

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03550

研究課題名(和文) 無電解ニッケルめっき廃液からのニッケル回収のための磁気分離技術の研究

研究課題名(英文) Study of magnetic separation technology for nickel collection from a electroless nickel plating waste fluid

研究代表者

岡 徹雄 (OKA, TETSUO)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：40432091

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,000,000円

研究成果の概要(和文)：自動車部品や電子部品等に使われる無電解ニッケルめっき工程から排出されるめっき廃液から、ニッケル成分を回収するための磁気分離技術を研究開発し、希少金属資源のリサイクルと、処理廃液の低減、めっき液の長寿命化をねらった研究を実施した。めっき反応によって生成する亜リン酸イオンを再生処理して得られる硫酸ニッケル結晶が磁性をもつことから、これを磁場で分離してめっき工程に原材料として再利用できる。

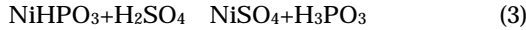
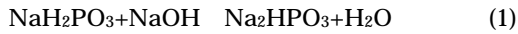
研究成果の概要(英文)：The magnetic separation technology to collect a nickel ingredient was studied and developed the study at which recycling of rare metal resources, reduction in processing waste fluid and a longer life of plating liquid are aimed, which was put into effect from the plating waste fluid, which is discharged from the electroless nickel plating process used for auto parts and an electronic component. Because a obtained nickel-sulfate crystal recycles the nickel-phosphate ion generated by a plating reaction, which has magnetism, we can separate this by the magnetic field and reuse as a raw material in the plating process.

研究分野：総合理工

キーワード：超伝導体 磁場 無電解ニッケルめっき 資源回収 磁気分離 希少金属

1. 研究開始当初の背景

複雑な形状の製品にも均一に被膜し、防錆は勿論、耐食性や硬度に優れることから、無電解ニッケルめっきは自動車産業や電子産業において幅広く利用されている。めっき浴中のニッケルイオンは、次亜リン酸の還元作用によって被着物表面に、以下の反応式に従って析出する。



めっき浴中でのニッケルイオンの消費による不足を補うため、原材料として硫酸ニッケルが投入されて成分調整がなされる。反応生成物である亜リン酸イオンが蓄積すると被膜生成に異常が発生しやすくなるため、通常は数回の液組成の調整ののち、ニッケルイオンが未だ多量に残るめっき浴は更新される。それに伴い、国内で年間 12 万トンともいわれる使用済みめっき廃液の処理が、工程のコストや環境負荷に対する課題として挙げられている⁽¹⁾。

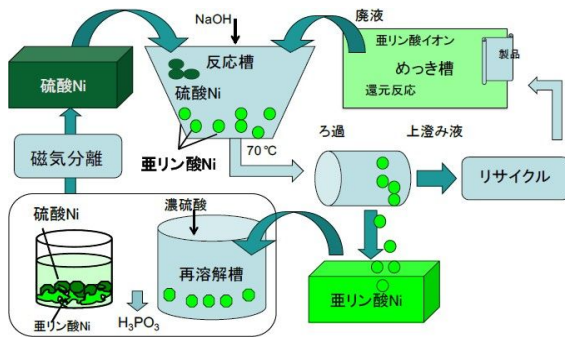


図1 無電解ニッケルめっき廃液のリサイクル工程

図1にニッケルめっき廃液に関する典型的な再処理工程を示す。廃液は反応槽に移され、亜リン酸イオンは硫酸ニッケルと反応して亜リン酸ニッケルを生成する⁽²⁾。表1にその成分を示す。測定にはICP分析が用いられた。この上澄み液はリサイクルされてめっき浴に再利用されるが、亜リン酸ニッケルは廃棄される。この亜リン酸ニッケルは硫酸によ



図2 亜リン酸ニッケルと硫酸ニッケルの沈殿を含む再生液

表1 廃液と上澄み液の化学組成

	Waste fluid	Clear fluid
Ni [ppm]	6316	7828
P [ppm]	60480	11269
P in the hypophosphite [ppm]	9091	10502
P in the Phosphite [ppm]	49904	766

って処理されると硫酸ニッケルに変成され(反応式3)この結晶はめっき浴あるいは処理槽で再利用できる⁽³⁾。しかし、この反応は不安定で長時間を要し、高濃度の硫酸を含む亜リン酸ニッケルと硫酸ニッケル結晶の混合液(図2:再生液とよぶ)から、工場現場において後者のみを得ることはできなかった。このため、ニッケルを回収して再利用するための新たな分離回収プロセスの確立が望まれてきた。

