

# クエン酸を錯化剤とする 化学ニッケルめっき浴の廃液処理

## *Treatment of Waste Water of Chemical Nickel Plating Bath Using Citric Acid as Complexing Agent*

(1986年1月11日受理)

森河 務\* 江口晴一郎\* 山崎 清\*  
Tsutomu Morikawa Seiichiro Eguchi Kiyoshi Yamasaki

### 1. ま え が き

化学ニッケルめっきは金属以外にプラスチックやセラミックスなどの不導体にもめっきでき、しかも耐食性・耐摩耗性・電気抵抗性等の機能性を有した均一なめっき皮膜が得られることから金型、電子部品、精密機器、その他の表面処理で広く使用されている<sup>1)</sup>。

このめっき浴はニッケル塩（塩化ニッケル、硫酸ニッケルなど）、還元剤（次亜リン酸、水素化ホウ素など）、錯化剤（クエン酸、リンゴ酸、コハク酸など）を主成分としている。このうち還元剤はニッケルイオンを金属ニッケルに還元するために必須の成分であるが、ニッケルの析出に伴い還元剤は酸化されるためその濃度は減少する。還元剤が次亜リン酸の場合には亜リン酸に酸化されるため、浴中の有効成分の保持にはニッケルイオンとともに次亜リン酸イオンの濃度管理が不可欠であり、適時これらを補給しながら使用している。しかし、補給には限度があり、めっき浴中の亜リン酸イオンの蓄積量が増加するにつれてニッケルの析出速度および析出状態が悪くなり、補給のサイクルが5～6回でめっき液は使用できなくなるのでめっき浴を廃棄しなければならない。

この廃液中には高濃度のニッケル、有機物およびリン酸化合物が含まれており、廃液処理の工程で廃液中の有価物を回収することが省資源上望ましい。ニッケルの回収法としては、アルカリ添加による沈殿法や金属ニッケルとし、電析させる電解法が検討されている<sup>2)~9)</sup>が、廃液中のニッケルイオンは、錯化剤により安定なニッケル錯体となっているため、通常のアルカリによる中和沈殿法では水酸化物として回収できにくい。また、電解法においても廃液中に存在するリン酸化合物のため、回収したニッケル中にはリン等の不純物が含まれており、そのまま

では再利用できないなどの問題点がある。

また、廃液のCOD値を下げる方法としては、電解酸化法や過酸化水素等の酸化剤による酸化処理法<sup>9)10)</sup>があり、リン化合物の除去法としては亜リン酸カルシウム塩としての沈殿除去法<sup>5)</sup>が検討されている。

本報では、化学ニッケルめっき工程より排出される老化廃液から、ニッケルイオンを効率よく回収する処理法として、シュウ酸を用いた化学処理法について検討したので報告する。また、上記の方法によりニッケルを回収した後の廃液にカルシウム塩を添加することにより、錯化剤であるクエン酸を溶解度の比較的小さなクエン酸カルシウムとして沈殿除去することにより、容易に廃液のCOD値を低下できたのでこれについても報告する。

### 2. 実験方法

#### (1) シュウ酸によるニッケルの回収

化学ニッケルめっき浴の代表的な錯化剤であるクエン酸を用いて、安定なNi錯体を形成した溶液にシュウ酸を加えてNi<sup>2+</sup>の回収効果を検討した。塩化ニッケル50 g/lとクエン酸ナトリウム100 g/l混合溶液20 mlにシュウ酸34 g/lの溶液20 mlを添加して（モル比C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ni<sup>2+</sup>=1.3）、pHをHClまたはNaOHの溶液で0～5に調製し、水を加えて全容を100 mlとし、ウォーターバス中で一定時間加温しながら沈殿を生成させたのち、沈殿をろ紙（No. 5C）でろ別した。

