

平成26年度  
環境研究総合推進費補助金 次世代事業  
総合技術開発報告書

無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルシステム構築  
(3J132002)

平成27年 3月

コア株式会社 溝上利文

補助事業名 環境研究総合推進費補助金次世代事業(平成25年度～平成26年度)

所管 環境省

総事業費 81,946,025円(平成25年度～平成26年度の総計)

国庫補助金 33,372,000円(平成25年度～平成26年度の総計)

研究課題名 無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルシステム構築  
(3J132002)

研究事業期間 平成25年5月15日～平成27年3月31日

研究代表者名 溝上利文 (コア株式会社)

## 目次

総合技術開発報告書概要	P5
本文	
1. 事業の目的	P8
1-1. 研究の目的	P9
1-2. 研究の目標	P9
1-3. 社会的背景	P9
1-4. 国内・国外における技術開発状況	P9
1-5. 対象とする廃棄物の種類	P10
1-6. 研究の実施体制	P10
1-7. 研究の実施内容	P10
2. 開発した技術の詳細	P12
2-1. 実証機の構想及び設計のための実験	P12
2-1-1. 分析インフラの整備	
2-1-2. ニッケル有価物回収ライン	
2-1-2-1. イオン交換処理(ニッケル吸着・脱離)	
2-1-2-2. ニッケルスラッジ生成沈降処理	
2-1-2-3. ニッケルスラッジ固液分離処理	
2-1-3. リン有価物回収ライン	
2-1-3-1. 酸化処理	
2-1-3-2. 脱炭酸処理	
2-1-3-3. リン酸カルシウム生成処理	
2-1-3-4. リンスラッジ沈降処理	
2-1-3-5. リン酸カルシウム固液分離処理	
2-1-3-6. 植害試験	
2-2. 実証機の設計	P46
2-2-1. ニッケル有価物回収ライン	
2-2-1-1. イオン交換装置(ニッケル吸着・脱離)及びニッケル脱離液タンク	
2-2-1-2. ニッケルスラッジ生成沈降処理装置	
2-2-1-3. ニッケルスラッジ固液分離処理装置	
2-2-2. リン有価物回収ライン	
2-2-2-1. リン廃液タンク、酸化処理装置及び酸化処理リン廃液タンク	
2-2-2-2. 脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成処理装置	
2-2-2-3. リン酸カルシウム沈降槽	
2-2-2-4. リン酸カルシウム固液分離処理装置	
2-2-2-5. 薬品タンク	

2-2-2-6. 全体の構成及びレイアウト	
2-2-2-7. 制御動作の仕様	
2-2-2-8. 機器動作条件	
2-3. 導入スペース確保及び建屋改造	P62
2-3-1. レイアウト変更	
2-3-2. 建屋改造	
2-4. リサイクルシステム導入・設置	P64
2-5. 実証機の条件出し	P68
2-5-1. ニッケル有価物回収ライン	
2-5-1-1. イオン交換処理装置	
2-5-1-2. ニッケルスラッジ生成沈降処理装置	
2-5-1-3. ニッケル固液分離処理装置(ドライセパレータ)	
2-5-1-4. ニッケルスラッジの評価	
2-5-1-5. ニッケル有価物回収ラインの条件出しまとめ	
2-5-2. リン有価物回収ライン	
2-5-2-1. 酸化処理装置	
2-5-2-2. 脱炭酸処理、リン酸カルシウム生成処理槽	
2-5-2-3. リン酸カルシウム固液分離処理装置(ドライセパレータ)	
2-5-2-4. リンスラッジの評価	
2-5-2-5. 植害試験	
2-5-2-6. 肥料登録	
2-5-2-7. リン有価物回収ラインの条件出しまとめ	
2-6. 実証試験	P91
2-6-1. 有価物売却先について	
2-6-2. 廃液処理量について	
2-6-3. 放流水の水質	
2-7. 処理コスト・採算性改善の検討	P93
3. 開発した技術がもたらす効果	P98
4. まとめ	P98
4-1. リサイクルシステムの稼働	P98
4-2. 課題と今後	P98
5. 知的財産権の取得状況	P93
「無電解ニッケルめっき廃液リサイクルシステムの構築」事業概要図	P99
参考文献	P100
「無電解ニッケルめっき廃液リサイクルシステムの構築」事業概要図(英文)	P101

## 環境研究総合推進費補助金 次世代事業 総合技術開発報告書概要

研究課題名 : 無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルシステム構築

研究番号 : 3J132002

総事業費 : 81,946,025円(平成25年度～平成26年度の総計)

国庫補助金 : 33,372,000円(平成25年度～平成26年度の総計)

研究期間 : 平成25年5月15日～平成27年3月31日

研究代表者名 溝上利文 (コア株式会社)

### 事業の目的

弊社では、「循環」「有限」「調和」「豊かさ」を企業経営の基本的な価値観におき、諏訪湖から遠州灘までの天竜川水系の中で「循環型地域社会のモデル」づくりを目指して様々な活動を行っています。その活動の一環として今回、電子部品の製造過程で排出される無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルに取り組むものです。

無電解ニッケルめっき廃液は効率の良い分離回収やCOD成分の分解除去が難しく、ニッケルは一部の専門処理業者により重金属含有スラッジとして海外に輸出され、またリンはリサイクルされず埋立処分されているのが現状です。本事業では、無電解ニッケルめっき廃液からイオン交換法によってレアメタルであるニッケルを回収するプロセスと、ニッケル回収後のリン及びCOD成分を含む廃液を酸化処理して肥料成分であるリン酸カルシウムを製造するプロセスの検証を行い、一連のリサイクルシステムを構築することでニッケルとリン、二つの貴重な資源の再資源化を目指すものです。弊社では電子部品の製造工程の中で無電解ニッケルめっきを行っており、年間123トンのめっき廃液が排出されています。廃液は専門業者により処理されていますが、ニッケルは重金属含有スラッジとして海外に輸出され、またリンは埋立処分されています。

「本事業が達成すべき目標」は、ニッケルとリンを再資源化するプロセスを開発して、無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルシステムを構築することです。

「本技術開発において達成を目指す事項」は、高品質なニッケル資源を回収するプロセスと、残留COD値を1,000ppm以下として且つ次亜リン酸を正リン酸へ変換する酸化処理プロセスを開発することです。経済性に優れた人手の掛からない自動リサイクルシステムを目指します。

「本技術の最終的な実用規模」は、長野県上伊那地域から排出される無電解ニッケルめっき廃液の処理量: 1,300トン/年に対して、ニッケル有価物の生成量: 17トン/年、肥料原料としてリン有価物の生成量: 65トン/年となります。

## 開発した技術の詳細

「無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルシステム構築」について、H25年度は、プロセスの設計及びシステム導入のためのレイアウト変更並びに建屋改造・設備導入を行いました。H26年度は、リサイクルシステムの条件だし及び半年間の実証試験を行いました。

ニッケル有価物回収ラインでは、特殊キレート樹脂を充填したカラムに、無電解ニッケルめっき廃液を通過させてニッケルイオンを吸着分離します。吸着量が一定量に達した後、水洗を行い塩酸を通過させて吸着されたニッケルを脱離します。ニッケルが脱離した後、洗浄を行いキレート樹脂を再生します。脱離されたニッケル溶液は、水酸化ナトリウムにより水酸化ニッケルの沈殿物を作り、固液分離処理を行います。ドライセパレータを使用することにより、含水率40%以下の良質なパウダー状の水酸化ニッケルを効率良く得ます。ニッケルを取除いた後のリンを含んだ廃液は、ポロンドープダイヤモンド電極を用いた酸化処理装置にて電解処理を行うと同時にマイクロバブル化したオゾンを導入して酸化処理を行います。酸化処理が完了した後、硫酸を添加して脱炭酸処理を行います。その後、水酸化カルシウムを添加し、リン酸カルシウムを主成分とした沈殿物を得ます。固液分離処理により含水率40%以下の良質なパウダー状のリン有価物を得ます。

本事業で開発した技術として、ニッケル回収工程ではキレート樹脂のニッケルの吸着能力、再生頻度、水洗、再生剤の流量、時間などのプロセス条件の構築をおこない良質なニッケル有価物を得るための技術開発を行いました。リンの回収工程では、各種電解条件とオゾンマイクロバブルの注入条件、及び脱炭酸処理、カルシウム剤添加による凝集沈殿の最適化を行い、良質な肥料成分を得るための技術開発を行いました。得られたニッケル有価物は、ニッケル含有量、水分量及び不純物濃度などの点において、国内引き取り可能な高品質なものであることを確認し、売却を開始しました。また、得られたリン有価物は、副産りん酸肥料として、肥料取締法に基づいた公定規格を満足するものであることが分かりました。

## 開発した技術がもたらす効果

無電解ニッケルめっき廃液からのニッケル回収は一部では実施されているものの、リン及びCOD成分を大量に含んだ廃液が残るため、普及の妨げとなっています。本事業により開発した技術を利用することで、国内で排出される無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルはより普及するものと考えられます。

## 環境政策への貢献

無電解ニッケルめっきは全国約18,000社のめっき工場で使用されており、年間に排出される廃液量は125,000トンと推定されます。廃液は委託を受けた専門業者により処理されていますが、その中でリサイクルが行われているケースは限られており、多くは埋立処理されているのが現状です。その理由は、採算性の課題に加えて山元還元できる高品質のニッケルと肥料原料に利用可能なリンの抽出技術が確立していないことにあります。

ニッケルはレアメタルの1つとして備蓄制度の対象鉱種となっていますが、本事業で開発した技術が幅広く利用されることでステンレス鋼メーカー等に供給できる量が増えれば、国内のニッケル供給安定化の一助となります。又、リン資源については、世界最大の産出国である中国がリン鉱石の輸出制限など自国の戦略物質としての扱いをおこなっています。廃棄物から肥料成分であるリンを取り出す仕組みの構築は、資源の有効活用として大きく貢献できると考えます。

## 開発した技術の事業化の可能性

上伊那地域から排出される無電解ニッケルめっき廃液、1,300トン/年の処理を構想する中で、水酸化ニッケル17トン/年、リン酸カルシウム65トン/年の回収益による事業化を目論んでいましたが、半年間の実証試験の結果からは、経済性の面から継続することが困難であることが分かりました。

事業化実現のためには、各有価物の品質向上による売却単価のアップやニッケル有価物のリユース化の検討並びに電解酸化処理工程で使用するポロンドープダイヤモンド電極の長寿命化など更なる改善が必要となります。H27年度は、各有価物の品質向上による売却単価のアップやニッケル有価物のリユース化の検討並びにポロンドープダイヤモンド電極の長寿命化など、採算性の改善を進めていきます。H28年度よりインフラ整備をはじめとした具体的な事業化を検討していきます。

# 1. 事業の概要

## 1-1. 研究の目的

弊社では、電子部品の製造工程の中で無電解ニッケルめっき処理を行っており、年間約123トンのめっき廃液が排出されている。弊社のめっき廃液処理の現状を図1に示す。

めっき廃液は専門業者により委託処理されており、ニッケルは重金属含有スラッジとして海外に輸出され、リンは埋立処分されている。

本事業の目的は、ニッケルとリンを効率良く再資源化するプロセスを開発して、無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルシステムを構築することにある。国内での受入が可能な高品質ニッケル資源を回収するプロセスと、COD成分を分解して、且つ次亜リン酸及び亜リン酸を正リン酸へ変換する酸化処理プロセスを開発する。レアメタルであるニッケル資源と、肥料として再利用可能なリン資源を回収するプロセスの構築を行い、経済性に優れた人手の掛からない自動リサイクルシステムを目指す。

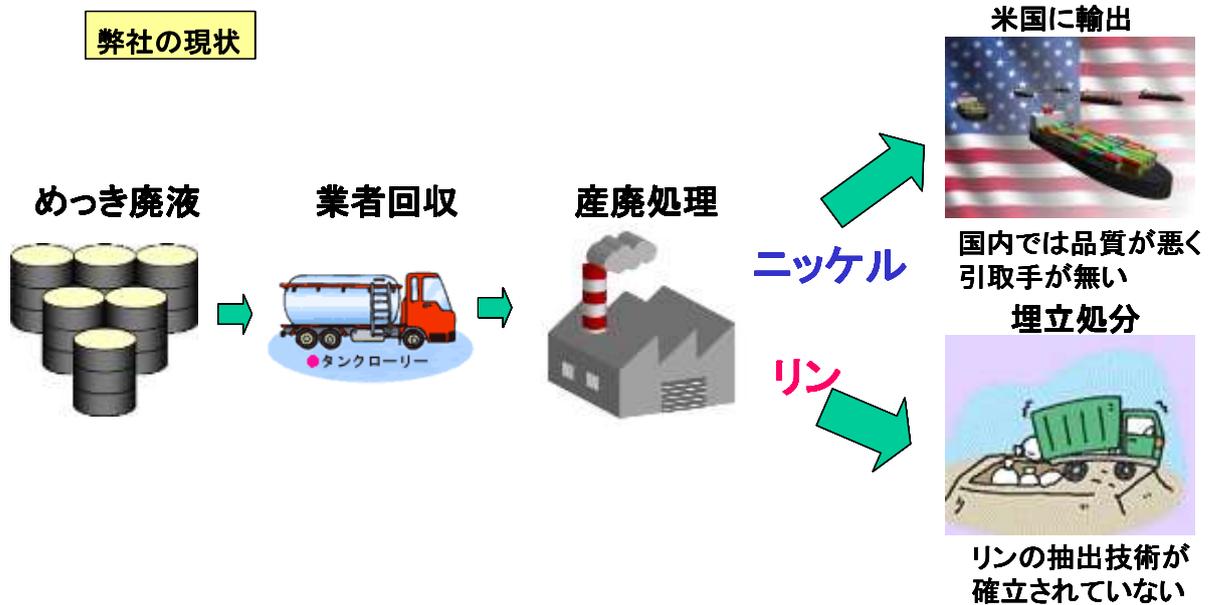


図1 弊社のめっき廃液処理の現状

## 1-2. 研究の目標

H25年度の目標 ニッケル回収実験、めっき廃液の酸化処理実験、有価物としての肥料化実験等を通して、実証機の設計を行う。又、実証機導入のためのレイアウト変更・スペース確保・建屋の改造工事を行い、各種インフラを含めた無電解ニッケルめっき廃液リサイクルシステム実証機の整備を行う。

H26年度の目標 ニッケル回収ライン、リン回収ラインの各プロセスに対して、最適な運転のための条件出しを行うと共に、得られたニッケル有価物及びリン有価物の売却先確保を行う。一連のリサイクルシステムが効率良く稼動する事を検証し、事業化への展開を検討する。

## 1-3. 社会的背景

ニッケルは鉱山より生産されるレアメタルの一つだが、日本ではほとんど生産されず海外からの輸入に依存している。又、供給障害の懸念から、備蓄制度の対象鉱種となっている。

無電解ニッケルめっきは全国約 1 万 8,000 社のめっき工場で使用されており、年間に排出される廃液量は 125,000 トンに達すると言われている。廃液のほとんどは、委託を受けた専門業者により処理されているが、資源活用の観点からリサイクルが行われているケースは極限られており、廃液の多くは埋め立て処理されているのが現状である。その理由は、採算性の課題に加えて山元還元できる高品質のニッケルと肥料原料にできるリン酸の抽出技術が確立していないことが挙げられる。

本研究にてリサイクル技術を確認し、幅広く利用されることで、高品質のニッケルスラッジを国内のステンレス特殊鋼メーカーに供給できる量が増えれば、国内のニッケル供給の安定化が図られる。又、リン酸肥料については、世界最大の産出国である中国がリン鉱石の輸出制限を行うなど、自国の食料増産を優先する傾向にある。活用されていない資源から自前でリン成分を取り出す仕組みを構築することは、食糧不足を解消するための将来に渡る重要な課題と考える。

## 1-4. 国内・国外における技術開発状況

無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを回収する方法としては、硫化物法、イオン交換法、溶媒抽出法、沈殿法、吸着法等が知られており、一部では実用化されている。しかし、もう一つの資源であるリンについては再資源化の実用化はほとんどなされていないのが現状である。ニッケルを分離回収した後のリンを含んだ廃液は多くの場合、中和処理、生物処理後に埋立て廃棄されている。硫化物法によってニッケルを分離した後に次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤によって酸化処理して肥料を製造する方法が提案されているが、この方法では COD 成分はほとんど処理されず又次亜リン酸の酸化には大量の薬剤を使用しなければならず現状として実用化には至っていない。本研究では、イオン交換法によってニッケルを分離回収した後に残るリンを含んだ廃液に対して、電解酸化処理とオゾンマイクロバブル処理を同時に行うことにより、電解酸化処理のみでは困難であった高効率な、COD 成分の分解及び正リン酸への酸化処理を行い、リン酸肥料原料として回収するシステムの確立を目指す。

#### 1-5. 対象とする廃棄物の種類

ニッケル-リン系の無電解ニッケルめっき廃液が対象であり、肥料原料としてリサイクルする性質上、鉛フリー浴を条件とする。

#### 1-6. 研究の実施体制

リサイクルシステムに関する実験・構想及び設計(指示含む)は KOA(株)が実施。

設備の製作及びレイアウト変更等の工事は協力会社へ委託した。

#### 1-7. 研究の実施内容

無電解ニッケルめっき廃液リサイクルシステムの構想処理フローを図 2 に示す。

特殊なキレート樹脂を充填したカラムに、無電解ニッケルめっき廃液を通過させてニッケルイオンを吸着分離する。吸着量が一定量に達したならば、十分な水洗後に塩酸水溶液を通過させて吸着されたニッケルを脱離する。ニッケルの脱離が完了した後、水洗を行いキレート樹脂の再生を完了する。脱離されたニッケル溶液は、水酸化ナトリウムによる中和処理にて水酸化物の沈殿物を得る。その後、固液分離処理にて、水酸化ニッケルを主成分としたパウダー状のニッケル有価物を回収する。

一方、ニッケルを取除いた後のリンを含んだ廃液は、酸化処理槽にて電解処理すると同時にマイクロバブル化したオゾンを入力して酸化処理を行なう。酸化処理が完了した後、硫酸による pH 調整にて脱炭酸処理を行い、その後水酸化カルシウムを添加してリン酸カルシウムを主成分とする沈殿物を得る。以下ニッケル回収ラインと同様の固液分離処理により、パウダー状のリン酸肥料原料を得る。

ニッケル回収ラインではキレート樹脂のニッケルの吸着能力、再生頻度、水洗、塩酸水溶液の流量、時間などの最適化及び固液分離処理の最適化を行い、高品質のニッケル有価物回収を目指す。

又、リン回収ラインでは、各種電解条件とオゾンマイクロバブル注入条件及び脱炭酸処理、カルシウム剤添加による凝集沈殿の最適化を行い、良質な肥料成分を得るための技術開発を行うと共に、肥料取締法に基づいた肥料登録を目指す。

得られたニッケル有価物の品質評価として、ニッケル含有量、水分量及び不純物濃度を分析する。又、得られた肥料の品質評価として、ク溶性リン酸、水溶性リン酸、窒素及び肥料取締法に基づいた有害物質として、ヒ素、カドミウム等の分析を行う。その後、栽培実験を通して植害の発生がない事を確認する。

ニッケル有価物及びリン有価物を回収した後の排水については、既存の排水処理装置にて処理をおこない COD その他有害成分の濃度を低下させ、最終的には水質汚濁防止法の規格以下である社内規格に準じた濃度以下の値として河川放流する。

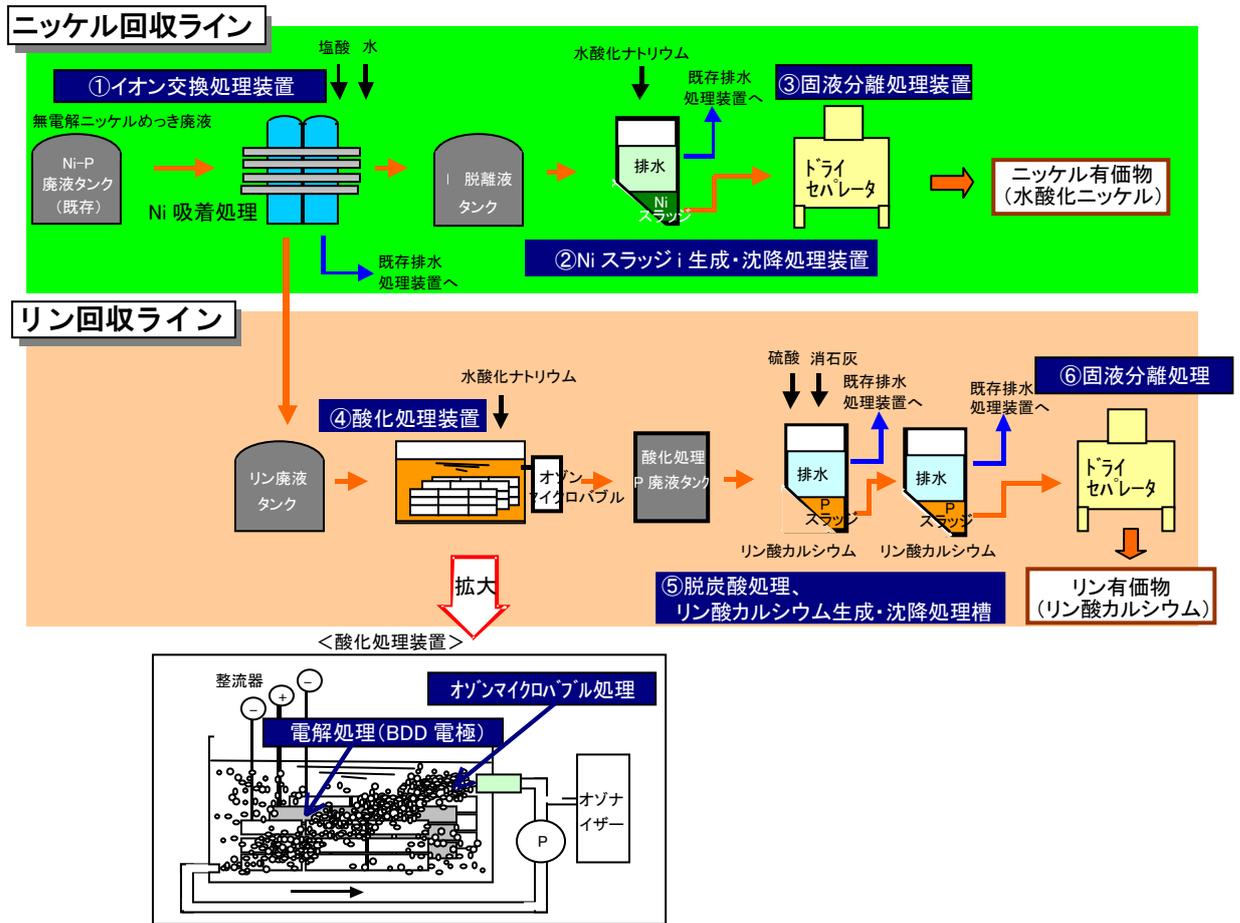


図 2 無電解ニッケルめっき廃液リサイクルシステムの処理フロー

## 2. 開発した技術の詳細

### <H25年度の成果概要>

H25年度は、ラボ実験やデモ実験から得られたデータを基として実証機の設計を行い、一連のリサイクルシステムを作製した。又、リサイクルシステム導入のためのスペース確保として、工場内既存生産エリアの大掛かりなレイアウト変更と建屋改造を実施した。各種インフラを含めたリサイクルシステムを整備すると共に、稼働確認により各動作や安全性に問題のない事を確認した。

### <H26年度の成果概要>

H26年度は、ニッケル回収ライン、リン回収ラインの各プロセスに対して、最適な運転のための条件出しを行うと共に、得られたニッケル有価物及びリン有価物の売却先調査と売却先確保を行った。ニッケル有価物については、山元還元をするに当たり障害となる、塩素・リンといった不純物を極力削減して、高品質な有価物とした。リン有価物については、肥料取締法における公定規格を満足する品質を確保する中で、肥料登録を行った。

約半年間の実証試験により、一連のリサイクルシステムが、効率良く稼働することを検証すると共に、コスト面を中心とした課題の抽出を行った。

### 2-1. 実証機の構想及び設計のための実験

#### 2-1-1. 分析インフラの整備

各種の実験や条件出しにおいて、数多くの確認が必要となる COD(化学的酸素要求量:水中汚濁物質の指標)及びリン酸(次亜リン酸、亜リン酸、正リン酸)の分析手段についてインフラの整備を行なった。

##### ① COD 分析

JIS K 0102「17 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD<sub>Mn</sub>)」による滴定法を採用し、事前に外部機関(ミヤマ株 長野県第37号)による分析結果と大きな差異が無いことを検証した。準備した分析器具類の外観を写真1に示す。



写真1 COD 分析機器

## ②リン酸の分析

めっき廃液中の次亜リン酸、亜リン酸、正リン酸イオンの濃度測定法として、キャピラリー電気泳動装置(大塚電子株)CAPI3300)を準備した。キャピラリー電気泳動分析装置は、緩衝液を満たした微小細管に極微量の試料を注入して電気泳動させ、分離と紫外・可視吸収検出を行う。高い分離能力・前処理が不要・操作が簡便等の特徴を持つ。事前に、外部機関による分析結果と大きな差異が無いことを検証した。分析装置外観を写真2に示す。



写真2 キャピラリー電気泳動分析装置

## 2-1-2. ニッケル有価物回収ライン

### 2-1-2-1. イオン交換処理(ニッケル吸着・脱離)

キレート樹脂充填量 1.5L サイズの小型カラム実験装置を作製して、ニッケル吸着能力やニッケル回収能力のデータ採取を行った。

採用したキレート樹脂:アタカメンテナンス(株)製 H型強酸性陽イオン交換樹脂 UR-40H

図3にニッケル吸着実験の結果を、図4にニッケル脱離実験の結果を示す。図3より、キレート樹脂1Lに対するニッケルの吸着能力はおよそ30gの結果となったが、樹脂劣化による性能低下を考慮して20gを最大値とした。ニッケルの吸着能力20gは、めっき廃液に換算しておよそ4Lとなる。図4より、キレート樹脂1L当たりを使用する再生剤量を270mLとした時、ニッケル回収率はおおよそ95%であった。

以上の結果より、1日当たりに排出されるめっき廃液、約500Lを処理するために必要となるキレート樹脂は、およそ125Lであり、想定される実証機のサイズ及び能力面において、導入する上で問題のない事を確認した。

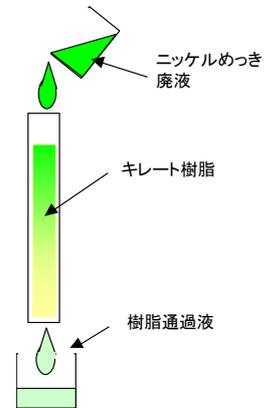
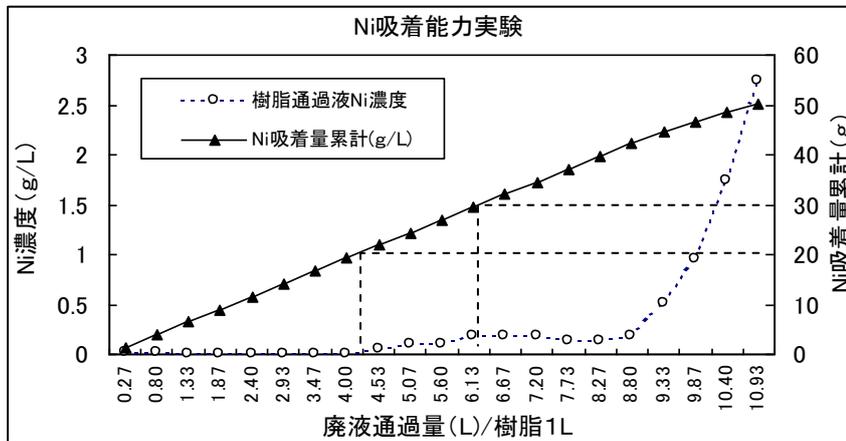


図3 キレート樹脂のニッケル吸着能力

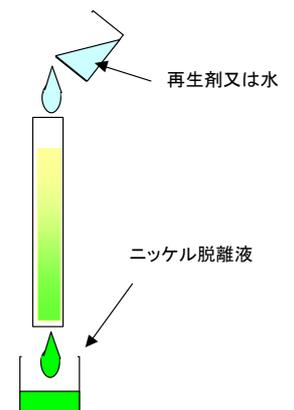
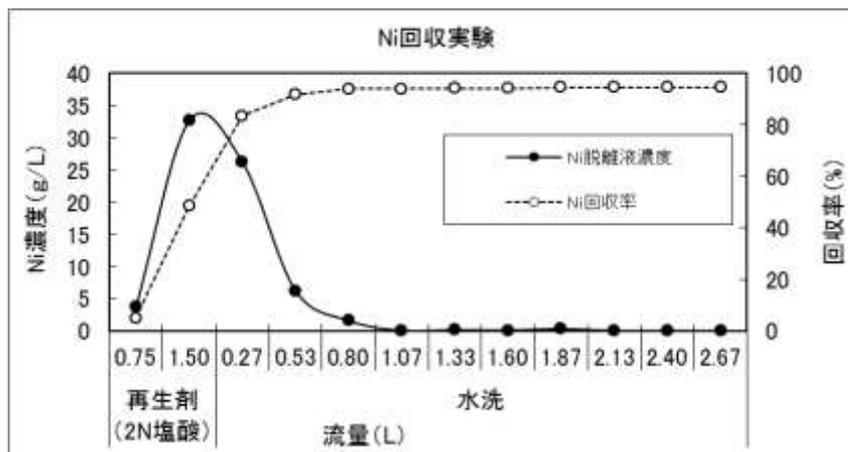


図4 キレート樹脂のニッケル脱離能力

## 2-1-2-2. ニッケルスラッジ生成沈降処理

キレート樹脂を充填した実験装置カラムに無電解ニッケルめっき廃液を通過させてニッケルイオンを吸着分離した。吸着量が樹脂 1L に対して 20g に相当する廃液を通過させた後、十分な水洗後に 2N 塩酸を通過させて吸着されたニッケルを脱離した。脱離されたニッケル溶液に対して、水酸化ナトリウムを添加して pH を 9 とし、水酸化ニッケルの沈殿物を含むスラリーを得た。

得られたスラリーに対して、沈殿物の沈降処理に要する時間の調査を行なった。

結果を図 5 に示す。

ニッケルスラリーの圧密(沈降)がほぼ終了するのに要する時間として、凝集剤の添加がない場合およそ 16h 以上かかる。対して高分子系凝集剤 0.1g/L を添加した場合は、およそ 5h で沈降が終了した。

