

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：52201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656552

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ろう剤製造法の開発

研究課題名(英文) Production of nickel brazing using waste liquid from electroless nickel plating process

研究代表者

森下 佳代子 (Morishita, Kayoko)

小山工業高等専門学校・一般科・准教授

研究者番号：50344924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無電解ニッケルめっき廃液から、ニッケルを付加価値の高い状態で回収することを目的として、ニッケルろう剤製造の可能性について調査した。本研究の遂行により、廃液中のニッケルを褐炭中に濃縮する方法、ニッケルが担持された褐炭をガス化してケイ素をわずかに含むニッケル微粒子を製造するための最適条件、および回収されたニッケル微粒子が1000 以下の低温で熔融することの3点が明らかになった。これらの結果より、無電解ニッケルめっき廃液からニッケルろうを製造できる可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, it is investigated that the possibility of nickel brazing production with the aim of nickel recovery as a value-added material from electroless nickel plating waste liquid. This research revealed following three points, the method of concentrating nickel included in waste liquid on lignite, the optimum conditions for the production of nickel fine particles upon steam gasification of nickel-loaded lignite, and, the recovered nickel fine particles melt less than 1273K. These results suggest the possibility of nickel brazing production from waste liquid of electroless nickel plating process.

研究分野：化学工学，反応工学

キーワード：リサイクル 金属廃液 イオン交換 褐炭 ガス化 ニッケルろう

1. 研究開始当初の背景

わが国は鉱物資源に乏しく、ほとんどを輸入に頼っている。また、BRICsの急成長に伴い、鉱物資源の消費量が增大しており、2050年には、金や銀に加え、我々の生活に必要な不可欠な銅、亜鉛、スズ、鉛、ニッケルなどの累積消費量が埋蔵量を超えることが予想されている。近年、都市鉱山の概念が広まりつつあり、比較的分離しやすい固形の有価金属については、そのリサイクルが進められているが、採算性の観点から、金属廃液については、現状では概ね廃棄されている。今回着目した無電解ニッケルめっき液もその一つであり、副生成物である亜リン酸イオンが増加してめっきの効率が低下するのを防ぐために、ニッケルが十分に残存していても数ターンの利用で廃棄されている。

一方、褐炭は賦存量が多く、灰分が少ないため、将来的にはその利用が期待されているが、エネルギー密度が低いため、採炭地で利用されるほかは、ほとんど未活用である。褐炭には、カルボキシ基やヒドロキシ基などのイオン交換可能な官能基が豊富に存在し、イオン交換された金属種は、褐炭上に高分散して、エネルギー転換の効果的な触媒となることが知られている。

金属をイオン交換担持した褐炭のガス化において、著者は、ガス化後に回収される粒子が極めて微細な粒子であるとの知見を経験的に得ていた。また、ステンレスの接合に使用されるニッケルろう剤がニッケルを主成分とし、フラックスとしてケイ素を数%程度含んでいること、また、ニッケルろう剤が極めて高価であることを知り、無電解ニッケルめっき廃液と未活用の褐炭を組み合わせ、ニッケルを褐炭中に濃縮し、これをガス化することにより、褐炭由来のケイ素を含んだニッケル微粒子を回収することで、ニッケルろう剤となり得るのではないかと考えた。

2. 研究の目的

ステンレスの接合に用いられるニッケルろう剤は高価である。接合プロセスの低コスト化を図るには、①安価なろう剤を用いること、②少量のろう剤で接合を可能にすること、③低温での接合を実現することの3点が考えられる。本研究では、安価なニッケルろう剤の製造法開発を目的として、廃棄物である無電解ニッケルめっき廃液および未活用資源である褐炭を利用したニッケルろう剤製造について検討する。また、少量かつ低温での接合を実現するには、ろう剤粉末を微粒化することが必要であるため、1000°C以下でのステンレス接合を実現可能なニッケル微粒子の製造法を検討する。

3. 研究の方法

(1) 褐炭による廃液中ニッケルの濃縮

まず、無電解ニッケルめっき廃液中のニッ

ケルイオンを褐炭にイオン交換担持することにより濃縮する方法について検討した。実験に用いた褐炭は、45~75 μm に粒径をととのえたオーストラリア産のLoy Yang褐炭であり、1.0%の灰分を含む。元素分析値は、次の通りである。【炭素；65.04%，水素；4.92%，窒素；0.85%，硫黄；0.43%（無水無灰基準）】

