

論文 リードフレームエッチング廃液からの Ni の回収*

村上智之¹ 江草友誌¹ 芝田隼次²
佐野誠³ 西村山治²

Recovery of Ni from Wasted Etching Solution of Lead Frame

by Tomoyuki MURAKAMI¹, Tomoshi EGUSA¹, Junji SHIBATA¹
Makoto SANO¹ and Sanji NISHIMURA¹

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi, 564

Fe-Ni alloy, namely 42 alloy, has made broad use for lead frame in electronic industries. Usually acidic concentrated ferric chloride solutions are used as an etching solution while lead frame is being etched. In an etching process as dissolution of the material goes on, the etching efficiency deteriorates owing that Ni or Fe ions accumulate in the etching solution. In order to keep the etching efficiency a certain level, a fresh etching solution is replaced with a part of the wasted solution to maintain the uniformity of the solution composition. The wasted etching solution contains concentrated Ni and Fe ions. At present, the wasted etching solutions are treated by a precipitation method and then precipitated Ni is used for a material to make stainless steel.

It is known that EHO(2-ethylhexanal oxime) is the extractant which has a characteristic to extract Ni prior to Fe. However, no study is performed concerning the precedent extraction of Ni from hydrochloric acid solution.

In this study, the recovery of concentrated Ni from used etching solutions with a solvent extraction method was examined and we tried to establish the process to recycle the etching solutions.

KEY WORDS : Lead Frame, Wasted Etching Solution, Ni recovery, 2-Ethylhexanal Oxime, Recycle, Solvent Extraction

1. 緒 言

従来、電子産業において Fe-Ni 合金である 42 合金がリードフレーム材として広く用いられてきた。リードフレーム材をエッチングする際に、エッチング液として酸性濃厚塩化鉄溶液が用いられている。エッチング工程では、リードフレーム材の浸出が進行するに伴いエッチング液中に Ni や Fe が混入し、エッチング効率が低下する。そのため、エッチング工程では古いエッチング液を部分的に排出し、新しいエッチング液を補充することにより均一な組成を維持して、その効率を保っている¹⁾²⁾。この工程から排出されるエッチング廃液には高濃度の Ni および Fe が含まれている。エッチング液およびエッチング廃液の代表的な組成は Fig. 1 に示されている。エッチング廃液中の Ni 濃度は 10~30 g/dm³ に達する。現在のエッチング廃液の処理プロセスが Fig. 2 に示されている³⁾。処理プロセスに従って、エッチング廃液は沈澱処理を施され、Ni 沈澱物はステンレス材料として利用されている。

これまでの研究により、2-Ethylhexanal oxime (以下、EHO と略す) は、Fe に優先して Ni を抽出する特性を有する抽出剤

であることが確認されている。塩酸溶液から Fe よりも優先して Ni を抽出する抽出剤は存在せず、EHO をこの目的で用いることは興味深い⁴⁾⁻⁶⁾。

本研究は、溶媒抽出法を適応し、EHO を用いてエッチング廃液から高純度で Ni を回収し、回収製品に高付加価値をつけるとともに、エッチング液のリサイクリングを可能とするプロセスの開発を目的としたものである⁷⁾。

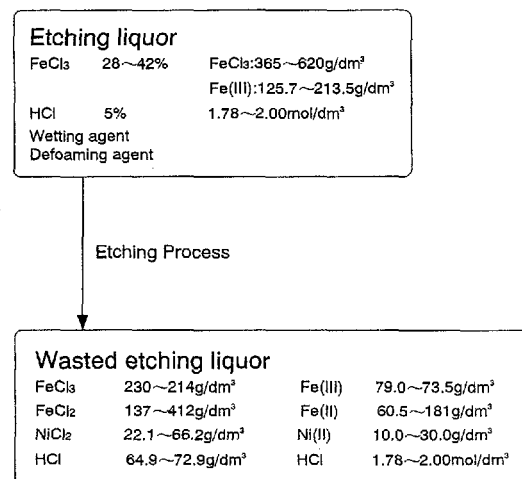


Fig. 1 Compositions of etching liquor for lead frame and wasted etching liquor.

