

# 還元晶析法による無電解ニッケルめっき 老化液からの Ni<sup>2+</sup> の除去・回収技術 pH調整による反応制御と還元晶析現象の考察

Removal and Recovery Technology of Ni<sup>2+</sup> from the Wastewater of  
Electroless Nickel Plating by Reduction Crystallization  
Discussion about Reaction Control by pH Adjustment  
and Reduction Crystallization Phenomena

堀川 健<sup>\*</sup>, 平沢 泉

Ken HORIKAWA<sup>\*</sup> and Izumi HIRASAWA

本研究では、実排水である無電解ニッケルめっき老化液から、有価金属成分である Ni<sup>2+</sup> を回収するに際し、還元晶析における最適操作条件の検討を行った。まず還元晶析により、十分な Ni<sup>2+</sup> を除去回収するのに適した pH の制御条件について調べた。これにより、10% 水酸化ナトリウム溶液の滴下速度を調整し、pH 7 に維持させると、Ni<sup>2+</sup> の除去回収が優れることから、pH 制御は、本プロセスにおいて重要な因子であることがわかった。さらに、還元晶析実験回数の経過にともない、老化液の処理に一定懸濁量の種晶を繰り返し使用することによって、Ni 粉種晶からの成長および核化現象が起こることが観察された。また実験回数の経過にともない、反応開始の pH が低下する傾向を示し、濾過分離母液中の Ni<sup>2+</sup> 濃度は、繰り返し実験回数 5 回目から上昇した。

## 1 緒 言

無電解めっきは、金属塩と還元剤が存在する溶液から化学反応により金属皮膜を析出させる成膜技術であり、皮膜の析出速度、液の安定性、コスト等の問題点を解決しながら工業化されている。近年無電解めっきの機能性が認識されるようになり、電子工業、自動車産業等の分野で急速に需要が増大し、重要な要素技術となっている<sup>1)</sup>。中でも特に無電解ニッケルめっきは、電子部品や自動車部品の表面処理に不可欠な技術であり、優れた耐食性、耐摩耗性を目的とした機能部品への需要が急速に伸びている。

無電解ニッケルめっき方法では、化学還元反応によりニッケルを析出させるので、その進行に従い、金属イオンであるニッケルイオンと還元剤である次亜リン酸イオンが不足してくる。これらを補充すべく、めっき液に硫酸ニッケルあるいは次亜リン酸ナトリウムを添加する方法が一般的に行われている。しかし現状ではいかに精密な管理を行っても、その使用時間・回数の経過に伴い、化学還元反応で副生成する亜リン酸及び硫酸ナトリウムといった、水溶性塩類の蓄積は避けられず、析出膜の物

性が劣化するので、このような状態となっためっき液を廃棄する必要がある<sup>2)</sup>。しかしながら昨今環境問題がクローズアップされ、1996年施行のロンドンダンプング条約をもって無電解ニッケルめっき老化液の海洋投棄が禁止となるなど、化学物質や産業廃棄物に対する規制が強化される傾向にある<sup>3)</sup>。また業界の内外を問わず ISO 14000 シリーズの取得体制が進んでおり、今後 21 世紀は環境問題が一層クローズアップされると考える。

こうした背景から、本業界の各機関において老化液の処理技術が開発・提案されている。一例としては、老化液にシュウ酸を加えてシュウ酸ニッケルとしてニッケルを回収後、水酸化カルシウムを加えてキルンで焼成し、リン酸カルシウムと硫酸ナトリウムとを回収する処理技術の提案がなされている。これは最終母液を無害化して放流することを目的としているが、最終母液のリン濃度が規制基準値に対して超えていることと添加剤や錯化剤等の有機物の処理が課題となっている<sup>4)</sup>。

これに対し蓄積する塩類を除去・回収しながらめっき浴を長寿命化させる検討も行われている。水溶性蓄積物である硫酸ナトリウムが生成しない点に着目し、次亜リン酸ニッケルを用いた新規長寿命無電解ニッケルめっき

浴の開発についても最近報告がなされている。新たなめっき薬剤として期待が持たれる次亜リン酸ニッケルの製造方法と、これを使用しためっき浴について検討を行い、従来の次亜リン酸ナトリウム - 硫酸ニッケル浴との比較を行っている<sup>5),6)</sup>。しかしながら業界全体で、こうした新規プロセスに対する関心が高まっているものの、ISO 9000 シリーズ取得後の設備の切り替えや、次亜リン酸ニッケルの原材料コストが高いこともあり、汎用的な実用化には今一つの段階である。

従って上記システム改変の問題も鑑み、各種めっき薬剤供給元では、その製造物販売責任 (PL 法) から、めっき液のリサイクルあるいは液中に含まれる有価物の回収を図るべく、様々な角度から鋭意検討を行ってきた。

