

# メッキ汚泥のリサイクル技術の開発研究

大平 武俊、大津 崇、足立 隆浩、林 哲郎

## Development of the recycling technology of plating industry sludge

Taketoshi Ohira, Takashi Otsu, Takahiro Adachi and Tetsuro Hayashi

メッキスラッジの再資源化を目的として、メッキスラッジ中の主成分であるニッケルの主な形態である水酸化ニッケルからの還元時の熱挙動について分析すると共に、還元ニッケル中のリンの低減化のために、リン化合物の熱挙動について分析を行った。その結果、還元雰囲気中で水酸化ニッケルに炭素を混合して 1000~1200°C に加熱することで、還元ニッケルを得ることが可能であった。さらに、廃液処理時にリン成分をリン酸カルシウムとしてスラッジ化しておくことにより、スラッジの再資源化のための加熱時にホスフィンの発生を抑制し、還元ニッケルへのリンの混入を防ぐことが可能になると考えられる。

### 1. はじめに

メッキ業において排出される汚泥は重金属やその酸化物を含有しており、現状では廃棄物として処理しているが、本来、廃棄物から鉄、クロム、ニッケル、銅などを回収し、無害かつ軽量のアルミナやシリカなどのスラグと分別・処理されるべきである。特に戦略物資 3 1 鈹種、備蓄 7 鈹種に指定されているニッケルは特殊鋼・高級鋼にとって必須の素材であり、40 年後には枯渇するといわれており、様々な分野で需要が高く、価格も高い。

昨年度までマイクロ波還元手法をメッキスラッジに適用し、重金属を回収する技術について検討してきた<sup>1)</sup>。これは、複数の金属酸化物を含有するメッキスラッジに、還元材として炭素を混合しマイクロ波加熱によって非常に短時間で素材の自己発熱を誘起し、酸化物を還元することで鉄、ニッケル、クロムを主とした重金属をすべて回収し、無害かつ軽量のスラグと分別する手法である。メッキスラッジを対象に複合酸化物サンプルを作製し、鉄、ニッケルとその他の金属とをマイクロ波還元工程において分別するための基礎データを取得した。さらに、県内企業から各種スラッジを回収し、分析試験を行なった結果、メッキスラッジの種類にもよるが、ニッケルの重量比が 20~70% と含有量が最も多かった。一方、鋼材中に存在すると常温脆性の原因となるリンの含有も確認された。

本年度は、メッキスラッジ中のニッケルの主な形態である水酸化ニッケルからの還元過程を熱分析装置を用いて分析すると共に、再資源化ニッケル中のリンの低減化のために、リン化合物の熱挙動について分析を行った。

### 2. 実験

#### 2. 1 水酸化ニッケルの還元試験

水酸化ニッケル(株高純度化学研究所)9.3mg に、還元を促進させるために、還元に必要な炭素量の 5 倍量(3 mg)

の黒鉛を混合し、アルミナパンに入れ、熱分析装置(ブルカーエイエックス(株)製 示差熱天秤 TG-DTA2000SA 四重極型質量分析装置 MS9610 同時測定システム)にて熱重量測定及び質量分析を行った。昇温条件 20°C/分、到達温度 1200°C とした。キャリアーガスはヘリウムとした。試験後の粉末を X 線回折装置(株リガク製 SmartLab)にて測定した。

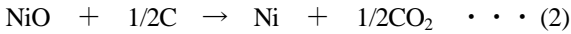
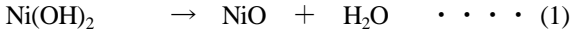
#### 2. 2 リン化合物の熱挙動試験

次亜リン酸ナトリウム一水和物 10.6mg をアルミナパンに入れ、熱分析装置にて分析した(分析条件:昇温条件 20°C/分、到達温度 1200°C)。リン酸三カルシウム 6.1mg を同様に分析した(分析条件:昇温条件 20°C/分、到達温度 1500°C)。また、リン酸三カルシウム 1.2mg とニッケル 23.5mg を混合し、同様に分析した。リン酸三カルシウム・ニッケル混合物の試験後の熔融固化物を樹脂に埋込研磨後、内部及び表面部を蛍光 X 線分析装置(株堀場製作所製 XGT-5000WRS)にて分析した。

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 水酸化ニッケルの還元試験

ニッケルメッキの廃液処理により、通常スラッジ中のニッケルは水酸化物の状態となっている。そこで、水酸化ニッケルに黒鉛を混合した状態で熱分析を行った結果を図 1 に示す。約 250~300°C 付近で重量減少が生じ、その付近で m/z18 のピークが検出されており、これは反応式(1)のとおり水酸化ニッケルが熱分解して酸化ニッケルになり、H<sub>2</sub>O が発生しているためと考えられる。次に約 1000~1200°C 付近で重量減少が生じているが、その付近で、m/z44 のピークが検出されていることから、CO<sub>2</sub> が発生していると考えられ、反応式(2)のとおり、酸化ニッケルの還元が進んでいると考えられる。



