溶媒抽出法を用いた使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケル連続回収

田中 幹也^a, 長縄 弘親^b, 渡辺 純貴^c, 熊野 英明^c

^a (独)産業技術総合研究所(〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1)

^b (独)日本原子力研究開発機構(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4)

^c 日本カニゼン(株)(〒120-0047 東京都足立区宮城 1-35-11)

Continuous Nickel Recovery from Spent Electroless Nickel Plating Bath by Solvent Extraction

Mikiya TANAKA^a, Hirochika NAGANAWA^b, Sumitaka WATANABE^c and Hideaki KUMANO^c

^a National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)(16-1, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569)

^b Japan Atomic Energy Agency(2-4, Shirakatashirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195)

^c Japan Kanigen Co., Ltd.(1-35-11, Miyagi, Adachi-ku, Tokyo 120-0047)

Keywords : Electroless Nickel Plating, Spent Bath, Solvent Extraction, Recycling

1. はじめに

無電解ニッケルめっきは、自動車・機械、電気・電子機器、半導体などの各種産業においてきわめて重要な表面処理技術である。ここで用いられるめっき液は、硫酸ニッケルや還元剤である次亜リン酸ナトリウムを補給しながら繰り返し使用するが、めっき反応の副生成物である亜リン酸イオンやナトリウム、硫酸イオンが蓄積するために、最終的には廃棄処分となる。

経済産業省と全国鍍金工業組合連合会は、2003年度に、めっき業界における各金属に関するマテリアルフローの調査を行った¹⁾。その結果によると、ニッケルについては、めっきで使用される総量は1年あたり4,079トンであり、めっき製品として2,785トン使用され、水洗槽に1,194トン、老化廃液(無電解めっきの場合であり、電気めっきの場合は極微量)として100トン排出される。また、水洗槽中のニッケルは、スラッジ化処理され、ごく一部は製錬会社に送られ山元還元されたり、リサイクル業者に送られリサイクル製品となったりするものの、ほとんどが埋め立て処分される。さらに、使用済みめっき液中のニッケルは全量が産廃業者による中間処理を経た後、埋め立て処分されていることが明らかとなった。

環境保全や貴重な資源の有効利用の立場から、これら使用済み無電解ニッケルめっき液(以後使用済み液と記す)からのニッケルリサイクルに関する研究例・実用化例が見られるようになってきている^{2)~4)}。

我々は、溶媒抽出法を適用した使用済み液からのニッケル回収を実践し、さらにその高効率化を目指した研究を行ってきた⁵⁾。本稿では、溶媒抽出法について解説するとともに、それら研究の概略を紹介する。

2. 溶媒抽出法について

溶媒抽出法は、互いに混ざり合わない2液相間の物質の分配の差を利用した分離法である。金属の分離については、もともと分析化学の分野において古くから利用されており、また原子力分野でも核燃料物質の分離精製に使用されてきた。最近では安価で高性能な抽出試薬の出現により、非鉄製錬分野においても使用されるようになっており、たとえば世界の銅の生産量の15%程度は溶媒抽出法を利用したいわゆるSX-EW (Solvent Extraction - Electro Winning)方式で製造されている。また、近年話題となっている希土類元素(レアアース)の相互分離においても溶媒抽出法は不可欠な技術である。表面処

図1 溶媒抽出法の基本プロセス

理業からの廃液処理への応用としては、アンモニアアルカリ性の銅エッチング液からの硫酸銅の回収例が知られている^{6),7)}。

図1は、溶媒抽出プロセスの概念図である。抽出剤は、疎水性であり、水相にはほとんど溶解せず、有機相に溶解する。このときの有機溶剤を希釈剤と呼ぶ。抽出工程にて、目的金属イオンを含む水相と有機相を混合すると、抽出剤が目的金属イオンと疎水性錯体を生成し、有機相への抽出が起こる。このとき、1段で目的金属イオンを完全に抽出できれば理想的であるが、実際には難しいことが多いので複数の抽出槽を主として向流に接続し、抽出率を高めることが行われる。また複数の金属イオンの分離のためにも、多段での操作が行われることが多い。

