研 究

アミド錯体による金属イオンの回収とその利用

武 井 た つ 子*

Recovery of Metal Ions as Amide Complexes and Their Utilization

Tatsuko TAKEI

Copper and nickel ions in waste solutions can be recovered as metal-formamide complexes with over 90% recovery efficiency. It is possible to use these recovered metal-formamide complexes as electrolyte again for metal plating. The nickel deposit obtained from the regenerated bath has a hardness value of about 500 Hv, a strong [200] grain orientation, and a grain size of 88~129 Å.

1. 緒 言

めっき廃液及び金属塩のほかにそれ以外の物質を含むような廃液は、再生して使用するまでに多大の費用がかかるので、過去においてはそれらの廃液は希釈して流棄されたこともあり、またスラッジとして処理され土中などに埋められてきた。資源の浪費と乱費は、現在、資源不足をまねいている。公害問題がうるさく言われている昨今においては、廃液を原水に近い状態にして排水するための研究が盛んになってきた。しかし、濃縮された液またはスラリー、スラッジの有効利用についての研究は進んでいないといわれている¹⁾。

著者は非水溶液からの金属電析に関する研究を行っており、その過程でホルムアミドが金属イオンと容易に金属-ホルムアミド錯体を形成して沈殿し、しかもこの反応は浴温の上昇で促進され、一般に金属電析の電解浴に添加されるスルファミン酸、ホウ酸、チオ尿素、尿素、サッカリンなどの存在による影響をほとんど受けないことを知った。

本研究は、この沈殿した金属-ホルムアミド錯体から金属イオンの電解回収（あるいは電析物としての利用）が可能かどうかを検討するとともに、ホルムアミドが金属イオンと金属-ホルムアミド錯体を形成する反応が水溶液中の金属イオンにも有効かどうか（すなわち、ホルムアミドを使用することにより、水溶液中の銅イオンやニッケルイオンの回収が可能かどうか）の目安を得るために行なったものである。

2. 実験方法

2-1 試 薬

硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫酸ニッケル($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水酸化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)及びホルムアミドは市販の試薬一級を、硫酸と塩化アンモニウムは試薬特級を用いた。

2-2 金属-ホルムアミド錯体（沈殿物）から金属イオンの電解回収（金属電析）

硫酸銅または硫酸ニッケルとホルムアミドを反応（(1)式）させ、

それぞれの金属-ホルムアミド錯体（以後M-F錯体と略称する。M: Cu または Ni）を合成する。合成したCu-F錯体をまず水に溶解し、表1の電解浴組成と電解条件にしたがって銅電析を行なった。

次に、一般に用いられている銅（酸性硫酸銅浴）やニッケル（ワット浴、普通浴）の電解浴中に含まれている銅あるいはニッケルの濃度に等しくなるようにCu-FまたはNi-Fを採取し、これに濃硫酸（(2)式の化学量論値の1.5倍量）を徐々に反応させ、少量の水で洗浄後、一般に用いられている電解浴組成になるように水で希釈するとともに添加剤を加える。このように調整した浴（以後再生浴と称する）中で、銅あるいはニッケルの電析を行なった。なお、銅電析の場合はカソードに軟銅板を、アノードに銅板を、そしてニッケル電析の場合はそれぞれ銅板とニッケル板を使用した。電極板の大きさはいずれも10×15mmで、前処理して使用した。

2-3 電析物の性質

再生浴から厚さ5μに電析した銅あるいはニッケルの

* 信州大学工学部（長野市若里500）

The Fac. of Eng., Shinshu Univ. 500, Wakasato, Nagano-shi

Table 1 Copper electrodeposition from Cu・F complex-H₂O bath.