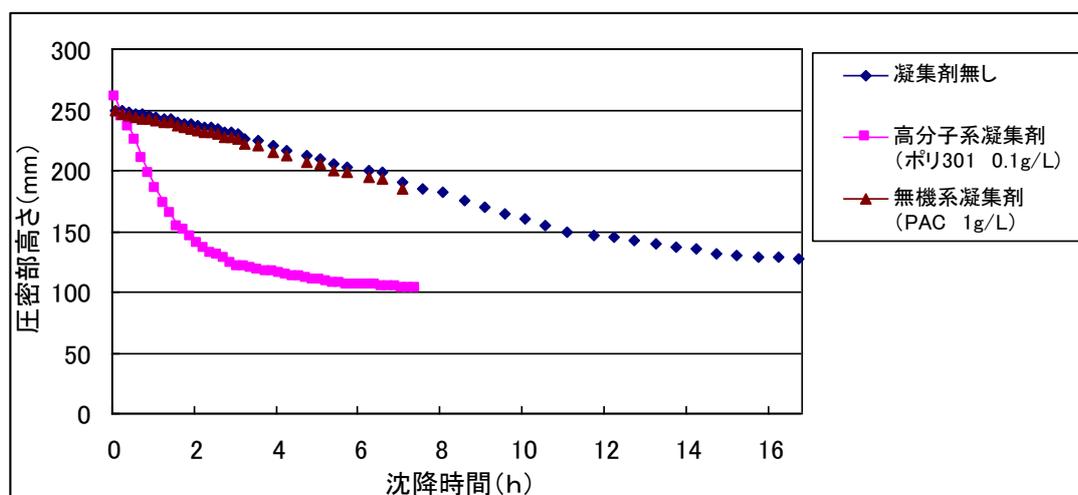


図 5 ニッケルスラッジ沈降時間

ニッケルスラッジ生成沈降処理のフロー詳細は図 6 の通りであり、処理の効率化及び高品質のニッケルスラッジを得るためには、より多くの上澄み液をより短時間に分離する必要がある。よって凝集剤の投入は必須であると考える。

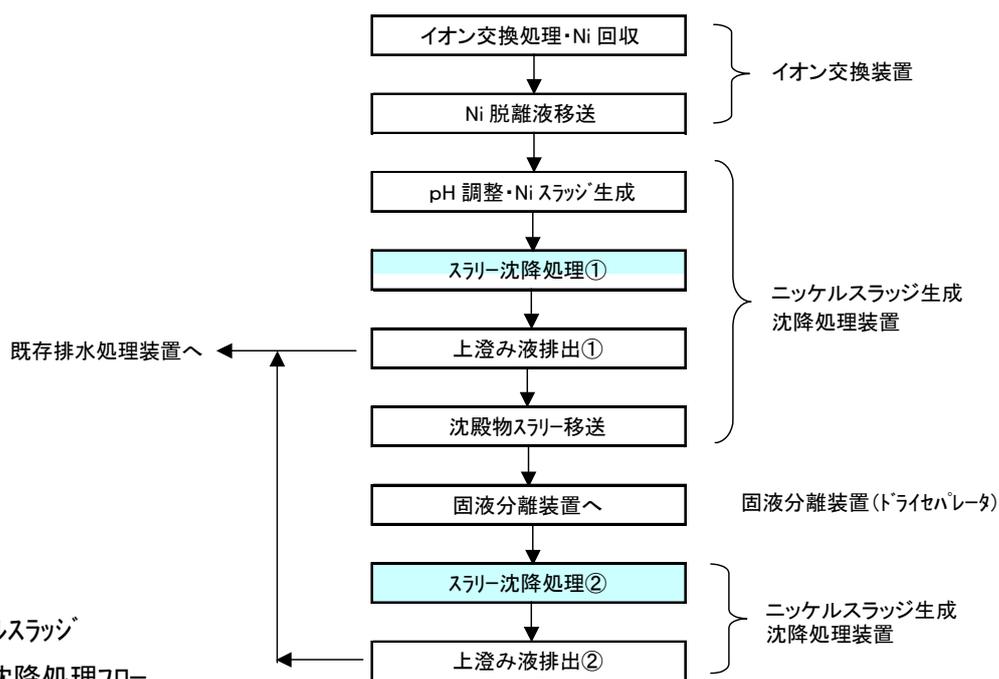


図 6 ニッケルスラッジ生成沈降処理フロー

しかし、上澄み排水を処理するための、図 7 に示す既存排水処理装置では、残存した高分子系凝集剤が、工程中のマイクロフロー（膜分離装置）の微細孔を閉塞させてしまう恐れがある。膜分離装置に影響のない、硫酸バンド・PAC 等の無機系凝集剤を試したが、凝集効果はほとんど得られなかった。

リサイクルシステム  
からの排水

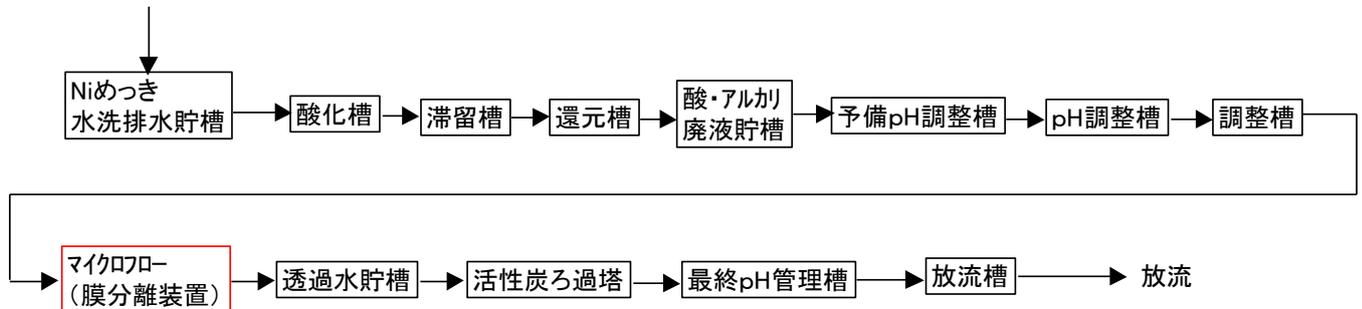


図 7 既存排水処理装置 フロー

<高分子凝集剤投入実験>

高分子系凝集剤を採用するにあたって、凝集効果が得られ且つ上澄み液中への残存が極力少ない条件の選定として、以下のテストを実施した。

①テスト方法

ニッケルフロクの沈降速度と高分子凝集剤の添加率の関係をジャーテストで調査し、さらに上澄み液中に残存した高分子凝集剤濃度をミヤマ(株)提案の試験方法にて判定。

- ・テスト実施者 : ミヤマ株式会社
- ・テスト対象試料 : ニッケル脱離後の液を中和処理したスラリー
- ・使用高分子凝集剤 : ノニオン系 ミヤマ(株) ミヤマフロック MN-695  
主成分:アクリルアミド(分子量:1,600 万)
- アニオン系 ミヤマ(株) ミヤマフロック MA605B  
主成分:アクリルアミド、アクリル酸(分子量:1,600 万)

高分子凝集剤は微量でも凝集反応を起こす。従ってわずかでも高分子凝集剤が残存している場合、そこに新たなコロイド等の粒子が添加されると凝集して沈降速度が速くなる。一方、高分子凝集剤がほとんど残存していない場合には、コロイド等の粒子は凝集せず懸濁したままとなる。つまり、液中の残存高分子凝集剤濃度が高いほど、底部への沈殿量が多くなる。本試験方法では、この特性を利用して、既知濃度の高分子凝集剤標準液と検液の懸濁・沈降の様子を目視で比較し、およその残存高分子凝集剤濃度を判定した。

②テスト結果

高分子凝集剤の添加量と沈降速度の関係について、ノニオン系をグラフ図 8 に、アニオン系を図 9 に示す。又、沈降状態を写真 3 及び写真 4 に示す。双方共に高分子凝集剤の添加率が高い程、沈降速度も速くなる。アニオン系高分子凝集剤ではノニオン系高分子凝集剤と同程度の沈降速度を得るのに、約 2 倍の添加率が必要となる事が分かった。

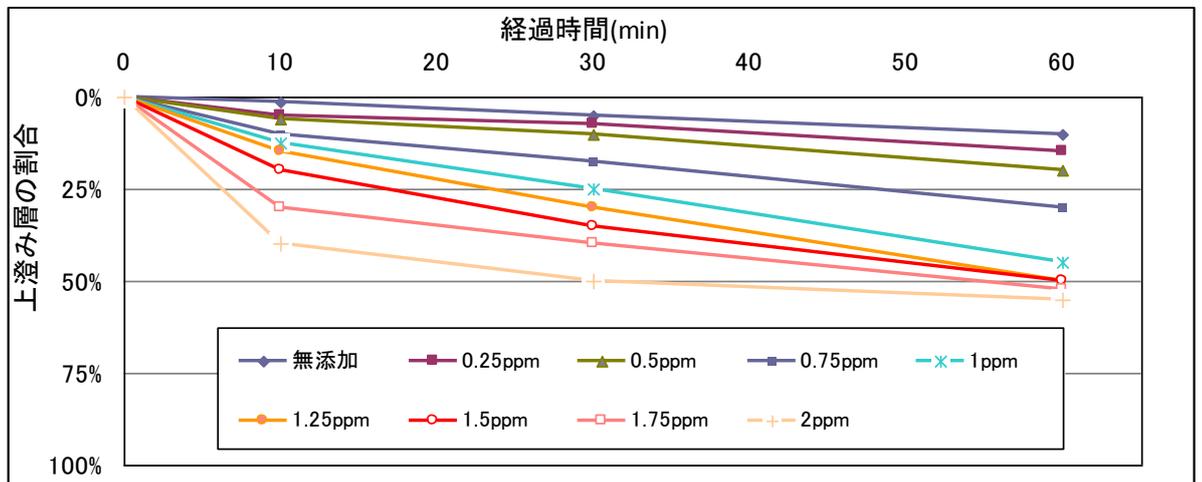


図 8 ノニオン系高分子凝集剤濃度と沈降速度の関係

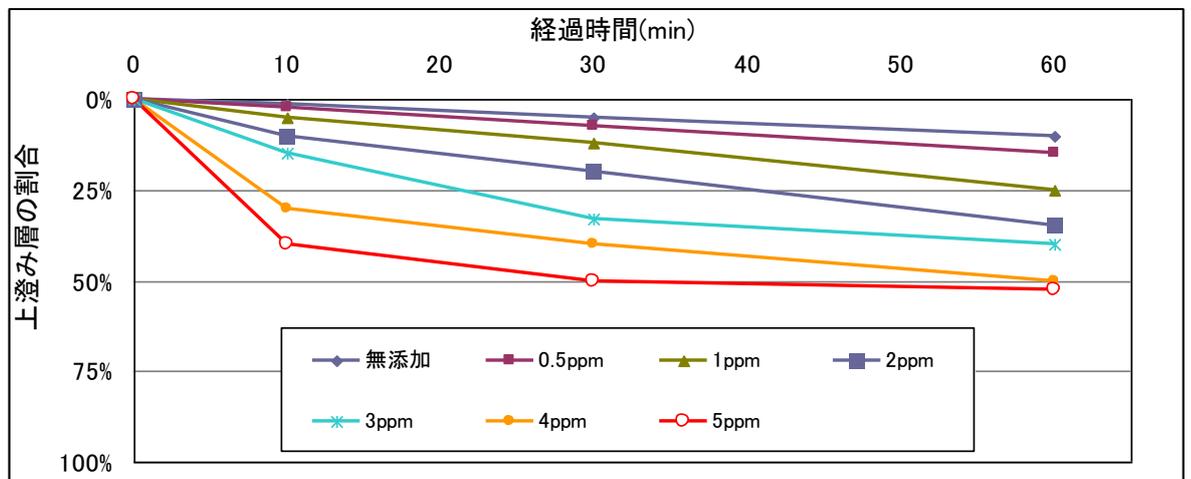


図 9 アニオン系高分子凝集剤濃度と沈降速度

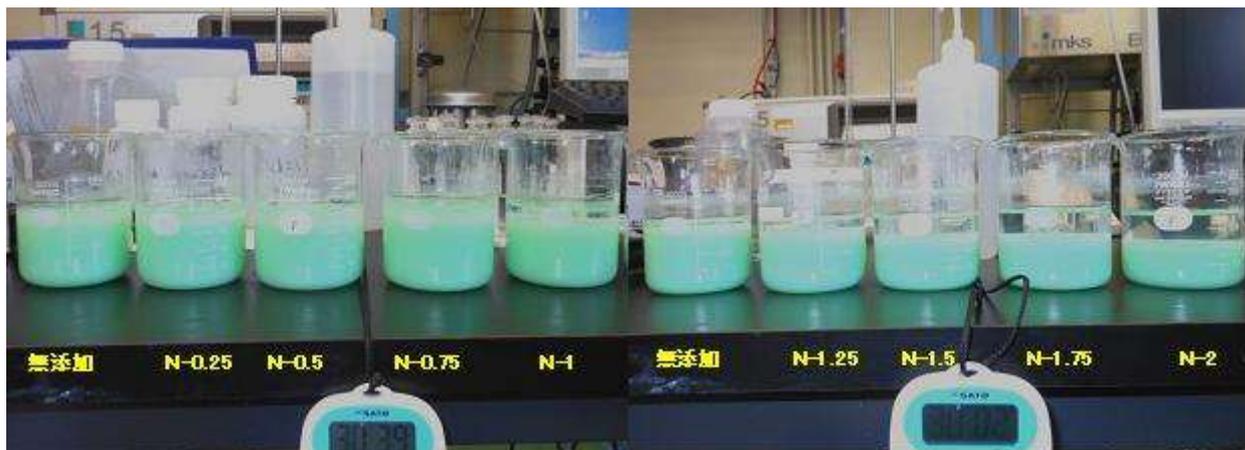


写真3 ノニオン系高分子凝集剤濃度と沈降状態



例) N-1.75: ノニオン系 1.75ppm  
A-3: アニオン系 3ppm

写真4 アニオン系高分子凝集剤濃度と沈降状態

残存高分子凝集剤の判定試験結果を図10に示す。

上澄み液中の残存高分子凝集剤濃度は、添加率 2ppm までの確認において、ノニオン系高分子凝集剤では、5ppb 以下であった。ノニオン系、アニオン系共に、添加率が高くなるにつれて、上澄み液中の残存高分子濃度も増える傾向にある事が分かった。

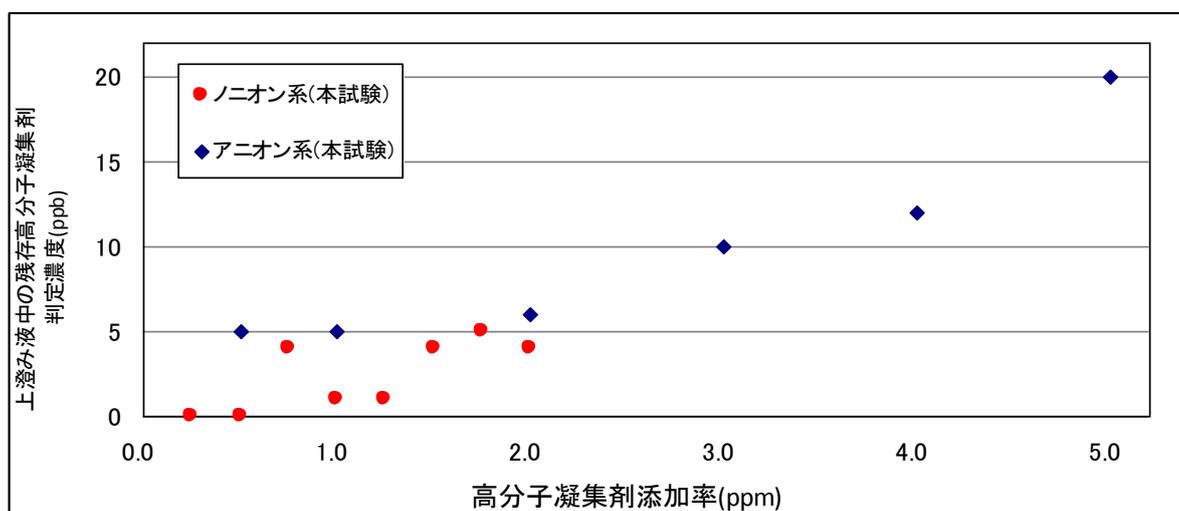


図10 残存高分子凝集剤の濃度

以上の結果より、高分子凝集剤の添加条件は表1の通り暫定とし、実証機に採用する機器の設計を行った。

表1 高分子凝集剤添加条件

項目	内容
使用高分子凝集剤	ミヤマ(株) ミヤマフロックMN-695 (ノニオン系 アクリルアミド)
添加濃度	1.5~2.0ppm
沈降処理時間	120分以上

<添加条件詳細>

- ①純水1Lに対して、高分子凝集剤のフレーク 1g を溶解させる。(0.1%溶液)  
※少量ずつ溶解させないと、ゼリー状のダマができるので注意する事。
- ②作製した0.1%溶液を、ニッケルスラッジ生成沈降槽のスラリー1.0~1.5m<sup>3</sup>に対して、2L 添加する。  
※攪拌されているスラリーに対して、少量ずつ添加すること。

### 2-1-2-3. ニッケルスラッジ固液分離処理

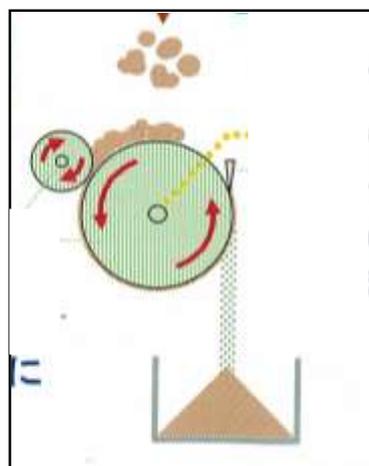
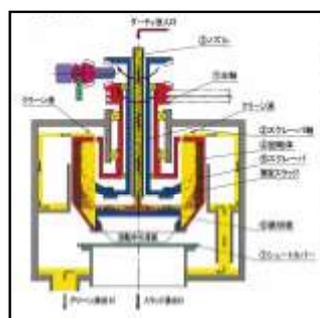
固液分離工程では、回収した固形物中の含水率を極力低くすることが有価物としての品質面から重要となる。固液分離装置は排水中の固形有価物を分離・乾燥するための装置であるが、物理的に機械分離を行う装置と、濃縮・脱水・乾燥を主な目的とする装置がある。

機械分離方式としては、ドライセパレータ・フィルタープレス・スクリーンプレス・ローラープレス・ベルトプレス等が一般的に使用される。又、濃縮・脱水・乾燥としては、減圧脱水機・ディスクドライヤー等の形式が挙げられる。

ニッケルスラリーの固液分離方法として、機械分離方式のドライセパレータ及び濃縮方式の減圧脱水機を検討した。

#### ①ドライセパレータによる検討

ドライセパレータ装置(日本アメロイドサービス社)の模式図を図 11 に示す。



#### <動作動原理>

##### ・固液分離部

液中の固形物は遠心力によって回転体の内壁に沈降堆積され固形化する。

液体は、回転体上部から吐き出される。

##### ・乾燥部

堆積した固形物は設定された時間毎に排出され、蒸気で加熱されたドラム上に落とされて乾燥される。

図 11 (株)アメロイド日本サービス社製 ドライセパレータ 模式図

(株)アメロイド日本サービス社様 ドライセパレータ カタログより抜粋)

本方式は、ケーキ掻き落し作業がいらす無による自動運転ができること、又スラッジの含水率を20%以下にできることの2点が一般的に使用されるフィルタープレスより優れている。一方で、1回の処理(1パス)では完全に分離することは出来ず複数回の繰り返し処理が必要になり、処理能力が掴みにくいという課題もある。(株)アメロイド日本サービス社のデモ装置を利用して処理能力の実験を行った。

### <デモ装置による実験>

事前に以下の手順にてニッケルスラリーを準備した。

キレート樹脂を充填した実験装置カラムに無電解ニッケルめっき廃液を通過させてニッケルイオンを吸着分離した。吸着量が樹脂 1L に対して 20g に相当する廃液を通過させた後、十分な水洗後に 2N 塩酸を通過させて吸着されたニッケルを脱離した。脱離されたニッケル溶液は、水酸化ナトリウムを添加して pH を 9 とし、水酸化ニッケルの沈殿物を含むスラリーを得た。

得られたスラリーを対象として、表 2 に示す条件にて処理実験を行った。

表 2 ドライセパレータ暫定処理条件(ニッケル系スラリー)

条件	デモ①	デモ②	デモ③
回転数	2,700rpm		
液量	18L		
通液量	10L/分	5L/分	10L/分
※1高分子凝集剤の添加	有り		無し
パス回数	1,2,4,6回		

※1 高分子凝集剤:三洋化成製サンフロック 1%溶液

※2 パス回数:処理液が装置内を 1 周した状態が 1パス

代表として、デモ①による固液分離実験の結果を写真 5 及び写真 6 に示す。

パス回数を増やすほど固形分の残渣は少なくなる。パス 6 回において、直ちに沈降する固形分は見られなくなった。

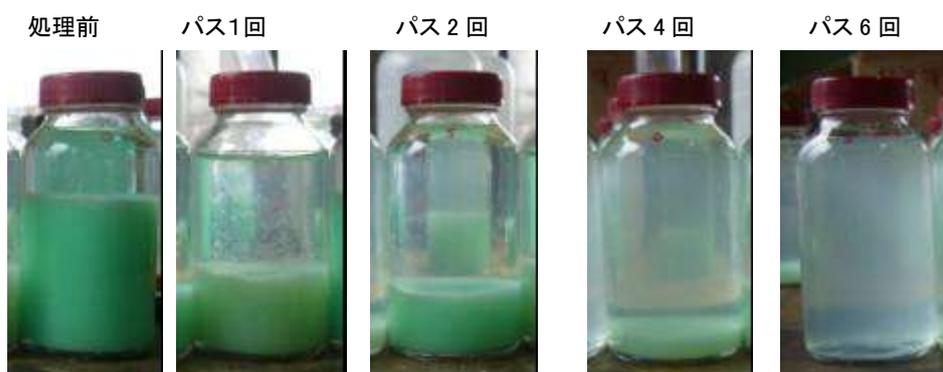


写真 5 処理液の外観



写真 6 脱水処理後の固形分

脱水処理された固形物は同デモ装置の乾燥ドラムへ移送され、水酸化ニッケルを主成分とするニッケル含有粉末を得た。(写真7参照)



写真7 乾燥処理後のニッケル含有粉末

<回収したニッケル含有粉末の品質>

デモ実験によって得られたニッケル含有粉末の分析値を表3に示す。

ニッケル含有量は40%以上の良好な値を示した。

ドライセパレータ デモ実験の結果、装置の処理能力及び有価物としての品質に大きな問題のない事を確認した。

表3 ニッケル有価物分析値

項目	分析値	備考
ニッケル	40.4%	原子吸光法
塩化物イオン	19.2%	イオンクロマトグラフ法
ナトリウム	11.3%	原子吸光法
有機炭素	2.7%	肥料分析法
リン	0.3%	ICP発光分光法
水分	11.0%	重量法

※分析依頼先:ミヤマ(株) 長野県第37号

## ②減圧脱水機による検討

本装置の仕組みは、減圧容器内にスラリーが導入され、加温・減圧して蒸留固形化される。処理後、容器内の固形物は攪拌羽にてスラッジとして押し出される。蒸留液はコンデンサーにて冷却され透明な液として回収される。前項①で使用したものと同一ニッケルスラリー60L を用いて、減圧脱水装置による固液分離処理のデモ実験を実施した。

結果、図 12 に示す通り処理時間の経過と共に蒸留水の回収が行われ、処理後の残留物として、湿潤状態の緑色固形物を得た。蒸留水の組成は放流の水質基準を満たす良好な結果であったものの、固形物(外観写真 8)の分析結果からは 80% を越える塩化物が検出された。又、含水率も高い結果であり、有価物としては品質が悪い事が分かった。

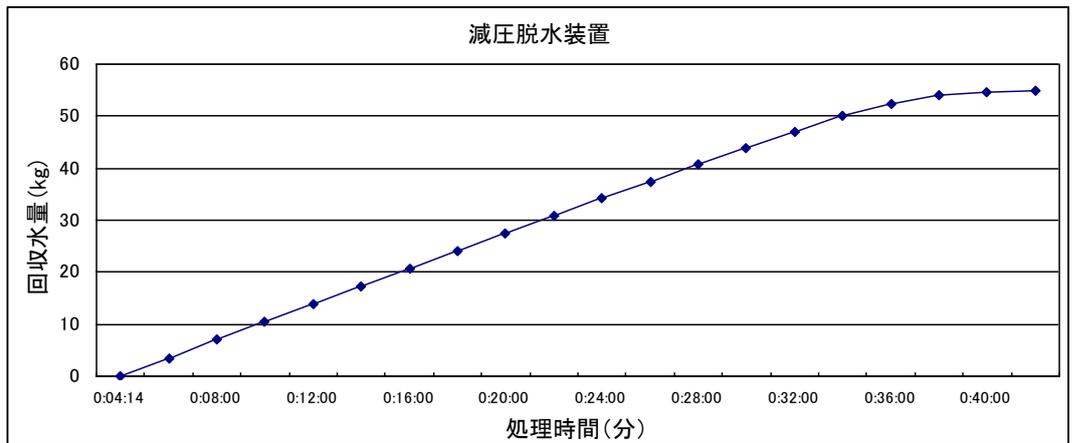


図 12 減圧脱水装置 蒸留水量推移



写真 8 減圧脱水装置より得られた固形物の外観

### 2-1-3. リン有価物回収ライン

#### 2-1-3-1. 酸化処理

キレート樹脂を充填した実験装置カラムに無電解ニッケルめっき廃液を通過させてニッケルイオンを吸着分離した。吸着量が樹脂 1L に対して 20gに相当する廃液約 5L を通過させた後、樹脂 1L に対して約 5L の水を通過させ水洗を行い、ニッケル除去後の廃液+水洗水の廃液(以降リン廃液)を得た。以降、このリン廃液を対象として、各種検討を行った。

##### ①陽極材質の検討

電解酸化処理の高効率化を目的として、電解処理に使用する電極の材質について検討を行った。候補として挙げた電極材料を表 4 に示す。

表 4 電極材料候補

陽極材質	陰極材質	陽極材の内容
BDD/Nb	SUS304(バルク)	Nb基材上、BDD(ポロンドープダイヤモンド)薄膜
PbO <sub>2</sub> /Ti	SUS304(バルク)	Tiメッシュ基材上、PbO <sub>2</sub> 薄膜
Pt/Ti	SUS304(バルク)	Ti基材上、Pt薄膜
CIPカーボン(バルク)	SUS304(バルク)	等方性高密度材(バルク)

##### ①-1. 分極曲線

各陽極材について、0.5M 硫酸水溶液における電流電位測定を行った。

結果を図 13 に示す。一般に水の電気分解では、陽極から酸素が、陰極からは水素が発生する。水の電気分解に必要な電位は 1.2V と決まっているが、ポロンドープダイヤモンド電極(以下 BDD 電極)は、酸素が発生する電位(酸素発生過電圧)が他の電極より高いため、酸素が発生し難く、その分、水の電気分解以外の電解反応(有機物の分解反応)が進行し易くなると推測できる。

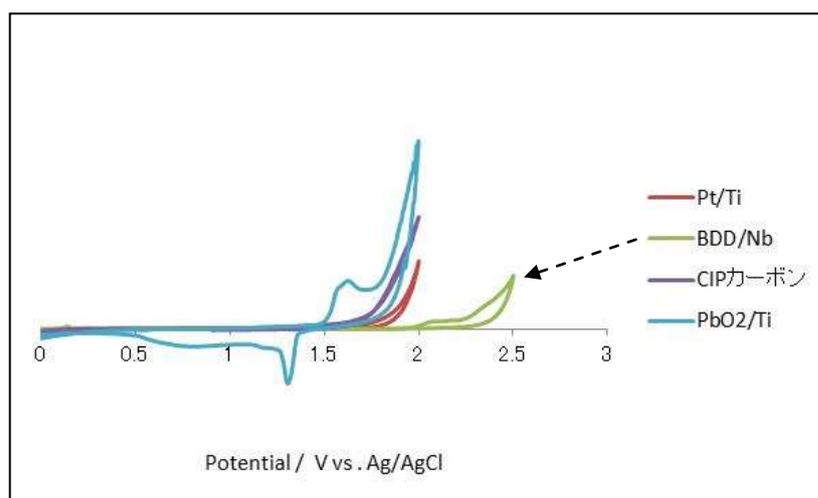


図 13 各種陽極の分極曲線

## ①-2. 電解酸化処理実験

リン廃液を対象として、各種陽極材による電解酸化処理実験を実施した。

### <実験条件>

- ・対象液:リン廃液
- ・極間距離 : 5mm
- ・電流密度 : 8A/dm<sup>2</sup>
- ・pH : 事前に 25%NaOH 水溶液にて pH9 に調整

各陽極材により電解酸化処理を行った廃液の COD 濃度推移を図 14 に示す。

COD 分解は、Pt/Ti 電極の効率が悪く、カーボン電極と PbO<sub>2</sub>/Ti 電極がほぼ同等であった。又、BDD 電極の効果が際立って大きい事が分かった。

先に示した分極曲線より、各種有機酸由来の COD 成分を効率良く分解し、且つ次亜リン酸を正リン酸まで酸化処理するには、高い酸素過電圧を有する BDD 電極が有効である事が分かった。

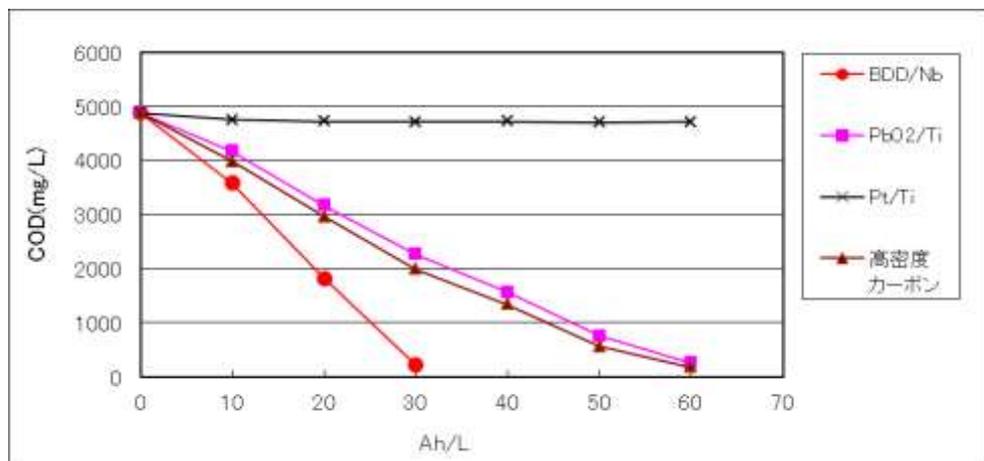


図 14 陽極材による COD 濃度推移

### <CIP カーボン電極について>

カーボン電極は電解処理による消耗が激しく、60Ah/L の使用にて約 2%の重量減少が見られた。又、処理後の廃液は剥離脱落したカーボンにより黒く濁った。使用前後のカーボン電極及び処理後の廃液状態を写真 9 に示す。

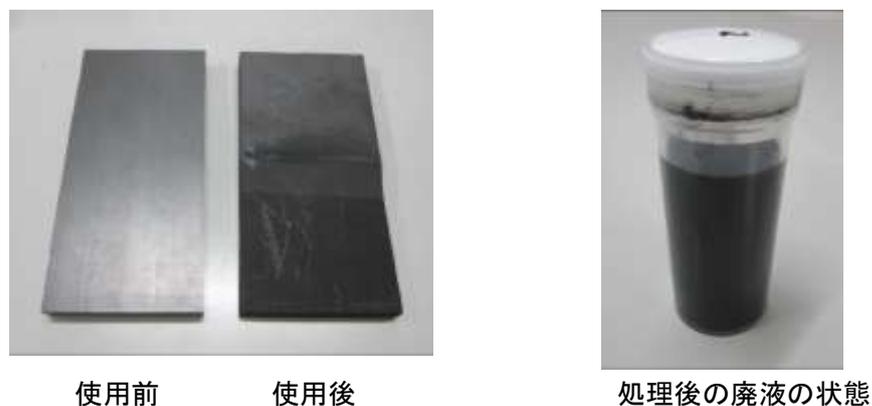


写真 9 CIP カーボン電極

### <PbO<sub>2</sub>/Ti 電極について>

PbO<sub>2</sub>/Ti 電極により処理された廃液からは、極僅かではあるが白い粉末状の沈殿物が見られた。沈殿物を濾過乾燥後に EDS 分析を行なった結果を図 15 に示す。