この課題に対する筆者らの着眼は、ニッケルであれば、沈殿などの化合物でもわずかながら磁性を持つはずであり、励磁した高温超伝導バルク磁石(以下バルク磁石)の強磁場を使えば吸着分離できるという点にある⁽⁴⁻⁶⁾(図3)。ニッケル化合物を沈殿させ、これに磁性があることを確かめたうえで、バルク磁石を用いた磁気分離実験を行って、希少元素でもあるニッケルを回収再利用することがねらいである。

2. 研究の目的

(1) 研究の学術的背景

本研究者らはバルク磁石に関する研究開発の経緯で、硫酸ニッケル結晶が非金属であるにも関わらず弱磁性を持ち、上記の強磁場に吸着することを発見した。この事実は一般的には同業の技術者らに全く知られておらず、本研究者らのみが着想した画期的なアイデアである。

(2) 研究期間内の研究対象と到達点

本研究期間に、まずリサイクル前工程に関して、めっき廃液から晶出させる亜リン酸ニッケルを酸処理して得られる硫酸ニッケル結晶の物性や磁気特性、結晶成長の挙動を明らかにする。つぎに、磁気分離とその性能に関して、この再生液中に混合結晶として生成する硫酸ニッケル結晶だけをその磁性を利用して分離するための必要な実験条件を確立する。めっき廃液の再生処理工程とその処理量の検討を完了させリサイクル工程を技術として確立させる。さらに、処理量の評価を行って工程全体のコスト試算を行った上で、最後に、技術展開と市場性に関して、共同研究企業との連携活動を通じ、ライセンス供与先の検討を通じて市場への技術投入につなぐ。

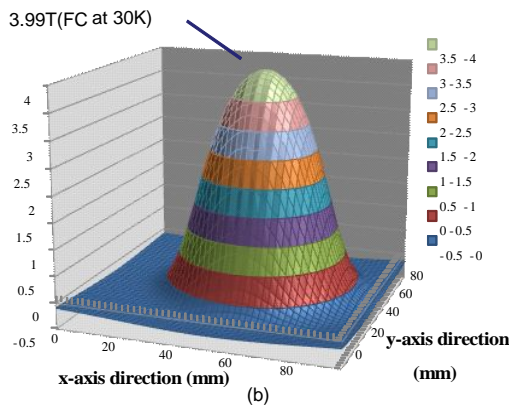
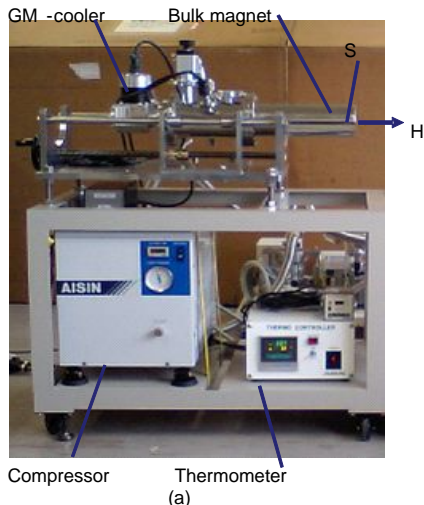


図3 超伝導バルク磁石装置(a)と磁極表面の磁場分布(b)

(3) 当該分野における学術的な特色と独創的な点ならびに予想される結果と意義

これまで使われてこなかった強磁場を使って、めっき廃液中の弱い磁性をもつニッケル塩を効果的に取りだし、これを再利用する新たな方法を発見したことが本研究の学術的な特色である。金属ニッケルが強磁性体であることはよく知られているが、その硫酸塩結晶が磁性をもち、これをコンパクトな超伝導バルク磁石の強磁場で効率的に分離回収できることは全く知られていない。類似の研究例は国内外に無く、学術的にも独創的な研究開発である。

無電解ニッケルめっきの使用済み廃液は処理された上で廃棄されるが、環境規制のあるリンを多量に含むその排水浄化はその環境負荷が大きい。希少資源であるニッケルはその回収再利用が望まれる一方、工程のコストに影響するめっき液の寿命はその長寿命化が求められてきた。強磁場の発生はこれまで高価で大型であったが、小型でコンパクトなバルク磁石の出現によって低コストで工程内に強磁場が利用できるようになった。永年の懸案であった硫酸ニッケル結晶のリサイクルが強磁場によって可能なことを業界は未だ認識しておらず、独創的な研究結果に