Cu・FAcomplex (g/l)	Additive (g/l)	B.T. (°C)	C. D. (A/dm ²)	Deposit	
20	H ₂ SO ₄ 36	30	0.25~0.7	powder bump	peel
60	H ₂ SO ₄ 36	30	0.25	red black powder	peel
6	Citric acid 12	45	0.5	red black	peel
20	Rochelle salt 20	30	0.5~1.0	black~bump	peel
40	NH ₄ Cl 6	30	0.5	powder	peel
20	Sodium pyrophosphate 20				

Table 2 Recovery of metal ions.
Recovery rate (× : 0%, △ : over 60%,
● : over 80%, ○ : over 90%)

Aqueous solution HCONH ₂ (ml)	CuSO ₄ conc.-vol. (mol/l) (ml)			NiSO ₄ conc.-vol. (mol/l) (ml)		
	0.6-10	1.2-5	3.0-2	0.6-10	1.2-5	3.0-2
40	△			○		
15	×			○		
5	×			△		
45		●			○	
20		○			○	
10		△			○	
48			○			○
23			○			○
13			○			○
6			●			○

電着面の状態を金属顕微鏡で観察した。

次に、再生ワット浴（55℃）と再生普通浴（35℃）で電流密度をそれぞれ1.0～8.0A/dm²、1.0～3.0A/dm²に変化させて約40μの厚さに電析したニッケルについて、理学電機梯製X線回折装置 cat No. 2037（ターゲットに銅、フィルターにニッケル）を用いてX線回折を行なった。また、明石製マイクロピッカース硬さ計を用いて、同一試料について9回以上硬度を測定し、その平均硬度を求めた。測定荷重は50gである。

2-4 水溶液中での M-F 錯体の生成と確認

表2に示した組成の硫酸銅-水-ホルムアミド溶液と硫酸ニッケル-水-ホルムアミド溶液を作成し、約2分間煮沸し、放置した。溶液中に生成した沈殿物はろ過して分取し、アセトンで洗浄後乾燥し、その KBr 錠剤を作成し、日本分光工業梯製DC-301型で赤外線吸収スペクトル測定を行なった。

2-5 金属の水酸化物から M-F 錯体の生成と確認

水酸化銅あるいは水酸化ニッケルの0.5モルに対してホルムアミドを1ℓの割合で混合し、これらをおよそ70℃で数時間加温後、一週間放置した。その後、沈殿物をろ別し、アセトンで洗浄後乾燥して、その KBr 錠剤を作成し、赤外線吸収スペクトル測定を行なった。

3. 実験結果及び考察

3-1 M-F 錯体から金属イオンの電解回収(金属電析)

Cu-F 錯体または Ni-F 錯体が沈殿せずに溶解している状態のホルムアミド溶液からは良好な銅やニッケルの電析物を得ることができた³⁾が、沈殿したそれらの錯体を取り出して、水に溶解した溶液からの金属電析に関しては不明である。

銅電析について検討した結果を表1に示した。一般に使用されている銅電析浴は硫酸酸性なので、Cu-F 錯体の水溶液に硫酸を添加した浴で銅電析を試みたが、粉末状の電析物で素地との密着性も悪く、光沢のある電析物を得ることはできなかったが、一応金属状(固体状)での回収は可能であった。このことから水溶液中の Cu-F の結合力は相当強いことがわかるので、銅電析を容易にするためには Cu-F 結合を切断して新しい Cu-錯体を形成させる必要があると考えて、硫酸の代わりにクエン酸などの錯化剤を添加したが、やはり良好な銅電析物を得ることはできなかった。特に、ピロリン酸ナトリウム添加浴では浴が変化してしまった。

Cu-F 錯体を水に溶解した後では硫酸などを添加しても Cu-F 結合が切断されにくいので、水に溶解する前の段階でその結合を切断することを考え、Cu-F 錯体に濃硫酸を作用させた ((2)式)^{注1)}。

そして、未反応の硫酸と生成したホルムアミド^{注2)}を除くためにこれを少量の水で洗浄^{注3)}して再生銅浴の電解質とした。しかし、この電解質は十分に洗浄されていないので硫酸やホルムアミドなどがまだある程度存在しているが、ホルムアミドは光沢剤として金属電析浴にわざわざ添加される場合もあり、浴中に少量残存しても問題にならないし、硫酸の存在は銅電析の場合には好都合である。

