UDC 621.359.7: 621.315.55: 669.3-426: 621.79.025.3
66.021.93

論 文

54-B 98

電気透析法による銅線酸洗浄水再生システム

正 員 岡 皓 一 (日立電線)

1. は し が き

公害問題, 省資源, 省エネルギー問題は, 科学技術に課せられた現在最大の社会的課題である。用水のクロードシステム化は, これらの問題を理想的に解決する将来重要な規範技術である。

筆者は電気透析法に注目して, これを銅線酸洗浄工程に適用し, 水, 酸, 銅の全てを完全に回収し, 著しい経済性を伴う廃水再生システムを開発した。

そして, 信頼性と保守面を含めた実用性を把握するため, 日立電線(株)豊浦工場に, 1/5 規模のテストプラントを設置し, 実用化試験を行なっている。

2. 電気透析法の原理⁽¹⁾

電気透析法は, 対向する電極間に陽イオン交換膜(K), および陰イオン交換膜(A)を交互に多数枚配列し, 膜のイオン選択性により, 通過液を脱イオン液と濃縮液に分離する方法である。

電気透析法の大きな特徴は, 装置自体の再生操作が不要であり, 連続無人運転が容易なことである。

電気透析法は, 特に我が国では, 海水からの食塩採取に大規模に実用化されており, その中枢をなすイオン交換膜は我が国のものが世界で最も優れている。

3. 現在の銅線酸洗浄工程

銅荒引線は高温にさらされるために空気酸化され, いわゆる黒皮をかぶる。そのため, 銅荒引線の酸化銅皮膜は酸洗いと称して硫酸中に浸漬し, 硫酸銅としてこれを除去する。この酸洗工程のあとには, 線に付着している硫酸銅を洗浄水で洗い落す洗浄工程が続くが, この洗浄後の水には, 銅イオンが多量に含まれているため, 公害防止措置を施す必要がある。

現在一般には, この洗浄廃水の中にせいでソーダを加え, 水酸化銅を生成沈殿させると共に, 上澄の硫酸ナトリウムを中性塩水として放流するという中和法がと

られている。そのプロセスは下記のとおりである。

この中和法によれば, 沈殿した水酸化銅を脱水, 還元して銅を回収するのに多大な時間と経費を要すると共に, 常時かせいソーダや高分子凝集剤など薬品を多量に消費し, 放流水は塩水であるから再利用は不可能であり, 水は使い捨てとなる。

日立電線(株)豊浦工場の酸洗設備は月産 4,000 t の銅荒引線を処理するもので, その洗浄水所要条件は下記の通りである。

- (a) 洗浄水流量 3 m³/h (×20 日/月)
- (b) 洗浄水酸度 0.01% 以下
- (c) 洗浄後廃水濃度 3,000 ppm (Cu²⁺)

4. 電気透析法システム

電気透析法を用いて開発した銅線酸洗浄工程のクロードシステムの構成を第1図に示す。

電気透析法は原理上, 処理水の脱イオン比率を大きく取り難いという技術的性格をもっており(濃度分極を避けるため, 処理水は透析そう中を 1 cm/s 程度以上で流さなければならないので, 通常, 処理水は原水イオン濃度の数%しか脱イオンされない), この点を克服するため, システムは透析そうを循環式二段に構成した⁽²⁾。

図で, 電気透析そう No.1 は, 一次洗浄水(粗洗浄水)再生用の電気透析そう, 電気透析そう No.2 は, 二次洗浄水(仕上洗浄水)再生用の電気透析そうである。本方式を実用する上で大切な今一つの要件は, 装置の保守が容易であるということであり, 透析そうは長期間にわたって, これを分解せず使用し得ることを開発の要件とした。

そのために, 透析そうの電極室と脱イオン室あるいは濃縮室との間にしゃへい室を設け, しゃへい液には外部電極を設置して, 透析そう陰極への銅あるいは酸化銅の析出を阻止し, 透析そうの長期連続運転化をはかった⁽³⁾。

Water Recycling System by Electrodialysis for Copper Wire Acid Rinse Process. By Koichi Oka, Member (Hitachi Wire and Cable Ltd.)

