

太陽光利用めっき廃液処理システムの実用化研究

Practical research on plating waste fluid treatment system using solar heat and power

技術開発部 プロジェクト研究科 三瓶義之
技術開発部 工業材料科 伊藤弘康

太陽熱及び太陽光発電を利用することにより無電解ニッケルめっき廃液の減量・資源回収処理を行う技術の実用化に向けて、ニッケル回収量と液減少量の増大、めっき廃液中のリンの回収技術、大型容器への対応に取り組んだ。太陽熱によるめっき廃液の加温によりニッケルの析出電流効率を向上させ、鉄陽極を用いた通電によりめっき廃液中のリンを析出させることができた。また、大型容器に対応するための接続手法を検討し、処理の要求仕様に合わせた太陽電池モジュールを試作した。

Key words: 再生可能エネルギー、太陽光発電、太陽熱、めっき廃液、廃液処理、資源回収

1. 緒言

めっき処理業者にとって、無電解ニッケルめっき廃液（以下めっき廃液）の保管や処理費用の負担は大きい。そのため、めっき廃液の簡易で低コストな減量技術や処理費用削減技術には強い要望がある。

一方、太陽光発電をはじめとした再生可能エネルギー分野では、電力の買い取り量の制限や買い取り価格の低下に伴い、余剰の電力を自分で利用する自家利用技術について注目が集まっている。

この自家利用技術として、簡便な手法・装置でめっき廃液を処理する技術を開発できれば、産業廃棄物の削減と企業負担の低減、再生可能エネルギーの有効利用を図ることができる。

そこでハイテクプラザでは令和2年度に、太陽熱と太陽光発電を用いためっき廃液からのニッケル回収及びめっき廃液の減量化技術の開発に取り組んだ。

本年度はこの技術の実用化に向け、ニッケル回収量とめっき廃液の減少量の増大、めっき廃液中のリンを回収する技術の開発及び企業が使用する1[kL]を超える大型容器への対応に取り組んだので報告する。

2. 実験及び実験結果

2. 1. ニッケルの回収量の向上

令和2年度の屋外処理実験において、流れた電流のうちニッケルの析出に使われた電流の比率（以下析出電流効率）は最大でも10.4[%]であった。めっき廃液からのニッケル回収量と回収速度を向上させるためには、析出電流効率を大幅に上げる必要がある。そこで、ニッケルの析出電流効率の向上に取り組んだ。

2. 1. 1. めっき廃液の加温による析出電流効率の向上

令和2年度に行った通電によるめっき廃液からのニッケル回収の実験では、検討したパラメータは電圧や

電流などの電気的条件に限られていた。本実験ではめっき廃液の温度を変えて通電し、その際の通電量とニッケル析出量を測定し、析出電流効率を求めた。

実験装置および通電条件を表1に、めっき廃液温度と析出電流効率のグラフを図1に示す。

表1 実験装置及び通電条件

めっき廃液	無電解ニッケルめっき廃液	
容器	アクリル製容器	
液量	1000[g]	
加温	石英管ヒーターによる加温	
攪拌	スターラーによる攪拌	
電流量	0.3[A]（定電流制御）	
電極素材	陽極	チタン白金電極
	陰極	チタンメッシュ(100mesh)
陰極電流密度	0.82[A/dm ²]	
極間距離	80[mm]	
通電時間	60[min.]	

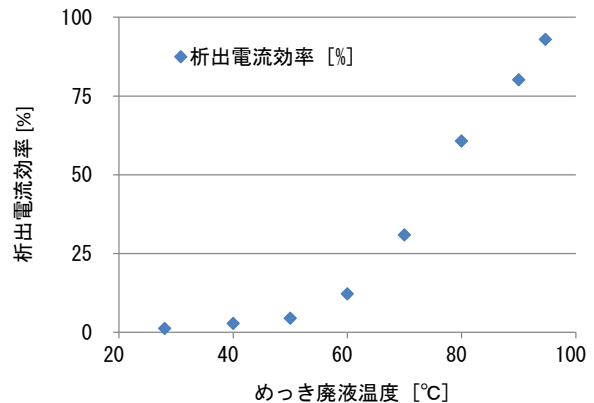


図1 めっき廃液温度と析出電流効率

析出電流効率はめっき廃液の温度が上昇するにつれて急激に上昇した。このことより、ニッケルの析出電流効率を上げるには、めっき廃液の温度を上げることが有効であることが分かった。

