無電解めっき廃液中の有価物の回収と利用

神戸 徳蔵^{*1}, 熊谷八百三^{*2}, ト部 啓^{*3}
杉原 秀樹^{*4}, 杉山 彰一^{**}

Utilization and Recovery of Useful Ingredients in the Exhausted Electroless Plating Solutions

Tokuzo KANBE^{*1}, Yaomi KUMAGAI^{*2}, Kei URABE^{*3},
Hideki SUGIHARA^{*4} and Shoichi SUGIYAMA^{**}

無電解ニッケル、無電解銅めっき廃液中の有価物であるニッケル、銅を無機物上に析出回収し、これをプラスチックと複合化して電磁波シールド材とする。また、有機物で利用できる物は回収してめっき液へリサイクルを行う。

1. まえがき

近年、電子機器産業、自動車産業等の発展に伴って、表面処理の一つの方法である電気を使用しないで、金属イオンを化学薬品の還元作用によって製品又は素材上に金属として析出させる無電解めっきが多く使われようになってきている。

この無電解めっきとしては、無電解銅、無電解ニッケルめっきが最も広く使用されており、無電解銅めっきはプリント配線基板や、プラスチックを金属化するのに、また無電解ニッケルめっきは磁気ディスク、電磁波シールド材、抵抗体、エンジン、ピストン、シリンダ、ベアリング等の表面処理として利用されている。

無電解銅めっき液及び無電解ニッケルめっき液は化学還元反応によって銅及びニッケルを製品又

は素材上に析出させるため、金属イオンである銅及びニッケルイオンと還元剤であるホルムアルデヒド及び次亜リン酸に不足をきたす。これらを補充するため、一般には硫酸銅及び硫酸ニッケルとホルマリン及び次亜リン酸ナトリウムが追加されて継続して利用されている。

しかるに、無電解めっきは、現状ではいかに精密な管理を行っても、化学還元反応で副生成するギ酸及び亜リン酸と硫酸ナトリウム等によりめっき液が分解して製品及び素材の性能をそこなう。よって、分解以前に廃棄がなされている。

これらの無電解めっき廃棄液（以下老化廃液と呼ぶ）は、多くの銅イオン及びニッケルイオンと有機化合物イオンを含んでいるため、このままでは公害規制値を守ることができない。

すなわち、無電解銅めっき液は銅イオンがEDTA（エチレンジアミン四酢酸）、及び酒石酸と錯塩を形成しているため、一般に銅イオンを除去するアルカリ法では銅イオンを沈殿させることが困難である。また、EDTA、酒石酸はCOD、BOD、窒素の原因物質であり、今までの方法では多量に含まれているこれらを除去することが困難である。

無電解ニッケルめっき液のニッケルイオンはpH緩衝剤、錯化剤等の影響により無電解銅めっき液の場合と同様に除去が困難である。また、pH緩衝剤、錯化剤等に有機酸が使用されているため、COD値、BOD値、リンの規制を守ることが困難である。

以上に述べた問題のある無電解めっき老化廃液を処理するために、老化廃液中に残存する還元剤

・製品科学研究所
(〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1-4, ☎0298-54-6603)
Industrial Products Research Institute
(1-4, Higashi 1-chome, Yatabe-cho, Tsukubagun, Ibaraki 305)

・東洋テルミー㈱
(〒103 東京都中央区日本橋浜町2-9-5, ☎03-667-7551)
Toyoterumi Co., Ltd.
(9-5, Nihonbashi-hama-cho 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103)

を利用して、無機フィラー（雲母など）上に銅及びニッケルを還元析出させて除去を行う方法によって公害規制を守ると共に得られた金属化無機フィラーの有効利用を図る。他方有機化合物について、EDTAでは、酸性領域で沈殿除去し、酒石酸についてはカルシウム塩として除去を行う。また、無電解ニッケルめっき液の中で多く使われているコハク酸、リンゴ酸は溶媒抽出法で除去を行う。これら有機化合物はいずれも有価物質なので無電解めっき液のリサイクル化への利用を図る。

2. 金属及び有機物の回収

2. 1 老化廃液中の主要物質

2.1.1 銅めっき老化廃液

プリント配線基板製造のめっき工場から廃棄された酒石酸系老化廃液中には主として次の物質が含まれている。

ギ酸23g/L、塩素イオン8g/L、硫酸イオン18g/L、酒石酸カリウムナトリウム96g/L、銅イオン2g/L、ホルマリン9g/L、また、EDTA系老化廃液中には主として次の物質が含まれている。

