メッキ廃液からの有価金属の回収に関する研究*

— (1) 化合物沈澱法による Ni の回収 —

野口 文男¹ 馬場 一美²
山根 政博³ 若松 良徳⁴

Research on Recovery of Valuable Metal from Plating Waste Water

— (1) Recovery of Nickel by Compound Precipitation Method —

by Fumio NOGUCHI^{a*}, Kazumi BABA^b, Masahiro YAMANE^a, and Yoshinori WAKAMATU^a

a. Department of Materials Science & Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550, Japan

(*Corresponding author : E-mail fnoguchi@tobata.isc.kyutech.ac.jp)

b. Sango Co.Ltd.

Since Ni is a valuable resources and its plating solution is costly, improvements in recycling technique from waste solution and slurry in the Ni plating process have been an necessity. In this paper, the retrieval of Ni from the electroless plating waste waters, especially worn-out ones with high concentration of Ni is considered. The compound precipitation method which retrieves Ni from waste waters as carbonate form or oxalate form is examined.

The results show that higher solution temperature is preferable, and that Fe can be removed by neutralization precipitation. Among carbonate, Na_2CO_3 turns out to be the more effective precipitator than NaHCO_3 . When the double dose or more of the theoretical equivalent of Na_2CO_3 were added, and the initial pH was larger than 2, precipitation took the form of weak crystalline whose composition was $\text{Ni}(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. When NaHCO_3 was used as precipitator, together with CO_2 bubbling, globular particles precipitated.

For oxalate, crystalline particles of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitated. The method was tested for waste water from an actual plant and followings were suggested: Ni-B solution should be precipitated with carbonate, while Ni-P solution with oxalates.

KEY WORDS : Electroless Nickel Plating, Compound Precipitation Method, Carbonate, Oxalate, Ni-B Solution, Ni-P Solution

1. 緒 言

無電解ニッケルメッキは硬度、耐摩耗性、耐食性など優れた特性を有していることから、自動車産業をはじめ、電子工業、精密機器、航空・船舶、化学工業などあらゆる産業分野において利用されている。産業の発展と共にその需要が益々伸びており、それに伴い無電解ニッケルメッキ工程から発生する廃液量も多くなっている。廃液中には多量の有価金属が含まれており、資源有効利用の立場からこれら有価金属を回収することは非常に重要な課題である。また、水質環境保護の面からも回収、対策が望まれている^{1,2)}。

世界のニッケル事情についてはTiwari³⁾が詳しく解説しており、その中で廃触媒やスクラップアロイからのNiの回収について、塩素化した後、酸またはアルカリで浸出し電解で回収する方法を紹介している。Atwood⁴⁾は陰イオン交換膜を使い電解回収する方法を検討している。無電解ニッケルメッキ廃液に関する処理法には、メッキに使用した後のNi濃度の比較的高い老廃液の処理と製

品、部品等を洗浄したNi濃度の低い水洗水の処理が考えられる。これまでの報告で、木村⁵⁾はこれら処理の基本的な考え方を説明し、メッキ老廃液の処理は順序や処理法を決めることが重要であることを示唆した。Gingras⁶⁾も無電解Niメッキ廃液の処理について、メッキ液はイオン交換して亜リン酸塩を除去した後再利用し、水洗水は化学沈澱法、電解還元法、イオン交換法、逆浸透膜分離法などが利用できることを示した。このように廃液処理の方法としては濃度が低いものは水酸化物として回収する中和沈澱法¹⁾が一般的に採用されている。また、大塚⁷⁾や新苗⁸⁾は老廃液からのNiの回収に溶媒抽出法を用いているが、Gyliene⁹⁾はCu, Ni, Coをシュウ酸塩の形で回収する方法を検討した。

本研究では、無電解ニッケルメッキ廃液、特に、老廃液など濃度の高い廃液の処理を想定し、この液から炭酸塩、あるいはシュウ酸塩として回収する化合物沈澱法について検討した。この回収法は、pHの変動幅が大きく薬剤を多量要する欠点はあるが、別法としてのイオン交換法、溶媒抽出法や電解法などと比較し、建設費、運転費、維持費など安価な方法である。また、炭酸塩やシュウ酸塩として回収できればpH調整剤や触媒等への用途拡大に繋がると推察される。

まず、純粋Ni溶液について、次に、共存元素の影響として鉄を取り上げ、Fe/Niの合成廃液、さらに実際の工場から排出された廃液からNiを炭酸塩やシュウ酸塩として分離回収する実験を行った。不純物の分離や各種塩としての沈澱条件、沈澱の形態や粒径