よる将来の技術標準となる公算もある。また関連技術を使って、硫酸ニッケル以外にも、めっき廃液から分解析出させた金属ニッケルや、亜リン酸ニッケル結晶、ニッケルを吸着したトリアジンチオールニッケルの分離回収にも広く応用できる。

3. 研究の方法

平成27年度にリサイクル前工程での硫酸ニッケル沈殿の合成を行ってその物性把握を行い、磁気分離実験とその性能評価を行う。結果に応じて磁気分離装置を整備する。続く平成28年度には、リサイクル材料の物性研究の結果を受けて結晶合成の最適化を行い、磁気分離実験で最大流速や処理量に関するデータを取得する。共同研究企業との工程投入の検討を実施し、実用化に関する国内外の調査を実施して連携企業の調査を行う。最終の平成29年度には、再生処理方法と処理量の検討からリサイクル前工程を確立すると共に、磁気分離全体工程の性能評価を行う。共同研究先企業等へのライセンス供与を含めた市場への技術投入を検討する。

4. 研究成果

(1) 平成27年度

複雑な形状の製品にも均一に被膜でき耐食性や硬度に優れることから、無電解ニッケル(Ni)めっき法は多くの産業に利用されてきた。使用済みのめっき廃液の処理は環境負荷や工程コストに影響し、希少金属であるNiの廃棄には資源保全の観点からも現プロセスの改善が望まれる。巨大な需要のなかで、工程内でおこる異常な成膜やめっき速度の

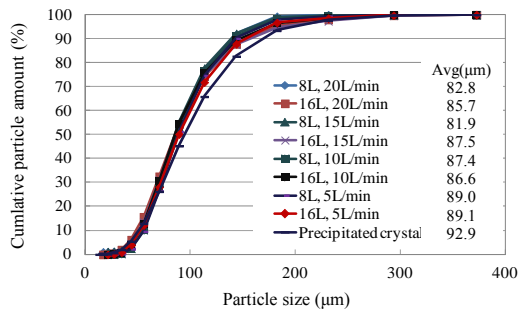


図4 回収結晶の粒度分布

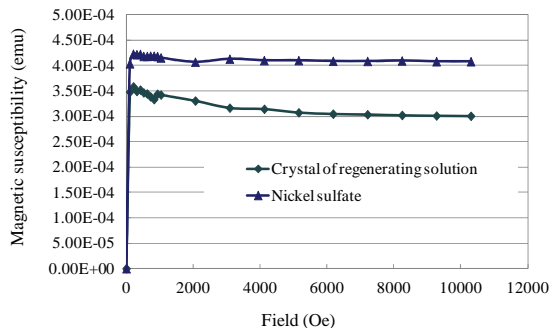


図5 硫酸ニッケルと再生液結晶の磁化率

低下の際には、めっき液の老化が起因として液は交換され大量の廃液が生じている。廃棄されるNi資源の回収は大きな課題である。

本研究では、めっき廃水の排水浄化工程を利用した硫酸Niの生成を検討した。硫酸Niはめっき浴の主原料であり、これを連続生成すれば原材料の有効利用とめっき液の長寿命化に極めて有効である。数ターンのめっき処理で生成する不要な亜リン酸イオンを除去するため、Niを反応させて得る亜リン酸Niを硫酸で処理して硫酸Niを生成しこれを磁場で分離回収する。

硫酸Niの体積あたりの帯磁率は 3.33×10^{-4} と小さく、常磁性のAlと同程度である。亜リン酸Niから硫酸Niが部分的に晶出した混合試料を、3Tのバルク磁石を用いた開勾配型で磁気分離したところ、磁極に吸着した沈殿中のPとNiの存在比に、Niの増加とPの減少を示唆するデータが得られ、種々具体的な実験の結果、一日に8kgの硫酸Niの結晶を回収できることが分かった。

濃縮された硫酸Ni結晶は再び亜リン酸Ni反応槽に戻してリサイクルが完成するが、所定の精製をしてめっきの原材料としても利用できる。Niをイオンや化合物として含む材料がもつ磁性については産業応用として未発達であり、原子磁化をもつNi元素の分離回収に応用された例は見当たらない。コンパクトな強磁場を使うことによって、電解、無電解に限らず、Niめっき工程のあらゆる段階で新たな処理方法が提案できる。