ギ酸35g/L、硫酸イオン16g/L、EDTA34g/L、銅イオン2.6g/L、ホルマリン12g/L。

一方プラスチックめっき工場から廃棄された老化廃液中には次のものが含まれている。

これらの値は固定されたものでなく、表1に示すようにめっき工場のスケジュールによって常に

変化している。

2.1.2 ニッケルめっき老化廃液

機械金属部品のめっき工場から廃棄された老化廃液中に含まれる主な物質は次のようなものであり、工場により、また同一工場でも排出日によってその濃度も異なるが、おおよそ次の範囲の量が含まれている。

次亜リン酸イオン42～52g/L、亜リン酸イオン23～95g/L、リンゴ酸17～46g/L、硫酸イオン24～39g/L、ニッケルイオン4～6g/L。

2. 2 金属の回収

2.2.1 ニッケルの回収

アミノ化合物で被覆した粉体1g当たり 1.2×10^{-7} モル/Lパラジウムの塩酸酸性溶液で処理したものをニッケル回収の粉体とした。ニッケルの回収としては滴下法とバッチ法について行った。

滴下法では還元反応の速度を制御しながら行うことができ、特に表面積の大きな粉体上に回収する場合には効果的である。リンゴ酸系のめっき液は通常pH5前後で使用されており、老化廃液についてバッチ法でpH5.5以上で還元析出反応を行う場合、分解反応が起こりやすい。滴下法ではpHが高いところでは安定性が悪いが、希薄な溶液状態で反応を進行させれば不安定な状態であるが、分解にいたらず還元析出反応が継続する。滴下法では、図1に示すようにpH6.5以上で回収率が98%以上となり、その時の還元効率は約40%に達し、老化廃液中の次亜リン酸を有効に利用する

表 1 無電解銅めっき老化廃液組成

	単 位	平 均	最 高	最 低
pH	—	—	10.05	9.92
ギ 酸 イ オ ン	mol/L	0.870	0.982	0.710
硫 酸 イ オ ン	mol/L	0.177	0.132	0.099
酒 石 酸 イ オ ン	mol/L	0.160	0.179	0.137
ナトリウムイオン	mol/L	1.056	1.243	0.895
カリウムイオン	mol/L	0.128	0.154	0.100
銅 イ オ ン	mmol/L	0.340	0.976	0.010
ホルムアルデヒド	mol/L	0.112	0.174	0.059
COD	100ppm	2.61	3.61	1.08

ことができる。パッチ法の場合は、回収率は高くても87%程度しか達成できず、さらに回収率を上げるためには次亜リン酸ナトリウムを添加する必要がある。いずれの方法でもpHが高くなるにつれて回収率は高くなる。しかしpHの低いところでは滴下法は効果的でない。

図1 めっき廃液のpHとニッケル回収率の関係

図2 還元効率と体積固有抵抗の関係

次亜リン酸の還元効率から得られたニッケル被覆粉体（ニッケルめっきマイカ）の電気抵抗について調べた。その結果を図2に示す。それによると、次亜リン酸の還元効率の相違で得られた同一金属化率（35%前後）の粉体の体積固有抵抗は、還元効率が高い状態で得られたものは低く、また、リン含有量も少ない。したがって滴下法でpH6.5以上で回収したニッケル被覆粉体は密着性が保証されれば導電性フィラーとして有効に利用できる可能性がある。

2.2.2 銅の回収

アミド化合物で被覆した粉体1g当たり 1.4×10^{-6} モル/Lのパラジウムの塩酸酸性溶液で処理した後、2.6g/Lの銅イオンを含有するEDTA老化廃液に投入した。pH12、温度75℃で還元析出を行った。残存 Cu^{2+} の量から回収率を求めた結果は、99.1%、残存量23ppmであった。X線回折の結果、得られた皮膜からは亜酸化銅が僅かながら検出された。回収した銅の皮膜は短期間に酸化が進行するため、再利用するには、酸化防止処理を工夫する必要がある。

2.3 無電解銅めっき老化廃液から錯化剤の回収

図3 EDTAの回収率におよぼす銅イオン濃度の影響

2.3.1 無電解銅めっき老化廃液から
EDTAの回収

銅イオンを約99%除去した無電解銅めっき老化廃液を使用してpH 2以下でEDTAの分離除去を行うと老化廃液中の全EDTAの95%の回収が可能となる。

EDTAの回収における残存Cu²⁺の影響についての結果を図3に示す。Cu²⁺の残存量に比例して回収率は直線的に減少する。Cu²⁺を含まないEDTA単独の溶液から同様の手順で沈殿を生成させ、回収を行っても操作時の損失や溶解性から100%は回収されず、約96%となった。粉体上へのCu²⁺の還元析出後の残存Cu²⁺量は25ppm以下であり、上述の実廃液で行った実験の回収率約95%とも一致する。回収EDTAには一部銅イオンが包含されており、着色しているが再利用においては問題がない。