* 2003年8月7日受付 2004年4月12日受理 平成10年度資源素材学会春季大会に於いて一部講演

1. 普通会员 工博 九州工業大学助教授 工学部 物質工学科 材料教室

2. (株)三五

3. 九州工業大学助手 工学部 物質工学科 材料教室

4. 工博 九州工業大学教授 工学部 物質工学科 材料教室

[著者連絡先] E-mail: fnoguchi@tobata.isc.kyutech.ac.jp (九工大・野口)

キーワード: 無電解ニッケルメッキ, 化合物沈澱法, 炭酸塩, シュウ酸塩, Ni-B系廃液, Ni-P系廃液

に及ぼす最適条件を明らかにしたので報告する。

2. 試料ならびに実験方法

実験に用いた Ni 溶液は、特級試薬 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて Ni 濃度 5 g/l になるよう調整した。沈殿剤として炭酸塩の場合は Na_2CO_3 溶液または NaHCO_3 溶液を用いた。前者は特級試薬を、後者は 1 級試薬を用いたが、濃度はいずれも CO_3^{2-} 濃度で 3.0% に調整した溶液を用いた。場合によっては CO_2 ガス (ガス流量: 80 ml/min) を同時に吹き込んだ。シュウ酸塩の場合はシュウ酸カリウム $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度 7.5% に調整) を用いた。

実験方法は、Ni 溶液を 50 ml 分取後、種々の pH に調整し、これを初期 pH とし、スターラーで攪拌しながら炭酸塩をビュレットで一定の速度約 3 ml/min で添加し沈殿を生成した。この場合、 CO_3^{2-} 溶液添加量は、 50 ml の NiSO_4 溶液に対して、 8.5 ml で当量となる。30 分間攪拌、2 時間放置後吸引ろ過した。吸引ろ過は全て $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで行った。ろ液中の Ni 濃度から Ni 回収率を算出した。Ni 濃度の分析は原子吸光度法 (島津製, AA-670) を使用した。沈殿は乾燥させ秤量後、X 線回折 (日本電子製, JDX-3500K) (測定条件: $\text{CuK}\alpha$, 40 kV , 300 mA)、示差熱分析 (セイコー電子工業製, TG/DTA-32) (測定条件: 標準試料 Al_2O_3 , Air 気圏中, 5°C/min)、SEM (日本電子製, JXA-733) (測定条件: 25 kV) 観察等を行った。沈殿分離工程における固液分離性は生産性を左右する非常に重要な因子であることから、沈降性、ろ過性のテストを行った。実験に使用した装置図の概略を Fig.1 に示す。図のように、ろ過性の試験ではろ過したろ液溜のピーカーの底からの高さ H_1 を時間に対し測定した。沈降性のテストでは、沈

Fig. 1 Schematic diagram for the filtration and settling tests.

Fig. 2 Calculated species distribution of (a) carbonate and (b) oxalate in water as a function of solution pH.

と上澄み液の境界面から液面までの高さ H_2 を同じく時間に対し測定した。

3. 無電解ニッケル廃液処理フローシート

含ニッケル廃液の分析例²⁾を Table 1 に示すように、無電解ニッケルメッキ廃液中には Ni^{2+} イオンの他、 Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} などイオンが含まれている。

化合物沈澱法で処理した場合の Ni の存在率と pH の関係を求めた。Ni の存在率 -pH 図作成に必要な熱力学データは Charlot¹⁰⁾、計算方法は矢沢ら¹¹⁾の著書によった。得られた結果を Fig.2 に示す。

炭酸塩の場合、Fig.2-(a) から溶液の pH が 4 以上で NiCO_3 の存在率が大きいことがわかる。そこで、この廃液処理のフローシートを Fig.3 のように考えた。

Pb^{2+} や Ca^{2+} イオンは陽イオンの定性分析法 (Ca はアルカリ土族の、Pb は銅族の分析図解)¹²⁾によると、いずれも最終的には硫酸塩の形で分離されること、また、Ca, Pb の硫酸塩の溶解度¹³⁾ ($S(\text{CaSO}_4) = 0.208 \text{ g/H}_2\text{O}100 \text{ g}$, $S(\text{PbSO}_4) = 0.0452 \text{ g/H}_2\text{O}100 \text{ g}$, 25°C) が Fe, Ni の硫酸塩の溶解度¹³⁾ ($S(\text{FeSO}_4) = 22.8 \text{ g/H}_2\text{O}100 \text{ g}$, $S(\text{NiSO}_4) = 29.0 \text{ g/H}_2\text{O}100 \text{ g}$, 25°C) に比べて $1/100 \sim 1/7000$ と小さいことから、Ni, Fe との分離は十分可能であると予想される。そこで、これらイオンをまずはじめに硫酸塩として除去する。次に種々の金属イオンを含む水溶液を中和すると、溶解度積 (K_{sp}) の小さい金属水酸化物から順に沈澱してくることから、これを利用し中和処理を行う。

Table 1 Example of analyzing electroless nickel plating waste water.

pH & element	concentration(mg/l)
pH	4.92
Ni	5600
Fe	42
Zn	8.6
Pb	4.3
Ca	33.6
Na	38500

Fig. 3 Qualitative flow-sheet for the recovery of nickel from waste water.

