

# 「無電解ニッケルめっき廃液リサイクル研究会」

～ 環境保全事業者としての挑戦 ～

2011年7月

本研究は、（財）福岡県環境保全公社リサイクル総合研究センター  
研究開発事業の一部として実施したものである。

Shape a Future !



**大谷化学工業株式会社**

関西大学環境都市工学部 芝田研究室

# 会社概要

- 会社名 大谷化学工業株式会社
- 代表者 梅田 佳暉（代表取締役会長）  
大谷 勝己（代表取締役社長）
- 創業 昭和36年3月
- 設立 昭和40年1月
- 資本金 1,000万円
- 従業員数 40名（役員5名及びパート2名を含む）
- 平均年齢 40.0歳
- 関連会社 ダイシン商事(株)  
(株)オータニ  
(株)大谷化学大阪（大阪市）  
(有)大谷化学薬品研究所（宇部市）  
Y's Tech West Pte Ltd（シンガポール）

## 沿革（転換期のみ）

- 昭和36年3月 福岡市博多区にて大谷 信男（現相談役）が個人創業
- 昭和40年1月 現住所にて法人化
- 昭和48年6月 産業廃棄物処理業許可
- 平成5年3月 代表取締役社長に梅田 佳暉 就任
- 平成5年7月 特別管理産業廃棄物処理業許可
- 平成13年3月 ISO14001 認証取得
- 平成14年5月 梅田社長（当時）が社団法人福岡県産業廃棄物協会会長就任
- 平成14年10月 廃棄物追跡システム「環境ガードシステム」特許出願
- 平成17年7月 社団法人全国産業廃棄物連合会副会長就任
- 平成18年6月～ 廃棄物処理業者優良性評価制度（基準適合）  
（山口県、福岡県、北九州市、福岡市、大牟田市、佐賀県、長崎県、  
長崎市、佐世保市、熊本県、熊本市、大分市、鹿児島県、鹿児島市）
- 平成20年1月 代表取締役に梅田 佳暉（会長）、大谷 勝己（社長）就任
- 平成20年4月 福岡県レアメタルリサイクル委員会 委員
- 平成21年4月 平成21年度福岡県リサイクル総合研究センター研究会 採択
- 平成21年8月 「無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを回収する方法及びそれに用いるニッケルイオン抽出剤」特許出願

# 「無電解ニッケルめっきリサイクル研究会」

研究期間 : 平成21年6月 ~ 平成23年3月

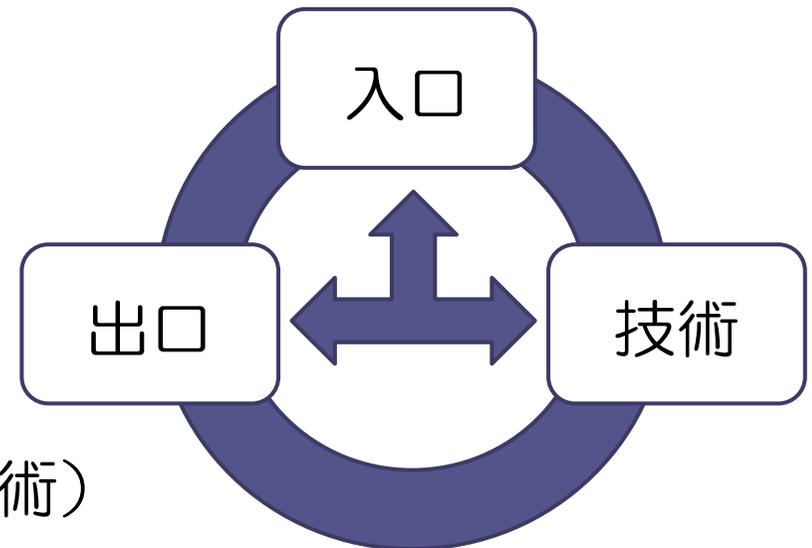
研究会メンバー : 大谷化学工業株式会社

関西大学 環境都市工学部 芝田研究室

研究開発の目的 : ①資源循環システムの構築  
②資源の有効活用  
③処理費用の低減

## リサイクルにおける要点

- ① 社会的意義
  - ・ 環境調和型リサイクル
- ② 経済合理性
- ③ 良質な廃棄物の確保（入口）
  - ・ 均質的な対象物を大量集荷
  - ・ 集荷ネットワークの構築
- ④ 資源化・製品化技術の確立（技術）
- ⑤ リサイクル品の販路確保（出口）
  - ・ 発生元に原料として還元
  - ・ その他明確なニーズが存在