複数の金属間の分離の場合、抽出工程で得られる有機相に、不純物金属イオンが少量混入してしまうことがある。そのような場合には、洗浄工程によって、それら不純物金属を有機相から除去することが行われる。逆抽出工程では、逆抽出剤によって金属-抽出剤錯体が分解され、金属イオンが水相へ戻されると同時に抽出剤が再生される。このようにして得られた、金属イオンを含む水溶液からは、電解採取法によって金属を得たり、晶析法によって金属化合物を得たりする。

さらに詳細は、金属溶媒抽出に関する成書や解説記事を参照されたい^{8),9)}。

3. 使用済み無電解ニッケル液からのニッケル回収

溶媒抽出法と類似の方法にイオン交換樹脂法がある。イオン交換樹脂法は、比較的低濃度の金属イオンの分離に有効であるのに対し、溶媒抽出法は、比較的高濃度(およそ 0.5 g/dm^3 以上)の金属イオンの分離に有利とされる。使用済み液中のニッケル濃度は通常 $4 \sim 5 \text{ g/dm}^3$ であるので、使用済み液からのニッケル回収には溶媒抽出法の適用が適していると考え研究を行った。

図2に使用済みめっき液からのニッケル回収プロセスのフローシートを示した¹⁰⁾。使用済み液の典型組成は、ニッケルイオン 4 g/dm^3 、亜リン酸イオン 100 g/dm^3 、乳酸 30 g/dm^3 、硫酸イオン 50 g/dm^3 、ナトリウムイオン 66 g/dm^3 、亜鉛・鉄

各 $10 \sim 100 \text{ mg/dm}^3$ であり、pH は 4.5 程度である。まず、使用済み液に不純物として少量含まれる亜鉛や鉄を溶媒抽出法によって除去する。ここでは、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル(以後、商品名の PC-88A と表記)などの酸性有機リン化合物を抽出剤に用いることにより、特に pH 調節することなく、ニッケルを抽出せず、鉄や亜鉛のみを選択的に分離除去することができる。

抽出残液は、pH 6～7 に調節後、2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム(以後、商品名の LIX84I と表記)などのキレート系抽出剤に酸性有機リン化合物を少量添加した有機相によってニッケルを抽出する。いったん抽出したニッケルは $1 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ の硫酸で逆抽出し、高濃度の硫酸ニッケル溶液として回収し、めっき工程で再利用する。

図3は、上記不純物除去工程に関わる基礎データの一例であり、亜鉛を 70 mg/dm^3 含むめっき液からの 10 vol%PC-88A による鉄、亜鉛、ニッケルの抽出特性を示している¹¹⁾。ここで希釈剤にはアルカンとシクロアルカンの混合物である工業溶剤 Shellsol D70 を使用している(以下同じ)。温度は 298 K である(以下、実験は 298 K または室温にて行った)。めっき液の pH である 4.5 付近では、鉄および亜鉛は高い効率で抽出され、ニッケルはほとんど抽出されないことがわか

図3 10 vol%PC-88A による使用済み液からの各金属の抽出率(平衡状態)

図2 使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケル回収フローシート

る。すなわち、pH 調節を行うことなく、不純物である鉄および亜鉛の選択除去が可能であることがわかる。

図 4 は、上記ニッケル抽出・逆抽出工程に関わる基礎データの一例であり、ニッケルを 4 g/dm^3 を含む使用済み液からの 20 vol%LIX84I によるニッケルの抽出率およびニッケルを 9.1 g/dm^3 含む 20 vol%LIX84I からの硫酸による逆抽出率を示している¹²⁾。LIX84I によるニッケルの抽出は、以下のように表すことができる¹³⁾。

