

12. 表面処理工程廃液の減量化技術開発のための研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 田中幹也

重点強化事項 水環境

研究期間 平成 11 年～平成 14 年度

研究予算総額 109,591 千円

研究の背景と目的

近年、先端産業の発展とともに、非常に多様な表面処理が行われ、それら工程からの廃液はますます複雑で多様な組成を有するものとなっている。これら廃液は、現状ではほとんどがスラッジ化処理されているが、スラッジ処分場の確保が非常に困難であることを考えれば、排出物・廃棄物抑制型の新しい廃液処理プロセスの開発が必要である。

本研究の目的は、(1)無電解ニッケルめっきからの廃液中に含まれるニッケルのリサイクルプロセスの開発および(2)各種表面処理工場からの廃液に含まれる過酸化水素分解法の開発である。

研究の成果

1. 無電解ニッケルめっきにおけるニッケルのリサイクルプロセス

電子部品、精密機械部品などの生産に欠かせない無電解ニッケルめっきは、表面処理の代表例である。無電解ニッケルめっき浴は、繰り返して使用するうちにめっき性能が悪くなっていくため、ある程度まで使用しためっき浴は使用済みとしてスラッジ化処理されている。それゆえ、これら使用済み無電解ニッケルめっき浴からの、ニッケル等有用成分のリサイクルプロセスの確立が望まれる。

水溶液中にある金属イオンの分離回収方法のひとつとして溶媒抽出法が知られており、金属間の相互分離能が高く、また比較的高濃度の成分に対して有利であるとされている。そこで、本研究においては、使用済み浴中のニッケルを、溶媒抽出法を用いて回収することを検討した。また、溶媒抽出法で使用される抽出試薬を油吸収材に含浸させた溶媒含浸材による、無電解ニッケルめっき操作に伴って排出される洗浄排水中のニッケルの除去についても検討した。

(1)使用済み浴中のニッケルの LIX84I による溶媒抽出および逆抽出

スクリーニング実験から、ニッケルを $4\sim 5\text{ kg m}^{-3}$ 含む使用済み浴からニッケルを高い効率で抽出できる可能性のある抽出剤として、キレート系抽出剤である LIX84I が選定された。

図 1 は、シェルゾール D70 に溶解した 20 vol% LIX84I による、実際の使用済み浴からの各金属の抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示している。ここで、有機相：水相：pH 調節剤(塩酸または水酸化ナトリウム)の体積比は 5:4:1、温度は 25°C とした。これより、pH を 6.7 とすれば 99% 以上のニッケル抽出率が得られることがわかった。

同抽出剤によるニッケルの抽出等温線を解析した結果、向流 2 段、有機相に対する水相の体積比が 2 の条件では、向流 2 段でニッケルを 1 g m^{-3} 以下とすることができることがわかった。

一旦抽出されたニッケルの逆抽出は、硫酸等の鉱酸によって容易に行うことができるが、逆抽出後の水相を無電解ニッケルめっき浴の建浴剤や補充液として用いるためには、そのニッケル濃度はできるだけ高いことが望まれる。そこで、 0.9 kmol m^{-3} 硫酸ニッケルと 1 kmol m^{-3} 硫酸の混合溶液によるニッケルの逆抽出等温線を解析したところ、水相に対する有機相の体積比が 8 の条件で、向流 2 段でニ

ニッケルをほぼ完全に逆抽出でき、同時にニッケル濃度 100 kg m^{-3} 以上の高濃度の硫酸ニッケル溶液が得られることがわかった。

(2)抽出および逆抽出速度の向上

LIX84I を単独で抽出剤として用いたときは、ニッケルの抽出および逆抽出の速度は小さく、連続運転を行ったときには十分な効率が得られないことが予想された。そこで、添加剤を有機相に加えることにより、それら速度を向上させることを検討した。

抽出操作は、使用済み浴のモデル液 8 cm^3 、pH 調節剤として $2 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaOH } 2 \text{ cm}^3$ 、供試有機相 10 cm^3 を、容量 50 cm^3 のスキープ形分液ロートに採取し、室温(約 25°C)にて所定時間振とうし、直ちに分相することにより行った。振とう速度は 240 rpm 、振とう幅は 45 mm であった。