岡 皓一: 正員, 日立電線株式会社

第 1 図 電気透析法による銅線酸洗废水再生システム

Fig. 1. Recycling system by electrodialysis of rinse water in copper wire pickling process.

第 1 表 供試モデル電気透析そうの主要諸元

Table 1. Dimensions of labo-scale-electro-dialysis cell.

そう体積(外形)	長 980mm×幅 80mm×厚 76mm
脱塩室有効体積	長 900mm×幅 60mm×厚 15mm=810cc
膜間隔	1.5mm
脱イオン室数	10室
濃縮室数	9室

第 2 図 循環式脱イオン経時曲線

Fig. 2. Deionizing curve of electrodialysis in bach flow.

5. 実規模装置の算定

昭和50年4月、透析そうの開発、実規模装置の算定、膜の初期特性の把握を目的として、第1表仕様のモデル透析そうにより、脱イオン側液 360L、濃縮側液 40L の循環式脱イオン実験を行なった。膜には旭硝子(製)イオン交換膜 AMV および CMV を使用した。課電圧は、直流 10V 一定である。

第2図の曲線から、モデル透析そうの Cu^{2+} 脱イオン速度 U' は濃度 3,000ppm の点で $U'=36\text{g/hr}$ であることがわかる。一方、実規模装置の所要処理量は実績から $U=3,000\text{ppm} \times 6\text{m}^3/\text{hr}=18\text{kg/hr}$ である。

処理能力は透析そう容積に比例するから、 $U/U'=500$ 即ち、実規模装置はモデル装置の 500 倍の容積の透析そうがあればよいことが分る。

モデル透析そうは $100 \times 6 \times 3\text{cm} \equiv 1,800\text{cm}^3$ であるから、実規模装置は $900,000\text{cm}^3 \approx 1\text{m}^3$ 、即ちほぼ 1m^3 の透析そうということになる。

6. ミニチュアプラントによる長期連続実験

主として、膜の耐用性、ならびに装置の安定性をしるべるために、5で実験した装置を屋外へ設置して、2か月間の連続運転を行なった。

屋外連続実験は、第1図のシステム構成における電気透析そう No.1 の部分を模擬して、屋外既設の大形廃液そうを脱イオン側とし、500L貯水そうに廃液 400L を汲み取り、これを濃縮側として、循環方式で行なった。

第3図 長期連続実験のイオン濃度、pH、液移動
Fig. 3. Long run test data by miniature plant.

廃水中には、酸洗工程で化学的に生成される微細銅粉も含まれているが、運転条件を過酷にするため、フィルタは使用せず、直接これを電気透析そうへ導いた。実験データの一部を第3図に示す。

この連続実験から得られた主要な実験結果は、次の通りである。

(1) 目詰りなく2か月間連続運転された(6/21~22は停電のため停止、8/2~7は夏休み中停電があるため、あらかじめ停止した)。

(2) 濃縮側(con)液は順調に濃度上昇しており、その上昇速度が脱イオン側(dil)液濃度に比例しているのがよく読取れる。

(3) 電気透析そうには液が酸性であることが好ましく、今回の実験ではdil液のpH4以上は思わしくないことがわかった(7/21)。

(4) 電気浸透による透過水量は10L/day以下であり、実用上支障にならない。

(5) dil-con間の圧力差0.163atmに対する透過水量が約30L/dayあったが、8に後述する室内実験から、この通水はパッキン構造上の漏えいらしい。

(6) 廃水中の浮遊銅粉量は多く、dil1室当り19.1g、全体では200gの銅粉が、モデル透析そう内に溜った。これによりdil流量は初期値の60%に低下し

た。

なお、実験期間中の全通過水量は4L/min×50day=288m³である。

銅粉除去装置を前置する必要がある。

(7) 電極液には微量の油分が解離浮上してくる。今回の連続実験では、これを除去せず放置したが、その後これがCuOなど抱き込み、壁面に付着していった。帯電もしているらしい。

