破碎ヤシ殻活性炭による光沢ニッケルメッキ液中 の有機物の収着除去[†]

永井淑晴*・杉山卓之輔*・柳原 護*
齊藤昭三*・矢作充由*

Elimination of Organic Impurities in Bright Nickel Plating Bath by Sorption by Crushed Coconut-core Active Carbon

Studies on Essential Factors on Properties of Bright Nickel Plating (Part 4)

Yoshiharu NAGAI, Takunosuke SUGIYAMA, Mamoru YANAGIHARA
Shozo SAITO, and Mitsuyuki YAHAGI

The sorption of coconut-core active carbon for automatic elimination of organic impurities, oxidized or reduced substances of 2-butyne-1,4-diol, in bright nickel plating bath was investigated.

The results obtained were as follows:

- 1) The sorption points of acidic impurities and alcoholic ones were different each other.
- 2) Much more 2-butyne-1,4-diol (brightener) was sorbed than its oxidized or reduced substances (acidic or alcoholic impurities).
- 3) The process of automatic or semi-automatic elimination of the organic impurities was preferable to conduct in the following order of sequence.
 - (a) Passing through 30 g/l of coconut-core active carbon of 30~50 mesh about 5 times for elimination of the brightener.
 - (b) Adding 0.1 g/l of KMnO_4 to the solution.
 - (c) Dissolving the precipitate obtained (MnO_2) with 0.143 ml/l of 30% H_2O_2 .
 - (d) Passing through the active carbon layer, used in the process of (a), more than 9 times for more than 1 hr.

1. 緒 言

溶水性有機不純物がニッケルメッキ液中に存在する原因としては、ニッケルまでの処理や、水洗不十分による油脂、前処理剤、それらの分解物の持ち込みと、メッキ液中に添加した光沢剤の変化による物質が考えられる。前処理剤や油脂の分解物は親水基の分子量中に占める割合が比較的小さいから、水中への脱着速度が遅いと考えられ、容易に活性炭によって収着除去ができることが予想される。ニッケルメッキ光沢剤のうち $-\text{SO}_3\text{H}$ 基などを親水基とする芳香族化合物は、分解により疎水化合物となる可能性が高い。第2光沢剤である 2-ブチン 1・4

ジオールなどの不飽和アルコールの分解生成物はまだ確認されていないが、第3報に示したように種々の電極反応が予想される^{1),2)}。不純物には第3報に示したもののほかに、ブタジエン系の重合物質を生ずる可能性があるが、重合物質は疎水化合物に近づく傾向があると思われるので、収着実験の対象からは除外した。

従来有機不純物の除去には過酸化水素水または過マンガン酸カリウムを添加して、後に粉末状活性炭を投入してよくカクハンし、ろ過する方法が取られており、近年粒状活性炭または活性炭筒をメッキ液を通過させる方法が用いられるようになった。また、日常作業中ろ過機に活性炭をプレコートして液の汚染を予防しようとの試みもなされている。しかしながら酸化剤として過酸化水素水を用いる場合はメッキ液が弱酸性であるから酸化力が弱く、分解にも時間を要する。過マンガン酸カリウムの使用はカッ色沈殿を生じ、粉末活性炭を用いることとともに、ろ過に人手を要し、目づまりなどによる時間、メッキ液のムダが多い。市販粒状活性炭充テン筒の充テン

[†] 光沢ニッケルメッキの性状におよぼす主要因の研究
(第4報)。

前報(第3報): 金属表面技術, 21, 113 (1970)

* 静岡県工業試験場(静岡県静岡市駒形通) Prefectural Industrial Research Institute, Shizuoka

第1表 有機物

	種 類	濃 度	KMnO ₄ 当量
A	2-ブチン1・4 ジオール	10 ⁻¹ M, 6×10 ⁻² M, 3×10 ⁻² M	1.5
B	2-ブテン1・4 ジオール	同 上	2.0
C	ブタン1・4 ジオール	同 上	0.5
D	アセチレンジカルボン酸	10 ⁻¹ N, 6×10 ⁻² N, 3×10 ⁻² N	—
E	酒 石 酸	同 上	—
F	グリコール酸	同 上	—

量は 10～15 g/l 程度であるが、設計の根拠となる収着量は有機色素などを通過させてその減量から推定されたものが多い。市販の活性炭はその原料や製法、さらには保管によって収着能力に差があるが、一例として破砕ヤン殻活性炭を用いて、予想されうる水溶性物質の収着量を測定した。

