電気透析によるスルファミン酸銅/スルファミン酸ニッケル合金多層膜めっき水洗水からのニッケル、銅および水の回収

矢 嶋 恭 子*, 久 米 道 之*

Electrodialysis Recovery of Nickel, Copper, and Water from Rinse Water of Copper/Nickel Sulfamate Multilayer Plating

Kyoko YAJIMA* and Michiyuki KUME*

All surface treatment waste water except concentrated waste solutions from pre-treatment, plating, and post-treatment has been separated into acid-alkaline, chromic, and cyanide waste water, mixed after chromium reduction and cyanide oxidation, and treated a process that generate large amounts of sludge. Components cannot be completely separated and recovered from such water even if methods like ion-exchange are used. Considering environmental protection and effective use of resources and energy, process components should be recovered, regenerated, and recycled for each process in non waste water treatment. Using electrodialysis (ED) under the proper conditions (electrode solution, voltage, flow rate, membrane distance, number of compartment, etc.), spent plating solutions are concentrated and desalted for recycling as plating solutions and water. ED treats plating solutions at room temperature and requires no energy except electric power, no chemicals for separating components, and no membrane regeneration making it applicable to plating recycling. We constructed ED installations and studied the recovery of metals and water from copper sulfamate/nickel sulfamate multilayer alloy plating baths. We effectively recovered copper, nickel and water with an ED installation having a membrane distance of 5 mm and operated using 0.05 M sulfamic acid as the electrode solution at 7.5 V.

Key Words : Non-Waste Water Treatment, Electrodialysis, Rinse Water, Recycle

1. 緒 言

表面処理排水は、さまざまな方法でリサイクルされているが、現在実際に現場で採用されている排水処理プロセスは、濃厚溶液は別途処理し、前処理、めっき、後処理すべてについて酸-アルカリ系、クロム系、シアン系の3系統に分類し、各系統別に処理した後、混合排水として処理するというものである¹⁾。しかし、この方法では大量のスラッジが発生し、また、イオン交換法などを使用しても有効成分の完全な分離回収は不可能である。環境保全、資源・エネルギーの有効利用を考慮すると、混合排水としてまとめて処理するよりも、各工程ごとに回収、再生、循環再利用を行い、排水処理を行わないプロセスの方が有効である^{2),3)}。ここでは、スルファミン酸銅/スルファミン酸ニッケル合金多層膜めっき⁴⁾のクロード化を達成するためのめっき液の回収再利用技術として、電気透析法による金属および水の回収について検討した。

2. 実験方法

スルファミン酸銅/スルファミン酸ニッケル合金多層膜めっきのクロードシステム化を検討するため、図1に示した電気透析装置(概念図)を作製して、スルファミン酸ニッケルめっき水洗水中のニッケルおよび水回収について検討を行った。電気透析装置は、上から各室内を

Fig. 1 ED cell.

C: strongly acidic cation-exchange membrane, A: strongly basic anion-exchange membrane (effective membrane area: 50 cm², membranes distance: 15 mm or 5 mm), anode: Ti/Pt, cathode: SUS 304, D: concentrating compartment, C: desalting compartment

* 名古屋市工業研究所 (〒456-0058 愛知県名古屋市熱田区六番 3-4-41)

Nagoya Municipal Industrial Research Institute (3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi 456-0058)

観察できるよう、開放型とし、膜間距離を15mmまたは5mmとした。脱塩水、濃縮液、電極液は、それぞれ脱塩水貯槽、濃縮液貯槽、電極液貯槽と脱塩室、濃縮室、電解液室をポンプで循環する。水洗水サンプルとして使用済みのスルファミン酸ニッケルめっき液または $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ スルファミン酸銅/スルファミン酸ニッケル合金多層膜めっき液の50倍希釈液を用いた。電極液には、電極液から濃縮液、あるいは脱塩水への陰イオン成分の浸透があるため、数種類の濃度のスルファミン酸水溶液を使用し、それぞれ流速 250 mL/min 、 100 mL/min で循環させた。電圧を変化させて電流値を測定し、電流-電圧曲線を作製して、限界電流密度を決定した。電圧一定で電気透析装置を5時間運転した。1時間ごとに各貯槽中の脱塩水、濃縮液、電極液のpH、各貯槽中の脱塩水、濃縮液のニッケル濃度、電気透析装置の電流値を測定し、濃縮・脱塩の効果を調べた。また、濃縮液、脱塩水のスルファミン酸イオンおよび硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ(DIONEX 4000 i)を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 スルファミン酸ニッケルめっき液 50 倍希釈液