(2) 平成28年度

無電解ニッケルめっき工程から排出される廃液から、希少金属であるニッケル成分を

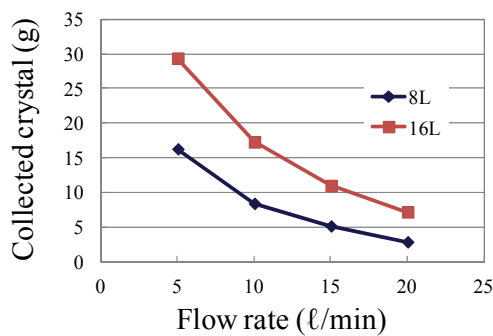


図6 結晶回収量の流量依存性

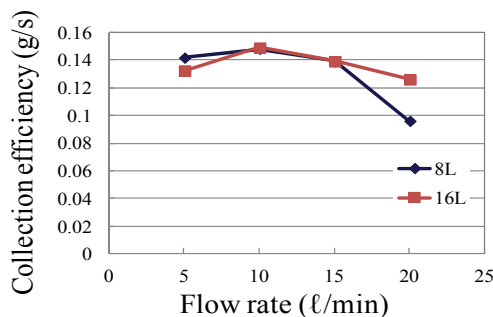


図7 磁気分離時間における結晶回収効率の流量依存性

資源の再利用の観点から回収するための磁気分離技術を開発することを目的とし、同時に、処理廃液の低減、めっき液の長寿命化をねらって実施した。めっき槽内部で起こる還元反応で生成する亜リン酸イオンを再生処理して得られる硫酸ニッケル結晶が弱い磁性をもつことから、これを超電導バルク磁石のもつ強磁場で分離し、めっき工程に原材料として再利用する。硫酸ニッケル結晶は生成反応が遅く不安定なため、従来は事実上リサイクルできなかった。硫酸ニッケル結晶の析出形態による磁気特性を詳細に研究し、その知見を基に再生した処理廃液の混合液から硫酸ニッケル結晶を分離回収するための研究開発を行った。

硫酸ニッケルの生成条件の検討により、リサイクル材結料としての評価を実施し、硫酸ニッケルの粒度や磁化率などの物性評価を行って、分離すべき粗大な分離晶の最適化を検討した(図4、図5)。この結晶をバルク磁石で分離してその処理性能を評価した(図6、図7)。5l/minで得られた29gの回収量は、1日24時間の自動運転により8kg/日の硫酸ニッケルの回収できる性能であり、現段階の試験装置でもその有用性を確認することができた。今後はさらに高性能な磁気分離装置を、装置の規模拡大と自動化の採用によって実用化していく必要がある。

(3) 平成29年度

自動車部品や電子部品等に使われる無電解ニッケルめっき工程から排出されるめっき廃液から、ニッケル成分を回収するための磁気分離技術を研究開発し、希少金属資源のリサイクルと、処理廃液の低減、めっき液の長寿命化をねらった研究を実施した。めっき反応によって生成する亜リン酸イオンを再生処理して得られる硫酸ニッケル結晶が磁性をもつことから、これを磁場で分離してめっき工程に原材料として再利用できるため、硫酸ニッケル結晶は生成反応が遅く、不安定で処理中に再溶解した。

従来は事実上リサイクルできなかったが、磁場の利用はこれまで知られておらず過去に研究例はない。硫酸ニッケル結晶の析出形態による磁気特性を詳細に研究し、その知見

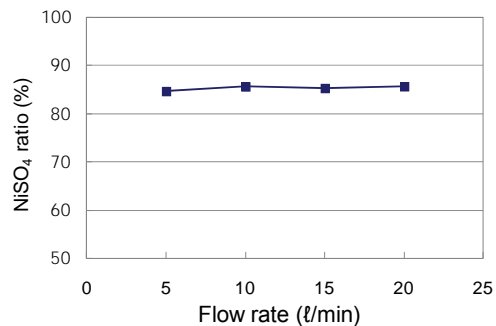


図8 回収結晶に含まれるNiSO4の割合

を基に3テスラの磁場発生装置を使って、処理廃液から硫酸ニッケル結晶だけをその磁性の違いによって分離回収するための研究開発を行った。

希少金属資源のリサイクルと排水浄化をねらった磁気分離装置を実用化することを最終的な目的とし、再生処理法とその処理量の検討と工程を確立した。磁気分離装置に関しては、処理液の成分分析をICPや蛍光X線分析を行って確認し、磁気分離全体工程の性能評価を行った。その結果、回収された結晶のNiとPの分析結果から、硫酸ニッケルの割合が85%に達する結果が得られた(図8)。