## 研究開発の背景 レアメタルについて

レアメタルとは・・・

「地球上にその存在が稀であるか、又はその抽出が経済的・物理的に非常に困難な金属」→ 日本ではレアアースを含む31鉱種を指定中でも重要な日本での国家備蓄9鉱種

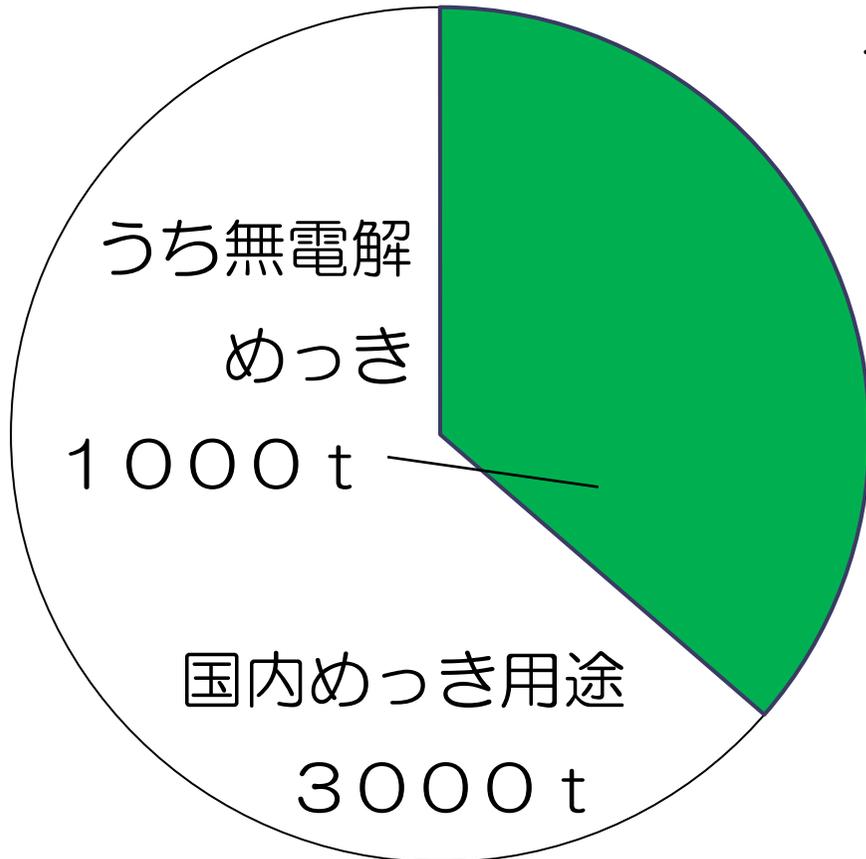
**ニッケル**、クロム、タングステン、モリブデン、コバルト、マンガン  
バナジウム、インジウム、ガリウム



出典 ウィキペディア

## 研究開発の背景

## ニッケルめっきについて



### ニッケルの国内主要用途

ステンレス、特殊鋼などの合金

硬貨、ニッケル水素電池

リチウムイオン電池の正極材

国内ニッケルめっき用途約3000 t

うち無電解めっき約1000 t 廃液に  
含有するニッケルは600~700 t

このほとんどが埋立廃棄処分

→ 環境負荷も大きい

## 無電解ニッケルめっきについて

還元剤（主に次亜リン酸ナトリウム）の酸化反応により、対象物表面にニッケルを析出させ、非金属表面にもめっき可能。



めっき浴中の亜リン酸イオンが増加するとめっきが十分にできなくなり、めっき浴は多量のNi<sup>2+</sup>を含んだまま廃棄される。



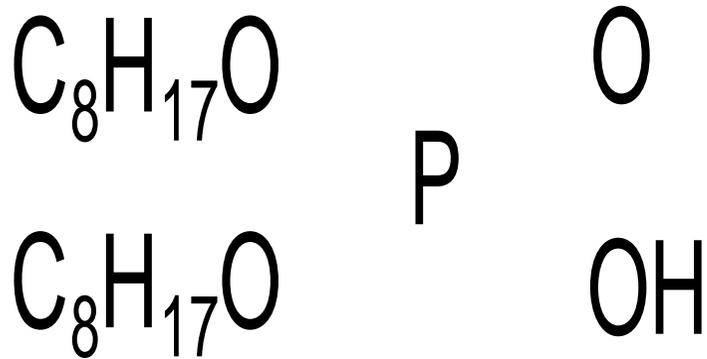
廃液中にはNi<sup>2+</sup>以外の金属イオンや還元剤、錯形成剤が含まれておりNi<sup>2+</sup>を分離・回収することは難しい技術である。