電気透析を行う場合、液中と膜中の輸率に差があるため、通電により脱塩室膜面濃度が低下し、濃縮室膜面濃度は増加する。しかし、電流密度をある限界値以上に増加すると、脱塩室の膜面の溶液層濃度は0となり、膜面で水が H^+ と OH^- に分解して電流を運ぶ中性攪乱現象を生ずる。このため、pHの変化や電流効率の低下が起こり、アルカリスケールを生成する場合もある。このような状況を避けるため、透析を行う条件下での限界電流

密度以下で電気透析を行う必要がある。

実験は、膜間距離15mmの電気透析装置を使用して行った。図2に電極液として $0.02, 0.05, 0.1, 0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ スルファミン酸水溶液を使用した場合の電流-電圧曲線を示す。明確な折点が示されるよう、横軸に電流の逆数、縦軸に電圧を電流で除したものをプロットした⁹⁾。図2の各曲線の折点から、限界電流密度は $26\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ であると決定した。

$0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ スルファミン酸を電極液として、電圧5V、10V、15V、20Vの場合のニッケルの濃縮率および脱塩率を図3に、電気透析装置の電流値を図4に、脱塩水、濃縮液、電極液のpHを図5に示す。ニッケルの濃縮率と脱塩率は、5Vと10Vの場合は濃縮・脱塩ともに時間に対して直線的に変化し、10Vの場合は5Vの場合の変化量の約2倍である。しかし、15Vと20Vの場合は違いは少なく、10Vの場合より少し大きく変化しているが、時間が経つにつれて変化量は小さくな

Fig. 2 Limiting current density in nickel sulfamate bath.
Sample : 50-fold diluted Nickel sulfamate bath,
Electrode solutions : $0.02\text{--}0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ sulfamic acid,
■ : 0.02 M , □ : 0.05 M , ◆ : 0.1 M , ◇ : 0.2 M

Fig. 3 Concentration and desalting of nickel with ED.
Sample : 50-fold diluted nickel sulfamate bath,
Electrode solutions : $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ sulfamic acid,
■ : 5 V, □ : 10 V, ◆ : 15 V, ◇ : 20 V

Fig. 4 The change of current during ED.
Sample : 50-fold diluted nickel sulfamate bath,
Electrode solutions : $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ sulfamic acid

Fig. 5 The change of pH during ED.

Sample : 50-fold diluted nickel sulfamate bath,
Electrode solutions : $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfamic acid
■ : 5 V, □ : 10 V, ◆ : 15 V, ◇ : 20 V, ○ : electrode solution
A : desalted solutions and anode solution,
B : concentrated solutions and cathode solution

り、5時間後の脱塩水のニッケル濃度は約200 ppmであった。電極液のpHは5時間後でも変化はなかったが、濃縮液、脱塩水のpHは時間とともに低下した。脱塩水のpHは2時間以降はほぼ一定であった。電流値の変化をみると、5Vのときは5時間運転しても変化はなかったが、10V、15V、20Vのときは、電流値は徐々に減少した。15V、20Vのときには陰イオン交換膜にニッケル塩の付着が認められた。これは、限界電流密度以上で運転すると、境界膜における水の解離が進み、生成した水酸化イオンが膜付近のニッケルイオンと水酸化物を形成して膜に析出したためである。この境界膜における水の解離は特に陰イオン交換膜において激しく起こる。15V、20Vのときの電流値がはじめから減少しているのは、この膜に析出したニッケル塩も原因であると思われる。

電圧を10V一定として、スルファミン酸の濃度を0.02、0.05、0.1、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした場合のニッケルの濃縮率および脱塩率を図6に、電気透析装置の電流値を図7に、脱塩水、濃縮液、電極液のpHを図8に示す。濃縮・脱塩率は、スルファミン酸が0.05、0.1、0.2

Fig. 6 Concentration and desalting of nickel with ED.