2. 1. 2. めっき廃液加熱時の陰極電流密度の検討

この析出電流効率の上昇は、温度上昇に伴ってめっき廃液中の還元剤の反応速度が増加したことが原因と推測される。

そこで、面積の異なる陰極を用いて通電することで、還元剤の反応面積を変えた場合の析出電流効率の変化を測定した。実験には陰極のmeshおよび外形寸法により面積を変えた陰極を用いた。めっき廃液を加熱して0.3[A]の電流を60[min.]通電し、得られたニッケルの析出量を測定し、析出電流効率を求めた。陰極電流密度に対する析出電流効率のグラフを図2に示す。

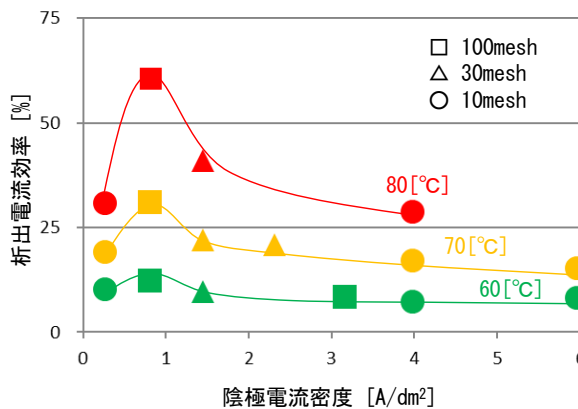


図2 陰極電流密度に対する析出電流効率

図2より、陰極電流密度に関しては0.8[A/dm²]付近に析出電流効率の最大点があり、それより陰極電流密度が増加しても減少しても析出電流効率が低下していることがわかる。また、陰極のmeshを変えても析出電流効率は大きく変化しない。このことより、ニッケルの析出電流効率は通電中のめっき廃液の温度と陰極電流密度に大きく影響され、めっき廃液中の還元剤の影響は小さいことが分かった。

2. 1. 3. 集光加熱装置を用いた屋外処理実験

前項までに得られた知見を基に、バッチ式での屋外処理実験を行った。めっき廃液を加熱する熱源としては簡易型の集光加熱装置を用い、その内部にめっき廃液と電極を入れることで加熱と反応容器を兼ねた構造とした。それに小型の太陽電池モジュールを接続し、容器内温度と通電量をモニタリングするロガーを接続して実験を行った。実験に用いた装置の詳細を表2に、実験時の様子を図3に示す。

表2 実験装置の概要

めっき廃液	無電解ニッケルめっき廃液	
容器	小型集光加熱装置 容量350[mL]	
投入液量	200[g]	
太陽電池	1[W] (3.2[V]-0.32[A])	
電極	陽極	チタン白金電極
	陰極	チタンメッシュ (30mesh)
陰極表面積	20.7[cm ²]	
極間距離	8[mm]	
設置箇所	ハイテクプラザ研究棟南側	
実験日時	8/24と9/10の2日間	



図3 屋外処理実験の様子

実験は8月24日(曇天)と9月10日(晴天)の2日間行い、それぞれの日ごとに投入電力量とニッケル析出量、めっき廃液の減少量を測定した。また、成分分析の試料としてめっき廃液を採取して1000倍に希釈し、ICP-OESにてニッケル及びリンの濃度を測定した。めっき廃液の液重量及びニッケルとリンの初期量に対する残留量の比(以下残量比)について図4に示す。

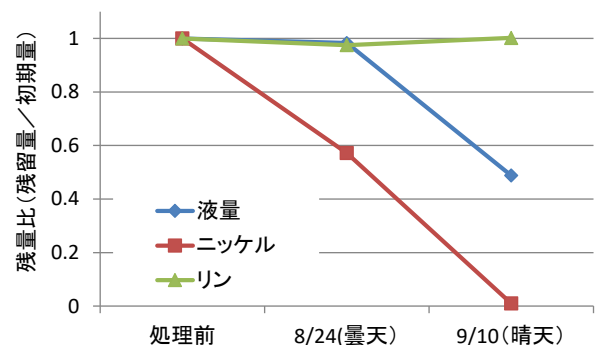


図4 処理による液量、ニッケルとリンの濃度変化

曇天下の8月24日はニッケルの析出は進んだが、液量はほとんど変化しなかった。晴天下の9月10日はニッケルが析出し、液量も減少していた。しかし、いずれの日においてもリンの残量比にはほとんど変化が見られなかった。これらの結果より、実際の処理においてもめっき廃液の加温は有効であり、集光加熱装置は析出電流効率向上のための加熱源、液蒸発量の増加に有用であることが分かった。また、リンの除去には通電によるニッケルとの共析だけでは不十分であり、これ以外の処理を組み合わせる必要があることも分かった。