2. 実験方法

使用した有機物は市販試薬一級を用い、第1表の6種類3濃度の溶液から収着させた。収着量は、酸類単独の時は 10⁻²N 水酸化ナトリウムによる中和滴定で、硫酸酸性中での酸類と、アルコール類は 10⁻²N 過マンガン酸カリウムとシュウ酸による酸化還元滴定により求めた。この方法による過マンガン酸カリウムの当量は実測値から第1表のように定めた。

活性炭は第2表の通りで、第一炭素KK製破砕ヤン殻活性炭をⅠ～Ⅳは入荷状態のままで使用した。Ⅴ～ⅦはⅠおよびⅡの活性炭を等量混合し、磁製ボールミルで粉碎してふるいわたたものである。Ⅷは某工場に保管されているメッキ用活性炭と称されるものである。Ⅸは次のような前処理を施してから実験に使用した。

No. 0 ……ⅠとⅡの活性炭を 1:1 に混合し、これを、
100 g/l の 2-ブチン 1・4 ジオールに 1.5 ml/g の割合で 20 min 浸セキした後、蒸留水で 1 度洗浄して、110°C で乾燥。

No. 1 ……水酸化カルシウム飽和水溶液にⅢの活性炭を 1.5 ml/g で 20 min 浸セキし、蒸留水で溶出アルカリが検出されなくなるまで洗浄した後 180°C で 2 h 乾燥し、乾燥器中で 5 h 放冷。

No. 2 ……10%水酸化ナトリウムで No.1 と同様の処理。

No. 3 ……10%塩酸で同様の処理。

No. 4 ……180°C で 2 h 乾燥し、5 h 放冷。

No. 5 ……NH₃ガスを満たしたデシケーター中に 30 min 保存し、110°C で 5 min 間乾燥。

No. 6 ……Cl₂ガスを満たしたデシケーター中に 3 h 保存。

活性炭への収着操作は、室温が 17～20°C の時はその

第2表 活性炭

種類	粒 度	使用実験	表面積※	ベンゾール※ ル収着量
Ⅰ	メッシュ 10 ～ 20	各種有機物の 収着性の比較	m ² /g 900～1000	33%
Ⅱ	10 ～ 20		1200	41
Ⅲ	30 ～ 50	粒度の影響	※工場資料による	
Ⅳ	6 ～ 10			
Ⅴ	10 ～ 48			
Ⅵ	48 ～ 100			
Ⅶ	100 ～	前処理の影響		
Ⅷ	市販粉末			
Ⅸ	10 ～ 20 および 30 ～ 50			

まま、20°C以上の時は 18°C の流水で冷却された直径 25 mm のガラス製カラムの上部から自然流下させた。カラム上部への溶液の供給は、毎通過ごとに全量を手動で上から注ぐ方法と、電磁ポンプを用いて連続流下させる方法の2つを併用した。手動による場合とポンプによる場合の対応は収着量の測定値を用いて調べた。その結果 6 min 間のポンプによる連続運転が手動による場合の全量 1 回通過に相当する。カラムへの活性炭充テン量は 1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g の活性炭を充テンしたカラムに同量の溶液を通過させて、収着平衡が成立したと思われる時点における全収着量が充テン量に比例することを確認した後、5 g/50 ml の充テンによって実験を行った。

収着量の定量は手動の場合は毎通過ごとに、ポンプの場合は 10 min ごとに 1 ml ずつを採取し、前述の方法によって行なった。

これらの結果は10回通過または 1 h 経過後の値を Freundlich の収着等温線に入れ、低濃度における収着量を推定した。

3. 実験結果

収着量はほぼ 6 回通過、または 40 min の連続運転によって平衡に達する。平衡時の収着量は酸類、アルコール類ともに活性炭の種類によらず Freundlich 式 $x=C^n$ にしたがいが、両対数目盛で直線となる。

Ⅰの活性炭では第1図に示すように、 $5 \times 10^{-2} \sim 10^{-1}$ M

第1図 I炭による吸着（符号は第1表の通り）

の溶液でどの有機物の吸着量も同程度となり、約 5×10^{-4} M/g の吸着量となる。溶液の濃度が低下しても 2-ブテン 1・4 ジオールの吸着量減少が小さく、溶液濃度が低くなるほど他の有機物に優先して第2光沢剤が除去されることを示している。2-ブテン 1・4 ジオールのニッケルメッキ液中での濃度は 200 mg/l であるから、メッキ液中に存在する酸化・還元生成物も同程度の濃度である場合を仮定して、各成分の 10^{-3} M/l 溶液の場合のグラム吸着量を重量換算してみると、第3表のように光沢剤の吸着量は他の物質の10倍程度となる。