無電解ニッケルめっき浴組成の一例

組成	含有量
硫酸ニッケル	20 g/L
次亜リン酸ナトリウム	25 g/L
乳酸	25 g/L
プロピオン酸	3 g/L
鉛	少量
pH	4.0~5.5

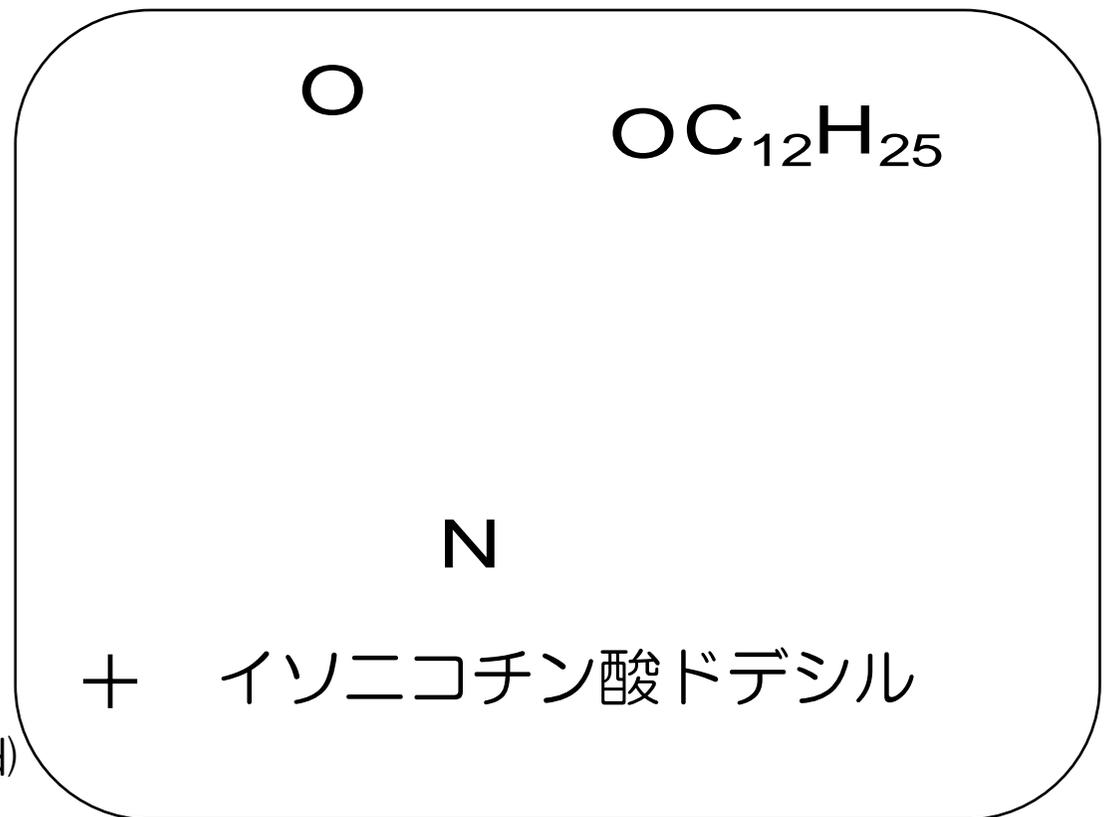
# 弊社で開発したニッケル抽出剤

(関西大学環境都市工学部芝田研究室との共同研究)