結果、PbO<sub>2</sub> 電極由来と思われる Pb が検出された。

電極自身より発生するオゾンにより PbO<sub>2</sub> が徐々に溶解し、酸化され沈殿したものと推測される。

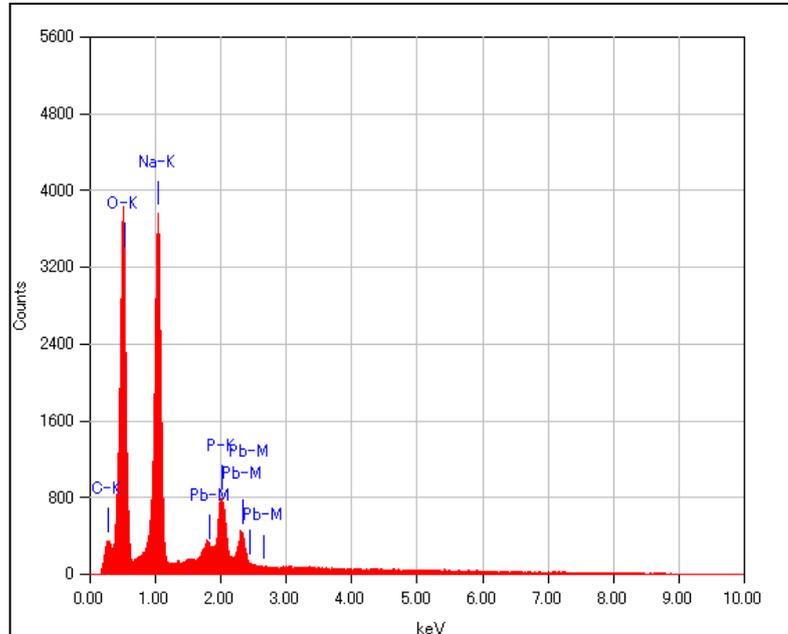


図 15 PbO<sub>2</sub> 処理後の沈殿物 EDS 分析結果

浴中への Pb 混入対策として、アノードバックの設置、及び処理液の濾過を試みた結果を図 16 及び図 17 に示す。アノードバックの設置又は処理液のろ過実施により、Pb 濃度は 1/14~1/19(4.1~5.6mg/L)に低減可能であったものの、検出限界以下まで下げることは困難であった。

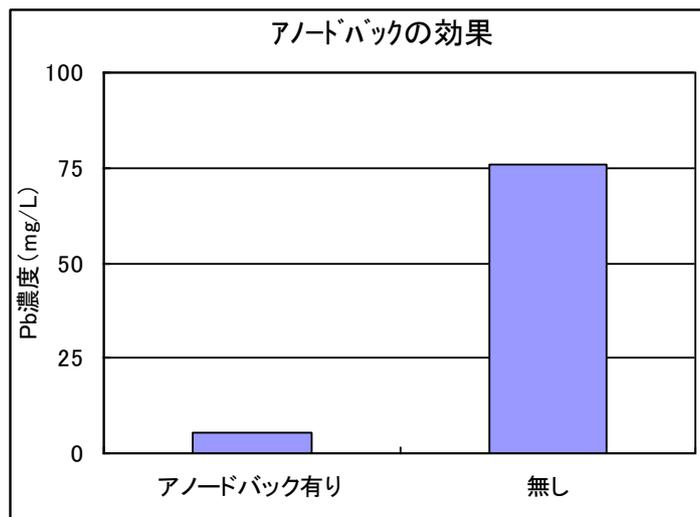


図 16 PbO<sub>2</sub> 電極にアノードバックを設置

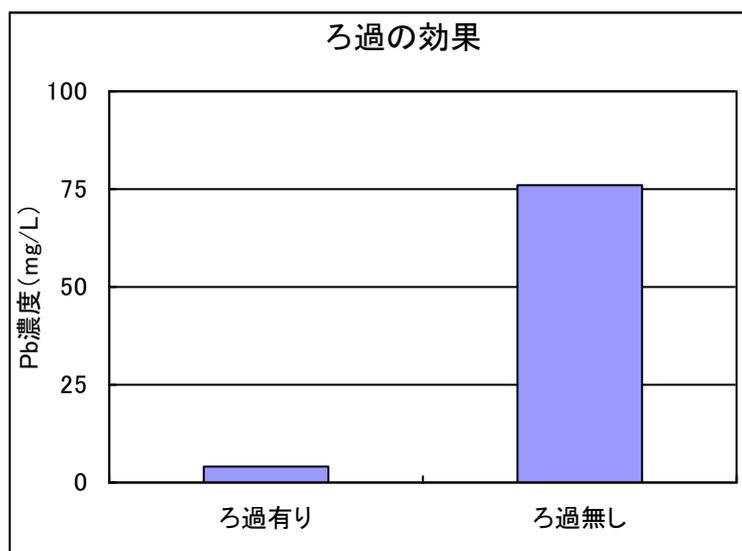


図 17 PbO<sub>2</sub> 電極処理液に対して、ろ過を実施

以上の結果より、実証機の電解酸化処理に採用する陽極材は、BDD 電極に決定とした。

<まとめ>

- ・BDD 電極は酸素過電圧が高く、COD 分解能力に対して効果が大きい。
- ・Pt/Ti 電極は COD 分解能力に対して、高効率化が期待出来ない。
- ・CIP カーボン電極は消耗が激しく採用は困難。
- ・PbO<sub>2</sub>/Ti 電極は微量の Pb 溶出が確認され、採用は困難。

ダイヤモンドは、高熱伝導性・高硬度・物理的・化学的に安定である事等が知られている材料である。一般に、天然ダイヤモンドは約  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の抵抗率を示す電気絶縁体であるが、ドーパント（不純物）を添加すると原子間構造に欠陥ができて伝導電子が発生する。第Ⅲ族原子であるボロンをドーパントとして添加するとp型の半導体材料となり、ボロンの添加量で半導体性から導電性まで電気伝導度を調整することが可能となる。

今回採用するA社製のボロンドープダイヤモンド電極は、Nb基材上にホットフィラメント法により成膜したもので、ボロンのドーパ量は約1%となる。高強度及び高い化学的安定性を特徴とする。実証機に採用する電極の基本仕様を表5に記す。

表5 A社製BDD電極の基本仕様

基材	材質	ニオブR04210(ATSM B393 type2)
	寸法	100×350×t2mm
BDD膜	膜厚	2~5μm
	Bドーパ量	10,000ppm
	寸法	BDD成膜範囲:100×290mm(両面)

ボロンドープダイヤモンド(BDD)は、他の電極材料に比べて電位窓が広い、バックグラウンド電流が極めて小さい、物理的・化学的に安定であるなど、優れた電気化学特性を持ち、微量環境汚染物の高感度電気化学センサーや水処理の分野等にて、盛んに研究が行なわれている最先端の材料である。BDD電極を無電解ニッケルめっき廃液の電解酸化処理に使用した時の反応イメージを、図18に示す。

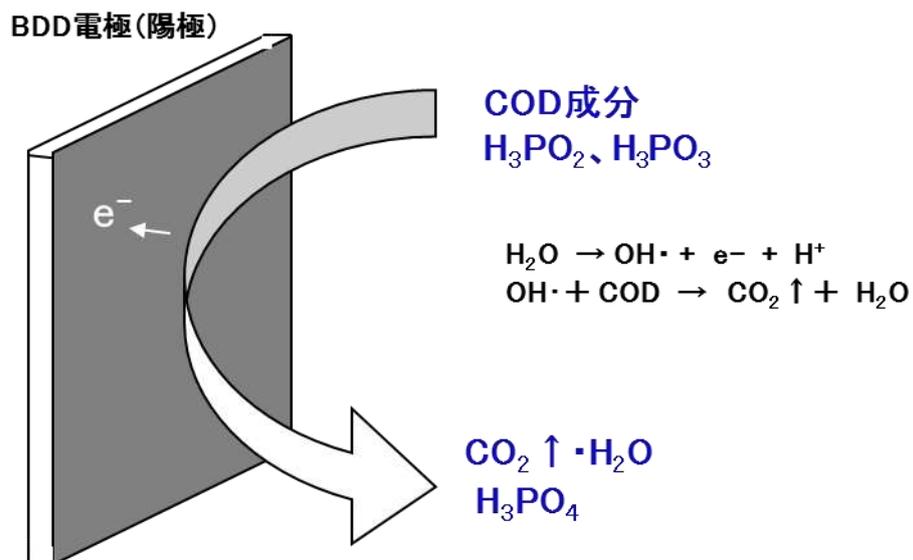


図18 BDD電極界面の反応イメージ

### <ラマン分光測定>

A 社製 BDD/Nb の陽極材料について、ラマン分光測定を行った結果を図 19 に示す。

1200 $\text{cm}^{-1}$  にホウ素と炭素の結合ピークを、及び 1330 $\text{cm}^{-1}$  にダイヤモンド  $\text{sp}^3$  の結合ピークを確認した。又、1st 面からは、1580 $\text{cm}^{-1}$  にグラファイト  $\text{sp}^2$  結合のピークも確認された。これは、CVD による 2st 面への成膜時に、先に成膜された 1st 面へ原料ガスが回り込み、反応不十分な状態でグラファイトとして微量堆積したものと思われる。2st 面からの  $\text{sp}^2$  結合ピークは確認されなかった。

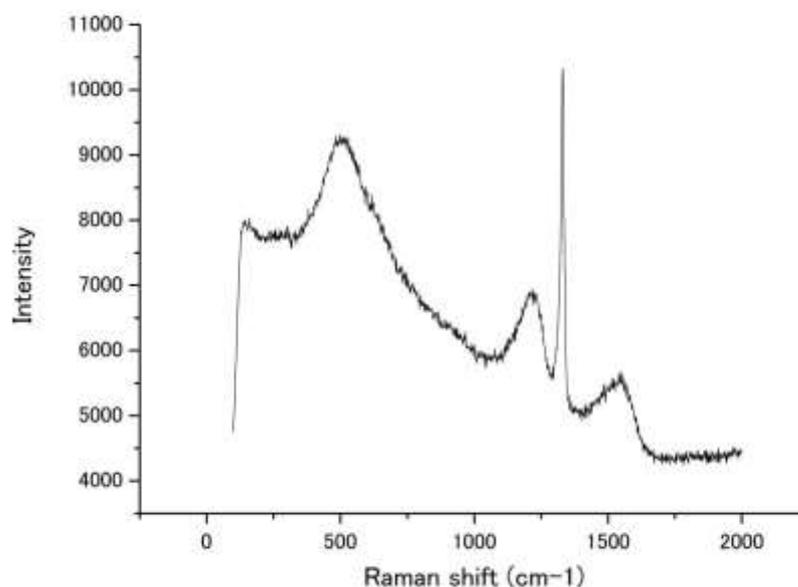


図 19 ラマン分光測定結果(1st面)

## ②電解+オゾン併用処理の検討

COD 成分の分解及び次亜リン酸を正リン酸へ酸化処理する方法として、電解酸化に「オゾンガスの吹き込み」を併用する処理実験を実施した。

### <実験装置構成>

- ・電解酸化処理装置 : 日本テクノ(株) BC ナイン卓上型(容量 13.5L)
- ・整流器(DC24V-100A)
- ・オゾナイザー : アクエア(株) OS-1000
- ・オゾン供給源 : 岡谷酸素 酸素ポンプ
- ・オゾン濃度計 : セキアオイテクノ(株) ラックマウントタイプ SOZ-6304

### <実験条件>

- ・廃液量: 13.5L(P 廃液 pH9.0)
- ・極間距離 : 約 20mm
- ・電流密度 :  $8.6\text{A}/\text{dm}^2$ (96A)
- ・オゾン濃度: 7,150mg/L
- ・オゾン流量: 3L/分
- ・陽極 :  $\text{PbO}_2$  (A 社製)
- ・陰極 : SUS304

実験装置外観を写真 10 に示す。



写真 10 電解・オゾン処理併用実験装置

＜電解+オゾン併用処理実験の結果＞

オゾン処理のみ、電解処理のみ、及び電解+オゾン併用処理とした時の COD、次亜リン酸、正リン酸濃度の推移を図 20 に示す。

オゾン処理のみでは処理能力は低い。しかし、電解+オゾン併用処理時の COD 及び次亜リン酸濃度の推移からは、電解処理のみと比較してより短時間での処理が可能である事が分かった。

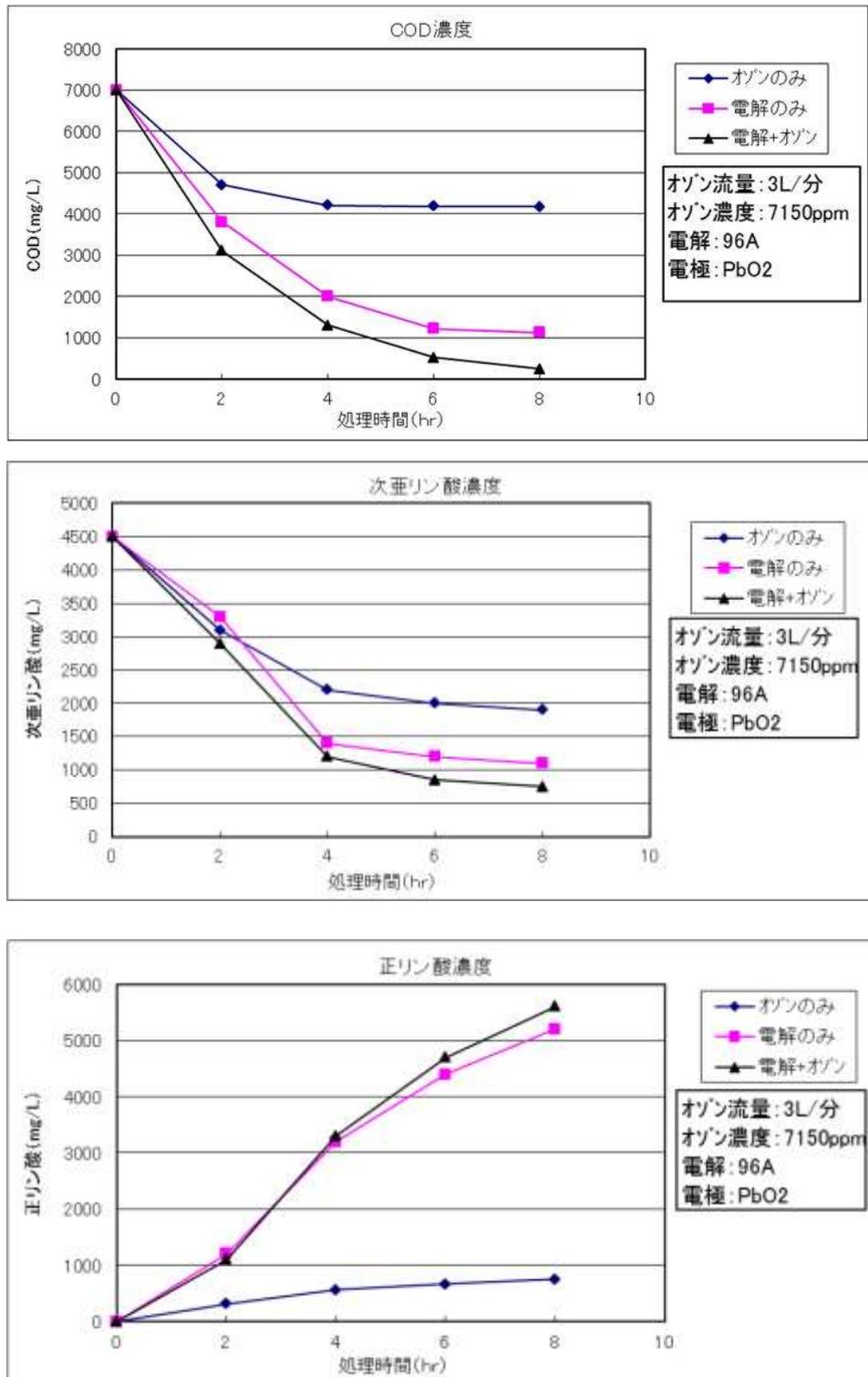


図 20 電解+オゾン併用処理時の COD、次亜リン酸、正リン酸濃度の推移

### ③オゾンマイクロバブル処理の検討

液中に吹き込むオゾンを有効に作用させる試みとして、マイクロバブル発生装置によりオゾンを極微小気泡化させる処理実験を実施した。

マイクロバブル発生装置の選定と実験では、マイクロバブル研究の第一人者である(独)産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 研究主幹 高橋正好様のご指導の下で実施した。

#### <実験装置構成>

- ・マイクロバブル発生装置 : スキルキット社製 実験装置 (処理槽容量:約 30L)
- ・オゾナイザー : 産総研様所有高濃度発生タイプのオゾナイザー

#### <実験条件>

- ・廃液量:30L(リン廃液 pH9.0)
- ・オゾン濃度:約 150g/Nm<sup>3</sup>
- ・オゾン流量:1L/分

マイクロバブル発生実験装置の外観を写真 11 に示す。

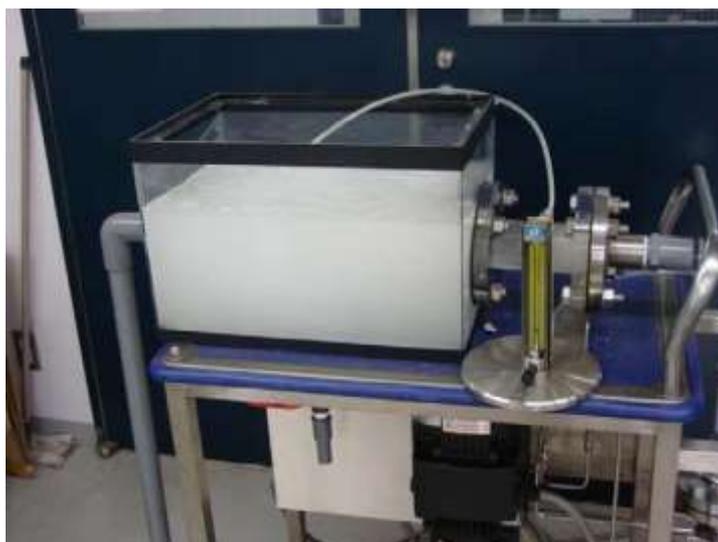


写真 11 スキルキット社製 マイクロバブル発生装置  
(水中にマイクロバブルを吹き込んでいる状態)

<オゾンマイクロバブル処理実験の結果>

オゾンマイクロバブル処理の実験結果を図 21 に示す。

3 時間の処理にて COD はおよそ半分まで低下しており、先に実施したマイクロバブル化されていないオゾンガス吹き込みの実験結果と比較して、より高い効果が得られる事を確認した。

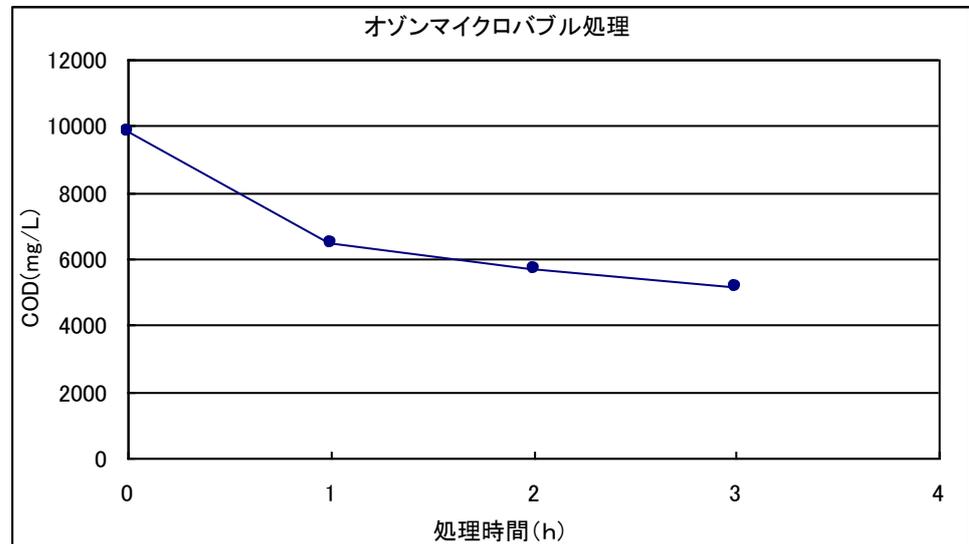


図 21 オゾンマイクロバブル処理 COD 濃度推移

マイクロバブルとは、直径 50  $\mu\text{m}$  以下のマイクロサイズの極微小気泡の総称であり、気泡を微細な状態にすることで、水の浄化作用や電子部品などの洗浄効果等、通常の気泡とは異なった様々な性質が現れることが明らかになってきている。現在、医療・薬品分野、食品・飲料分野、農業分野、インフラ分野等、非常に広範な応用可能性を有する裾野の広い技術として、様々な研究が行われている。

通常の気泡とは異なった性質の一つとして、極微小気泡化することによる圧壊現象がある。圧壊された気泡からは OH ラジカルなどの活性種が発生することが知られている。OH ラジカルは極めて強力な酸化剤であり、COD(化学的酸素要求量、水中汚濁物質の指標)成分を炭酸ガスと水にまで分解して浄化することが可能となる。又、吹き込みガスにオゾンを使用することにより、更にその効果を高める事が期待出来る。電解処理との併用により、OH ラジカルの生成が更に効率良く促進される、事も予想され、本研究開発における検討の結果、COD の酸化分解処理実験においてシナジー効果を確認する事が出来た。高価な BDD 電極の消耗が押さえられることで、処理コスト低減の効果も期待出来る。

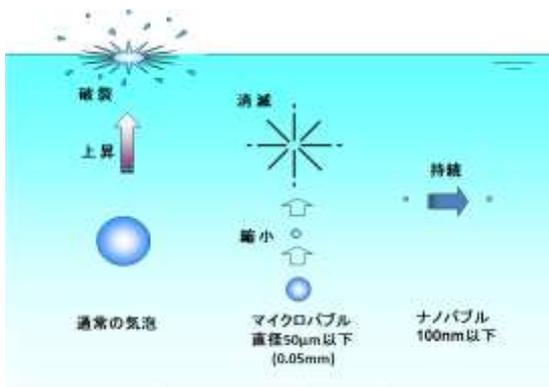


図1 通常の気泡とマイクロバブル、ナノバブルの相違

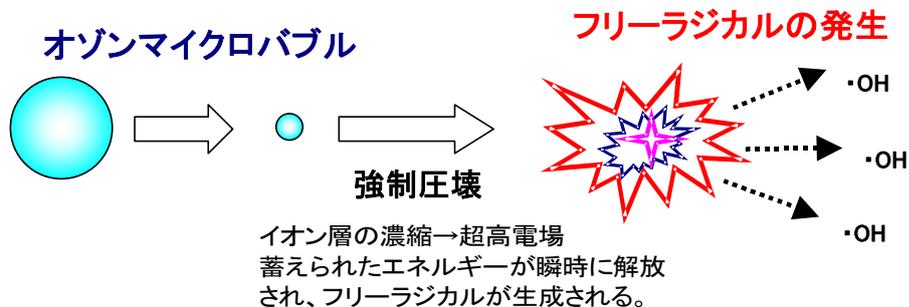
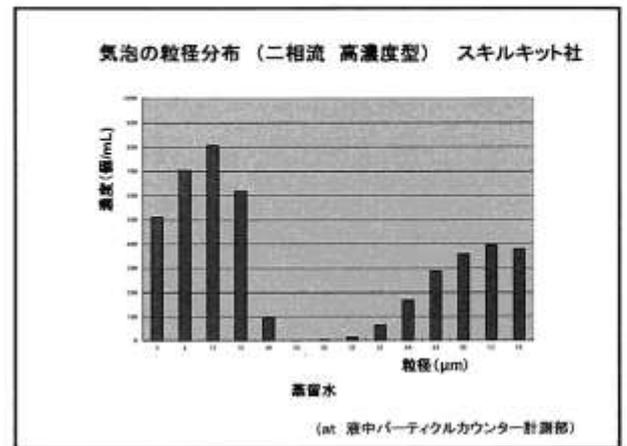


図22 ※出典: 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 高橋正好様 資料

以上の結果より、想定するリン廃液約 500L/日の COD 約 10,000mg/L を 1,000mg/L 以下まで低下させ、且つ次亜リン酸、亜リン酸を正リン酸まで酸化させる処理装置の条件を表 6 の通り仮設定し、設計のための資料とした。

表 6 酸化処理装置仮設定条件

項目		条件
処理槽容量		500～1,000L
陽極材	材質	BDD/Nb
	面積	2～4m <sup>2</sup>
陰極材	材質	SUS304
	面積	2～4m <sup>2</sup>
電流密度		4～10A/dm <sup>2</sup>
整流器容量		5,000A-10V
オゾナイザー	ガス濃度	6～10wt%以上
	流量	2L/分
マイクロバブル発生装置		気液二相流旋回方式 (スキルキット社 2台)

電解処理とオゾン処理を組み合わせた酸化処理装置実証機の構想を図 23 に示す。オゾナイザーから発生するオゾンガス(6～10wt%、2L/分)を効率良く廃液中へ導入するためのマイクロバブル化装置として、スキルキット社製の機器を 2 台設置する設計とした。

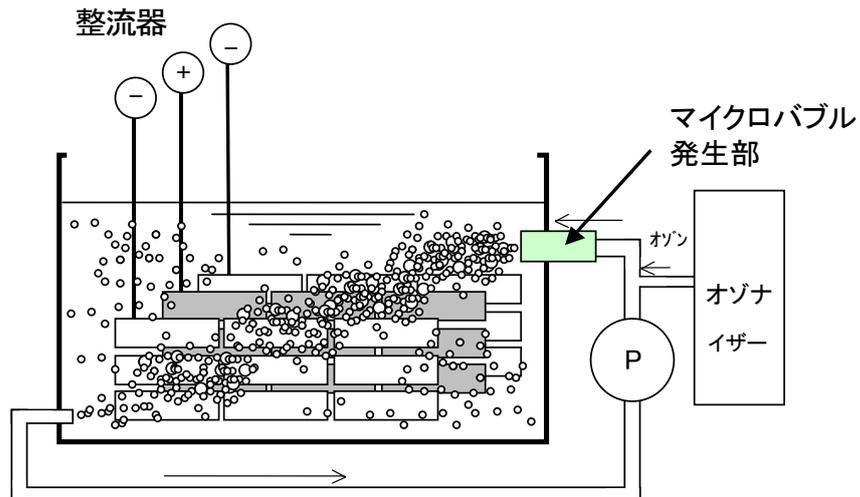


図 23 酸化処理装置構想図



脱炭酸処理の、各pH 設定値に対する上澄み液中のリン酸濃度推移を図 26 に示す。脱炭酸処理のpH 設定値が高い程、上澄み液中のリン酸濃度が高くなる傾向を示し、リンの回収率が悪くなる事が予想される。反面pH 設定値が低い場合、(硫酸の添加が過剰の場合)水酸化カルシウムの投入量が増えて硫酸カルシウムの生成量が増大し、得られる回収固形物中の可溶性リン酸濃度の低下が懸念される。

以上の結果より、脱炭酸処理のpH 設定値は、2.0～2.5 に仮設定とした。

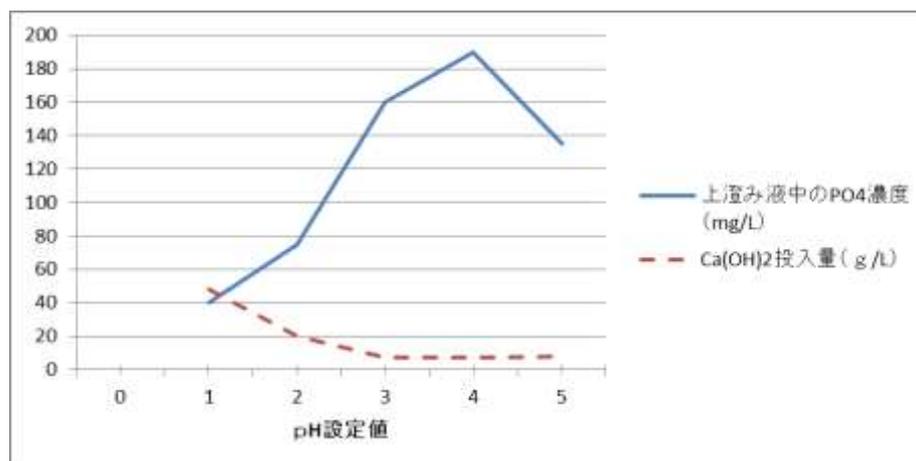


図 26 上澄み液中のリン酸濃度推移

### 2-1-3-3. リン酸カルシウム生成処理

本技術によるリン回収法は、リンを種結晶上にヒドロキシアパタイトとして晶析させる反応に基づいている。基本的な化学反応式を次式に示す。



手順としては、脱炭酸処理後の廃液に対して水酸化カルシウム水溶液の添加を行い、リン酸カルシウム的一种であるヒドロキシアパタイトとして沈殿させ、晶析脱リン処理を行う。水酸化カルシウムの添加が多いほど、リンの回収量を最大化できる事は容易に推測できるものの、水酸化カルシウムの添加量は運転コストに大きな影響を与える。又、未反応の水酸化カルシウムが残存することによって、回収固形物中の可溶性リン酸濃度を低下させる事が懸念されるため、適切な添加量を把握する必要がある。

水酸化カルシウムの添加量を、pH値でモニターする中で晶析脱リン処理を行い、得られた上澄み液中のリン酸濃度(未反応リン酸濃度)を確認した。尚、処理工程フローは前項図 25 と同様とし、脱炭酸処理におけるpH設定値は 2.0~2.5 とした。

水酸化カルシウムの添加量(pH 設定値)に対する、上澄み液中のリン酸濃度推移を図 27 に示す。pH 設定値が高い程(水酸化カルシウムの投入量が多い程)、上澄み中のリン酸濃度が低くなる傾向を示し、リンの回収率が高くなる。しかし、水酸化カルシウムの添加が過剰の場合、得られる回収固形物中の可溶性リン酸濃度の低下が懸念される。以上の結果より、リン酸カルシウム生成処理のpH 設定値は、7.0~8.5 に仮設定とした。

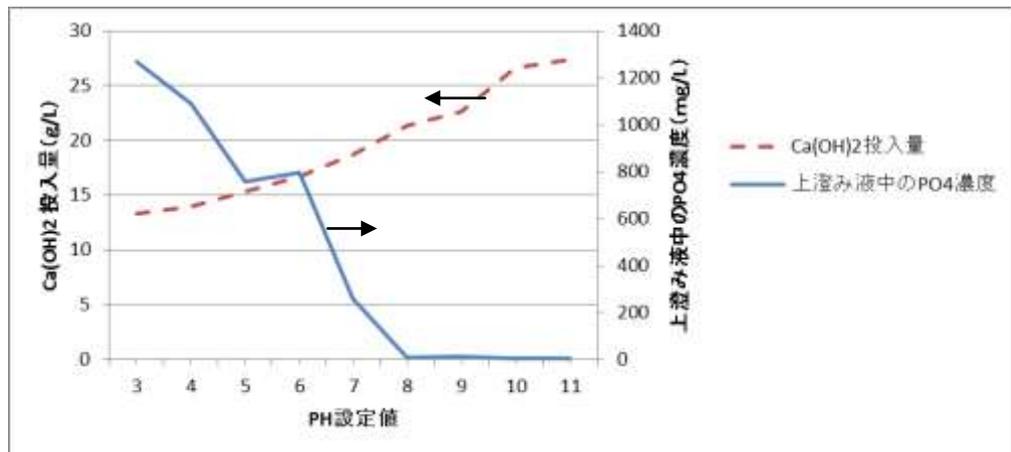


図 27 水酸化カルシウム添加量に対する上澄み液中のリン酸濃度推移

#### 2-1-3-4. リンスラッジ沈降処理

酸化処理後の廃液に対して、脱炭酸処理(pH:2.0~2.5)及び水酸化カルシウム水溶液添加処理(pH:7.0~8.5)を行い、4Hr 攪拌後にリン酸カルシウムの沈殿物を含むスラリーを得た。