Sample : 50-fold diluted nickel sulfamate bath,
Electrode solutions : $0.02\text{--}0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfamic acid,
■ : 0.02 M, □ : 0.05 M, ◆ : 0.1 M, ◇ : 0.2 M

Fig. 7 The change of current during ED.

Sample : 50-fold diluted Nickel sulfamate bath,
Electrode solutions : $0.02\text{--}0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfamic acid

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときはほぼ同様に時間に対して直線的に変化したが、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときは時間経過とともに変化量は小さくなり、5時間後の濃縮・脱塩率はその他の場合の約1/2であった。電極液のpHは5時間後も変化はなかった。濃縮液、脱塩水のpH変化は、スルファミン酸の濃度が低い方が若干小さい。電流変化は、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合は急激に減少し、4時間後にはほぼ一定となって濃縮・脱塩率が小さくなったが、その他の場合はほぼ同様に減少していった。以上から、スルファミン酸を電極液とする場合は、スルファミン酸 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、電圧10Vが最適であった。

3. 2 スルファミン酸銅/スルファミン酸ニッケル合金多層膜めっき液

濃縮・脱塩効率を上げるため、膜間距離5mmの電

Fig. 8 The change of pH during ED.
Sample : 50-fold diluted nickel sulfamate bath,
Electrode solutions : 0.2 mol·dm⁻³ sulfamic acid
A : desalted solutions and anode solution,
B : concentrated solutions and cathode solution
black : electrode solution, gray : desalted solutions and concentrated solutions
■ : 0.02 M, □ : 0.05 M, ◆ : 0.1 M, ◇ : 0.2 M

Fig. 9 Limiting current density in Cu/Ni multilayer bath.
Sample : 50-fold diluted 0.01 mol·dm⁻³ copper sulfamate/nickel sulfamate bath, Electrode solutions : 0.05 mol·dm⁻³ sulfamic acid

気透析装置を作製し、スルファミン酸銅/スルファミン酸ニッケル合金多層膜めっき水洗水からのニッケルおよび水回収についてさらなる検討を行った。

図 9 に電極液として 0.05 mol·dm⁻³ スルファミン酸

Fig. 10 Concentration and desalting of copper and nickel with ED.
Sample : 50-fold diluted 0.01 mol·dm⁻³ copper sulfamate/nickel sulfamate bath (distance : 5 mm, 7.5 V, ● : Ni, ◇ : Cu), 50-fold diluted nickel sulfamate bath (distance : 15 mm, 10 V, ○ : Ni) Electrode solutions : 0.05 mol·dm⁻³ sulfamic acid

Fig. 11 The change of current during ED.
Sample : 50-fold diluted 0.01 mol·dm⁻³ copper sulfamate/nickel sulfamate bath (distance : 5 mm, 7.5 V), 50-fold diluted nickel sulfamate bath (distance : 15 mm, 10 V), Electrode solutions : 0.05 mol·dm⁻³ sulfamic acid

水溶液を使用した場合の電流－電圧曲線を示す。図 9 の曲線の折点から求めた限界電流密度は 31 A·m⁻² となり、膜間距離 15 mm の場合と比較して高い値が得られた。また、この図の接点の E/I の値と限界電流密度の値から、電気透析実験で使用する電圧を 7.5 V と決定した。

図 10 に銅およびニッケルの濃縮率および脱塩率、および膜間距離 15 mm、電圧 10 V の場合のニッケルの濃縮率および脱塩率との比較、図 11 に電気透析装置の電流値、図 12 に脱塩水、濃縮液、電極液の pH、図 13 に濃縮液、脱塩水のスルファミン酸イオンおよび硫酸イオ

Fig. 12 The change of pH during ED.