超伝導バルク磁石を用いた磁気分離技術により硫酸ニッケル結晶を回収するシステムを構築した。流量50/minで160までの処理量において最高29.4gの結晶回収と、日量8.4kgの回収が見込めるほか、硫酸ニッケルの選択的な85.7%の分離率を得たことは、実験段階としては良好な性能である。磁気分離における超伝導バルク磁石の有用性を示せ、技術的には工場現場での実用化が検討できる段階に達した。今後は、めっき工場にパイロットプラントを設置して開発を続ける。また装置の最適化に向けて、磁気力やドラッグ力などの理論計算による流体運動の解析を今後の研究課題として取り組んでいく。

<引用文献>

ミヤマ株式会社ホームページ

<http://www.miyama.net/>

松井富士夫:「無電解ニッケルめっき浴の再生と循環」, ウエムラテクニカルレポート, Vol.44 pp. 21-24 (1999)

田中幹也, 成田弘一, 齋木幸則, 小嶋隆司:「使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケル回収と再利用」, 日本パーカライジング技報 Vol.19 pp.14-20 (2007)

岡徹雄, 木村貴史, 三村大樹, 深澤晴信, 福井聡, 小川純, 佐藤孝雄, 大泉学, 寺澤俊久, 辻村盛夫, 横山和哉:「超伝導バルク磁石を用いた無電解ニッケルめっき廃液の磁気分離」, 低温工学, Vol.46 巻 No.11 pp.959-664 (2011)

R. Weinstein, I-G. Chen, J. Liu, J. Xu, V. Obot and C. Foster: “Permanent magnets of high- T_c superconductors,” J. Appl. Phys., Vol. 73 pp.6533-6535 (1993)

T. Oka: “Processing and applications of bulk HTSC,” Physica C, Vol.463-465 pp.7-13 (2007)

小原健司, 渡辺恒雄, 岡田秀彦, 西嶋茂宏, 佐保典英:「超伝導磁気分離システムの開発」, 応用物理, Vol.71 No.1 pp.57-61 (1998)

T. Oka, H. Kanayama, S. Fukui, J. Ogawa, T. Sato, M. Ooizumi, T. Terasawa, Y. Itoh and R. Yabuno: “Application of HTS bulk magnet system to the magnetic separation techniques for water

purification,” Physica C, Vol.468 pp.2128-2132 (2008)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](0件)

[学会発表](計4件)

Sho Sasaki, Hideto Sasaki, Satoshi Fukui, Jun Ogawa, Takao Sato, Manabu Ooizumi, T. Oka, Magnetic separation of nickel sulfate using the superconducting bulk magnet, 10th International Workshop on the Processing and Applications of Superconducting (RE)BCO Large Grain Materials (10th PASREG2017) (国際学会) 2017

T. Oka, S. Sasaki, H. Sasaki, S. Fukui, J. Ogawa, T. Sato, T. Nakano, M. Ooizumi, M. Tsujimura and K. Yokoyama, Feasible Applications of Bulk HTS Magnet and Magnetic Field-Captureing Characteristics in Their Activation Process, 10th International Workshop on the Processing and Applications of Superconducting (RE)BCO Large Grain Materials (10th PASREG2017) (招待講演) (国際学会) 2017

T. Oka, S. Sasaki, H. Sasaki, S. Fukui, J. Ogawa, T. Sato, T. Nakano, M. Ooizumi, M. Tsujimura and K. Yokoyama, Collecting Ni-Sulfate Compound from Electroless Plating Waste by Magnetic Separation Technique with Use of HTS Bulk Magnets, 30th Int. Symp. on Superconductivity (ISS2017) (招待講演) (国際学会) 2017

Tetsuo Oka, Jun Ogawa, Satoshi Fukui, Takao Sato, Tomohito Nakano, Kazuya Yokoyama, Takashi Nakamura, Hiroyuki Fujishiro, Koshichi Noto, A Review Article: Compact Magnetic Field Generators Containing HTS Bulk Magnets Cooled by Refrigerators and Their Feasible Applications, 第16回高温超伝導バルク材「夏の学校」 in 岩手(招待講演) 2017年

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:

番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡 徹雄 (OKA, Tetsuo)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号： 40432091

(2)研究分担者

横山 和哉 (YOKOYAMA, Kazuya)
足利大学・工学部・教授
研究者番号： 60313558

小川 純 (OGAWA, Jun)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号： 60377182

福井 聡 (FUKUI, Satoshi)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号： 70293199

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()