得られたスラリーに対して、沈殿物の沈降処理に要する時間の調査を行なった。

結果を図 28 に示す。

リンスラリーの圧密(沈降)がほぼ終了するのに要する時間として、およそ 3h 程掛かる事が分かった。

ニッケルスラリーと比較して沈降速度は比較的早く、凝集剤の添加は必要ないと思われる。

沈降処理に要する時間を 3 時間と見積もり、実証機に採用する機器の設計を行った。

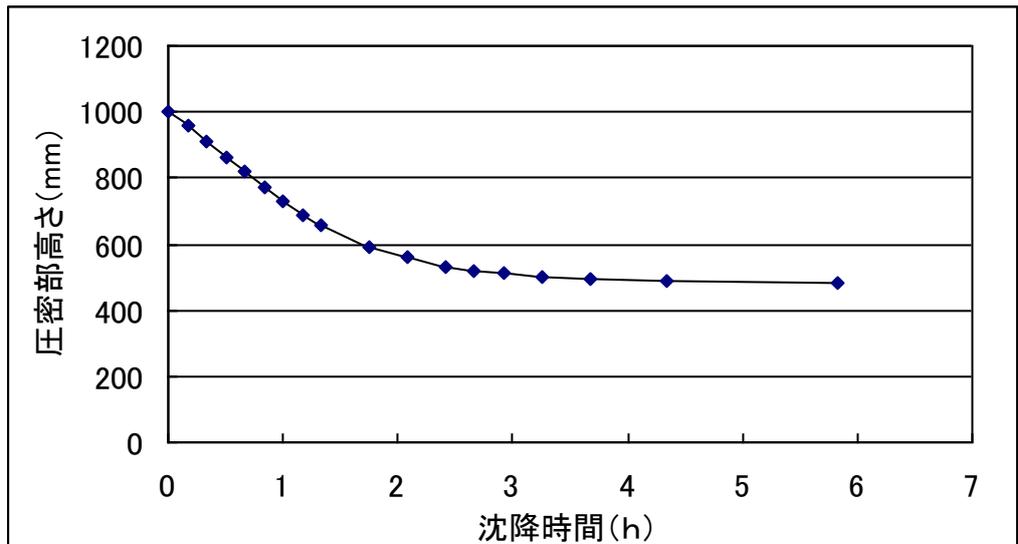


図 28 リンスラリー圧密(沈降)速度

## 2-1-3-5. リン酸カルシウム固液分離処理

### ①デモ装置による実験

無電解ニッケルめっき廃液に対して、ニッケル除去・酸化処理・脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成処理を行ったスラリー状サンプル液を対象として、(株)アメロイド日本サービス社製ドライセパレータ、デモ装置による固液分離処理実験を行った。表7にデモ条件を示す。

表7 ドライセパレータによるデモ条件(リン系スラリー)

条件	デモ①	デモ②	デモ③	デモ④
回転数	2,700rpm			
液量	13L			
通液量	10L/分	5L/分	5L/分	10L/分
※1高分子凝集剤の添加	無し			有り
※2パス回数	1,2回	1,2回	1,2回	1,2,4,7,10,20回

代表として、デモ④による固液分離実験の結果を写真12に示す。

パス回数を増やすほど固形分の残渣は少なくなる。パス7回において、直ちに沈降する固形分は見られなくなった。



処理液の外観



脱水処理後の固形分

写真12 リン系スラリー固液分離デモ実験

脱水処理された固形物は同デモ装置の乾燥ドラムへ移送・乾燥され、リン酸カルシウムを主成分とする粉末を得た。(写真 13 参照)



写真 13 乾燥処理後のリン含有粉末

## ②回収したリン含有粉末の品質

これまでの実験によって得られたリン含有粉末の分析値を表 8 に示す。試作した肥料は、ク溶性リン酸の含有率 21.02% (規格 15%以上) であり、肥料取締法による「副産リン酸肥料」としての公定規格を満足することを確認した。又、窒素の他、有害重金属であるヒ素、カドミウム等の濃度も規格内であることを確認した。

表 8 リン含有粉末の分析値※

項目	副産リン酸肥料 公定規格	分析値	判定
C-P2O5 (ク溶性リン酸)	15%以上	21.02%	OK
As	ク溶性リン酸1%につき 40ppm 以下	0.047ppm	OK
Cd	ク溶性リン酸1%につき 1.5ppm 以下	0.047ppm	OK
N	窒素含有量1%未満	0.09%	OK
汚泥	製造工程上、汚泥を分離 してあること	-	OK
Ni	規格無し	7.54ppm	OK ※
W	規格無し	1.04ppm	OK ※
Bi	規格無し	0.024ppm	OK ※

分析: 公益財団法人 日本肥糧検定協会

※ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 確認済

以上の結果より、リン有価物の固液分離処理に採用する方式は、(株)アメロイド日本サービス社製ドライセパレータとした。1日当たりに生成されるリン酸カルシウムスラリー約 300L を処理するための条件として、機器シリーズの最小機種である GR40-S30 のタイプを仮設定とした。

## 2-1-3-6. 植害試験

前項により得られたリン有価物を肥料として用い、小松菜の栽培実験を行った。

植害実験は「昭和59年4月18日付け59農蚕第1943号農林水産省農蚕園芸局長通知」に準じて行った。実験フローを図 29 に示す。

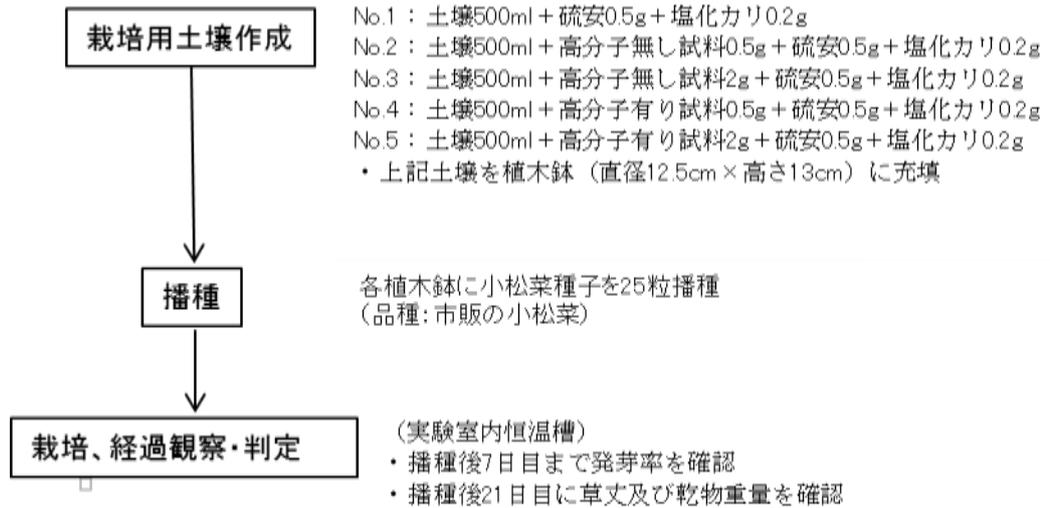


図 29 植害実験フロー

栽培場所：LED 照明恒温槽

期間：平成 25 年 5 月 13 日～平成 25 年 6 月 4 日

栽培品種：小松菜（市販品）

実験区：

No.1: 対照（添加なし）

No.2: 高分子凝集剤無しリン試料 0.5g

No.3: 高分子凝集剤無しリン試料 2g

No.4: 高分子凝集剤有りリン試料 0.5g

No.5: 高分子凝集剤有りリン試料 2g

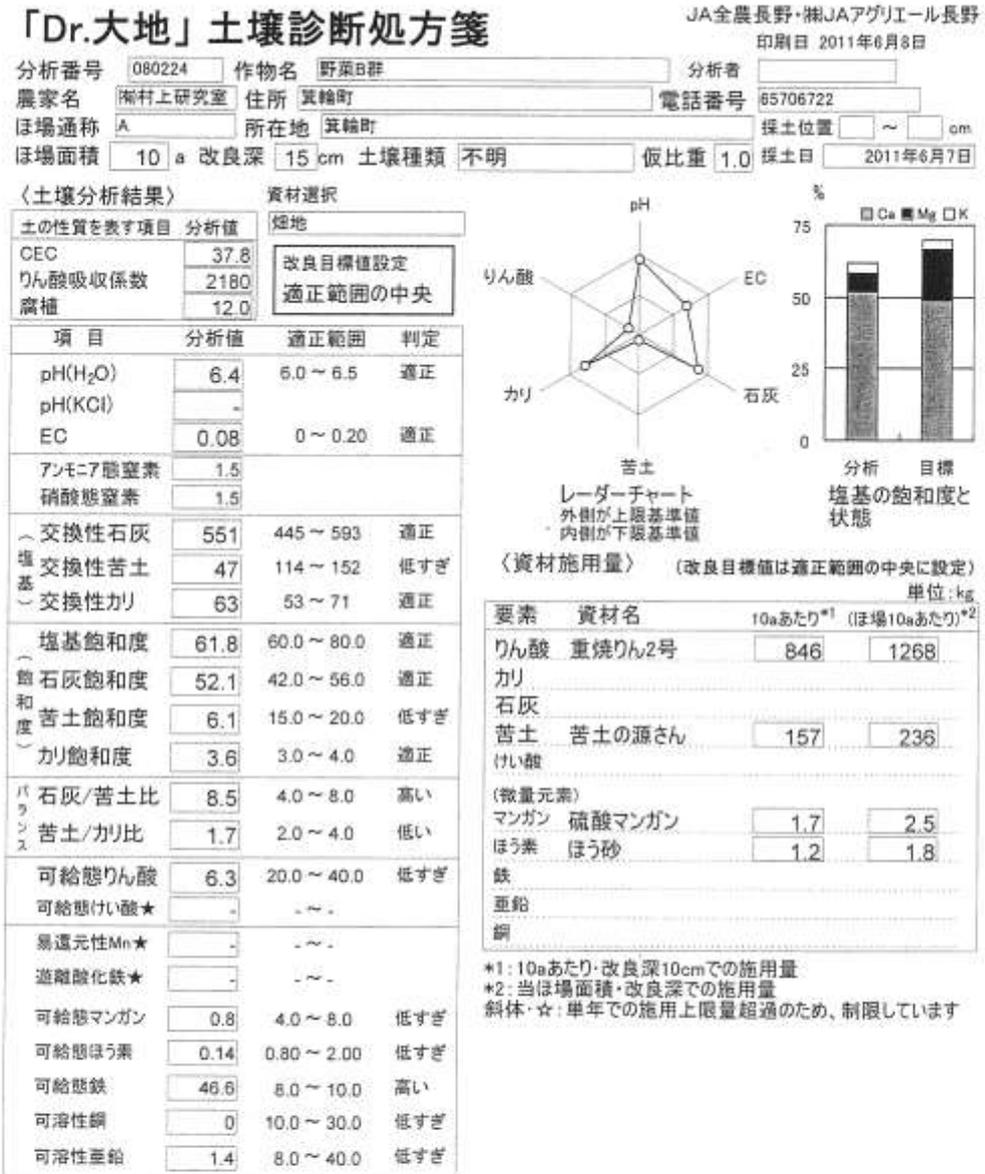
恒温槽設定：

温度：25℃ 湿度：80% CO<sub>2</sub>濃度：500ppm LED 光量子密度：180 μmol/m<sup>2</sup>/S 照明時間：14h

栽培日数：播種後 21 日間

土壌:使用した土壌の診断結果を表9に示す。

表9 土壌診断結果



### <発芽率>

各実験区の発芽率を図 30 に示す。播種後 2 日目で各区とも 90%以上となり、3 日目では、No.1 で 96%、その他の区で 100%となった。No.1 においては、7 日目で 96%であったものの、他の区と大きな差異は無かった。

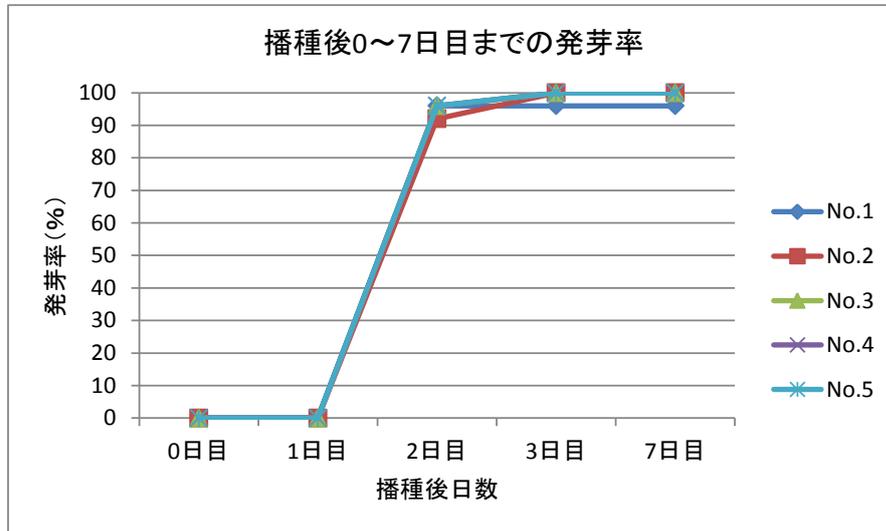


図 30 発芽率

### <草丈>

播種後 21 日目の平均草丈を図 31 に、外観を写真 14 に示す。全ての区で枯れるものは無く、最も長かったのは、No.4 の高分子凝集剤有り 0.5g で 20.2cm となり、次いで No.5 の高分子凝集剤有り 2g で 19.7cm、No.3 の高分子凝集剤無し 2g で 19.6cm、No.2 の高分子凝集剤無し 0.5g で 19.3cm となった。最も短かったのは No.1 の対照で 17.1cm であり、各リン試料を混合した区全てで対照よりも長くなった。高分子凝集剤の有り無しでは、有りのほうが僅かに長かったが、大きな違いではなかった。混合量の違いにおいても大きな違いは見られなかった。

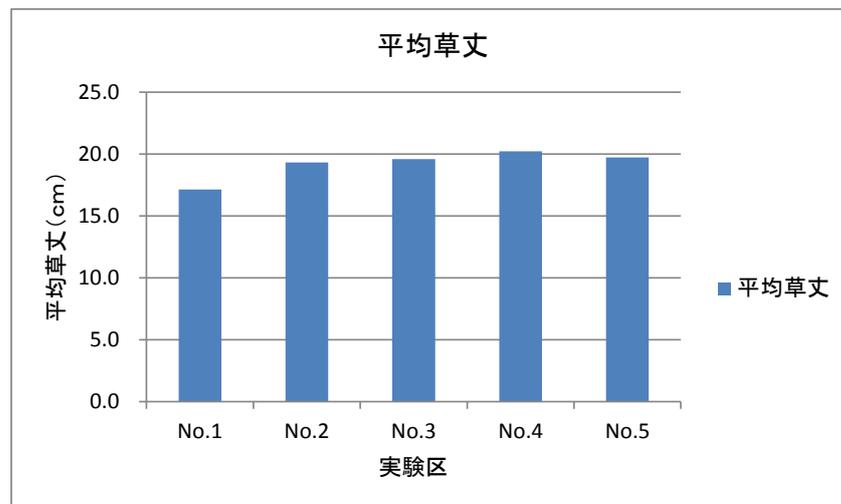


図 31 平均草丈

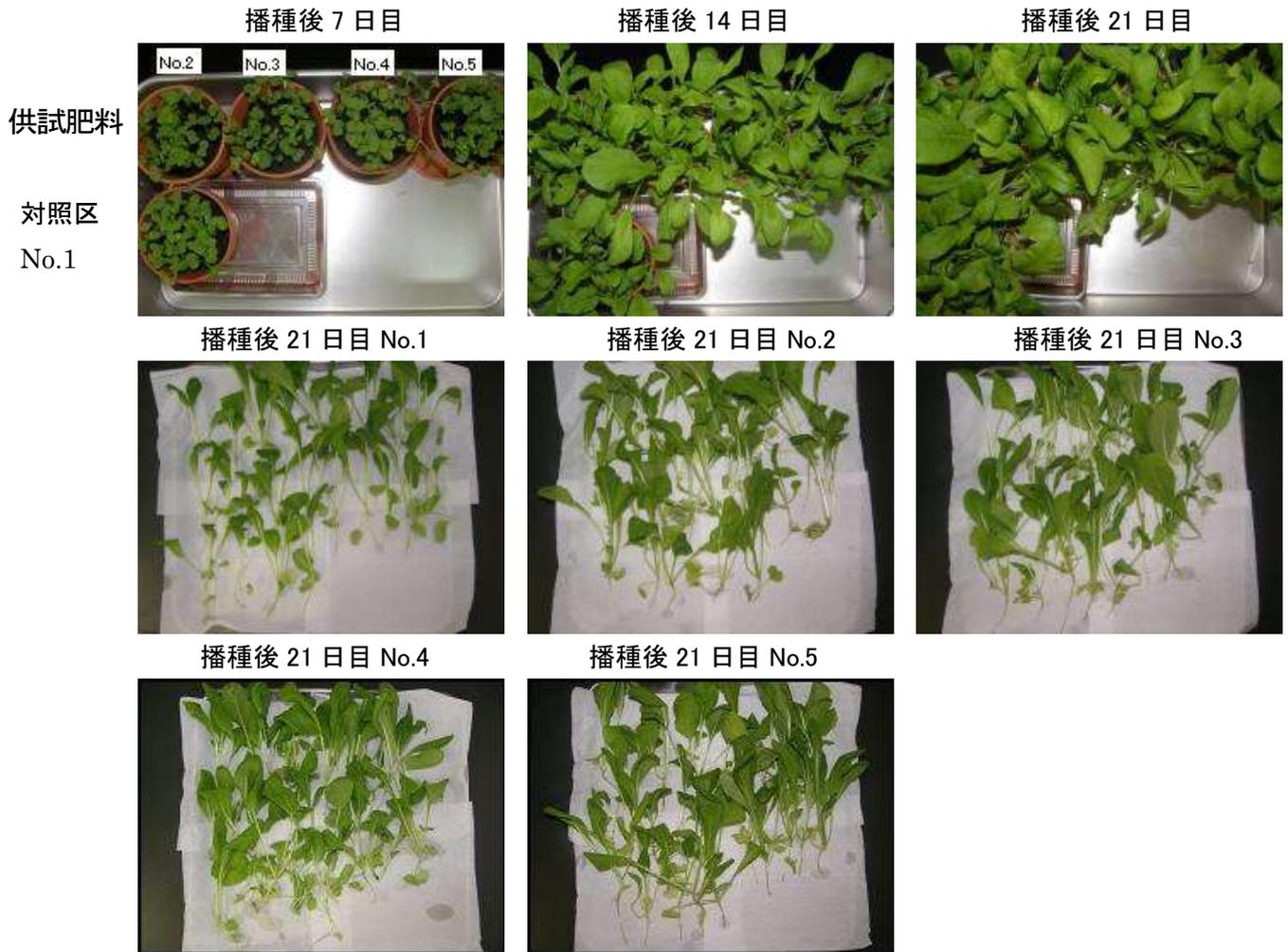


写真 14 播種後の外観

< 乾物重量 >

播種 21 日後の乾物重量を図 32 に示す。草丈と同様に各リン試料を混合した区全てで対照よりも重くなった。高分子有り無しでは、有りのほうが若干重くなる傾向であったが、大きな違いではなく、混合量の違いにおいても大きな違いは見られなかった。

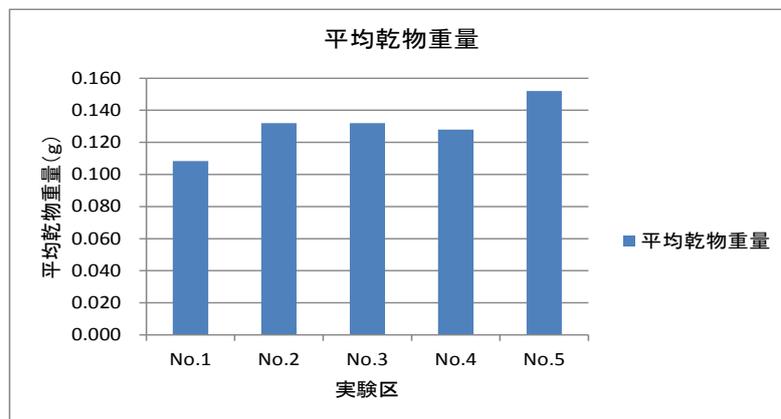


図 32 乾物重量

< 植害試験まとめ >

発芽率、草丈、乾物重量ともに肥料添加なしの対照区と比較して同等又はそれ以上の結果であった。リサイクルによって得られたリン有価物に植害性は無く、肥料としての効能が確認できた。

## 2-2. 実証機の設計

これまでの実験で得られた情報を基にして、リサイクルシステムの処理フローを図 33 に示す通りとし、各装置について詳細な設計を行った。

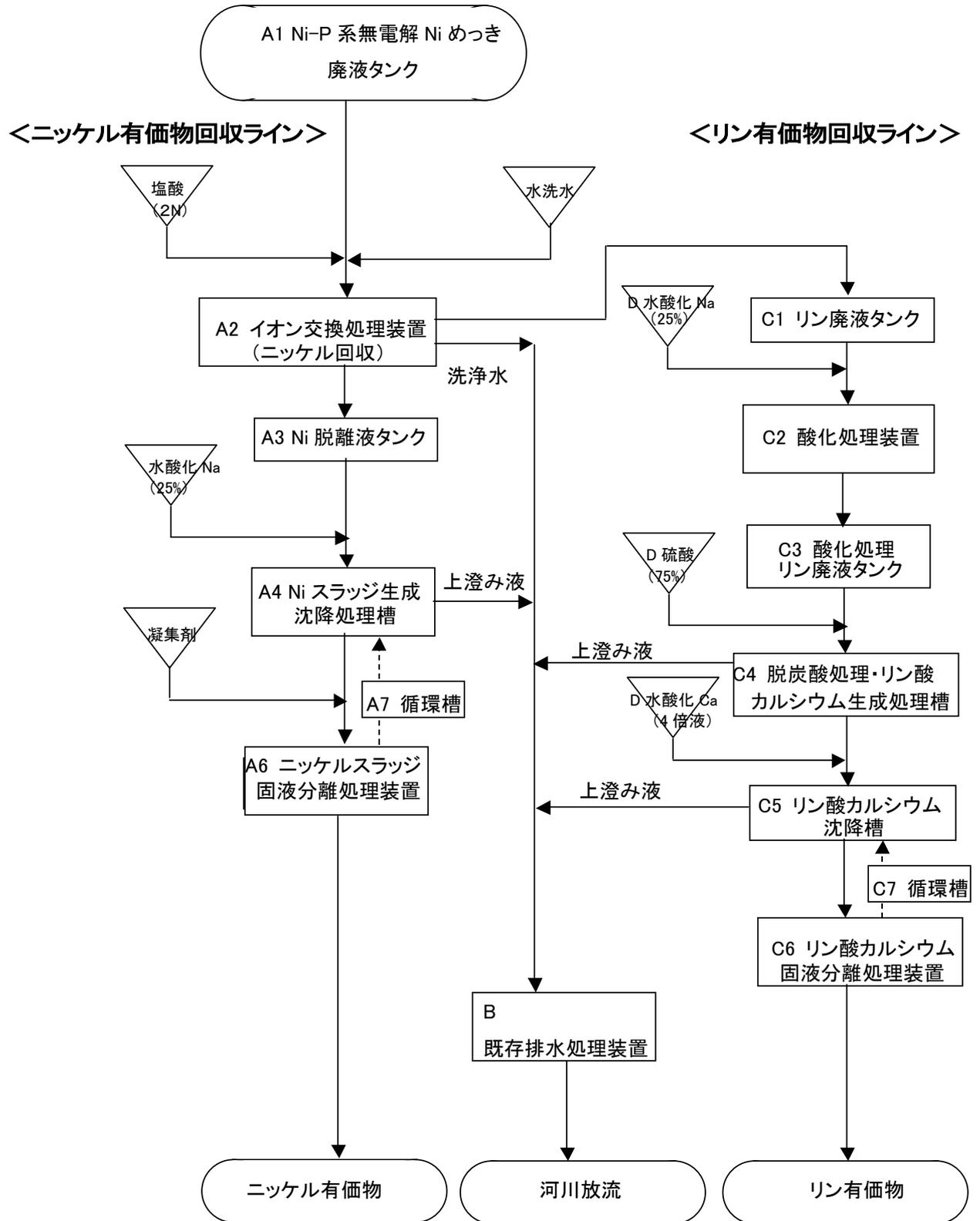


図 33 リサイクルシステム処理フロー

## 2-2-1. ニッケル有価物回収ライン

### 2-2-1-1. イオン交換処理装置及びニッケル脱離液タンク

実験により得られた情報を基に、イオン交換処理装置及びニッケル脱離液タンクの選定を行った。イオン交換処理装置は、ニッケル回収の分野では既実績のある塚田理研工業(株)の TR シリーズ最小機を選定した。スペック詳細を表 10 に示す。

表 10 イオン交換処理装置及びニッケル脱離液タンクの仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
A1	Ni-P-系廃液タンク	1 槽	既存廃液タンク使用
	レベル計	1 式	フロート式 4 点検出
A2	Ni 回収イオン交換装置		
	イオン交換装置	1 式	塚田理研工業(株)製/TR-N6
	樹脂塔	2 塔	樹脂量 180L × アタカメンテナンス UR-40H
	原水移送ポンプ	1 式	10L/min 自給式
	ろ過器	1 式	1L × 5 本タイプ
	流量計	1 式	800L/h
	再生剤槽	1 式	PE 製 200L
	再生剤槽液面計	1 式	フロート式 5 点検出
	再生剤注入ポンプ	1 式	定量ポンプ
	洗浄水槽	1 槽	PVC 製 300L、給水ボールタップ制御
	洗浄水槽液面計	1 式	フロート式 6 点検出
	洗浄水ポンプ	1 台	75L/min × 13m
	再生剤希釈ポンプ	1 台	9L/min × 13m
	ブロー-	1 式	0.28m <sup>3</sup> /min × 50kPa
	塩酸移送ポンプ	1 台	既設設備使用
塩酸供給バルブ	1 台	PVC エアー駆動式(スプリングリターン) 16A	
A3	Ni 脱離液タンク		
	タンク	1 式	PE 製 1.5m <sup>3</sup> 、排気付
	レベル計	1 式	フロート式 4 点検出
	移送ポンプ	1 式	80L/min

2-2-1-2. ニッケルスラッジ生成沈降処理装置

実験により得られた情報を基に、ニッケルスラッジ生成沈降処理装置の設計を表 11 及び図 34 の通り行った。

表 11 ニッケルスラッジ生成沈降処理槽仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
A4	Ni スラッジ生成沈降槽		
	タンク	1 式	FRP 製傾斜タンク 1.5m <sup>2</sup> 、排気・蓋・ドレン付
	レベル計	1 式	フロート式 3 点検出
	循環ポンプ	1 式	100L/min
	pH 計	1 式	パネルマウント型(制御盤へ取り付け)
	pH 検出器	1 式	流液型(配管インラインタイプ)
	上澄み液排出バルブ	3 式	PVC エアー駆動(複動式)25A

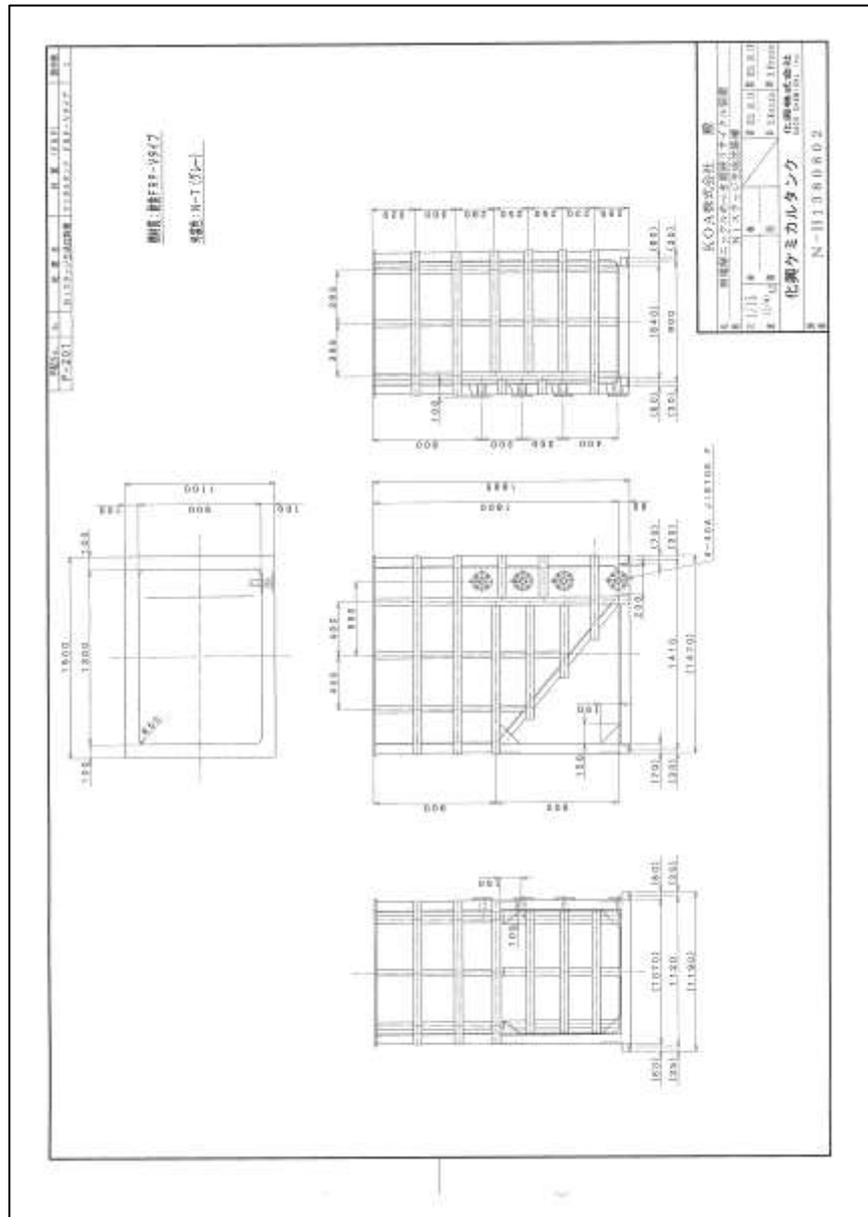


図 34 ニッケルスラッジ生成沈降処理槽寸法

2-2-1-3. ニッケルスラッジ固液分離処理装置

実験により得られた情報を基に、ニッケルスラッジ固液分離処理装置の選定及び付随機器の設計を表 12 の通り行なった。

表 12 ニッケルスラッジ固液分離処理装置仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
A6	ドライセパレータ(ニッケル用)		
	ドライセパレータ	1 式	(株)アモイト 日本サービス社製/GR40-S30 (シリーズ最小機種、SUS 仕様) 蒸気消費量 約 9.25Kg/h スラッジ:SUS コンテナ受け
	供給ポンプ	1 式	10L/min
A7	ドライセパレータ循環槽		
	タンク	1 式	PE 製 200L
	レベル計	1 式	電極式3点検出
	循環ポンプ	1 式	20L/min