図 2 は、抽出剤として $20 \text{ vol}\%$ LIX84I を用い、添加剤として、酸性有機りん化合物である D2EHPA、3 級カルボン酸である VA10、キレート化合物である LIX63 をそれぞれ $2 \text{ vol}\%$ 加えたときの、抽出率と振とう時間の関係を示している。D2EHPA を加えた場合、抽出速度が大きく改善された。D2EHPA のみならず、PC88A や Cyanex272 といった一連の酸性有機りん化合物が添加剤として有効であり、抽出速度の加速効果は $\text{D2EHPA} > \text{PC88A} > \text{Cyanex272}$ の順であることもわかった。

図 3 は、 $2 \text{ vol}\%$ の各種酸性有機りん化合物が逆抽出速度におよぼす影響を調べた結果である。ここでは、 1 kmol m^{-3} の硫酸 10 cm^3 と、ニッケルを負荷した有機相 10 cm^3 を所定時間、抽出実験と同様に振とうした。酸性有機りん化合物を添加すると逆抽出速度が向上し、加速の程度は $\text{D2EHPA} > \text{PC88A} > \text{Cyanex272}$ であった。D2EHPA を用いることにより、逆抽出率が 100% に達するまでの所要時間を 2.5 分に短縮することができた。

(3)使用済み浴中の不純物の除去

LIX84I に少量の酸性有機りん化合物を添加した場合、不純物である鉄や亜鉛も同時に抽出されてしまう。それゆえ、LIX84I による抽出の前に、あらかじめこれら不純物を除去する必要がある。そこで、3 種類の酸性有機りん化合物 D2EHPA、PC88A、Cyanex272 を用いて、pH と各金属の抽出率を調べた。ここで、有機相：水相：pH 調節剤(塩酸または水酸化ナトリウム)の体積比は $5:4:1$ 、温度は 25°C とした。結果の一例として、PC88A を用いた場合を図 4 に示す。実験結果から、鉄および亜鉛については、pH 調節を行わなくてもどの抽出剤も十分高い抽出率を示すが、この際のニッケルの共抽出は、PC88A や Cyanex272 の方が D2EHPA よりもはるかに少なく、鉄と亜鉛を選択的に抽出するためには、PC88A や Cyanex272 の方がより適していることがわかった。

(4)使用済み浴の処理フローシート

以上の結果より、弱酸性使用済みについて、図 5 に示すニッケルの分離回収フローシートが考えられる。まず、酸性有機りん化合物によって pH 調節を行うことなく亜鉛や鉄を除去し、その後、平衡 pH6.7 において LIX84I に $2\sim 4 \text{ vol}\%$ 程度の酸性有機りん化合物を添加した混合抽出剤によってニッケルを抽出する。さらに、 50 kg m^{-3} 程度のニッケルを含む硫酸ニッケル- 1 kmol m^{-3} 硫酸によって逆抽出することにより高純度かつ高濃度の硫酸ニッケル水溶液を得る。

(5)溶媒含浸材による洗浄排水中のニッケルの除去

ポリエチレンおよびポリプロピレン製の熱融着繊維から成るシート状の油吸収材(九州フィルター工業製、KFO Mat P-185)(KFO)およびカポック繊維から成るシート状の油吸収剤(カクイ製、オイルキャッチャーKT-65)(OC)を溶媒含浸用の基材として使用した。比較のために、Rohm and Haas 社製の多孔性樹脂 Amberlite XAD7HP も基材として使用した。

これら基材と、所定濃度の D2EHPA または LIX860 エタノール溶液とを一晩混合した後、ろ過により分離し、水でよく洗浄し、80℃の乾燥器中で一晩乾燥させ、溶媒含浸材を調製した。実際の使用済み浴を適宜希釈してモデル洗浄排水として用いた。

まず各種の含浸材によるニッケルの除去速度を調べた。その結果除去速度は、D2EHPA および LIX860 のどちらを使用した場合も、OC>>KFO>>XAD7HP であり OC が最も大きかった。