#### (2) クエン酸カルシウムの沈殿法

シュウ酸でニッケルを回収した後の溶液中のクエン酸は遊離しているため、塩化カルシウムを加えることによって沈殿を生成させることができる。そこでクエン酸カルシウムの沈殿生成を次の方法で検討した。クエン酸105 g/l溶液20 mlに塩化カルシウム147 g/l溶液を18 ml添加し（モル比Ca<sup>2+</sup>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>=1.8）、pHを4～12に調製した。そして全容を水を加えて100 mlと

\* 物理化学研究室

し、上述のように沈殿を生成させたのち、沈殿をろ紙 (No. 5 C) でろ別した。

### (3) 化学ニッケルめっき廃液

化学ニッケルめっき浴として通常用いられている組成から、その廃液は塩化ニッケル 10 g/l, 錯化剤としてクエン酸ナトリウム 20~50 g/l, 還元剤としての次亜リン酸の酸化物である亜リン酸ナトリウム 10~200 g/l の混合溶液であると仮定し、上述の方法で沈殿を生成させた。なお、実廃液にはこれら以外に少量の残留した次亜リン酸が含まれていることが考えられる。また、化学ニッケルめっきにおいては電気めっきと異なり、低電流密度における素地のエッチングに伴う金属イオンの混入はほとんどない。したがって、これはモデル廃液であるが、実廃液とほとんど一致するものと考えた。

### (4) Ni<sup>2+</sup> 濃度, TOC 濃度, COD 濃度, P 濃度の測定

沈殿生成後におけるろ液の Ni<sup>2+</sup> 濃度および TOC 濃度は、原子吸光分析装置 AA-1 型 (日本ジャーレル・アッシュ(株)製) および全有機炭素分析計 102 A 型 (東芝ベックマン(株)製) を用いて測定した。溶液中に残存したクエン酸濃度は TOC 値より換算して定量した。廃液中の COD 値は JIS 工場排水試験方法に従い測定した。

沈殿回収したシュウ酸ニッケル中のリン含有量は、沈殿を濃硝酸で加熱分解した後 JIS 鉄鋼分析法に準じ、モリブデン青吸光度法により求めた。測定には紫外分光光度計 UV-200 型 (株島津製作所製) を用いた。

## 3. 結果と考察

### (1) ニッケルの回収

一般に化学めっき浴の廃液は Ni<sup>2+</sup> イオン, 錯化剤お

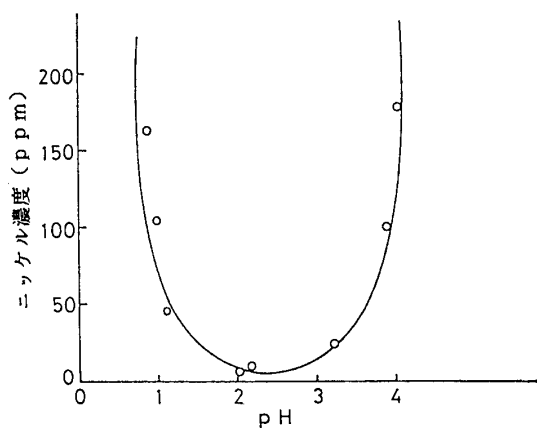


図1 シュウ酸添加における pH と残留 Ni 濃度の関係

( $C_2O_4^{2-}/Ni^{2+}=1.3$ ,  $50^\circ C$ , 放置時間24時間)

Relationship between pH and residual Ni concentration.

よび還元剤とその酸化物などを含んでいる。特に Ni<sup>2+</sup> イオンは錯化剤と安定な錯イオンを形成しているため、pH 上昇による水酸化ニッケルとしての沈殿はコロイド状となりろ過が困難である。このように安定な錯イオンから Ni<sup>2+</sup> イオンを分離し沈殿させる方法としては、ニッケルの錯イオンよりも安定な化合物を形成させるシュウ酸の添加が有効である。シュウ酸ニッケルは水に対して溶解度 ( $3 \times 10^{-4}$  g/水 100 g) が低く、回収効率は高い。

