無電解ニッケルめっき廃液の酸化処理

王 存*, 日 根 文 男*

Treatment of Waste Solution in Electroless Nickel Plating Line

Cun WANG* and Fumio HINE*

Waste treatment was studied in the electroless nickel plating line. "COD constituents" in the waste solution such as hypophosphite, phosphite, and organic compounds were oxidized completely by hypochlorite in the presence of a small amount of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ redox catalyst in the form of the chloro complex. Phosphates and sulfates are precipitated by adding calcium salt. The filtrate is mixed with caustic soda to precipitate metal hydroxide, mostly nickel hydroxide. The reaction is simple and fast, and the process is relatively cheap compared to conventional procedures.

Key Words: Electroless Nickel Plating, Waste Treatment, Oxidation, Catalytic Process

1. 緒 言

無電解ニッケルめっき廃液は次亜リン酸イオン、亜リン酸イオン、硫酸根、有機酸（主としてリンゴ酸）、ニッケルイオンなどを含んでおり、これらを単一の方法で一括処理することは困難である。酸化、沈殿分離、電気透析、バクテリアによる有機物の分解、イオン交換樹脂による分離などが既に発表されているが、いずれにも一長一短がある^{1)~3)}。

亜リン酸イオンと硫酸根はカルシウム塩によってそれぞれ CaHPO_3 および CaSO_4 として、また Ni^{2+} はアルカリの添加によって水和酸化物として沈殿するが、次亜リン酸イオンはそのままでは沈殿しないので、予め HPO_3^{2-} または PO_4^{3-} まで酸化する必要がある。有機酸も処理し難い物質で、例えば大過剰の次亜塩素酸塩を添加しても容易に酸化されない。

イオン交換膜を使用する電気透析やイオン交換樹脂による分離の原理は極めて明確で優れた方法ではあるが、現実には交換膜や交換樹脂の選定が難しく、高価であり、また操作が面倒である。

ここでは次亜リン酸塩、亜リン酸塩、有機酸など、無電解ニッケルめっき廃液中に存在する還元性物質を次亜塩素酸塩で酸化し、また硫酸塩、亜リン酸塩および酸化処理で生成したリン酸塩などをカルシウム塩として沈殿させ、環境保全に支障のある化学種が廃液中に含まれないことを基本方針として研究した。

無電解ニッケルめっきの還元剤 H_3PO_2 の酸化電位はかなり卑である ($\text{H}_3\text{PO}_2/\text{H}_3\text{PO}_3$ $E^0 = -0.499\text{V}$ vs. SHE @ 25°C) が⁴⁾、現実には陽極酸化し難い。リンゴ酸の陽極酸化もまた困難である。

このような系に対して種々のレドックス系液相酸化触媒が有効に働くであろうと考えて $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ を使用した結果⁵⁾、廃液中に含まれている成分を化学量論的にはほぼ完全に酸化できることが分かった（反応 (1) および (2)）。

反応の経路は次の通りである：

ここに R_{ed} および O_x はそれぞれ注目する化学種の還元態および酸化態を示す。生成した $\text{CuCl}_m^{-(m-1)}$ は塩素（次亜塩素酸イオン）で液相酸化されて $\text{CuCl}_n^{-(n-2)}$ になる。

または

すなわち実際の酸化反応は $\text{CuCl}_n^{-(n-2)}$ によって進むが、総括反応の酸化剤は Cl_2 または ClO^- である。

これらの反応は相当量のアルカリを消費する。亜リン酸塩と次亜リン酸塩はともにリン酸まで酸化される。また有機酸が酸化されて CO_3^{2-} または CO_2 を生成する。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ および CaCO_3 の溶解度積は極めて小さく ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 2×10^{-29} , CaCO_3 9×10^{-9})、亜リン酸カルシウムも水に難溶である。従って廃液の酸化処理に先立って亜リン酸塩をできる限りカルシウム塩として沈殿

* 上村工業(株) 中央研究所 (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
C. Uyemura & Co., Ltd., Central Res. Lab. (5-1, Deguchi
1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

分離すればそれだけ酸化の負担が軽くなる。すなわち廃液に CaCl_2 または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて CaHPO_3 と CaSO_4 を沈殿分離した後、その上澄み液を酸化処理するのが得策である。