ベンゾール吸着量のより大きいIIの活性炭では第2図のように酸類の吸着量がI炭とはほとんど同程度であるにもかかわらず、アルコール類の等温線の傾きがI炭と異なっている。Iの活性炭の場合と同様に 10^{-3} M/l におけるグラム吸着量を求めると第4表のようになる。第4表を第3表と比べると、飽和アルコールであるブタンジオールの吸着量が半分になり、2-ブテン 1・4 ジオールの吸着量が2倍となっている。光沢剤はI炭の4倍の吸着量となる。このようにベンゾール吸着量はメッキ液中の不純物除去の効率を必ずしもあらわなかった。この理由を調べるために、第3図のように No. O の活性炭への吸着を調べた。その結果ブタンジオールは吸着量に再現性なく、等温線も直線として得られなかった。2-ブテン 1・4 ジオールはまだいくらかの吸着があるが、図の

第2図 II炭による吸着（符号は第1表の通り）

第3図 No. O炭による吸着（符号は第1表の通り）

Aのように液中の濃度が高くなると吸着量が減少する。2-ブテン 1・4 ジオールは直線を得るが、その傾きが大きくなり、 10^{-3} M/l の時は 8.6×10^{-2} mg/g しか吸着しない。しかし酸類は無処理の場合と大差なく、側鎖に—OHを持たないアセチレンジカルボン酸の等温線は無処理の活性炭のものにほぼ一致する。

したがって実験に用いたヤシ殻活性炭では酸類とアルコール類の吸着点が異なっているといえる。

活性炭の種類、粒度が同じならば、溶液の水素イオン濃度にかかわらず同じ吸着等温線が得られ、ニッケルメッキ液中に混入した場合でもこの等温線上の吸着量を示

第3表 I炭による吸着量 (10^{-3} M/l)

	2-ブテン 1・4 ジオール	2-ブテン 1・4 ジオール	ブタン ジオール	アセチレン ジカルボン酸	酒石酸	グリコール酸
g 吸着量	13.7mg	1.68mg	1.50mg	1.43mg	2.78mg	2.13mg

第4表 II炭による吸着量 (10^{-3} M/l)

	2-ブテン 1・4 ジオール	2-ブテン 1・4 ジオール	ブタン ジオール	アセチレン ジカルボン酸	酒石酸	グリコール酸
g 吸着量	48.7mg	3.31mg	0.77mg	1.14mg	2.48mg	3.35mg

第4図 前処理炭(IX炭)によるグリコール酸の収着(符号は実験方法の通り)

第5図 粒度の違いとグリコール酸収着量(符号は第2表の通り)

す。

化学吸着が物理吸着に優先するならば、活性炭に前処理を施すことによって収着量を変化させることができるはずである。しかしアンモニアガス、塩素ガスのいずれを吸着させたものも第4図の No. 5, No. 6 のように、どちらも無処理の場合に比べて傾きが急となり、低濃度での収着が悪くなる。No. 2, No. 3 の強酸、強アルカリで洗浄したものは無処理のものに比べて傾きがゆるや

かになり、両者はほぼ平行となる。No. 2 と No. 3 を比べると、酸を用いたためにアルカリ洗浄による炭のほう収着量が多くなった。しかし同じアルカリでも水酸化カルシウムを用いた No. 1 の炭では傾きが急となり、カルシウム塩の沈着などにより活性点が減っていることがわかった。

活性炭の粒度が変わると、第5図のように等温式の n は全く影響を受けず k の値のみが変化する。このことは

第5表 Freundlich 式の定数項

(1) 有機物の違い

活性炭	粒 度	2-ブテン 1.4 ジオール		2-ブテン 1.4 ジオール		ブ タ ン ジオール		アセチレン ジカルボン酸		酒 石 酸		グリコール酸	
		$\times 10^{-3}$ k	$\times 10^{-1}$ n	$\times 10^{-3}$ k	$\times 10^{-1}$ n	$\times 10^{-3}$ k	$\times 10^{-1}$ n	$\times 10^{-3}$ k	$\times 10^{-1}$ n	$\times 10^{-3}$ k	$\times 10^{-1}$ n	$\times 10^{-3}$ k	$\times 10^{-1}$ n
I	10 ~ 20	1.29	3.8	5.25	7.9	4.75	8.2	5.80	8.9	4.70	8.0	3.85	7.1
II	10 ~ 20	2.30	5.2	3.50	6.5	5.10	8.2	8.70	9.8	5.90	8.6	4.80	8.1
I + II	10 ~ 20	2.95	5.9	(2 液 混 合)						4.1	7.9	—	—
III	30 ~ 50	—	—	—	—	—	—	12.4	11.0	3.7	4.9	7.0	7.0
No. O	10 ~ 20	—	—	4.4	12.0	—	—	7.6	9.9	2.8	7.2	2.7	7.1