2.3.2 無電解銅老化廃液から
酒石酸の回収

酒石酸系無電解銅老化廃液の回収に対象である酒石酸(表1)は最高0.179モル/L、最低で0.137モル/L、平均濃度は0.160モル/L、である。一般的に酒石酸濃度の低い方が分離回収が困難と考えられるので酒石酸濃度0.142モル/Lの老化廃液を使用して実験を行った。

カルシウム化合物添加による酒石酸の分離には、カルシウム化合物として、塩化カルシウム水酸化カルシウム、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウムを使用した。酒石酸濃度0.142モル/L含む老化廃液1L(pH 10.02)に

前述するカルシウム化合物を酒石酸のモル数より少し高い1.05倍の濃度である0.15モル/Lの水溶液1Lを添加し、1日放置後沈殿物を分離した。その結果を表2に示す。

表2より沈殿物量が最も多いのは硫酸カルシウムを使用した場合である。硫酸カルシウムは溶解度が小さく水に溶けにくい、硫酸イオンが強酸イオンであるため、酒石酸イオンと置換して酒石酸カルシウムの沈殿を形成する。しかし、過剰の硫酸カルシウムも沈殿中に混入するために廃液中の酒石酸がすべて酒石酸カルシウムとして沈殿を形成した場合より多い沈殿物が得られている。

次に沈殿物の多いのは塩化カルシウムの場合で、沈殿物のほとんどは酒石酸カルシウムであり、酒石酸残存濃度は他のカルシウム化合物の場合より低く、除去率は99.3%と最も高い値を示した。以上の予備実験から塩化カルシウムを使用することにして以下の実験を行った。

塩化カルシウムの添加量の影響について酒石酸0.14モル/L、硫酸0.10モル/L含む老化廃液1Lに塩化カルシウム0~1.35モル添加して酒石酸イオンと硫酸イオンの濃度変化をイオンクロマトグラフで測定した。その結果を図4に示す。

図4から酒石酸(Tart略)と塩化カルシウムは等モルで反応して酒石酸カルシウムとなるが、大部分は酒石酸イオンの減少として現れている。この結果より酒石酸イオンと硫酸イオンが共存しても酒石酸イオンのみを選択的に分離回収することが可能である。また老化廃液中に含まれる約0.7mol/Lのギ酸はカルシウムで沈殿除去する

表2 カルシウム化合物による酒石酸除去

	添加量 (1Lにつき) (mol)	沈殿物 (g)	ろ液 pH	酒石酸残 存濃度 (mol/L)	除去率 (%)
廃液	0	0	10.02	0.142	—
CaCl ₂ 添加	0.15	22.75	18.71	0.001	99.3
Ca(OH) ₂ 添加	0.15	17.55	13.12	0.105	26.1
CaO 添加	0.15	14.85	12.93	0.121	15.8
CaSO ₄ 0.5H ₂ O 添加	0.15	26.18	8.43	0.001	99.3
CaCO ₃ 添加	0.15	13.25	9.49	0.142	0

図4 塩化カルシウム添加量の影響

図5 酒石酸除去に及ぼすpHの影響

ことは困難である。それはギ酸カルシウムの水に対する溶解度が大きいためである。

沈殿生成に与えるpHの影響について老化廃液1 Lに12N塩酸、25%水酸化ナトリウムを加えてpH 1～13までの所定の値に維持しながら0.15モルの塩化カルシウムを加えて沈殿を形成させ、それをろ過しろ液中に含まれる酒石酸イオンと硫酸イオンを測定することによって検討した。その結果を図5に示す。

図5に示すようにpH 1では酒石酸イオンは分離除去されないがpH 2から急激に減少して分離

図6 酒石酸カルシウムからの酒石酸の分離

除去がなされている。pH 3以上ではほぼ完全に沈殿として分離除去が可能である。これに対して硫酸イオンはpH 2以下では沈殿物として除去されるがpHが高くなるにつれて急激に残存硫酸イオン濃度の増加が認められ、pH 5以上で一定の濃度を示す。

