弱塩基性樹脂によるニッケルめっき液中の銅イオンの除去

村上 透*・出口和夫*・久保光康*

Removal of Copper (II) Ions from Nickel Plating Solution by Weakly Basic Resin

Toru MURAKAMI*, Kazuo DEGUCHI* and Mitsuyasu KUBO*

Removal of Cu^{2+} ions from the Watts type nickel plating solution by a weakly basic resin (Sumi-chelate CR-2) was studied by using batchwise and column methods. The copper ions adsorbed on the resin is desorbed in a 2N-sulfuric acid solution. The amount of Cu^{2+} adsorbed on the resin from the plating solution is represented by Langmuir's adsorption isotherm. The amount of Cu^{2+} adsorbed on the resin in nickel chloride solution is about 7 times that in nickel sulfate solution. Therefore, it is presumed that Cu^{2+} adsorption on the resin in the plating solution results from both the complex forming of Cu^{2+} with the resin and the ion exchange of Cu-chloride complex anion.

1. 緒 言

種々の経路¹⁾から、ニッケルめっき液中に混入し、めっき液の回収再利用²⁾によって蓄積した銅イオンが5mg/l以上含有されると鉄鋼上にニッケルと共析し、密着不良の原因となり³⁾、めっきの外観及び耐食性を低下させる⁴⁾。したがって、この銅イオンを効率良く除去する必要がある。なお、銅イオンの除去法として現在0.2A/dm²程度の低電流密度を用いる電解法⁵⁾あるいは水に不溶性の銅イオン錯体の形成試薬⁶⁾が利用されている。

銅イオンはキレート樹脂^{6)~11)}に対する選択吸着性が高く、その吸着に関して詳細に研究されている。しかし、キレート樹脂などの機能性高分子化合物によって、めっき液中の金属不純物を除去するための報告¹²⁾は少ない。そこで、著者らは前報¹³⁾で、弱塩基性陰イオン交換樹脂であるスキキレートCR-2(以下CR-2と略記)によるニッケルめっき液(ワット浴)中の亜鉛イオンの除去を報告した。CR-2は市販の一般的な陰イオン交換樹脂よりもワット浴中の銅イオンを効率良く除去するので、本報では銅イオンの除去について検討した。すなわち、CR-2によるワット浴中の銅イオンの吸着に及ぼすpH、アニオン及びワット浴の希釈の影響、市販の一般的な陰イオン交換樹脂による銅イオンの吸着及びCR-2の再生について実験し、CR-2によるワット浴中の銅イオンの吸着機構を推察した。

2. 実験方法

* 上村工業㈱(〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
C. Uyemura & Co., Ltd.
1-5-1, Deguchi, Hirakata-shi, Osaka

2-1 樹脂

使用した樹脂は住友化学工業製のCR-2¹³⁾、Rohm & Haas社製の強塩基性陰イオン交換樹脂であるAmberlite IRA-900とIRA-402、Bayer Leverkusen製のLewatit MP-600及び弱塩基性陰イオン交換樹脂であるAmberlite IRA-93である。これらの樹脂を酸及びアルカリで前処理後¹⁴⁾、水に浸せきしたものを用いた。これらの樹脂を100°Cで乾燥して重量を求め、実験結果は乾燥重量で表わした。

2-2 供試液

硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸各々の水溶液、希塩酸、ホウ酸と硫酸ニッケルとの混合溶液、水あるいはワット浴($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 280g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45g/l, H_3BO_3 40g/l, pH=4.4)に、硫酸銅(銅イオンとして9.95g/l)を含有する0.006N硫酸を適量加え、銅イオンとして99.5mg/l含有する供試液を調製した。ただし、CR-2による銅イオンの吸着等温線を求める実験では、希釈した上記の硫酸銅を含有する0.006N硫酸2mlをワット浴48mlに加え、銅イオンを25~400mg/l含有する供試液を調製した。