また、実験に供した無電解ニッケルめっき廃液および比較に用いた硫酸ニッケル水溶液の分析値を表1に示す。

表1 試料液の組成

試料	Composition					
	Ni^{2+}	F^-	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	
無電解ニッケル	[g/L]	4.82	16.5	0.48	172.5	40.5
めっき廃液	[mol/L]	0.082	0.868	0.014	1.816	0.422
硫酸ニッケル	[g/L]	3.24	—	—	—	6.62

廃液中のニッケル濃縮実験は、試料液に25wt%のアンモニア水溶液を添加してpHを調整した後、試料液中に含有されるニッケルに対して質量比で10倍の褐炭を投入し、室温で3時間攪拌することにより実施した。ニッケル濃縮後の褐炭から、0.1mol/Lの硝酸を用いて、繰り返し酸抽出し、これを原子吸光によって分析することにより、褐炭に担持されたニッケル量を定量した。

(2) ニッケル微粒子製造実験

褐炭にニッケルをイオン交換担持した試料を、固定層反応器を用いて、種々条件下でガス化し、微粒子を製造した。実験パラメータは、ニッケル担持率、ガス化条件（温度、保持時間、ガス化雰囲気）である。得られた微粒子について、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型顕微鏡（SEM）、X線回折により分析し、微粒子製造に最適な条件を検討した。

(3) 拡散接合の基礎的検討

拡散接合の基礎的検討を目的として、上記(2)で得られた微粒子を用いて、まず、微粒子の熔融温度を評価した。また、直接的な接合実験として、回収された微粒子にアルコールを加えてペースト状にし、ステンレス板上に塗布して乾燥した後、別のステンレス板を重ね、荷重をかけた状態で熱処理することにより接着できるか検討した。

4. 研究成果

(1) 褐炭による廃液中ニッケルの濃縮

図1に、無電解ニッケルめっき廃液および硫酸ニッケル水溶液を用いたニッケル濃縮実験の結果を示す。縦軸は、褐炭中にイオン交換担持されたニッケルの担持率を示す。担持率が高いほど、効率よく濃縮されたことを意味する。

図より、無電解ニッケルめっき廃液のニッケル担持率は、硫酸ニッケル水溶液の約半分

ほどで、著しく低いことがわかる。無電解ニッケルめっき廃液中には、表1に示すように、たくさんの共存イオンが存在しており、特に顕著なのはリン酸イオン PO_4^{3-} である。イオン交換はイオン強度に強く影響される。イオン強度は、次式に示すように、電荷の2乗、および濃度に比例することから、共存するリン酸イオンによる反応阻害が一番の要因であると考えられる。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

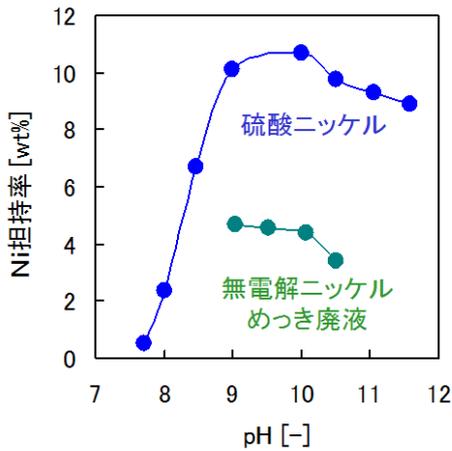


図1 無電解ニッケルめっき廃液からのニッケル濃縮に対する pH および試料液の影響

そこで、硫酸ニッケル水溶液にリン酸を添加し、リン酸イオン濃度の影響について検討した。結果を図2に示す。

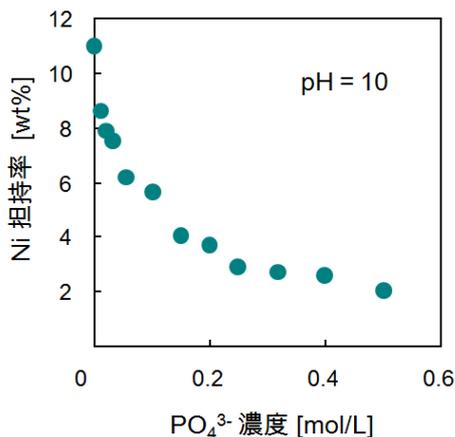


図2 ニッケル担持に対するリン酸イオン濃度の影響

リン酸イオン無添加時には、ニッケル担持率は 11wt% であるのに対し、少量のリン酸添加によりニッケル担持率は急減し、溶液中のリン酸イオン濃度が 0.1mol/L に達すると、無添加時に比して半減する。無電解ニッケルめっき廃液を希釈して、溶液中のリン酸イオン濃度を減少させたところ、ニッケル担持率が向上することが確認された。

