

# ピロリン酸銅めっきにおける廃浴処理と薬品回収

## *Treatment of Spent Copper Pyrophosphate Plating Bath by Recovery of Agent*

山崎 清\* 波多野泰弘\*  
Kiyoshi Yamasaki Yasuhiro Hatano

城間 成信\*\*  
Shigenobu Shiroma

Method of treating spent copper pyrophosphate plating bath was examined with addition of hydrochloric acid or copper sulfate solution. Reduction of pH of the solution to about 1.6 with the addition of hydrochloric acid brought about precipitation of a crystalline mixture of copper pyrophosphate and copper phosphate. Almost all copper and two-thirds of phosphorus in the solution were removed by this treatment. Addition of an optimum amount of copper sulfate to the spent bath resulted similarly in removing high ratio ( $\geq 99.7\%$ ) of copper and 90% of phosphorus as a crystalline precipitate. The precipitate obtained by the treatment was almost pure copper pyrophosphate. Copper pyrophosphate contained in these precipitates may be used for making up new plating bath.

### 1. はじめに

金属表面処理の浴は、一般に、使用しているうちに不純物が蓄積する。この不純物の蓄積の程度と表面処理への妨害作用の強さによって浴の寿命は異なるが、多くのめっき浴は老化廃浴を生じる。廃浴発生の問題に対して、不純物を除去して廃浴を再生する方法や浴の老化を防止する技術<sup>1-7)</sup>、および発生した廃浴を処理する技術が種々開発されている<sup>8-15)</sup>。

プリント基板のスルーホールめっきなどの工業的用途に広く使われているピロリン酸銅めっきは、無機のキレート剤であるピロリン酸の加水分解生成物オルトリン酸の蓄積などのために、しばしば廃浴が発生する。しかも、これらの廃浴は、化学銅めっきの場合と同じように、キレート剤を含んでいるために、銅イオンを通常アルカリ凝集沈澱法では処理できない。また富栄養化要因のリンを高濃度に含んでいる。そこで銅とリンを有効に除去する廃浴処理技術が求められている。

ピロリン酸銅めっきの洗浄廃水をキレート樹脂またはアニオン交換樹脂によって吸着・溶離している際に、酸性でピロリン酸銅と思われる不溶物が生成するのを観察した<sup>17)</sup>。したがって、酸添加による廃浴処理の可能性が考えられた。

ピロリン酸銅めっきでは、銅イオンをビス(ピロフォスファート)銅(II)錯イオンとして安定に溶存させておくために、銅とピロリン酸の結合比1:2より少し過剰の1:2.4のピロリン酸が溶液に含まれている。したがって、銅とピロリン酸が2:1となるように銅塩水溶液を廃浴に加えれば、難溶性のピロリン酸銅( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )として銅を沈澱除去できる可能性が考えられた。

検討の結果、酒石酸浴の化学銅めっきに対して見出した<sup>13,18)</sup>のと同じように、廃浴に適量の酸または銅塩水溶液を加える簡単な薬注方法によって、ピロリン酸銅めっき廃浴が有効に処理できることを見出した。いずれの方法においても、銅およびピロリン酸の大部分とリン酸の一部が沈澱除去され、しかも、得られる結晶性沈澱は浴の再建に使える組成であることがわかった。汚濁負荷の低減と資源の有効利用につながる結果が得られたので報告する。

\* 評価技術部 分析技術研究室

\*\* 材料技術部 表面機能研究室

## 2. 実験方法

ピロリン酸銅めっきの標準的な浴組成の液を新浴とし、不純物のリン酸水素二カリウムとして100 g/l 加えた液を廃浴とした(表1)。

表1 ピロリン酸銅めっき浴の組成

Composition of copper pyrophosphate plating bath.