次に平衡状態におけるニッケル除去率と pH の関係を調べた結果を図 6 に示す。どの含浸材を用いても、pH 調節を行わずに 90%以上のニッケルが除去できることがわかった。いったん溶媒含浸材に捕捉されたニッケルは、鉱酸に容易に溶離できることもわかった。さらに除去-溶離操作を繰り返しても、少なくとも 5 サイクルまでは、LIX860-OC 以外は、除去率を大きく損なうことなく使用できることも明らかとなった。

(6)まとめ

使用済み無電解ニッケルめっきからニッケルを分離回収するために、溶媒抽出法の適用性を検討した。その結果、酸性有機りん化合物により不純物である亜鉛や鉄を除去し、さらに LIX84I に少量の酸性有機りん化合物を添加した混合抽出剤によってニッケルを分離するフローシートを提案した。無電解ニッケルめっきの洗浄排水中のニッケルも、溶媒含浸繊維によって高い効率で除去できることもわかった。

2. 過酸化水素の微生物処理

過酸化水素は半導体関連においてはメッキ工程の前処理、メッキ液の洗浄のみならずウエハーの精密洗浄、表面のエッチング等にも使用されており、塩素系漂白剤の使用規制に伴って需要が急増している。過酸化水素は同物質を使用している工場廃水に含まれているが、過酸化水素の急速な処理は容易で無い場合が多い。そこで本研究では、高過酸化水素分解微生物を使用し、低コストで操作性に優れた表面処理工程廃液に含まれる過酸化水素処理法の開発を試みた。

(1) 高カタラーゼ活性微生物 *Vibrio rumoiensis* S-1^T のカタラーゼの諸性質と遺伝子のクローニング

過酸化水素に直接曝される環境から分離された高度なカタラーゼ活性を示す低温耐性微生物 *Vibrio rumoiensis* S-1^T からカタラーゼを精製しその酵素学的諸性質について検討した。本酵素は 40℃に最適温度を示し、同一測定条件下で牛肝臓カタラーゼや *Micrococcus luteus* のカタラーゼと比較して、それぞれ 4.3 倍および 1.5 倍の活性値を示し、これまで知られているカタラーゼの中で最も活性が強かった (図 7)。しかし、熱に対して不安定であることが、判明した (図 8)。この熱不安定性はクエン酸ナトリウムやグルタミン酸ナトリウムの添加により押さえられることが判明した。*V. rumoiensis* S-1^T のカタラーゼ遺伝子のクローニングおよび大腸菌における発現を行った。得られた本カタラーゼ遺伝子の塩基配列に基づきアミノ酸配列について系統解析を行った結果、本カタラーゼはグループ 3 に属することが判明した。さらに、S-1^T 株のカタラーゼ遺伝子 *vtkA* は大腸菌で発現することが、酵素活性およびウエスタン法によって確認された。

(2) *V. rumoiensis* S-1^T カタラーゼの低コスト生産および半導体工場廃水への応用

検討の結果は以下の通りである。1) S-1^T 株は安価な合成培地、水産廃棄物を使用した培地で培養可能であることが判明した。2) アミノレブリン酸の添加により菌体外により多くのカタラーゼを産生させることが可能であることが明らかになった。3) S-1^T 株菌体の酵素活性を検討したところ乾燥菌体や湿菌体においても、真菌由来の市販の酵素と比較して遜色のない活性値を示した。4) S-1^T 株の菌体 (湿

菌体、乾燥菌体、グリセロール混合菌体) および精製酵素の何れもが実市販の酵素より効果の高いことが判明した。5) 大腸菌に対してベクターを介してカタラーゼ遺伝子及び分泌遺伝子配列を導入することによりカタラーゼの菌体外分泌生産が可能であった。

(3)新規高カタラーゼ活性微生物の探索および分類学的検討

より有効な菌株の取得を目指しスクリーニングを試みた結果、新たに分離された過酸化水素耐性微生物は、種々の微生物分類学的な性状検査や 16S rRNA 遺伝子塩基配列に基づく系統解析の結果、*Exiguobacterium* 属に含まれる菌株であることが判明し、更に既知同属菌株との DNA-DNA 相同性試験の結果、新種であることが判明したことから *Exiguobacterium oxidotolerum* T-2-2 と命名した。