この熱分析試験後の試料をX線回折で測定した結果を図2に示す。これよりニッケルが検出され、酸化ニッケル及び水酸化ニッケルは殆ど検出されなかったことから、試料のほぼ全量が還元されたと考えられる。メッキスラッジの主成分である水酸化ニッケルに炭素を混合して1000~1200℃に加熱することで、還元雰囲気中で熱分解により酸化ニッケルとなり、さらに還元され、ニッケルを得ることが可能となる。

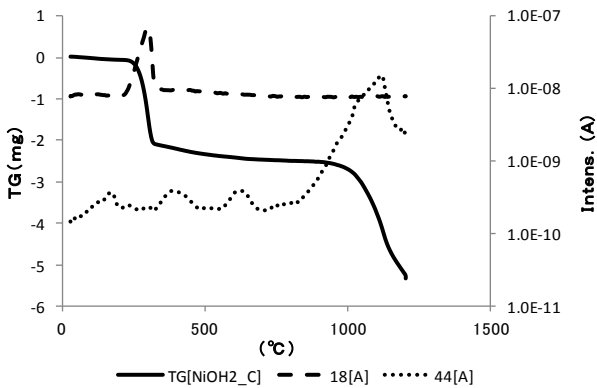


図1 水酸化ニッケル・炭素混合物の熱分析

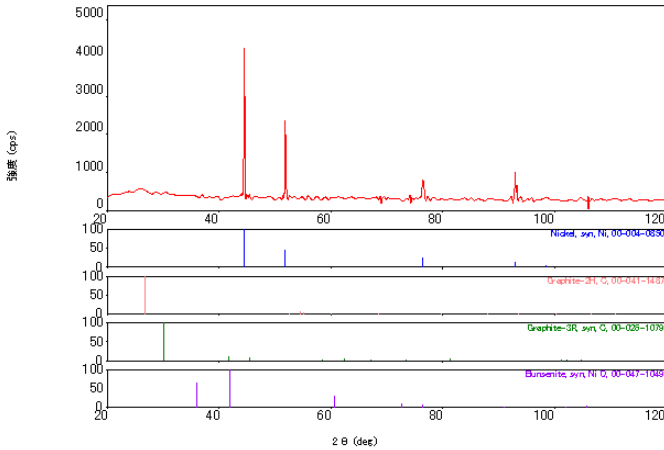


図2 水酸化ニッケル・炭素混合物熱分析後のX線回折

### 3. 2 リン酸化合物の熱挙動試験

ニッケルメッキ法に多く用いられる無電解ニッケル-リンメッキ法は、一般的にニッケル源として硫酸ニッケル等を用い、還元剤として次亜リン酸ナトリウム等を用いるため、スラッジ中にリンが混入すると考えられる。リンは鉄やニッケルの粒界に偏析し、常温脆性の原因となることから、ニッケルを再利用する際には除去したい元素である。スラッジがリンを含有する要因は、その生成過程において、原料としての次亜リン酸ナトリウムが

一部混入することや、廃水処理時にリン化合物として沈殿除去することにより混入することが考えられる。

そこで、次亜リン酸ナトリウムの熱分析を行い、その結果を図3に示す。次亜リン酸ナトリウムは、300~400℃付近で重量減少があり、同時に m/z34 にもピークがみられた。そのマスペクトルを図4に示す。このマスペクトルは、図5に示したホスフィンに類似していることから、次亜リン酸ナトリウムの一部がホスフィンを発生していると考えられる。スラッジを再利用するための加熱中に一部ホスフィンが発生する可能性があり、ニッケルにリンとして取り込まれるか、また、取り込まれない場合でも排出ガスの処理装置を設置する必要があるが生じるが、いずれも避けたい事象である。