2か月後(8/17)電極液の流通が極めて悪くなり、そのため実験を停止したが、装置解体して調べたところ透析そうの詰りはそれほどでなく、原因は吸水逆弁の周囲をおおった上記油垢であることがわかった。

引続き行なった装置解体結果は下記の通りである。

(8) 出入口穴12個共、全て清浄であった。

(9) 電極リード(ステンレス製)異常なし。

(10) 各室共、詰るほどの汚物はなし。

(11) dil室には各室共多量の銅粉あり。(6)に記述。

(12) 膜はA、K膜共、外観はすこぶる良好である。

(13) 銅粉のため、A膜上に極く一部、銅が電解生成していた。K膜にはなし。

(14) 電極は、正、負共、全く問題なし。

7. 膜の機能安定性

本法で最も重視しなければならないイオン交換膜の経年劣化について下記のテストを実施した。

脱イオン操作に関して重要な膜の因子は、イオン選択透過性 $\bar{i}$ と導電率 σ である。前者は脱イオン速度 U から、後者は流れる電流からその値が知れる。

すなわち、装置の脱イオン速度 U は、下式で表わされる。

$$U \propto (\kappa \bar{i}_+ + A \bar{i}_- - 1) \cdot i$$

$\kappa \bar{i}_+$: 陽イオン交換膜の陽イオン選択透過率

$A \bar{i}_-$: 陰イオン交換膜の陰イオン選択透過率

i : 電流

そこで、代表的な廃液を 4 m^3 のステンレス貯水そうに貯えておき、この液を使用して、まず、屋外における2か月間の連続実験に先立って、dil 側360 l 、con 側40 l の定容積循環脱イオン試験を行ない、脱イオン経時曲線を求めた。そして前記2か月間の連続実験終了後、再度、同一の定容積実験を行ない、両者のデータを比較した。

第4図にその結果を示す。2か月後のほうが若干良

第4図 長期連続実験前後の透析経時特性の対比

Fig. 4. Comparison of electrodialysis characteristics before and after long run test.

好な特性を示しているが、これは、膜に約3か月間のNiメッキ廃液実験に供したものをを用いたため、これが、今回の長期実験で洗浄されたためではないかと思う。いずれにせよ、2か月間に膜の機能低下はないと判断される。

8. 膜透過水量と液収支

〈8.1〉 液収支 酸洗工程では、銅線への液付着持出しや、加温蒸発により、酸洗本液の減量がある。クローズドシステムを構成する上で、この減量値が重要な鍵となる。

約1週間にわたり、調査計測した結果、酸洗本液の減量は、3 $\text{t}/1$ シフト、6 $\text{t}/2$ シフト、9 $\text{t}/3$ シフト(1シフト=8hr)であることが判明した。即ち、減量は3~9 m^3/day である。

一方、電気透析そうにおいては膜を通じてのdil→con間の液の移動があり、1/500モデル透析そうでは6 l/day と実測されている。従って、実物では3 m^3/day となる。この値は、上述の酸洗本液減量3~9 m^3/day 以下であり、そのため、電気透析そうが極めて合理的に適用されて、第1図のクローズドシステムが構成される。

〈8.2〉 膜透過水量 イオン交換膜は膜中をイオンが透過するものであるから、付随的にいくらかの透水量があるはずである。

長期連続実験終了後、透析そうを再組立して屋外実験を再開しようとしたところ、濃縮側水量の増減が著しく(100 l/day)、実験が続行できなくなった。

いずれにせよ、膜透過水量を定量的に把握しておくことは極めて重要なので、幾つかの実験を研究室内部で行なった。

透析そうを使って、dil→con間の水移動量を測る場合透析そうの構造もからんで来て、要因としては、下記がある。

- (1) パッキン構造上からの漏えい
- (2) 圧力差による膜透過
- (3) 電気透析に付随する水透過(電気浸透)
- (4) 濃度差による浸透

以下行なった室内実験の結果、本節冒頭の過度の透過量は、(1)のパッキン構造上の不備から来る漏えいであることが判り、パッキン構造が完全であればdil→con間に1atm程度の圧力差があっても実用上何ら支障がないことが確認された。