このようにして調整された電解浴中で銅電析を試みたところ、光沢のよい平滑な銅電析物が電流密度1.0～15

Fig. 1 Relationship between current density and current efficiency in the regenerated copper electrodeposition bath.

cathode current efficiency, ○: 20°C, ●: 30°C
anode current efficiency, △: 20°C, ×: 30°C

A/dm²(浴温20°C), 1.0~18A/dm²(浴温30°C)の範囲で得られ, 銅電析のさいの両電極の電流効率は電流密度や浴温の変化で影響を受け多少のばらつきもあるが100%に近い値であり(図1), この浴は銅電析浴として利用可能であった。次に, 上述の銅電析浴の銅電解質作成と同じ方法でNi-F錯体からニッケル電析浴のニッケル電解質を作成して, 再生ワット浴と再生普通浴を調整し, これらの浴からのニッケル電析を試みた。これらの浴からも光沢のある平滑なニッケル電析物が得られたので, これらの浴もニッケル電析浴として利用可能であった。

光沢のある平滑な電着面が得られた電流密度の範囲は再生ワット浴では1.0~12A/dm²(浴温55°C)で, 再生普通浴では0.5~4.0A/dm²(浴温25°C), 0.5~6.0A/dm²(浴温35°C)であったが, 前浴から得られた電析ニッケルの表面は後浴から得られたものよりも光沢があり, 平滑であった。ニッケルが電析するさいの両電極の電流効率を図2に示したが, 後浴では塩化アンモニウムが添加されており, その塩素イオンの作用でアノード溶解が容易で100%を超える値を示すとともに, そのアンモニウムイオンの作用でニッケル電析が促進されてカソード電流効率が高められ浴温35°Cの場合は100%に近い値を示した。一方, 前浴では塩化アンモニウムが添加されていないので, 浴中の硫酸がカソードとアノードの電流効率に影響を与え, それらの効率を低下させていると考えられる。

以上の結果から, M-F錯体中の金属イオンは, この錯体を水に溶解した溶液を電解することによって金属(固体)状として回収することができた。また, この錯体を濃硫酸と反応させるという簡単な過程を経るだけで, 光沢のある平滑な金属電析物を得るための電解浴としても利用可能であった。

Fig. 2 Current density vs. current efficiency curves in the regenerated common bath (A) and the regenerated Watt bath (B).

cathode current efficiency :
○: 25°C in A, ●: 35°C in A, ■: 55°C in B
anode current efficiency :
△: 25°C in A, ×: 35°C in A, □: 55°C in B

3-2 再生浴から得られた電析物の性質

再生浴から得られた電析物の表面写真を図3に示した。銅電着面には電流密度が12A/dm²以上でこぶがみられ, 一方, ニッケル電析物の場合は再生普通浴から得られた電着面には低電流密度でもこぶが見られ電流密度の増加でその数が増加し, その傾向は浴温の上昇で激しくなった。それに比べて再生ワット浴から得られた電着面でのこぶのできかたは少なく, その上, 電流密度の変化の影響を受けにくかった。こぶの多い電着面は光沢がなくなる傾向がみられた。いずれにしてもホルムアミド浴³⁾から得られた電析物の場合よりも粒子があらかった。

また, 再生浴から得られたニッケル電析物の硬度を測定したところ表3の結果が得られ, 平均500Hvの値を示した。この値はワット浴や普通浴から得られた電析ニッケルの硬度(200~300Hv)⁴⁾よりも高い値であり, 浴中に含まれているホルムアミドなどが電析物の硬度に影響を与えているものと思われる。

なお, 再生浴から得られたニッケル電析物のX線回折図形の一例を図4に示したが, いずれも強い[200]配向を示し, 普通浴⁵⁾, 光沢剤-ワット浴⁶⁾及びホルムアミド浴³⁾から得られた電析ニッケルが強い[111]配向をしていたのとは異なっていた。