Sample : 50-fold diluted $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ copper sulfamate/nickel sulfamate bath, Electrode solutions : $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfamic acid,
 ■ : desalted solution, □ : concentrated solution,
 ◆ : anode solution, ◇ : cathode solution

Fig. 13 The change of concentration of sulfamic acid during ED.

Sample : 50-fold diluted $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ copper sulfamate/nickel sulfamate bath, Electrode solutions : $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfamic acid, ◇ : sulfamic acid (desalted solution), ◆ : sulfamic acid (concentrated solution), □ : sulfuric acid (desalted solution), ■ : sulfuric acid (concentrated solution),
 — sulfamic acid in desalted solution (theoretical)
 ---- sulfamic acid in concentrated solution (theoretical)

ン濃度を示す。濃縮率と脱塩率は、銅・ニッケルともに2時間までは時間に対して直線的に変化し、50%が希釈・濃縮できた。その後、変化は緩やかになり、5時間後には85%以上が濃縮・脱塩できた。5時間後の脱塩水の銅は約1 ppm、ニッケル濃度は約120 ppmであった。また、濃縮液の銅は約18 ppm、ニッケルは約1880

ppmであった。膜間距離15 mm、電圧10 Vの場合は時間に対してほぼ直線的に濃縮・脱塩されているのに対し、膜間距離5 mm、電圧7.5 Vの場合は2時間以降は濃縮・脱塩率が悪くなっているが、5時間後の濃縮・脱塩率を比較すると約15%向上している。電極液のpHは5時間後でも変化はなかったが、濃縮液、脱塩水のpHは時間とともに低下した。脱塩水のpHは2時間以降はほぼ一定であった。濃縮液のpHが低下するのは、イオン濃度が高くなったためであるが、脱塩水のpHまでも低下するのは、スルファミン酸の電気分解による硫酸イオンの生成などが原因として考えられる。また、電流を流さずにサンプルおよび電極液を循環させると、徐々に濃縮液室・脱塩水室のpHが下がることから、電極液または電極液からの水素イオンの浸透が考えられる。しかし、図13に示したように、硫酸イオンは、脱塩水では検出されず、濃縮液では2%以下であった。また、濃縮液、脱塩水のスルファミン酸イオン濃度は、分解しないと仮定して銅およびニッケル濃度から概算した計算値とほぼ一致した。この結果より、スルファミン酸の分解の影響および電極液の浸透の影響はないと考えられる。したがって、電極液の水素イオンが電気透析に関係なく膜を透過してしまいpHが低下すると考えられる。

4. 結 言

電気透析法は、条件によりめっき液の濃縮・脱塩ができ、めっき液と水として再利用できる。常温で連続的に処理ができ、電力以外のエネルギーを必要としない。また、分離操作などに薬剤の使用の必要はなく、再生操作も必要ではないため、リサイクルプロセスへの適用に有効であると考えられる。

本実験においては、膜間距離5 mmの電気透析装置、電極液として $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ スルファミン酸を使用し、7.5 Vで運転する場合に最も効率よくニッケル、銅、および水を回収することがわかった。膜間距離を狭くすることにより、濃縮・脱塩をより効果的に行うことができた。

(Received July 12, 1999 ; Accepted November 9, 1999)

文 献

- 1) 小坂幸夫 ; 表面技術, 48, (3), 242 (1997) など
- 2) H.-W. Lieber ; *GEWASSERSCHUTZ*・*WASSER*・*ABWASSER*, 143, 153 (1994)
- 3) K. Fischwasser, H.-W. Lieber, J. Muller ; *Galvanotechnik*, 85, (7), 2294 (1994)
- 4) 三宅猛司, 久米道之 ; 表面技術, 50, 208 (1999)
- 5) D. A. Cowan, J. H. Brown ; *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1445 (1959)