これらの結果から酒石酸イオンを硫酸イオン共存下で沈殿分離するためには、pH 5以上の条件で行うことが必要である。

Cu^{2+} の影響についてはEDTAの回収の場合と異なり、残存 Cu^{2+} の影響は少なく0～500ppmの間でpH4.0の場合で94.5～97%またpH9.0の場合で98～99.5%が回収できる。

得られた酒石酸カルシウムから再び酒石酸を溶離させることが、再利用のために必要である。そこで老化廃液に塩化カルシウムを加えて得られた酒石酸カルシウムの沈殿物10 gに0.18～1.08モル/L硫酸100mLを加えて酒石酸を分離する実験を行った結果を図6に示す。

図6に示すように酒石酸カルシウムの沈殿を含む水溶液は硫酸濃度が増加するにつれて酒石酸イオンとなりそれが増加する傾向を示し0.425モル/Lではほぼ一定となり、それ以上では硫酸イオンが増加する。これより酒石酸カルシウムの沈殿10 gでは0.425モル/L硫酸100mLではほぼ完全に酒石酸を溶離することが可能である。

図6に示すように酒石酸カルシウムと硫酸の反応はモル比で0.95から1.00で行われることが認

図7 有機物の回収率とpHとの関係

められ 0.425モル/Lまで添加した硫酸は硫酸カルシウムとなり、ろ液中の硫酸イオンの増加は認められない。しかし、それ以上の硫酸の添加は硫酸と酒石酸の混合液を形成することになり、再利用上好ましくない。

2. 4 無電解ニッケルめっき老化廃液から有機物の回収

溶媒抽出法等を参考にして抽出溶媒として酢酸エチルを使用した。酢酸エチルを用いて連続して、3回抽出を行った場合、pHの変化が回収率に及ぼす影響については老化廃液に塩酸及び水酸化ナトリウムを加えてpHを変化させて実験を行った。その結果を図7に示す。図よりpH 8以上おいての回収率はリンゴ酸、コハク酸、各々3%、8%以下であった。また酸性条件での回収率はpH 6から急激に増加しpH3.2ではほぼ一定で22%、55%であった。

このことから抽出法による効果的な回収を行うためにはpHを3.2以下に保つことが必要であることがわかった。

回収率の向上が期待される酸性条件下でリンゴ酸の回収率が22%に留まった事から、抽出法による緩衝剤の回収はリンゴ酸等の水溶性の高い物質に対しては限界があり、今後抽出法以外の方法も含めて引き続き検討が必要である。

3. 有効利用

図8 無電解ニッケル析出量の異なるマイカをPP樹脂に15Vol%充填した場合の電磁波シールド性

図9 ガラス繊維二層めっき複合プラスチックの電磁波シールド性

金属回収によって得られた平均粒子径 $4.9\mu\text{m}$ の金属化マイカをPP樹脂に約15Vol%（金属化率40～80%）充填することによって40～70dBの電磁波シールド性を有する平板（又は「材料」）を作成することができる（図8）。またガラス短繊維二層めっき品（Cu, Ni）をPP樹脂に充填した場合とポリエステル繊維めっき品をPE樹脂に充填した場合の電磁波シールド性をそれぞれ図9、10に示す。

他方、導電性塗料としてアクリル樹脂塗料に金属化マイカ及びアクリル短繊維を混入したものは電磁波シールド性塗料として使用可能である（図

(1) PE/ポリエステル繊維 (45 μ m ϕ ×5.0mm, Ni μ さ1.41 μ m, 金属化率43.4%), Vf=5%, t=1mm, wf=11%
(2) PE/ポリエステル繊維 (45 μ m ϕ ×2.0mm, Ni μ さ1.49 μ m, 金属化率44.6%), Vf=12%, t=1mm, wf=20%

図10 PE/金属化ポリエステル繊維の
電磁波シールド性

(1) 銅めっきマイカ・アクリル塗料,
塗装板 wf=70% 塗膜厚 48 μ m
(2) 銅めっき合成繊維・アクリル塗料,
塗装板 wf=30% 塗膜厚 83 μ m
(3) ニッケルめっき合成繊維・アクリル塗料,
塗装板 wf=40% 塗膜厚 98 μ m

図11 金属化塗膜による電磁波シールド性

11)。

図8～11のシールド性測定は, ASTM E S 83-7に準拠した近接電界シールド性能測定用治具によるものである。

4. まとめ

無電解めっき老化廃液の有価物回収と利用につ

いての結果のまとめを以下に示す。

(1)無機フィラー上にニッケルを析出回収するのに, 無機フィラーとしてマイカを用い, この表面をパラジウム捕捉性のアミノ化合物で処理した後, パラジウムを捕捉させてから熱水中に分散させ, 老化廃液を滴下しながらpHを6.5以上に調整する方法で行い98%以上の回収が可能になった。また銅についてはアミド化合物で処理した後, パラジウムを捕捉させてからバッチ法によって回収を行い, 99%の回収を可能にした。