* 1997年9月30日受付 10月31日受理

1. 関西大学大学院学生

2. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

3. 正会員 関西大学助手 工学部化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-388-8869 (関西大・化学)

キーワード: リードフレーム, エッチング溶液, Ni 回収, 2-ethylhexanal oxime, リサイクル, 溶媒抽出

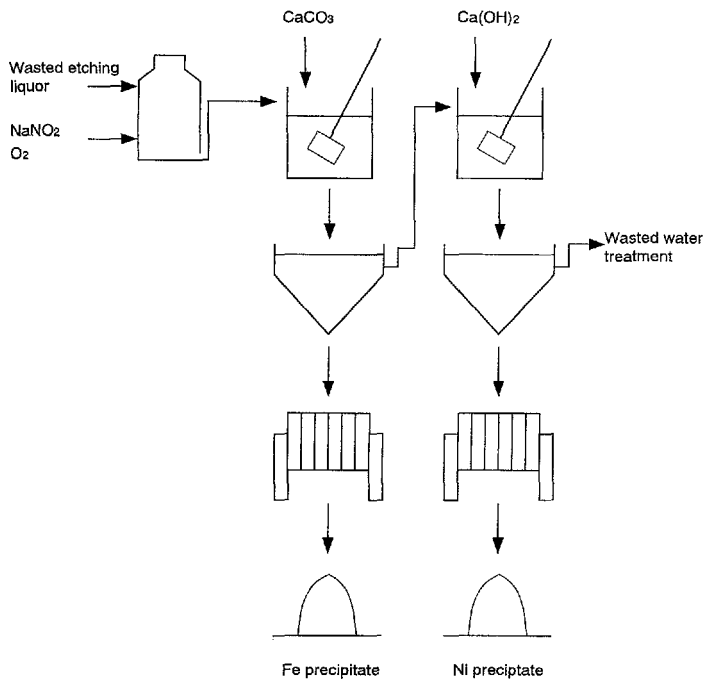


Fig. 2 Recovery of Ni from wasted water.

2. 試薬および実験方法

有機相には、EHO（大八化学工業(株)製）を所定の濃度になるように Solvesso 150（Esso(株)製）で希釈し、調整したものを用いた。

供試水相には、主として Fe(III) および Ni(II) 濃度がそれぞれ 80 および 10 g/dm³ となるように、これらの金属塩化物を 1.5 mol/dm³ の塩酸で溶解した混合溶液を調整して用いた。

剥離剤としては、純水を用い、剥離操作の有機相には、抽出操作によって得られた抽出後の有機相を用いた。

抽出操作は、供試水相および有機相を同体積あるいは所定の相比になるように栓付遠心管あるいは分液漏斗に採取し、反応温度 298 K、振動数 300 spm の条件で縦型振盪機により振盪して行った。抽出反応の温度変化に関する実験では、供試水相および有機相を同様に三角フラスコに採取し、振動数 300 spm で恒温振盪機により所定の反応温度で振盪した。振盪後、両相を回転数 2,500 rpm で 15 分間遠心分離し、両相を分離した。

水相の金属濃度は、原子吸光分光光度計（島津製作所(株)製 AA-6600）を用いて測定した。有機相中の金属濃度は、初期水相金属濃度と平衡後水相金属濃度との差として物質収支より求めた。酸濃度および塩素イオン濃度は、水酸化ナトリウム溶液および硝酸銀溶液を用いて自動滴定装置（京都電子工業(株)製 AT-400）にて測定した。水相の Fe(II) 濃度は、0.01 mol/dm³ の Ce 標準液を用いて自動滴定装置にて酸化還元滴定を行って決定した。

3. 実験結果および考察

3・1 EHO による一般金属の抽出特性

EHO の一般金属に対する抽出特性を明らかにするため、金属イオン濃度を 0.01 mol/dm³ とした塩酸溶液から EHO を用いて、いくつかの金属イオンの抽出実験を行った。対象金属は Ni(II)、Cu(II)、Fe(III)、Co(II)、Zn(II)、Ca(II)、Mn(II)、Fe(II) および Na(I) であった。実験結果は抽出率と初期塩酸濃度の関係として Fig. 3 に示されている。実験を行った塩酸濃度範囲 1~9

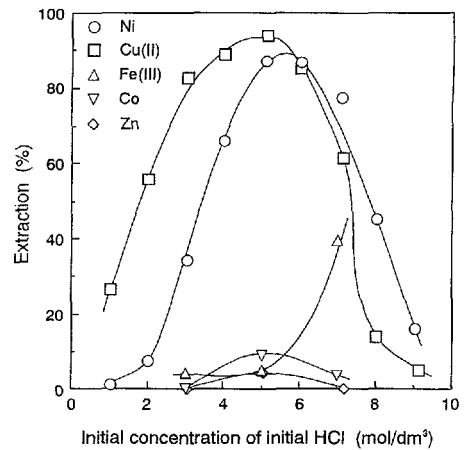


Fig. 3 Extraction of various metals with EHO from hydrochloric acid.

