

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = 無電解ニッケルめっきにおけるミニマムエミッション化の研究

国庫補助金精算所要額 (円) = 38,209,000 (3年間の総計)

研究期間 (西暦) = 2003-2006

研究年度 (西暦) = 2003-2005

代表研究者名 = 田中幹也 (産業技術総合研究所)

共同研究者名 = 成田弘一 (産業技術総合研究所)、大矢仁史 (産業技術総合研究所)、齋木幸則 (日本カニゼン株式会社)、萩沢一宏 (日本カニゼン株式会社)

研究目的 = 無電解ニッケルめっきのミニマムエミッション化を達成するため、使用済みめっき液中のニッケルの分離回収技術、めっき液の繰り返し使用にともなうめっき液中に蓄積する不純物金属イオンや亜リン酸の選択除去によるめっき液の長寿命化技術を確立する。また微量不純物の新しい除去方法として溶媒含浸繊維法を開発する。

研究方法 =

(1) ニッケルの分離回収技術

(a)バッチ実験 実際の使用済みめっき液の組成に近似するように各種試薬を用いて調製した水溶液をモデル液とした(Ni 4.7 kg/m³、pH 4.8)。供試有機相は、20体積%のLIX84Iおよび添加剤をそのままシェルゾールD70に希釈することにより調製した。

(b)連続実験 モデル液に水酸化ナトリウム溶液を加えpHを6.8とすることにより抽出実験のための供試水相とした。用いた連続抽出装置は、東京理化製MX-4Gミキサーセトラであり、280 cm³のミキサ部と530 cm³のセトラ部から構成された各ユニットを向流に接続し、有機相と水相を所定条件で長時間流し定常状態を得た。

(c)生成錯体の構造解析 Ni-LIX84I、Ni-D2EHPA および Ni-LIX84I-D2EHPA 溶液錯体のXAFS測定を高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーにて透過法により行い、その結果をWinXAS Ver. 3.0を用いて解析した。

(d)めっき試験 使用済みめっき液から溶媒抽出法により不純物である亜鉛および鉄を除去した後、LIX84Iと少量のPC88Aを溶解したShellsol D70溶液を用いてニッケルを抽出し、硫酸によって逆抽出を行って硫酸ニッケル溶液を得た。これをニッケル源として、リサイクルめっき液を調製し、バージンめっき液と所定割合で混合してめっき試験を行った。

(e) 環境評価 同等の素材供給に対する、製造プロセスとリサイクルプロセスに関し、それぞれのインベントリデータを用い、使用エネルギーや排出された物質等からそれぞれの環境負荷を算出する手法により両者の比較検討を行った。

(2) 長寿命化技術

(a) 亜鉛除去による長寿命化 10 dm³ のミキサおよび 30 dm³ のセトラを持つミキサーセトラを連続試験に用いた。抽出は向流 3 段、逆抽出は向流 2 段とした。めっき操作は、ダブルジンケート処理を施したアルミニウム合金上に行った。

(b) 亜リン酸除去による長寿命化 まず希釈剤に溶解した高分子量アミンを次亜リン酸と接触させ、アミン次亜リン酸塩とした後、めっき液と接触させめっき液中の亜リン酸イオンを抽出すると同時に次亜リン酸イオンを水相中に放出し、亜リン酸イオンの抽出と次亜リン酸イオンの補充を同時に行い、有機相は水酸化ナトリウムで逆抽出することにより再生するプロセスを念頭においてその成立可能性を実験的に調べた。実験では、モデル液を水相、ジイソオクチルアミン(DIOA)を酢酸ブチルに溶解し所定濃度としたものを有機相として用いた。抽出はバッチ法により行った。

(3) 含浸繊維法による金属イオン除去

カポック繊維から成るシート状の油吸着材を小片に切断し、10 体積%の PC88A エタノール溶液と相比 50 cm³/g の割合にて軽く攪拌混合し、一晚静置後ろ過し、水でよく洗浄し 353 K で一晚乾燥したものを溶媒含浸材として用いた。吸着実験はバッチ法およびカラム法によって行った。

結果と考察 =

(1) ニッケルの分離回収技術

(a) バッチ実験 酸性有機リン化合物を添加することにより正および逆抽出が大きく加速されることがわかった。たとえば 2 体積%の D2EHPA によって、正抽出は 6.5 倍、1 kmol/m³ 硫酸による逆抽出は 30 倍以上に加速されることが明らかとなった。

(b) 連続実験 LIX84I に PC88A を少量添加するとミキサーセトラによるニッケルの抽出効率が大きく向上することを確認した。向流 3 段でニッケル抽出率 99.9%を得た。また、向流 2 段、1 kmol/m³ 硫酸によりニッケル逆抽出率 98.4%、ニッケル濃度 29 kg/m³ の硫酸ニッケル溶液を得た。