図1は、添加したシュウ酸の Ni<sup>2+</sup> イオンに対するモ

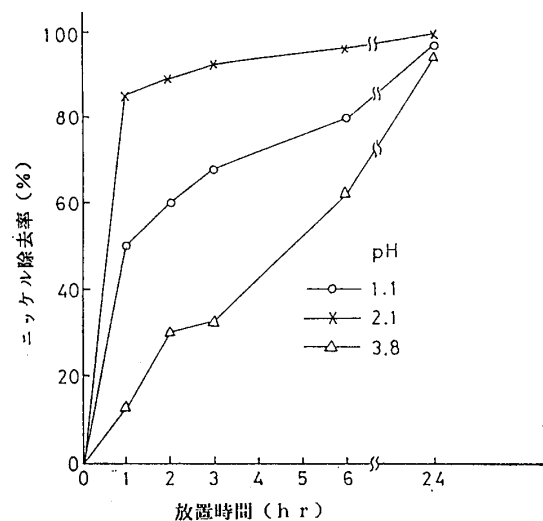


図2 ニッケルの除去率と pH の関係  
( $C_2O_4^{2-}/Ni^{2+}=1.3$ ,  $50^\circ C$ )

Relationship between pH, time and Ni removal ratio.

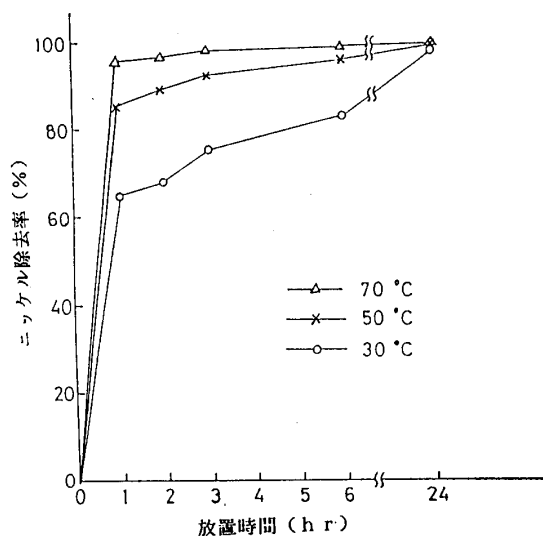


図3 ニッケルの除去率と温度の関係  
( $C_2O_4^{2-}/Ni^{2+}=1.3$ , pH=2)

Relationship between temperature, time and Ni removal ratio.

ル比が、1.3の場合のシュウ酸ニッケルの回収後における残留  $Ni^{2+}$  濃度と pH との関係を示した。図2は、ニッケルの除去率と放置時間の関係を示した。

このようにして得られたシュウ酸ニッケルは、緑白色で結晶性が良く、錯化剤が存在するにもかかわらず沈降性・ろ過性が良好であるため沈殿は分離しやすい。図1に示すように、pH 2~3の範囲で、 $Ni^{2+}$  濃度は 10 ppm 以下となり、ニッケルをほぼ完全に沈殿分離できることがわかった。シュウ酸/ニッケルの割合を 1.3~1.8(モル比)以上に変化させても、ニッケルの残留濃度は減少した。しかし、経済的には1.3倍モル付近が適量と考えられる。沈殿生成の温度は、図3に示すように高温の方が望ましいが、50°Cでもかなりの効果が認められることから、溶液が暖かい(めっき作業中の温度は 60~90°C)うちにシュウ酸を添加し、沈殿を生成させることによってニッケルの回収効果をあげることができる。

(2) クエン酸カルシウムの沈殿生成

クエン酸のカルシウム塩 ( $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ ) は、水に対する溶解度が比較的小さい ( $9.6 \times 10^{-2}$  g/水 100 g)。そこでクエン酸溶液における塩化カルシウムを添加して、クエン酸カルシウムの生成させる場合の溶液の pH、温度についての最適条件を検討した。