2. 2. リンの回収技術の開発

Ni-P系の無電解ニッケルめっき液は、ニッケルを10[g/L]程度、還元剤の次亜リン酸を20[g/L]程度加えて建浴する。リンの一部はニッケルと共析してめっき液から除かれるが、大部分はめっき液に残留し、その量はニッケルよりも多い。そのため、ニッケルと共析させるだけではほとんどのリンを除去できない。

そこで、別のリン除去手法について開発を行った。

2. 2. 1. 鉄陽極を用いた通電による析出物生成

一般に水溶液中のリン分の除去にはアルカリ金属とリン酸を結合させ、不溶性の塩を析出・除去させる手法がとられる。しかし、めっき廃液中のリンは大部分が亜リン酸と次亜リン酸であり、これらはアルカリ金属と不溶性の塩を作らないため、この手法をそのまま適用することは難しい。そこで、他の金属イオンを供給し、反応させることで不溶性の析出物を形成することを試みた。

供給する金属イオンは、溶出させても排水基準等に抵触しないこと、亜リン酸や次亜リン酸と不溶性の析出物を形成しうること、安価であることを考慮して鉄イオンを選択した。その供給手法は、太陽光発電からの電力を利用し、鉄を陽極としてめっき廃液中で通電し、溶出させる手法を採用した。また、生成する析出物の生成箇所を局限し、分離・回収を容易にするため、鉄陽極はアノードバッグで包み込む構造とした。

めっき廃液の処理手順として、ニッケル除去後にリンを回収することを想定し、実験に用いるめっき廃液は屋外処理実験によりニッケルを除去しためっき廃液を3倍に希釈したものをを用いた。

実験当初は、通電前及び通電中の1時間ごとにめっき廃液を採取し、1000倍希釈の上ICP-OESを用いてニッケルとリンの濃度を測定する予定であった。しかし、通電開始後1時間40分を経過した時点でめっき廃液中のアノードバッグ外に析出物が発生し、実験容器及び陰極の汚染のおそれが出たため、その時点で実験を中止した。実験の状況を図5に示す。また、その時点で得られた試料のニッケル及びリンの濃度について表3に示す。

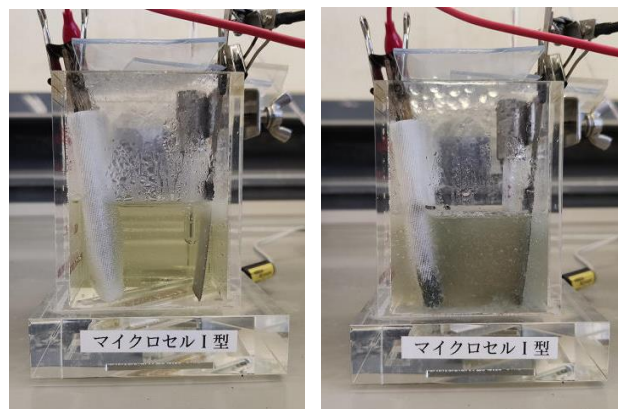


図5 通電前及び通電1時間40分後の実験装置の様子
(左：通電前、右：通電1時間40分後)

表3 鉄陽極での通電によるめっき廃液の分析結果

通電時間 [min.]	Ni [ppm]	P [ppm]
0	0.12	15.56
60	0.09	17.74
100	0.08	17.47

表3より通電でニッケル濃度は減少したがリン濃度は増加していることがわかる。これはめっき廃液の蒸発によりリンが濃縮されたためと予想されるが、析出物にリンが含まれていない可能性もある。

そこで、析出物について元素分析を行った。析出物は泥状で容器底部に沈殿していた緑白色のものと、水面上に箔状に浮かんでいた茶褐色のものが得られた。この二つを採取し、水洗した後にSEM-EDXにより観察と元素分析を行った。SEM観察像を図6に、元素分析結果を表4に示す。

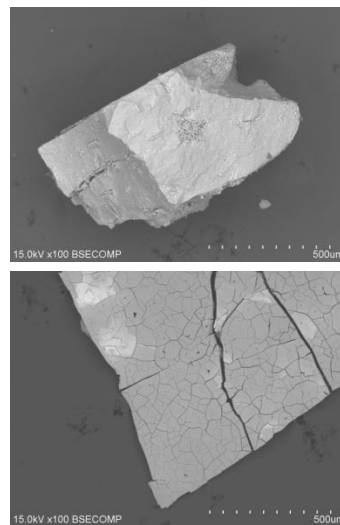


図6 析出物のSEM観察像
(上：緑白色析出物、下：茶白色析出物)