2. 実験方法

廃液中の処理すべき成分である次亜リン酸塩、亜リン酸塩、リンゴ酸、および Ni^{2+} の単味溶液を用いて酸化や沈殿生成の様子を調べ、次いで実際の廃液について試験した。

リンゴ酸と SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ法、亜リン酸と次亜リン酸はヨード滴定、また Ni^{2+} は分光光度法によって分析した。ただし混合溶液（廃液）中では相互に影響して分析できない場合が多いので、例えば COD 値など、他の数値によって反応の推移を推察した。

予備実験では 500mL ビーカを、また処理実験では 1 ～ 2 L ビーカを反応容器とし、マグネチックスターラを用いて連続かく拌条件の下で実験した。図 1 に溶液温度の経時変化の一例を示す。激しい発熱反応で、反応開始と同時に温度が徐々に上昇し、50℃ になるとその速度が急に大きくなって最高温度に達する。また反応終了後は徐々に放熱して温度が降下する。ここでは反応開始直後から 50℃ までの比較的溫度上昇の緩やかな範囲を誘導時間、その後の最高温度に達するまでを反応促進時間、また反応終了後の温度降下域を放熱期間と呼ぶ。注目する反応が速やかで供試液の組成を経時的に分析するなどの常法で反応の推移や終点を調べるのが困難なのでこの温度の時間変化を基に考察した。

3. 結果と考察

3. 1 単味溶液による予備実験

無電解ニッケルめっき廃液の成分濃度は操作条件、特にターン数によって著しく異なるが、表 1 にその一例を

Table 1 An example of the chemical composition of waste solution in the electroless nickel plating line.

Constituents	Concentrations
NiSO_4	20～30g/L
NaH_2PO_2	25～30g/L
Na_2HPO_3	100～150g/L
org. acid (malic acid)	10～40g/L
Na_2SO_4	60～120g/L
pH	4.5～4.6
Ni^{2+}	0.1M
$\text{H}_2\text{PO}_3^{2-}$	0.3M
HPO_3^{2-}	1 M
SO_4^{2-}	0.4M
Na^+	3 M
malic acid	0.3M

示す。いわゆる COD 成分は $\text{H}_2\text{PO}_3^{2-}$ 、 HPO_3^{2-} 、および有機酸であると考えられる。

従って COD 成分、特に有機酸の除去処理が先決課題であるが、いずれも容易に酸化されない。従って $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ レドックス系触媒を使用し、単味溶液による予備実験を行い、反応の模様を調べた。図 2 ～ 7 はリンゴ酸溶液の酸化反応に対する諸因子の効果や影響を調べたものである。

$\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ 酸化還元反応は塩化物錯体の形で起こり、COD 成分の酸化に寄与する（式 (2)）から錯体形成に必要な Cl^- が溶液中に存在しなければならない。従って NaCl 添加量の影響を調べたところ、広い濃度範囲（0 ～ 80g/L）で酸化処理に対して食塩の影響を認めなかった。これは酸化剤として使用した次亜塩素酸塩に含まれている Cl^- と、反応によって生成する Cl^- が寄与するので改めて塩化物（例えば食塩）を補給する必要のないことを示している。

Cu^{2+} 濃度は反応の誘導時間に著しく影響する（図 2）。いま 50℃ に昇温するまでの時間 t を Cu^{2+} 濃度 C に対して点描すれば図 3 に示すように

Fig. 1 An example of the temperature vs. time curves during oxidation of DL-malic acid with hypochlorite.
DL-malic acid 0.3M, pH=8, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 165g/L, CuSO_4 20g/L, NaCl 60g/L.