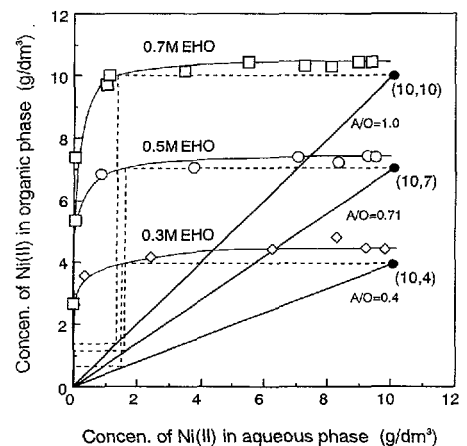


Fig. 4 Extraction isotherm of Ni(II).

mol/dm³ で、抽出が確認された金属イオンは Ni(II)、Cu(II)、Fe(III)、Co(II) および Zn(II) であり、他の金属イオンはほとんど抽出されなかった。Ni(II) および Cu(II) は、広い塩酸濃度の範囲で高い抽出率を示し、塩酸濃度 1.0~4.0 mol/dm³ 付近では Cu(II) の抽出率は Ni(II) よりも高い値となる。さらに、塩酸濃度が 5.0 mol/dm³ 付近で Cu(II) の抽出率は約 90% で最大となり、それ以上の塩酸濃度では抽出率が著しく減少した。Ni(II) の抽出は Cu(II) のそれと同様の傾向を示す。

井上らによると、EHO による Cu(II) の抽出は溶媒和型の抽出反応であり、スローブ解析から抽出種の組成として CuCl₂(EHO)₂ を提案している。塩化物濃度の高い領域での Cu(II) の抽出の低下は、抽出されない CuCl₃⁻ および CuCl₄²⁻ の生成のためと説明している。本研究は、リードフレームエッチング廃液からの Ni と Fe の回収という実用的な観点の研究であって、Cu(II) や Ni(II) の抽出機構の詳細を検討する立場にないが、著者らが得た EHO による Cu(II) の抽出の結果は、井上らの提案している抽出機構を支持するものである。

0.3, 0.5 および 0.7 mol/dm³ の EHO を用いて、Ni(II) の抽出等温線を求め、その結果を Fig. 4 に示した。抽出等温線は有機相中 Ni(II) 濃度が急激に増加する傾向をもつ。抽出等温線から得られる 0.3, 0.5 および 0.7 mol/dm³ の EHO による Ni(II) の最大抽出量は、それぞれ 4.4, 7.4 および 10.4 g/dm³ である。最大抽出量の値から有機相中での EHO と Ni(II) の量論的結合比を求

めることができる。0.3, 0.5 および 0.7 mol/dm³ の EHO を用いたときの結合比 [EHO]_{org}/[Ni]_{org} の値は、それぞれ 4.00, 3.97 および 3.95 である。このことから Ni(II) 1 原子を抽出するために抽出剤 EHO の 4 分子が必要であることがわかる。Ni(II) はクロロ錯体を形成しにくい金属イオンではあるが、このことから Ni(II) の抽出種として NiCl₂(EHO)₄ が推定できる。

3・2 Fe(II) および Fe(III) の濃度による Ni(II) の抽出量の変化

実際のエッチング工程において、Fe(II) と Fe(III) の溶存量および溶存割合は操作条件により変動的であると考えられる。そこで、これらが Ni(II) の抽出に及ぼす影響について検討を行った。Ni(II) 濃度および塩酸濃度を 10 g/dm³ および 1.5 mol/dm³ と一定に保ち、Fe(III) 濃度を 70~100 g/dm³ の範囲で変化させた混合溶液を調整して Ni(II) の抽出を行った。得られた結果を Fig. 5 に示す。Fe(III) 濃度の増加に伴って、Ni(II) の抽出率は 63.5% から 66.5% に増加する。Fe(III) の抽出率は極めて低いものの、0.014% から 0.025% に増加を示す。その結果として、Ni と Fe の分離効率低下するが、分離係数は 6,500 以上の値であって、

