

「オゾン通気攪拌槽による無電解ニッケル-リンめっき廃液中のリンの高効率回収」
 兵庫県立大学大学院工学研究科 山本 拓司

1 研究の背景と目的

リンは農工業に不可欠な基幹物質であるが、我が国は国内需要のほぼ全量を輸入に依存している。1983～2013年の30年間で世界のリン消費量は25%増加する一方、リン鉱石の価格は133%上昇しており、天然のリン鉱石の枯渇が懸念されている。さらに東南アジアでは近年の著しい経済成長の半面、湖沼の富栄養化による環境汚染が深刻化しており、その結果、一部の地域では飲用水の確保すら困難になりつつある。このようにリンの回収は資源管理と環境保全の両面から喫緊の課題となっている。我が国の産業基盤であるめっき産業において発生するめっき廃液中のリンは、現状ではほとんどが埋め立て処理されているが、将来的にはリンのリサイクル・リユースのための社会基盤の構築が不可欠になるものと予想される。そのため本研究では、独自に製作したオゾン通気攪拌槽を用いて、めっき廃液中の亜リン酸イオンをリン酸イオンに高効率で酸化し、カルシウムやマグネシウムなどの塩を添加することでアルカリ土類金属塩の沈殿として回収するための要素技術を開発する。

2 研究方法・研究内容

実験に使用したオゾン通気攪拌槽の概略図を図1に示す。オゾンの原料として酸素ガスを用いて、無声放電式のオゾンガス発生器により高濃度オゾンガスを発生させた。オゾンガスはステンレス製のガス導入管を通して、図2に示すように平均孔径5 μmの多孔質シリカ膜 (SPG膜) から廃液中に供給し、ファインバブルとして分散させた。水溶液中の溶存オゾン濃度はオゾン濃度計を用いてモニタリングした。通気攪拌槽は恒温水槽内に設置し、所定の温度に温調した。廃液を適宜サンプリングし、イオンクロマトグラフを用いてリン酸イオン種を、全有機炭素(TOC)計を用いて有機体炭素をそれぞれ定量分析した。

サブテーマ①：実際のめっき廃液の組成に基づいて調製したモデルめっき廃液を用いて、オゾン処理を実施した。表1に無電解ニッケル-リンめっき廃液の組成の一例を示す。無電解ニッケル-リンめっき反応では、還元剤である次亜リン酸イオンが酸化されることにより反応が進行する。無電解ニッケル-リンめっきで実際に使用するめっき液の組成を参考に、モデルめっき廃液の組成を表1のように決定した。調製しためっき廃液を10倍

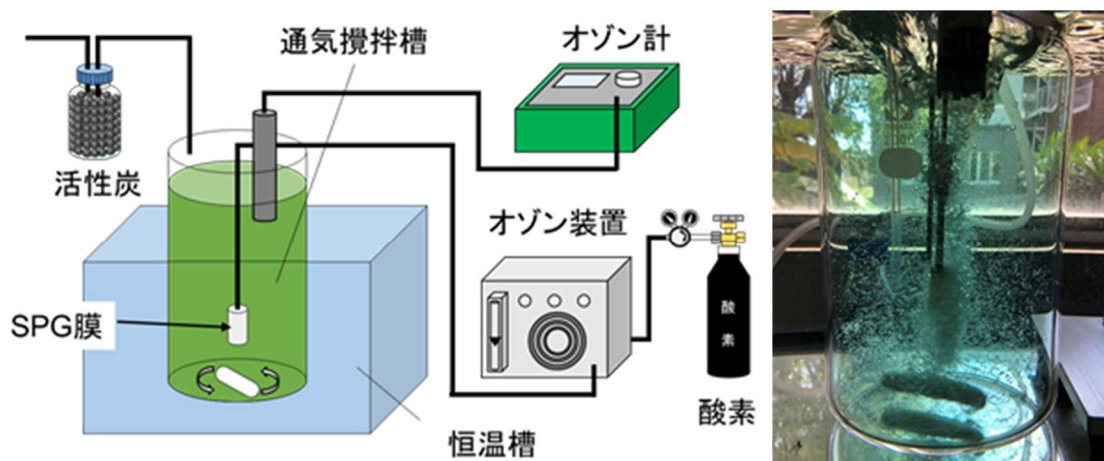


図1 実験装置の概略図(左)と通気攪拌槽を用いたオゾン処理の様子(右)

