銅めっき水洗水の連続循環電解処理

上野 敦行*・金子 清隆*・高橋 伸介**

Continuous Electrolytic Treatment of Circulating
Rinse Water From a Copper Plating Bath

Atsuyuki UENO*, Kiyotaka KANEKO* and Shinsuke TAKAHASHI**

Electrolytic treatments have been widely conducted for concentrated cyanide waste solutions, but for diluted waste solutions only to a minor extent. This study has been made of an electrolytic treatment of residual copper cyanide in the second rinse water from a cyanide bath in a continuous circulation system. The plating solution contained 39g/l Cu (as metal), 82g/l NaCN (free), 30g/l NaOH and a small quantity of a brightener. The electrolysis was carried out using a graphite anode and a copper cathode under the conditions of D_A of 0.15A/dm² and D_K of 0.15A/dm², a bath temperature of 40°C and a circulating influx rate of the second rinse water of 180l/h. When the rate of dragout from the plating solution was about 1.2l/h, average concentrations of copper and cyanide in the second rinse water during continuous circulation (electrolysis) were about 130mg/l and 280mg/l respectively, which were about 1/40 and 1/25 of those in the first rinse water. This showed that discharged substances were reduced to less than about 1%. The electric power consumption was about 60 kWh/month. This type of rinse water did not have an adverse effect on the plated products over a long period in continuous use. Insufficient agitation of the second rinse water, however, produced stain on the products, presumably due to the high concentration of alkaline substances. Therefore, the removal of alkaline substances from the second rinse water by electrodialysis and improvement in durability of the anode could make this method practical.

1. 緒 言

めっき水洗水に含まれる有価物質の回収再利用と有害物質の無害化及び節水をはかるには、水洗工程の全てまたはその一部の水を連続循環処理系とするのが最も有効と考えられる。この系ですでに実用化されている方法は、多段式向流水洗法、イオン交換樹脂法、加熱蒸発濃縮法、逆浸透法¹⁾及び電気透析法や亜炭吸着法²⁾などがある。

シアン系めっきの場合、電解法は金属の析出とシアンの酸化反応とが陰極と陽極とで起るので理論的には大変都合がよい。しかし連続循環処理系とすると、希薄溶液の処理という非常に不利な条件下におかれるので濃厚溶液の電解³⁾と違い、その実用性について疑わしい点が多い。

筆者らは、シアン系めっきの一例としてシアン化銅めっき水洗水の連続循環電解処理について基礎実験を行って見たが、その結果からは必ずしも実用性がないと断定

できなかった。そこで特殊な構造をもつ電解槽ではなくごく普通の電解槽を用いて工業的な実験を行い、水洗水の銅やシアンの濃度をどの程度低く保つことができるか、それぞれの処理率や電流効率、電力消費量を明らかにするとともに、長時間連続循環電解処理した水を用いても製品の水洗に悪影響を与えないかどうか、節水の可能性、陽極の寿命などについて検討した。

2. 実験方法

2-1 工場実験のフローシート

工場実験はA社の光沢銅自動めっきに付属した既設の水洗処理工程の第2水洗槽に電解処理装置をくみこんで行った。フローシートを図1に示した。めっき槽は、約4,800l(蒸発面積は約5.5m²、水の蒸発量は24時間で最高約150l)、浴温度は40°C、めっき電流は約600~2,000A(断続)で取扱われる製品は主として亜鉛ダイキャストであった。銅めっき後の水洗槽は5槽あり、その後中和槽を通してニッケルめっき、銀めっき工程に入る。水洗槽は約100l/槽で第1水洗槽はめっき槽へそのまま戻す回収槽であり、他の第2~第5水洗槽は直列の向流水洗方式であった。実験に際して図1のように第2水洗槽は独立させ、第3~第5水洗槽は従来と同様に向流水洗とした。第2水洗水は処理用電解槽と180l/hの流量で循環させながら電解し、シアンを酸化分解させ銅を析出

* 日本大学理工学部(〒101 千代田区神田駿河台1-8)
Coll. of Sci. and Eng., Nihon Univ.