本研究では、資源の有効利用および水処理の負荷を低減する意味において、物質回収に着目し、環境分野に適用した晶析工学の概念である、環境晶析<sup>7)</sup>に基づいためっき老化液の新たな処理プロセスの検討を行った。工業上実際に排出されるめっき老化液を用い、液中における有価金属成分である Ni<sup>2+</sup> を回収する方法について、酸化還元電位を負の側に操作して Ni<sup>2+</sup> の還元析出が容易となる条件を考慮し、実験・検討を行った。Ni<sup>2+</sup> を回収する処理法として、還元晶析<sup>8)</sup>という概念から回分操作により、pH の制御条件と、老化液の処理に一定の懸濁量の種晶を繰り返し使用し、成長および核化、凝集する現象について得られた知見を報告する。

## 2 理 論

### 2.1 ニッケルめっき老化液の組成

めっき液のフォーミュレーター各社の老化液組成を Table 1 に示す。めっき浴は 4 ~ 6 回程度繰り返し使用されるが、各回毎に硫酸ニッケルと次亜リン酸ナトリウムが補充され、水酸化ナトリウムで pH 調整されるので、使用回数の増加に伴い、大量の亜リン酸ナトリウムと硫酸ナトリウムが蓄積してくる。まためっき浴には、pH 4 ~ 5 で Ni<sup>2+</sup> が沈殿しないように錯化剤や pH 緩衝剤である有機酸が使用され、その他に微量の安定剤や光沢剤が添加されているので、老化液は複雑な組成となっている<sup>9)</sup>。

### 2.2 還元晶析による Ni<sup>2+</sup> 回収

無電解ニッケルめっき浴内における基本反応を以下に示す<sup>10)</sup>。

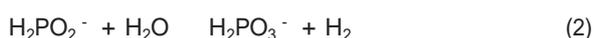
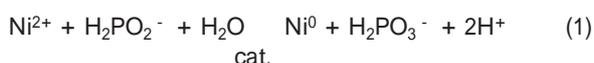
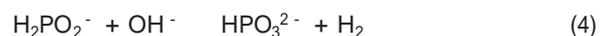
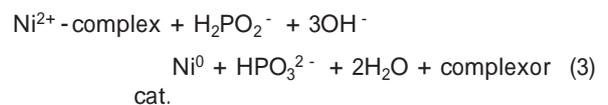


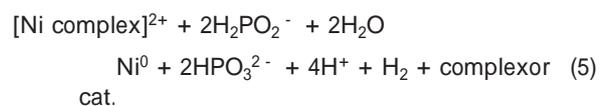
Table 1 Composition of wastewater of electroless nickel plating.

Compositions / mol/l	A	B	C	D
Nickel sulfate	0.078	0.10	0.29	0.099
Sodium hypophosphite	0.25	0.27	0.12	0.45
Sodium phosphite	1.2	0.54	0.69	1.9
Sodium sulfate			0.35	0.79
Citric acid			0.021	
Malic acid	0.24	0.24		0.22
Lactic acid	0.23	0.29		
Succinic acid		0.064	0.028	0.14
Acetic acid	0.097		0.075	
Glycolic acid			0.33	
Propionic acid			0.014	
pH	4.66	4.60	3.54	4.32

Eq. (1) の反応では析出したニッケルが自ら触媒として働いて連続的な反応晶析を促進させるが、Eq. (2) は次亜リン酸が還元剤として有効利用されずに自らが分解する好ましくない反応である。すなわち Eq. (2) の加水分解により、還元剤の消耗が大きい。反応媒体として被めっき基材を浴内に浸漬または懸濁させることで Eq. (1) の反応が基材表面で起こり、ニッケル微小核が発生・成長析出する。核発生と成長の制御因子は pH であり、pH が高くなると H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> の還元力が増す。ただし pH が上がりすぎると H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> そのものの分解が早くなり、Eq. (2) の反応が支配的となる。また Eq. (1) の反応晶析が進むと、H<sup>+</sup> の生成により系内の pH が低下して H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> の還元能が低下する。一般的に酸性浴の還元効率は 30 % 程度であると言われているが、上記反応機構から pH により大きく異なる<sup>11)</sup>。このためアルカリ側では以下の 2 式が起こるとされている<sup>12)</sup>。



また次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルめっき反応全体としては、下式のように表される<sup>13)</sup>。



Eqs. (3), (4) および (5) は、ニッケル錯体が Ni<sup>0</sup> として還元析出するフリーな Ni<sup>2+</sup> と錯化剤との平衡状態を示している。従って操作上 pH を制御した上で、還元剤の利用効率を維持させて晶析させるプロセスが望ましい。

さらにこれらの平衡電位とpHとの関係を Fig. 1 に示す。Ni<sup>2+</sup> は高 pH 側で錯体を形成し、電位は酸性域よりも卑になるが、還元剤の酸化電位はより卑となるので、めっき反応の駆動力である両者の電位差は大きくなる<sup>14)</sup>。