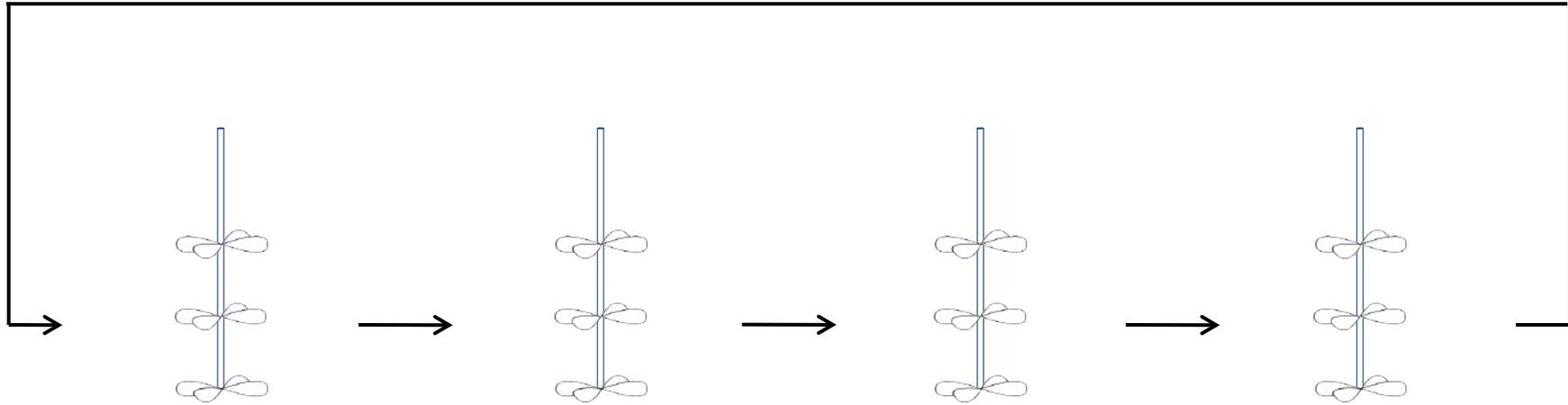
D2EHPA

(Di-2-ethyl hexyl phosphoric acid)



D2EHPAのみの抽出率は20%程度、イソニコチン酸ドデシルを加えることで約99%の抽出率が実現

抽出へ戻る



抽出

抽残液抜き取り

剥離

剥離済み液  
の抜き取り

バッチ式抽出ー剥離操作

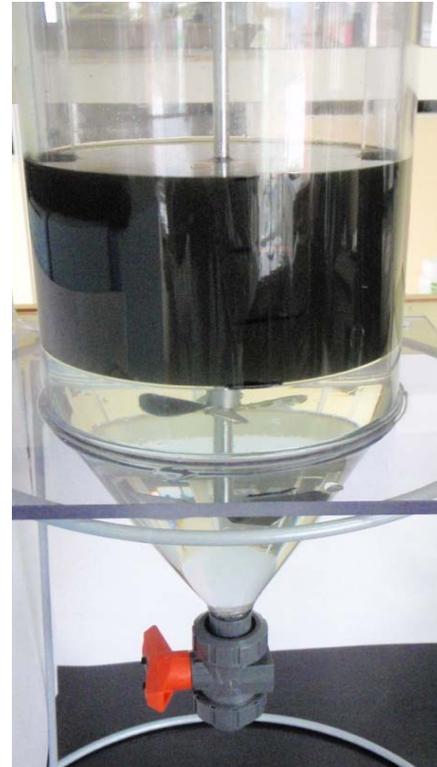
## バッチ式抽出ー剥離操作 (弊社実験時の様子)