(1-8, Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101)

** 鎚大進金属製作所(〒124 葛飾区四つ木3-4-3)
Daishin Metal Works Co., Ltd. (3-4-3, Yotsugi,
Katsushika-ku, Tokyo 124)

させた。第2水洗槽は蒸発減量の補給だけで更新せずに連続使用した。第5水洗槽には流量計を通して約150l/hで給水し第3水洗槽からの排水のうちごく一部は第1及び第2水洗槽の補充にあて、残りの大部分は工場の最終排水処理槽に導いた。第1水洗槽の回収液の大部分はめっき作業終了時(1日1回)にめっき槽に戻した。第2～第5水洗槽はそれぞれ空気ではげしくかくはんした。電解処理をはじめて通算24日後、各水洗槽の濃度がそれぞれ平衡状態に近くなったことを確かめ、製品の形状が変らない期間である11日間にわたり各水洗槽の銅とシアン濃度、pH及び比導電率を測定し電解処理の効果を確かめた。

2-2 めっき液の組成及びくみ出し量

光沢銅めっき液の組成は、シアン化第一銅55g/l(金属銅として39g/l)、シアン化ナトリウム82g/l、水酸化ナトリウム30g/l及びB社製の光沢剤若干量を含み、pH13、比導電率97mS/cm(25°C)であった。

予備実験で同一形状の製品によるめっき液のくみ出し

Fig. 1 Flow sheet of the electrolytic treatment of the second rinse water in the process of copper cyanide plating under continuous circulation of the water.

Fig. 2 Relation between time and the concentration of residual copper in the rinse water.

量を次のようにして求めた。即ち更新した第1水洗水について、作業中2時間おきに1日4回試料を採取し銅の濃度を測定し濃度変化より概算した。なおこの測定は通算5回くり返し平均約1.2l/hを得たので、この値を基として実験を計画した。

2-3 処理用電解槽と電解条件

処理用電解槽は内部をゴムライニングした42×100×55cm(深さ)の鉄製のごくありふれた形のものを用いた。陽極には50×10×2cm(厚さ)の電解用黒鉛16枚をそれぞれアノードバックに入れたものを(有効表面積約200dm²)、陰極には28×45×0.1cm(厚さ)の銅板を10枚用いた。電解槽の壁側に配置した陰極の裏面はエポキシ樹脂で絶縁した。極間は4cmとし浴温は約40°Cに調節した。めっき作業中は4V, 30A(D_A, D_K共に0.15A/dm²)で10時間電解し、作業終了後は電流を10Aとして連続電解した。

またD_A及びD_Kを0.15A/dm²より最高1A/dm²に増したときの影響を調べる場合には、電解電流を50, 100, 150, 200Aに変え、そのときの電解槽流入口の銅の濃度(C₂')と流出口(C₂'')との濃度差を測定し、(C₂'-C₂'')/C₂'を求め処理率ηとし、そのときの循環流量R(l/h)を用いて仕事量η・C₂'・Rを求め、これより電流効率を計算した。なお第2水洗水の平均濃度C₂とC₂'とはほぼ等しかったのでC₂≒C₂'とし、実験に際してはC₂の銅の濃度として約130mg/l前後の値のときを選んで行った。

2-4 水洗水の分析

めっき作業開始前及び作業中は原則として2時間おきに各水洗槽より試料を採取し、pH、比導電率、銅及び全シアンの濃度を測定した。銅は0.01MのEDTA滴定法及び原子吸光度計法(島津AA-600)を用い、全シアンはJIS法⁴⁾により蒸留した後、0.01Nの硝酸銀滴定またはビリジンプラズロン比色分析法で行った。

Fig. 3 Relation between time and the concentration of residual CN in the rinse water.

3. 実験結果

3-1 銅及び全シアンの残存濃度

第2水洗水を連続循環電解処理した場合の各水洗槽の銅及び全シアンの濃度変化を図2及び図3にまとめた。

第1水洗水の銅及び全シアンの濃度は、めっき作業終了時にそれぞれ約4~8g/l及び8~10g/lになり、測定期間中の平均濃度は約5.2g/l及び7g/lに近い値と考えられる。

第2水洗水の銅及び全シアンの濃度変化は、約40~400mg/l及び90~700mg/lで、おおよその銅の平均濃度は約130mg/l、全シアンは約280mg/l位と考えられる。第3水洗水は銅及び全シアン共に約10mg/l以下で平均は約2~4mg/lであろう。第4水洗水の銅の濃度は2, 3の値を除けば約1mg/l以下であり、全シアンは0.1mg/l以下であった。第5水洗水については銅及び全シアンともに痕跡程度であった。なお通算63日及び86日後の第2水洗水の銅及び全シアンを測定したが、銅は180及び220mg/l、全シアンは270及び350mg/lとなり、何れも図2及び図3の濃度範囲内にあることを確かめた。

3-2 pHと比導電率

各水洗槽についてpHを測定した結果を図4に示し

Fig. 4 Relation between time and pH of the rinse water.

