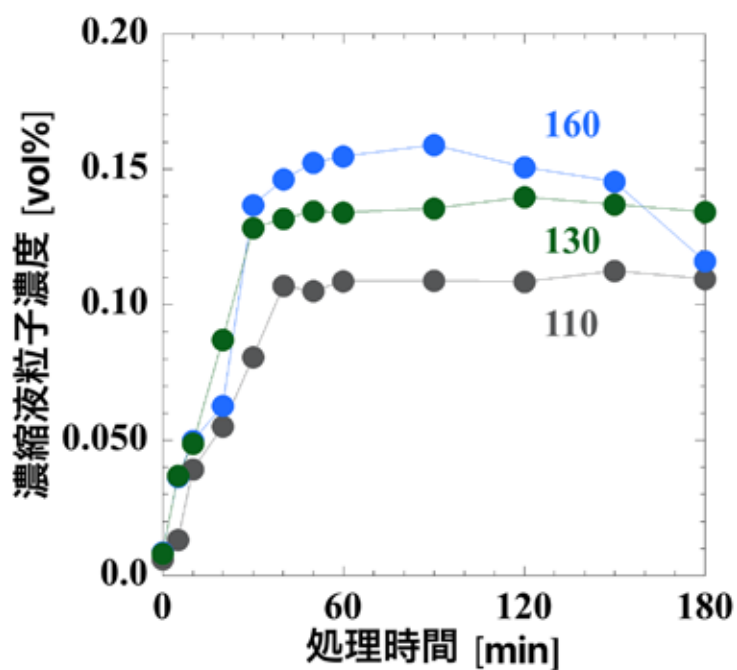


図 7 電圧 15V の場合の処理時間と濃縮液粒子濃度の関係

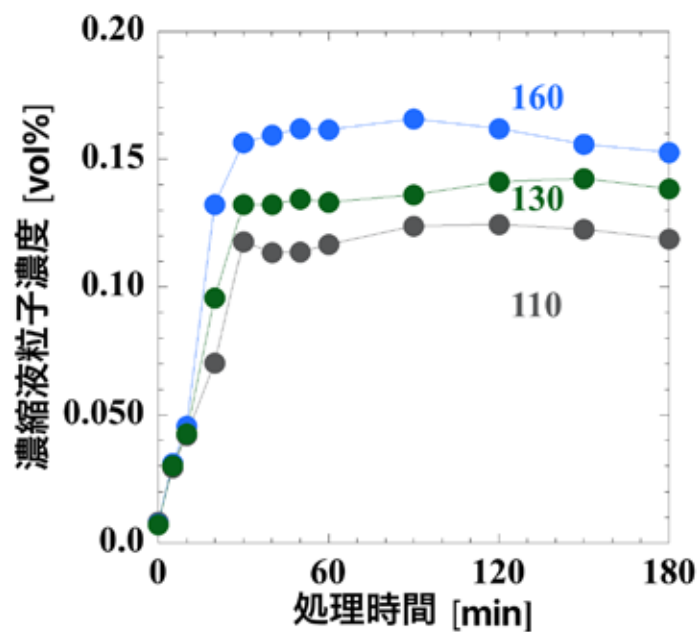


図8 電圧 20V の場合の処理時間と濃縮液粒子濃度の関係

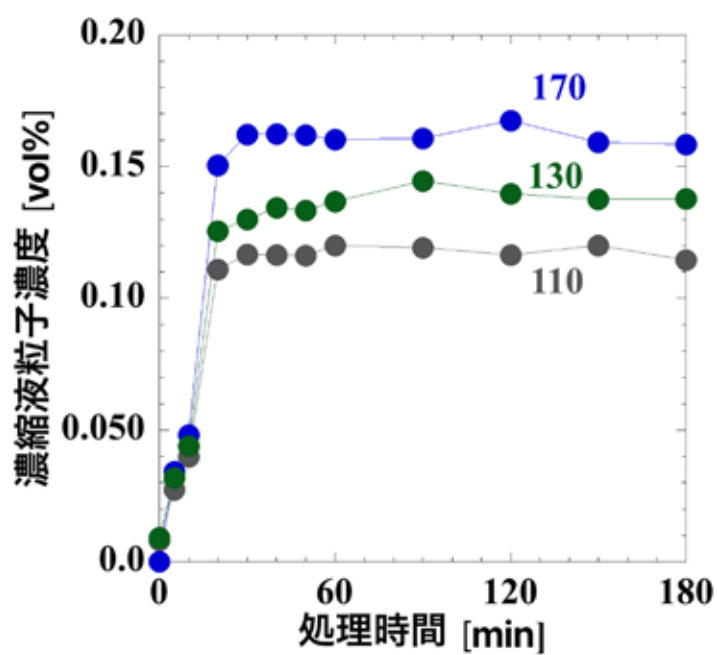


図9 電圧 30V の場合の処理時間と濃縮液粒子濃度の関係

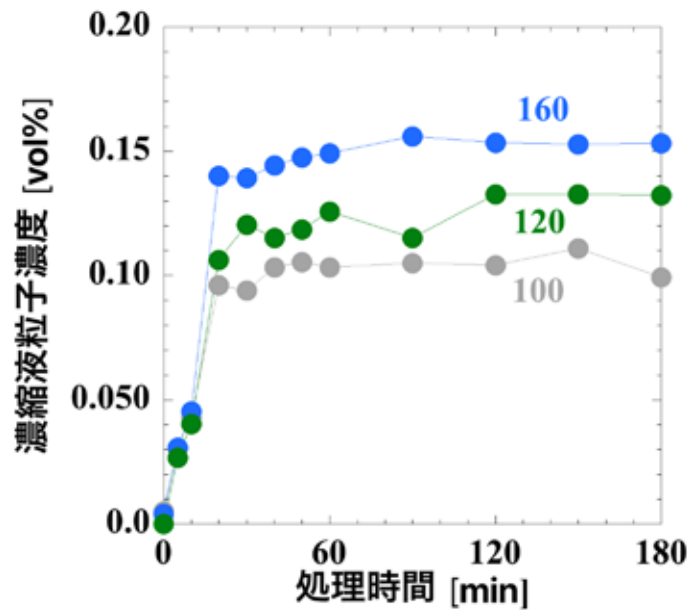


図 10 電圧 45V の場合の処理時間と濃縮液粒子濃度の関係

いずれの条件の場合もスラリー処理槽の中があらかじめ満たしておいたイオン交換水からスラリーに置き換わるまでの時間（25～40分程度）では、濃縮液内の粒子濃度が増加し、以降は一定濃度・流量で濃縮液を回収できている。本装置ではスラリーの濃縮度は上澄み中に粒子が混入しない（混入量が少ない）時は、スラリー供給量と濃縮液回収量の比のみで決まる。上記の実験結果は同じ印加電圧でスラリー供給量の違いが濃縮液粒子濃度に及ぼす影響を見ると、スラリー供給量が多いほど濃縮液粒子濃度は増加した。また、同じスラリー供給量でスラリーに印加する電圧の大きさの違いが濃縮液粒子濃度に及ぼす影響を見ると、印加電圧が大きいほど濃縮液粒子濃度は増加した。よって、印加電圧によっては分離が不十分であることが考えられる。そこで、回収した上澄み液の外観を図 11～14 に、上澄み液の粒子濃度を図 15～18 に示す。上澄み液中の粒子濃度は低いいため濁度を測定し検量線から換算して濁度を算出している。そのため、直接重量を測定する場合よりは精度が低いことを前提に結果を考察する必要がある。