(4) *Exiguobacterium oxidotolerum* T-2-2 のカタラーゼの諸性質の検討

本株の過酸化水素分解活性を他の代表的な供試菌株 9 株と比較した結果、T-2-2 株の細胞抽出液のカタラーゼ活性は大腸菌の細胞抽出液の同活性の 500 倍以であった。T-2-2 株はカタラーゼ活性について現時点で考えられる範囲内であらゆる微生物の中で最大の活性値を示すことが示唆され、高活性という面から明らかな有効性が示された (表 1)。

さらに T-2-2 株からカタラーゼを精製しその純品としての諸性質を検討したところ、その最適条件下において牛の肝臓由来のカタラーゼの約 8 倍という高活性を示し、精製標品としてもこれまで報告されているどのカタラーゼよりも高活性であった。またこの酵素は 55°C にて 15 分間加熱してもほとんど活性の低下が見られず熱安定性が示された (図 9)。

T-2-2 のカタラーゼ遺伝子の部分配列を決定し、データベースとの比較を行った結果、本カタラーゼは S-1^T 株はグループ III に分類されたのに対して、グループ I に分類され S-1^T 株のカタラーゼとは全く異なるものであることが示された。

(5)まとめ

表面処理廃液中の過酸化水素を分解する目的で *V. rumoiensis* S-1^T、*Exiguobacterium oxidotolerum* T-2-2 のカタラーゼの性質を検討した。S-1^T 株のカタラーゼは反応速度の面で優れていたが、熱安定性が低かった。しかし、添加剤により熱不安定性は押さえられた。本酵素は実廃水に対して効果が高いことが判明した。一方 T-2-2 については細胞抽出液の活性が極端に他の微生物由来のものより高かった。また精製カタラーゼにおいても反応速度の面で非常に優れており、熱安定性にも比較的優れた性質を示した。

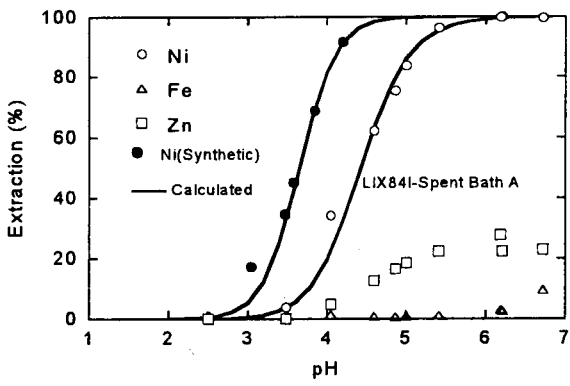


図1 20 vol%LIX84Iによる使用済み浴Aおよび合成液からの各金属の抽出率と平衡pHの関係(実線はモデルによる計算値)

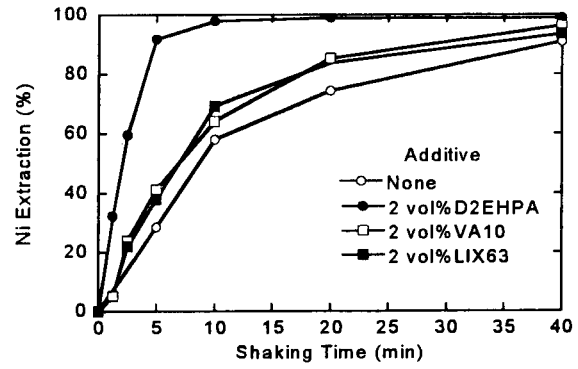


図2 各種添加剤を用いたときのニッケル抽出率と振とう時間の関係(LIX84I濃度:20 vol%)

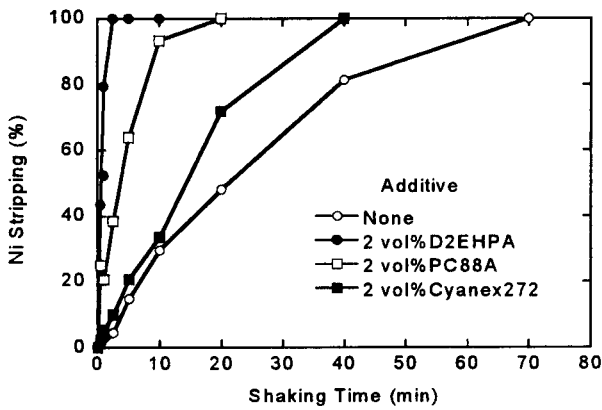


図3 各種酸性有機りん化合物を添加剤として用いたときのニッケル逆抽出率と振とう時間の関係(LIX84I濃度:20 vol%)