また, 電析ニッケルの結晶(粒)子の大きさは, 再生ワット浴と再生普通浴で差がなく, しかも(200)面及び(111)面ではほとんどその大きさが120Å前後で差がなく, 他の面を入れても再生浴からの電析ニッケルの結晶子の大きさは88~129Åであった。光沢剤-ワット浴⁶⁾か

Copper deposit
C.D. : 6A/dm², B.T. : 30°C

Nickel deposit (common bath)
C.D. : 4A/dm², B.T. : 25°C

Nickel deposit (Watt bath)
C.D. : 1A/dm², B.T. : 55°C

Nickel deposit (Watt bath)
C.D. : 10A/dm², B.T. : 55°C

Fig. 3 Surface of deposits obtained from reclaimed bath.

Table 3 Hardness of nickel deposits.

C.D.(A/dm ²)	1	2	3	4	6	8
Bath						
Regenerated common (35°C)	524	480	502	—	—	—
Regenerated Watt (55°C)	655	367	—	509	509	466

Fig. 4 X-ray diffraction pattern for nickel deposit.

ら得られた電析ニッケルの(111)面の結晶子の大きさが120~450Åであるのに比べ再生浴から得られた電析ニッケルの結晶子は小さいことがわかった。そして、ホルムアミド浴²⁾から得られた電析ニッケルの結晶子の大きさは結晶面による影響がなく70~80Åであったことを考え合わせると、再生浴から得られた電析ニッケルは浴中に存在しているホルムアミドの影響を強く受けていることがわかった。

3-3 水溶液中の銅イオン及びニッケルイオンの回収

銅やニッケルの硫酸塩、トリフルオロ酢酸塩はホルムアミドと反

応(1式)して、M-F錯体(沈殿物)を形成し、ろ液は無色透明になる^{2),3)}。しかし、この反応は水分がほとんどない状態で検討されたもので、水分のある状態については検討されていない。そこで、種々の濃度の銅とニッケルの硫酸塩水溶液にホルムアミドを適当な割合で添加した表2の浴組成について(1式)の反応が起こるかどうかを検討した。

その結果、銅イオンあるいはニッケルイオン含有水溶液中にそれぞれ青白色あるいは黄緑色の粉末状沈殿物が生成し、これらの沈殿物が赤外線吸収スペクトルから銅あるいはニッケルのホルムアミド錯体(M-F錯体)であることがわかった。また、このCu-F錯体をろ別した後のろ液を数ヶ月間放置すると無色透明な(NH₄)₂SO₄の結晶を生成した^{注4)}。

M-F錯体の生成率(金属イオンの回収率)を表2に示したが、溶液を濃縮して金属イオンの濃度を高くし、ホルムアミドの添加量を多くすれば、その金属イオンの回収率が高まり、90%以上回収できるようになることがわかった。

3-4 金属の水酸化物とホルムアミドの反応

銅とニッケルの硫酸塩及びそれらの水溶液中の金属イオンがホルムアミドと反応してM-F錯体を形成することがわかったが、解離定数の小さい金属の水酸化物(水

酸化銅と水酸化ニッケル)がホルムアミドと反応してM-F 錯体を形成するかどうかを検討したところ、やはりM-F 錯体の生成を確認することができた。したがって(7)式の反応が起こったものと考えられる。

3-5 廃液処理への応用の可能性

表 2 の 0.6mol/l の硫酸銅水溶液及び硫酸ニッケル水溶液の中の銅イオンあるいはニッケルイオンの濃度は、一般に用いられている銅ターモメーター浴及び銅電析に使用される酸性硫酸銅浴の中の銅イオンの濃度あるいはニッケル電析に使用される普通浴中のニッケルイオンの濃度にそれぞれ等しい。したがって、これらの電析浴から金属イオンを回収する場合に、浴の一定量を秤取し、その 4 倍量のホルムアミドを添加すると銅イオンは 60% 以上、ニッケルイオンは 90% 以上回収することができ、電析浴を 2 倍あるいは 4 倍に濃縮すると先と同量のホルムアミド添加で銅イオンの回収率はそれぞれ 80% 以上あるいは 90% 以上になる。