(2) 前処理活性炭——グリコール酸

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	III
$\times 10^{-3}$ k	8.5	5.7	4.6	4.3	8.2	9.0	7.0
$\times 10^{-1}$ n	7.6	4.4	5.8	5.1	8.0	8.4	7.0

(3) 粒度の違い——グリコール酸

	6 ~ 10	10 ~ 20	10 ~ 48	30 ~ 50	48 ~ 100	100 ~
$\times 10^{-3}$ k	5.2	6.0	6.5	7.0	7.5	8.8
$\times 10^{-1}$ n	7.2	7.2	7.2	7.0	7.2	7.2

粒度が変わっても活性点の性質には変わりがなく、酸に対する収着活性点の増分が一定であることを示している。この活性点の増分は、粒径の増分にほぼ比例するが、粒度の幅があるために数値的取り扱いはできなかった。しかし k の値は予想される表面積の増加ほどには大きくない。

4. 考 察

各実験について Freundlich 式の定数項 k , n を求めると第 5 表の通りとなる。

実験結果でも述べたように 2-ブチン 1・4 ジオールの n 値がどの化合物よりも小さく、溶液が低濃度ほど光沢剤が優先的に収着する。このことはメッキ作業中に口過機と併用することによって光沢剤のみを残し、他の化合物を除く試みは適当であるとはいえないことを示す。

前処理液などからの界面活性剤、油脂類は少量の活性炭ではほとんど全量が収着され、表面張力も回復する。このためには口過機にわずかの活性炭をプレコートする程度で足りる。この目的に用いる活性炭はあらかじめ光沢剤を収着せしめて光沢剤の収着を妨げるほうがよい。

第 3 報で予想したような分解生成物を含む場合は、光沢剤を同時に収着除去する必要がある。光沢剤の酸化、還元生成物は第 3 報に述べたように、アルコール類で 200 mg/l、酸類で 100 mg/l 以上メッキ液中に存在すると電着物の外観が低下する。10~20 メッシュの破砕ヤシ殻活性炭を用いてこのような成分を除去するには、仮に 2-ブテン 1・4 ジオールを 200 mg/l 含むとして、

これを除くに要する活性炭量 120 g/l と、光沢剤を除くに必要な 15 g/l の活性炭の合計 135 g/l を要する。これ以下の量では光沢剤のほとんど全量と不純物の一部が除かれるにすぎない。除去すべき成分がアルコール類でない場合には光沢剤除去のための活性炭 15 g/l は必要としない。その理由は、2-ブチン 1・4 ジオールと酒石酸の混合液での収着実験で k , n の値がそれぞれ単独に収着実験を行なった場合の値とほぼ一致すること、No. 0 炭でのアルコール類の収着量が変わること、などから酸類とアルコール類の収着活性点が異なることが推定されることによる。

活性炭の粒度は細かいほど収着量が大きく、少量の充填でよいが液の通過に対する抵抗が大きくなり、100 メッシュ通過の活性炭 1 g (層の厚さ約 1 cm) で自然流下を行なうと、5 ml/min 程度の流速しか得られない。自然流下では時間の経過につれて流速が低下するが、その変化が測定できなくなる粒度は 30~50 メッシュのものが最も細かい。100 mg/l のアセチレンジカルボン酸を除くのに 30~50 メッシュの破砕ヤシ殻活性炭を用いると 32 g/l が必要であり、適量の光沢剤が過マンガン酸カリウム処理によって全部グリコール酸になったとすれば、これを除くに要する活性炭は 27 g/l 必要である。市販粉末活性炭を用いたあけかえ法でこのグリコール酸を除くには 22 g/l の活性炭を要し、従来いわれている 3 g/l の活性炭ではその効果が小さい。アルコール類と酸類の収着活性点が異なるので、酸化剤処理に先立ってまず光沢剤と一部のアルコール類を収着除去した後に酸化剤処理を行なうと、次のような過程が考えられる。残存するアルコール類は酸化されて酸に変わる。酸の一部は分解され気化する。これを再び最初に処理に用いた活性炭層を通過させることによって残存有機物の大部分を収着除去することができる。