成分	濃度(濃度比)
$Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$	94g/l (0.265M)
$K_2P_2O_7$	340g/l (1.029M)
$NH_3$ 水(比重0.9)	3ml/l
pH	8.8
P比( $P_2O_7/Cu$ )	7.0(モル比2.4)

pHを8.8に下げるにはポリリン酸を加えた  
\* $K_2HPO_4$ を110g/l 加えたものを廃浴とした

各溶液を一定量採取して試料とし、①所定量の12N塩酸、②所定量の0.5M硫酸銅水溶液、を添加する二つの方法で沈澱を析出させ、一夜放置したのち濾過し、濾液のpH、銅および全リン酸の濃度を測定した。

水溶液中の銅の濃度は、日本ジャーレルアッシュ製原子吸光分析装置AA-1型を用いて測定した。

全リン酸の濃度は、ピロリン酸を硫酸-硝酸で加水分解した後、モリブデン青を生成させ、それを吸光度法で定量するJIS-K0102の方法により測定した。

## 3. 実験結果と考察

### (1) 塩酸添加による処理

ピロリン酸銅めっきの洗浄廃水中の銅をキレート樹脂(H型)で吸着処理する実験、及び銅を $[Cu(P_2O_7)_2]^{4-}$ の形でアニオン交換樹脂によって吸着したのち酸で溶離する実験を行っているときに、カラム中に不溶物が生成するのを観察した<sup>17)</sup>。これをヒントに塩酸添加による本処理法を検討した。

20mlの新浴、廃浴に12N塩酸を加えた場合の塩酸添加量と残存Cu濃度および残存全リン酸濃度の関係を図1に、pHとCu除去率の関係を図2に示す。図1と図2を考えると、塩酸添加によって溶液のpHが約1.6になったとき溶液に含まれていた銅が最も多く沈澱して上澄み液中の残存Cu濃度が最小となるが、廃浴は新浴と比べてリン酸水素二カリウムが余分に含まれており、ルイス塩基のリン酸イオンに水素イオンが食われる分だけ塩酸が多く必要とされるということであろうと考えられる。

達成された残存Cu濃度の最小値が廃浴の方が新浴より大きいことは、リン酸水素二カリウムの分だけ廃浴の方が電解質濃度が高いという異種イオン効果(イオン強度効果)による難溶性塩の溶解度増加のためであると考え

られる。

残存Cu濃度が最小になる塩酸添加量は、新浴で約4.5mlであるのに対して、廃浴の場合が若干多く約5.5mlである。そのときのpHは、いずれも約1.6である。達成された最小の残存Cu濃度は、新浴で約60ppmであるのに対して、廃浴の場合が約70ppmと少し高い。Cuの最大除去率は、99.8~99.7%と非常に高い。

残存全リン酸濃度が最小となる塩酸添加量は、残存Cu

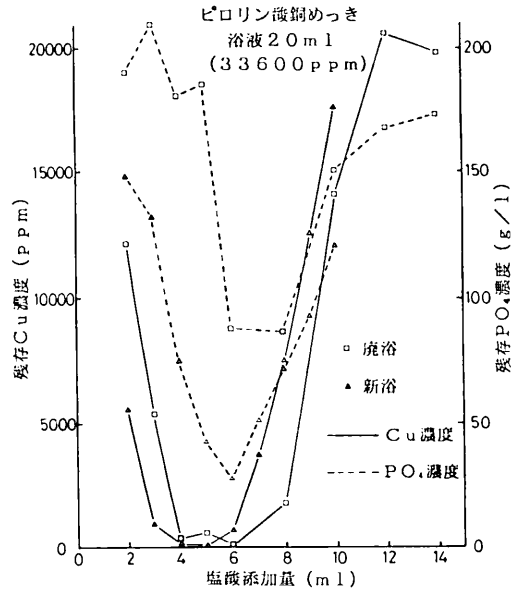


図1 塩酸添加法における残存Cu濃度、残存全リン酸濃度  
Residual Cu and residual total phosphate concentrations with addition of hydrochloric acid.