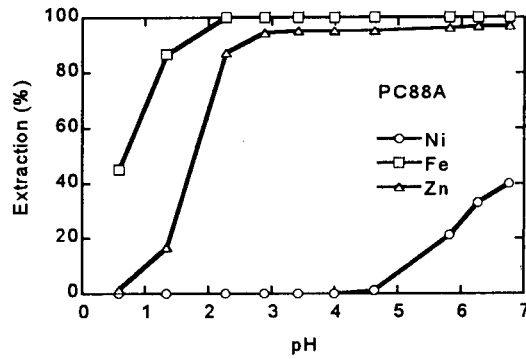


図4 10 vol%PC88Aによる使用済み液Cからの各金属の抽出率と平衡pHの関係

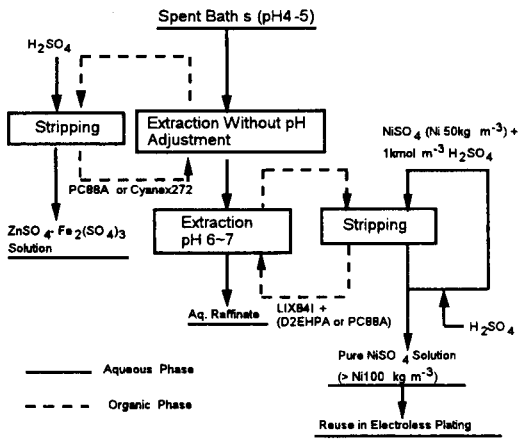


図5 弱酸性使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケル回収フローシート

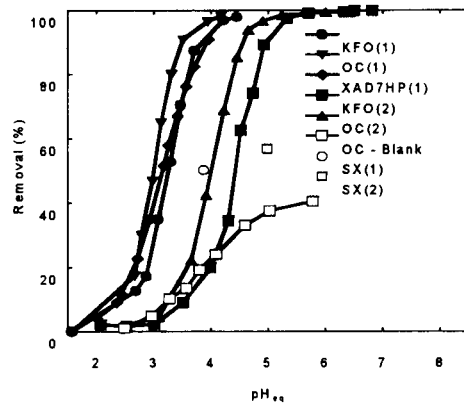


図6 モデル洗浄排水中のニッケルの除去率に与える平衡pHの影響。IS中の抽出剤濃度(g g-IS⁻¹): (1) D2EHPA: 0.27 (KFO)、0.39 (OC)、0.37 (XAD7HP)、(2) LIX860: 0.46 (KFO)、0.67 (OC)

