

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 sunlight

電子・機械技術部 機械・加工科 三瓶義之
材料技術部 分析・化学科 伊藤弘康

太陽熱及び太陽光発電を利用して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、処理容量の向上、リン処理技術の開発に取り組んだ。太陽熱で廃液を対流させ、太陽電池と電極を大型化させることで高速かつ連続での処理を行うことができた。また、処理が困難な次亜リン酸を通電によって亜リン酸及び正リン酸に酸化させ、既存の処理工程を適用できる形態にすることができた。これらをもとに、太陽電池駆動の送液ポンプを接続した大型容器対応の試作処理槽を作製し、協力企業にて実証試験を実施した。

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コストの低い減量技術や処理費用削減技術が求められている。

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。

ハイテクプラザでは令和2年度より、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み、昨年度からは実用化を目指して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。¹⁾²⁾

本年度はそれに引き続き大型化高速化に向けた処理装置の改良、それを用いた屋外試験、処理装置に組み込めるリン処理技術の開発、大型化に対応した処理装置の企業での実証試験に取り組んだので報告する。

2. 実験

2. 1. 処理装置の大型化・高速化に向けた改良

令和3年度に作製・実験を行っためっき廃液処理装置は、集光加熱装置の内部をニッケルの電析室として用い、処理前後で液を入れ替えるバッチ式のものであり、大型化や処理の高速化を行うには限界があった。

そこで、連続で処理を行えるよう処理部と廃液容器を分離し、容器から廃液を順次反応容器に送り込んで処理を行えるよう処理装置の改良を行った。

反応容器には集光加熱装置を用い、容器蓋部に廃液の導入と排出を行うガラス管、ニッケル析出のための陰極と陽極の電極、容器内部の液温をモニタリングするための熱電対を貫通させたものを用いた。

廃液容器は底部にテーパジョイントを取り付けた容量20[L]の耐薬品性ポリタンクを用いた。

日射強度が弱い状況でも反応容器内の廃液の温度を上昇・維持することができるよう、廃液容器から反応容器の間に集光加熱装置を追加し、そこで廃液の予備加熱を行う構造とした。

これらの接続は内面をフッ素系樹脂で被覆したチューブを用いて行った。

処理速度を向上させるため、太陽光発電モジュールも従来の6[W] (3.6V-1.7A)であったものを20[W] (3.6V-6.6A)のモジュールに大型化した。

陰極電流密度についても検討を行った。ニッケルの電流析出効率は陰極電流密度が0.8[A/dm²]付近で最大となるが、モジュールの定格電流値で電流密度に合うよう電極面積を設定した場合、わずかな日射の減少で極端に析出量が低下する。そのため、定格電流に対して6.0[A/dm²]となるように陰極面積を設定した。

作製した処理装置の外観を図1に示す。

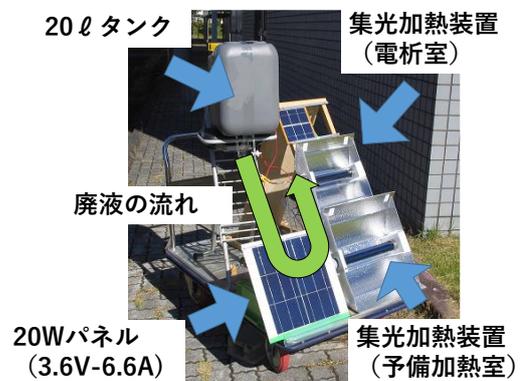


図1 試作処理装置の外観

2. 2. 改良した処理装置での屋外試験

改良した処理装置に協力企業より提供を受けた無電解ニッケルめっき廃液を5[L]投入し、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屋外実験を行った。実験に用いた装置の概要を表1に示す。