これら金属イオンの K_{sp} を示すと Table 2¹⁴⁾ のようになる。これから溶液を酸性にすれば K_{sp} の最も小さい Fe^{3+} イオンを水酸化物として除去できる。ろ液中には Ni^{2+} イオンと Zn^{2+} イオンが残るが、 K_{sp} の小さい Zn^{2+} イオンを先に水酸化物として沈澱させれば、 Ni^{2+} イオンと分離することができる。しかしながら、 Ni 、 Zn の水酸化物の K_{sp} は近い値を示すことから分離は難しい。また、 $Zn(OH)_2$ は過剰の $NaOH$ により再溶解することから同時に水酸化物として沈澱させた後、過剰の $NaOH$ により $Zn(OH)_2$ を溶解させ $Ni(OH)_2$ を分離することができる。

しかしながら、 $Ni(OH)_2$ として回収するよりも炭酸塩やシュウ酸塩の形態で回収できれば、 pH 調整剤や触媒等への用途が開け付加価値が上がるものと考えられる。

そこで、分離された $Ni(OH)_2$ を再び硫酸で溶解後、 Na_2CO_3 や $K_2C_2O_4$ を添加し Ni^{2+} イオンを $NiCO_3$ 、 NiC_2O_4 として回収できることを推察した。従って、ここではこの $NiCO_3$ 、 NiC_2O_4 の沈殿条件を中心に検討し、不純物の影響では Fe^{3+} イオンの分離のみを考察した。

4. 炭酸塩の生成反応

炭酸塩の生成反応について、沈殿剤として Na_2CO_3 の場合と、 $NaHCO_3$ の場合の反応について検討した。また、沈殿生成の際に CO_2 ガスを吹き込んだ際の影響についても検討した。反応の起こり易さの目安として ΔG° も併せて表示した¹⁵⁾。

炭酸塩、 $NiCO_3$ の生成は式(1)の Na_2CO_3 の解離によって生成した CO_3^{2-} イオンによる式(2)に従って主に進行する。この反応の標準自由エネルギー変化は負で起こりやすい。しかし、その際同時に競争反応として式(3)も起こる。このため式(2)の反応は若干抑制されることが予想される。

これに CO_2 ガスを吹き込んだときの反応を考えると、 Na_2CO_3 添加の場合、 CO_2 ガスを吹き込むことによって式(1)～(3)の他に式(4)の化学平衡が右側にシフトするため H^+ イオンが増加し、結果的に式(3)及び(5)が進行し、式(2)の反応が抑制されると考えられる。

また、 $NaHCO_3$ 添加の場合は次の反応により、

沈殿剤として $NaHCO_3$ を使用した場合、まず、 $NaHCO_3$ の解離、式(6)によって生成する HCO_3^- イオン、およびその分解、式(7)

Table 2 Solubility product constants for the metallic hydroxide at 25°C.

Metalhydroxide	K_{sp}
$Ni(OH)_2$	5.47×10^{-16}
$Zn(OH)_2$	4.12×10^{-17}
$Fe(OH)_2$	4.87×10^{-17}
$Fe(OH)_3$	2.64×10^{-39}

による CO_3^{2-} イオンとの反応による $NiCO_3$ の生成が考えられる。しかしながら、式(7)は標準自由エネルギー変化が正で起こりにくいため主反応である式(2)は進みにくいと考えられる。また、式(6)で生成する HCO_3^- イオンによる $NiCO_3$ の生成反応式(8)も起こり難いと推察される。

さらに、 $NaHCO_3$ 添加の場合でも、 CO_2 ガスを吹き込むことによって式(4)が強制的に起こるため H_2CO_3 の生成が優先し、 $NiCO_3$ の生成はむしろ Na_2CO_3 沈殿剤の場合よりも若干起こり難くなると推察される。

シュウ酸塩の場合も Fig.3 からわかるように途中までは、炭酸塩の生成と同じ工程で製造できる。即ち、最終段階でシュウ酸イオンを添加すれば分離回収が可能となる。溶液中での反応は式(9)、(10)のようになる。

しかしながら、Fig.2-(b) に示すシュウ酸に対する Ni^{2+} の存在率 - pH 図から、溶液の pH の上昇とともに式(11)のように錯イオン化するので、効率よく回収するためには溶液の pH 調整が必要となる。