酸化剤処理は過マンガン酸カリウム 0.3 g/l が適当であるとされているが、この量は光沢剤 2-ブチン 1・4 ジオールの適量とほぼ当量である。したがって目的とする有機物を除くにはさらに大量の酸化剤を必要とする。ところが前述のように、光沢剤を除去してから酸化剤処理を行なうと酸化剤の量が少なくてよいから、沈殿による活性炭層の目づまりが幾分緩和される。さらに沈殿量が少ないから、これを溶解しても液中に蓄積される Mn^{2+} の量が少ない。第 3 報に述べた実験によると Mn^{2+} は 5 g/l の混入によっても、ニッケルメッキの外観および耐食性に影響しない。そこで生成した沈殿を MnO_2 であると仮定して当量の過酸化水素水で処理して活性炭層を通過させ、ハルセル試験を行なった結果は、繰り返し実験によっても何の障害も生じなかった。しかし過マンガン酸カリウムを 2 g/l 以上液に加えた時は当量の過

第 6 図 活性炭処理法

酸化水素水では溶解に時間を要し、過酸化水素水で処理した場合と同様の障害を生じた。

これらのことから第6図に示すような処理が可能な装置を作り、次のような操作をすれば半自動または自動処理が可能である。ただし活性炭量はヤン殻炭以外のものでは用いる活性炭により変える必要がある。

①メッキ槽内の全液量を 30~50 メッシュの破砕ヤン殻活性炭 30 g/l を充テンした塔内を5回以上通過させる (図中コース1)。

②メッキ液をよくかきまぜながら過マンガン酸カリウム 0.1 g/l を加え、反応終了までかきまぜ続ける (コース2)。

③②と同様の方法で30%過酸化水素水を 0.143ml/l 加えてよくかきまぜる (コース3)。

④再び①と同じ活性炭を用いて、少なくとも10回通過、1 h の運転を行なう (コース1)。

ここで沈殿消去剤として過酸化水素水を用いたが、この場合 O_2 発生がするので追い出しに時間を要する欠点を有する。しかし O_2 発生過程で有機物の一部が分解するならば、過マンガン酸カリウムの量はもっと減らしうる可能性もある。

この処理に用いる活性炭の良否の判定、充テン量の決定には、グリコール酸の収着量を用いてさしつかえないと考えられる。

この処理によって生じた Mn^{2+} はアノードスライム中

に混じるものと思われ、十分な処理間隔を取るならば、150回以上処理しても害はないと推定される。

5. 結 論

2-ブテン 1・4 ジオールはその酸化還元生成物に比べ低濃度における収着量が多い。したがって酸化剤処理を含む活性炭処理は光沢剤を除いた後に行なわれるべきである。

破砕ヤン殻活性炭では酸類とアルコール類の収着活性点が異なる。したがって光沢剤の除去に用いた活性炭を酸の除去に用いると考えられる。

光沢剤を除いたメッキ液を過マンガン酸カリウムで処理する時はその量が少なくてよいから、過酸化水素水などで生じた沈殿を溶解して活性炭処理への妨害を除くことができる。

酸化剤処理を併用する際の活性炭は、ベンゾールや色素の収着量ではその良否を決定することができない。この場合はグリコール酸の収着量を用いればよい。

終わりに当たり、活性炭を提供下さいました第一炭素工業株式会社、ならびに種々のご協力を賜りました静岡鍍金工業会に感謝いたします。(1969—9—26受理)

(昭和43年11月、本協会第38回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 小竹無二雄監修, 大有機化学 (1957, 朝倉書店)
- 2) 永井ほか, 本誌, 21, 113 (1970)

次 号 予 告

<巻 頭 言>.....	林 禎 一 (名 工 試)
<総 説>	
光沢スズ電気メッキに関する最近までの研究とその動向.....	土 肥 信 康 (兵庫県工試)
<研 究>	
酸性フッ化アンモニウム添加のスルファミン酸浴による鉄電着.....	林 禎 一 (名 工 試) (他 3 名)
鉄を電解加工した時の分極電位について.....	江 口 晴一郎 (阪 府 工 奨)
表面汚染と接着強サ.....	内 藤 邦 子 (大阪市立大) (他 2 名)
ホウ砂とカーボランダム熱浴による 軟鋼表面の浸ホウ硬化処理の研究.....	吉 岡 正 三 (大阪府立大) (他 2 名)
ホウ砂とカーボランダム熱浴による各種金属 および各種鋼材の浸ホウ硬化処理の研究.....	吉 岡 正 三 (大阪府立大) (他 3 名)
電析金膜の生成と形態.....	田 辺 良 美 (都 立 大) (他 1 名)
各種ニッケルメッキ浴の均一電着性.....	林 忠 夫 (大阪府立大) (他 1 名)
<研究ノート>	
フィールド・イオン顕微鏡によるタンダステン上への 白金メッキの初期現象の観察.....	阿 部 哲 夫 (名 工 大) (他 2 名)