表1 処理装置の概要

めっき廃液	無電解ニッケルめっき廃液	
析出容器	小型集光加熱装置 容量350[mL]	
予備加熱容器	小型集光加熱装置 容量500[mL]	
投入液量	5[L]	
太陽電池	20[W] (3.6[V]-6.6[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	110[cm ²]	
極間距離	8[mm]	
設置箇所	ハイテクプラザ研究棟 南東	
実験日時	10/18と10/19の2日間	
天候	10/18 : 曇天, 10/19 : 晴天	

屋外処理を行った際のめっき廃液温度及び処理に投入した電力の変化を図2に示す。

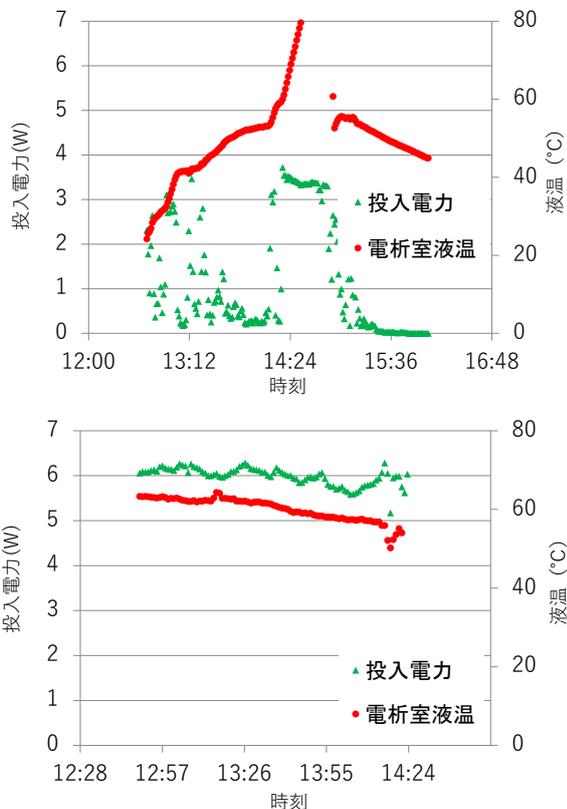


図2 屋外処理実験における液温、投入電力の変化 (上 : 10/18 (曇天), 下 : 10/19 (晴天))

図2より、18日の曇天で投入電力量が不安定な状態であっても集光加熱によって廃液が加温されていること、19日の晴天下でも自律的な液循環により廃液が過熱されることなく維持されていることがわかる。

この2日間の屋外処理実験の結果、及びニッケル価格を0.3[¥/g]と仮定した場合の売却額について表2に示す。

表2 屋外処理実験の結果

実験日		10月18日	10月19日	二日間合計
天候		曇天	晴天	
通電時間	h:m	3:21	1:42	5:03
通電量	Ah	1.43	2.91	4.34
電力量	Wh	4.08	9.49	13.57
Ni析出量	g	0.72	2.55	3.27
析出電流効率	%	46.11	80.00	68.86
Ni析出量	g/kWh	176.48	268.71	240.98
Ni売却額 (Ni:0.3[¥/g])	¥/kWh	52.94	80.61	72.29

表より、曇天でも46[%]、晴天では80[%]という高い析出電流効率でニッケルを析出させることができています。これはニッケル濃度の高い廃液を加温して析出容器に導入させたことによると考えられる。また、処理に投入した電力量に対するニッケルの売却益は売電以上の金額を示すことがわかった。

2. 3. システムに組込可能なリン処理技術の開発

昨年度の研究においては、廃液中で鉄を陽極として通電させ、溶出した鉄イオンと廃液中のリン成分とを反応させて析出物を得ることができています。しかし、この手法は通電から析出までの時間遅れが大きく、容器内面に析出して配管などの閉塞を引き起こす可能性があり、連続して処理を行う装置内に組み込むことが難しかった。

そこで、既存手法での処理が困難な次亜リン酸や亜リン酸を、処理が容易なリン酸に酸化させて既存の処理につなげることを検討した。

めっき廃液中での通電時、陽極側で水酸化イオンの酸化による水素発生が起こり、この際には競合して次亜リン酸及び亜リン酸の酸化反応も起こっている。この反応をリン酸化処理手法として利用する可能性について検証した。