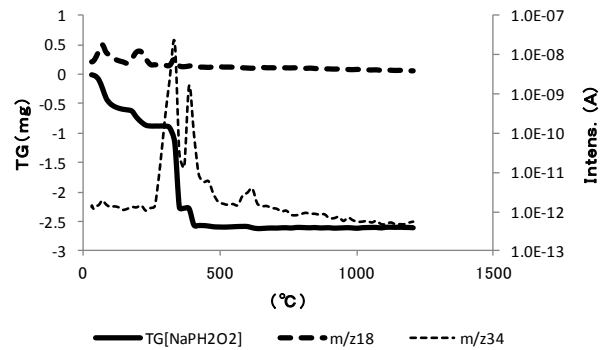


図3 次亜リン酸ナトリウムの熱分析

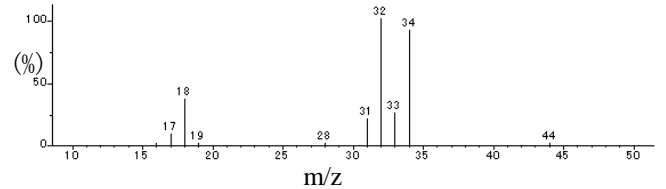


図4 次亜リン酸ナトリウム熱分析 (334℃時) のマスペクトル

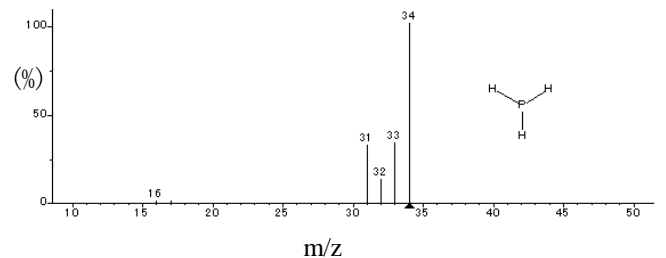


図5 ホスフィンのマスペクトル

次に、リン酸三カルシウムの熱分析を行い、その結果を図6に示す。リン酸三カルシウムでは、重量減少がほとんどないため、リン成分が遊離していない状況が伺える。さらに、リン酸三カルシウムとニッケルを混合し、

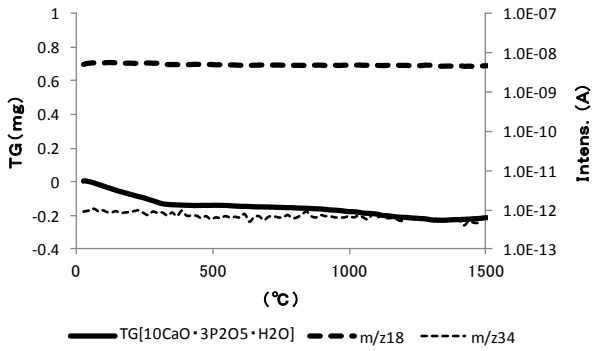


図6 リン酸三カルシウムの熱分析

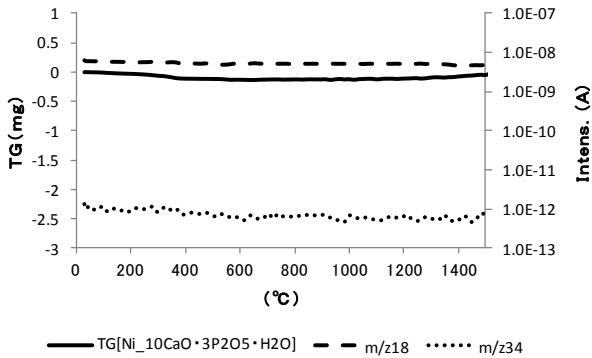


図7 リン酸三カルシウム・ニッケル混合物の熱分析

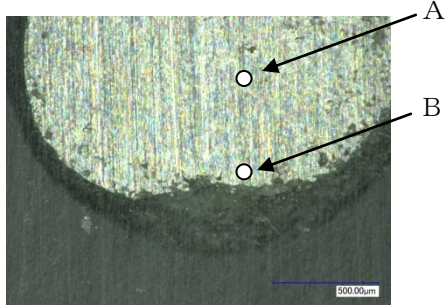


図8 リン酸三カルシウム・ニッケル混合物溶融固化物

熱分析を行った結果を図7に示す。上述のリン酸三カルシウムのみを試験と同様の結果であった。また、熱分析試験後の溶融固化物を樹脂に埋込研磨し、その断面の内側と外周部分(図8 A及びB)を蛍光X線分析した結果、内側ではニッケルのみを検出し、外周部分では、ニッケル以外にカルシウムとリンが検出され、簡易定量によるモル比はリン酸三カルシウムとほぼ同じであった。リンがニッケルに取り込まれず、また、ニッケルの溶融固化によってリン酸三カルシウムが分離されていることが分かる。

これらのことから、廃液処理時にリンの成分をリン酸カルシウムとしてスラッジ化しておくことは、スラッジの再資源化のための加熱時にホスフィンの発生を抑制し、還元ニッケルへのリンの混入を防ぐことになると考えられる。

#### 4. まとめ

メッキスラッジ中の主成分であるニッケルの主な形態である水酸化ニッケルからの還元時の熱挙動について分析するとともに、還元ニッケル中のリンの低減化を目的に、リン化合物の熱挙動について分析を行い、次の結果を得た。

- 1)還元雰囲気ではメッキスラッジの主成分である水酸化ニッケルに炭素源を混合して加熱することで還元され、ニッケルを得ることが可能である。
- 2)廃液処理時にリン成分をリン酸カルシウムとしてスラッジ化しておくことは、スラッジの再資源化のための加熱時にホスフィンの発生を抑制し、還元ニッケルへのリンの混入を防ぐことになると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1)林ら, 岐阜県機械材料研究所研究報告 No.3, pp7-12, 2011