## 2-2-2. リン有価物回収ライン

### 2-2-2-1. リン廃液タンク、酸化処理装置及び酸化処理リン廃液タンク

実験により得られた情報を基に、酸化処理装置及び付随機器の設計を表 13 の通り行った。  
酸化処理 P 廃液タンクの構造及び寸法を図 35 に示す。

表 13 酸化処理装置仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
C1	リン廃液タンク		
	タンク	1 式	PE 製 2m <sup>3</sup>
	レベル計	1 式	フロート式 4 点検出
	移送ポンプ	1 式	80L/min
C2	酸化処理装置		
	タンク	1 式	HT-PVC 製 1m <sup>3</sup> 、排気、排気センサ、カバー付
	レベル計	1 式	ファイバーセンサ×3 式
	pH 計	1 式	パネルマウント型(制御盤へ取り付け)
	pH 検出器	1 式	浸漬型ホルダー:PFA
	温度計	1 式	Pt100Ω、SUS 製
	オゾナイザー	1 式	日本 MKS(株)製/EO3 PSA 付 冷却:市水
	マイクロバブル発生装置	2 式	スキルキット社/B1-1.5KW ガス吸込み量 1L/min
	整流器	1 式	インバーター式 12V-5000A
	陽極	36 枚	A 社製 BDD 電極 100×350mm/枚 合計面積:2.088m <sup>2</sup>
	陰極	36 枚	SUS304 100×350mm 合計面積:2.088m <sup>2</sup>
移送ポンプ	1 式	60L/min	
C3	酸化処理 P 廃液タンク		
	タンク	1 式	SUS 製 2m <sup>3</sup>
	レベル計	1 式	フロート式 3 点検出
	移送ポンプ	1 式	80L/min



2-2-2-2. 脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成処理装置

実験により得られた情報を基に、脱炭酸処理及・リン酸カルシウム生成処理装置の設計を表 14 及び図 36 の通り行なった。

表 14 脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成処理装置仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
C4	脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成装置		
	タンク	1 式	FRP 製傾斜タンク 2m <sup>3</sup> 、排気、蓋、ドレン付
	レベル計	1 式	フロート式、3 点検出
	循環/移送ポンプ	1 式	100L/min
	攪拌/移送切り替えバルブ	2 式	PVC エアー駆動式(複動)25A
	pH 計	1 式	パネルマウント型(制御盤へ取り付け)
	pH 検出器	1 式	流液型(配管インラインタイプ)
	上澄み液排水バルブ	3 式	PVC エアー駆動式(複動)25A

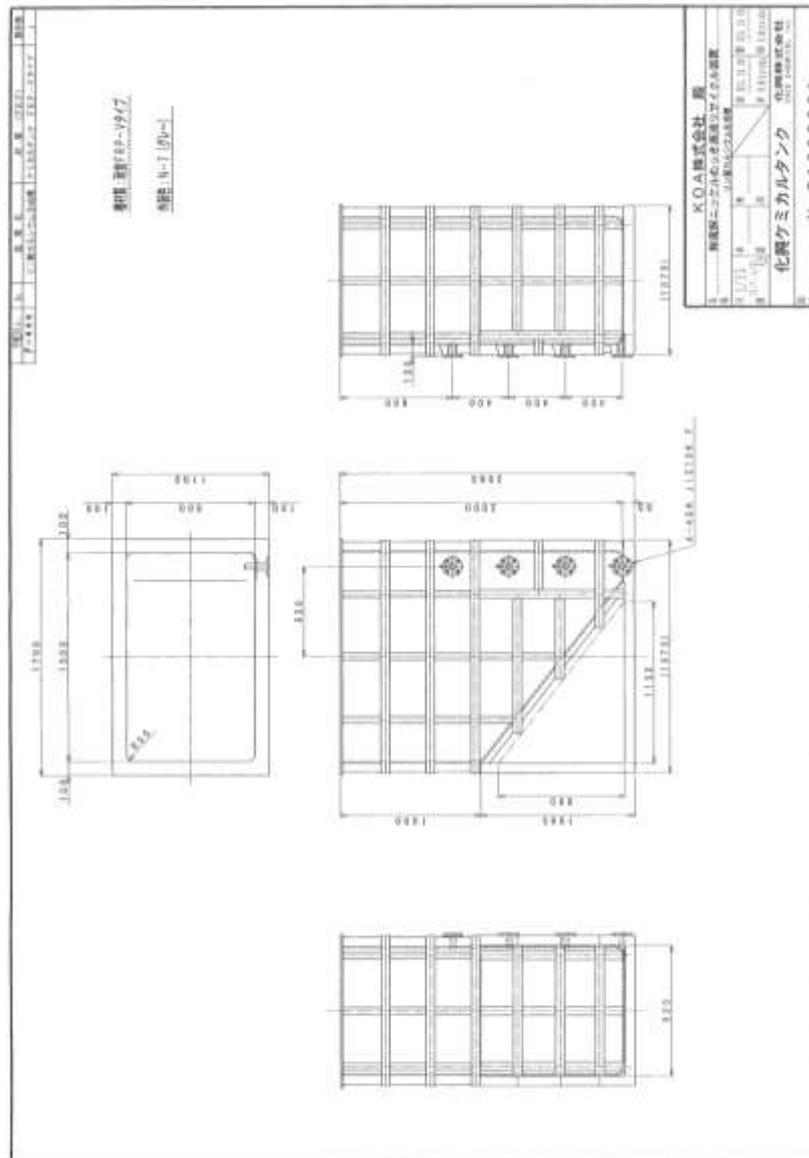


図 36 脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成処理装置 仕様・寸法

2-2-2-3. リン酸カルシウム沈降槽

実験により得られた情報を基に、リン酸カルシウム沈降槽の設計を表 15 及び図 37 の通り行った。

表 15 リン酸カルシウム沈降槽仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
C5	リン酸カルシウム沈降槽		
	タンク	1 式	SUS 製傾斜タンク 2m <sup>3</sup> 、蓋、ドレン付
	レベル計	1 式	フロート式、3 点検出
	上澄み液排水バルブ	3 式	PVC エアードラム式(複動)25A

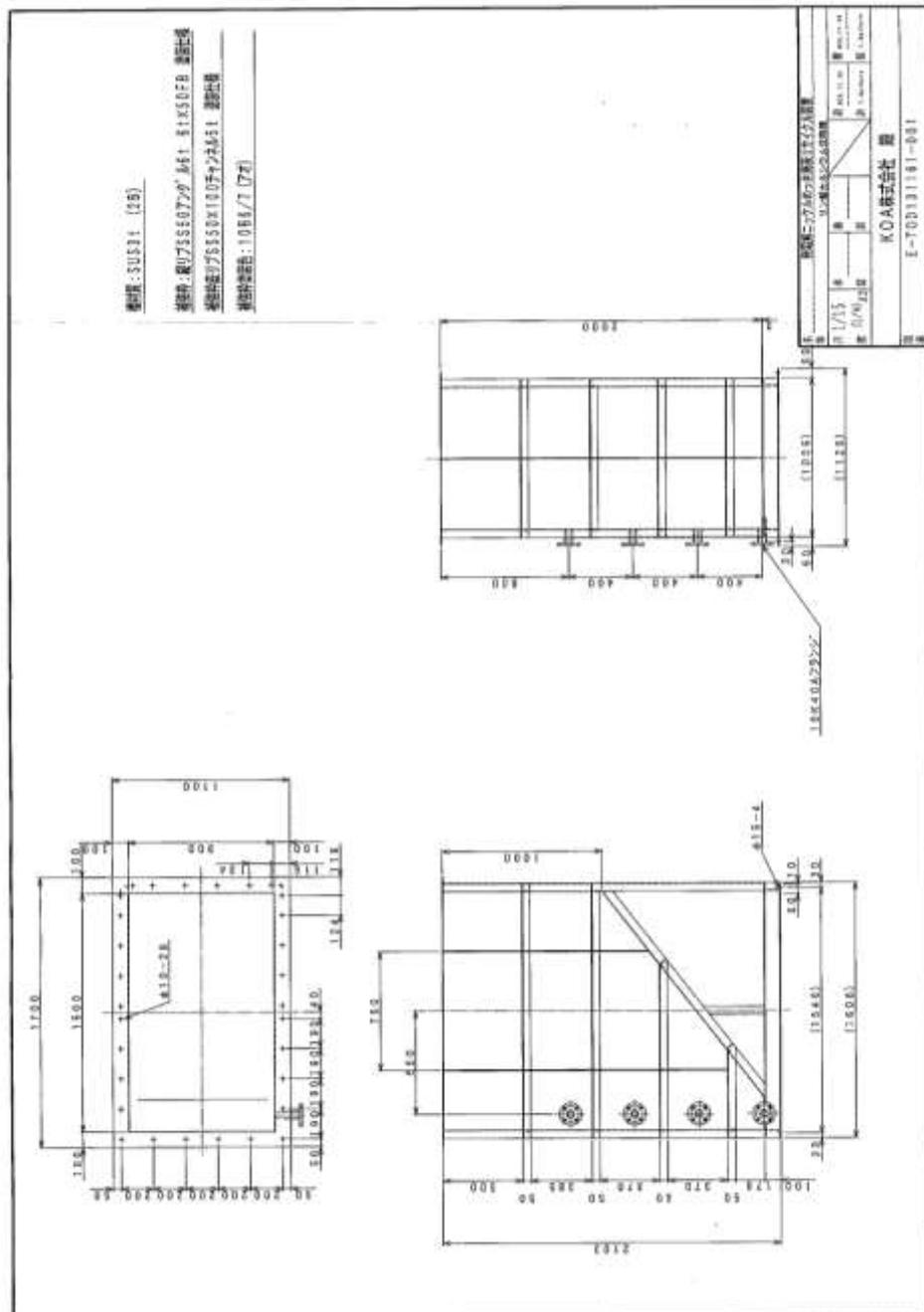


図 37 リン酸カルシウム沈降装置仕様・寸法

2-2-2-4. リン酸カルシウム固液分離処理

実験により得られた情報を基に、リン酸カルシウム固液分離処理装置の選定及び付随機器の設計を表 16 の通り行なった。

表 16 リン酸カルシウム固液分離処理装置仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
C6	ドライセパレータ(リン用)		
	ドライセパレータ	1 式	(株)アモイト <sup>®</sup> 日本サービス社製/GR40-S30 (シリーズ <sup>®</sup> 最小機種、SUS 仕様) 蒸気消費量 約 9.25kg/h スラッジ:SUS コンテナ受け
	供給ポンプ	1 式	10L/min
C7	ドライセパレータ循環槽		
	タンク	1 式	PE 製 200L
	レベル計	1 式	電極式 3 点検出
	循環ポンプ	1 式	20L/min

2-2-2-5. 薬品タンク

薬品タンクの設計を表 17 及び図 38 の通り行なった。

表 17 薬品タンク・付随機器仕様

No.	装置名	数量	仕様・備考
D	硫酸槽		
	タンク	1 槽	既存排水処理設備を使用
	薬注ポンプ	1 式	定量ポンプ
D	水酸化ナトリウム槽		
	タンク	1 槽	既存排水処理設備を使用
	薬注ポンプ	2 式	定量ポンプ
D	消石灰槽		
	タンク	1 槽	PVC300L
	薬注ポンプ	1 式	定量ポンプ
	排気	1 式	側方式フード、ダンパー付
	攪拌機	1 式	インペラーSUS 製、パドルΦ350
	レベル計	1 式	電極式 4 点検出
	給水	1 式	電磁弁
	その他付随機器		
-	コンプレッサー	1 式	日立ベビコン
-	各部排気配管	1 式	既存スクラバーへの繋ぎこみ

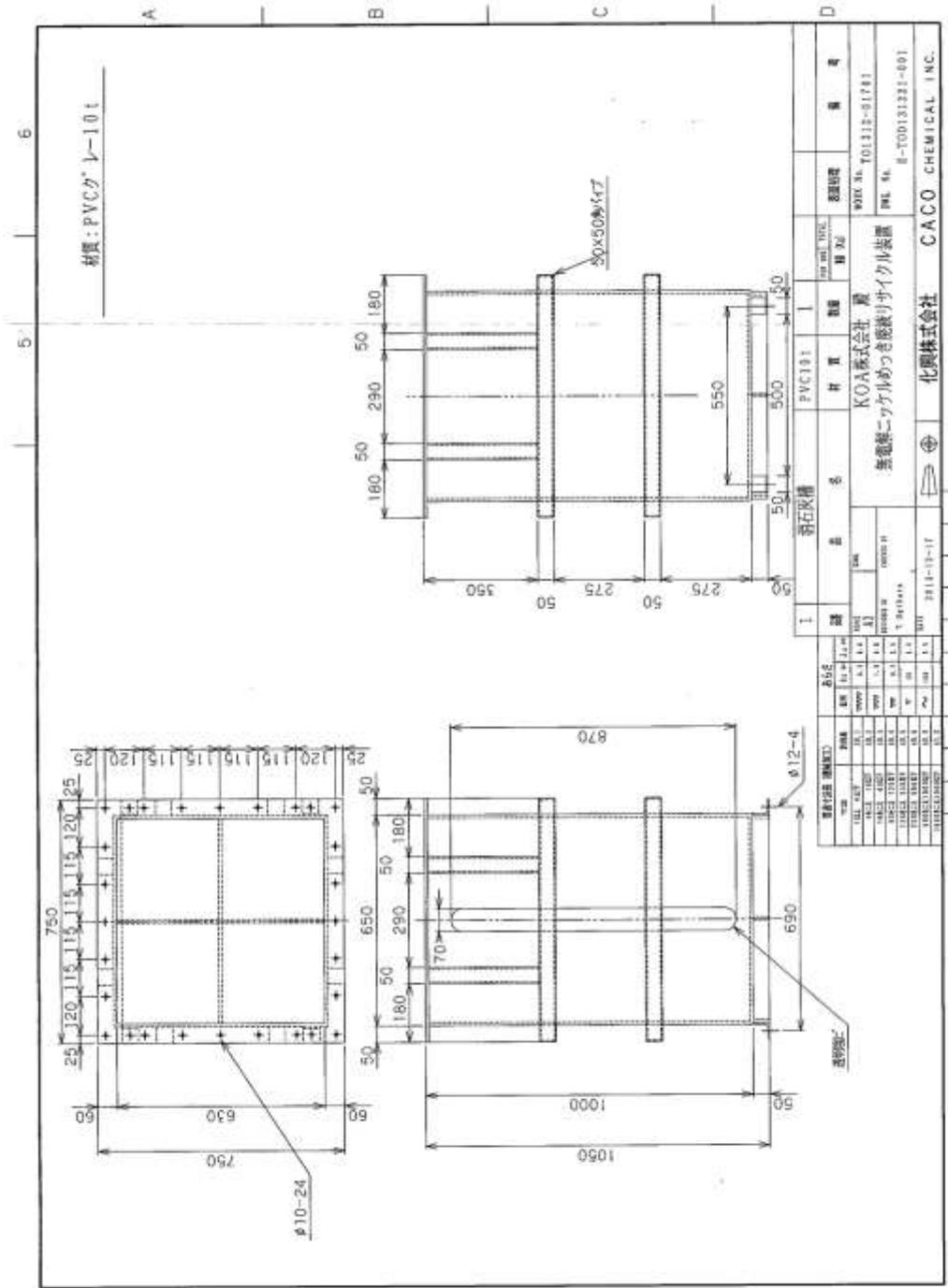


図 38 消石灰槽仕様・寸法

2-2-2-6. 全体の構成フロー及びレイアウト

リサイクルシステム全体の構成フローを図 39 に示す。

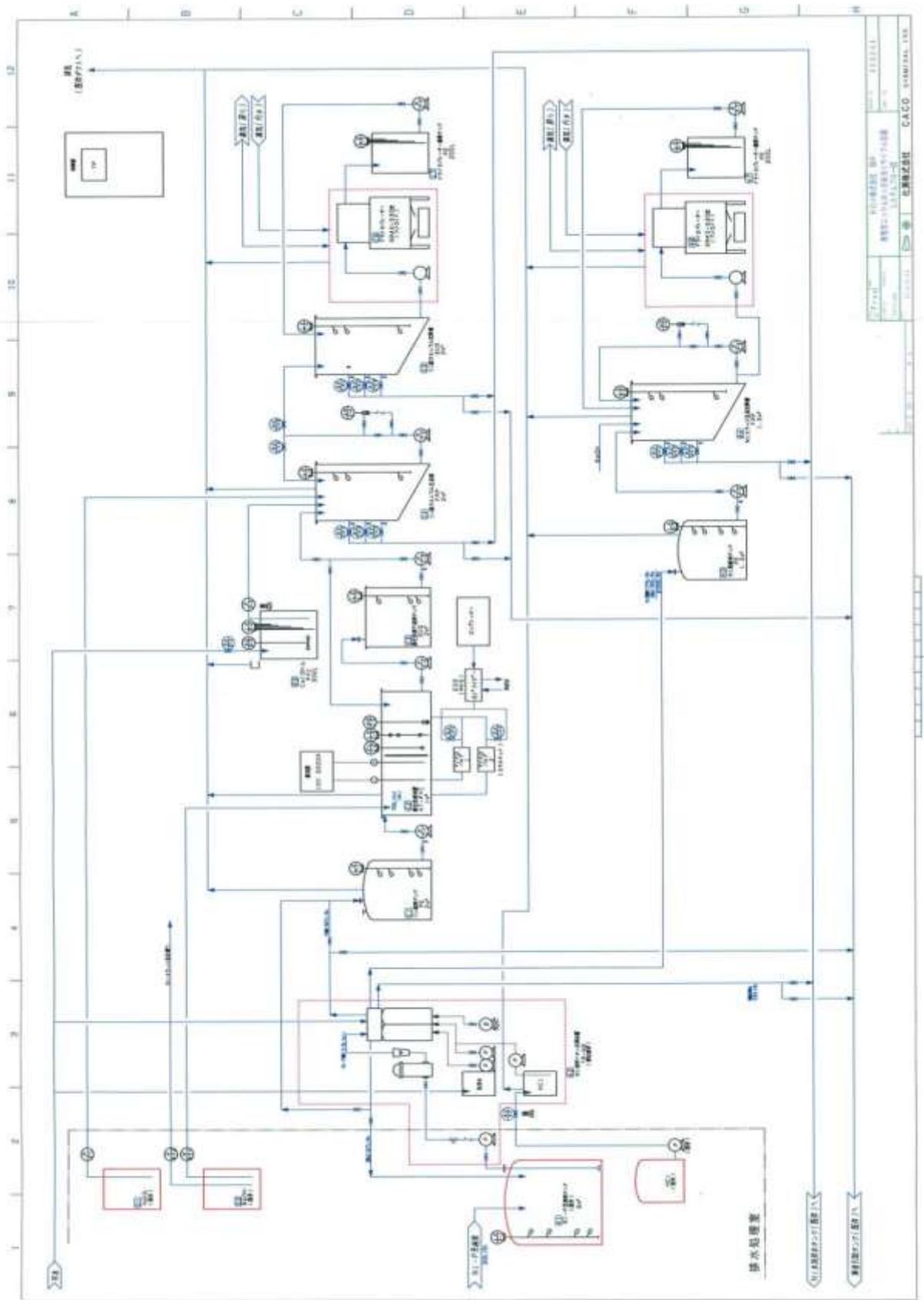


図39 リサイクルシステム全体の構成

リサイクルシステムのレイアウトを図 40 に示す。

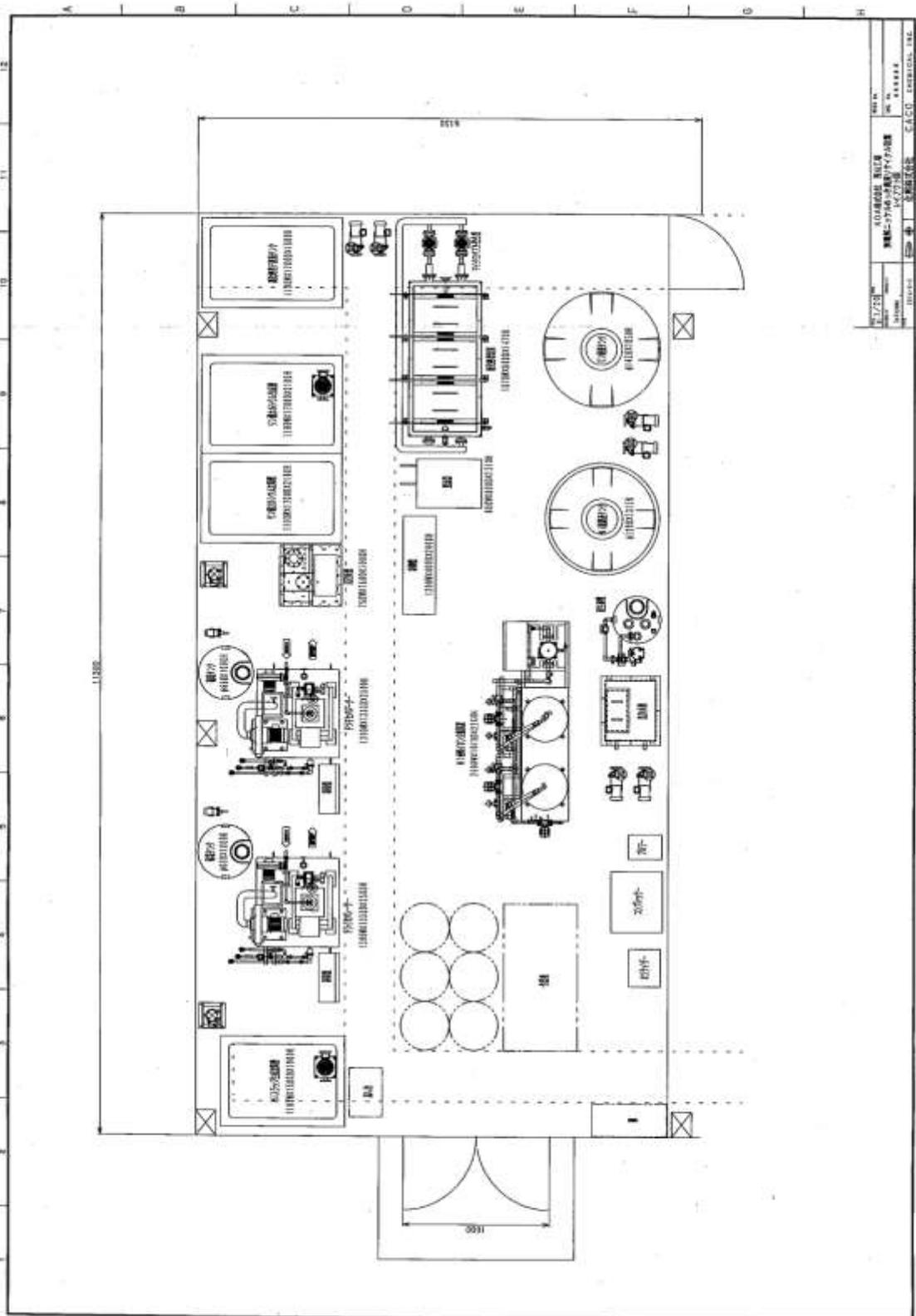


図 40 リサイクルシステムのレイアウト

2-2-2-7. 制御動作の仕様

ニッケル回収ライン、リン回収ライン及び薬注タンクの液面制御詳細を表 18、19、20 に示す。

表 18 ニッケル回収ライン液面制御

A1	Ni-P系廃液タンク		
	HH	満水(異常警報)	
	H		
	M	液有り	Ni回収イオン交換装置(A2)運転可 次工程の水量確認
	L	液無し	Ni回収イオン交換装置(A2)運転停止
A3	Ni脱離液タンク		
	HH	満水(異常警報)	Ni回収イオン交換装置(A2)運転停止
	H		
	M	送液可	Ni脱離液移送ポンプ運転可 次工程の水量確認
	L	液無し	Ni脱離液移送ポンプ停止
A4	Niスラッジ生成沈降槽		
	HH	満水(異常警報)	Ni脱離液移送ポンプ停止 ドライセパレータ循環ポンプ停止(Ni系)
	M	受入停止	Ni脱離液移送ポンプ停止
	L	液無し	Niスラッジ生成沈降槽循環ポンプ停止 ドライセパレータ運転停止(Ni系)
	ドライセパレータ循環タンク(Ni系)		
A7	HH	満水(異常警報)	ドライセパレータ運転停止(Ni系)
	M	液有り	ドライセパレータ循環ポンプ運転
	L	液無し	ドライセパレータ循環ポンプ停止

表 19 リン回収ライン液面制御

C1	リン酸廃液タンク		
	HH	満水(異常警報)	Ni回収イオン交換装置(A2)運転停止
	H		
	M	送液可	リン酸廃液移送ポンプ運転可 次工程の水量確認
	L	液無し	リン酸廃液移送ポンプ運転停止
C2	酸化処理槽		
	HH	満水(異常警報)	リン酸廃液移送ポンプ運転停止
	H		
	M	受入停止	リン酸廃液移送ポンプ運転 処理レベル設定
	L	液無し	酸化処理槽移送ポンプ停止
C3	酸化処理P廃液タンク		
	HH	満水(異常警報)	酸化処理槽移送ポンプ停止
	H		
	M	送液可	酸化処理P廃液移送ポンプ運転可 次工程の水量確認
	L	液無し	酸化処理P廃液移送ポンプ運転停止
C4	リン酸カルシウム生成槽		
	HH	満水(異常警報)	酸化処理P廃液移送ポンプ運転停止
	M	受入停止	酸化処理P廃液移送ポンプ運転停止
	L	液無し	リン酸カルシウム生成槽循環/移送ポンプ停止
C5	リン酸カルシウム沈降槽		
	HH	満水(異常警報)	リン酸カルシウム生成槽循環/移送ポンプ停止
	M	受入停止	リン酸カルシウム生成槽循環/移送ポンプ停止 処理レベル設定
	L	液無し	ドライセパレータ運転停止(P系)
C7	ドライセパレータ循環タンク(P系)		
	HH	満水(異常警報)	ドライセパレータ運転停止(P系)
	M	液有り	ドライセパレータ循環ポンプ運転
	L	液無し	ドライセパレータ循環ポンプ停止

表 20 薬注タンク液面制御

D4	Ca(OH) <sub>2</sub> スラリータンク		
	HH	満水(異常警報)	給水バルブ閉
	H	給水停止	給水バルブ閉
	M	補給要求	補給要求アラーム
	L	液無し	攪拌機停止 薬注ポンプ停止

2-2-2-8. 機器動作条件

ニッケル回収ライン、リン回収ライン及び薬注タンクの機器動作条件詳細を表 21、22、23 に示す。

表 21 ニッケル回収ライン動作条件

Ni回収イオン交換装置(A2)	
運転条件	Ni-P系廃液タンク レベルM以上 Ni脱離液タンク レベルHH以下 リン酸廃液タンクレベルHH以下
運転信号	手動: 手動操作による各モード運転 自動: 各タンクの液位により自動運転
Ni脱離液移送ポンプ	
運転条件	Ni脱離液タンク レベルL以上 Niスラッジ生成沈降槽レベルHH以下
運転信号	手動: 手動操作によるON/OFF 自動: Niスラッジ生成沈降工程からの受入信号
Niスラッジ生成沈降槽循環ポンプ	
運転条件	Niスラッジ生成沈降槽レベルL以上
運転信号	手動: 手動操作によるON/OFF 自動: Niスラッジ生成沈降の循環工程
ドライセパレータ(Ni,A6)	
運転条件	Niスラッジ生成沈降槽レベルL以上 ドライセパレータ循環タンクレベルHH以下
運転信号	手動: 手動操作によるON/OFF 自動: Niスラッジ生成沈降の固液分離工程 ドライセパレータの運転条件詳細はドライセパレータの制御盤にて行う。
ドライセパレータ循環ポンプ(Ni)	
運転条件	ドライセパレータ循環タンクレベルL以下 Niスラッジ生成沈降槽レベルHH以下
運転信号	手動: 手動操作によるON/OFF 自動: ドライセパレータ循環タンクレベルM以上ON、L以下OFF

表 22 リン回収ライン動作条件

リン酸廃液移送ポンプ	
運転条件	リン酸廃液タンク レベルL以上 酸化処理槽 レベルHH以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:酸化処理工程からの受入信号
酸化処理装置(C2)	
運転条件	酸化処理槽 レベルL以上
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:酸化処理工程による運転
オゾナイザー	
運転条件	マイクロバブル運転
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:酸化処理工程による運転
整流器	
運転条件	酸化処理槽 レベルM以上 ドライセパレータ循環タンクレベルHH以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:酸化処理工程による運転 整流器の単独運転は手動条件による
酸化処理槽移送ポンプ	
運転条件	酸化処理槽 レベルL以上 酸化処理P廃液タンク レベルHH以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:酸化処理工程終了時、液送
酸化処理P廃液移送ポンプ	
運転条件	酸化処理P廃液タンク レベルL以上 リン酸カルシウム生成槽 レベルHH以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:リン酸カルシウム生成工程からの受入信号
リン酸カルシウム生成循環槽/移送切り替えバルブ	
運転条件	どちらか一方が必ず開いている
運転信号	手動:手動操作による開閉 自動:リン酸カルシウム生成の循環・移送工程
リン酸カルシウム沈降槽、排水バルブ	
運転条件	なし
運転信号	手動:手動操作による開閉 自動:リン酸カルシウム生成の排水工程(バルブ選択)
ドライセパレーター(P、C6)	
運転条件	リン酸カルシウム沈降槽レベルL以上 ドライセパレーター循環タンクレベルHH以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:リン酸カルシウム沈降の固液分離工程 ※ドライセパレータの運転条件詳細はドライセパレータの制御盤にて行う。
ドライセパレータ循環ポンプ(P)	
運転条件	ドライセパレータ循環タンクレベルL以下 リン酸カルシウム沈降槽レベルHH以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF 自動:ドライセパレータ循環タンクレベルM以上ON、L以下OFF

表 23 薬注ポンプ動作条件

硫酸薬注ポンプ	
運転条件	リン酸カルシウム生成槽Ph L以上
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF
	自動:リン酸カルシウム生成工程の脱炭酸処理
苛性ソーダ薬注ポンプ1	
運転条件	リン酸カルシウム生成槽pH H以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF
	自動:リン酸カルシウム生成工程
苛性ソーダ薬注ポンプ2	
運転条件	Niスラッジ生成沈降槽pH H以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF
	自動:Niスラッジ生成沈降工程
塩酸移送ポンプ	
運転信号	Ni回収イオン交換装置再生剤槽 レベルHH以下
運転信号	手動:手動操作によるON/OFF
	自動:再生工程時に自動補給

## 2-3. 導入スペース確保及び建屋改造

### 2-3-1. レイアウト変更

リサイクルシステムの導入スペース確保を目的として、工場内既存生産ラインのレイアウト変更を実施した。図 41 に変更前後のレイアウトを、写真 15 に確保した導入スペース外観を示す。