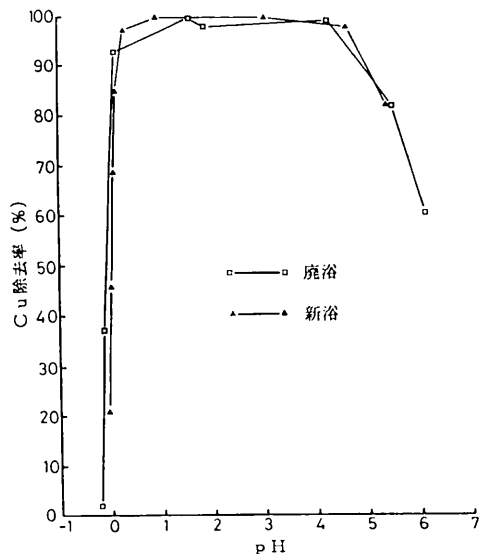


図2 塩酸添加法におけるpHとCu除去率の関係  
Dependence of Cu removal ratio on pH with addition of hydrochloric acid.

濃度が最小となる硫酸添加量と一致せず、少し多い。全リン酸の最大除去率は、新浴で84%であるのに対して廃浴の場合が63%と低い。

得られた沈澱は、ピロリン酸銅とリン酸銅の混合物であった。以下の反応式で生成していると考えられる(簡単のため結晶水は省略)。

$$2[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-} \rightarrow \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$$

$$3[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-} + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{H}_2\text{PO}_4^-$$

リン酸の結合が一部切れてピロリン酸銅を生成し、また、ピロリン酸の一部が酸で加水分解してリン酸になってリン酸銅を生成する。

塩酸の代わりに硫酸を使っても同様の結果が得られることを確かめた(図3)。

以上の結果、新浴に比べて銅の除去率は若干小さいが、廃浴に適量の酸を加えることによって銅を難溶性塩の沈澱として高率で除去回収できることが明らかになった。

(2) 硫酸銅水溶液添加による処理

ピロリン酸銅めっきでは、銅イオンをアルカリ性で安定な錯イオンとして溶存させておくために、錯体の銅イオンとピロリン酸イオンの結合比の1:2より少し過剰の1:2.4のピロリン酸イオンが溶液に含まれている。銅イオンとピロリン酸イオンがモル比で2:1となるように銅イオンを廃浴に加えると、難溶性のピロリン酸銅(Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)として銅を沈澱除去できると考え、この方法を検討した。

5mlの新浴、廃浴に0.5M硫酸銅水溶液を10~24ml加え

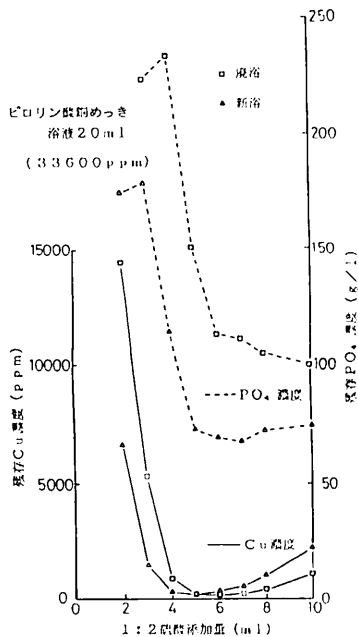


図3 硫酸添加法における残存Cu濃度、残存全リン酸濃度 Residual Cu and residual total phosphate concentrations with addition of sulfuric acid.

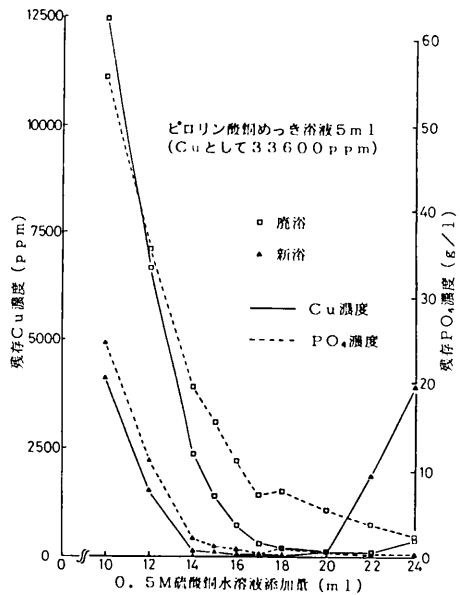


図4 硫酸銅添加法における残存Cu濃度、残存全リン酸濃度 Residual Cu and residual total phosphate concentrations with addition of copper sulfate.