2-3 バッチ法

50°Cの実験では、100mlの共栓付きメスフラスコに、CR-2(OH) 1ml(0.43g)あるいはCR-2(Cl) 1ml(0.36g)を入れ、樹脂間の水をホールピペットを用いて除去した後、供試液50mlを加え、恒温水槽で液温を一定に保った。20°Cの実験では、300mlの共栓付き三角フラスコに陰イオン交換樹脂を1~3ml入れ、樹脂間の水を濾紙で除去した後、供試液100mlを加え、電磁かくはん子で溶液をかくはんしながら恒温槽で液温を一定に保った。銅イオンが平衡に達した後、樹脂を濾別し濾液中

の銅イオンを定量した。

2-4 循環法及び CR-2 の再生

CR-2 (OH) 50ml を充てんした内径 2cm のガラス製カラムに、99.5mg/l の銅イオンを含有する 50°C のワット浴 5l を SV=100 (5l/hr) で通し、200時間この浴を循環した。銅イオンを吸着した CR-2 の再生は次のように行なった。0.75l の脱イオン水を用いカラム法で樹脂を水洗後、カラム中の CR-2 をビーカーに移送し、2N 硫酸 0.25l を用いパッチ法で CR-2 を再生した。これは CR-2 (OH) を酸で塩型に変換することによって、樹脂の容積が約 30% 増大し、カラム破損の恐れがあるためである。ビーカー中の CR-2 を再びカラムに移送し、2N 硫酸 0.25l を用い、カラム法でさらに CR-2 を再生した。

2-5 銅イオンの定量

日立製作所製 208 型原子吸光光度計を用いて、標準添加法によって、樹脂で吸着処理した供試液中の銅イオンを定量した。

2-6 平衡に達するまでの時間

CR-2 による 20°C あるいは 50°C のワット浴中の銅イオンが吸着平衡に達する時間を測定した結果を図 1 に示した。20°C では 30 日、50°C の場合は 10 日で平衡に達することが明らかになったので、実験では測定時間を 30 日あるいは 10 日とした。

2-7 分布係数

分布係数 Kd は次式によって算出した。

$$Kd = \frac{\text{樹脂相中の銅イオン量} \cdot \text{供試液量 (ml)}}{\text{供試液中の銅イオン量} \cdot \text{樹脂量 (g)}}$$

3. 結果及び考察

3-1 陰イオン交換樹脂による ワット浴中の 銅イオンの吸着

陰イオン交換樹脂によるワット浴中の銅イオンの吸着実験の結果を、吸着率及び Kd で表わし表 1 に示した。表 1 から市販の一般的な弱塩基性陰イオン交換樹脂である Amberlite IRA-93, IRA-402, IRA-900 あるいは Lewatit MP-600 よりも CR-2 による銅イオンの吸着率が高いことがわかる。したがって、以降の実験は主として CR-2 について行なった。

3-2 ワット浴の pH の影響

CR-2 によるワット浴中の銅イオンの吸着に及ぼす pH の影響を図 2 に示した。この図から、ワット浴の pH の低下にともなって銅イオンの吸着率は急激に低下することが明らかである。

3-3 循環法によるワット浴中の 銅イオンの除去及び CR-2 の再生

CR-2 (OH) による 50°C のワット浴中の銅イオンに対する吸着等温線を測定した。その結果は図 3 に示すように Langmuir の吸着等温線で表わされた。

循環法によるワット浴中の銅イオンの除去について実験した結果を図 4 に示す。

銅イオンが平衡に達した時点における銅イオンの吸着量を図 4 から算出すると、1l CR-2 (OH) 当り 8.2g である。一方、図 3 の結果から算出した銅イオンの吸着量は 1l 当りで 8.7g あり、これらの吸着量はかなり良く一致する。ゆえに、この循環法はパッチ法をスケールアップ

Fig. 1. Relation between Cu^{2+} adsorption and time of stirring of resin with solution.