5. 実験結果ならびに考察

5・1 Ni 回収率に及ぼす溶液 pH の影響

$NiCO_3$ の沈殿は、各種イオン種の存在割合と pH の関係から理論的には溶液の平衡 $pH=4$ 以上で生成することがわかる。そこで、 Ni 濃度を $5g/l$ に調整した Ni 溶液 $50ml$ 分取後、 H_2SO_4 および $NaOH$ で所定の pH に調節した。これを溶液の初期 pH とし、その影響を調べた。炭酸塩の添加量はいずれも理論量の 2 倍とした。

Fig. 4 は $25^\circ C$ の場合で、 Na_2CO_3 添加が最も回収率が高く、初期 $pH=1$ 以上で急激に回収率が上昇し、 $pH=1.5$ 以上ではほぼ 95% 以上の回収率が得られた。一方、 $NaHCO_3$ 添加では回収率は $pH=1$ から 3 にかけて上昇し、 $pH=3$ 以上ではほぼ 95% の回収率を示した。また、これら回収率が急激に上昇する $pH=1.5 \sim 3$ を平衡 pH に直すと、添加剤の種類や温度に関係なく、およそ平衡 $pH = 6.5 \sim 7$ に相当した。

これらに CO_2 ガスを吹き込むと、 Na_2CO_3 添加では最高でも $pH=2$ 以上ではほぼ 70% しか示さなかった。また、 $NaHCO_3$ 添加の場合は $pH=3$ 以上で 40% 程度と一定値を示した。このようにいずれの沈殿剤の場合でも CO_2 ガスを吹き込むと回収率は著しく低下した。これは前述の理由から競争反応である H_2CO_3 の生成のための $NiCO_3$ の生成が抑制されたものと考えられる。

Fig. 4 Effect of initial pH on nickel recovery (25°C).

この図には、シュウ酸塩の場合の結果も併せて示したが、シュウ酸塩の場合は初期 pH = 1.5 で回収率がほぼ 100% とピークを示し、pH=2 以上では低下し 65% 程度で一定となった。このように pH=2 以上で低下するのは、前述のように NiC_2O_4 の沈澱が再溶解し、錯イオン $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ が形成されたためと推察される。

また、溶液温度を 55°C にした場合の結果を Fig.5 に示す。この場合は Na_2CO_3 添加でも NaHCO_3 添加でもほとんど同じ回収率を示し、初期 pH = 1 以上で急激に回収率が上昇し、pH = 2 以上で 95% 以上、pH = 5 以上でほぼ 100% の回収率が得られた。さらに CO_2 ガスを吹き込むと、 Na_2CO_3 添加では pH = 2 以上でほぼ 80%、また、 NaHCO_3 添加では pH = 2 以上で 60% 程度で一定値を示した。また、シュウ酸塩の場合は初期 pH = 1.5 で回収率がほぼ 100% とピークを示し、pH = 2 以上では低下し pH = 6 で 80% を示した。

このように炭酸塩、シュウ酸塩いずれの添加剤についても温度が高いほど Ni 回収率は高くなることがわかった。

5・2 Ni 回収率に及ぼす CO_3^{2-} 溶液添加量の影響

Ni 回収率に及ぼす各種添加剤の種類、添加量の影響について検討した。結果を Fig.6 に示す。図は初期 pH = 6、温度 25, 55, 80°C と一定にし、Ni 回収率と CO_3^{2-} 添加量の関係を示した。横軸の添加剤添加量は、理論 CO_3^{2-} 添加量の添加倍数で表示した。

Na_2CO_3 添加（上図）の場合、いずれの温度でも CO_3^{2-} 添加量が理論添加量 (8.5ml) の 1 倍以上で回収率 95% を示し、3 倍以上では 100% に達した。図には示していないが CO_2 ガスを吹き込んだ場合は回収率が低く、最高の回収率を得るためには理論量の 4 ~ 5 倍程度必要になることがわかった。

NaHCO_3 添加（下図）の場合は、添加量が理論量の 1 ~ 2 倍と低いときは温度と共に増加したが、40 ~ 70% と低い回収率を示した。添加量 3 倍以上ではいずれの温度も 100% を示した。図には示していないが CO_2 ガスを吹き込んだ場合は、回収率は CO_3^{2-} 添

Fig. 5 Effect of initial pH on nickel recovery (55°C).

Fig. 7 Effect of added $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ amount on nickel recovery.