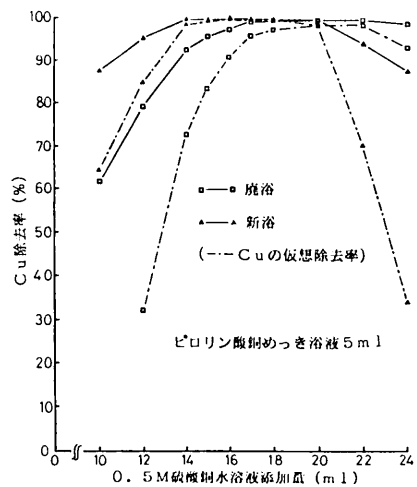


図5 Cu除去率と硫酸銅添加量の関係 Dependence of Cu removal ratio on amount of added copper sulfate.

た場合の硫酸銅水溶液添加量と残存Cu濃度および残存全リン酸濃度の関係を図4に、硫酸銅水溶液添加量とCu除去率の関係を図5に示す。

残存Cu濃度が最小になる0.5M硫酸銅水溶液添加量は、新浴で約17ml、廃浴の場合が若干多く約20mlである。達成された最小の残存Cu濃度は、新浴で約40ppmであるのに対して、廃浴の場合が約100ppmと高い。これはイオン強度効果によって説明できる。

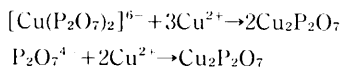
Cuの最大除去率は、99.9~99.7%と非常に高い。この

除去率は、溶液に硫酸銅水溶液を加えたあとの溶液中に含まれる銅全体について計算した値であり、加えた硫酸銅水溶液に含まれていた銅は100%回収されるとした場合を仮想し、浴中に含まれていた銅の除去率も計算した。しかし、この仮想除去率でも99.5~98.1%と非常に高い。

硫酸銅水溶液添加法の場合の残存全リン酸濃度は、新浴・廃浴いずれも、硫酸銅水溶液添加量が多いほど低くなっている。しかし、詳しく見ると、廃浴の場合、0.5M硫酸銅水溶液添加量が約17mlのとき残存全リン酸濃度が極小になっていることが観察される(図4)。全リン酸の極大除去率は、新浴で99%であるのに対して、廃浴の場合が少し低く、約90%である。この違いはイオン強度効果で解釈できる。

廃浴において残存全リン酸濃度の曲線に極小のあることは、0.5M硫酸銅水溶液を17ml加えた時点でピロリン酸イオンの形のリンが沈澱し、それ以上加えると不純物のリン酸イオンの形のリンも沈澱してくるためであろうと考えられる。

硫酸銅水溶液添加法で得られる沈澱は、少しリン酸銅が混じっているが主成分はピロリン酸銅であった。反応式は以下に示すものである(結晶水は省略)。



以上見てきたように、廃浴に適量の銅塩水溶液を加えることによって銅を難溶性塩のピロリン酸銅として高率で沈澱除去できることが明らかになった。

(3) 二つの方法の比較と沈澱の再利用の可能性

塩酸添加法と硫酸銅水溶液添加法によるピロリン酸銅

表2 ピロリン酸銅めっきの廃浴処理の最適条件と結果  
Optimum conditions and results of treatment of waste copper pyrophosphate plating bath.