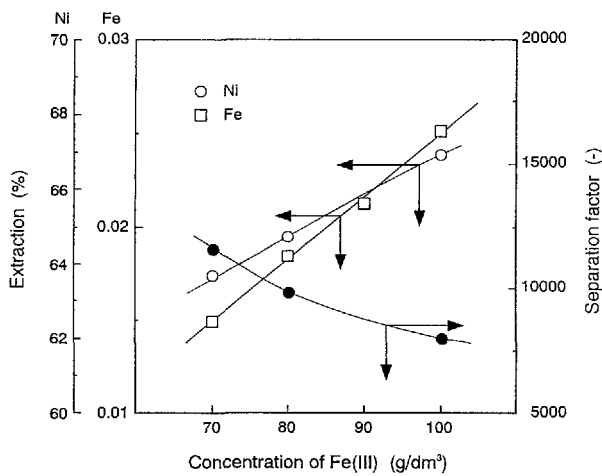


Fig. 5 Effect of ferric chloride concentration on extraction. (0.5 mol/dm³ EHO diluted in Solvesso 150, 10.0 g/dm³ Ni(II) dissolved in 1.5 mol/dm³ HCl)

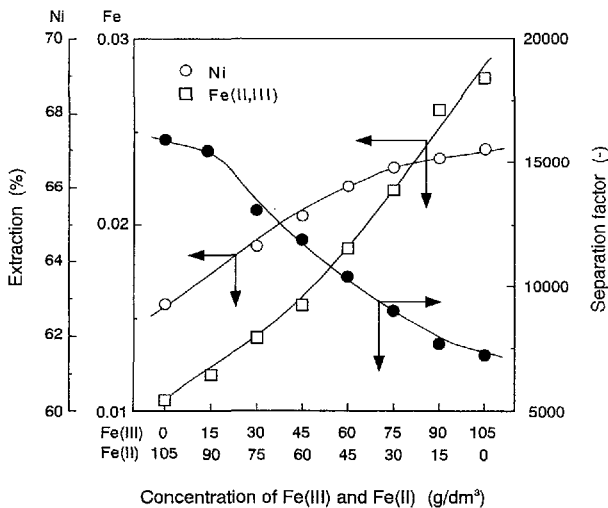


Fig. 6 Effect of ferric chloride and ferrous chloride concentration on extraction. (0.5 mol/dm³ EHO diluted in Solvesso 150, 10.0 g/dm³ Ni(II) dissolved in 1.5 mol/dm³ HCl)

Ni と Fe の分離は全く問題ない。

次に、Fe(II) と Fe(III) の溶存割合による Ni の抽出の変化を調べるために、Fe 濃度 (Fe(II) と Fe(III))、Ni(II) 濃度および塩酸濃度をそれぞれ 105 g/dm³、10 g/dm³ および 1.5 mol/dm³ と一定に保ち、Fe(II) と Fe(III) の溶存割合を変化させた混合溶液を調整して Ni(II) の抽出を行った。その結果を Fig. 6 に示す。Fe(III) 濃度の割合が増加するにつれて、Ni(II) の抽出率は 63% から 67% に増加の傾向を示す。同様に、Fe(III) 濃度の増加に伴って、Fe(III) の抽出は 0.01% から 0.028% にわずかに増加する。先の実験結果と同様に、分離効率は約 15,000 から 7,000 に減少するが、その値は非常に大きく分離性は維持されている。Fe(II) は、いずれの混合溶液についてもほとんど EHO によって抽出されない。

これらの結果で示される Ni(II) の抽出率の増加は、Fe 濃度の増加に伴う塩化物イオンの増加により生じるものと考えられる。EHO による Ni(II) の抽出には塩化物イオンの存在が必要であり、すでに述べたように Ni(II) の抽出種の形成には塩化物イオンが深く関与していることがわかる。