加量とともに放物線的に増加し、理論添加量の 5 倍添加しても 70% 程度しか示さなかった。

このように添加剤が理論量の数倍を要するのは、酸性溶液からの沈澱生成は、沈澱の溶解度積¹⁴⁾ ($K_{\text{sp}}(\text{NiCO}_3) = 1.42 \times 10^{-7}$) が比較的大きく理論量では達成できないためと考えられる。

5・3 Ni 回収率に及ぼす $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液添加量の影響

次に、Ni 回収率に及ぼす $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液添加量の影響について検討した。結果を Fig.7 に示す。初期 pH = 1.5、温度 25, 55, 80°C と一定にし、Ni 回収率と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液添加量の関係を求めた。添加剤添加量は、理論 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 添加量の添加倍数で表示した。

図より、溶液温度が 25°C の場合は添加量 1 倍で回収率 80% を示し、2 倍でほぼ 100% とピークを示した。3 倍以上の添加では低下し、4 ~ 5 倍では 15% 程度を示した。溶液温度が 55°C、80°C の場合もほぼ同じで 1 ~ 3 倍添加で 98%、添加量 4 ~ 5 倍では 40% 程度まで低下した。この場合の溶液中の反応は (9)(10)(11) の式の通りと推測される。即ち、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が過剰に存在していると、式 (11) のように NiC_2O_4 の沈澱が再溶解し、錯イオンが形成されるようになる。このことから、添加量 2 倍以上で Ni 回収率が低下したものと推察される。これは Fig.2-(b) のシュウ酸塩による Ni の存在率 -pH 図から NiC_2O_4 の存在率は pH = 2 付近から減少していき、それと同時に錯イオン $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ の存在率が増加していることとよく対応している。以上のことから、シュウ酸塩添加の場合は初期 pH = 1.5 に設定することが最適と考えられる。

5・4 沈澱生成物の組成並びにその性状

まず、 Na_2CO_3 添加の場合の沈澱生成物の X 線回折を行い Fig.8 のような結果を得た。沈澱条件は、pH = 6、添加量 2 倍と一定にし、溶液温度を 25, 55, 80°C と変化させた。いずれの試料も大部分は非晶質であるが一部結晶化が始まっており、結晶の部分は塩基性炭酸ニッケル $\text{Ni}(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (鉱物名: Zaratite) の回折ピークがブロードではあるが同定された。なお、これに CO_2 ガスを吹き込むと回収率は悪くなるが、Zaratite の回折ピークはさらに強くなり結晶性が良くなることがわかった。

X線回折の結果から沈澱生成物は塩基性炭酸ニッケル $\text{Ni}(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot$

Fig. 6 Effect of added CO_3^{2-} amount on nickel recovery.

$4\text{H}_2\text{O}$ であることがわかったので、この性状を調べるため空气中、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で示差熱分析 (DTA, TG) を行った。その結果を Fig. 9 に示す。図から、 100°C 、 298°C 、 300°C に吸熱ピークが認められ、それに対応して重量減も生じた。各ピークでの反応を調べるため、各ピーク温度前後で示差熱分析を中断し急冷後、それぞれの試料について X 線回折を行った。その同定結果から解析したところ次のような反応式が推定された。 100°C では式 (12) のように付着水の脱水反応が起こっており、これによる吸熱反応と考えられる。 300°C 付近の 2 つのピークでは式 (13)、(14) のように水酸化物の分解による脱水反応と炭酸塩の分解による脱炭酸ガス反応が約 2°C の間隔で順次進行することがわかった。しかしながら、昇温速度が $10^\circ\text{C}/\text{min}$ より速くなると両反応は区別がつかなくなり、式 (15) のようにほぼ同時に分解することがわかった。

Fig. 8 XRD patterns of the precipitates of nickel carbonate.

Fig. 9 DTA and TG analysis of the precipitate of nickel carbonate.

次に、シュウ酸塩添加の場合を Fig. 10 に示す。沈殿条件は、溶液温度 70°C 、添加量 2 倍と一定にし、 $\text{pH} = 0.3, 1.5, 5.0$ と変化させた。得られた結晶はいずれもシュウ酸ニッケル $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の回折ピークが同定された。

5・5 沈降性、ろ過性テスト

化合物沈殿法の場合、沈殿の生成とろ過、沈降分離には時間と煩雑な操作を要し、ろ過、沈降速度は生産性を左右する重要な因子となる。そこで、添加剤の違いによる沈降性とろ過性¹⁶⁾について検討した。

Fig. 11 は Ni 回収率に及ぼすろ過性、即ち、ろ過速度を比較したもので、液温 25°C 、 Na_2CO_3 添加の場合、 CO_2 ガスの吹き込みの有無に関係なくろ過性は時間に対し放物線的に増加し 30 分で 1 ~ 5cm と低い値を示した。このろ過速度は $\text{Na}(\text{OH})_2$ のそれより若干遅かった。一方、 NaHCO_3 添加の場合は CO_2 ガスの吹き込みに関

Fig. 10 XRD patterns of the precipitates of nickel oxalate.

Fig. 11 Effect of precipitant on filtration velocity (25°C).