条件と結果	方法 溶液	塩酸添加物		硫酸銅添加法	
		新浴	廃浴	新浴	廃浴
塩酸添加量 (ml)		4~5	5~6		
pH		1.5	1.7		
0.5M硫酸銅水溶液添加量 (ml)				17.3	20.3
残存Cu濃度 (ppm)		58.1	67.3	38	105
Cu除去率 (%)		99.8	99.7	99.9 99.5*	99.7 98.1*
リン除去率 (%)		83.8	63.3	98.5	91.0
沈澱の主成分		ピロリン酸銅 とリン酸銅		ピロリン酸銅	

使用した溶液量 20ml (塩酸添加法)

" 5ml (硫酸銅添加法)

\*浴中のCuの仮想除去率

めっき廃浴(および比較のための新浴)の処理結果を表2にまとめた。

塩酸添加法はpHが1.6付近になるまで塩酸を加えるという簡単な操作で済むが、得られる沈澱がピロリン酸銅にかなりの量のリン酸銅が混じったものになってしまう。他方の硫酸銅水溶液添加法は、得られる沈澱がほぼピロリン酸銅という単一物質であるが、銅イオンとピロリン酸イオンが丁度2:1になるようにP比(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Cu比)に応じた量の硫酸銅水溶液を加える必要がある。

いずれの方法で得た沈澱も、その中に含まれるピロリン酸銅はピロリン酸カリウム水溶液に溶けることが確認されたので、そこへ不足分の薬品を加えるなど適切に操作して浴を建てるのに再利用できると考えられる。

4. まとめ

ピロリン酸銅めっきの廃浴中の銅およびリンを簡単な薬注操作によって除去する方法として、塩酸添加法(酸添加法)および硫酸銅添加法(銅塩添加法)を検討し、以下のことがわかった。

- (1) pHが1.6付近になるまで廃浴に塩酸を加えることによって、廃浴中の銅を結晶性沈澱として99.7%以上の高率で除去できた。同時にリンの約3分の2も除去できた。
- (2) 廃浴に適量の硫酸銅水溶液を加えることによって、廃浴中の銅を結晶性沈澱として99.7%以上の高率で除去できた。同時にリンを約90%も除去できた。
- (3) 塩酸添加法で得られる沈澱はピロリン酸銅とリン酸銅の混合物、ピロリン酸銅水溶液添加法で得られる沈澱はほぼ単一のピロリン酸銅であった。これらの沈澱は、ピロリン酸カリウム水溶液に溶けるので適当な操作を加えることによって浴を建てることに再利用できる可能性がある。

参 考 文 献

- 1) S.H.Wu, E.Billow, H.R.Garner, Plat., 59, 1033 (1972)
- 2) 長谷川龍司, 実務表面技術, 23, 647 (1976)
- 3) 川崎元雄, 水本省三, 繩舟秀美, 電気鍍金研究会講演資料 (1980.9.19)
- 4) 小坂幸夫, 東京都立工業技術センター研究報告, No.9, 111 (1980)
- 5) R.E.Horn, Plat.Surf.Fin., 68 [10], 50 (1981)
- 6) M.H.Hillis, Trans.Inst.Met.Fin., 62, 21 (1984)
- 7) F.Levy, S.K.Doss, Plat.Surf.Fin., 74[9], 80 (1987)
- 8) 本間英夫, 三井秀雄, 小原秀克, 金属表面技術, 27, 195 (1976)
- 9) 特集・無電解めっき, 実務表面技術, 27, 1, (1980)
- 10) K.G.Kumar, C.Pavithran, P.K.Rotatgi, Plat.

- Surf.Fin., 68 [7] , 70 (1981)
- 11) 川崎元雄, 水本省三, 繩舟秀美, 木下朱美, 電気鍍金研究会講演資料 (1982.9.17)
  - 12) 森河努, 江口晴一郎, 山崎清, 同上 (1983.10.26)
  - 13) 山崎清, 森河努, 江口晴一郎, 大阪府立工業技術研究所報告, No.86, 1 (1985)
  - 14) Wei-chi Ying, R.R.Bonk, Met.Fin., 85 [12] , 23 (1987)
  - 15) 神戸徳藏, 熊谷八百三, 卜部啓, 杉原秀樹, 杉山彰一, 実務表面技術, 34, 286 (1987)
  - 16) 山崎清, 森河努, 江口晴一郎, 大阪府立工業技術研究所報告, No.87, 26 (1985)
  - 17) 山崎清, 同上, No.90, 41 (1987)
  - 18) 山崎清, 電気鍍金研究会講演資料 (1989.6.23)