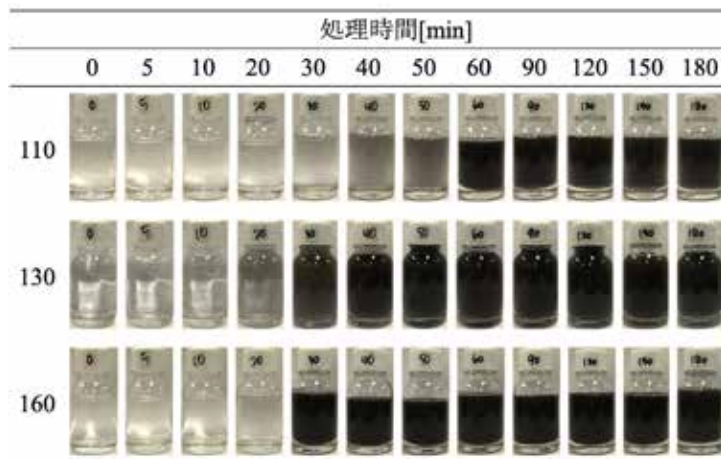


図 11 電圧 15V の場合の上澄み液の外観

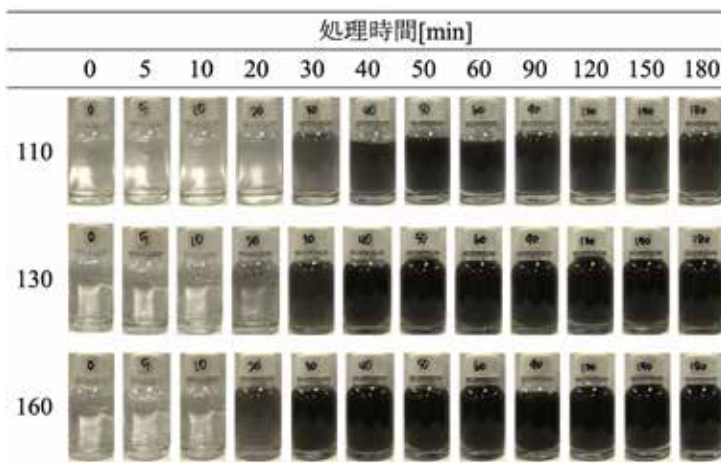


図 12 電圧 20V の場合の上澄み液の外観

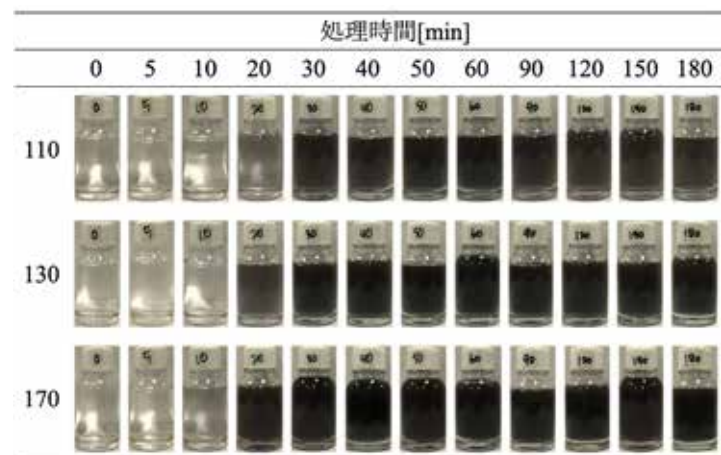


図 13 電圧 30V の場合の上澄み液の外観

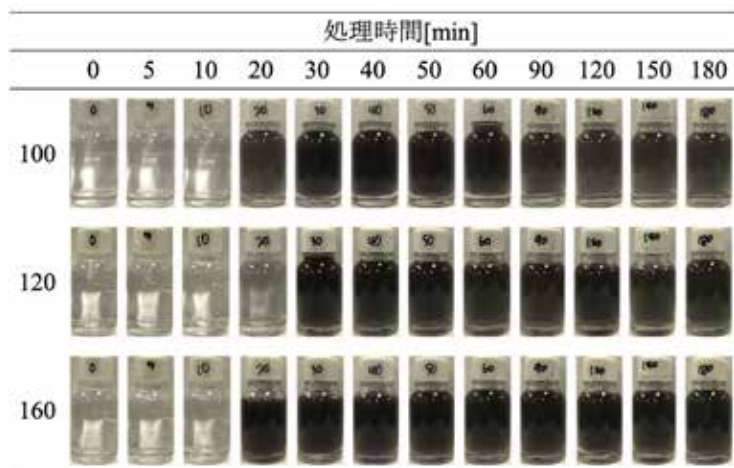


図 14 電圧 45V の場合の上澄み液の外観

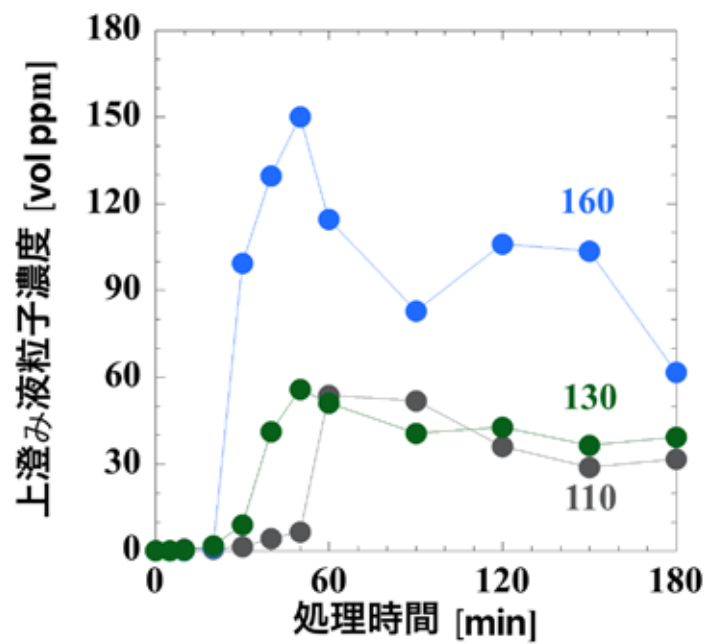


図 15 電圧 15V の場合の上澄み液の粒子濃度

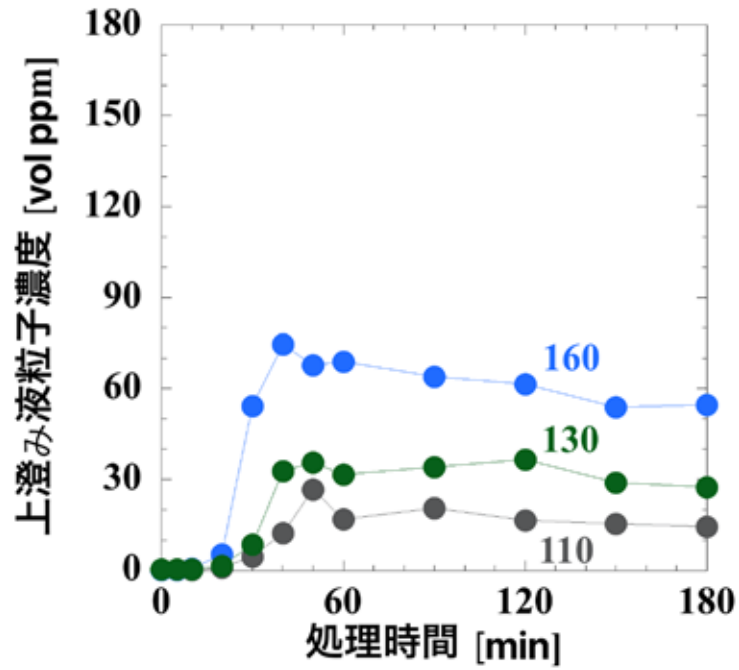


図 16 電圧 20V の場合の上澄み液の粒子濃度

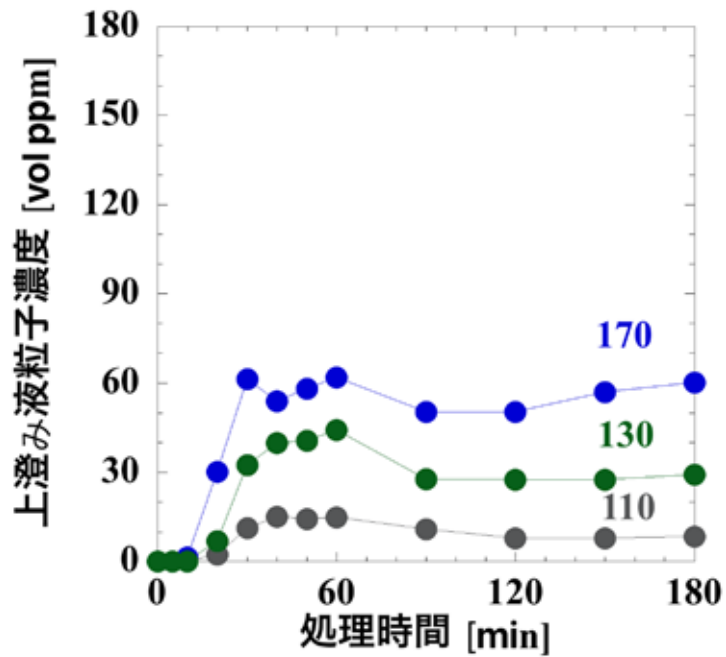


図 17 電圧 30V の場合の上澄み液の粒子濃度

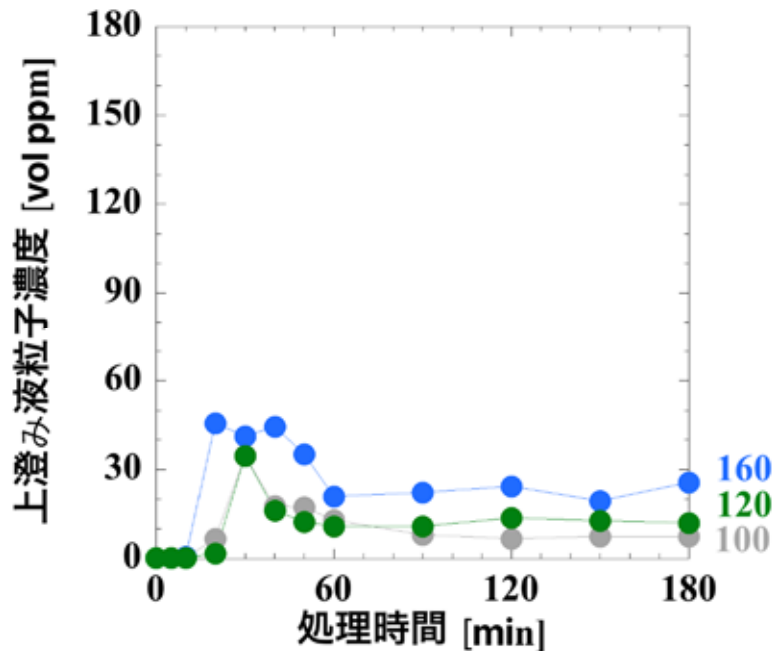


図 18 電圧 40V の場合の上澄み液の粒子濃度

上澄み中に混入する粒子の濃度は、装置内にあらかじめ満たしておいたイオン交換水がスラリーで入れ替わる時間までは増加し、極大値を取った後に、時間とともに減少していくことが分かる。これは処理時間が短いところでは、供給されたスラリーと装置内にあらかじめ満たしておいたイオン交換水が混合されるため、見かけ上スラリー濃度が低くなる。それにより粒子の衝突頻度が低下し、電場を印加していても粒子が十分に凝集しないため、上澄みに混入する粒子量が増加したと考えられる。