研 究

陰イオン交換樹脂膜を利用した含銅硝酸廃液よりの 銅および硝酸の電解回収

今 井 雄 一*

Effects of Various Kinds of Metallic Ions on the Treatment of Waste Liquor in Electroplating Baths

Yuichi IMAI*

In practical treatment of wast liquor in electroplating baths with conventional equipments, it was very often evident that chemical reactions did not proceed theoretically. The case was very frequent in the disposition of cyanides. It appears that the trouble comes from the inclusion of various kinds of metallic ions in the waste liquor, which prevent noxious substances from decomposition.

The present study was carried out as follows: each kind of metallic ions was added to the waste liquor containing 10.0 ppm of cyanides and chlorine was introduced into the liquor in alkaline state to determine residual cyanides content.

As the results of the above experiment, it was found that Fe and Ni ions remarkably prevented chlorination of alkaline waste, while single inclusion of Zn, Cu Cd, or Cr ion gave no substantial effects.

1. 結 言

近年、工場廃液による産業公害問題が各地に続出し、各方面より非難と関心が高まっている。この対策には、常に深い考慮がはらわれているが、未解決のまま放置されている問題がいまだに多い現状である。酸性廃液により、農水産業に与える影響もかなりみられ、過去において pH 4.0~4.5 で稲を枯死させ、また pH 2.5 で魚を浮上させた実例もある。金属銅の毒性についても、わずか 1.0~3.0 ppm の存在での各種の被害を示した文献もみられる。

某金属表面処理工場よりの含銅硝酸廃液は、常に pH 1.0 以下の低い値を示しており、これがそのまま放流された場合には、時によると農水産業に大きな災害を与える危険性が存在している。従来は大量のアルカリ溶液を使用し、中和して排出したり、硫酸銅溶液にし、若干の銅を電解により回収したりしていた。

含銅硝酸廃液に、陰イオン交換樹脂膜を利用した実験報告はまだ見当たらないが、ピッキング廃液に、陰イオン交換樹脂膜を用いて鉄分回収を行なった 2, 3 の報

告¹⁾²⁾³⁾が見られる。これらの実験報告によると、陰極で電解鉄を回収し、陽極部流出液として遊離ならびに結合硫酸塩を、ピッキングに再使用できる濃厚硫酸のかたちで回収している。

そこで今回、陰イオン交換樹脂膜を利用することにより、含銅硝酸廃液より金属銅および再使用できる濃厚硝酸が回収できるならばと考え、この実験を行なった。

2. 実 験 方 法

2-1 実験試料

本実験に供した陰イオン交換樹脂膜は、アンバープレックスである。これはイオン交換樹脂の微粉末を、結合剤を用いて膜状に成型したものであり、結合剤としてはポリスチレン、ポリメタクリレートなどを用いている。現在一般に使用されている品物は、結合剤を 20~30 部加えて混練ロールで均一に混合し、カレンダーロールで成型する。この交換膜は、絶縁物を結合剤に使用するので、つぎの欠点がある。すなわち、電気抵抗が高い、またイオン選択透過性の低下、溶媒や溶質のモレが大、使用中に間げきに沈殿物を生成しやすいことなどがあげられる。このような不均質膜は、すぐれた均質膜の製造にと

* 神奈川県工業試験所（横浜市区金沢区富岡町）
Ind. Res. Inst., Kanagawa Pref.

もないあまり使用されないようであるが、価格の安いことから、本実験ではむしろこのような不均質膜を使用した。陰イオン交換樹脂膜Aがこれであり、輪率は0.58である。またBの輪率は、0.84でAよりすぐれている。

この電解に供した廃液は、前記某社よりの実際工場廃液であり、成分はつぎの如くである。

電解前硝酸濃度 (N)	電解前銅含有量 (g/l)
6.33	178.7
5.60	257.8
5.70	178.0
3.50	154.6

以上4種類の廃液を実験に供した。

2-2 実験装置および方法

実験装置は、第1図の如くである。使用した陰イオン交換樹脂膜は、前述のアンパープレックスAおよびBであり、これを直立隔膜法により陰・陽極部に分けて電解を行なった。陰・陽極部の液容量は、それぞれ300 ccである。また陰・陽極としては、いずれも30×50×3 mmの白金板を使用した。液のカクハンは機械カクハンによった。