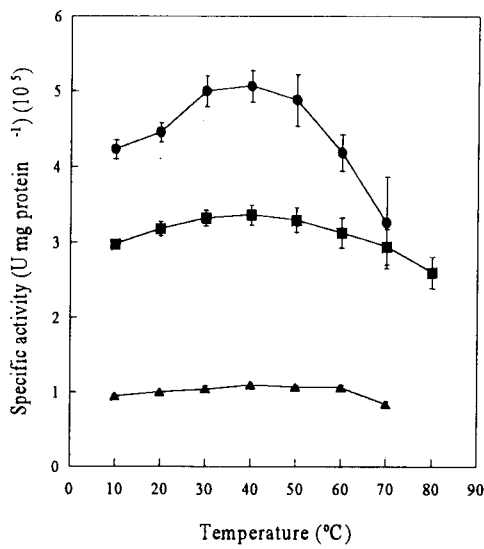


図 7 *V. rumoiensis* S-1^T (○)及び *Micrococcus luteus* (□)及び牛肝臓(△)由来カタラーゼの温度依存性の比較

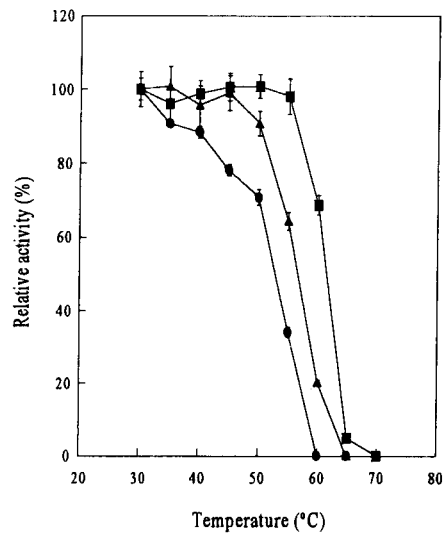


図 8 *V. rumoiensis* S-1^T (○)及び *Micrococcus luteus* (□)及び牛肝臓(△)由来カタラーゼの温度安定性の比較 各温度で 15 分間インキュベートした後の残存活性 30□での活性値を 100%とした。

表 1 Catalase activities in cell extracts of *Exiguobacterium oxidotolerum* T-2-2 and other strains^{*}

Strain or species	Catalase activity (U/mg of protein) [†]
<i>Exiguobacterium oxidotolerum</i> T-2-2	24560.8 ± 1489.8
<i>Micrococcus luteus</i> JCM 1464 ^{†‡}	9861.5 ± 640.1
<i>Exiguobacterium aurantiacum</i> JCM 1968 ^T	4703.0 ± 500.7
<i>Exiguobacterium acetylicum</i> NCIMB 9889 ^T	1252.3 ± 111.1
<i>Aeromonas hydrophila</i> JCM 1027 ^T	622.4 ± 27.8
<i>Alcaligenes faecalis</i> [§]	540.4 ± 90.5
<i>Pseudomonas fluorescens</i> JCM 5963 ^T	239.0 ± 42.5
<i>Staphylococcus aureus</i> IAM 12544 ^T	229.7 ± 35.3
<i>Escherichia coli</i> IAM 1264	44.1 ± 11.5
<i>Vibrio parahaemolyticus</i> JCM 2147	14.5 ± 2.2

^{*}The catalase activities in cell extracts prepared from cells obtained under same culture conditions were assayed.

[†]Results are averages and standard deviation from at least five experiments with at least three independent preparations of cell extracts. Statistical analysis was done by Student's *t* test at *P*=0.05.

[‡]T=type strain

[§]laboratory strain

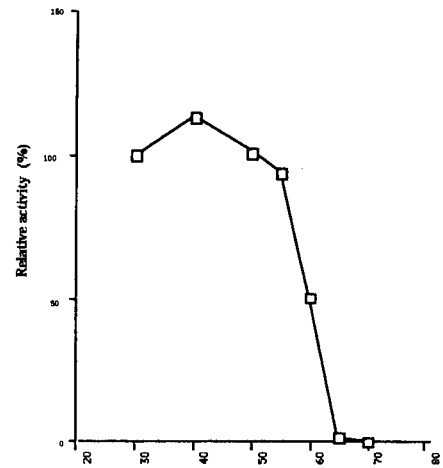


図 9 *E. oxidotolerum* T-2-2 株のカタラーゼの温度安定性 各温度で 15 分間インキュベートした後の残存活性 30□での活性値を 100%とした。