その後、装置内がスラリーに置き換わって以降は、粒子の衝突頻度が高く、粒子が凝集するために、装置内上向き流速よりも粒子（凝集体）の沈降速度が大きくなることで、上澄みに混入する粒子量が低下したと考えられる。シリコン微粒子は少量でも混入すると上澄みが黒くなるため、処理液の色が問題になるケースでは粒子量が排出許容量以下であっても、さらに完全に分離できる条件（電圧を上げ供給量を減らす）で分離を行う必要がある。

印加電圧が上澄みに混入する粒子量に及ぼす影響を見てみると、印加電圧の増加とともに上澄みに混入する粒子量は少なくなっている。先述の通り、濃縮液内の粒子濃度は印加電圧とともに増加していることから、印加電圧を増加させるとスラリー中の粒子の凝集が促進されていると考えられる。しかしながら、粒子の物質収支をとると供給された粒子量と上澄み及び濃縮液として回収された粒子の量に差があり、供給粒子量の方が多くなっている。これは現装置の構成では、電場によって凝集し沈降した粒子が、装置下部に付着、蓄積し、全て濃縮液として回収できていないことを意味する。したがって、今後さらなる分離効率の向上を目指した検討を行う上では、装置内に排出されずに残る粒子をなくすよう工夫することが必要である。

スラリーに電場を印加したことで、どの程度の凝集体が形成されているのかを以下のように見積もった。上澄み液回収流量を流路の断面積で除することで、粒子の沈降を妨げる上向きの液の流れ（流速）を求めることができる。そこで、この上澄み流速と同じ沈降速度を持つシリコン粒子のサイズをストークスの沈降速度式から求めた。それぞれの実験条件の場合に求められたストークス径を表 2 に示す。

表 2 上向き流速とストークス径一覧

供給量 (cm ³ /min)	100	110	120	130	160	170