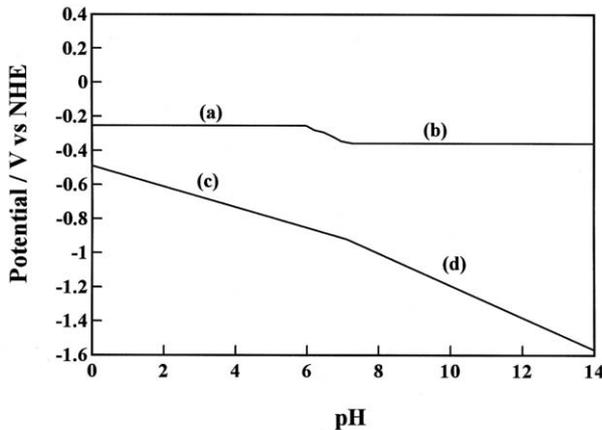


Fig. 1 Relation between normal hydrogen electrode (NHE) and pH: (a),  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ ; (b),  $\text{Ni}(\text{malonate}) + 2\text{e}^- = \text{Ni} + (\text{malonate})^{2-}$ ; (c),  $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  and (d),  $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ .

したがって還元剤との酸化還元反応により、めっき液から Ni<sup>2+</sup> を還元・析出させる場合、系内の電位の変動に留意する必要がある。この酸化還元電位 (Oxidation - Reduction Potential: 以下 ORP と称する) は、電子のやりとりで互いに酸化あるいは還元する物質を含む溶液の標準 ORP と、酸化体および還元体の活量によって決まる酸化力または還元力の強さを示す値で、大きく正であれば酸化力が強く、大きく負であれば還元力が強いとされる<sup>15)</sup>。

本研究は上述のめっき浴内反応を利用して、めっき老化液から Ni<sup>2+</sup> の除去回収を図るもので、まず ORP の変動から、反応を効率的に促進させる条件を検討した。さらに還元晶析という概念で、具体的には回分操作により、被めっき基材としてニッケル粉を種結晶として用いて pH を制御し、老化液中の Ni<sup>2+</sup> を除去回収する還元晶析プロセスを検討した。本プロセスの概念図を Fig. 2 に示す。

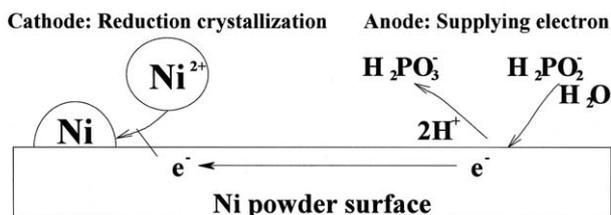


Fig. 2 Schematic figure of the reduction crystallization method.

### 3 実験方法

#### 3.1 ORP 測定

1000 mL ガラスビーカーに D 社めっき老化液を 300 mL 添加供給後、10% 水酸化ナトリウム溶液の滴下速度を 1.1 mL/min として、150 rpm 攪拌下で pH が 12 となるまで供給 (約 350 mL) し、ORP 測定計 ((株) 東興科学研究所製, TP-93) を用いて pH 値と ORP 値とを測定した (pH による変動)。また 1000 mL ガラスビーカーに D 社めっき老化液を 300 mL 添加供給後、湯浴にて昇温速度を 0.2 /min として、200 rpm 攪拌下で、ORP 測定計を用いて温度と ORP 値とを測定した。

#### 3.2 反応時の pH の経時変化

実験装置図を Fig. 3 に示す。反応槽である 1000 mL ガラスビーカーに D 社めっき老化液をあらかじめ 500 mL 添加供給後、3.1 より ORP 値が低下傾向を示した 80 を反応適正温度条件とし、湯浴にて 80 まで加熱した。昇温後、ガラス製攪拌翼を用いて 150 rpm で攪拌させながらニッケル粉 10 g を種結晶として添加した後、10% 水酸化ナトリウム溶液の滴下速度を変化させて 117 mL (130 g) 供給した。それぞれの条件下での pH の経時変化を調べ、滴下終了後の水素ガス発泡 (反応 Eq. (2)) の様子を確認した。pH 値がほぼ一定に収束し (反応 Eq. (1) の終点)、水素ガスの発泡もおさまった時点で、装置を止めた。反応終了後のスラリーは、プフナーオートを用いて減圧濾過分離し、母液中の Ni<sup>2+</sup> 濃度を ICP 発光分光分析装置 (JOBIN YVON 社製, JY 170 UL TRACE) で測定した。

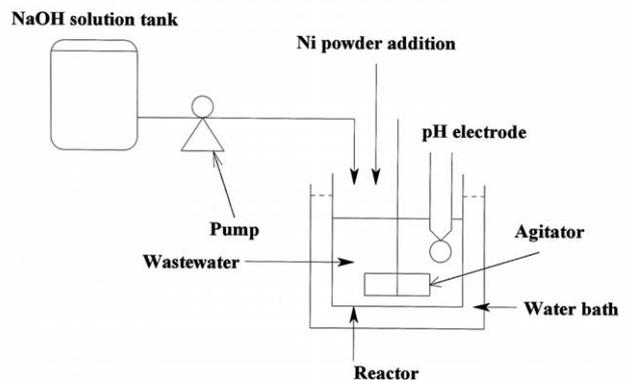


Fig. 3 Experimental set up.