3・3 Ni(II) の抽出等温線

代表的なリードフレームエッチング廃液中の Ni 濃度として 10 g/dm³ を想定して、剥離が完全に行われると考えて抽出等温線中に操作線を書き込むと、Fig. 4 に示されているように EHO 濃度 0.3, 0.5, 0.7 mol/dm³ に対してそれぞれ相比 (A/O) 0.4, 0.71, 1.0 の操作線を得ることができる。回収される有機相中の Ni 濃度は、EHO 濃度によって上限が決まるが、EHO 濃度 0.3, 0.5, 0.7 mol/dm³ に対して回収有機相中 Ni 濃度はそれぞれ 4, 7, 10 g/dm³ である。この結果より、いずれの EHO 濃度の場合においてもおよそ 2 段の向流抽出操作でエッチング廃液中の Ni(II) をほぼ完全に回収できるものと考えられる⁸⁾⁻¹⁰⁾。

3・4 Ni(II) の剥離等温線

0.3, 0.5 および 0.7 mol/dm³ の EHO を用いて模擬廃液からの抽出を行った後、剥離剤として純水を用いて Ni の剥離を行い、剥離等温線を作成した。得られた剥離等温線を Fig. 7 に示す。0.3 mol/dm³ 程度の低い EHO 濃度の場合には、傾きの大きな剥離等温線となり、高い濃度の Ni 溶液を得るには、大きい相比 (O/A) で剥離操作を行わなければならないことがわかる。一方、高い EHO 濃度の場合には、傾きの小さい剥離等温線となり、低い相比 (O/A) の剥離操作を適用できるが、完全な Ni の剥離が不可能になる。

回収した Ni 溶液から Ni を固定する方法としては、電解採取

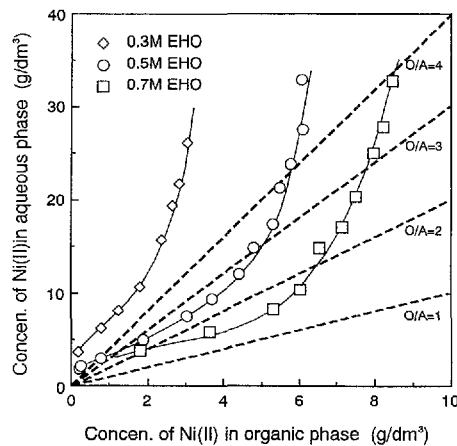


Fig. 7 Stripping isotherm of Ni(II) from EHO with H₂O.

法あるいは沈澱法などが考えられる。電解採取法によりNi(II)を固定化することを考慮すると、剥離工程において水相中Ni(II)濃度を適切な濃度にまで濃縮する必要がある。住友金属鉱山(株)で操業されている塩化物系からのNi(II)の電解採取法の一例によると、水相中Ni(II)濃度を20~23 g/dm³程度(NiCl₂換算で45~50 g/dm³)にまで濃縮する必要がある¹¹⁾。Fig. 7に示した剥離等温線から、剥離工程でNi(II)を20 g/dm³程度まで濃縮することは可能である。しかし、抽出有機相中のNi(II)濃度および電解採取法の操作条件である電解液濃度を考慮し、剥離後有機相中Ni濃度をより減少させることを考えると、非常に多くの剥離段数が必要となる。逆に剥離段数を減少させると、剥離後有機相中に多くのNiが残存することになる。このような場合に、剥離後有機相を抽出工程にリサイクルすると、エッチング廃液からのNi(II)の抽出率が低下し、抽出工程にも影響を与え、処理能力の著しい低下が予想される。

したがって、剥離温度298 Kでの剥離操作では、高濃度のNi水溶液を回収することは可能であるが、いくつかの問題点が残る。

3・5 Ni(II)の抽出および剥離に及ぼす温度の影響

反応温度を298~318 Kとして、Ni(II)の抽出および剥離に及ぼす反応温度の影響について検討を行った。Fig. 8は得られた結果をvan't Hoffの式に従ってプロットしたものである。抽出反応は温度が増加するにつれて低下し、一方剥離反応は温度が増加するにつれて促進されることがわかる。図から、抽出反応熱として-35.1 kJ/mol、剥離反応熱として23.7 kJ/molが得られる。

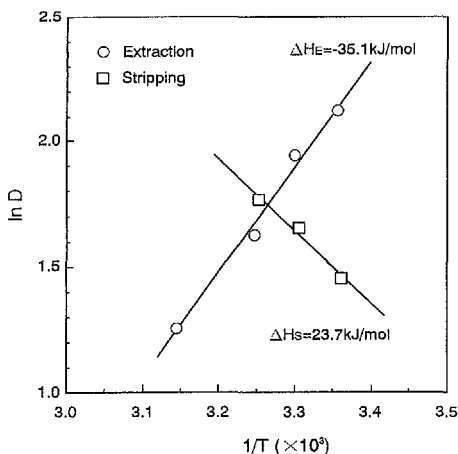


Fig. 8 Relationship between 1/T and ln D.