図4は、塩化カルシウムを添加してクエン酸カルシウムを沈殿したのちの残留クエン酸濃度と pH の関係を示した。pH 6~10の広範囲でクエン酸濃度は 0.003 mol 程度になり、クエン酸を沈殿分離できることがわかった。 $Ca^{2+}/C_6H_5O_7^{3-}$  比を 2.0 に上げて除率率はほとんど変わらなかった。図5には、pH 7.0 において温度とクエン酸の除去率の関係を示した。溶液の温度が高いと短時間の放置で沈殿が生成し、クエン酸の除去率が增大することがわかった。

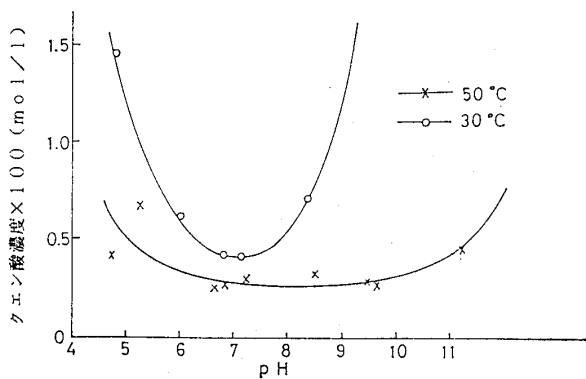


図4 塩化カルシウム添加による pH と残留クエン酸濃度の関係 ( $Ca^{2+}/C_6H_5O_7^{3-}=1.8$ , 放置時間24時間)

Relationship between pH and residual citrate acid concentration.

(3) 化学ニッケルめっき廃液(モデル)への応用

(A) ニッケルの回収

廃液中には、前述したように  $Ni^{2+}$  イオン、クエン酸等の錯化剤、次亜リン酸、亜リン酸などが含まれており、これらの混合溶液にシュウ酸を添加してニッケルの回収法を検討した。

錯化剤にクエン酸を用いた場合に、シュウ酸ニッケルとして回収した後の残留 Ni 濃度を表1の浴1に示した。この表からみられるように、リン化合物が含まれていない方が  $Ni^{2+}$  の回収効果はやや高い値であった。

化学ニッケルの錯化剤にはクエン酸以外にリンゴ酸、コハク酸、酢酸等が用いられている場合があるため、それらの添加浴についてもシュウ酸添加によるニッケルの回収法を検討した結果、クエン酸の場合と同様にニッケル

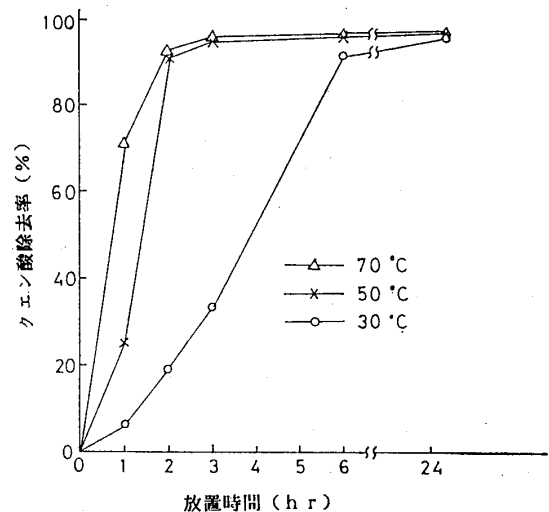


図5 クエン酸除去率 (TOC 換算) と温度の関係 ( $Ca^{2+}/C_6H_5O_7^{3-}=1.8$ , pH=7.0)

Relationship between temperature, time and citrate acid removal ratio.

表1 錯化剤とニッケルの残留濃度および回収率  
Complexing agents and Ni removal ratio

浴	錯化剤	残留 Ni 濃度	Ni 回収率
1	クエン酸ナトリウム 20 g/l	43 ppm	98.2%
2	リンゴ酸 18 g/l コハク酸 16 g/l	59 ppm	97.5%
3	酢酸ナトリウム 20 g/l	36 ppm	98.5%
参考	クエン酸ナトリウム 20 g/l (亜リン酸ナトリウム無添加)	10 ppm	99.5%

( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  10g/l,  $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$  40g/l,  $C_2O_4^{2-}/Ni^{2+}=1.3$ , 50°C, pH2.0, 24hr)