係なくろ過性は最も良く、1～2分と短時間でほぼ10cmと一定値を示した。また、シュウ酸塩の場合は1分で9cmと高い値を示し、それ以後変化無くろ過性が良いことがわかった。

液温 55℃ の場合の沈降性を Fig.12 に示す。Na₂CO₃ 添加の場合、CO₂ ガスの吹き込みに関係なく時間 40 分でも 4cm 程度と非常に低い値を示し沈降性が悪いことがわかった。

Fig. 12 Effect of precipitant on settling velocity (55°C).

一方、NaHCO₃ の場合は、沈降時間は速く、25～30 分以上で 9 cm と一定値に達したが、これに CO₂ ガスを吹き込むと沈降性がさらに速くなり、10 分で 11.5cm と一定値を示した。また、シュウ酸塩の場合はほぼ直線的に増加し、25 分で 9cm と速い速度で沈降することがわかった。

5・6 沈殿粒子の SEM 観察結果

沈殿粒子のろ過性は粒子の形状や粒径に影響される。そこで、得られた沈殿の形態を調べるため SEM 観察を行った。

Photo 1-(a) は、溶液 pH=6、温度 25℃ で添加剤に Na₂CO₃ を使用した場合の SEM 観察を示す。これから、粒子の形態はやや球形を示し、粒径は 0.1～0.2μm と非常に細かく、これらが凝集し 1μm 程度に粗大化していることがわかる。Photo 1-(b) はこれに CO₂ ガスを吹き込んだ場合で、粒子の形態や粒径には変化は見られなかった。先に示した Na₂CO₃ の場合のろ過性、沈降性が悪かったのは、写真のように凝集しても 1μm 程度と小さかったためだと推察される。

一方、沈降性の最も高かった NaHCO₃ 添加で CO₂ ガスを吹き込んだ場合は Photo 2 のようになった。これは温度を 5℃、と 25℃ の場合について比較観察したが、Na₂CO₃ 添加の場合に比べ粒子形状が球形に近く、粒径も 0.5～0.8μm と大きいものが得ら

(a) Na₂CO₃, 25℃, pH=6

(b) Na₂CO₃+CO₂, 25℃, pH=6

Photo 1 SEM images of precipitation particle (influence of gas blowing in).

(a) NaHCO₃+CO₂, 5℃, pH=6

(b) NaHCO₃+CO₂, 25℃, pH=6

Photo 2 SEM images of precipitation particle (influence of temperature).

れた。温度に対してはほとんど影響は見られず凝集の程度は若干弱くなった。凝集して $1.5 \sim 1.8 \mu\text{m}$ と粗大化したため、ろ過性、沈降性共に高い値を示したものと考えられる。

Photo 3-(a) は添加剤に $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を使用し、 5°C 、 $\text{pH}=1.5$ とした場合の観察結果である。 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の球形の粒子の他 $7 \times 30 \times 2 \mu\text{m} \sim 6 \times 20 \times 2 \mu\text{m}$ 程度の柱状結晶が観察された。Photo 3-(b) は 70°C 、の場合で、粒径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度となり温度が高くなると若干微細化することがわかった。

以上のように、炭酸塩の添加では完全な結晶形ではなく非晶質で $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な球形粒子が凝集した状態で沈殿するが、シュウ酸塩の場合は完全な NiC_2O_4 結晶が $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の球形粒子や長さ $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の柱状結晶として沈殿することがわかった。このことはシュウ酸塩の場合のろ過速度、沈降速度が非常に速かったこととよく対応している。

5・7 Ni 回収率に及ぼす Fe^{3+} イオンの影響

Fig. 3 のフローシートから Fe^{3+} イオンの除去は可能であることが予想できる。あらかじめ Fe^{3+} イオンと Ni^{2+} イオンの混合溶液を用意し、はじめに、 NaOH 溶液で Fe^{3+} イオンを水酸化物として除去した後、硫酸で再溶解し、 Na_2CO_3 溶液を加えて Ni^{2+} イオンを炭酸塩として回収する試験を行った。

Ni 濃度： 5000mg/l 、Fe 濃度： 50mg/l (関東化学製試薬特級 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6 \sim 8$) を水に溶解してあらかじめ Fe 濃度 5g/l の濃い母液を作り、これを希釈し 50mg/l になるように調整した。)

(a) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 5°C , $\text{pH}=1.5$

(b) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 70°C , $\text{pH}=1.5$

Photo 3 SEM images of precipitation particle (for the oxalate).

Fig. 13 Effect of Fe^{3+} ion on nickel recovery (as NiCO_3).

Fig. 14 Effect of Fe^{3+} ion on nickel recovery (as NiC_2O_4).