Fig. 5 Relation between time and the electric conductivity of the rinse water.

た。連続循環処理中の第2水洗水のpHは約9.7でほぼ一定となった(通算63日及び86日後も9.7, 9.8)第3水洗水は9以上, 第4水洗水は8前後で第5水洗水は水道水にほぼ近い値であった。

同様に比導電率の測定結果を図5に示した。第1水洗水は2~44mS/cm, 第2水洗水は約28~30mS/cm(通算63日及び86日後は31, 30mS/cm)で定常状態になっていることを確かめた。第3水洗水は1mS/cm以下第4及び第5水洗水は水道水に近い値であった。

3-3 電流効率

電解電流を30~200A(D_A , D_K 共に0.15~1.0A/dm²)の範囲で変化させた場合、なされた仕事量を2-3で述べた方法で調べ、結果を図6に示した。また電流効率を概算し図7に示した。電流を増しても電流効率が低下するので仕事量はわずかしかならないことがわかる。銅の濃度が130mg/lで、電流30Aのときの電解槽流入口と流出口との濃度差は約30~32mg/lで η は約0.25となった。また電流効率は約7~8%となった。

3-4 水洗に及ぼす影響及び節水について

第2水洗水は補給のみで全く更新せずに連続使用した。日数が経過するにしたがって、黒鉛陽極からの溶出または生成物と思われるもので着色しはじめ、1ヵ月後には透明だがうす茶色となった。その後それ以上濃くはならなかった。また陽極での酸化生成物であるシアン酸の加水分解が進み、かなり多量のアンモニアが生成し大気中に揮散した。この様な水洗水の状態での製品に対する悪影響が心配されたが従来水洗と何ら変らなかった。しかし各槽とも空気かくはんが不十分な場合には製品の表面に僅かなくもり、あるいはシミが発生することがあ

Fig. 6 Relation between η and applied current.

Fig. 7 Relation between current efficiency and current density.

った。これは、第2水洗水にアルカリ塩類が蓄積されるためではないかと考えられる。

第5水洗槽への補給水は150l/hであったが、どの位まで減らすと影響がでるか調べたが、約120l/hあたりが限度でそれ以下にすると製品にくもりが発生する場合が多くなった。

3-4 銅の析出及び黒鉛の消耗状態、電力消費量

析出銅は光沢がないが粒状や粉状でなく、よく母板に密着していた。電解をはじめて1ヵ月後の黒鉛陽極の表面は粉が手につく程度であったが、約4ヵ月後には膨潤した粗面となり、その後1年経過した後に部分的な崩壊がすすみ使用不能となった。電力消費量は約60kWh/月であった。

4. 考 察

4-1 連続循環処理したときの水洗水の濃度及び理論定常濃度

図1において、最初の実験計画はEの値に等しい水量 W_1 を第3水洗槽より第1水洗槽を通してめっき槽に流す予定であったが、工場の都合で2-1で述べたように一括して戻す方式に変更した。したがって図2及び図3のように第1水洗水の濃度変化はかなり大幅なものとなった。にも拘らず第2水洗水の濃度変化が少なかったのは連続循環処理したためである。もし最初計画した通りに第1水洗水を常時めっき槽に戻していたら第1水洗槽だけでなく、第2水洗槽の濃度変化を更に低くおさえられたに違いない。また本実験結果のおおよその平均値よりやや低い値を保つことができたものと推定される。第3～第5水洗水の濃度についても同様な影響を受けたであろう。

直列での向流水洗方式におけるKushner^{5),6)}の理論定常濃度式はよく知られている。いくつかの仮定の上に導かれた式をそのまま工業的な実験に適用できないが、本実験の問題点をより明らかにするためにこの式を応用し、第2水洗槽で循環処理される物質の収支を加え、次のようにかき改めて検討した。