Fig. 2 Effect of the addition of Cu^{2+} on the oxidation of DL-malic acid.
DL-malic acid 0.3M, pH=8, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 132g/L

Fig. 3 Induction period as a function of the Cu^{2+} concentration.

$$t = 10^4 [\text{C}]^{-2} \dots\dots\dots (8)$$

となる。一方、被処理液の温度 $> 50^\circ\text{C}$ の時の昇温速度 (反応速度) は Cu^{2+} 濃度に殆ど無関係であった。従って $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 酸化還元反応は比較的低温域での反応速度を律していることが分かる。

pHの影響は更に複雑である。有機酸の酸化が進むとともに pH が低下し (式 (7) 参照), また水溶液中の活性塩素の形態と濃度分布は pH に依存し⁶⁾, pH < 2 では Cl_2 が, pH が 4 ~ 6 の間では HClO が, pH > 9 では ClO^- が主な化学種である。一般に化学溶解した化学種 (HClO , ClO^-) が強い酸化性を有するのに対して, 分子態で溶解している化学種 (Cl_2) の酸化力は弱い, Cu^+ の Cu^{2+} への酸化は濃厚塩酸溶液中で速やかに進むことが分かっている⁷⁾。初期の pH が異なる供試液の実験結果では低温域 (誘導期間) の様子がかなり違い, 初期 pH の低い溶液の誘導時間が他の場合に比べて短い。

図 4 と 5 はリンゴ酸と $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ の濃度の影響を, また反応促進域での昇温速度と濃度の関係をそれぞれ図 6 と 7 に示す (対数表示)。いま昇温速度が反応速度に比例するとすれば反応速度はリンゴ酸濃度に対して 1 次 (図 6), また次亜塩素酸塩に対して 3 次 (図 7) となっている。式 (7) の次亜塩素酸塩をカルシウム塩とすれば

となっていることが分かる。

他の COD 成分である H_2PO_2^- および HPO_3^{2-} につ

Fig. 4 Temperature vs. time curves as functions of the concentration of DL-malic acid.

$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 88g/L, pH=8, CuSO_4 20g/L, NaCl 33g/L

Fig. 5 Temperature vs. time curves as functions of the concentration of $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

DL-Malic acid 0.3M, pH=8, CuSO_4 20g/L, NaCl 60g/L

Fig. 6 Temperature increment vs. concentration of DL-malic acid.

Fig. 7 Temperature increment vs. concentration of $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

いてもほぼ同様な結果を得た。これらを基に実際のめっき廃液の処理を試みた。

3. 2 めっき廃液の酸化処理

表1の廃液組成を参照して作製した酸化処理フローシートを図8に示す。反応槽1に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ または CaCl_2 を添加して HPO_3^{2-} と SO_4^{2-} を沈殿させ、沈降またはろ過分離する。反応および分離操作の難易は多分に溶液のpHに依存し、 $\text{pH}=6$ が適当である。従って苛性ソーダでpHを調製した後、 $[\text{HPO}_3^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}]$ に当量の

CaCl_2 を添加してもよいが、消石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ でpHを調製すればこの Ca^{2+} が沈殿反応に利用でき、またその分 NaCl 生成量が減るので有利である。上澄液またはろ液を反応槽2で酸化する。ここでリンゴ酸などの有機酸は CO_2 と H_2O に、 H_2PO_2^- および HPO_3^{2-} は PO_4^{3-} まで酸化される。pHがやや高い方が反応の始動が容易であるが、リンゴ酸などの酸化によって H^+ が生成してpHが著しく低下する。 CaCO_3 は $\text{pH}=10$ で沈殿するので予め過剰のアルカリを添加するか酸化がほぼ終了した後、アルカリを添加して母液のpHを10付近にする。このpHでは Ni^{2+} や Cu^{2+} も水和酸化物としては完全に沈殿する。

ここに $x=\text{Cl}^-$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/3\text{PO}_4^{3-}$ スラッジを沈降またはろ過分離し、ろ液のpHを調製し、分析して放流する。反応槽1および2においてスラッジ濃度が高く、取り扱いに不便な場合にはこの排水の一部を循環して利用する。

反応槽1および2で生成し、母液から分離したスラッジをフィルタプレスで脱液し、そのろ液を反応槽2に返送する。ケーキを清水で洗浄し、再度フィルタプレスで脱液して投棄する。このろ液をろ過機2の排水貯槽に送る。

投棄すべきスラッジ中のNiおよびCu水和酸化物を除去する必要がある、あるいはNi(Cu)を回収する場合

Fig. 8 An example of the process flowsheet.

Table 2 Results of treatment of waste solution obtained from plant.