#### 3.3 濾過回収ニッケル粉の繰り返し使用

操作 pH の制御が重要であることから、3.1 で得られた ORP 値の pH による変動および 3.2 で得られた pH の経時変化の結果をもとに、pH 7 程度を維持しながら反応が進められる操作条件を設定した。すなわち、初期 pH

が約5である老化液のpHを7に上げるべく、10%水酸化ナトリウム溶液117 mLの初期滴下速度を4.0 mL/minと定めた。さらにpHが7に達してからは、滴下速度を下げ、pHを7に維持しながら、反応を進めた。上記操作条件において、種晶ニッケル粉が処理回収後も回分晶析操作により引き続き使用可能であるか確認すべく、同様の実験を繰り返し行った。処理毎に回収したニッケル粉を次処理の種晶としたが、このときの種晶添加量は全て10gとし、一定の懸濁量における結晶の成長・核化を調べた。滴下時間は約30 minで、熟成時間と合わせ90 minで実験を行った。反応終了後のスラリーは、ブナーオートを用いて減圧濾過分離し、母液中のNi<sup>2+</sup>濃度をICP発光分光分析装置で測定した。また前述のように回収したニッケル粉は10gを次処理に用い、残りをサンプルとして、走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製、S-4500)で性状観察、またレーザー光回折・散乱式粒度分布計(日機装(株)製、9320-X100)を用いて粒度分布を測定し、使用回数に伴う還元晶析性に変化が見られるか確認を行った。

## 4 結果および考察

### 4.1 ORP 測定

ORP 値の測定結果について、pHとの関係を Fig. 4 に、温度との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 4 より、pHの上昇につれ ORP 値が低下しており、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> の還元力と Ni<sup>2+</sup>

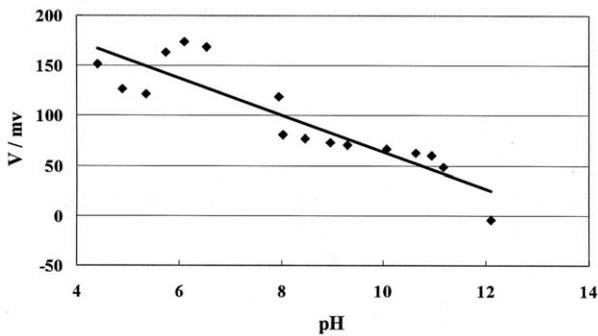


Fig. 4 Relation between ORP value (V) and pH.

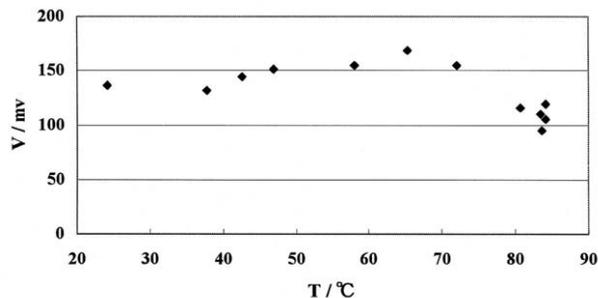


Fig. 5 Relation between ORP value (V) and temperature (T).

の還元析出性が増加していると考えられる。また Fig. 5 より温度に対する ORP 値は、70 付近まで変動が小さいが、80 付近で急激に低下しており、高温で反応が進むことが示唆された。

### 4.2 反応時の pH の経時変化

10%水酸化ナトリウム溶液の滴下速度 F を変化した際の、反応時の pH の経時変化を Fig. 6 に、また F に対する母液中に残存した Ni<sup>2+</sup> 濃度 c<sub>r</sub> について、Fig. 7 に示す。

Fig. 6 より、滴下速度が速くなるにつれ pH が最大となる時間が早くなり、その値自体も高くなっている。一方 Fig. 7 からは、滴下速度が遅い場合と速い場合(1.2 および 7.8 mL/min)とが、Ni<sup>2+</sup> 残存濃度が高くなっており、Ni<sup>2+</sup> の除去回収が良好でなかった。

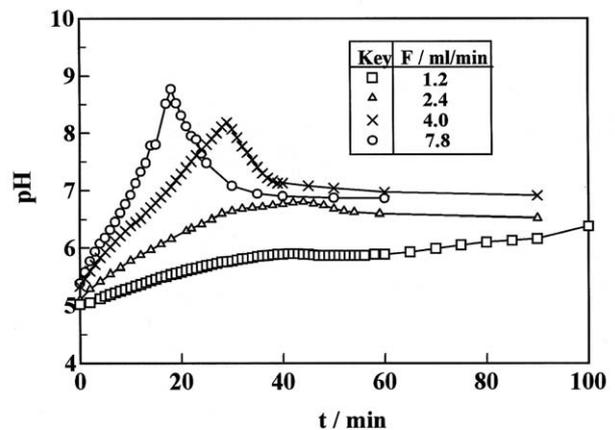


Fig. 6 Relation between pH and operation time (t) on various NaOH feed speed (F).