ここで HL は LIX84I の活性成分、下添字 org は有機相中の化学種を示している。図 4 より、pH 6 以上で抽出、また pH 3 以下で逆抽出を、それぞれ、定量的に行うことが可能であるといえる。酸性有機リン化合物、特にビス(2-エチルヘキシル)リン酸もこの pH 範囲でニッケルを抽出できるが、使用済み液からの抽出の場合、すでに述べたようにナトリウムイオンが多量に含まれており、ナトリウムの共抽出により、ニッケルの抽出が抑制されてしまい、十分高い抽出率を得ることができない。それゆえ、LIX84I のようなキレート系抽出剤の使用が適当と考えている。

図 5 は、20 vol%LIX84I による使用済み液からのニッケルの抽出等温線である¹²⁾。階段作図により、たとえば、有機相流量に対する水相流量の比を 2 としたとき、向流 2 段で

図 4 使用済み液からのニッケルの抽出率および硫酸による逆抽出率(平衡状態)

図 5 20 vol%LIX84I による使用済み液からのニッケルの抽出等温線(平衡状態)
 F_a および F_o は、それぞれ、水相および有機相の送液速度を表す。

ニッケルをほぼ完全に抽出できることがわかる。

図 4、図 5 はあくまで平衡状態に関するデータである。LIX84I によるニッケルの抽出、逆抽出は遅く、連続操作においては十分な効率を得ることができないと予想された。そこで、別種の抽出剤を少量添加して、抽出速度を向上させること、すなわち金属溶媒抽出分野でいう動的協同効果の発現をねらって検討を行った。その結果、酸性有機リン化合物の添加が有効であることを見出した。たとえば、図 6 に示すように、20 vol%LIX84I と 2 vol%PC-88A を含む有機相を、pH 6.4 に調整した模擬めっき液と、激しい上下振とうによって振り混ぜると、そのニッケルの抽出速度は PC-88A 無添加の場合と比較して顕著に改善された。逆抽出の場合も同様の結果が得られており、見かけの速度定数は、抽出、逆抽出ともに 5～6 倍に向上した¹⁴⁾。

その加速機構については、現在も継続して検討中であるが、ニッケルの平衡抽出率は PC-88A を加えてもほとんど変化しないこと¹⁴⁾、有機相で生成するニッケル錯体の XAFS 測定により、抽出によって生成する錯体は、LIX84I 単独使用の場合と変わらないと推定されること¹⁵⁾、有機相-水相の界面張力の系統的な測定結果から、抽出が起こる条件での界面吸着種はほとんどが PC-88A 陰イオンと推定されること¹⁶⁾などにより、PC-88A は有機相-水溶液相界面とバルク有機相の相間移動触媒として機能していると考えている。

20 vol%LIX84I と 2 vol%PC-88A の混合有機相を用い、小型ミキサーセトラー抽出装置(ミキサー部 300 cm^3 、セトラー部 600 cm^3)による連続処理実験を行ったところ、向流 2 段で 99%，向流 3 段で 99.9% のニッケル抽出率が得られた。また 1 mol/dm^3 硫酸による逆抽出では、向流 2 段で 98% のニッケル逆抽出率を得た¹⁷⁾。ミキサーセトラーによるニッケル抽出挙動は、抽出平衡および速度、ミキサー内の流動特性、各段間の物質収支などを考慮した化学工学的なモデルによっておおよその傾向が再現できた¹⁸⁾。

回収された硫酸ニッケル溶液を用いてめっき液を調製し、めっき速度を測定したところ、通常のめっき液と同等の値が得られ、回収ニッケルを実際のめっき液として使用しても問題がないことも確認した¹⁹⁾。