(c) 生成錯体の構造解析 Ni-LIX84I 錯体は、XANES スペクトルおよび EXAFS スペクトルより、Ni(II)が平面四配位でありモル比 1:2 であることがわかった。LIX84I への D2EHPA の添加によって、Ni(II)は平面四配位から八面体六配位に変化した。0.5 kmol/m³ LIX84I - 0.05 kmol/m³ D2EHPA 系におけるモデル液からの Ni(II)抽出速度は D2EHPA を含有しない 0.5 kmol/m³ LIX84I 抽出系におけるそれより極めて大きい、その際の有機相中の Ni(II)錯体の

ほとんど全てが平面四配位 Ni-LIX84I 錯体であった。このことより D2EHPA は相間移動触媒として機能していることが示唆された。

(d) めっき試験 リサイクルめっき液の割合を 0～100% に変化させてめっき試験を行った結果、めっき速度はいずれも約 19 $\mu\text{m}/\text{h}$ 一定であり、リサイクルめっき液を用いても通常のめっき液と同様のめっき速度が得られることがわかった。

(e) 環境評価 使用済みめっき液から硫酸ニッケル溶液を回収する際の二酸化炭素排出源としては、pH 調節に用いる水酸化ナトリウムが最も高く 64% であった。次いで、水酸化ナトリウム投入量、ニッケル回収率、リサイクルによる二酸化炭素削減量の間関係を解析したところ、めっき液中の硫酸ニッケル六水和物 1kg あたりの水酸化ナトリウム投入量が 0.3kg (ニッケル回収率 80%) のとき二酸化炭素削減量が最大となることがわかった。

(2) 長寿命化技術

(a) 亜鉛除去による長寿命化 アルミニウムへのめっきラインにおける予備めっき液中に 100 g/m^3 程度存在する亜鉛を選択的に除去するためのミキサーセトラ抽出装置を、めっき工場内に設置した。その結果、酸性有機リン化合物を抽出剤にすることにより、めっき液の寿命を従来の 5～7 倍の延ばすことができた。1 年間に渡る稼働状況も安定していた。

(b) 亜リン酸除去による長寿命化 DIOA 濃度 2 kmol/m^3 のとき、初期次亜リン酸濃度 2 kmol/m^3 以上にて亜リン酸イオン抽出率 53% 以上が得られた。抽出後は水相中の次亜リン酸濃度が大きく増加しており、有機相から水相に次亜リン酸イオンが放出されていることがわかった。さらに水酸化ナトリウム溶液によって亜リン酸は完全に逆抽出できることもわかった。

(3) 溶媒含浸繊維法による金属イオン除去

溶媒含浸繊維法に関し下記のことからわかった。(i) 溶媒含浸樹脂法よりも迅速に金属イオンを除去できる。(ii) 使用済み無電解ニッケルめっき液中の不純物である亜鉛および鉄を pH 調節を行うことなくニッケルから選択的に除去できる。(iii) カラム操作では、7 回程度までは、吸着 - 溶離を繰り返しても除去能力に大きな影響は現れない。

結論 = 溶媒抽出法を利用した使用済み無電解ニッケルめっき液中のニッケルの分離回収において、キレート抽出剤 LIX84I に、触媒として酸性有機リン化合物である D2EHPA や PC88A を少量添加することによって、正・逆抽出速度を大きく向上させることを見出した。この結果に基づき、PC88A を添加剤として連続実験を行ったところ、ミキサーセトラ連続抽出装置によって、使用済み液からのニッケルの抽出および硫酸による逆抽出とも 98% 以上の効率を得た。回収された硫酸ニッケル溶液を用いて調製しためっき液は、通常のめっき液と同等のめっき速度を示した。硫酸ニッケルのインベントリー分析によりこの回収プロセスの環境影響を評価したところ、回収ニッケル 1kg あたり二酸化炭素排出量を 2kg 以上削

減できることを示した。

酸性有機リン化合物を用いた溶媒抽出法による亜鉛除去プロセスを実用化し、アルミニウムめっきラインの予備めっき液の寿命を5～7倍の延ばすことに成功し、めっき工場からの排出削減に貢献した。また、アミンを用いた溶媒抽出法による亜リン酸除去プロセスを提案した。このプロセスでは、めっき液からの亜リン酸イオン除去と次亜リン酸イオン補充を同時に行うことを特徴としている。

水溶液中の金属イオン除去方法として、新たに溶媒含浸繊維法を提案し、PC88A を含浸させたカボック繊維の各種金属除去特性を明らかにし、金属イオンを迅速に高い効率で除去できることを示した。