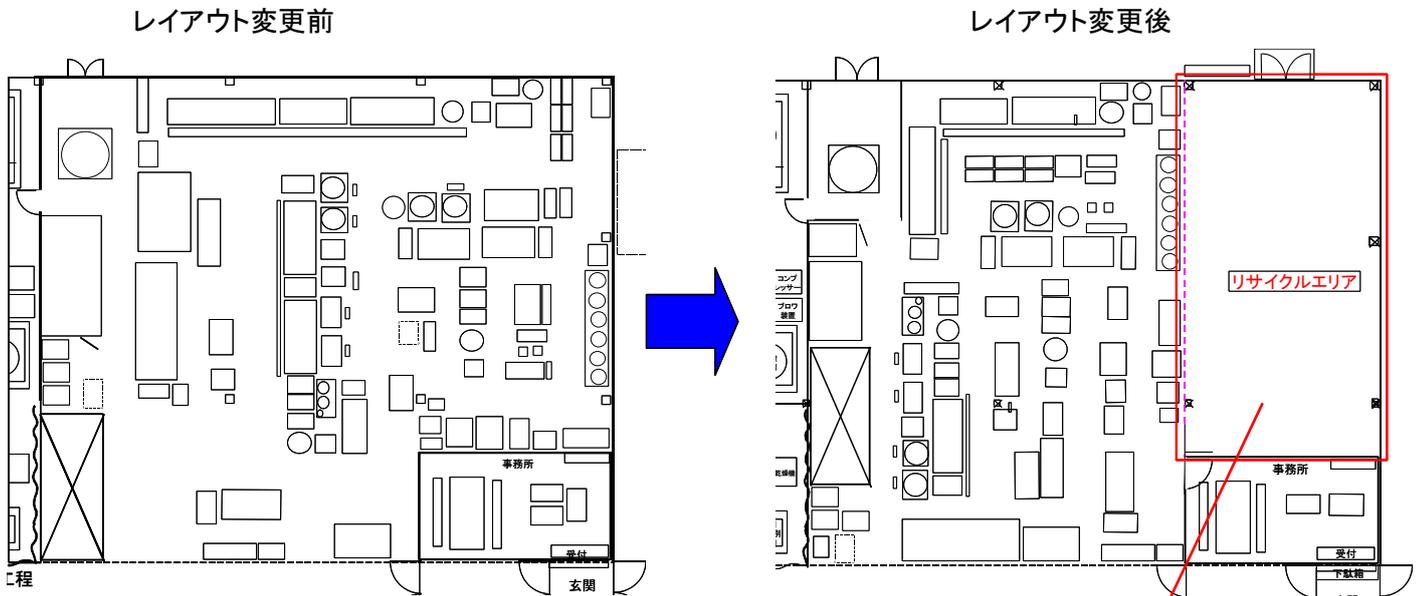


図 41 レイアウト変更



写真 15 リサイクルシステム導入スペース

## 2-3-2. 建屋改造

有価物搬出用のドア開口工事及び、既存生産工程との区切りとしてパーテーション工事を実施した。  
改造箇所の外観を写真 16 に示す。

有価物搬出用ドア開口工事



パーテーション工事



写真 16 建屋改造箇所

## 2-4. リサイクルシステム導入・設置

導入されたリサイクルシステムの外観を写真 17、18、19、20 に示す。

<ニッケル有価物回収ライン>

A1 Ni-P 系無電解めっき廃液タンク(既存設備利用)



A2 イオン交換処理装置(ニッケル回収)



A3 Ni 脱離液タンク



A4 Ni スラッジ生成 沈降処理槽



A6 ドライセパレータ(Ni 回収用)



A7 Ni 用ドライセパレータ循環槽



写真 17 リサイクルシステム外観

<リン有価物回収ライン>

C1 リン廃液タンク



C2 酸化処理装置



C2 整流器



C2 ベビコン・オゾンナイザー



C2 マイクロバブル発生装置



C3 酸化処理リン廃液タンク



写真 18 リサイクルシステム外観

C4 脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成処理槽



C5 リン酸カルシウム 沈降槽



C6 ドライセパレータ(リン回収用)



C7 リン用ドライセパレータ循環槽



薬品タンク(既存・硫酸)



薬品タンク(既存・水酸化ナトリウム)



薬品タンク(水酸化カルシウム水溶液)



排気ダクト



写真 19 リサイクルシステム外観

## 制御盤 パネル



## 全体の外観



写真 20 リサイクルシステム外観

2-5. 実証機の条件出し

実証機稼動のための条件出しを行った。

2-5-1. ニッケル有価物回収ライン

2-5-1-1. イオン交換処理装置

イオン交換装置の処理フローを図 42 に示す。

①逆洗浄工程・②緩速洗浄工程・③急速洗浄工程について、条件出しを行った。

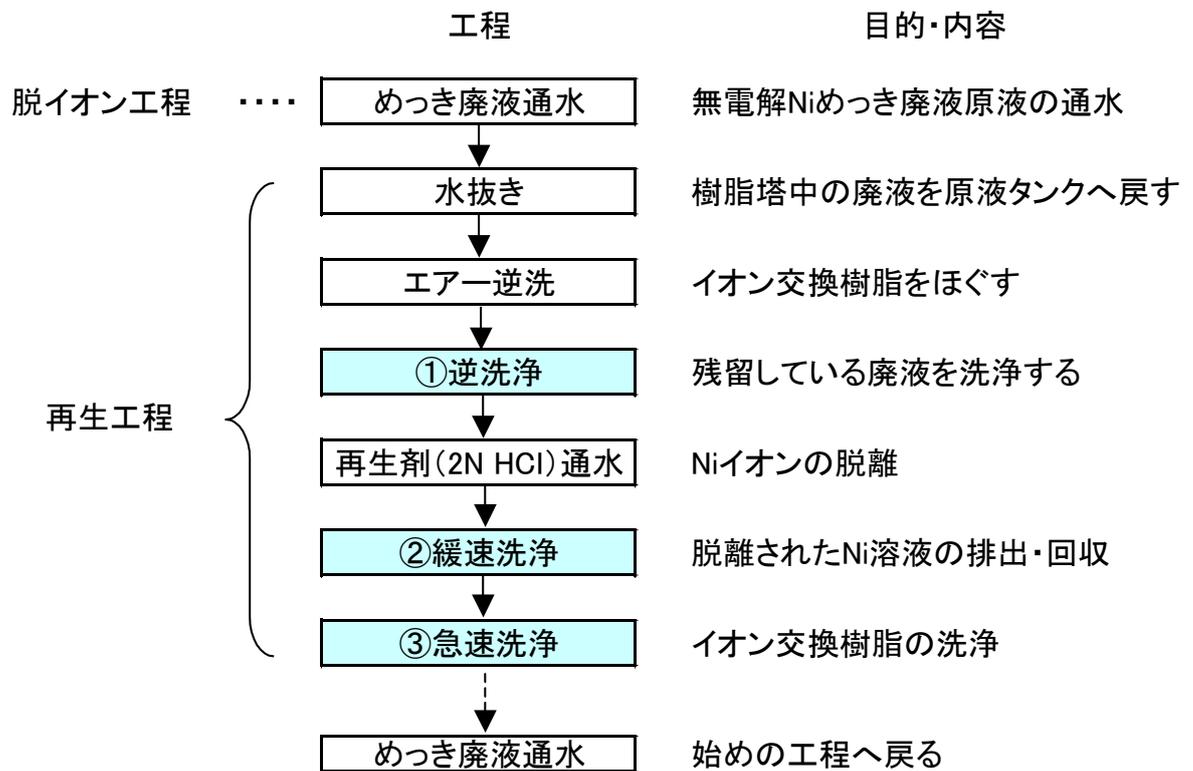


図 42 イオン交換装置処理フロー

### ①逆洗工程

めっき廃液通液後の逆洗が不足であった場合、後の再生剤通液において、残留したキレート成分である有機酸がニッケル脱離液タンク内へ混入し、ニッケルスラッジ生成に障害を及ぼす。又過剰であった場合は、液量が増えて酸化処理工程への負荷が大きくなる。

洗浄に必要な通水量について確認を行った結果を図 43 に示す。洗浄後の透過液 COD をモニターしたところ、約 700L の通水において、COD はほぼ横ばいとなった。およそ 700L の通液が適正值であることが分かった。

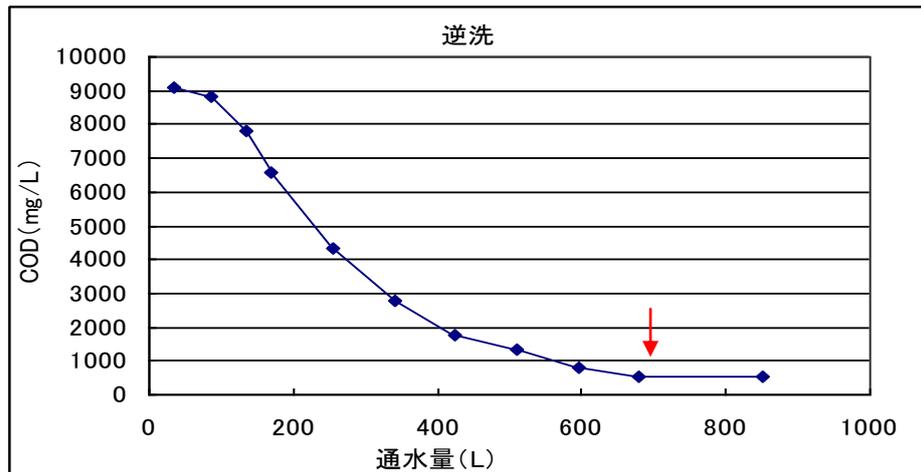


図 43 逆洗工程 通水量に対する COD 推移

### ②緩速洗浄工程

緩速洗浄工程では、再生剤通液後にイオン交換樹脂中に残留しているニッケルイオンを洗浄して再生剤通過液と共にニッケル脱離液タンク内へ導入する。緩速洗浄が不足であった場合、ニッケルの回収率が低下してしまうばかりでなく、既存廃水処理装置への負荷が増大する。又過剰であった場合は、スラリーの濃度が低下して、後のニッケルスラッジ生成沈降処理効率の低下を招く。

洗浄に必要な通水量について確認を行った結果を図 44 に示す。洗浄後の透過液をモニターしたところ、約 400L の通水において、ニッケル濃度はほぼ横ばいとなった。およそ 400L の通液が適正值と判断した。

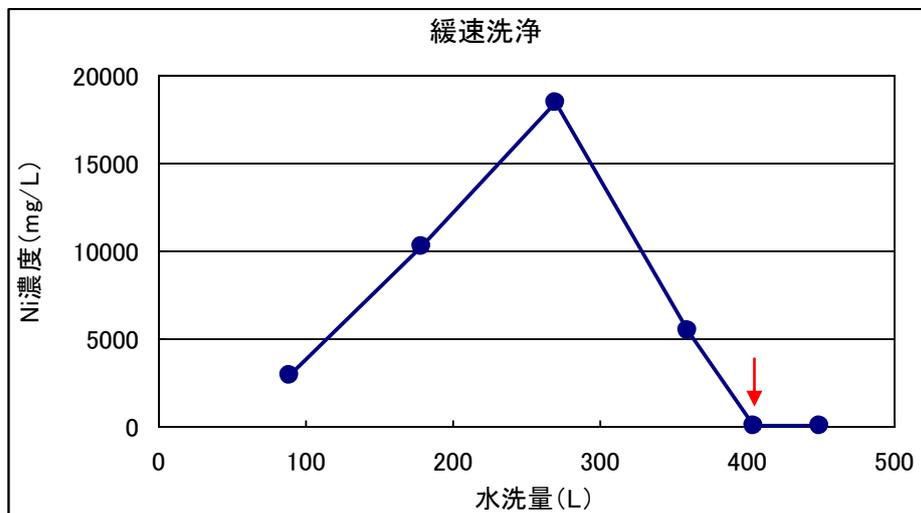


図 44 緩速洗浄水中のニッケル濃度推移

### ③急速洗浄工程

急速洗浄工程は、再生剤通液及び緩速洗浄後に残留した酸を洗い流す工程となる。本洗浄が不足であった場合、イオン交換樹脂のニッケル吸着能力に障害を及ぼす。又過剰であった場合は、液量が増えて既存排水処理装置への負荷が増大する。洗浄に必要な通水量について確認を行った結果を図 45 に示す。洗浄後の透過液をモニターしたところ、約 350L の通水において、pH はイオン交換樹脂メーカー推奨値の 2.0 以上となった。およそ 350L の通液が適正值である事が分かった。

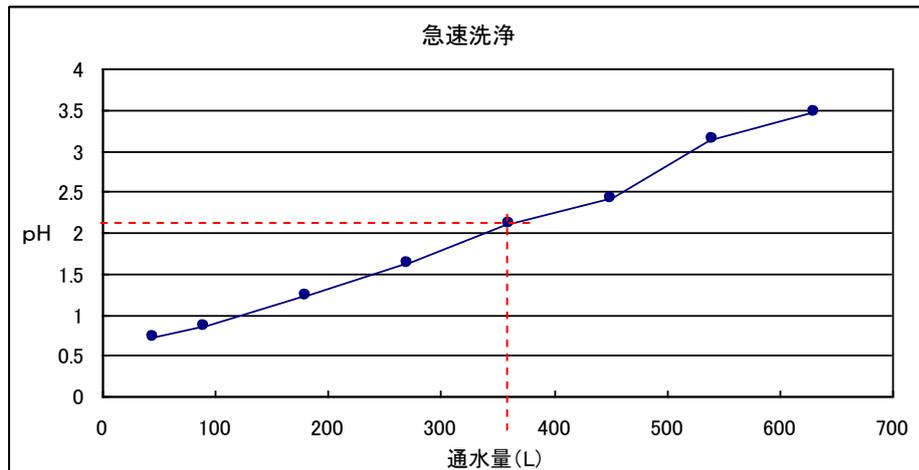


図 45 急速洗浄水の pH 推移

### 2-5-1-2. ニッケルスラッジ生成沈降処理装置

ニッケルスラッジ生成沈降後の上澄み液は、既存の排水処理装置にて処理された後に放流される。上澄み液について、分析を行ったところ、表 24 に示す通りであった。既存の排水処理装置に大きな負荷を掛ける事無く、適正に処理された後に放流可能な水質であることを確認した。

表 24 ニッケルスラッジ生成沈降後の上澄み液分析値

分析項目	分析値
鉛又はその化合物	0.1mg/L未満
アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物	260mg/L
アンモニア性窒素	640mg/L
亜硝酸性窒素	30mg/L未満
硝酸性窒素	1mg/L未満
pH	9.6(17°C)
BOD	50mg/L未満
COD	27mg/L
SS	250mg/L
T-P	18mg/L
TOC	33mg/L
ナトリウム又はその化合物	13000mg/L
ニッケル又はその化合物	180mg/L
タンゲステン又はその化合物	0.1mg/L未満
塩化物イオン	22000mg/L
硫化物イオン	0.2mg/L未満

### 2-5-1-3. ニッケルスラッジ固液分離処理装置(ドライセパレータ)

ニッケルスラッジ固液分離処理装置の処理フローを図 46 に示す。

ニッケルスラッジ生成沈降処理槽より導入されたスラリーは、ドライセパレータ内の遠心機により固形分分離とろ過が行われる。固形分分離が十分に行われていないスラリーは循環槽を経て再びニッケルスラッジ生成沈降処理装置槽へ戻される。遠心分離機内に溜める事の出来る固形分はスラリーの濃度や性状によって異なるため、遠心分離・ろ過工程における最適なる過時間の条件出しを行った。又、遠心分離・ろ過後の洗浄について、当初の設計では水洗工程は無かったが、得られたニッケル有価物中の塩素濃度が後の有価物評価で問題となり、急遽追加改造工事を実施した。ニッケルスラッジ生成沈降処理における上澄み液排出の条件も含めて、ニッケルスラッジの洗浄条件について最適値の条件出しを行った。

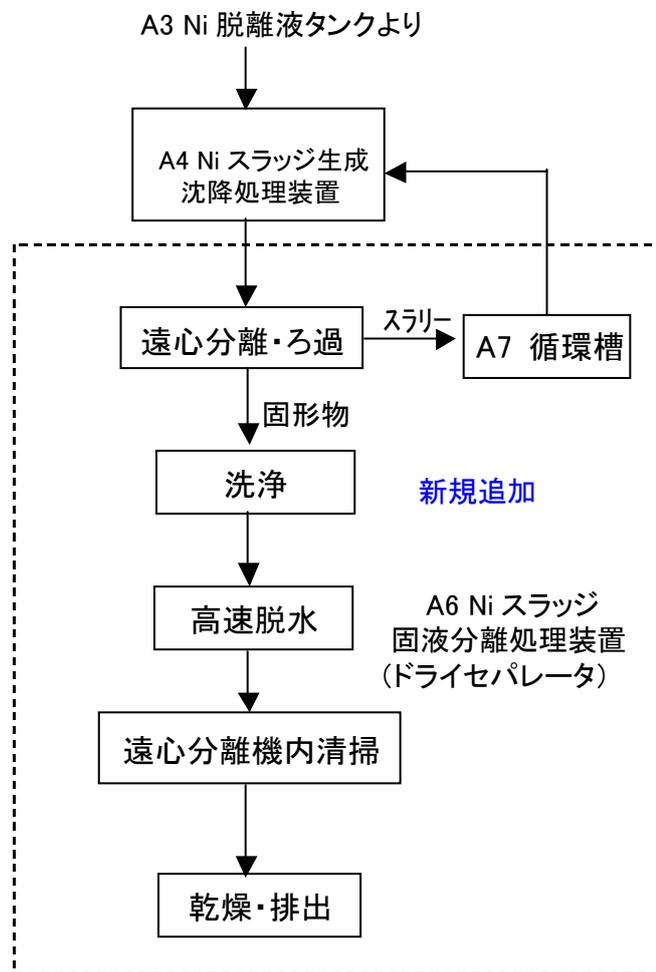


図 46 ニッケルスラッジ固液分離処理装置の処理フロー

<ニッケルスラッジの洗浄条件>

塩素濃度が低い良質なニッケルスラッジを得る事を目的として、表 25 に示す洗浄条件試作により得られたニッケル有価物の成分評価を行なった。

表 25 ニッケルスラッジ洗浄条件

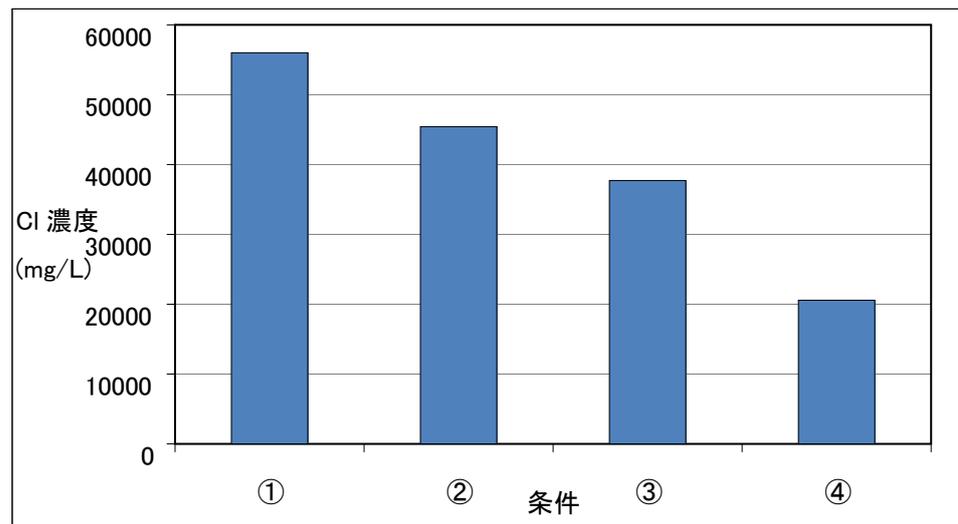
試料 No.	※1 ニッケルスラッジ生成沈降処理装置 上澄み液排出回数	※2 ドライセパレータ工程内での洗浄
①	1 回	無し
②	1 回	有り
③	2 回	無し
④	2 回	有り

※1 排出 2 回: 上澄み排出→水足し→攪拌→沈降→上澄み排出

※2 水洗流量: 8L/分、水洗時間: 5 分

塩素成分の分析結果を図 47 に示す。

④の条件(ニッケルスラッジ生成沈降槽による上澄み液排出 2 回+ドライセパレータ内での洗浄有り)が最も良好な結果を示し、残留塩素濃度を約 2%まで低減できる事が分かった。



※分析: キャピラリー電気泳動分析装置

図 47 ニッケル有価物の洗浄条件による残留塩素濃度

<ドライセパレータの遠心分離・ろ過時間>

ろ過時間を調整した時のニッケル有価物回収量を図 48 に示す。

ろ過時間 10 分以降のニッケルスラッジ回収量は横ばい傾向にある。他の工程(洗浄・脱水・清掃)とのバランスを考慮し、濾過時間は 10 分が適正值と判断した。

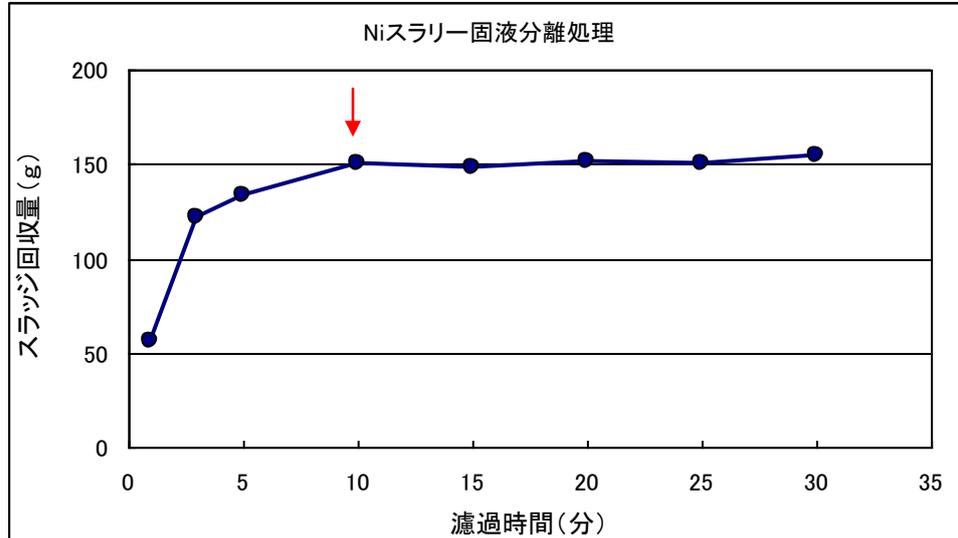


図 48 ろ過時間に対するニッケル有価物回収量

2-5-1-4. ニッケルスラッジの評価

これまでに得られた実証機条件により作製されたニッケルスラッジの分析値を表 26 へ、外観を写真 21 へ示す。ニッケル含有量 50%以上及び塩化物濃度約 6%以下の概ね良好な値を示した。

表 26 ニッケル有価物分析値

項目	分析値	分析方法
ニッケル	53.0%	原子吸光法
塩化物	5.2%	イオンクロマトグラフ法
ナトリウム	3.2%	原子吸光法
有機炭素	1.9%	肥料分析法
リン	0.4%	ICP発光分光法
水分	17.0%	重量法

※分析依頼先:ミヤマ(株) 長野県第 37 号



写真 21 ニッケル有価物の外観

2-5-1-5. ニッケル有価物回収ラインの条件出しまとめ

以上の結果より、実証機におけるニッケル有価物回収ラインの運転条件を表 27 の通り暫定した。

表 27 ニッケル有価物回収ラインの運転条件

装置名	項目	運転条件	
A2 イオン交換処理 装置 (ニッケル回収)	対象めつき廃液 Ni 濃度	3,000~5,000mg/L	
	Ni 吸着能力	20g/L-R×180L-R・・・3,600g/1塔	
	脱イオン工程	通液速度	SV 約 2・・・350L/h
		通液時間	2 時間
		通液pH	3~9(メーカー推奨値)
		通水液温	10~30°C(メーカー推奨値)
	再生工程	水抜き	5 分(メーカー推奨値)
		エア一逆洗	30 分
		逆洗通水量	SV 約 6・・・1,020L/h
		逆洗通水時間	40 分
		再生剤濃度	2N HCl (35%HClを約 6 倍希釈)
		再生剤量	1.5L/L-R・・・270L/1塔
		再生剤通液速度	SV 約 3・・・510L/h
		再生剤通液時間	30 分
		緩速洗浄通水量	2L/L-R・・・360L/1塔
		緩速洗浄通水速度	SV3・・・540L/h
		緩速洗浄通水時間	40 分
		急速洗浄通水速度	SV15・・・2700L/h
急速洗浄通水時間		10 分	
A4 Ni スラッジ生成 沈降処理槽		沈降 1 処理時間	600 分以上
	凝集剤	高分子凝集剤	ミヤマ(株) ミヤマフロック MN-695 (ノニオン系 アクリルアミド)
		添加濃度	1.5~5.0ppm
	沈降 2 処理時間	600 分以上	
上澄み液排出回数	2 回		
A6 ニッケルスラ リー固液分離 処理装置 (ドライセパレー タ)	遠心分離・ろ過時間	10 分	
	水洗(水量、時間)	9L/分、45 秒	
	高速脱水時間	45 秒	
	遠心分離機内清掃時間	清掃準備時間:10 秒、清掃運転:30 秒	
	処理回数/バッチ	50~80 回	

## 2-5-2. リン有価物回収ライン

### 2-5-2-1. 酸化処理装置

電解酸化処理におけるpH 設定値、電流密度及び、オゾンマイクロバブルとの併用処理条件等について、条件出しを行った。

#### <電解酸化処理 pH の影響調査-1>

廃液のpHを変化させて電解処理を行った時の、COD 推移を図 49 へ、又、次亜リン酸、亜リン酸、正リン酸の濃度推移を図 50 へ示す。

結果として COD は、pH 設定値に大きく影響する事無く推移した。又、次亜リン酸の酸化はpH 設定値が低い程、効率が良い傾向を示した。

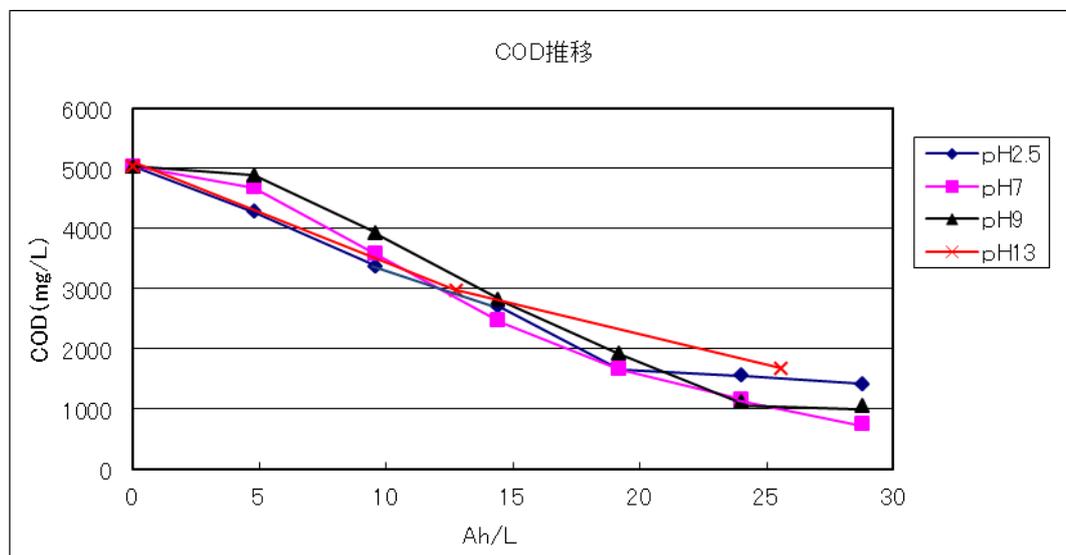


図 49 廃液pH 変化に対する COD 濃度推移

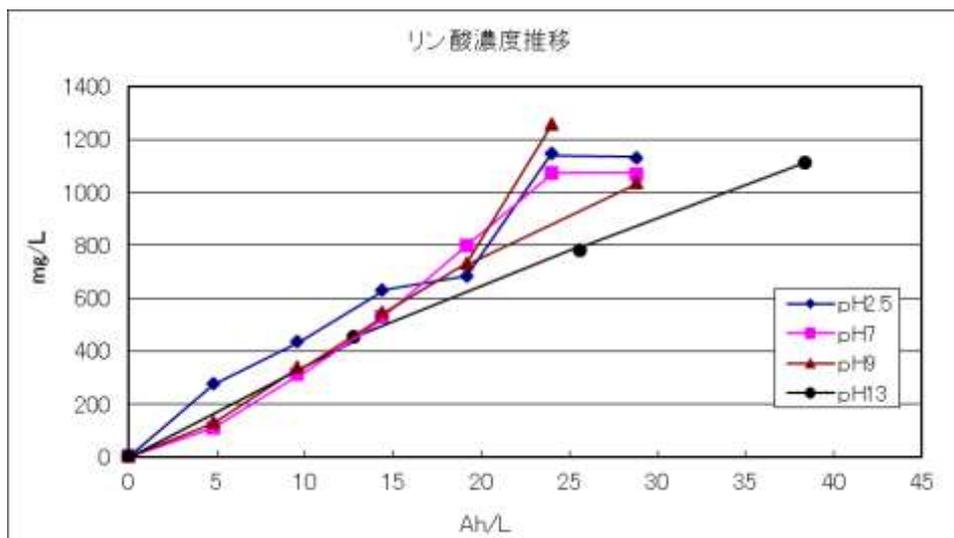
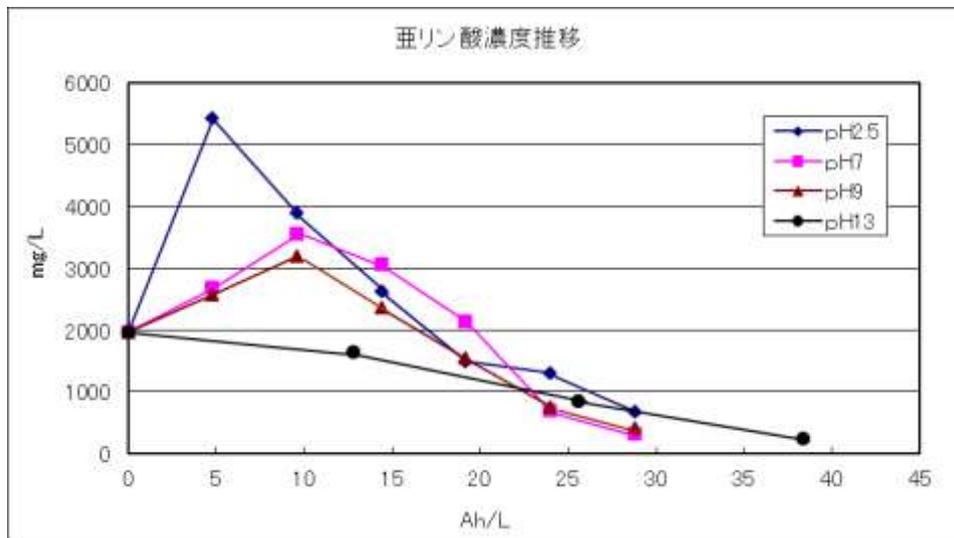
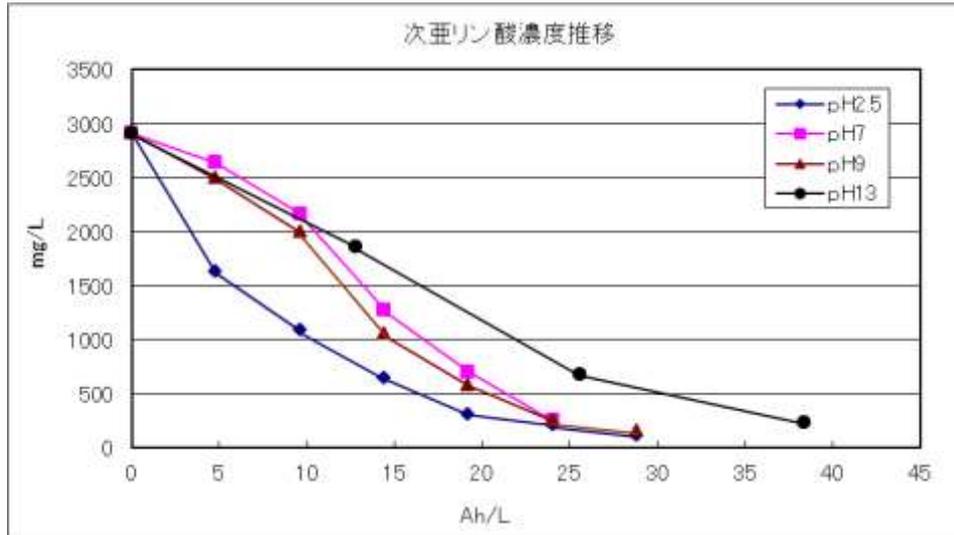