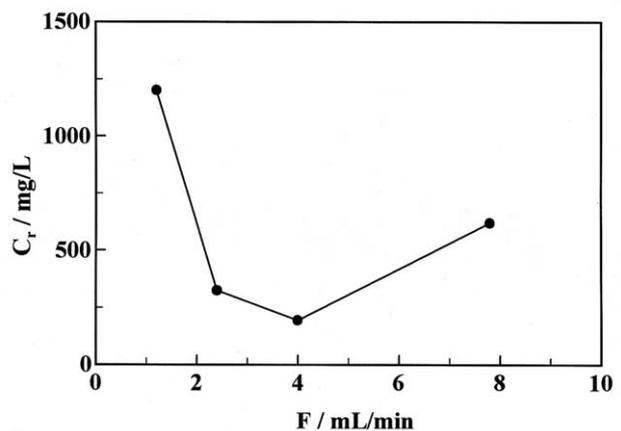


Fig. 7 Relation between NaOH feed speed (F) and residual concentration of Ni<sup>2+</sup> (c<sub>r</sub>).

滴下速度が速い場合、激しい水素ガスの発泡が観察されており、操作時の pH 上昇が急で高い値であることから、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> の還元力が増加する以上に、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 自体の分解(反応 Eq. (2))が、支配的に起こっていると考えられる。

また Fig. 6 では、滴下速度が遅い場合、反応中の pH が低いまま推移した。これは前述したように、反応 Eq. (1) における反応晶析が進んだことによる  $H^+$  の生成により、水酸化ナトリウムの供給にも関わらず、系内の pH が上昇しなかったことが原因と思われる。すなわち  $H_2PO_2^-$  の  $Ni^{2+}$  に対する還元効率が上昇せず、 $H_2PO_2^-$  が Eq. (2) のみに消費されたと考える。

一方これに反して、Figs. 6, 7 から、滴下速度を pH 7 程度に維持させた場合の方が、 $Ni^{2+}$  の除去回収が優れていることがわかる。

以上より本プロセスでは pH の制御が重要であり、Fig. 1 の pH との平衡電位図において、pH 7 付近での還元力の増加割合が大きくなり、 $Ni^{2+}$  との電位差がより大きくなることから、pH を 7 に維持することで、Eq. (1) の反

応晶析が十分に進むことが期待される。

#### 4.3 濾過回収ニッケル粉の繰り返し使用

4.1 および 4.2 の結果から、10% 水酸化ナトリウム滴下速度を 4.0 mL/min に調整することで pH を 7 程度に維持し、種晶ニッケル粉が処理回収後も使用可能であることを確認すべく、8 回の繰り返し実験を実施した。実験で使用した原料(種晶としての)ニッケル粉の SEM 写真を Fig. 8 (a)、繰り返し実験回数 1 回目、3 回目、8 回目で回収したニッケル粉をそれぞれ、Fig. 8 (b), (c), (d) に示す。

Fig. 8 (a) より、種晶ニッケル粉は、形状が不均一な粒状晶であった。しかし 1 回目の実験である Fig. 8 (b) から、球状な微小核の生成が認められ、実験回数の経過に伴い、それらが凝集していく様子が確認された。