上向き流速 (cm/min)	0.45	0.52	0.63	0.72	0.98	1.07
ストークス径 (μm)	10.4	11.4	12.3	13.2	15.5	16.2

この結果から、装置内の上向きの流れに逆らって粒子が沈降するためには粒子径は 10 μm 以上になっていると考えられ、直流電場によって粒子が凝集していることを示している。

4. まとめ

シリコンスラッジ乾燥粉末を水中に懸濁させたモデルスラリーを用いて、電場による粒子の凝集・沈降分離試験を連続的に行った。その結果、容積 4 L 程度の試作装置で 160 cm³/min 程度の処理量で粒子を連続的に沈降分離することができた。今後は、様々な粒子の高効率回収を検討するとともに、より効率のよい分離装置条件・運転条件を探索していくことが重要であると考えている。

謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の助成により実施しました。本報告書内容に関連する実験は法政大学理工学研究科／生命科学部環境応用化学科の環境粉体工学研究室に所属した学生諸氏により実施されたものです。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 中戸 参, 新田 稔, 高純度シリコン廃棄物のリサイクル技術, 精密工学会誌, 72 (2006) 573-577.
- 2) T. Mori, H. Nagashima, Y. Ito, Y. Era, J. Tsubaki, Agglomeration of Fine Particles in Water Upon Application of DC Electric Field, Miner. Eng., 133 (2019) 119-126.