図 50 廃液pH 変化に対する各リン酸濃度推移

<電解酸化処理 pH の影響調査-2>

電解酸化処理におけるpH 設定値が低過ぎると、後の脱炭酸処理工程及びリン酸カルシウム生成工程において、硫酸及び水酸化カルシウムの投入量が不足して、リンの回収率が低下する事が懸念される。更に、廃液中の電気伝導度が低下することによる電圧の上昇は、消費電力の増大を招く。

又、pH 設定値が高過ぎると、逆に硫酸及び水酸化カルシウムの投入量が過剰となり、得られる回収固形物中のク溶性リン酸濃度の低下が懸念される。

電解酸化処理におけるpH 設定値を 9 及び 13 とした時に得られた回収固形物の組成を表 28 に示す。

pH 設定値 13 の時、ク溶性リン酸は 5.87%であったのに対し、pH9 の時は 21.69%であった。

表 29 に示す副産リン酸肥料の公定規格(ク溶性リン酸 15%以上)を満足する条件として、電解酸化処理におけるpH 設定値は、9～9.5 に設定とした。

表 28 電解酸化処理のpH を変化させた時のリン有価物組成  
含有量(%)

項目	pH9	pH13
ク溶性リン酸	21.69	5.87
水溶性リン酸	0.01	0.03
ひ素	0.0001	0.0001
カドミウム	0.0001	0.0001
ニッケル	0.023	0.0085
窒素全量	0.02	0.05

※分析依頼先:公益財団法人 日本肥糧検定協会

表 29 副産リン酸肥料の公定規格

肥料名称	肥料の種類	含有すべき主成分の最小量(%)	含有を許される有害成分の最大量(%)	その他の制限事項
副産りん酸肥料	1.食品工業または化学工業において副産されたもの 2.下水道の終末処理場その他の排水の脱りん処理に伴い副産されたもの	1. ク溶性りん酸を保証するものにあつてはク溶性りん酸 15.0% 2. ク溶性りん酸のほか水溶性りん酸又はク溶性苦土を保証するものにあつてはク溶性りん酸 15.0%水溶性りん酸については 2%ク溶性苦土については 3.0%	ク溶性りん酸の含有量 1.0% ひ素 0.004% カドミウム 0.00015%	植害試験の調査を受け害が認められないものであること。

<電解酸化処理 電流密度の影響調査>

電流密度を変化させて電解処理を行った時の、COD の濃度推移を図 51 へ、次亜リン酸、亜リン酸、正リン酸の濃度推移を図 52 へ示す。

COD 推移は、電流密度  $8\text{A}/\text{dm}^2$  が最も効率の良い結果を示した。又、次亜リン酸→正リン酸への酸化は電流密度が高い程、効率が良い傾向を示した。

電流密度が低すぎると、処理時間が長く掛かり処理能力が低下する。又、電流密度が高過ぎると、BDD 電極の消耗が早まる事が考えられ、ランニングコストに大きく影響を及ぼす。電解酸化処理における電流密度は、実証機の BDD 電極面積、 $2.08\text{m}^2/600\text{L}$  の時に  $8\text{h}$ (日)の処理にて COD を  $1000\text{mg}/\text{L}$  以下まで処理可能な  $8\text{A}/\text{dm}^2$  に設定とした。

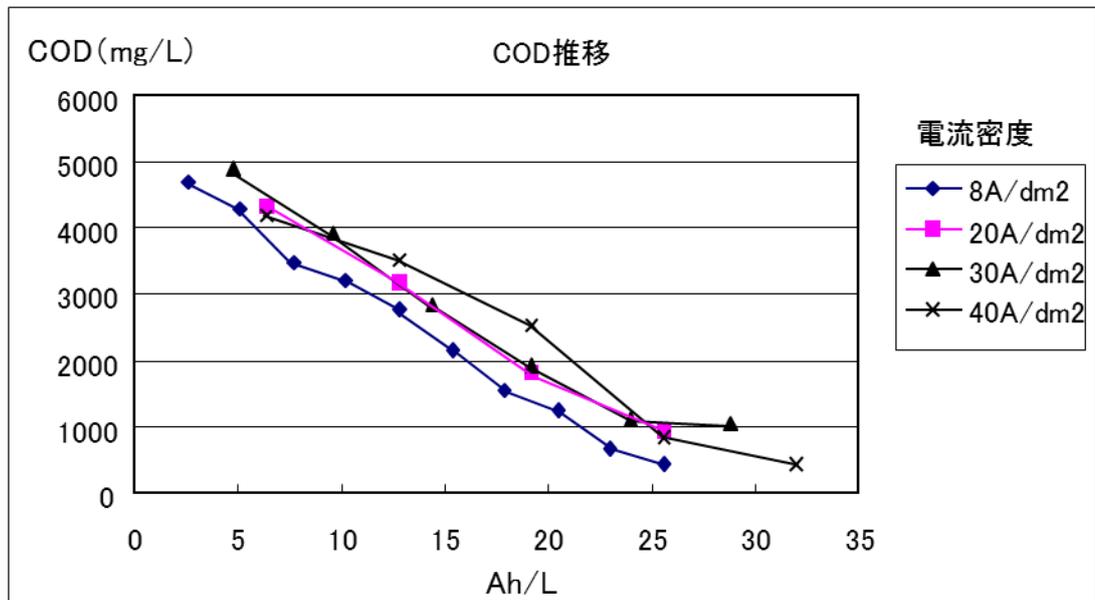


図 51 電流密度変化に対する COD 濃度推移

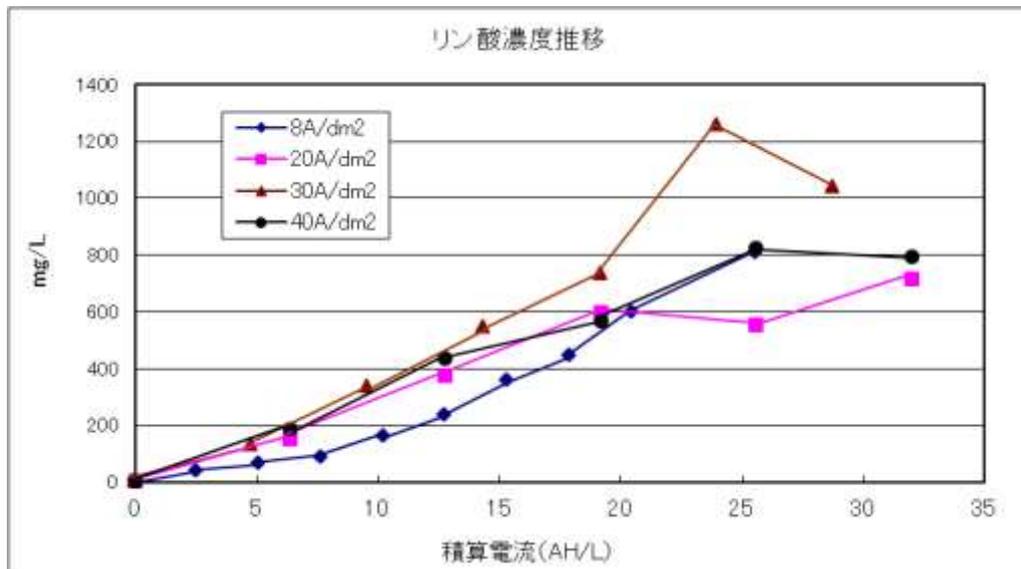
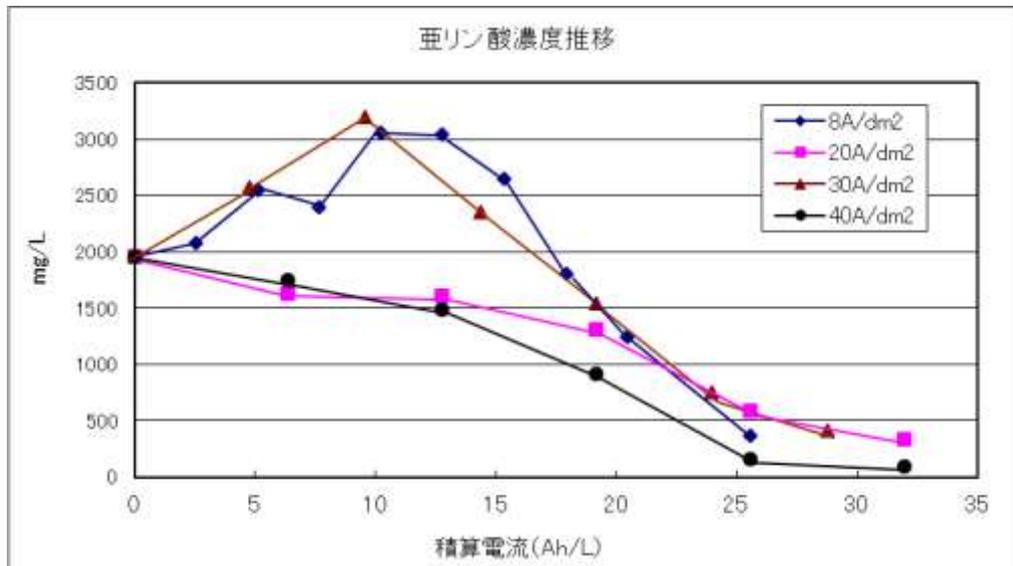
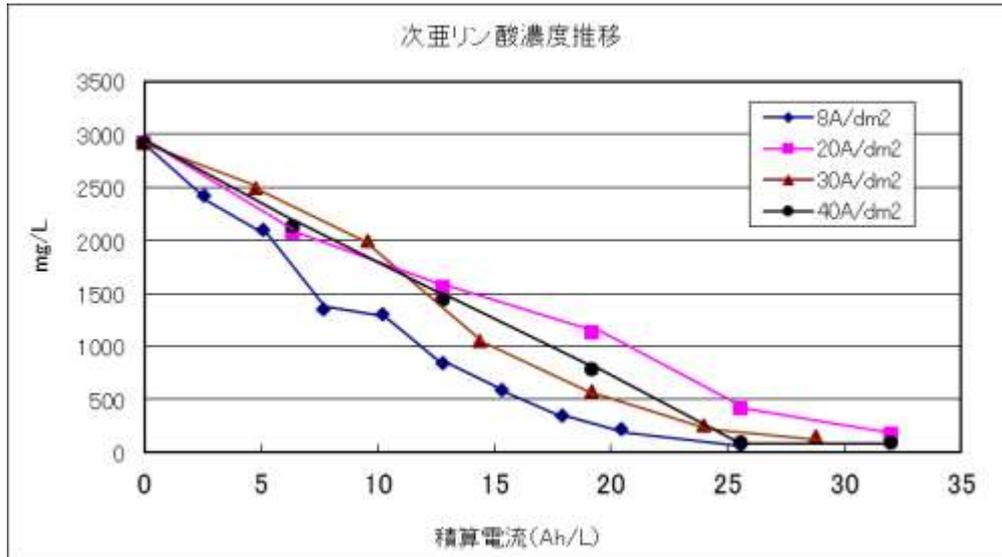


図 52 電流密度変化に対する各リン酸濃度推移

### <電解酸化とオゾンマイクロバブルの併用処理>

BDD 電極の長寿命化及び酸化処理効率の向上を目的として、電解酸化とオゾンマイクロバブルの併用処理について効果の確認を行った。COD の濃度推移を図 53 へ、次亜リン酸、亜リン酸、正リン酸の濃度推移を図 54 へ示す。

「オゾンマイクロバブル処理のみ」は、初期の COD 分解では一定の効果が見られるものの、以降は効率が低い結果であった。又、次亜リン酸→正リン酸の推移では、「オゾンマイクロバブル処理のみ」及び併用処理ともに大きな効果は見られなかった。しかし、COD の推移において、「オゾンマイクロバブル処理後の電解処理」及び「オゾンマイクロバブル処理と電解処理を同時併用」させた条件では、「電解処理のみ」と比較して酸化処理の効率向上が確認できた。COD 低減値「1,000mg/L 以下」までに掛かる所要時間でみると、約 3.5Hr の差が生じた。

電解酸化とオゾンマイクロバブルの併用処理については、「同時処理による運転条件」に設定とした。

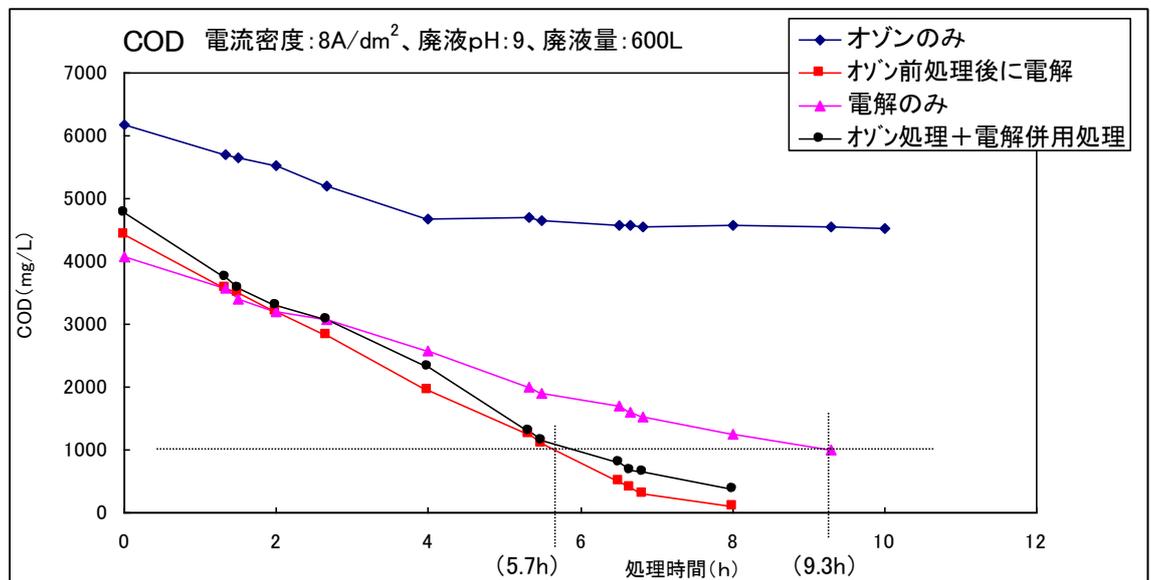


図 53 オゾン併用による COD 濃度推移

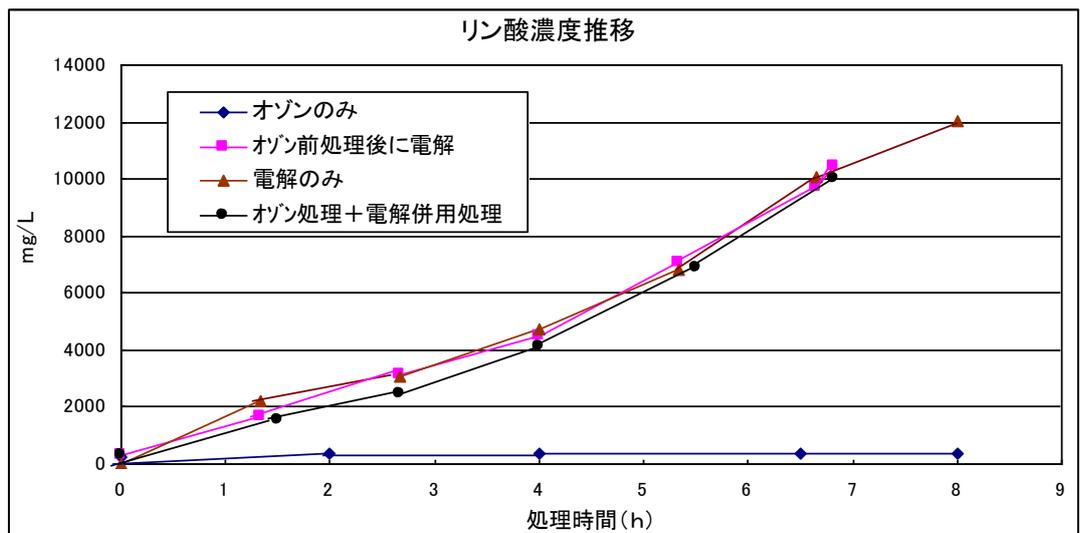
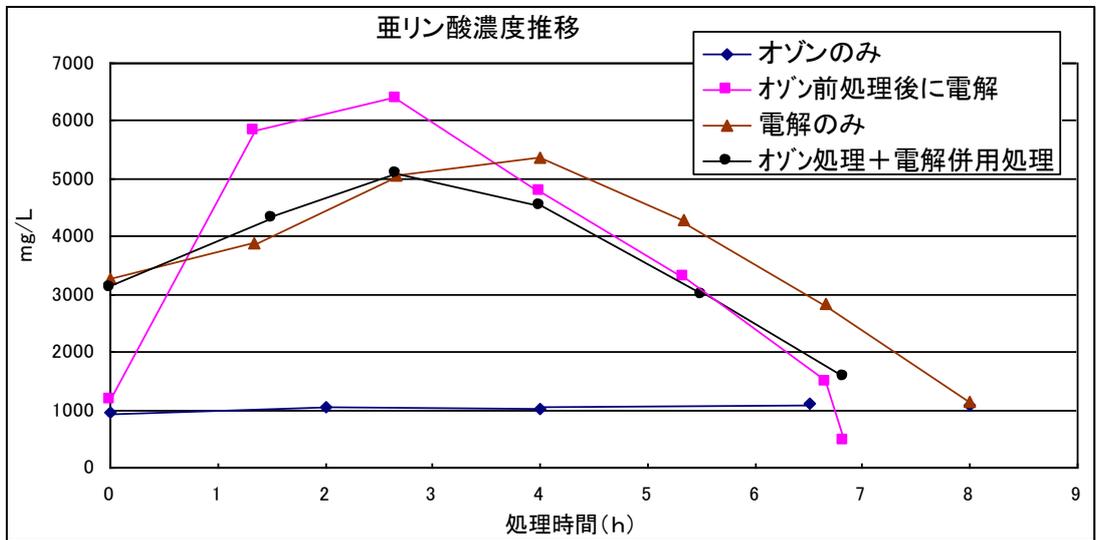
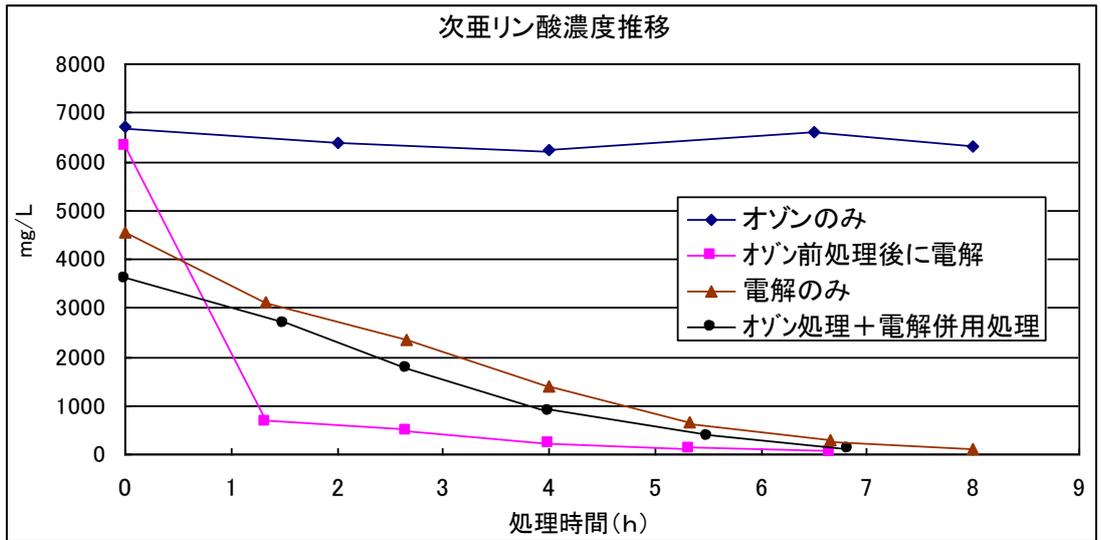


図 54 オゾン併用による各リン酸濃度推移

<電気代コスト比較>

オゾンマイクロバブルの併用処理有無を想定して電気代のコスト試算を行った。比較試算結果を表 30 に示す。

結果として、オゾンマイクロバブルの併用処理を行い、電解酸化処理時間を 3.5h 短縮した方が、約 34%電気代コストが安価となる事を確認した。

表 30 電気代コスト比較の試算

No.	オゾンマイクロバブル併用処理	酸化処理時間	電気代コスト
1	あり	5.7h/日	274,549 円/年 (電解+オゾンナイザー)
2	なし	9.3h/日	419,544 円/年 (電解のみ)

## 2-5-2-2. 脱炭酸処理・リン酸カルシウム生成処理槽

リン酸カルシウム生成沈降後の上澄み液は、既存の排水処理装置にて処理された後に放流さる。上澄み液について、分析を行ったところ、表 31 に示す通りであった。(COD 濃度: 450mg/L) 実験として、COD 濃度 3,800mg/L の廃液 1 バッチ分(およそ 500L)を既存の排水処理装置にて処理した結果、表 32 に示す通り、放流槽の COD 濃度は 12.6mg/L であり、社内規格 112mg/L を大きく下回る結果であった。又、他の項目についても規格内であった。既存の排水処理装置に大きな負荷を掛ける事無く、適正に処理が行われる濃度の目安として、上澄み液排出の COD 濃度は「500mg/L 以下」に設定とした。

表 31 リン酸カルシウム生成沈降後の上澄み液分析値

分析項目	分析値
鉛又はその化合物	0.7mg/L
アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物	10mg/L未満
アンモニア性窒素	16mg/L
亜硝酸性窒素	2mg/L
硝酸性窒素	1mg/L
pH	8.1(16°C)
BOD	1400mg/L
COD	450mg/L
SS	610mg/L
T-P	160mg/L
TOC	630mg/L
ナトリウム又はその化合物	8800mg/L
ニッケル又はその化合物	0.3mg/L
タンゲステン又はその化合物	2.7mg/L
塩化物イオン	110mg/L
硫化物イオン	0.2mg/L未満

表 32 既存排水処理実験

項目	放流槽濃度	KOA 社内規格
BOD	3.2mg/L	14mg/L
COD	12.6mg/L	112mg/L
T-P	9.4mg/L	11.2mg/L
T-N	74mg/L	84mg/L

### 2-5-2-3. リン酸カルシウム固液分離処理装置(ドライセパレータ)

リン酸カルシウム固液分離処理装置の処理フローを図 55 に示す。

遠心分離・ろ過工程における、最適なるろ過時間の条件出しを行った。

<ドライセパレータのろ過時間>

ろ過時間を調整した時の、リンスラッジ回収量を図 56 に示す。

ろ過時間 3 分以降のリン有価物回収量は横ばい傾向にある。3 分のろ過時間が適正值と判断した。

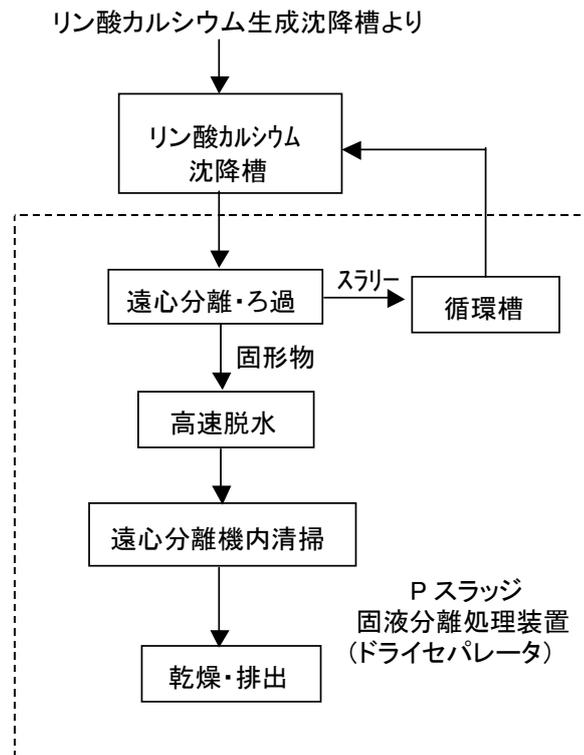


図 55 リンスラッジ固液分離処理装置の処理フロー

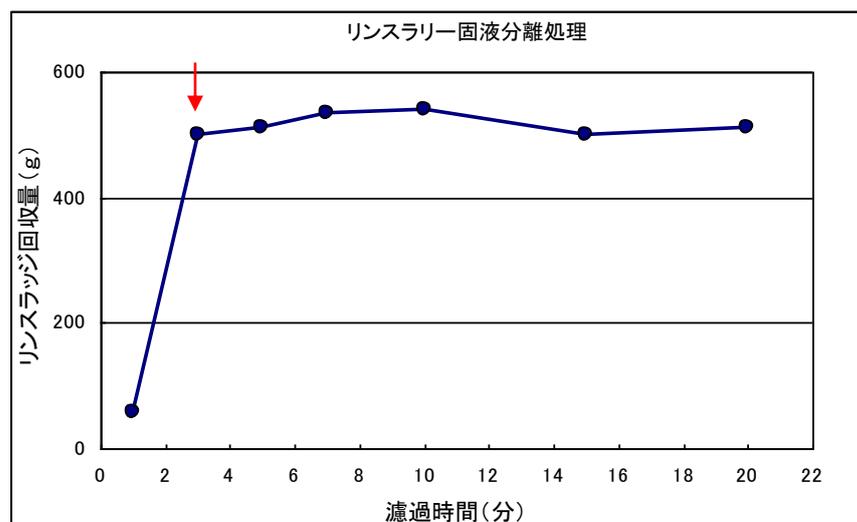


図 56 ろ過時間に対するリンスラッジの回収量

#### 2-5-2-4. リン含有粉末の評価

これまでに得られた実証機条件による、リンスラッジの外観を写真 22 に、分析値を表 33 に示す。

試作した肥料は、ク溶性リン酸の含有率 25.05% (規格 15%以上) であり、肥料取締法における「副産リン酸肥料」としての公定規格 (15%以上) を満足することを確認した。又、窒素の他、有害重金属であるヒ素、カドミウム等の濃度も規格内であることを確認した。

公益財団法人 日本肥糧検定協会に分析依頼を行った。

表 33 リン有価物の分析結果

項目	副産リン酸肥料 公定規格	分析値	判定
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ク溶性リン酸)	15%以上	25.05%	OK
W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (水溶性リン酸)	-	1.49%未満	-
As	ク溶性リン酸1%につき 40ppm 以下	0.0001%未満	OK
Cd	ク溶性リン酸1%につき 1.5ppm 以下	0.0001%未満	OK
T-N	窒素含有量1%未満	0.09%	OK
汚泥	製造工程上、汚泥を分離 してあること	汚泥なし	OK
Ni	規格無し	0.027%	OK ※
W	規格無し	0.00048%	OK ※
Bi	規格無し	0.00005%未満	OK ※

※ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 確認済



写真 22 リン含有粉末の外観

2-5-2-5. 植害試験

リン有価物の施用による、こまつなの発芽と発芽後の生育への支障の有無及びその程度を知るため、栽培試験を実施した。(試験依頼先: 公益財団法人 日本肥糧検定協会)

表 34 に供試肥料の種類及び名称並びに分析成績を示す。

表 34 供試肥料の種類及び名称並びに分析成績

	肥料の種類	肥料の名称	分析成績(%)
			C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
供試肥料	副産りん酸肥料	KOAP-1号	21.69
対照肥料	試薬	リン酸二石灰	41.24

注) 対象肥料: リン酸一水素カルシウム二水和物(試薬)

表 35 に供試土壌の土性及び沖積土又は洪積土の別等を示す。

表 35 供試土壌の土性及び沖積土又は洪積土の別等

採取土	土壌の種類	土性	沖積土又は 洪積土の別	pH (H <sub>2</sub> O)	交換 (置換) 酸度 y1	電気伝導率 (EC)dS/m	陽イオン交換容量 (CEC)meq/乾土 100g	容積重 g/mL	最大含水量乾 土当り重量%
栃木県 鹿沼市	黒ボク土	SiL	洪積土	6.8	0.1 未満	0.45	28	0.53	122

注) pH 調整のため、消石灰を1%未満加えた。

供試作物の種類及び品種: こまつな

表 36 に試験区及び施肥の設計を示す。

表 36 試験区及び施肥の設計

試験区		施用量 (g/ポット)	成分量(mg/ポット)		
			C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N	K <sub>2</sub> O
供試肥料	基準量区	0.46	100	50	50
	2倍量区	0.92	200	50	50
	3倍量区	1.38	300	50	50
	4倍量区	1.84	400	50	50
対照肥料	基準量区	0.24	100	50	50
	2倍量区	0.49	200	50	50
	3倍量区	0.73	300	50	50
	4倍量区	0.97	400	50	50
無機基礎量区		-	※100	50	50

- 注) 1. 試験区の施用量は、それぞれの肥料のC-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を基準に設定した。  
 2. 供試肥料区と対象肥料区には、N,K<sub>2</sub>Oとして50mgに相当する量の硫酸アンモニウム及び塩化加里を施用した。  
 3. 無施用区として設けた無機基礎量区には、N,K<sub>2</sub>Oとして50mgに相当する量の硫酸アンモニウム及び塩化加里を、S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として100mgに相当する量の過りん酸石灰を施用した。