以下、膜透過水量の実験結果を記すが、液はいずれも CuSO_4 、 H_2SO_4 混合水液を使用した。

なお、電気透析そうとしては、長さが第1表の半分

の諸元の透析そうを使用し、dil あるいは con 液の増減量は重量変化により計量した。

まず、圧力差および電気浸透による膜透過水量を見るため、dil 液、con 液間に 0.3atm のヘッド差を与えて循環透析を行なった。その結果、圧力差 0.3atm の正逆如何にかかわらず、水は常に dil 側から con 側へ移動していることがわかった。この実験から、電気浸透量 U_e は

$$U_e = (0.2 \text{ l/hr}) / (20 \times 246 \text{ cm}^2 \times 2.5 \text{ A}) \\ = 1.63 \times 10^{-2} \text{ cm/hr/A}$$

と求まった。

また、圧力差による圧浸透量 U_p は、con 側の圧力を 0.3atm とし、dil 側を大気開放 (0atm) として、dil 側へ浸み出して来る透過水量を測定した。その結果、透過水量は $20 \text{ cc/4 day} = 0.2 \text{ cc/hr}$ であった。従って

$$U_p = 0.2 \text{ cc/hr} / 4,920 \text{ cm}^2 / 0.3 \text{ atm} \\ = 1.35 \times 10^{-4} \text{ cm/hr/atm}$$

となり、極めて小さな値である。

濃度差による逆浸透量 U_N については、成書⁽⁴⁾のデータを参照する。これは Na_2SO_4 に対するものであるから CuSO_4 に対しては、更に若干小さな値となろう。

$$U_N = 0.63 \times 10^{-2} \text{ cc/} \Delta N / \text{cm}^2 / \text{hr}$$

dil 2,000ppm (0.025N), con 4% (0.5N) での 1/500 モデルについて U_N を求めてみると、

$$U_N = 0.63 \times 10^{-2} \times (0.5 - 0.025) N \\ \times 10,800 \text{ cm}^2 \\ = 32.3 \text{ cc/hr} = 0.776 \text{ l/day}$$

で、電気浸透量 6l/day より 1 けた低く、無視できる量である。

いずれにせよ、圧浸透量、逆浸透量は、電気浸透量に比べて十分小さく、実用上無視して差支えない。

9. 仕上洗浄水の生成

脱イオン側-仕上洗浄水、濃縮側-一次洗浄水の構成になる循環式透析実験を、前章の小形モデル透析そう (dil 室容=0.37l) を用いて行なった。

実験は、5 で用いた Cu^{2+} 3,500ppm pH 2.5 の現場廃液 (一次洗浄水) を 15l 汲み、これを濃縮側循環液とし、一方、脱イオン側循環液には純水 15l に上記の廃液 2l を混入して Cu^{2+} 約 400ppm pH 3 とした液 17l を用い、課電圧 10V で行なった。

実験は 2 時間 30 分連続して行ない、ほぼ 15 分ごとに dil 液を 50cc 宛採取し、 Cu^{2+} 呈色試験紙および pH 試験紙にて、 Cu^{2+} および pH を定量した。試験

第 5 図 仕上洗浄水生成模擬実験結果

Fig. 5. Experimental data on recycling section of finish rinse water.