条件として、水洗槽数は4槽とする。第2水洗槽は流量 $R(l/h)$ で循環処理する。第3水洗槽より $W_1(l/h)$ だけ第1水洗槽を通し、めっき槽に戻る。第3水洗槽より $W_2(l/h)$ は系外に排出させる。めっき液の濃度を C_0 、第1～第4水洗槽の濃度を $C_1 \sim C_4$ とし、各槽の濃度分布は均一とする。めっき液のくみ出し量を $\theta(l/h)$ とし各水洗槽の物質収支をとると次のようになる。

$$\text{第1槽} \quad C_0 \cdot \theta + C_3 \cdot W_1 = C_1 \cdot W_1 + C_1 \cdot \theta \quad \cdots (1)$$

$$\text{第2槽} \quad C_1 \cdot \theta = \eta \cdot C_2 \cdot R + C_2 \cdot \theta \quad \cdots (2)$$

(η は処理率)

$$\text{第3槽} \quad C_2 \cdot \theta + (W_1 + W_2) C_4 = (\theta + W_1 + W_2) C_3 \quad \cdots (3)$$

$$\text{第4槽} \quad C_3 \cdot \theta = (\theta + W_1 + W_2) C_4 \quad \cdots (4)$$

ここで $W_1/\theta = A$, $W_2/\theta = K$, $R/\theta = B$ とおくと

$$(1) \text{式は} \quad C_0 + C_3 \cdot A = C_1(1 + A) \quad \cdots (5)$$

$$(2) \text{式は} \quad C_1 = (1 + \eta \cdot B) C_2 \quad \cdots (6)$$

$$(3) \text{式は} \quad C_2 + (A + K) C_4 = (1 + A + K) C_3 \quad \cdots (7)$$

$$(4) \text{式は} \quad C_3 = (1 + A + K) C_4 \quad \cdots (8)$$

したがって

$$C_2 = \{(A + K) + (1 + A + K)\} C_4 \quad \cdots (9)$$

$$C_1 = (1 + \eta \cdot B) \{(A + K) + 1 + A + K\} C_4 \quad \cdots (10)$$

$$C_0 = [(1 + A)(1 + \eta \cdot B) \{(A + K) + 1 + A + K\} - A(1 + A + K)] C_4 \quad \cdots (11)$$

本実験では第1水洗水を一括して回収したので上記式は適用できない。基礎実験と異なり工場実験であるから影響を与える因子が多過ぎるが、参考までに C_1 の濃度を銅として5,200mg/l, $\theta = 1.2l/h$, $W_1 = 0$, $W_2 = 150l/h$, $R = 180l/h$, $\eta = 0.25$ として C_2 , C_3 , C_4 の理論定常濃度を計算したら、 $C_2 = 135$, $C_3 = 1$, $C_4 = 0.009$ となり実験で得られた平均値の $C_2 = 130$, $C_3 = 3$, $C_4 = 0.5$ と比べると水洗槽が終りに近づく程、誤差が大きいことに気付く。 C_3 は理論値の3倍、 C_4 は約50倍高い。 $C_4 = 0.5$ を基礎値として C_3 を求めると63となり実測値より1桁高い値であった。また θ や W_2 の値を少々変えて計算しても実測値に近い値を引き出すことはできなかった。

本実験における向流水洗槽の構造に特に欠点は見当らなかったし、原因としては各水洗槽で製品が水洗されるときに、製品のごく表面に付着した濃度の高い液が水洗水中に十分拡散しきれないうちに製品が次の水洗槽に移ったとしか考えられない。このことは当然のことだが、製品の形、水洗水の流量及びかくはんの状態、水洗槽での浸せき時間、温度、めっき液の物理化学的性質などと関係しているはずである。将来化学工学的な見地から検討を加え、より工業的に利用しやすいしかも水洗工程の改善にも役立つ式として導かれることが望まれる。