廃液を希釈することは、廃液処理量が増加するため、実際には考えにくい。そこで、無電解ニッケルめっき廃液中のリン酸イオンを除去する方法として、消石灰を添加する方法を検討した。図3に消石灰添加によるリン酸イオン除去効果を、図4に消石灰添加によるニッケル担持率への効果を示す。

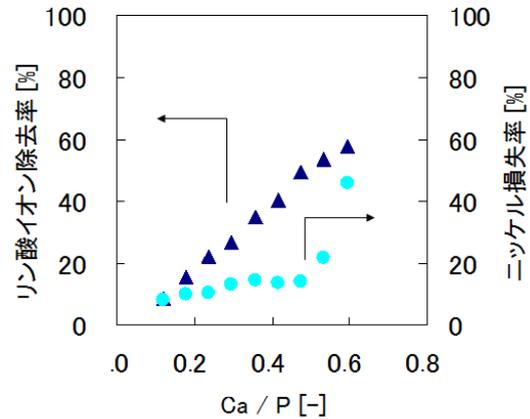


図3 消石灰添加によるリン酸イオン除去効果

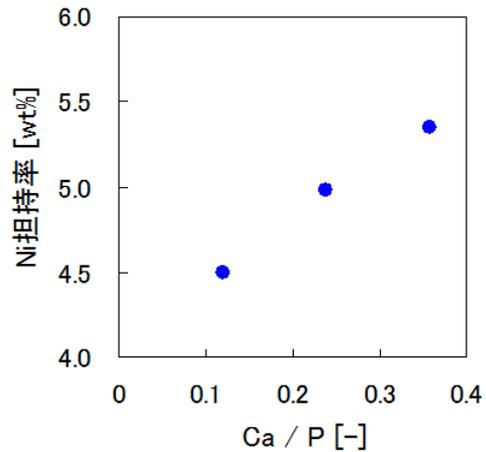


図4 消石灰添加による担持率への効果

図3および図4の横軸は、溶液中のリン酸イオン含有量に対する消石灰添加量の物質比を示しており、Ca/P比が高いほど、消石灰添加量が多いことを意味する。

消石灰の添加によって、リン酸イオンはリン酸カルシウムとなって沈殿する。図3より、消石灰の添加量に比例して、溶液中のリン酸イオン除去率は高くなることがわかる。しかしながら、消石灰は強塩基であるために pH が著しく増大し、その結果として、ニッケルイオンも水酸化ニッケルとして沈殿する。消石灰添加によるリン酸イオン除去では、 $\text{Ca/P} < 0.5$ が適切であることが示された。 $\text{Ca/P} \leq 0.4$ の範囲における、ニッケル担持率に対する消石灰添加の効果を見ると、消石灰添加量の一次に比例して、担持率が向上することがわかる。今後、より効果的なリン酸イオン除去法を検討することにより、無電解ニッケル

ルめっき廃液からのニッケル濃縮の更なる効率向上が図れる可能性がある。

(2) ニッケル微粒子製造の最適条件

金属微粒子の融点は、塊状の金属の融点に比べて極めて低い。イオン交換法によって褐炭中に濃縮されたニッケルを、イオン交換体である褐炭を除去して、できるだけそのまま回収できれば、ナノメートルサイズの極めて微細なニッケル微粒子を回収できることになる。そこで、褐炭を除去する方法として、水蒸気ガス化による除去を検討することにした。実験に供した試料は、試薬より調製したニッケル担持褐炭であり、ニッケル担持率は、5.5, 8.9, 18%の3種類とした。また、ガス化温度は、773~1173Kとした。

ニッケル担持褐炭を酸素でガス化した場合、低温における反応であっても、発熱反応であるために、ヒートスポットが生じ、焼結が起きやすい。一方、水蒸気ガス化は吸熱反応であること、また、水蒸気ガス化では反応後期まで未燃分が残るため、微粒子となることがわかった。残存未燃分を完全に除去するには、短時間の燃焼が必要であるが、この過程における顕著な粒子成長はないことが確認された。

次に、微粒子の最適製造条件を検討するために、ニッケル担持率およびガス化温度を変化させて、回収される微粒子の粒子径分布を調査した。図5は、ガス化温度1073Kおよび1173Kにおける粒子径分布を示す。