紙は、本来半定量的性格のものであるが、その確度はかなり高いことを確認している。

実験データを第 5 図に示すが、曲線のこう配は、 Cu^{2+} 200ppm の辺で 3ppm/min あり、一方、仕上洗浄水の所要脱イオン量を $200 \text{ ppm} \times 6 \text{ m}^3/\text{hr}$ とみなせば、実物は、モデルの約 400 倍の容積があればよいことになる。モデル透析そうの容積は、 $50 \times 6 \times 3 \text{ cm}$ であるから、実規模透析そうの容積は 0.36 m^3 となる。

また、 Cu^{2+} 200ppm の時点で濃縮側液 pH 2 に対して、脱イオン側液 pH 4 が得られており、十分仕上洗浄が可能である。

10. 1/5 テストプラント

イオン交換膜の信頼性と装置の保守面を含めた実用性を把握するため、全所要処理量の 1/5 を処理するテストプラントを日立電線 (株) 豊浦工場に設置した。第 6 図に透析そうとその周辺設備を示す。

1/5 テストプラントは、第 1 図の系統構成の中、膜に最も負担のかかる一次洗浄水再生用電気透析そうの No.1 部分について、全所要処理量の 1/5 量进行处理するものとした。

第 2 表は、当工場酸洗装置の廃水全処理量と 1/5 テストプラントの所要処理量である。すなわち、1/5 テ

第 6 図 1/5 テストプラント電気透析装置

Fig. 6. Test plant with 1/5 scale in Toyoura works.

第 2 表 洗浄水所要処理量
(銅生産ベース 4,000t/月)

Table 2. Operational data of water rinse section and spec. of test plant.

項 目	(豊)線洗浄規模	1/5 テストプラント
一 次 洗 浄 水	処 理 水 量	2m ³ /h=1,440m ³ /月 0.4m ³ /h =6.7l/min=9.6m ³ /日
	Cu ²⁺ 濃 度	3,000ppm 3,000ppm
	pH	2 2
	銅 回 収 量	2.13t/月 =70kg/日=3kg/h 0.43t/月 =15kg/日=600g/h
二 次 洗 浄 水	洗 浄 水 量	1.5m ³ /h —
	Cu ²⁺ 濃度増分	100ppm —
	pH	5 —
	銅 回 収 量	150g/h=3.6kg/日 —

付記 1: 現在酸洗本液電解再生銅量: 5.2t/月

2: " への一次洗浄水補給量: 3m³/8h~9m³/24h

ストプラントの能力は完全連続方式で再生水量 10m³/日, 銅回収量 15kg/日である。

1/5 テストプラントに供する電気透析その仕様および基本構成は, 下記のとおりである。イオン交換膜には, 旭硝子(製) AMV および CMV (共に 98×98 cm) を使用した。

A 性 能A1: 脱イオン能力 U 600g/h (Cu²⁺ 3,000ppm)A2: 濃縮側標準濃度 Cu²⁺ 3%A3: 濃縮側標準戻量 0.5m³/日**B 基本構成**

B1: 膜枚数 62 枚 (A 膜 33 枚, K 膜 29 枚)

B2: 膜間隔 d 1.5mm

B3: 室構成 脱イオン室 30 室

濃縮室 29 室

しやへい室 2 室 ($d=4.5$ mm)電極室 2 室 ($d=3$ mm)

B4: 電 極 陽 極 白金メッキチタン

陰 極 ステンレス SUS 304

B5: 外形寸法 1,100×1,200×300 mm

C 運転条件

C1: 循環流量 脱イオン室 120l/min

(線速 4cm/s)

濃 縮 室 120l/min (")

しやへい室 50l/min

電 極 室 50l/min

C2: 室間圧力差 0.5kg/cm² 以下

C3: 透析そう課電圧 10V (電流 50A 以下)

C4: しやへい極電圧 2V (電流 3A 以下)

C5: 処理水水素イオン濃度 pH2.5 以上

銅荒引線酸洗では, 亜酸化銅から化学的に生成される微細銅粉が廃水中にかなり大量に浮遊混入しているので, 原廃水は大形貯水そうで沈降分離した後, 緩流速でガラスビーズろ床を通じ, 更に透析そう入口にろ過精度 10 μ のカートリッジ式フィルタを設置している。