表 37 に栽培方法及び管理の状況を示す。

表 37 栽培方法及び管理の状況

作業項目	土壌充填	施肥	播種	収穫
平成・年・月・日	26.10.6	26.10.6	26.10.6	26.10.24

表 38 に発芽及び生育調査成績を示す。

表 38 発芽及び生育調査成績

試験区	ポットNo.	発芽調査成績			生育調査成績				異常 症状
		10月8日	10月9日	10月10日	10月14日	10月24日			
		発芽率 (%)	発芽率 (%)	発芽率 (%)	草丈 (cm)	草丈 (cm)	生体重 (g/ポット)	生体重 指数	
供試肥料	基準量区	1	80	95	100	3.4	11.1	23	無
		2	85	95	100	3.3	10.8	22.2	
		平均	83	95	100	3.4	11	22.6	
	2倍量区	1	75	100	100	3.4	11.2	23.5	無
		2	80	100	100	3.5	11.2	23.7	
		平均	78	100	100	3.5	11.2	23.6	
	3倍量区	1	80	95	95	3.4	11.2	23.3	無
		2	75	95	98	3.4	11	22.9	
		平均	78	95	95	3.4	11.1	23.1	
	4倍量区	1	70	90	100	3.5	11.2	23.4	無
		2	85	100	98	3.4	11.2	23.1	
		平均	78	95	100	3.5	11.2	23.3	
対照肥料	基準量区	1	70	100	100	3.5	10.9	22.7	
		2	80	100	100	3.5	11	23	
		平均	75	100	100	3.5	11	22.9	
	2倍量区	1	75	100	95	3.6	11.2	23.9	
		2	80	95	98	3.6	11.3	24.1	
		平均	78	98	95	3.6	11.3	24	
	3倍量区	1	55	95	95	3.5	11.2	23.6	
		2	80	95	95	3.7	11.4	24.2	
		平均	68	95	100	3.6	11.3	23.9	
	4倍量区	1	65	100	100	3.6	11.5	24.7	
		2	80	100	100	3.7	11.7	25.3	
		平均	73	100	100	3.7	11.6	25	
無機基礎量区	1	75	100	100	3.4	10.8	22.5		
	2	80	100	100	3.5	11	23.1		
	平均	78	100	100	3.5	10.9	22.8		100

注) 生体重指数は対象肥料基準量区を100とした指数

発芽状態の外観を写真 23 に示す。

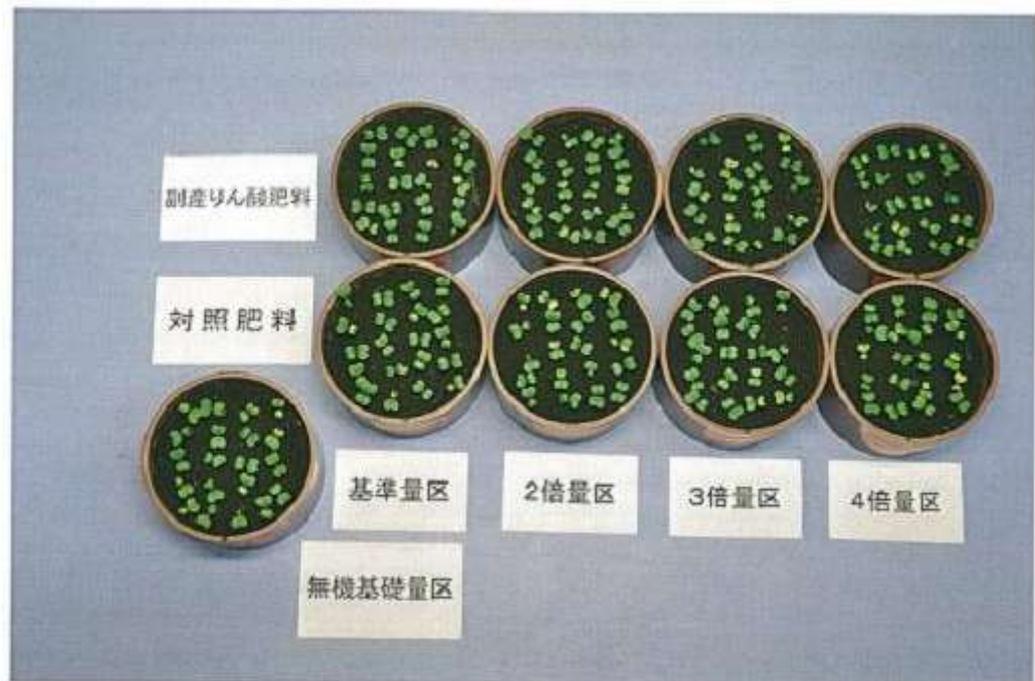


写真 23 発芽状態の外観(撮影 平成 266年 10 月 10 日)

生育状態の外観を写真 24 に示す。



写真 24 生育状態の外観(撮影 平成 26 年 10 月 24 日)

<植害試験の結果まとめ>

有害物によると考えられる植物の生育上の異常は認められなかった。

供試肥料区の発芽率(10月10日)は、対照肥料の各区ならびに無機基礎量区と比較して同等の成績を示した。供試肥料区の草丈(10月24日)は、対照肥料の対応する各区と比較して同等またはやや低く、無機基礎量区と比較して同等以上の成績を示した。供試肥料区の生体重は、対照肥料の対応する各区と比較して同等又はやや低く、無機基礎量区と比較して同等または同等以上の成績を示した。

2-5-2-6. 肥料登録

以上の結果を踏まえて、肥料取締法に準じた肥料登録申請を行い登録を完了した。

写真 25 に登録証を示す。



写真 25 肥料登録証

2-5-2-7. リン有価物回収ラインの条件出しまとめ

以上の結果より、実証機におけるリン有価物回収ラインの運転条件を表 39 の通り暫定した。

表 39 リン有価物回収ラインの運転条件

装置名	項目		運転条件
C2 酸化処理装置	バッチ処理量		600L~1000L
	電解処理	pH 設定値	9~9.5
		電流密度	7~9A/dm <sup>2</sup>
		電流値	1000~2000A
		処理時間	8~14 時間/バッチ
		温度	10~80°C
	オゾン処理		電解処理と同時併用
C4 リン酸カルシウム 生成・沈降槽	脱炭酸処理	pH 設定値	2.0~2.5
		攪拌(反応)時間	30 分
	リン酸カルシウム 生成処理	pH 設定値	7.0~8.5
		攪拌(反応)時間	4.5 時間
	沈降処理時間		5~8 時間
C5 リン酸カルシウム 沈降槽	沈降処理時間		5~8 時間
C6 リンスラリー固液分離 処理装置 (ドライセパレータ)	遠心分離・ろ過時間		3 分
	高速脱水時間		1 分
	遠心分離機内清掃時間		清掃準備時間: 20 秒、清掃運転: 10 分
	処理回数/バッチ		40~50 回

## 2-6. 実証試験

これまでに得られたリサイクルシステムの運転条件を基に、約半年間の実証試験を行った。

実証試験の結果を表 40 に示す。

ニッケル有価物回収ライン、リン有価物回収ライン共に良好なリサイクル性能を示し、全体のシステムとして、安定した運転が行えることが実証できた。しかし、「有価物売却額(予想値含む)」+「業者回収した場合のコスト」から「ランニングコスト」を引いた採算性は、利益を出す事が困難な結果であった。売却単価が想定よりも安かった事に加え、有価物売却の実績が不十分であった事が原因として挙げられる。

表 40 実証試験 結果※

H26年	廃液処理量	ニッケル有価物回収量	リン有価物回収量	有価物売却予想値(A)※	ランニングコスト(B)	業者回収した場合のコスト(C)	利益(A-B+C)
10月	3,700L	150.0Kg (条件出し分含む)	80.5Kg	7,531円	103,450円	59,200円	-36,719円
11月	3,000L	21.0Kg	80.6Kg	2,441円	108,963円	48,000円	-58,522円
12月	4,200L	27.2Kg	96.1Kg	2,996円	123,943円	64,000円	-56,947円
1月	300L	28.2Kg	95.5Kg	3,023円	37,917円	4,800円	-30,093円
2月	900L	0.0Kg	40.6Kg	812円	66,187円	14,400円	-50,975円
3月	900L	8.9Kg	30.0Kg	951円	66,187円	14,400円	-50,835円
合計	11,200L	235.3Kg	423.3Kg	17,753円	506,645円	204,800円	-284,092円

※規定のバッチ量に達していないため一部を除き売却の実績はなし。

### 2-6-1. 有価物売却先について

リサイクルにより得られた各有価物の売却先を表 41 に示す。

リン有価物については売却がトン単位での契約であり、約半年間の実証試験においても最小売却単位に達していないため、現時点において売却未実施である。

表 41 有価物売却先

有価物	売却先	最終処理	売却単価
ニッケル有価物	B社(商社)経由J社	山元還元	70.3円/kg
リン有価物	C社(商社)経由L社	化学肥料原料	1~2円/kg

### 2-6-2. 廃液処理量について

本事業において当初計画した廃液処理量(約 10,000L/M)に対して、半年間実施した実証試験による処理量は平均で約 2,800L/M であった。リサイクルの対象である Ni-P 系無電解ニッケルめっき液を使用した製品の生産数低下が大きな原因である。今後として Ni-P-W 系無電解ニッケルめっき廃液についてもリサイクルの対象にすべく検討を行って行く。

### 2-6-3. 放流水の水質

リサイクルシステムからの排水は既存の排水処理装置にて適正に処理された後放流される。

放流水の水質をモニターした結果を図 57 に示す。

放流水の水質は社内規格を満足するものであり、問題は見られなかった。

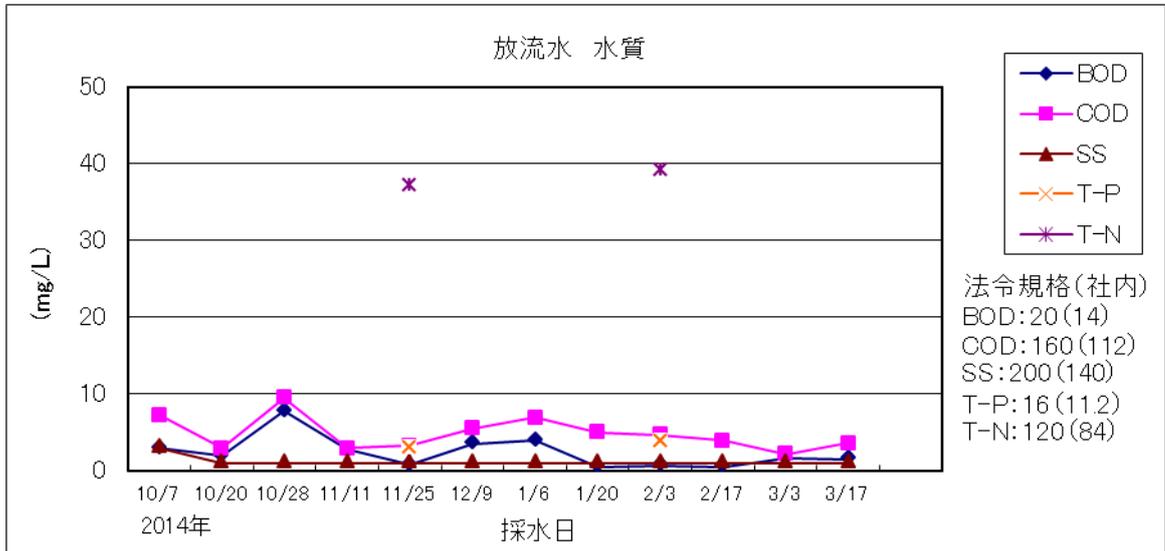


図 57 放流水の水質

## 2-7. 処理コスト・採算性改善の検討

実証試験の結果より、「有価物売却額(予想値含む)」+「業者回収した場合のコスト」から「ランニングコスト」を引いた採算性は、利益を出す事が困難な結果であった。処理コスト・採算性改善として、以下の検討及び実施を行った。

### 2-7-1. COD 低減方法の検討

実証試験では、オゾンマイクロバブル+電解により COD 成分を 1,000ppm 以下まで分解処理した後に、既存排水処理装置の次亜塩素酸及び活性炭にて水質基準値以下(112ppm 以下)まで処理して放流を行っていた。

COD 成分を 100ppm/t 下げるために必要なランニングコストは、リサイクルシステムのオゾンマイクロバブル+電解による処理がおおよそ 32.5 円/t に対して、既存排水処理装置による処理では 6.7 円/t であり既存排水処理装置の方がコスト面で有利となる。しかし、オゾンマイクロバブル+電解による処理の目的は COD 成分の分解の他に次亜リン酸を亜リン酸又は正リン酸へ転化する役割も担っているため全ての処理を移行することは出来ない。

オゾンマイクロバブル+電解による COD 成分の処理条件を従来の「1,000ppm 以下」から「2,000ppm 以下」へ変更することが出来れば、ランニングコストはおおよそ 120 千円/年低減することが可能となる。

オゾンマイクロバブル+電解による COD 成分の処理条件を従来の「1,000ppm 以下」から「2,000ppm 以下」へ変更して作成したリン有価物の品質を確認した結果、表 42 に示す通り副産リン酸肥料の公定規格である「ク溶性リン酸:15%以上」を満足することが確認され、又他の工程への影響も少ない事が確認された。現在変更条件による稼働の中で、コスト検証を実施中である。

表 42 条件変更後のリン有価物の品質

項目	副産リン酸肥料 公定規格	分析値	判定
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ク溶性リン酸)	15%以上	23.33%	OK
W-P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (水溶性リン酸)	-	0.01%未満	-
As	ク溶性リン酸1%に つき 40ppm 以下	0.0001%未満	OK
Cd	ク溶性リン酸1%に つき 1.5ppm 以下	0.0001%未満	OK
TN	窒素含有量1%未 満	0.02%	OK

## 2-7-2. イオン交換処理の再生剤変更の検討

ニッケル回収ラインのイオン交換処理装置にて使用する再生剤は現在2Nの塩酸を用いている。再生剤を塩酸から硫酸へ変更する試みについては、表 43 へ示す通り購入価格は工場での消費量・荷姿等が異なるため硫酸の方が割高となる。しかし、再生剤として硫酸を使用できれば、めっき工程でリユース可能な硫酸ニッケル溶液が脱離液として得られる。リユースを行うことにより 240 千円～360 千円/年のコストダウンが見込まれる。

表 43 再生剤の購入価格

再生剤	購入価格(2N 換算)	荷姿
塩酸	約 5.4 円/L	ローリー(2t)
硫酸	約 6.4 円/L	ポリ缶(20Kg)

但し、めっき工程で使用される硫酸ニッケルは、製品構成部材の一つであり重要材料に位置付けられているため、リユース材料を使用した製品の品質を保証するためには多くの制約を受ける。現在、ビーカーレベルによる試作を通して得られた硫酸ニッケル溶液に対して、ニッケル濃度や不純物濃度のバラツキ等の管理方法を検討中である。

## 2-7-3. BDD(ポロンドープダイヤモンド)電極について

電解酸化処理装置に使用する BDD 電極は、電解により少しずつエッチングされ損耗することが分かってきた。損耗の原因は、電解によって発生する各種の活性ラジカルがダイヤモンドの C-C 結合を切ることによる現象と考えられるが、損耗に至る真因・メカニズムはまだ良くわかっていない。BDD 電極は非常に高価な材料であり、リサイクルシステムのランニングコストに大きく影響を与える事が予想される。電解条件が BDD 電極の損耗量へ与える影響について、ビーカーレベルによる確認を行った。結果を図 58 に示す。

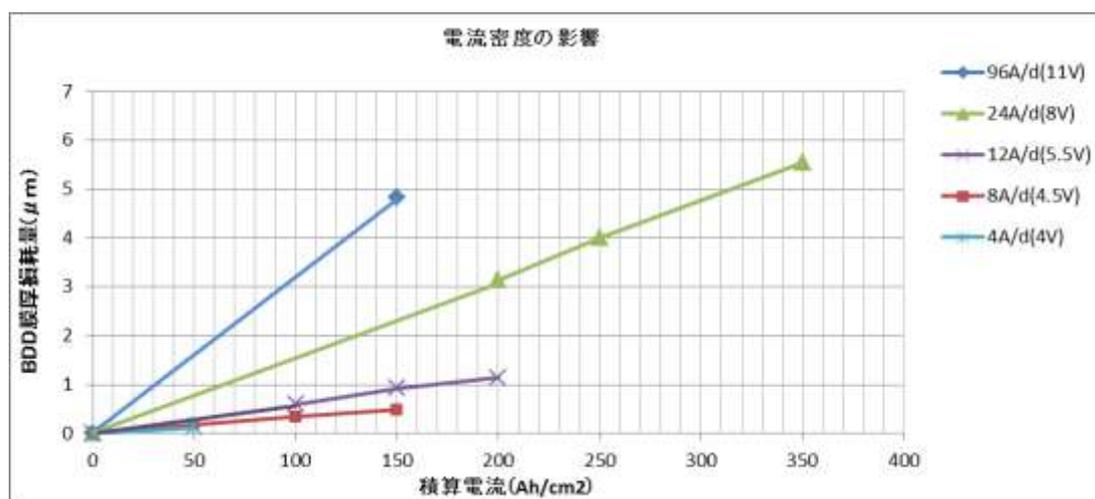


図 58 BDD 損耗に対する電解条件の影響

電流密度及び浴電圧の上昇に応じてBDD膜の損耗量は大きくなった。又、電流密度8A/d(4.5V)以下であれば、BDD膜損耗に対する影響が比較的小さくなる事が分かった。

しかし、電流密度8A/d(4.5V)以下であってもBDD電極の損耗は確実に進行する事が明らかとなり、電流密度8A/d、電極面積22cm<sup>2</sup>/L、BDD膜厚5μ、めっき廃液処理量3.5t/月、におけるBDD電極の寿命を予測したところ、実証機使用換算でおおよそ7.2年間であることが分かった。BDD電極損耗による補充費用として、904千円/年のコスト発生が予想される。

今後として、BDD電極損耗の真因・メカニズム解明を進めると共に、より高品質・高耐久のBDD電極の開発を検討していく。

#### 2-7-4. 有価物について

##### (1) ニッケル有価物

ニッケル有価物の売却単価は、計画当時の577円/kgに対して実績値は70.3円/kgであり、非常に安い結果となった。

ニッケル有価物の売却単価は、各回収業者独自の見積りに基づいており、標準となる計算式が存在しない。そこで各回収業者の売却単価の調査を行った。結果を表44に示す。

各社の売却単価には大きなバラツキがみられ、中でも現在の売却先は最も安い単価である事が分かった。現在、最も売却単価の高いO社へ売却すべく調整をおこなっているが、契約後売却が開始されれば、約120千円/年の採算性改善が見込まれる。

表44 各回収業者のニッケル有価物の購入単価

有価物回収業者	ニッケル有価物購入単価
B社(現行)	70.3円/kg
M社	170円/kg
N社	148円/kg
O社	500円/kg

##### (2) リン有価物

リン有価物の売却単価についても、計画時の26円/kgに対して、現在1/10以下の売却単価が提示されており、非常に安くなることが予想される。原因は生産量が少ない事による運搬費率や管理費率の増加にある。

今後として、付加価値を高めた肥料のブランド化や、化学肥料原料以外の工業材料としての用途開発等を進めていく。

### 2-7-5. 太陽光発電システムの導入

リサイクルシステム稼働による電気代およびCO2の削減を目的として、50KWタイプの太陽光発電システムをリサイクルシステム設置工場の屋上へ導入した。

本太陽光発電システムは、環境研究総合推進費補助金に対しては対象外の設備となるが、採算性を考慮する中でリサイクルシステム導入の計画段階より並行して検討を進めてきたものである。

設置パネルの外観を写真26へ示す。



写真26 太陽光発電パネルの外観(2013.9 工事中の様子)

太陽光発電システムの発電実績値及び年間シミュレーションを図59へ示す。

実績値として発電電力量：64,416kwh/年に対して、売電金額：約2,390千円/年の収益があり、太陽光発電システム+リサイクルシステム全体としての採算性は、約917千円/年の黒字化を達成することができた。(試算はBDD電極損耗による補充コスト分を含む)

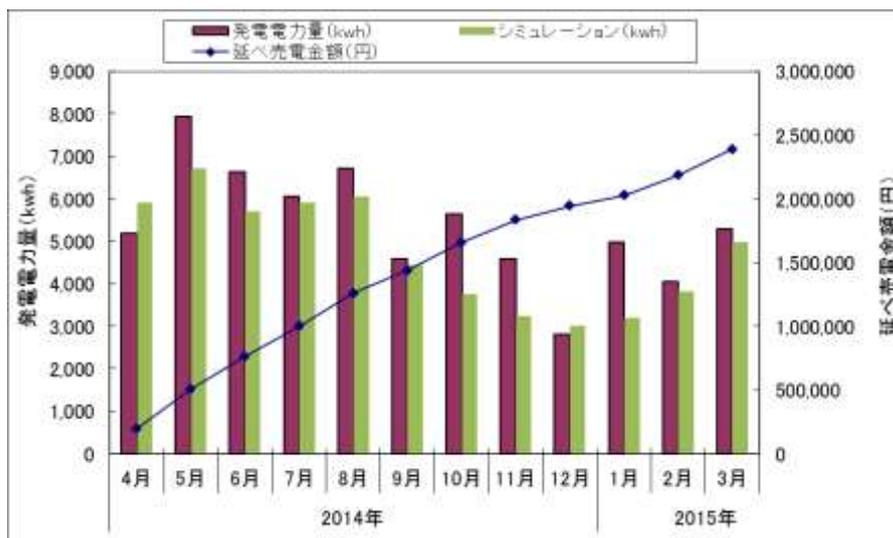


図59 太陽光発電システム実績

<処理コスト・採算性改善の検討 まとめ>

太陽光発電システムを導入したことにより採算性の改善が可能となったが、リサイクルシステムのみによる採算性の黒字化は現在のところ困難な状況にある。

リサイクルシステムのランニングコスト内訳を図 60 へ示す。

BDD 電極損耗による補充費用を中心とした消費費が大半を占め、次いで電気水道代、薬品代、人件費の順となった。

今後として、現在進めている「COD 低減方法の検討・イオン交換処理の再生剤変更の検討・BDD 電極の高耐久性化の検討・有価物高付加価値化の検討」等の採算性改善を更に進め、事業化実現に向けて取り組んで行く。

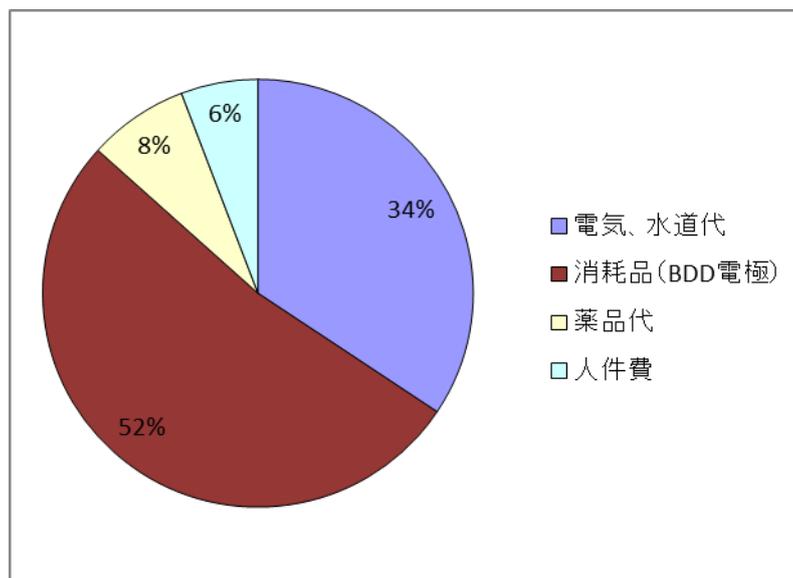


図 60 リサイクルシステムのランニングコスト内訳

### 3. 開発した技術がもたらす効果

無電解ニッケルめっき廃液からのニッケル回収は一部では実施されているものの、リン及びCOD成分を大量に含んだ廃液が残るため、普及の妨げとなっている。本事業により開発した技術を利用することで、国内で排出される無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルはより普及するものと考えられる。

実用機としては、上伊那地域から排出される無電解ニッケルめっき廃液量、1,300トン/年の処理を構想する中で、水酸化ニッケル17トン/年、リン酸カルシウム65トン/年の回収益による事業化を目論んでいる。得られた水酸化ニッケルはステンレス鋼の原料として精錬業者へ、リン酸カルシウムは肥料原料として化学肥料メーカーへ売却される。

### 4. まとめ

#### 4-1. リサイクルシステムの稼働

「無電解 Ni めっき廃液のリサイクルシステム構築」について、H25年度は、プロセスの設計・システム導入のためのレイアウト変更並びに建屋改造・設備導入を行った。H26年度は、リサイクルシステムの条件だし及び実証試験を行った。結果として、ニッケル有価物回収ライン、リン有価物回収ライン共に良好なリサイクル性能を示し、全体のシステムとして、安定した自動運転が行えることを実証した。

#### 4-2. 課題と今後

事業として継続させるための最大の課題は処理コスト・採算性にある。半年間の実証試験の結果からは、経済性の面から継続することが困難であることが示されており、各有価物の高付加価値化やリユース化の検討並びに処理効率の向上によるランニングコストの低減や太陽光発電システムの併用など改善が必要である。又、酸化処理装置に使用するBDD電極は、優れた廃水処理性能を示す反面、高価であり又寿命の予測が難しい。今後、BDD電極の損耗による経済的リスクを伴う事が懸念され、より良い品質のBDD電極の開発検討を行っていきたい。

### 5. 知的財産権の取得状況

特開 2014-095108 「無電解 Ni めっき廃液のリサイクル方法」 出願済

## 「無電解ニッケルめっき廃液リサイクルシステムの構築」 事業概要図

コーア株式会社

弊社は、「循環」「有限」「調和」「豊かさ」を企業経営の基本的な価値観におき、諏訪湖から遠州灘までの天竜川水系の中で「循環型地域社会のモデル」づくりをめざして様々な活動を行っております。

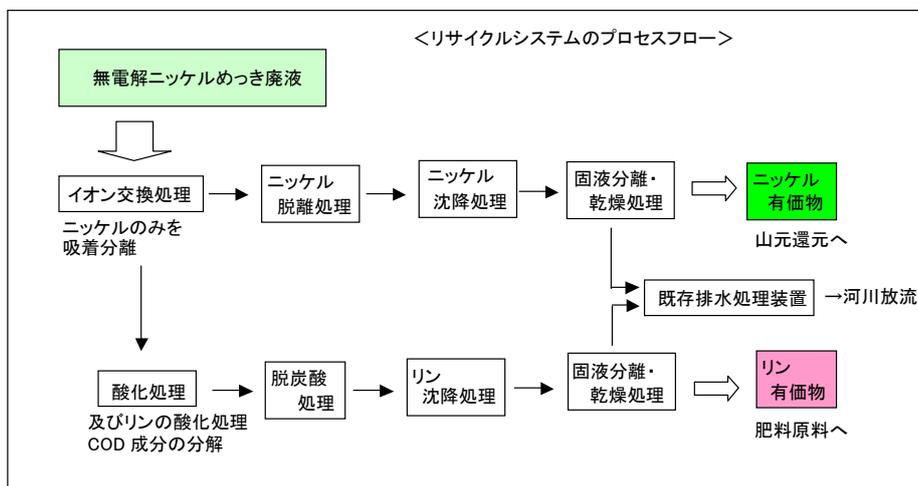
右図の「KOA が描く水系の社会システムづくり」では、伊那テクノバレーリサイクルシステム研究会を主導する中で、地域における産業廃棄物の現状と将来の見通しや処理対策等について取組んでおり、2008年には多年の環境保全活動が認められ環境大臣の地球環境保全功労者表彰を受けるなど高い評価を頂いています。今回の技術開発はこうした活動の一環として、電子部品製造過程で排出される無電解ニッケルめっき廃液のリサイクルに取り組むものです。



無電解ニッケルめっきは電子部品や機械部品の表面処理として幅広く用いられており、年間に排出される廃液量は125,000トンと推定されます。廃液は委託を受けた専門業者により処理されていますが、その中でリサイクルが行われているケースは限られており、多くは埋立処理されているのが現状です。その理由は、採算性の課題に加えて山元還元できる高品質のニッケルと肥料原料に利用可能なリンの抽出技術が確立していないことにあります。

ニッケルはレアメタルの1つとして備蓄制度の対象鉱種となっていますが、本事業での技術を幅広く利用することでステンレス鋼メーカー等に供給できる量が増えれば、国内のニッケル供給安定化の一助となります。リン資源については、世界最大の産出国である中国がリン鉱石の輸出制限など自国の戦略物質としての扱いをおこなっています。廃棄物から肥料成分であるリン酸カルシウムを取り出す仕組みの構築は、資源の有効活用として重要な課題です。

本事業では、無電解ニッケルめっき廃液からイオン交換法によってレアメタルであるニッケルを回収するプロセスと、ニッケル回収後のリン及びCOD成分を含む廃液を酸化処理して肥料成分であるリン酸カルシウムを製造するプロセスの実証を行い、一連のリサイクルシステムを構築することでニッケルとリン、二つの貴重な資源の再資源化を目指すものであります。



## 参考文献

- ・高橋正好 マイクロバブルおよびナノバブルに関する研究 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門
- ・Takahashi,M et al Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation.J.Phys.Chem.B 107,2171-2173(2003).
- ・Takahashi,M.  $\zeta$  potential of microbubbles in aqueous solutions:electrical properties of the gas-water interface.J.Phys.Chem.B 109,21858-21864(2005).
- ・Takahashi,M.Chiba,K.and Li,P.Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. J.Phys.Chem.B 111,1343-1347(2007).
- ・藤嶋 昭 栄長泰明 「導電性ダイヤモンド電極の電気化学的応用」 NEDO 国際共同研究助成事業 研究レポート
- ・栄長泰明 「ダイヤモンド電極を用いた電気化学センサー」 表面科学 Vol.29.No.3、pp.164-172、2008
- ・芹川正浩 佐々木賢一 千田祐司 「水を磨くダイヤモンド-ダイヤモンド電極の廃水処理性能について-」 (株)荏原総合研究所 エバラ時報 No.223 2009-4
- ・表面技術環境ハンドブック 2010 年度版 社団法人表面技術協会表面技術環境部会編 (株)広信社
- ・リン資源の回収と有効利用 監修 大竹久夫 サイエンス&テクノロジー
- ・水リサイクル・廃水処理技術 (株)東レリサーチセンター

以上

## Establishing the Recycle System of the Non-Electrolytic Nickel Plating Waste Solution

KOA Corporation

The KOA Group embraces “circulation”, “harmony”, “finite”, and “enrichment” as the fundamental value of corporate management, and is conducting various experiments to build models for perpetually circulating local society in the water system of the Tenryu River system extending from Lake Suwa to the Sea of Enshu.

The figure on the right shows the KOA's vision for establishing social system of the river system and the activity to perceive the current circumstances of the local industrial waste, its future prospects and its disposal by leading the Ina techno valley recycling system study group. This activity is highly appreciated and awarded the global environmental protection distinguished service award from the Minister of the Environment in 2008 for the many years of environmental conservation activity.

<KOA's vision for establishing social system of the river system>



This technical development of recycling the waste fluid from the electro-less plating in the electronic device production process is worked on as one of the above mentioned activities.

Electro-less nickel plating is widely used for surface finishing of electronic components and machine components. The estimated annual amount of waste fluid is 125,000 tons. The waste fluid is treated by a specialized company and they are mainly disposed by landfill so recycling is a rare case. The reason is because there are problems in profitability and additionally, the extraction technique of high quality nickel which can be used in resource recovery and phosphorus which is a basic material for fertilizers are not yet established.

Nickel is one of the rare metals which are directed to the stockpile program. If the supply quantity can be increased by making wide use of the technique established in this project and be able to supply to others such as the stainless steel manufacturers, it would be contributory to the stable supplies of nickel in the domestic market. The largest producing country of phosphorus is China and they are treating the mineral phosphate as their strategic material by export restriction. Establishing the system to extract the calcium phosphate which is the constituent of the fertilizer from the waste material is a significant challenge for using the natural resources effectively.

This project is to establish the process to collect nickel which is a rare metal by the ion-exchange method from the waste fluid of electro-less nickel plating and additionally produce calcium phosphate which is the constituent of fertilizers from the waste fluid that includes phosphorus and COD constituents after collecting the nickel by oxidation treatment. This challenge is to establish the series of recycling system to recycle the two precious resources, nickel and phosphorus.