●; 50°C, Watts type bath, 50ml
○; 20°C, Watts type bath, 100ml
resin; Sumichelate CR-2 (OH), 0.43g
initial Cu^{2+} concentration; 99.5mg/l, pH=4.4

Table 1 Adsorption of Cu^{2+} on various anion exchange resin from Watts type bath.

resin	porosity	functional group	capacity (meq/ml)	Cu^{2+} adsorbed (%)	K_d^* (ml/g)	dry wt. of resin (g)	pH
Sumichelate CR-2(Cl)	macro-porous	weak base		42.6	95.0	0.78	3.1
" CR-2(OH)			2.28	90.0		0.43	4.6
Amberlite IRA-900(Cl)	M.R.**	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1.0	6.6	19.2	0.37	4.4
" IRA-402(Cl)	porous	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1.25	6.6	15.6	0.46	4.4
Lewatit MP-600(Cl)	macro-porous	strong base	1.20	7.1	15.4	0.50	4.4
Amberlite IRA-93(Cl)	M.R.	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		3.9	6.2	0.66	4.4
" IRA-93(OH)			1.4	10.4		0.57	5.4

* : distribution co-efficient, ** : macroreticular
temp. : 20°C, solution : 100ml, initial Cu^{2+} concentration : 99.5mg/l

ブしたものと考えることができる。

銅イオンを吸着した CR-2 の再生を行ない、その結果を表 2 に示した。銅イオンの全吸着量に対する全溶離率

Fig. 2. Adsorption of Cu^{2+} on CR-2 from Watts type bath at different pH values.

CR-2 (OH); 0.43g, Watts type bath; 50ml, temp.; 50°C , initial Cu^{2+} concentration; 99.5mg/l.

Fig. 3. Adsorption isotherm for Cu^{2+} on CR-2 in Watts type bath (Langmuir's plot).

CR-2 (OH); 0.43g, Watts type bath; 50ml, temp.; 50°C , pH; 4.4, initial Cu^{2+} concentration; 25~400mg/l ($0.39 \sim 6.30 \times 10^{-3}$ mol/l)

Fig. 4. Removal of Cu^{2+} from Watts type bath by circulating the solution through the column packed with CR-2.

CR-2 (OH); 50ml (21.3g), Watts type bath; 5l, pH; 4.4, temp.; 50°C , SV=100 initial Cu^{2+} concentration; 99.5mg/l

は98.3%であった。そのうちわけは下記のような。水によって、銅、ニッケルイオンの全溶離量のそれぞれ2.9, 18.6%が溶離した。2N 硫酸を用いるパッチ法による再生によって、銅、ニッケルイオンの全溶離量のそれぞれ93.1, 77.6%が溶離した。2N 硫酸を用いるカラム法による再生によって銅、ニッケルイオンの全溶離量のそれぞれ4.3, 3.9%が溶離した。したがって、2N 硫酸によって銅イオンを吸着した CR-2 はほぼ完全に再生され则认为よい。

3-4 CR-2によるワット浴中の銅イオンの吸着機構

CR-2 によるワット浴の構成成分であるホウ酸、硫酸ニッケル、塩化ニッケル溶液及び水中の銅イオンの吸着について実験した。その結果を表 3 に示した。ホウ酸、硫酸ニッケル溶液中及び水中の銅イオンが吸着されたことから、CR-2 は銅イオンに対して錯体を形成する能力を有すると考えられる。

塩化ニッケル溶液中の銅イオンの吸着量は硫酸ニッケル溶液中のその約7倍であった。ところで、塩素イオ

Table 2 Regeneration of Sumichelate CR-2.

eluent	concentration of metal ions			eluted amount of metal ions	
	volume (l)	Cu^{2+} (mg/l)	Ni^{2+} (mg/l)	Cu^{2+} (mg)	Ni^{2+} (mg)
water* No.1	0.25	18.5	11200	3.9†	—
" No.2	0.25	18.7	47.2	4.7	11.8
" No.3	0.25	11.3	14.2	2.8	3.6
2N- H_2SO_4 **	0.25	1500	257	375	64.3
2N- H_2SO_4 *	0.25	67.9	12.6	17.0	3.2
total				403	82.9

* : column method, ** : batchwise method

† : The plating solution (38ml) remained in the column.

Cu^{2+} which was in the solution was subtracted from the total amount of Cu^{2+} eluted by water No.1.