11. 実用化試験

1/5 テストプラントは, 昭和 51 年 9 月に銅荒引線酸洗工場へ設置し, 実用化試験を行なっている。

1/5 テストプラントは当初, 廃液前処理に大形沈降そうのみを用いて運転を行なったが, 廃液中の微細銅粉 (粒径 1 μ 前後) の除去が不十分で, 継続的に大量の銅粉が透析そう内へ浸入した。

その結果, 透析そう内で微細銅粉を核とする銅イオンの電解析出が発生し, 膜の焼損を引き起した。電解析出はとくに濃縮液の入出路で発生が著しかったが, 脱イオン室内にも発生した。そのため, 同年 12 月に装置の運転を停止した。

その後, 約 2 か月間にわたって, 微細銅粉を徹底的に除去する方法を検討し, 粒径 0.5~1mm ϕ のガラスビーズろ床に 20mm/min 程度の緩流速で液を通過させることにより, 完全に銅粉をろ過できることが判った。

テストプラントに設置したガラスビーズろ床は, 深さ 100mm, 面積 1m² の規模のものである。

ろ床の逆洗再生周期は約 1 か月あることが実験的に確かめられたが, 自動再生方式にすれば, 必ずしも 1 か月という長期の再生周期は必要ではない。

更に透析そう保護のため, その循環部入口には, ろ紙掛けのカートリッジ式フィルタを設置し, 廃水中で暫時凝集してくる微量有機物などがこれで取除かれる。目下使用しているカートリッジ式フィルタのろ過

面積は 0.06 m^2 の比較的小さいものであるため、1日1回のろ紙交換が必要であった。

ガラスビーズろ床を設置した実用化試験は、昭和52年6月から開始し、昭和53年3月まで10ヶ月間順調に運転されて本試験を終了した。

12. 経 済 性

電気透析法は、従来の中和法に比べると下記のような利点を有している。

- (1) 完全なクロードシステムを構成するため、公害対策上理想的である。
- (2) 水を循環再利用する。
- (3) 酸化銅が金属銅の形で回収される。
- (4) 薬品を全く使用しない。
- (5) 装置構成が簡素化され、消費エネルギーが小さい。
- (6) 連続無人運転が容易である。

第3表 経済性比較

Table 3. Economic comparison between the developed and conventional system.

方 式	電 気 透 析 法	中 和 法
設 備 費	1,107 千円/月	1,522 千円/月
運 転 費	— 91 千円/月	1,343 千円/月
総 経 費	1,016 千円/月	2,865 千円/月

注 1: 銅生産ベース 4,000 t/月
 2: 故銅価格 330 千円/t
 3: 設備償却年 6年, 金利 12.2% として複利計算

電気透析法はこれらの特徴を有するために、著しい経済性を伴う。第3表に中和法および電気透析法の所要経費を対比して示す。

特に、電気透析法システムの運転経費（装置償却費を含まず）は、金属銅の回収価値が高いため、支出ではなく、収入となる。

13. む す び

用水クロードシステムのひな形として、電気透析法による、銅線酸洗工程のクロードシステムを開発し、1/5 テストプラントを自社設備に設置した。

テストプラントは、昭和52年6月より実用試験に入り、約10ヶ月の連続運転を行なった後、翌年3月を以て実用試験を終了した。

本システムは、銅のみならず、金属類一般の洗浄水再生に適用できる広い応用性をもっており、水質環境上とくに問題となる重金属イオンの拡散を発生源で防止する理想的な公害防止、資源再生システムである。

終りに、本研究に対して御協力いただいた、日立電線(株)の関係各位に厚くお礼申し上げる次第である。

(昭和54年1月4日受付, 同54年7月26日再受付)

文 献

- (1) 八幡屋, 他: 電気化学 29, 381 (昭 36-6)
- (2) 岡: 特開昭 52-117240
- (3) 岡: 特開昭 52-9687
- (4) 小坂・清水: イオン交換膜 139 (昭 38-11) 共立出版