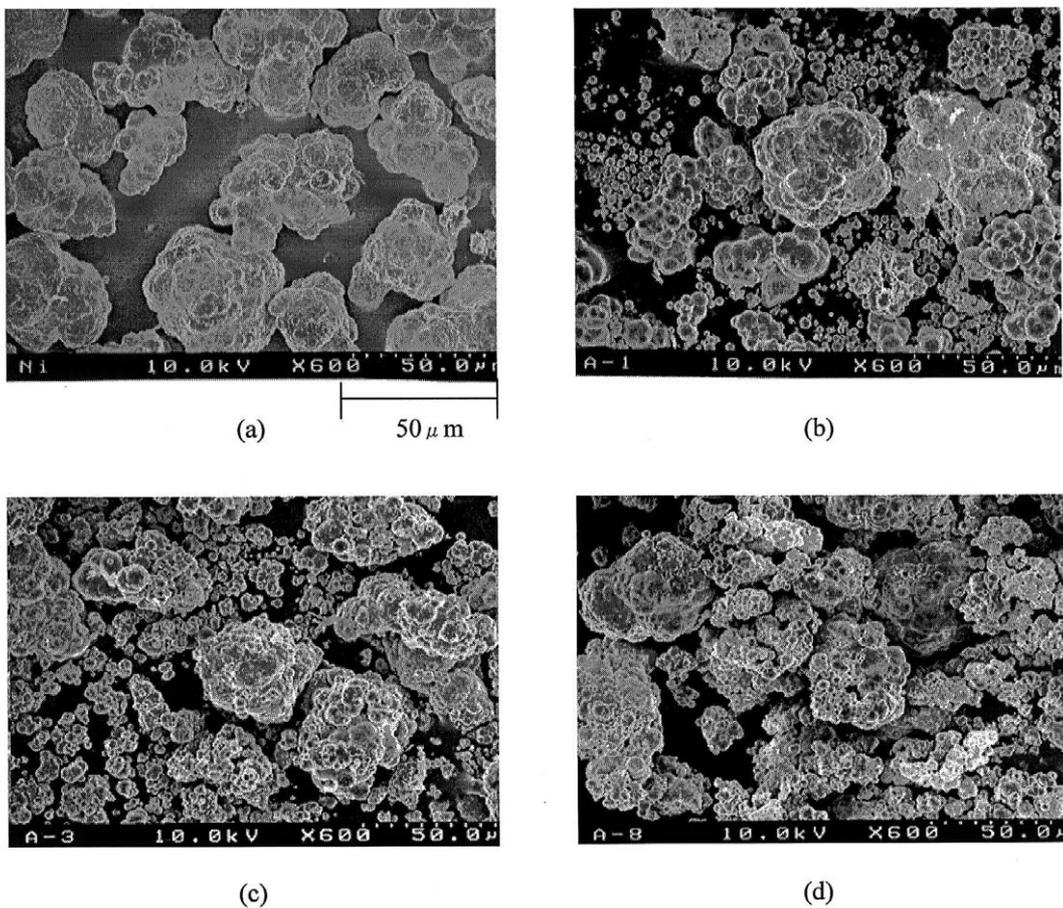


Fig. 8 SEM photos of nickel powder: (a), seed nickel powder; (b), after 1st batch experimental runs; (c), after 3rd batch experimental runs and (d), after 8th batch experimental runs.

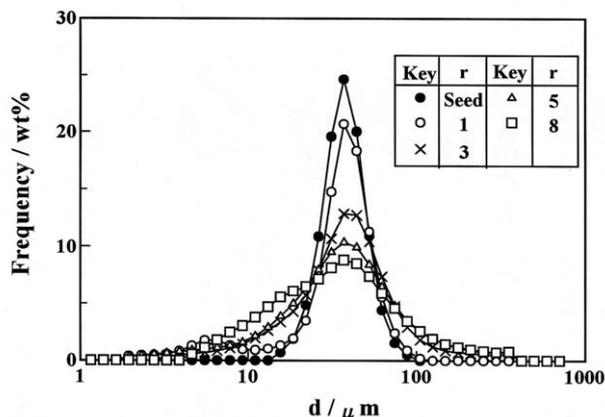


Fig. 9 The size distributions of product crystals of batch experimental runs.

Table 2 Calculation results that obtained by the size distribution measurement.

r	$d_{10} / \mu\text{m}$	$d_{50} / \mu\text{m}$	$d_{90} / \mu\text{m}$	$\sigma$	$d_{mv} / \mu\text{m}$
0 (seed)	23.21	33.89	48.77	9.676	35.24
1	9.722	33.74	51.35	13.37	33.43
3	13.07	34.68	73.11	21.16	43.4
5	10.48	33.1	88.27	26.33	45.68
8	9.743	30.5	89.74	27.6	44.56

さらにニッケル粉の成長・核化を調べるべく、レーザー光回折・散乱式粒度分布計を用いて粒径  $d$  の分布の測定を行った。実験回数 8 回目までの結果を Fig. 9 に示し、得られたデータを Table 2 に示す。

なお Fig. 9 の粒径分布は、ある粒径の結晶が存在する割合を頻度として、重量 % で表示した。また粉体の全体積を 100 % として累積曲線を求めたとき、その累積曲線がそれぞれ 10 %, 50 %, 90 % となる場合の粒径をそれぞれ、 $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  ( $\mu\text{m}$ ) とした。またこのときの標準偏差 (Standard Deviation) を  $d_{84}$ ,  $d_{16}$  を用いて、下式のように表す。

$$= \frac{d_{84} - d_{16}}{2} \quad (6)$$

実験回数の経過に伴い、 $r$  が増加していることから分布全体がブロードとなり、Fig. 8 (b) ~ (d) の結果と合わせ、結晶からの成長および核化が示唆された。

なお粒度分布の表記方法として、個数分布、長さ分布、面積分布、体積分布 (重量分布) 等が考えられるが、一般に粒度分布といえば体積分布 (重量分布) を指すことが多い。散乱光より粒度分布を求める際、検出器の形状により、面積分布、体積分布、面積の 2 乗の分布に対応した信号等が得られる。

本測定装置 (マイクロトラック) では、このため、検出器を体積分布に対応した信号を得られるよう工夫した形状としている。この検出器の形状が、面積分布や面積の

2 乗に対応する信号を得られる形状をしている場合は、これらの信号より体積分布に対応するよう演算し、変換する必要があるため、誤差の要因となる<sup>16)</sup>。このため、今回の解析は、体積分布を基準として行った。