以上の検討結果に基づき、本プロセスを利用した処理装置をめっき工場に設置し、実機としての稼働を 2007 年に開始

図 6 20 vol%LIX84I による模擬使用済みめっき液からのニッケル抽出の時間変化

図7 エマルションフロー装置の概要

した²⁰⁾。2007年9月から2008年7月までの実績として、使用済み液93m³を処理し、回収率76%でニッケルを回収した。ただし、配管での芒硝析出の防止のための加熱装置設置工事のために、12月から2ヶ月間操業を中断した。

現在はニッケル価格の下落のため操業を休止しているが、操業期間を通じて以下のような問題点が見出された。

- (1) 水相に微量の有機相が混入する。これはセトラーにて必ずしも相分離が完全でないためと考えられる。
- (2) 回収される硫酸ニッケル溶液(ニッケル濃度90g/dm³)中のナトリウム濃度が10～25g/dm³とかなり高くなる。これは、加速剤によって抽出されたナトリウムが硫酸によって逆抽出され蓄積したものと考えられる。

現在、これら問題点を解決し、さらなる効率化を図るため、以下に記す新規抽出装置の適用を検討している。

4. 新規抽出装置の適用

ニッケル回収で使用したミキサーセトラーは、構造が簡単なので比較的安価に製造でき、安定な抽出性能を発揮するので、溶媒抽出分野において、きわめて一般的な抽出装置といえる。しかしながら、機械的な外力(攪拌)を継続的に加えることで2液相を混合するのに対し、水相と有機相の分離は重力のみに頼るため、相分離に広いスペースと長い時間を要する。

エマルションフロー型抽出装置は、日本原子力研究開発機構において、低レベル放射性廃液からウランなどの放射性物質を低コストで簡便に回収・除去するための技術として開発された。図7はその概略を示している。この装置は、カラム部とその上下に位置する2つの相分離部から成り、カラム部には2つのヘッド部が配置されている。上のヘッド部からは水相、下のヘッド部からは有機相が噴出する。水相の流れと有機相の流れは対抗しており、いわゆる向流式となっている。有機相側のヘッド部は、多数のマイクロメートルサイズの孔を持つ構造で、有機相が微細な液滴として噴出される。水相側のヘッドは基本的に細孔を持っておらず、単純に水相を導入するだけの役目である。有機相側のヘッド部にて微細な液滴を発生させることで、カラム部にて水相と有機相が混じり

合った乳濁流“エマルションフロー”が発生し、これが相分離部に達すると、液滴の鉛直方向の線速度の急激な変化により液滴どうしが衝突して集合(凝集)し、自然にエマルションが消滅して相分離される。すなわち、送液のみで水相と有機相の混合と相分離を連続的に行うことができる。有機相は上の相分離部に、水相は下の相分離部に集まる。水相となる廃液や工程液には、通常、いくつかの粒子成分が含まれ、細孔を持つヘッドでは目詰まりを起こしてしまうことから、水相側ヘッドには細孔を設けない。一方、液液系では粒子成分は液液界面に集まる傾向にあり、特殊な微粒子(疎水性が高いナノサイズ粒子)を除き有機相には侵入しないことから、有機相側ヘッドはマイクロメートルサイズの細孔を有する構造にしても目詰まりの心配がなく、エマルションフロー発生の一助になっている。

卓上型エマルションフロー装置を用い、模擬使用済み液からニッケルの溶媒抽出を行ったところ、十分高い抽出率および逆抽出率が得られることを確認し、同じ体積のミキサーセトラーと比較して約3倍の処理能力があることを見出している²¹⁾。これによれば、装置のコンパクト化、有機溶媒使用量の抑制、相分離性の向上が期待できる。またpH調節のための水酸化ナトリウムの添加量を減らし、抽出時のpHを下げることにより、加速剤によるナトリウム抽出を抑制し、回収される硫酸ニッケル溶液中のナトリウム濃度を低く保つことも可能であろう。

現在は、大型のエマルションフロー装置を製作し、実証実験の準備を進めている。

5. おわりに

金属資源価格は、一時的には下落することがあっても、長期的には上昇していくものと予想され、それゆえ、工場全体のコスト削減のためには、めっき廃液からのリサイクルがますます重要になるであろう。