表 1 無電解ニッケル-リンめっき廃液の組成の一例

	mol/L
コハク酸 Na (270.14)	0.10
DL-リンゴ酸 (134.09)	0.10
硫酸 Ni (262.85)	0.10
亜リン酸 Na (216.04)	0.30
サッカリン Na (241.20)	0.006

()内は分子量を表す

に希釈した後、通気攪拌槽に移し、温調した恒温槽の中にガラス容器を入れ、オゾン含有酸素ガスを一定の流量で SPG 膜を通して微細気泡状の廃液中に供給することで処理を実施した。恒温槽の温度は 10℃、25℃、40℃にそれぞれ設定して実験を行った。オゾン処理中、めっき廃液はマグネチックスターラーを使用して 600 rpm の一定の速度で攪拌した。オゾン処理中のリン酸イオン種および溶存オゾンの濃度変化をそれぞれ測定し、得られたデータを反応速度解析することで、反応速度定数および反応次数を決定した。めっき廃液中の亜リン酸イオンがリン酸イオンに酸化される際のイオン濃度の経時変化は、イオンクロマトグラフィーで測定した。溶離液として DL-酒石酸(1 mM)を一定速度で送液し、イオン交換体などを固定相とした充填カラム内で試料溶液中のイオン種成分を分離し、電気伝導度検出器により定量した。

サブテーマ②：SPG 膜を 0.1 N アンモニア水溶液に浸漬して表面にアミノ基を導入した後、テトラアンミン白金塩化物水溶液を添加することで、白金前駆体をイオン交換によりシリカ膜表面に固定化した。さらに不活性雰囲気中にて 300℃で焼成することにより白金担持 SPG 膜を作製した。当該 SPG 膜を用いてオゾン処理を実施し、白金担持の有無が亜リン酸イオンの酸化反応の速度に及ぼす影響について、異なる温度で比較した。

最後に、オゾン処理により生成したリン酸イオンの回収率を評価するため、オゾン酸化処理後の溶液 3 L から 500 mL を採取し、NaOH 水溶液の添加により pH を 10 に調整した後、溶液中のリン酸イオンと等モルの CaCl₂ を添加した。CaCl₂ 添加後、沈殿したリン酸水素カルシウム (CaHPO₄) をろ過により回収し、ろ物を乾燥器で乾燥し秤量した。また、ろ液をイオンクロマトグラフィーで測定し、溶液中のリン酸イオンの濃度をもとに回収率を決定した。一方、CaCl₂ の代わりに MgSO₄ の添加による方法も比較のため検討した。この場合は NH₃ 水溶液を用いて pH10 に調整した。pH 調整後、リン酸イオンと等モルの MgSO₄ を添加し、リン酸マグネシウムアンモニウム (MgNH₄PO₄·6H₂O) として沈殿を回収した。

3 研究成果

サブテーマ①：オゾン処理中のめっき廃液を一定時間ごとにサンプリングし、イオンクロマトグラフィーで測定した結果を図 2 に示す。処理時間の経過に伴い亜リン酸イオンのピークは小さくなる一方、リン酸イオンのピークは大きくなっているため、亜リン酸イオンがリン酸イオンへと徐々に酸化されていることを確認した。10℃、25℃、40℃で温度を変えてそれぞれ実験を行った結果、図 3 に示すように 10℃でのオゾン処理における酸化反応の速度が最も大きいことが判明した。ヘンリー定数の温度依存性を求めた結果、10℃でのヘンリー定数は 40℃の場合の 2 倍以上であることを確認し、10℃でのオゾン処理における溶存オゾン濃度が今回検討した温度条件の中で最も高くなるためと考察した。このように溶存オゾン濃度が処理効率化のための必要条件であることを確認した。