ここで、1 つの粉体の集団を仮定して、粒径の小さい順に、 $d_1, d_2, \dots, d_i, \dots, d_k$  である粒子が、それぞれ  $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k$  個あるとし、粒子 1 個あたりの体積を  $v_i$  とする。これにより、体積平均径 (Mean Volume Diameter)  $d_{mv}$  は、下式で表される<sup>17)</sup>。

$$d_{mv} = \frac{n_1 v_1 d_1 + n_2 v_2 d_2 + \dots + n_i v_i d_i + \dots + n_k v_k d_k}{n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots + n_i v_i + \dots + n_k v_k} = \frac{(n_i v_i d_i)}{n_i v_i} \quad (7)$$

Table 2 より実験回数 1 回目では、 $d_{mv}$  の値は微小核の発生で低くなったが、その後増加して頭打ちとなった。これは、Fig. 8 (b) ~ (d) で見られた凝集の影響もあり、結晶成長に関しては、核化と凝集を繰り返す形で進むと推察される。

ただし、本装置を用いた測定において、超音波分散させながら行ったが、ニッケル粉の密度が大きいことで、少なからず沈降したと考える。また、分散媒を用いて粉体の均一懸濁を図ったが、一部微小粒子については気泡の抱き込みもあって、分散せずに浮遊する様子も見られた。一方、別法として、SEM 写真から画像解析を行う場合、種晶、微小核、凝集晶の判定が難しく、また、測定精度を考えると画素数および測定粒子数を増やさなけれ

ばならず、誤差が大きくなることが予想される<sup>18)</sup>。したがって、測定法および条件、核化と凝集機構の定量手段を含め、今後の課題である。

続いて、濾過分離した母液について、実験回数  $r$  における残存  $\text{Ni}^{2+}$  濃度  $c_r$  の推移を Fig. 10 に、また  $r$  に対し各実験回毎の反応が開始した、初期 pH の推移を Fig. 11 に示す。

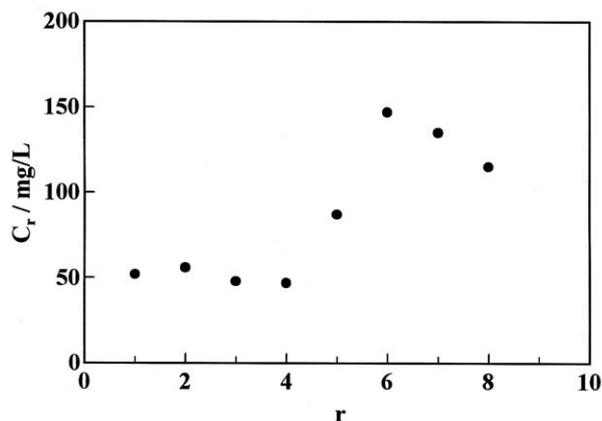


Fig.10 Relation between residual concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  ( $c_r$ ) and batch experimental runs ( $r$ ).

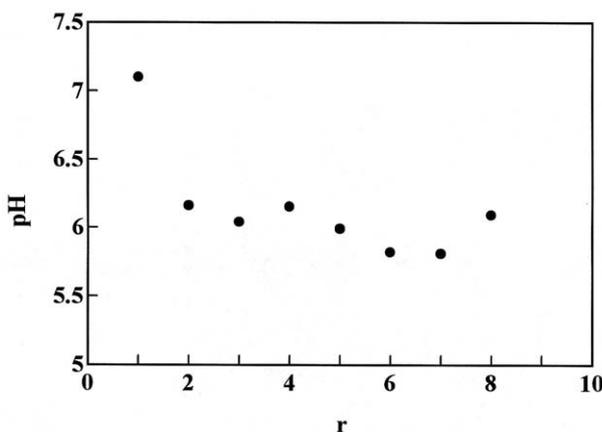


Fig.11 Relation between reaction initial pH and batch experimental runs ( $r$ ).

Fig. 10 より、実験回数の経過に伴い、母液中に残存する  $\text{Ni}^{2+}$  濃度が上昇し、回収効率が低下する傾向を示した。一方 Fig. 11 より、反応が開始する pH は実験回数の経過に伴い低下する傾向を示している。反応開始後、pH 7 程度で反応が進められるよう、10% NaOH 溶液の滴下供給速度を調整したが、7 よりも低い pH で反応が進んだ。これらの理由として、Fig. 8 (b) ~ (d) に見られるような微小核の発生によって、反応上有効となる比表面積が増大し、ニッケル粉の老化液に対する初期反応性が上昇したことが考えられる。すなわち初期反応性の上昇により、pH が 7 程度まで上がることなく、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  の分解が容易に起こり、 $\text{Ni}^{2+}$  が還元されずに残存する傾向を示したと考える。