研究発表

発表者名	掲載法/学会等	発表年月	発表者
(誌上発表) Purification and Characterization of Catalase of Facultatively Psychrophilic Bacterium <i>Vibrio rumoiensis</i> S-1 ^T Exhibits High Catalase Activity.	J. Bacteriol., Vol. 182	12.4	湯本、市橋、岩田、Istokovics、一瀬、松山、奥山、川崎
Gene Cloning and Expression of the Catalase from the Hydrogen Peroxide-resistant Bacterium <i>Vibrio rumoiensis</i> S-1 and Its Subcellular Localization	J. Biosci. Bioeng., Vol. 90	13.5	一瀬、森田、川崎、湯本、奥山
LIX84I を用いた溶媒抽出法による使用済み、無電解ニッケルめっき浴からのニッケルの分離回収	資源と素材, 第 117 巻	13.6	田中、小林、AlGhamdi、辰巳
Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel Plating Baths by Solvent Extraction	Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 2002	14.3	田中、小林、関
好冷・低温微生物	微生物の大展開	14.7	湯本
溶媒抽出法による使用済み無電解ニッケルめっき浴からの金属成分の分離	資源と素材, 第 118 巻	14.12	田中、小林、関
Application of Solvent Extraction and Solvent-impregnated Support to the Treatment of Effluents from Electroless Nickel Plating Processes	EPD Congress 2003	15.3	田中、Huynh、小林
Solvent Extraction Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel Plating Baths using Mixtures of Organophosphorous Acids and Hydroxyoximes	Solv. Extr. Res. Dev. Japan, Vol. 10	15.4	田中、丸山、佐藤
Removal of Heavy Metals (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn) from Aqueous Nitrate Medium with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid-impregnated Kapok Fiber	Ind. Eng. Chem. Res.	投稿中	Huynh, 田中
他 9 件 (口頭発表)			
Computer Simulation of the Multistage Solvent Extraction – Stripping Process for the Separation of Copper and Nickel from Ammoniacal Solution with Chelating Reagent Group III Catalase from Facultative Psychrophilic <i>Vibrio rumoiensis</i> S-1 ^T Which Accordance with the Environmental Conditions That the Microorganism Is Living	Fifth International Symposium on East Asian Recycling Technology	11.6	田中、小林
LIX84I によるアンモニア溶液からの Ni(II) の抽出平衡	The 3rd International Congress on Extremophiles	12.10	湯本、市橋、岩田、Istokovics、一瀬、松山、奥山、川崎
Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel Plating Solution by Solvent Extraction	溶媒抽出討論会	12.10	田中
	Second International Conference on Processing Materials for Properties	12.11	田中、小林、AlGhamdi、辰巳、仙波、齋木

発表者名	掲載法/学会等	発表年月	発表者
数種の使用済み無電解ニッケルめっき浴からのニッケルの分離回収	資源・素材学会春季大会	13.3	田中、小林、関
高カタラーゼ産生菌 <i>Exiguobacterium</i> sp. T-2-2 株由来の新規カタラーゼの精製と性質	日本農芸化学会	13.4	児島、松山、湯本
使用済み無電解ニッケルめっき浴からの金属イオンの抽出分離	溶媒抽出討論会	13.10	田中、小林、関
Recovery of Nickel from Spent Electroless Nickel Plating Baths	Sixth International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology	13.10	田中、小林、関
協同効果を利用した使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケルの溶媒抽出めっき排水中の有価金属のリサイクル	資源・素材学会春季大会	14.3	田中、丸山
	化学工学会環境部会リサイクル分科会研究会	14.6	田中
高活性カタラーゼの性質と機能について	日本農芸化学会北海道支部シンポジウム	14.8	湯本、市橋、広田、森田、岩田、松山、一瀬、奥山
Removal of Nickel from Electroless Nickel Plating Rinse Water with Extractant-Impregnated Supports	Symposium on Environmental Issues and Waste Management of Mineral and Energy Production	14.10	Huynh、田中
Application of Solvent Extraction and Solvent-Impregnated Support to the Treatment of Effluents from Electroless Nickel Plating Processes	Symposium on Waste from Metal Plating Industries, 2003 TMS Annual Meeting	15.3	田中、Huynh、小林
溶媒含浸カボック繊維による水溶液中の重金属イオンの除去	資源・素材学会春季大会	15.3	田中、Huynh、佐藤
他 18 件			

工業所有権

特許等の名称	願書年月日	広告番号	広告期日	登録番号
無電解ニッケルめっき補充液及びめっき液の調製方法	平成 12 年 1 月 5 日			特許 3259008
過酸化水素耐性微生物による過酸化水素含有排水の処理法	平成 13 年 3 月 2 日			特開 2002-253215
その製造方法及び重金属イオン回収方法	平成 14 年 4 月 4 日			特願 2002-102711
ニッケル含有水溶液からのニッケル回収方法	平成 15 年 4 月 10 日			特願 2003-106769