金属イオンとホルムアミドの結合は添加剤の影響を受けにくくほとんど選択的に結合するので、光沢剤などの入った金属電析廃液から金属イオンを回収するのに有効と考えられるが、金属イオンの回収率とその回収後のろ液の処理を考慮すると、廃液はできるだけ濃縮したものが望ましく、スラリーやスラッジ処理により有効と考えられる。

銅やニッケル以外の鉛、亜鉛、コバルトなどもホルムアミド錯体を形成することが知られている²⁹⁾ので、これらの金属もホルムアミド錯体として回収できるものと予想される。

4. 結 言

金属-ホルムアミド錯体から金属イオンの回収(あるいは電析物としての利用)を検討した結果、銅-ホルムアミド錯体は、その水溶液を電解することにより銅イオンを金属状で回収することができた。また、銅やニッケルのホルムアミド錯体は濃硫酸と反応させて硫酸塩として再利用できるほかに、一般に使用されている金属電析の電解浴中に含有される金属イオン濃度に相当する量だけ秤取して、これを濃硫酸と反応させた後、少量の水で洗浄し、その後、水で希釈し適当な添加剤を加えて、一般に使用されている金属電析の電解浴組成に近づけることにより、銅やニッケルを電析する電解浴として簡単に再利用可能であった。再生銅電析浴及び再生ワット浴から得られた電析物は光沢がよく、再生ワット浴及び再生普通浴から得られた電析ニッケルの硬度は500Hvに近く、強い[200]配向を示し、結晶子の大きさは88~129Åであった。

このように再利用できる銅やニッケルのホルムアミド錯体は、水溶液中の銅あるいはニッケルのイオンとホルムアミドとの反応でも生成できることがわかり、水溶液中の銅やニッケルイオンをホルムアミド錯体として回収できる可能性を見いだした。その回収率（生成率）は水溶液中の金属イオン濃度と添加されるホルムアミドの量に関係した。金属-ホルムアミド錯体は水溶性なので、含水量の少ないスラリーやスラッジからの金属イオンの回収に適するものと思われる。

本研究を通じて、ホルムアミドの反応について新しい知見を得ることができた。

最後にX線回折測定に御助力いただいた理学電機㈱の安西清，雨宮将美の二氏に感謝の意を表します。

(昭和50年10月, 中部化学関係学協会支部連合秋季大会にて発表) (1975-11-14 受理)

注1) Cu-F 錯体に濃硫酸を添加して反応させ、エタノールで洗浄した後、ろ過して得られた淡青白色の沈殿物は赤外線吸収スペクトルから硫酸銅であることがわかった。

注2) 実際には、濃硫酸が(2)式の反応に必要な量よりも過剰に添加されているので、末反応の硫酸が存在しており、この硫酸と(2)式の反応の結果生成した HCONH_2 とが反応 ((3)式) して、 $\text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^{29)}$ も生成しているものと考えられる。

なぜなら、 $\text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ はアルコールと反応 ((4) 式) して NH_4HSO_4 を生成することが知られており²⁾、本実験で Cu-F 錯体に濃硫酸を添加した後、エタノールで洗浄し、その溶液を一夜放置しておく、その溶液中に透明な結晶が析出してきた。この結晶は元素分析の結果 (S: 25.1%, H: 5.06%, N: 16.1%), NH_4HSO_4 であることがわかったからである。

注3) この洗浄廃液(水溶液)を放置すると溶液中に無色透明な結晶が生成した。この結晶は赤外線吸収スペクトルから $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であることがわかった。したがって、(5)、(6)式の反応²³⁾が起っているものと考えられる。