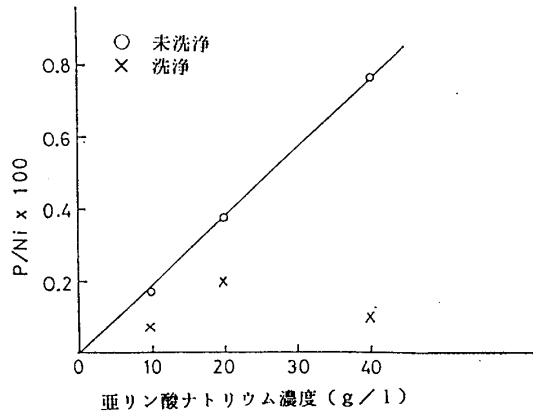


図6 シュウ酸ニッケル中の P/Ni におよぼす亜リン酸ナトリウム濃度の影響

( $C_2O_4^{2-}/Ni^{2+}=1.3$ ,  $50^\circ C$ , 放続時間24時間)

Relationship between sodium phosphite and P content in nickel oxalate precipitation.

ルが回収できることがわかった。

#### (B) 回収したシュウ酸ニッケル中の不純物

シュウ酸ニッケルは窒素ガスおよび水素ガス雰囲気中あるいは真空中で、 $300^\circ C$  以上の加熱により90%以上が金属ニッケルとして還元されるため、鋼材への利用等が可能である。また、シュウ酸ニッケルを大気中で  $400^\circ C$  以上に加熱することにより、酸化ニッケルとするとセラミックスの添加剤や塗料、黒色屋根瓦の上ぐすり等にも利用が可能である。しかし、不純物としてリン化合物が多量に含まれると再利用ができないため、化学めっき廃液から回収したシュウ酸ニッケルを再利用する場合のシュウ酸ニッケルに含まれてくるリン成分とその除去について検討した。実験は塩化ニッケル  $10\text{ g/l}$  とクエン酸ナトリウム  $20\text{ g/l}$  の濃度を一定として、亜リン酸ナトリウムの濃度を变化させた溶液からシュウ酸ニッケルの沈殿を生成させた場合の沈殿中におけるリン含有量と亜リン酸濃度の関係について行った。その結果を図6に示す。図6から亜リン酸ナトリウムの濃度が増加すると沈殿中のリンの含有量も増加するが、亜リン酸は水に容易に溶解するため、沈殿を水で洗浄することによってリンの含有量を低下できることがわかった。ニッケルの回収法の一つである電解法によって回収された電着ニッケル中には、5~10%のリンが含有されており<sup>7)</sup>、再利用が困難であったが、本法によって回収されるニッケルは、不純物の濃度が小さいため再利用には適していると思われる。

#### (C) カルシウム塩の添加による COD 値の低下

廃液にシュウ酸を添加して  $Ni^{2+}$  イオンを除去し、そのろ液に塩化カルシウムを添加すると、クエン酸はそのカルシウム塩として除去できる。なお、この場合には常