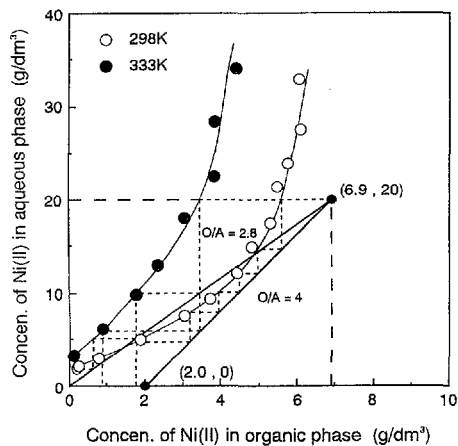


Fig. 9 Effect of temperature on the stripping isotherm of Ni(II) from 0.5 M EHO.

抽出反応は発熱反応であり、剥離反応は吸熱反応であることが確認されたので、剥離特性の改善の一手段として、剥離反応温度を333 Kとして剥離操作を行い、剥離等温線を求めた。Fig. 9に剥離反応温度298 Kおよび333 Kでの0.5 mol/dm³ EHOからのNiの剥離等温線が示されている。333 Kの剥離等温線は、298 Kの剥離等温線と比較して著しく左に移動し、剥離の操作特性が改善されることがわかる。図中に多段向流剥離を適用するときの入り口有機相Ni濃度と回収Ni水溶液濃度に相当する点(6.9, 20)および出口有機相Ni濃度と入り口剥離水溶液Ni濃度に相当する点(2.0, 0)を設定する。この点を結んだ操作線を用いてMcCabe-Thiele解析を行うと、剥離温度298 Kにおける操作条件は、相比(O/A) = 4、理論剥離段数は6段となる。一方、剥離温度333 Kの場合には、同一の操作条件による理論剥離段数は2段となり、剥離段数を減少させることができる。また、333 Kの剥離等温線上に点(6.9, 20)および点(0, 0)を通る操作線を引くと、相比(O/A) = 2.8、理論剥離段数4~5段で出口有機相中のNi濃度をゼロにすることが可能である。

Fig. 10に剥離反応温度298 Kおよび333 Kでの0.7 mol/dm³ EHOからのNiの剥離等温線が示されている。先と同様に、298 Kの剥離等温線上に点(9.5, 20)と点(4, 0)を結ぶ操作線を引くと、相比(O/A) = 3.6、理論剥離段数4段という操作条件が得られる。一方、333 Kの剥離等温線上に点(9.5, 20)および

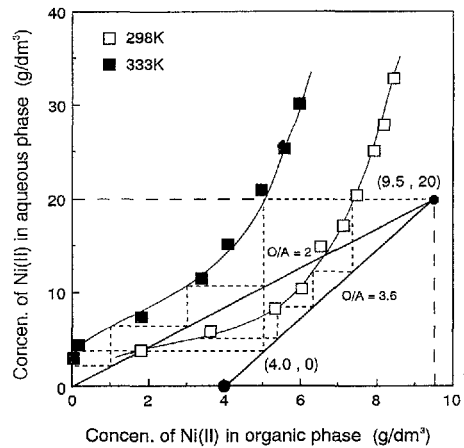


Fig. 10 Effect of temperature on the stripping isotherm of Ni(II) from 0.7 M EHO.