抽出操作前



抽出攪拌中



ニッケルの抽出後



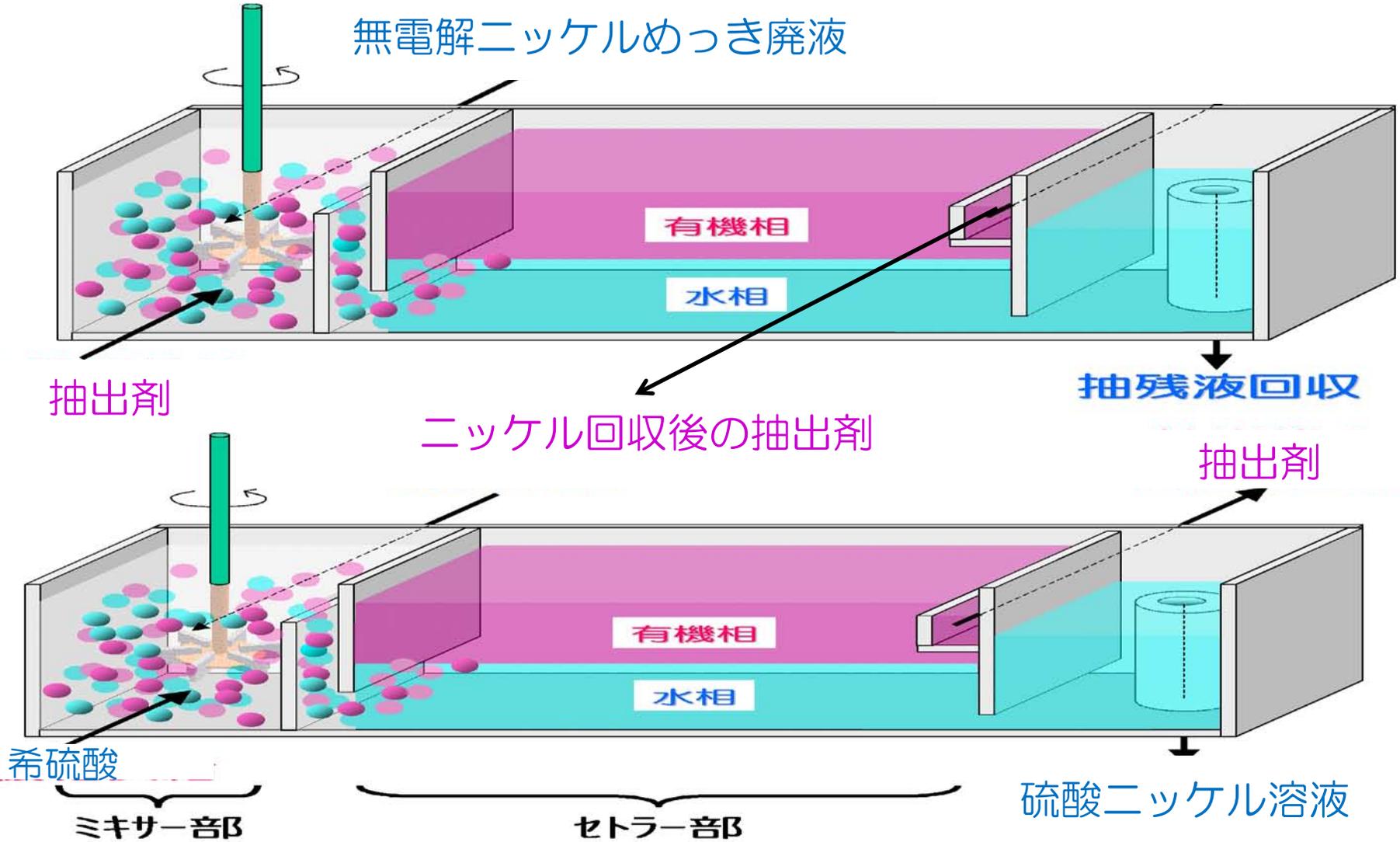
ニッケルの剥離後

## 溶媒抽出法によるニッケル回収実験 (関西大学環境都市工学部芝田研究室との共同研究)

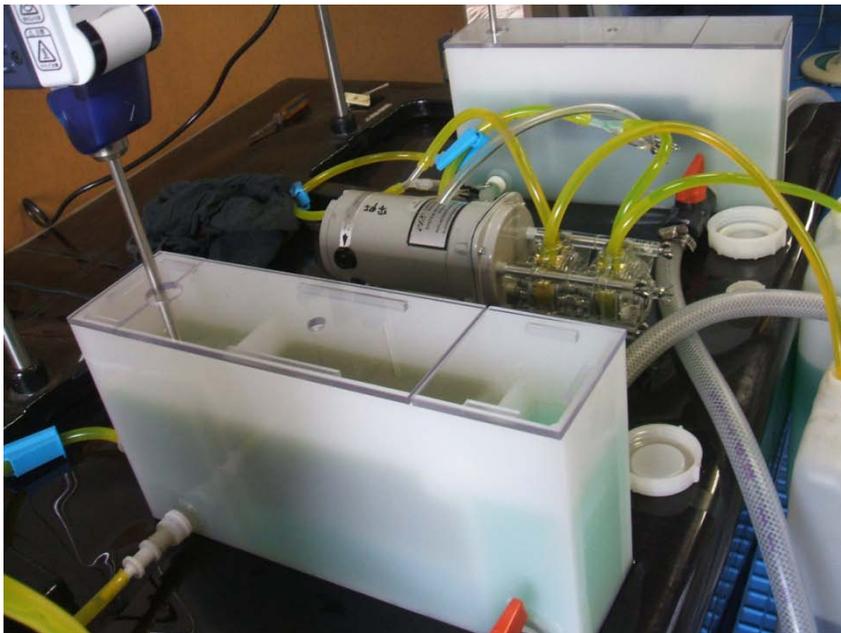
表1 抽出及び剥離実験結果

	1回目	2回目	3回目
Ni 抽出率 (%)	98.7	98.5	99.2
Ni 剥離率 (%)	88.3	89.8	82.1

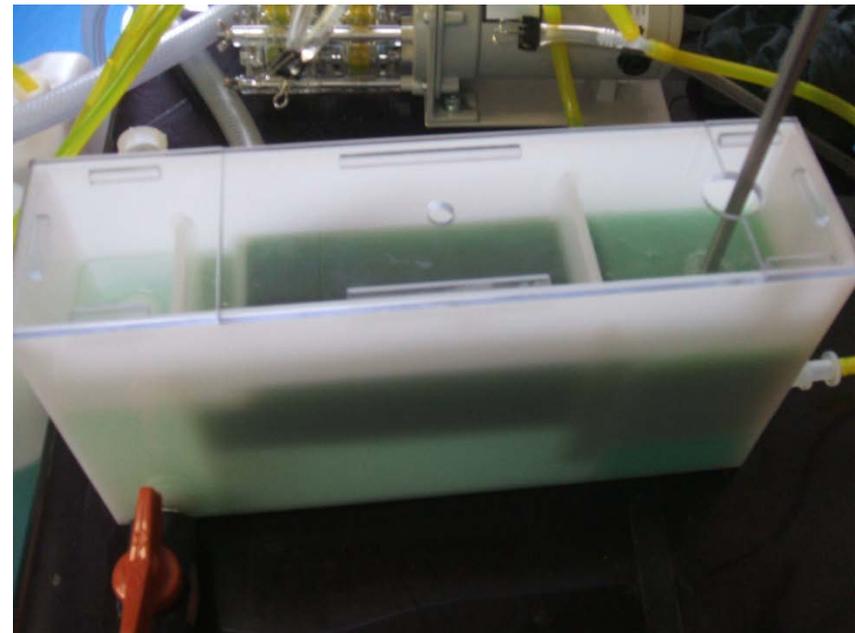
# ミキサーセトラーによる連続式 抽出—剥離操作



## ミキサーセトラーによる連続式 抽出—剥離操作 (弊社での実験時の様子)



抽出工程（奥）と剥離工程（手前）

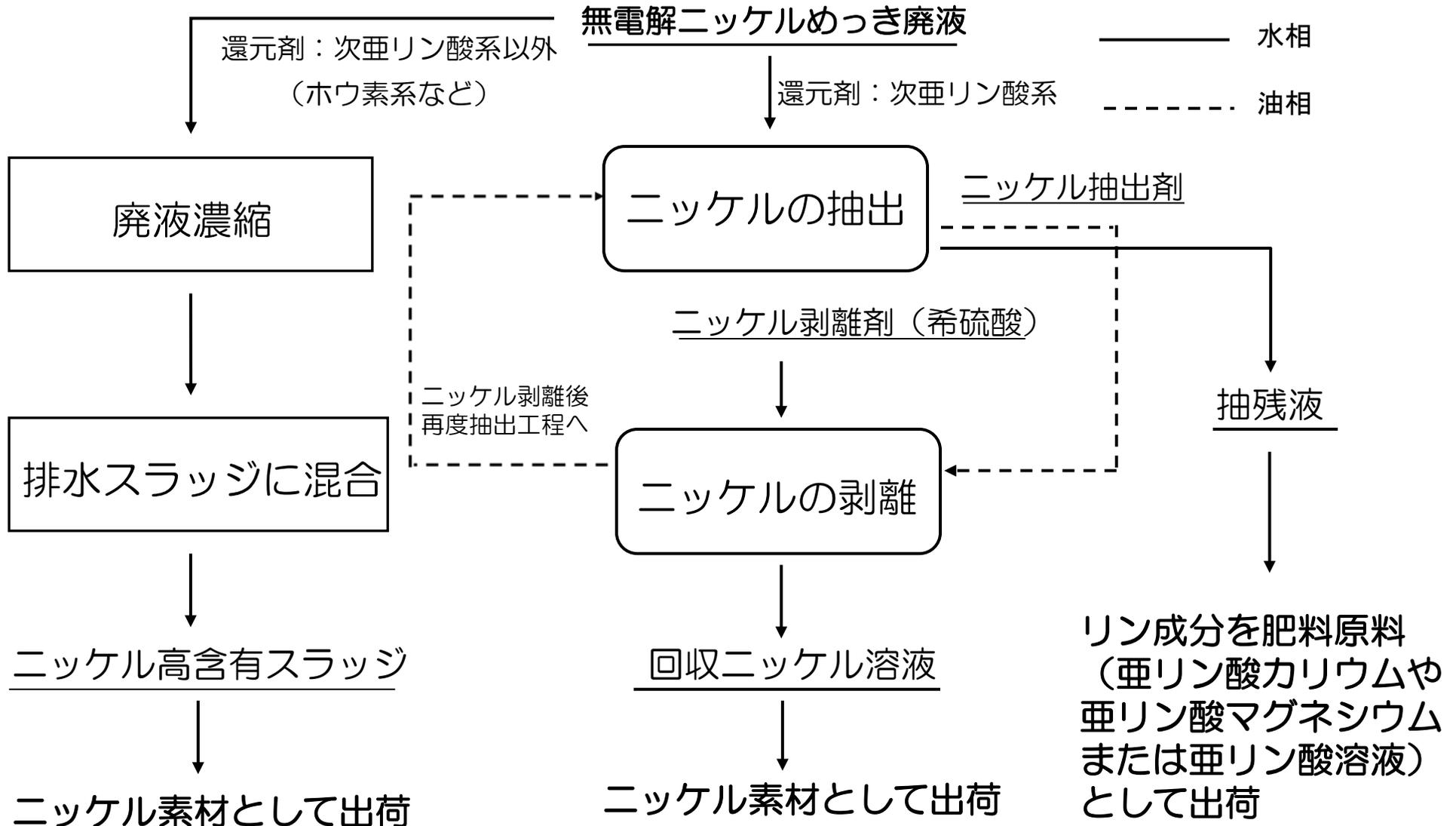


抽出工程（左の透明な液が抽残液）