とした場合の代表的な回収結果の一例を示すと、第 1 段では中和された Fe が 85.7% 沈殿し、Ni は全く沈殿しなかった。そのろ液について第 2 段の炭酸塩処理では沈殿物中にはほとんど Fe は入らず Ni のみが 98.3% 炭酸塩として回収され、Fe、Ni の分離はほぼ完全に行えることがわかった。

次に、Ni 濃度は 5000mg/l と一定とし Fe と Ni の存在比を $\text{Fe/Ni} = 1.5, 1, 0.5, 0.02$ と変化させ、初期 $\text{pH}=6$ で、放置時間を 2 時間、温度は 25°C 、添加量は炭酸塩、 Na_2CO_3 溶液を 1, 2.5, 5 倍当量として同じ実験を行った。得られた結果を Fig.13 に示す。

これから、 Na_2CO_3 溶液の場合は Fe 濃度、 Na_2CO_3 溶液の添加量に関係なく Ni 回収率は 90% 以上を示した。 NaHCO_3 溶液の場合は示していないが、共存 Fe イオン濃度によって若干異なり、添加剤 5 倍添加で 75～95% の Ni 回収率を示した。また、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 添加の場合は Fig.14 のような結果が得られ、いずれの Fe 濃度においても添加剤添加量が 2 倍でほぼ 100% の Ni 回収率を示すことがわかった。

5・8 工場廃液からの Ni 回収

Fe 共存溶液の実験結果から、Fe の分離がほぼ完全に行えることがわかったので、実際の廃液について Fig.3 のフローシートに従って Ni の回収を行った。回収液として、A, B, 2 社の廃液を用いた。それぞれの廃液 A, B の成分表を Table 3 に示す。

A 社の廃液はホウ酸系のメッキ廃液で B 含有量が 1900mg/l である。一方、B 社の廃液はリン酸系のメッキ廃液で P を 16000mg

1/1 含有している。また、A、B 両液ともその他に有機添加剤を多量に含んだ溶液であるが、ここではこれらの影響を無視して単純に化合物沈澱法を行った。

Ca、Pb の分析は行っていないが、前述の通りこれらイオンは硫酸酸性溶液から溶解度の小さい硫酸塩として容易に沈殿することから、各廃液 1/1 を分取し、まずはじめにこれらイオンを硫酸塩として除去した。次に、廃液に少量の H_2O_2 を加え酸化した後 c. H_2SO_4 を加えろ過し、ろ液は NaOH、5～10% 溶液で中和し完全に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈殿させた。ろ過後、ろ液にさらに NaOH、5～10% 溶液を加え $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を沈殿させた。さらに過剰に NaOH、5～10% 溶液を加え Zn の影響を除いた。再びろ過後沈殿を $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ で溶解し水で希釈して 1/1 とした。この溶液は炭酸塩、シュウ酸塩の回収用の溶液とした。前述の最適条件を参考に化合物沈澱法を行った。Ni 回収率は原液濃度に対して求めた。得られた結果を Table 4 に示す。

廃液 A については Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ のいずれの添加剤を用いても、低い回収率となったが、最も高い回収率が得られたのは NaHCO_3 を用いて、液温を 80°C 、放置時間を 24 時間、添加量を 3 倍として回収した場合で Ni 回収率が 50.0% であった。

廃液 B については、添加剤が Na_2CO_3 の場合は全く回収できず、 NaHCO_3 の場合でもかなり低い回収率を示した。このように Ni 回収率が低いのは、A、B 両廃液に対して炭酸塩として回収する場合、非晶質に近い析出物であることや還元剤や光沢剤などが多量含まれているため複雑な挙動を示したものと推察される。

しかしながら、シュウ酸塩の場合は添加剤添加量を 2 倍、溶液の初期 pH=1.5、液温を 80°C 、放置時間を 24 時間とすると、Ni 回収率 99% が得られた。シュウ酸塩は水に不溶で、結晶質の析出物であるため分離性が良く高い回収率を示したものと推察される。

これらの結果からホウ酸系のメッキ廃液は NaHCO_3 添加剤を用いて、一方、リン酸系のメッキ廃液は $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 添加剤を用いて回収すれば効果的であることがわかった。

Table 3 Element table of industrial wastewater. (mg/l)

Element	Wastewater A (Ni-B system plating water)	Wastewater B (Ni-P system plating water)
B	1900	12
Fe	90	5
Ni	26000	3600
P	2	16000
S	15000	5700
Zn	3	270
Na	740	17000

Table 4 Recovery of nickel from industrial wastewater. (%)

Additive	Condition (liquid temperature, initial pH, amount, leaving time)	Wastewater A	Wastewater B
Na_2CO_3	25°C , pH=6, 2times, 2hr	19	2
NaHCO_3	25°C , pH=6, 2times, 2hr	21	34
NaHCO_3	80°C , pH=6, 3times, 24hr	50	-
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25°C , pH=1.5, 2times, 5hr	15	75
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	80°C , pH=1.5, 2times, 24hr	-	99