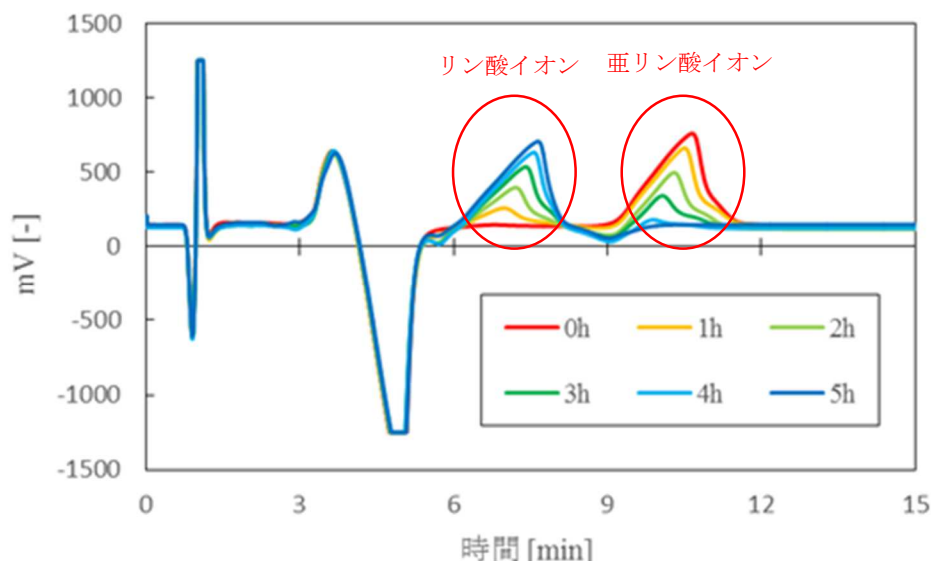


図2 オゾン処理中のリン酸イオン種の分析結果

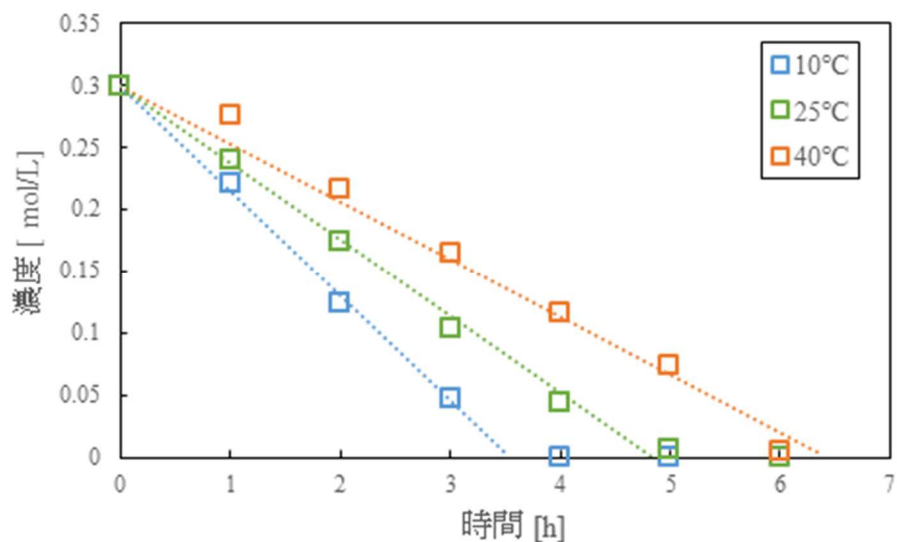


図3 異なる温度でのオゾン処理における亜リン酸イオンの経時変化

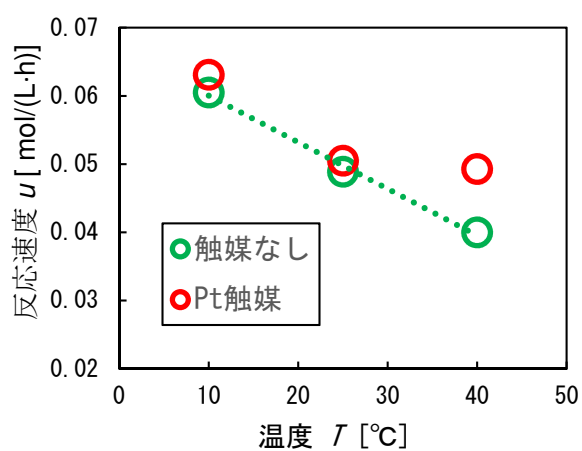


図4 異なる温度でのオゾン処理における亜リン酸イオンの酸化速度に対するSPG膜への白金触媒担持の効果

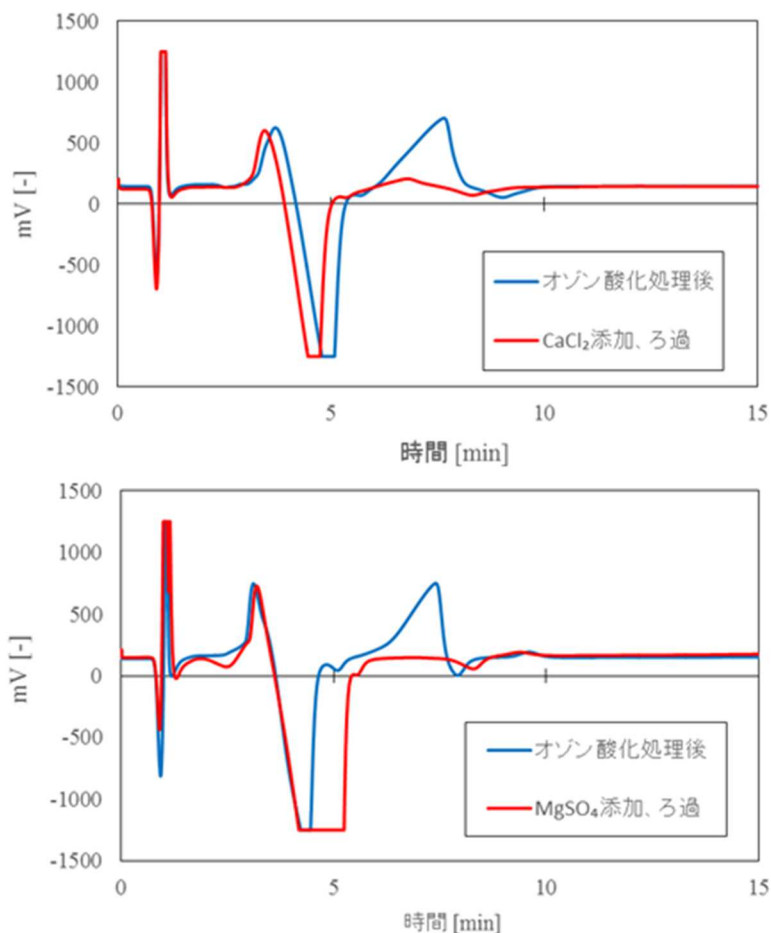


図5 酸化速度に対するSPG膜への白金触媒担持の効果

サブテーマ②:溶液中に亜リン酸イオンが存在する間の溶存オゾン濃度はほぼゼロに維持され、亜リン酸イオンの濃度がゼロになった時点からオゾン濃度が増加した。そのため、通気攪拌槽に導入されたオゾンは、SPG膜の表面のごく近傍で瞬時に亜リン酸イオンと反応して消費されると考えられる。そこで本実験系でのオゾン処理による亜リン酸イオンの酸化反応は0次反応であると考察した。0次反応の反応速度式を適用して亜リン酸イオンの酸化反応の速度を求め、異なる温度で白金触媒を担持したSPG膜を使用した場合と、触媒未担持のSPG膜を使用した場合との亜リン酸イオンの酸化反応速度を求めた結果を図4に示す。10℃、25℃ではPt触媒の担持による効果は僅かであったのに対し、40℃では反応速度は明らかに増加した。

オゾン処理後のモデル廃液にCaCl₂またはMgSO₄を添加する前後でのイオンクロマトグラフによる分析結果を図5に示す。いずれを添加した場合でも、90%以上のリン酸イオンの回収率を確認した。回収した析出物には、本実験の目的であるリン酸塩以外の不純物が含まれている場合があったが、どのような割合で存在しているかをオゾン処理の条件と関連付けて解明するには今後さらに詳細な検討が必要である。

4 生活や産業への貢献および波及効果

オゾン製造技術の今後の発展により、オゾンの生産コストは将来的に漸減していくと予想され、環境・エネルギー分野におけるSDGsの達成に向けて、本技術シーズの産業需要は高まっていくと期待され、めっき廃液中のリンのリサイクルに資するだけでなく、リン以外の成分の回収や有害物質の浄化プロセスなどへの応用も可能であると考えている。