SV=2.5, temp : 15°C

Table 3 Cu^{2+} adsorption on CR-2(OH) from various solutions.

solution	concentration (mol/l)	Cu^{2+} adsorption (%)	final pH
H_2O		24.0	5.15
H_3BO_3	0.65	13.8	4.50
NiSO_4	1.06	13.3	5.25
NiCl_2	0.19	88.7	5.55

CR-2(OH) : 0.43g, solution : 50ml, temp. : 50°C

initial Cu^{2+} concentration : 99.5mg/l

ンの存在下に形成される銅のクロロ錯体は強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 1-×8 に吸着されることが知られている¹⁵⁾。そこで、塩化ニッケル溶液中の銅イオンの吸着率が硫酸ニッケル溶液中のそれよりも高い原因の一つに、銅のクロロ錯体が陰イオン交換反応で CR-2 に吸着することにあるのではないかと考え、いろいろの陰イオン交換樹脂による 6N 塩酸中の銅イオンの吸着及び CR-2 による銅イオンの吸着に及ぼす塩化ニッケル溶液濃度の影響について実験した。その結果を表 4 及び図 5 に示した。水町は 6N 塩酸から約 9 割が HCl_4^- 、残り約 1 割は CuCl_4^{2-} の形で Dowex 1-×8 に吸着するとしているが¹⁵⁾、表 4 から CR-2 による銅イオンの吸着率が一番高く銅のクロロ錯体のイオン交換に対して CR-2 はすぐれていることがわかる。一方、図 5 から銅イオンの吸着は塩化ニッケル溶液濃度とともに増大することが明らかである。したがって、CR-2 による塩化ニッケル溶液中の銅イオンの吸着において、銅のクロロ錯体のイオン交換吸着が存在しうることが推察される。

つぎに、20°C のホウ酸溶液 (40g/l) へ、硫酸ニッケル濃度が 0~280g/l となるように添加した溶液中の銅イオンの CR-2 による吸着を検討した。その結果、この硫酸ニッケルの濃度範囲で銅イオンの吸着率は 10~14% であり、銅イオンの吸着に硫酸ニッケル濃度はほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった。

さらに、CR-2 による銅イオンの吸着に及ぼすワット浴の希釈の影響を検討した。その結果を図 6 に示した。図 6 から、ワット浴の 2 倍希釈までは、ワット浴の希釈に伴って、銅イオンの吸着率は低下すると言える。銅イオンの吸着率は、上記のように 0~280g/l の硫酸ニッケル溶液濃度にはほとんど依存しないこと及び塩化ニッケル溶液濃度の増大に伴って増大することから、希釈したワット浴中の銅イオンの吸着率の変化は、主としてワット浴中の塩素イオン濃度に依存するのではないかと考えら

れる。

なお、6N 塩酸あるいはワット浴中の銅イオンを吸着した CR-2 はそれぞれ黄色あるいは青色を呈する。これらはそれぞれ銅のクロロ錯体あるいは銅の弱塩基錯体の呈色と考えられる。

上記の現象あるいは考察、すなわち CR-2 は銅イオンに対して錯形成の能力を有すること、CR-2 による塩化ニッケル溶液中の銅イオンの吸着率は非常に大きく、この溶液濃度の増大とともに増大すること、銅のクロロ錯体の吸着率が大きいこと、ワット浴中の銅イオンの吸着は塩素イオン濃度に依存すること及び錯体の呈色による推測から、CR-2 によるワット浴中の銅イオンの吸着機構は CR-2 の錯形成反応とイオン交換反応との混在したものであると推察される。

4. 結 論

- 1) 弱塩基性陰イオン交換樹脂である CR-2 によって、ワット浴から吸着された銅イオンは 2N 硫酸によっ

Fig. 5. Effect of the concentration of nickel chloride solution on Cu^{2+} adsorption by CR-2. CR-2(Cl); 0.36g, solution; 50ml, temp; 50°C, pH; 2.6~2.8, initial Cu^{2+} concentration; 99.5mg/l.

Fig. 6. Effect of the ratio of dilution to original Watts type bath concentration on Cu^{2+} adsorption.