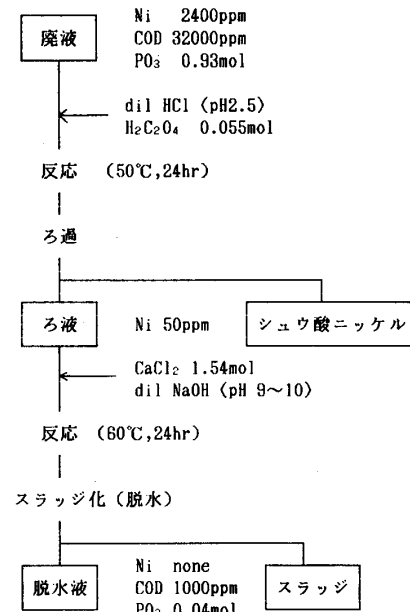


図7 廃液処理

Treatment of waste water

識ではあるが、亜リン酸やリン酸<sup>5)</sup> および過剰に用いたシュウ酸等もそれらのカルシウム塩として同時に沈殿する。

表1に示したクエン酸を錯化剤とする浴に、シュウ酸を添加してニッケルを除去した後の溶液に、計算量の1.2倍の塩化カルシウムを加えて(クエン酸、亜リン酸と過剰のシュウ酸がカルシウム塩を生成するに要する量)生成した沈殿を除去し、そのろ液の TOC 値, COD 値を測定した。その結果、 $50^\circ C$ , 24時間後においては TOC 値は  $700\sim 300\text{ ppm}$  (除去前  $5000\text{ ppm}$ )、COD 値は  $1200\sim 600\text{ ppm}$  (除去前  $10000\text{ ppm}$ ) に減少した。このことから、塩化カルシウムによりクエン酸をカルシウム塩として沈殿除去することによって、溶液の COD 値を大幅に減少できることがわかった。

以上の結果をまとめると、図7に示すような廃液処理のフローシートが考えられる。廃液の COD 値を下げる方法の一つとして電解酸化法が検討されているが、この方法では電解初期(例えば COD 値  $13000\text{ ppm}$  から  $3900\text{ ppm}$  に低下するまで)では電流効率は75%と高いが、濃度の減少(例えば  $3900\text{ ppm}$  から  $1200\text{ ppm}$  まで)や酸化反応による重合体の生成等に伴い電流効率は20%に低下するため、その経済的な処理の限界は  $1000\text{ ppm}$  程度と考えられる<sup>9)19)</sup>。したがって、本方法ではカルシウム塩(塩化カルシウムや消石灰等)の添加によってリン化合物の除去と同時にクエン酸の沈殿除去ができ、また電解酸化法とほとんど同程度の COD 値(COD 値  $32000\text{ ppm}$  から  $1000\text{ ppm}$  程度に低下)に除去できるため効率的であると思われる。

なお、実廃液には少量の残留した次亜リン酸が含まれていることが考えられる。しかし、これは過酸化水素<sup>6)</sup>や次亜塩素酸や  $\text{Cu}^{2+}$  の添加<sup>5)</sup>により亜リン酸、リン酸に酸化できる。リン酸として酸化された場合にも、カルシウム塩の添加によって亜リン酸の場合と同様に沈殿除去できる。

#### 4. むすび

化学ニッケル廃液から、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンはシュウ酸を沈殿剤に用いることにより、シュウ酸ニッケルとして容易に効率よく不純物の少ない形で回収できた。

錯化剤であるクエン酸は、塩化カルシウムや消石灰等のカルシウム塩の添加により、クエン酸をカルシウム塩として沈殿することができ、廃液の COD 値を電解酸化法による値と同じ程度まで簡単に低下できた。化学ニッケルめっき浴にはクエン酸以外にリンゴ酸、コハク酸、酢酸等が錯化剤として添加された浴が用いられているが、化学ニッケルめっき浴としては、クエン酸浴を用い

ることが廃液処理の上で望ましいことがわかった。

#### 参考文献

- 1) 特集 無電解めっき, 実務表面技術, 27, 1 (1980)
- 2) R. e. Wing, *Insul. Circuits*, 25, 39 (1979)
- 3) R. e. Wing, *Insul. Circuits*, 25, 58 (1979)
- 4) K. Parker, *Plat. Surf. Fin.*, 70, 52 (1983)
- 5) 川崎元雄, 水本省三, 縄舟秀美, 木下朱実, 電気鍍金研究会講演資料 (昭和57年9月)
- 6) 神戸徳蔵, 無電解めっき, p. 138, 槇書店 (1984)
- 7) 塚越 徳次郎, 篠原 信夫, 実務表面技術, 23, 513 (1976)
- 8) 川崎元雄, 再資源化技術の開発状況調査, p. 189, 財クリーン・ジャパンセンター (1978)
- 9) 矢島 洋一, 鳥羽 正司, 実務表面技術, 29, 290 (1982)
- 10) 橋本康彦, 実務表面処理, 27, 123, (1980)