銅や全シアン濃度を低く保つことができれば資源の有効利用や環境保全がしやすくなるが、節水の観点から見直すと未だ検討の余地がある。それは第2水洗槽でのアルカリ塩類の蓄積についてである。図4及び図5のpH及び比導電率の値から分るように、アルカリ塩類はかなり蓄積された状態で定常になっているとみられる。pHも9位が望ましい。また電解質ももう少し低濃度でもよいように思われるが、電力消費量の増大とのかねあいも重要である。製品の水洗効果を増し、節水の効用と電力消費量などを含め、最も経済的な電解質の濃度を明らかにし、必要最少限の濃度まで第2水洗水中のアルカリ塩類を除くことも、例えばかく膜の併用⁷⁾など課題の一つである。

4-2 処理率、電流効率、不溶性陽極について

大型でありふれた構造の電解槽を用いて、電流及び電

流密度も小さく、循環流量も少ない条件下でシアン化銅の希薄溶液を連続循環電解で、銅及びシアンをどの位処理できただろうか。正確な値は直接得られなかった。そこで逆に第3水洗槽から排水処理槽に排出された量を平均濃度を用いて計算すると、銅及びシアン共に4g/日位となり、この値はめっき槽からくみ出された量の約1%以下にあたる。即ち直接回収を含めて99%以上処理されたと考えられる。

一方電流効率は30Aの電流で、銅が約7~8%、シアンが約39%位と推定され、実験室規模ではげしくかくはんしたときの基礎データ、銅が9.1%、シアンが46%と比べてそれ程低くはない。循環流量を増せば電流効率は増すはずだが、この電解槽ではそれ程期待できないだろう。

連続循環電解処理を工場実験で行ってみて、最も大きな課題はやはり不溶性陽極の寿命である。低電流密度で用いたにもかかわらず期待はずれであった。黒鉛の膨潤状態に光沢剤やその酸化生成物などが影響を与えていないか疑問がある。黒鉛に代わるもっと寿命の永い不溶性陽極、たとえばチタン白金、金属酸化物電極その他の材質について検討せねばならない。よい不溶性陽極を得てこそ循環処理用電解槽の小型化が可能であろう。

以上のべたことを基にして、筆者は銀めっき水洗水の連続循環電解処理を小型電解槽を用いて試みた。これについては別報でのべる。

5. 結 言

希薄なシアン化銅めっき水洗水につき、連続循環電解処理法が適用できるかどうか工場実験で検討した。その結果、本実験に用いたようなごくありふれた構造の電解槽でも、少ない電力消費量で連続循環処理ができた。第2水洗槽の処理に用いた場合、銅及び全シアンの濃度を

第1水洗の濃度の1/40及び1/25となった。また水洗工程から排出する銅及びシアンの量は1%以下となった。連続循環処理した第2水洗水は、着色し、シアン酸の加水分解でアンモニアを生成し揮散したが、製品の水洗には悪影響は及ぼさなかった。しかし、水洗水の、かくはんが不十分だと無光沢の部分やシミが発生しやすかった。また更新せずに長期間連続使用できた。節水をはかるためには、第2水洗水のアルカリ塩類の濃度とpHとを下げる必要があると考えられ、水洗効果、節水及び電力消費量を総合し最も適当な電解質の濃度を新たに検討すべきである。陽極として黒鉛の耐食性は不十分で、他の不溶性陽極材料についての検討が必要である。

終りに、実験用の電解槽その他の設備を御提供下さった㈱日東電化、大久保勝弘氏に感謝いたします。

(1979-1-11 受理)

文 献

- 1) A. Golomb; Application of Reverse Osmosis to Electroplating Waste Treatment Recovery of Nickel, Plating **57**, 1001 (1970)
- 2) 西村基; 岐阜県産亜炭によるクロムイオンの吸着, 名古屋市工業研究所報告, **51**, 1 (1974)
- 3) 今井雄一; 電解法によるめっき廃水中の濃厚シアンの処理, 本誌, **21**, 573 (1970); **16**, 288 (1965)
- 4) JIS, K-0102 工業排水試験法
- 5) J.B. Kushner; Rinsing Pollution and Natural Recycling of Plating Baths, Metal Finishing, **69**, 36 (1971), **69**, 54 (1971)
- 6) JAMF クローズドシステム研究委員会; クローズドシステムへの挑戦, 15 (1974)
- 7) 電解法による産業排水処理技術の実際, 科学技術開発センター (1973)