表4 析出物のSEM-EDX分析結果(at%)

析出物	C	O	Na	P	S	Fe
緑白色析出物	7.2	56.5	10.8	17.2	1.9	6.4
茶白色析出物	8.4	54.1	5.2	22.0		10.3

表4より、析出物にはいずれもリンが含まれており、鉄陽極を用いて通電することでめっき廃液中のリンを析出させられることが分かる。しかし、アノードバッグ外でも析出が起きていることから、この手法をめっき廃液の処理システムに組み込むためには析出物の分離回収手法について検討する必要がある。

2. 3. 大型化に向けた対応

2. 3. 1. 接続手法の検討

企業でめっき廃液の一時保管に使用しているタンクは大型のものが多く、そこにめっき廃液処理のためのシステムを組み込むためには、タンクと集光加熱装置などを接続し、めっき廃液を流す必要がある。そこで、めっき廃液の反応性や加温時の液温に耐える接続手法について試験を行った。試験容器には耐薬品性の20[L]ポリタンクを用いた。容器底部は5[mm]以上の厚みを持っているため、その箇所を接続部位とした。接続部材には耐薬品性と耐高温性に優れるPTFE製のテーパネジのジョイントを選定し、容器側に穴を開けて雌ネジ加工し、ジョイントをねじ込むことで接合を行った。容器とジョイントとの接合部について図7に示す。



図7 容器とジョイントの接合部

容器側ジョイントと集光加熱装置とは内面をフッ素系樹脂で被覆したチューブを用いて接続した。接続された容器に純水を投入したところ、漏れは観察されなかった。

2. 3. 2. 適合する太陽光パネルの試作

前項までの結果で、ニッケルの回収効率の向上は目標に達し、適した陰極電流密度も0.8[A/dm²]付近にあるということが分かった。反応容器のサイズを固定したことから集光加熱装置のサイズが決まり、内部に投入できる電極の面積が決まる。したがって、処理システムに要求される太陽光発電モジュールの電力の範囲

も定まる。しかし、この範囲に適合する電力の太陽電池モジュールは所有しておらず、低電圧・大電流の太陽電池モジュールは一般的ではないため市販されてはいない。

そこで、ニッケルの析出条件から要求される設計電力の太陽光発電モジュールを試作した。

モジュールのサイズは、200[mm]角とした。これは、実験用の小型太陽電池モジュール用の強化ガラスのサイズ及び、必要電流量の点から選択した。これに入れられる太陽光発電セルは156[mm]角のセル一枚分であるため、セル1枚を5分割及び6分割して直列に接続することでニッケルの析出に必要な3.0[V]以上の電圧を得た。セルはハイテックプラザ所有の3次元微細レーザー加工装置(OPTEC社製WS-FLEX)で割り線となる溝を加工し、切断により目的形状に加工した。セルのラミネート作業は国立研究開発法人産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所の設備を利用して行った。作製した2種の太陽電池モジュールの外観を図8に示す。

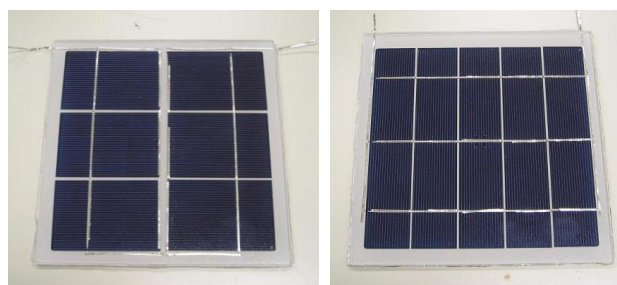


図8 作製した太陽電池モジュール
(左：3.6V-1.6Aモジュール、右：3.0V-2.0Aモジュール)

3. 結言

太陽熱と太陽光発電を用いためっき廃液からのニッケル回収及びめっき廃液の減量化技術の実用化に取り組み、以下の知見を得た。

- ・めっき廃液の温度が高いほど析出電流効率が高い。
- ・通電時の陰極電流密度は0.8[A/dm²]付近が最も析出電流効率が高い。
- ・集光加熱装置を利用した屋外処理実験の結果、曇天下でもニッケルの回収は可能であり、晴天時には液の減量も進む。
- ・鉄陽極を用いて通電することにより、リンを含んだ析出物を得ることができる。

今後は集光加熱装置の並列化による処理の大容量化及びリンを含んだ析出物の分離回収手法の開発と処理装置への組み込みに取り組む。また、各部材の接続の信頼性確認を経て企業の製造現場での実地試験を実施する。