## 本研究会での成果（まとめ）

- ① 本研究会で開発したD2EHPAとイソニコチン酸ドデシルの協同効果による抽出剤は、回分式、連続式問わず一回の抽出操作で99%以上のニッケル抽出率であった。
- ② また、この抽出剤は、期間にして8カ月かつ水相との接触回数が120回を超えても劣化なく99%以上の抽出率を保っている。
- ③ ミキサーセトラー連続方式でも99%以上の抽出率が出ることが判明したことにより、ミキサー容量が18L程度の装置を抽出・剥離合わせて4台設置した小規模の設備で10m<sup>3</sup>/日（24時間運転）程度の廃液処理が可能であることがわかった。
- ④ 硫酸ニッケル溶液を電解精錬してニッケルメタルを得られた。

# 弊社が考える無電解ニッケルめっき廃液リサイクルフロー





硫酸ニッケル溶液からはこのような固形物にするか、  
電解精錬によりニッケルメタルを精製する。

## ニッケル抽出処理後の無電解ニッケルめっき廃液（抽残液）の組成

成分	濃度 [mg/ L]
Ni	53.6
Zn	0.4
Fe	7.7
Cr	1.34
Pb	2.97
Cd	0.26
次亜リン酸イオン	12750
亜リン酸イオン	53493
リン酸イオン	0

pH: 4.4

## 肥料に許容される有害成分量

### <肥料取締法から抜粋>

抽残液中の亜リン酸を原料とした製品としては；

- ① 副産リン酸肥料（＜溶性リン酸15%以上）
- ② 液状複合肥料（リン酸全量1%以上）などが考えられる。

概ね含まれるリン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算)1%当り、以下の基準をクリアすれば適用可能である。

水銀	0.5	ppm
カドミウム	0.75	ppm
ヒ素	20	ppm
鉛	30	ppm
ニッケル	50	ppm
チタン	200	ppm
クロム	500	ppm

※ 他に硫青酸化物50ppm、スルファミン酸50ppm、ビウレット性窒素100ppm、亜硝酸200ppmなど

※ ニッケルは概ね95%以上の抽出が求められる。



肥料原料としてはナトリウム濃度（約7%）がやや高いが、これを低減できれば肥料としての基準は満たしている。

御清聴ありがとうございました

無電解ニッケルめっき廃液  
リサイクル研究会