Exp.	Procedure	COD (mg/L)	Na ₂ HPO ₃ (M)	NaHPO ₂ (M)	Ni ²⁺ (g/L)
A	Solution volume= 1 liter	36,500	0.49	0.28	—
	After addition of 1.4mol CaCl ₂	36,500	0.27	0.26	8.15
	Diluted doubly with water				
	After addition of 260g Ca(ClO) ₂	20	—	—	—
B	After pH adjustment to 11	—	—	—	<40mg/L
	Solution volume= 1 liter	20,800	0.03	0.38	—
	After addition of 1.4mol CaCl ₂	19,200	0.02	0.33	8.10
	Diluted doubly with water				
	After addition of 120g Ca(ClO) ₂	100	—	—	—
	After pH adjustment to 11	—	—	—	<40mg/L

合にはフィルタプレス1のケーキを硫酸で処理してNiSO₄およびCuSO₄として抽出した後、フィルタプレスで脱液し、ケーキを水洗して廃棄する。またろ液をアルカリ性の添加によって再沈殿してNi分(Cu分)を回収する。

実際のめっき廃液を図8のフローシートの順序に従って酸化処理した。反応の進行を図1で説明した温度上昇で追跡した。個々の成分分析が困難なため、COD値で比較した。

操作はいずれも容易であり、特に酸化反応はほぼ定量的かつ速やかに進行し、スラッジを分離した排水のCOD値は容易に100mg/L以下になる。

スラッジは主としてCaHPO₃、CaSO₄、CaCO₃およびCa₃(PO₄)₂で、これらはいずれも割合分離しやすい。周知のようにNi(OH)₂は圧縮性コロイドで分離が容易でないけれども、めっき廃液中のNi²⁺濃度が比較的低いのでNi(OH)₂は他の沈殿と共沈し、またろ過抵抗にもあまり影響しない。触媒として添加したCu²⁺はさらに微量で殆ど問題にならない。

表2は二種類のめっき廃液の処理結果である。試料Aは老化の進んだ液、またBは比較的新しい液であり、それらのCOD値はそれぞれ36,000および20,000mg/L程度であるが、酸化処理によっていずれも100mg/Lになった。酸化反応終了後の液にアルカリを添加してpH=11とすればNi²⁺濃度は測定限界以下になり、上澄み液は無色となった。

4. まとめ

無電解ニッケルめっき廃液をCu(I)/Cu(II)酸化還元系を触媒として次亜塩素酸塩で酸化処理した結果、無

機および有機COD成分はほぼ完全に酸化し、母液中のCOD値は速やかに100mg/L以下になった。

有機酸の酸化で生成するCO₂、次亜塩素酸および亜塩素酸が酸化して生成するリン酸はいずれもCa塩として沈殿する。またSO₄²⁻とHPO₃²⁻もCa²⁺塩の添加によって沈殿する。これらの沈殿は比較的分離しやすいが、沈殿生成や結晶成長は操作条件で著しく変化するのでさらに検討しなければならない。

有機酸と錯体を生成するNi²⁺は沈殿しにくい、有機酸を酸化分解すればpH>8で水和酸化物として沈殿し、ろ液中にNi²⁺が認められなくなる。

単味溶液による予備実験の結果を基に酸化処理のフローシートを作製し、これに沿って実際のめっき廃液の処理を試みて所期の結果を得た。

(Received March 31, 1994; Accepted June 6, 1994)

文 献

- 1) W. C. Ying and R. R. Bond; Products Finishing, p.84 (Aug. 1986)
- 2) D. T. Gawne; Trans. Inst. Metal Finishing, 69, (4), 14 (1991)
- 3) R. W. Anderson and W. A. Neff; paper presented at Aerospace Symposium (Jan. 29-30, 1992, Orlando, FL)
- 4) A. P. Tomilov and N. E. Choroutov; Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements (A. J. Bard, ed.), Vol. 3, p.4 (Marcel Dekker, New York, 1975)
- 5) F. Hine; Electrode Processes and Electrochemical Engineering, p.103 (Plenum Press, New York, 1985)
- 6) F. Hine; Electrode Processes and Electrochemical Engineering, p.285 (Plenum Press, New York, 1985)
- 7) F. Hine, S. Yoshizawa, K. Yamakawa, and Y. Nakane; Electrochem. Technol., 4, 555 (1966)