実験には無電解ニッケルめっき廃液を用い、ニッケル析出に適した温度80[°C]、陰極電流密度0.8[A/dm²]で通電を行い、適宜分析サンプルを採取した。

採取した試料はイオンクロマトにより含まれるリンの形態ごとの比率を測定した。廃液1[L]あたりの処理電力に対するリン形態の比率の変化を図3に示す。

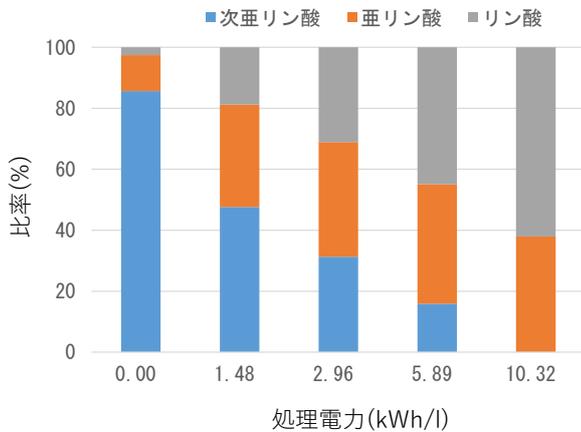


図3 処理電力に対するリンの形態の比率

図より、通電処理により次亜リン酸は酸化により消失している。しかし、今回の実験の期間内ではすべての亜リン酸をリン酸の形態にまで酸化することはできなかった。また、通電によるリン酸化処理では、実験終了まで処理液中に析出物の発生などの処理装置内に組み込む際に問題となりうる事象は観察されなかった。このことから、通電によるリン酸化は処理システムへの組み込みは可能だと考えられる。しかし、廃液中のリンをすべてリン酸にまで酸化するためには、ニッケルの析出に要する電力よりさらに多量の電力を投入する必要があると考えられる。

2. 4. 大型容器対応処理装置での実証試験

めっき業者あるいは水処理業者で使用される大型の容器に対応させるため、容器から廃液を取り出して処理を行う形式の処理装置を作製し、協力企業にて実証試験を行った。

処理装置は電動ポンプにより廃液容器の上部の開口部から液を取り出し、処理装置を通過後に処理後液容器に排出する形式とした。電源の無い屋外での実験に対応するため、ポンプの駆動電力は市販の太陽電池モジュールとモバイルバッテリーの組み合わせから供給した。廃液の加温はこれまでと同様に集光加熱装置を用い、通電前にあらかじめ内部を廃液で満たした状態とした。廃液への通電には20[W] (3.6V-6.6A)の太陽電池モジュールを用いた。電極には外側が陽極、内側が陰極となるように二重に配置された円筒形状の電極を用いた。電極面積は太陽電池パネルの定格電流値に対して陰極電流密度が3.0(A/dm²)となるように設計した。さらに、実験中の容器内の液温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。

処理装置の概要を表3に、実証試験の状況を図4に示す。

表3 実証試験装置の概要

めっき廃液	無電解ニッケルめっき廃液	
析出容器	小型集光加熱装置 容量350[mL]	
予備加熱容器	小型集光加熱装置 容量500[mL]	
廃液流量	75 [mL/h]	
太陽電池	20[W] (3.6[V]-6.6[A])	
電極	陽極	チタン白金電極
	陰極	チタンメッシュ (10mesh)
陰極表面積	220 [cm ²]	
極間距離	5 [mm]	
実験場所	株式会社エム・ティ・アイ 駐車場南側	
実験日時	3/14 10:31-15:09	
天候	晴天	