(2)無電解銅めっき老化廃液中のEDTA, 酒石酸の回収について, EDTAの場合はpHメータによる管理によってpH約2で銅錯体を形成していないEDTAの95%を沈殿回収することを可能にした。次に酒石酸の場合は塩化カルシウム水溶液を用いて酒石酸カルシウムとして約99%を沈殿回収した。次に酒石酸カルシウムを硫酸で酒石酸として約90%溶離させることを可能にした。また, 回収したEDTA, 酒石酸は無電解銅めっき液の再利用が可能であった。

(3)無電解ニッケルめっき老化廃液中のコハク酸, リンゴ酸は酢酸エチル抽出法によって行い, pH 3.2以下でコハク酸約55%, リンゴ酸約22%回収できることを可能にした。また, 回収したコハク酸, リンゴ酸は無電解ニッケルめっき液への再利用が可能であった。

(4)無機, 有機の粉体または, 繊維にめっきを施し, 得られた導電性物質を電磁波シールド性の筐体用フィラーあるいは, 導電性塗料フィラーとして利用することにより, 今日社会問題となりつつある電磁波障害の解決に役立つことを見出し, 回収金属の有効利用を可能にした。

参考文献

- 1) 神戸徳蔵他; 環境保全研究成果集, 59年度 71 (1985), 60年度61 (1986)
- 2) ASTM Designation; E S 7-83, American Society for Testing and Materials (1983)
- 3) 針谷栄蔵, 右馬野雅弘; 電子通信学会技術研究報告, EMC J 83-13 (1983)
- 4) Fowler, N. E. Litman, A. M; Plastics En-

gineering, June, 29 (1981)

研究発表

5) 川手弘明, 池田哲夫; 昭和61年度電子通信学会総

(口頭)

合全国大会, 講演論文集, 7-289 (1986)

6) ト部 啓; 強プラスチック, 31, 11, 535 (1985)

1) 熊谷八百三他; ニッケルめっき廃液中からニッケル金属の無機粉体上への回収, 第11回産業公害総合推進会議

2) 神戸徳蔵他; 金属皮膜を有する無機粉体の製法と
その利用, 金属表面技術協会第73回講演大会
(1986)

本協会刊行物ご案内

○セミナーテキスト

1. 塗膜性能—成膜技術の進歩 (昭和59年6月)

(第2部) 最近の研究の進歩

定価 2,000円 (送料 200円)

2. 物理的手法による表面改質 (昭和61年6月)

8. 膜の密着性 (37巻9号)

以上, 一冊 3,000円 (送料 300円)

定価 1,600円 (送料 200円)

3. 現在, 表面の解析はどこまで可能か?

○実務表面技術誌特集号

(昭和62年1月)

1. 表面処理鋼板の上手な使い方 (26巻6号)

4. 光と表面技術 (昭和62年5月)

2. 電気めっき技能検定 (26巻7号)

以上, 一冊 3,500円 (送料 300円)

3. 最近の公害規制の動向 COD規制対策 (27巻3号)

○第2回ARS浜名湖コンファレンス・テキスト

「AI表面皮膜構造の解析」他9件, B5版97ページ

4. 鋳物の表面処理 ダイカストを中心として

(27巻6号)

定価: 会員 4,000円, 一般 5,000円 (送料込)

5. プラスチックの表面処理 (27巻11号)

○金属表面技術誌特集号

1. 非晶質めっき (32巻12号)

6. 不溶性陽極 (28巻6号)

以上, 一冊 700円 (送料 100円)

2. 21世紀へ向かうアルミニウム・アノード酸化皮膜
(33巻5号)

7. 特殊機能性塗料 (30巻5号)

3. 鋼板の連続めっき (33巻10号)

8. 自動車の防食法 (32巻6号)

4. エレクトロニクスと表面処理技術 (34巻6号)

9. 表面処理—過去・現在・未来 (32巻11号)

5. CVDの進歩 (35巻12号)

10. めっき前処理

(33巻8号)

6. 表面分析—表面分析から何がわかるか (36巻12号)

以上, 一冊 800円 (送料 150円)

以上, 一冊 1,100円 (送料 150円)

7. 35周年記念増刊号 (36巻13号)

(第1部) 先端技術における表面処理