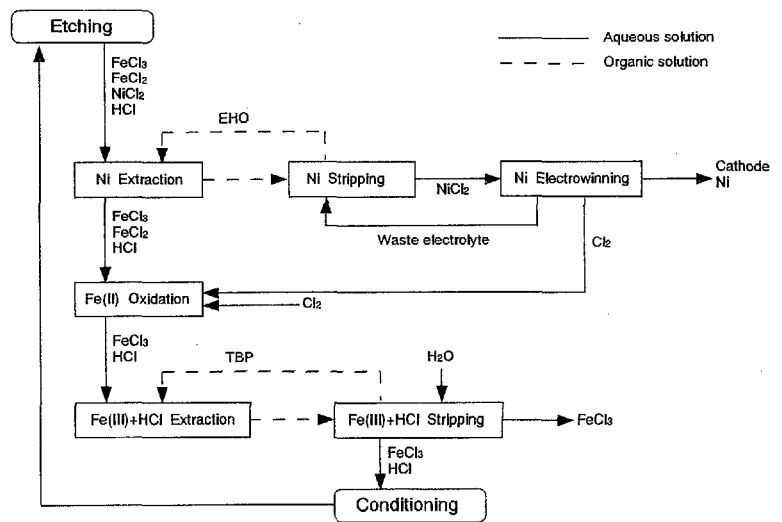


Fig. 11 Flowsheet of Ni recovery and recycling of etching liquor.

点(0, 0)を通る操作線を引くと、相比(O/A) = 2, 理論剥離段数4段で出口有機相中のNi濃度をゼロにすることが可能となる。さらに、333 Kの剥離操作を適用すると、20 g/dm³よりも高い濃度のNi水溶液を回収することができる。

3・6 リードフレームエッチング廃液からのNiとFeの回収プロセス

これまでの検討結果から、リードフレームエッチング廃液からのNiとFeの回収プロセスを提案し、Fig. 11に示した。NiとFeを含むエッチング廃液は、まず溶媒抽出工程に入り、ここでNiが分離・回収される。EHOで抽出したNiは電解尾液で剥離され、電解工程で電気ニッケルとなる。抽残液中のFeはFe(II)を酸化するために、塩素酸化の工程に送られる。Fe(III)と塩酸を含む水溶液はTBP(トリブチルリン酸)による抽出工程に送られ、ここでFe(III)と塩酸が抽出される。TBP有機相は水で剥離されて、得られたFe(III)と塩酸はエッチング液の調製に用いられる。

4. 結 言

リードフレームエッチング廃液からのNiとFeの回収を目的として、抽出剤にEHOを用いてNi, Feおよびその他の金属イオンの抽出特性、Niの剥離特性を調べた。EHOはリードフレームエッチング廃液からのNi(II)の抽出に対して、極めて有効な抽出剤であり、エッチング廃液中のNi(II)をほぼ定量的に回収

できる。また、純水を用いての剥離が可能であり、反応温度を上昇させることにより剥離特性の改善が可能であった。例えば、0.5 mol/dm³ EHOを用いて常温および相比(A/O) = 0.71の条件において2段向流抽出を行い、333 Kおよび相比(O/A) = 2.8の条件において4段向流抽出を行うと、10 g/dm³のNi濃度の水溶液からほぼ100%の回収率でFeと分離するとともに、20 g/dm³の高純度Ni濃縮液を回収することが可能である。得られた結果を用いて、リードフレームエッチング廃液からのNiとFeの回収プロセスを確立した。

引 用 文 献

- 1) 森 輝雄監修：連続表面処理技術，総合技術センター，p. 379-393, (1986)
- 2) 精密工学会編：新版精密工作便覧，p. 562-590, (1992)
- 3) 川上 智：資源と素材，Vol. 107, p. 171-174, (1991)
- 4) Inoue, K. and Baba, Y. : Solvent Extr. Ion Exch., Vol. 4, No. 2, p. 237-254, (1986)
- 5) Preston, J. S. : Hydrometallurgy, 11, p. 105-124, (1983)
- 6) Preston, J. S. : Hydrometallurgy, 10, p. 187-204, (1983)
- 7) 小野長城：日本鉱業会誌，Vol. 95, p. 441-445, (1979)
- 8) 芝田準次・大友将一：化学工学論文集，Vol. 19, No. 2, p. 214-219, (1993)
- 9) 芝田準次・玉藤博美・館原弘志：資源と素材，Vol. 109, p. 517-521, (1993)
- 10) 芝田準次・河畑久一・西村山治：日本金属学会誌，Vol. 40, No. 9, p. 412-418, (1976)
- 11) Ishikawa, Y., Fukui, I. and Tsutida, N. : Metallurgical Review of MMIJ, Vol. 9, No. 2, p. 126-141, (1992)