図4 実証試験の状況

実証試験の際の廃液温度及び投入電力量の変化を図5に、処理前の液と処理実験後の電析室槽内及び排出液のニッケル濃度の変化を図6に示す。

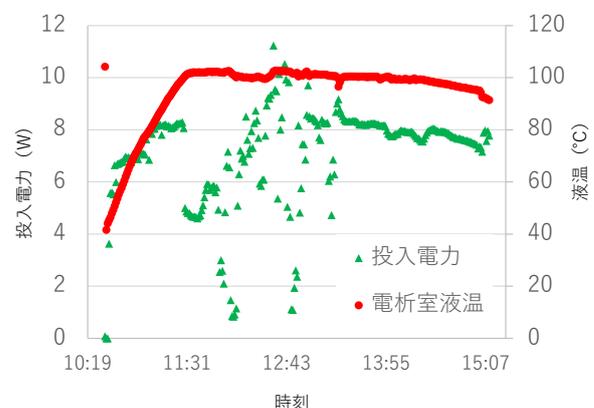


図5 実証処理実験における液温、投入電力の変化

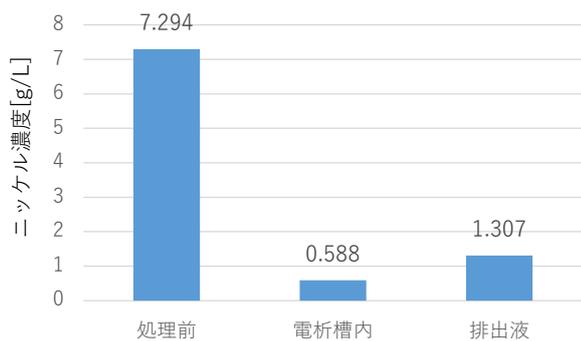


図6 処理前後でのニッケル濃度の変化

図5の液温度のグラフより、実験開始1時間ほどで析出容器内の液温が沸点近くまで上昇していることがわかる。今回の実験ではポンプによる送液量に対して集光による加熱量が十分であったと考えられる。投入電力のグラフからは、実験中に極端に投入電力量が上下している時間帯がみられた。この時、通電量の記録では電流値の増大と電極間の電圧の低下がみられることから、電極間の短絡が起こっていたと考えられる。

図6に示す通り、処理前で7.294[g/L]だったニッケル濃度は、電析室槽内で0.588[g/L]、排出液で1.307[g/L]まで減少していた。排出液のニッケル濃度が電析室内より高い原因としては、処理開始直後よりポンプにより送液していたため、処理不十分な液が排出されたためと考えられる。また、今回の実験で3.3[g]のニッケル析出物を得ることができた。

この実験の結果、大型タンクより液を取り出して処理済み液を別容器に排出する形での処理が行えることが確認できた。また、今回の実験では電析槽内の液と排出液をあわせて591[mL]の処理液を得ることができ、廃液中のニッケルの75[%]以上を回収することができた。

3. まとめ

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のため、大型化高速化に向けた処理装置の改良、それを用いた屋外試験、処理装置に組み込めるリン処理技術の開発、大型化に対応した処理装置の企業での実証試験に取り組んだ。その結果、以下の知見を得ることができた。

- ・太陽電池モジュールの大型化、陰極電流密度の最適化により、処理を高速化させることができた。
- ・廃液容器と析出に用いる反応容器に、予備加熱を行う集光加熱装置を加えることで、異なる日射条件下でも処理に必要な液温を維持することができた。
- ・処理により回収されたニッケル量は売り払い額に換算すると売電を上回る金額を示すことがわかった。

- ・通電によるリン酸化が、処理システム内に組み込めるリンの処理手法として成立しうることを確認できた。

- ・大型容器に対応した処理装置を試作して企業での実証試験を行い、処理前の容器から廃液を取り出して処理後の容器に排出する形で処理を行うことができた。

- ・実証試験の結果、廃液中のニッケルが75[%]以上回収された処理液を得ることができた。

参考文献

- 1) 福島県ハイテクプラザ令和2年度研究成果報告書「太陽熱及び太陽光発電を利用しためっき廃液処理装置の開発」
- 2) 福島県ハイテクプラザ令和3年度研究成果報告書「太陽光利用めっき廃液処理システムの実用化研究」