溶媒抽出法は、抽出剤と操作条件を適切に選択することにより、スラッジを生成することなく、簡単な装置で比較的高濃度の金属イオンの迅速かつ選択的な回収が可能で、抽出剤も循環使用できるメリットがあり、非鉄金属製錬分野ではいまや不可欠の分離手法となっている。一方、めっきなど表面処理業への応用はまだ限られている。これは、有機溶媒の使用に対する抵抗感や十分な装置設置場所を確保できないことが一因であろう。しかし、ここで記したような新たなコンパクトな抽出装置を導入することにより、有機溶媒の使用量を削減しつつ、従来と同等またはより高い処理効率を達成できる可能性が明らかになりつつある。

筆者らは、アルミラインのストライクめっき液に対しても、溶媒抽出法により亜鉛を選択除去し、その寿命を5倍以上延ばすことに成功している²²⁾。このように同法の表面処理業への潜在的適用可能性は大きい。

(Received August 24, 2011)

文 献

- 1) 経済産業省：「めっきスラッジのリサイクルに関する実態調査」報告書(2004)。

- 2) A. Onishi, T. Matsunami ; Proceedings of the 8th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2005), 275 (2005).
- 3) 平沢 泉 ; ケミカル・エンジニアリング, **2004**, (10), 763 (2004).
- 4) 塚田理研工業(株)ホームページ ; <http://www.tukada-riken.co.jp/index.html>
- 5) 田中幹也, 成田弘一, 齋木幸則 ; 化学工学論文集, **36**, 201 (2010).
- 6) K. Kawashima ; *JOM*, **1997** (Oct.), 40 (1997).
- 7) 藤田康治 ; 表面技術環境ハンドブック2010年度版, p. 42, (広信社, 2010).
- 8) G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook; Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy Part I (Elsevier, 1984).
- 9) 田中幹也 ; *J. MMIJ* (資源と素材), **113**, 940 (1997).
- 10) 田中幹也 ; 環境資源工学, **52**, 71 (2005).
- 11) 田中幹也, 小林幹男, 関 努 ; *J. MMIJ* (資源と素材), **118**, 751 (2002).
- 12) 田中幹也, 小林幹男, M. A. S. AlGhamdi, 辰巳憲司 ; *J. MMIJ* (資源と素材), **117**, 507 (2001).
- 13) M. Tanaka, S. Alam ; *Hydrometallurgy*, **105**, 134 (2010).
- 14) 田中幹也, 成田弘一, 佐藤祐美子 ; *J. MMIJ* (資源と素材), **120**, 440 (2004).
- 15) H. Narita, M. Tanaka, Y. Sato, T. Yaita, Y. Okamoto ; *Solv. Extr. Ion Exch.*, **24**, 693 (2006).
- 16) M. Tanaka, H. Narita ; Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 2011, PL5 (2011).
- 17) M. Tanaka, Y. Huang, T. Yahagi, K. M. Hossain, Y. Sato, H. Narita ; *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 97 (2008).
- 18) Y. Huang, M. Tanaka ; *J. Hazard. Mater.*, **164**, 1228 (2009).
- 19) 田中幹也, 成田弘一, 齋木幸則, 小嶋隆司 ; 日本パーカラライジング技報, **19**, 14 (2007).
- 20) M. Tanaka, Y. Saiki, R. Kojima, K. Hagiwara, H. Narita, Y. Huang ; Proceedings of the Third International Conference on Processing Materials for Properties (PMP-III), 321, (TMS, 2009).
- 21) 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 三田村久吉, 熊野英明, 渡辺純貴, 田中幹也 ; 化学工学会秋季大会要旨集, T126 (2011).
- 22) M. Tanaka, Y. Saiki, K. Hagiwara, H. Narita ; Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 2005, 1374 (2005).