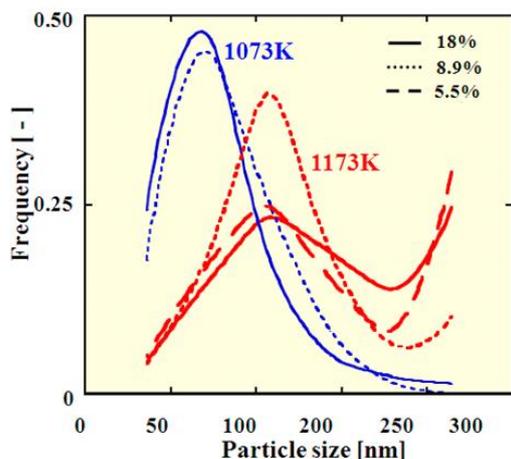


図5 回収された微粒子の粒度分布

ガス化温度が高いほど、粒度分布の幅が広く、平均粒子径も大きい。ガス化温度1073Kでは、粒子の半数が75nm程度の粒子径であり、分布の範囲も極めて狭い。一方、粒子径分布に対するニッケル担持率の影響については、担持率8.9wt%の時に、いずれの温度においても比較的均一な粒子径を持つ粒子が生成する。図示した条件以外の粒子径分布も合わせ、総合的に判断して、本実験条件範囲内では、ガス化温度1023~1073K、担持率5~10wt%の 때가、微粒子製造の最適条件であることがわかった。

本実験は、固定層反応器を用いて水蒸気大過剰の状態にガス化したため、回収された微粒子は、ニッケルと酸化ニッケルの混合物となっていたが、実際のガス化炉では、ガス化反応によって生成する水素が共存する。そこで、水蒸気/水素の混合ガスでガス化したところ、図6に示すように、ニッケル微粒子として回収されることが確認された。

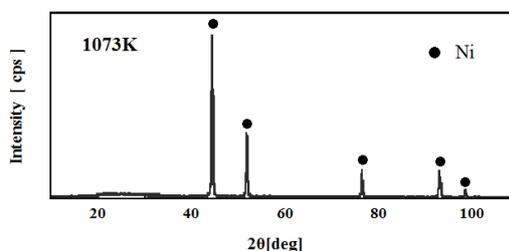


図6 水蒸気/水素混合ガスによるガス化後に回収された微粒子のX線回折パターン

(3) 拡散接合の基礎的検討

ニッケル担持褐炭のガス化により、回収された微粒子が、実際にろう剤となり得るかどうかを検討することを目的として、まず、融点を調べた。実験の規模が極めて小さいため、回収される微粒子が微量であり、従来法による融点測定ができない。そこで本実験では、回収された微粒子をステンレス基板上に分散させ、水素雰囲気下で加熱した後、電子顕微鏡観察することにより、おおよその融点を検討することにした。図7に、加熱処理前後の同一場所のSEM画像を示す。加熱温度は1073K、加熱時間は5分間である。

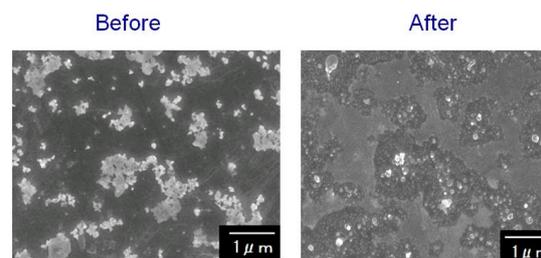


図7 イオン交換担持褐炭ガス化により製造されたニッケル微粒子の融解の様子

ニッケルのバルクの融点は1728Kであるが、回収されたニッケル微粒子は、1073Kでほぼ完全に熔融することがわかる。種々条件下で、加熱実験を繰り返した結果、本研究で製造された微粒子は、1073K以上であれば完全に熔融することが確認された。実際にステンレス基板間に、得られた酸化ニッケル微粒子を塗布して水素雰囲気下で加熱処理したところ、ステンレス基板同士が接着され、ニッケル担持褐炭のガス化により製造された微粒子が、ニッケルろう剤となりうる可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計 1 件）

森下佳代子，金属微粒子とエネルギー併産技術の開発，女性研究者研究交流会，平成 26 年 12 月 15 日，学術総合センター（東京）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森下 佳代子 (Kayoko Morishita)
小山工業高等専門学校・一般科・准教授
研究者番号： 50344924