注4) この無色透明な結晶が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であることはその赤外線吸収スペクトルと元素分析の結果 (S : 24.1

%, N: 21.1%, H: 5.95%, Cu: 0.1%, C: 0.14%) からわかった。(1), (5), (6)式の反応が起こったものと考えられる。

文 献

- 1) 藤本良雄; 重金属を含む廃水の処理法, 化学と工業, **27**, [11], 828 (1974)
- 2) H.Röhler; Untersuchungen Über Formamid Als Lösungsmittel Für Anorganische Salze und Über die Electrolyse Dieser Lösungen, Z. Electrochem., **16**, 419 (1910)
有機合成化学協会編; 溶剤ポケットブック, p.700(1967, オーム社書店)
- 3) 武井たつ子, 小島林平; トリフルオロ酢酸銅-ホルムアミド浴中での電解銅メッキ, 工化, **74**, 2430 (19

- 71); トリフルオロ酢酸ニッケル-ホルムアミド浴によるニッケルの電析, 日化, **9**, 1635 (1972)
武井たつ子; トリフルオロ酢酸ニッケル-ホルムアミド-添加剤浴からのニッケル電析, 日化, **10**, 1855 (1973)
- 4) 金属表面技術協会編; 電気めっき技術, p.80 (1969, 朝倉書店)
- 5) 笠井暢民, 角戸正夫, 渡瀬武男; 光沢ニッケル鍍金のX線の研究(第一報)ナフタリン, スルホン酸ソーダを光沢剤とする場合, 電化, **21**, 215 (1945)
- 6) 加瀬敏年; 光沢ニッケルメッキにおける光沢剤および電着物の二, 三の性質について, 本誌, **12**, 53 (1961)

1977 JOURNAL 紹介

雑誌名 (発行国名) 年間発行回数	(年間購読料)
Circuit World (England) Quarterly. Vol. 3	¥ 13,600.—
Corrosion (America) Monthly. Jan.-Dec.	12,600.—
Corrosion Abstracts (America) B-Monthly. Vol. 16	50,400.—
Corrosion Science (England) Monthly. Jan.-Dec. By Air.	50,400.—
Electroplating and Metal Finishing (England) Monthly. Vol. 30	8,500.—
Galvanotechnik (Germany) Monthly.	11,300.—
Industrial Finishing (Swiss) Trade only. Monthly.	22,900.—
Industrial Finishing & Surface Coating (England) Monthly. Vol. 29	8,420.—
Journal of Applied Electrochemistry (England) Quarterly. Jan.-Dec.	38,200.—
Journal of Electrochemical Society (America) Monthly. Jan.-Dec.	29,200.—
Journal of Oil and Colour Chemists' Association (England) Monthly. Jan.-Dec.	15,600.—
Metal Finishing (America) Monthly. Trade only.	9,000.—
Metal Finishing Abstracts (England) Bi-Monthly.	32,700.—
Oberfläche Surface (Swiss) Monthly.	14,500.—
Oxidation of Metals (America) Vol. 11. 6 Nos.	40,400.—
Plating and Surface Finishing (Former: Plating.) (America) Monthly.	10,500.—
Product Finishing (England) Monthly.	8,920.—
Progress in Organic Coatings (Swiss) Vol. 5. 3 Nos. By Air.	27,300.—
Sheet Metal Industries (England) Monthly.	11,700.—
Surface Science (Holland) Vols.63-69. 18 Nos. By Air.	219,500.—
Surface Technology (Swiss) Vol. 5. 6 Nos. By Air.	30,100.—
Transactions of Institute of Metal Finishing (England) Vol. 55. 5 Nos.	10,700.—
Wear (Swiss) Vols. 41-45. Monthly. By Air.	126,800.—

— 注文取扱い店 —

千代田洋書(株) (千代田区神田神保町1-32) TEL (291) 8176
会員の方には割引きの特典がございます。