## 5 結 言

資源の有効利用および水処理の負荷を低減する意味において、物質回収に着目し、環境分野に適用した晶析工学の概念である、環境晶析に基づいためっき老化液の新規な処理プロセスの検討を行った。工業上実際に排出されるめっき老化液を用い、液中における有価金属成分である、 $\text{Ni}^{2+}$  を回収する方法について還元晶析という概念から回分操作によって検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) ORP 値が負の側に低下して  $\text{Ni}^{2+}$  の還元析出が容易となる条件を考慮した結果、pH 7、温度 80 を適正条件とした。
- (2) pH の制御条件に関して、10% 水酸化ナトリウム溶液の滴下速度を pH 7 程度に維持させた場合の方が、 $\text{Ni}^{2+}$  の除去回収が優れており、本プロセスにおいて pH の制御が重要であることが明らかとなった。
- (3) 老化液の処理に一定の懸濁量の種晶を繰り返し使用することによる、成長・核化の現象については、実験回数の経過に伴い、の増加により種晶からの成長及び核化は示唆された。
- (4) 実験回数を重ねるうちに  $d_{mv}$  の値が増加して頭打ちとなり、SEM 写真で見られた凝集の傾向とあわせ、結晶成長に関しては、核化と凝集を繰り返す形で進むと推察された。
- (5) 繰り返し実験を行った際の濾過分離母液に関しては、実験回数の経過につれ、微小核の発生により、比表面積が増大して初期反応性が上昇したことで、反応開始の pH が低下し、母液中に残存する  $\text{Ni}^{2+}$  濃度が上昇する傾向を示した。

## 文 献

- 1) 林 忠夫, 松岡政夫, 縄舟秀美 編著, “無電解めっき”, 日刊工業新聞社 (1994), p. 1.
- 2) 神戸徳蔵, 表面技術協会秋季セミナーテキスト, 1992, p. 92.
- 3) 新子保徳, めっき技術部会 11 月例会テキスト, 1995, p. 1.
- 4) 星野ら, “現代のめっき技術”, 全国鍍金工業組合連合会 (1997), p. 68.
- 5) K. Horikawa, *Proc. Advanced Surface Technology Forum, AESF/SFSJ*, 1998, p. 55.
- 6) 笹岡正伸, 堀川 健, 中尾英弘, 三田宗雄, 第 100 回表面技術講演大会要旨集, 1999, p. 112.
- 7) I. Hirasawa, *Proc. the 8<sup>th</sup> APPChE Congress in Korea*, 1999, p. 1565.

- 8) K. Horikawa, I. Hirasawa, *Proc. 5th International Symposium on Separation Technology between Korea and Japan*, 1999, p. 359.
- 9) 堀川 健, 平沢 泉, 第 32 回化学工学会秋季大会要旨集, 1999, B308.
- 10) 神戸徳蔵, “無電解めっき改訂版”, 槇書店(2000), p. 13.
- 11) 田代雄彦, 表面技術, 50, 140(1999)
- 12) 神戸徳蔵, “無電解めっき技術”, 総合技術センター(1986), p. 9.
- 13) G. O. Mallory, V. A. Lloyd, *Plating and Surface Finishing*, 72[9], 52(1985)
- 14) 日本化学会編, “一億人の化学11 - めっきとハイテク”, 大日本図書(1991), p. 53.
- 15) 丸山 清, 毛利秀明, “図解めっき用語辞典”, 日刊工業新聞社(1994), p. 63.
- 16) 河田憲男, *ファームテックジャパン*, 11[5], 521(1995)
- 17) 日機装(株), “MICROTRAC 粒度分析計 取扱説明書”(1994)
- 18) 遠藤茂寿, “粉粒体の粒径・形状の測定とその評価”, 総合技術センターセミナーテキスト, 2000, p. 1.

#### Nomenclature

a = surface area of unit crystal	[m <sup>2</sup> ]
c = concentration of Ni <sup>2+</sup>	[mg·L <sup>-1</sup> ]
d = crystal diameter	[μm]
F = 10%NaOH feeding flow rate	[mL·min <sup>-1</sup> ]
n = the number of crystals	[-]
r = batch experimental runs	[-]
T = temperature	[ ]
t = reaction time	[min]
V = ORP value	[mV]
σ = standard deviation	[-]
<Subscript>	
r = residual	
i, k = i and k number respectively	
mv = mean volume	
Σ = the sum from number 1 to k	

#### Abstract

We investigated the optimum operational conditions for reduction crystallization applied to recovery of Ni<sup>2+</sup> of valuable metal in the practical wastewater from electroless nickel plating. Conditions of pH control were investigated, which is suitable to achieve efficient Ni<sup>2+</sup> removal and recovery by reduction crystallization. It was found that pH control was one of the most important factors for this process, as removal and recovery of Ni<sup>2+</sup> were much better in the case of maintaining pH at around 7 by controlling 10% NaOH solution feeding. As the number of the reduction crystallization experiments increased, growth and nucleation of crystals from Ni seed crystals were observed when a constant amount of seed crystals for treatment of wastewater was used repeatedly. Ni<sup>2+</sup> concentration in the separated mother liquor by filtration became higher on and after the 5th run, when pH in the initial period tended to be lower as experimental runs increased.



著者

氏名 堀川 健\*

Ken HORIKAWA\*

所属 研究開発本部

無機開発部

環境材料グループ



著者

氏名 平沢 泉

Izumi HIRASAWA

早稲田大学 理工学部

応用化学科教授 工学博士