6. 結 論

Ni めっき処理に伴って発生する廃液や汚泥の再資源化は必須の要件となっている。今回は、無電解ニッケルメッキ廃液、特に、老廃液など濃度の高い廃液の処理を想定し、この溶液から Ni を炭酸塩、またはシュウ酸塩として回収する化合物沈澱法について検討した。得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 沈殿剤として Na_2CO_3 を用いた場合、Ni 回収率は理論添加量の 2 倍以上、初期 pH=1.5 以上で急激に上昇し、初期 pH=4 で最も高くほぼ 100% に達した。得られた沈殿の組成は、塩基性炭酸ニッケル $\text{Ni}(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に近い非晶質であった。 NaHCO_3 の場合も初期 pH=1～3 程度でほぼ 100% に達した。
- (2) これら沈殿剤と共に CO_2 ガスを吹き込むと、Ni 回収率は初期 pH=2 以上で Na_2CO_3 の場合 70%、 NaHCO_3 の場合 40% と著しく低下するが結晶性はいずれも高くなった。そのための過性、沈降性は良くなった。
- (3) また、沈殿剤として $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 添加の場合、理論添加量の 2 倍で初期 pH=1.5 で最も高く Ni 回収率は 100% に達した。しかしながら、さらに pH を上げると錯塩を生成するため Ni 回収率はかえって低下した。得られた沈殿の組成は、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶であった。また、ろ過性、沈降性共に非常に良好であった。
- (4) 炭酸塩の添加では完全な結晶形ではなく非晶質で $1\mu\text{m}$ 以下の微細な球形粒子が凝集した状態で沈澱するが、シュウ酸塩の場合は完全な NiC_2O_4 結晶が $4 \sim 5\mu\text{m}$ の球形粒子や長さ $20 \sim 30\mu\text{m}$ 程度の柱状結晶として沈澱した。
- (5) 不純物として Fe を含んだ溶液からの Fe の除去は Fe 濃度には関係なく良好で、また、その後の Ni 回収率も高く 98% 以上であった。
- (6) 実際の工場廃液についても検討したところ、Ni-B 系のメッキ廃液は炭酸塩で、Ni-P 系のメッキ廃液の場合はシュウ酸塩で回収すれば効果があることがわかった。

References

- 1) T. Murata: *Risaikuru Gijyutu no Jissai*, (Ohmsha, Tokyo, 1998).
- 2) T. Tamura: *Hyomen Gijyutu*, **42**(1991), 1087–1092.
- 3) R.N. Tiwari: *Chem. Eng. World*, **30**, (IND, 1995), pp.67–72, 75–78.
- 4) J.V. Atwood, G.D. Welch, P.G. Bennett and L.D. Redden: *Third International Symposium, Recycl. Met. Eng. Mater.*, (USA, 1995), pp.87–101.
- 5) T. Kimura: *Hyomen Gijyutu*, **42**(1991), 1123–1128.
- 6) R.K. Gingras and R.S. Capaccio: *Conf. Proc. Electroless Nickel '89*, (USA, 1989), pp.13.1–13.27.
- 7) K. Ohtuka, K. Higashi, H. Koshimura: *Tokyo Toritu-Kogyo-Gijyutu Center Kenkyu-Houkoku*, **24**(1995), 73–76.
- 8) M. Niinae, A. Itho, K. Kenchu: *Shigen-to-Sozai*, **114**(1998), 63–68.
- 9) O. Gyliene and M. Salkauskas: *Plat. Surf. Finish*, **82**(1995), 61–63.
- 10) G. Charlot: *L'analyse Qualitative et Les Reactions en Solution*, (Masson et C^{de} Editieurs, 1957), (Translated into Japanese by K. Sone and G. Tanaka, Kyoritu-syuppan, Tokyo, 1957), p.287.
- 11) A. Yazawa and M. Eguchi: *Shishiki-seiren to Haisuisyori*, (Kyoritu-syuppan, Tokyo, 1975), p.24–29.
- 12) S. Atho: *Bunseki-kagaku*, (Baifu-kan, Tokyo, 1991), P.96, 124.
- 13) Nihon-bunseki-kagaku-kai: *Kagaku-binran*, (Maruzen, Tokyo, 1991), II–166.
- 14) Robert C. Weast: *Handbook of chemistry and physics*, (CRC Press, Inc., Florida 1988), B106–B107.
- 15) Herbert E. Barner and Ricard V. Scheuerman: *Handbook of thermochemical data for compounds and aqueous species*, (Wiley-Interscience, New York, 1977).
- 16) K. Tozawa, T. Nishimura, M. Chin: *Nihon-Kogyo-kai, Kenkyu-Gyoseki Happyo-Koen-kai Koen-Youshishu*, (1987), pp.163–164.