CR-2(OH); 0.43g, solution; 50ml, 50°C, pH; 4.4~4.8, initial Cu^{2+} concentration; 99.5mg/l

Table 4 Adsorption of Cu^{2+} on various anion exchange resin from 6N hydrochloric acid solution.

resin	Cu^{2+} adsorbed (%)	K_d * (ml/g)	dry wt. of resin (g)
Sumichelate CR-2(Cl)	53.8	99.6	1.17
Amberlite IRA-93(Cl)	39.2	49.2	1.31
Lewatit MP-600(Cl)	32.6	48.4	1.00
Amberlite IRA-402(Cl)	12.8	16.0	0.91
" IRA-900(Cl)	10.2	15.2	0.74

* : distribution co-efficient

temp. : 20°C, solution : 100ml, initial Cu^{2+} concentration : 99.5mg/l

て脱着される。

2) CR-2 (OH) によるワット浴中の銅イオンの吸着は, Langmuir の吸着等温線で表わされる。

3) CR-2 (OH) によって, ホウ酸, 硫酸ニッケル溶液及び水中の銅イオンが吸着されるので, CR-2 (OH) は銅イオンとの錯体を形成する能力があると考えられる。

4) 本実験に用いた一般的な陰イオン交換樹脂よりも, CR-2 によるワット浴及び 6N 塩酸中の銅イオンの吸着率は著しく高い。

5) CR-2 によるワット浴中の銅イオンの吸着は, CR-2 の錯形成反応とイオン交換反応との混在によると推察される。 (1977-8-6 受理)

文 献

- 1) 青谷薫, 今井雄一, 川合慧; 金属メッキ技術, p. 108 (1974, 棋書店)
- 2) 例えば久保光康, 出口和夫, 村上透, 久保元伸; ニッケルめっき液中の第 1 光沢剤の除去, 本誌, **28**, 96 (1977)
- 3) 川崎元雄; めっき浴中の不純物の影響とその除去法, 実務表面技術, p. 554 (1976)
- 4) 永井淑晴, 杉山卓之輔, 柳原護, 斎藤昭三, 矢作充由; 光沢ニッケルメッキ層の性状におよぼす不純物の影響, 本誌, **21**, 113 (1970)
- 5) Petersen, N.J. (The Metalux Corp.); Purification of nickel and cobalt plating solutions, U.S. Pat.,

3857765 (20.9.1973)

- 6) 江川博明, 佐伯宏; 低架橋度アニオン交換樹脂の金属イオン吸着性, 工化, **74**, 772 (1971)
- 7) 江川博明, 菅原紘一; 巨大網状キレート樹脂の製造とその金属イオン吸着性, 工化, **74**, 1026 (1971)
- 8) 北条舒正, 白井汪芳; ポリビニルアルコール—銅(II)錯体の生成定数, 日化, **93**, 1316 (1972)
- 9) 北条舒正編; キレート樹脂・イオン交換樹脂(機能性高分子シリーズ), (1976, 講談社)
- 10) 高分子学会高分子実験学編集委員会編; 機能性高分子(高分子実験学 7), (1974, 共立出版)
- 11) 高橋彰, 滝沢章, 山下雄也編; 高分子の構造と分離機能(化学増刊 69), (1976, 化学同人)
- 12) 北越炭素工業 K. K.; めっき液中の重金属不純物の除去, 日本特許公告, 74027506 (9.6.1970)
- 13) 村上透, 出口和夫, 久保光康; 弱塩基性樹脂によるニッケルめっき液中の亜鉛イオンの除去, 本誌, **28**, 575 (1977)
- 14) 例えば垣花秀武, 森芳弘; イオン交換入門, p. 43 (1972, 広川書店)
- 15) 水町邦彦; コバルト(II), 銅(II)および亜鉛(II)のクロロ錯イオンの陰イオン交換, 日化, **83**, 67 (1962)

合本用ファイルをご利用ください

金属表面技術

合本用ファイル

実務表面技術

このたび「金属表面技術」と「実務表面技術」が 1 年間分綴じ込めるファイルを作成しました。紐も糊も使わずピンで簡単に綴じ込める便利なものです。

御注文はメーカーで直接取扱いしております。下記宛お問合せください。

体 裁 紙クロス製

金文字入, 12冊綴じ込み

定 価 金属表面技術 ¥ 350 } (送料込み)
実務表面技術 ¥ 250 }

申込先 ミネルバ工業㈱

〒130 東京都墨田区太平 4-13-7
電話(03) 624-2895(振替・東京90117番)

※ 申込先の住所がかわりましたので御注意ください。