陰極電流密度は、5.0, 7.5, 10.0 A/dm² の3種類を選んだ。これは予備実験において、5.0 A/dm² 以下では硝酸への金属銅の溶解量多く、白金板への電解銅析出が理論値よりはるかに少なく、銅の析出が困難であったし、また、10.0 A/dm² 以上では析出電解銅の酸化度合がはなはだしく、海綿状析出が多かったので、この範囲内の値を採用した。液温は25°Cおよび45°Cとした。60°C以上になると、イオン交換樹脂膜面がふくれて破損しやすいので、45°C以下の膜面安定範囲に保った。しかし、この点をあまり考慮しなければ、ある程度、温度の高い場合、すなわち60°C付近の方が回収率は良好であった。電解時間は、2, 3, 5, 8, 8.5, 10, 14.5, 16, 17, 20, 24 hの11種類とした。

以上の電解条件のもとで電解を行ない、電解終了後、陰極に析出した銅の増量を秤量した。また陽極部内の硝酸濃度を分析し、電解前後の陽極部内の硝酸濃度増加率

を求めた。電解前の陽極部内の硝酸濃度はそれぞれ、1.26, 1.21, 1.15, 1.01, 0.95, 0.93, 0.73-Nである。同時に、陰極部内の廃液中の硝酸濃度および廃液中の銅残量を分析し、電解前後の陰極部内の成分濃度の減少率を求めた。なお通過電気量は銅電量計により測定した。

3. 実験結果および考察

第1図の実験装置により実験を行なったところ、予期したとおりのある程度の回収成果をあげることができた(第1表参照)。しかし、実際工場における酸洗廃液を実験試料にしたためか、理論値にあわない場合もしばしばみられ、また再現性に乏しかった。そのため、一つの試料にたいして数回実験を繰返すことにより、できうるかぎりその平均値を求め正確度を期した。電流効率は、銅電量計により測定したのであるが、いずれも、あまり高い値は求められず、40~70%の範囲において常に不安定であった。極および交換樹脂膜の保持法、極間距離、交換樹脂膜の使用回数、電流初期通過時の状態などにより、同一成分試料にしても、5~10%の電流効率の差異が生じた。たとえば、未使用の交換樹脂膜は、数回使用した交換樹脂膜に比し、かなり低い電流効率を示している。

3-1 電解前後の陽極部硝酸濃度増加率

廃液より陽極部の希薄硝酸へ移行した硝酸イオンは、液温、イオン交換樹脂膜の種類によつての違いはあっても、予想以上に全般に良好といえる回収率を示している。第2図および第3図は、それぞれイオン交換樹脂膜AおよびBを使用した場合の、電解時間の影響を示したものである。A膜使用のさいには、2 h電解と3 h電解のさいには、あまり大きな差はみられなかったが、5 hになると急激に硝酸濃度増加率は増加しており、電流密度10.0 A/dm² では2 hの場合の約2倍の値を示している。しかし同条件でB膜を使用したさいには、さらに約1.4倍の回収率をあげている。全般的にB膜での回収率は、A膜の場合よりかなりすぐれていた(第4図参照)。5.0 A/dm² の場合には、A・B両膜の差はほとんどみあ

第1図

電解時間による影響
イオン交換樹脂膜 (A)
液温 25°C

第2図 電解前後
の陽極部硝酸濃
度増加率

電解時間による影響
イオン交換樹脂膜 (B)
液温 25°C

第3図 電解前後の陽極部硝酸濃度増加率

イオン交換樹脂膜による相違
交換膜 (A) (B)
液温 25°C

第4図 電解前後の陽極部硝酸濃度増加率

第 1 表

実験番号	電解前硝酸濃度 (N)	電解後硝酸濃度 (N)	電硝酸濃度増加率 (%)	電解前廃液中成分濃度		電解後廃液中成分濃度		電極減少率 電解前後成分濃度 (%)		陰極析出銅増量 (g)	電流密度 (A/dm²)	電圧 (V)	イオン交換樹脂膜	電解時間 (h)	液温 (°C)
				NO ₃ (N)	Cu (g/l)	NO ₃ (N)	Cu (g/l)	NO ₃	Cu						
1	1.26	1.34	6.3	6.33	178.7	5.97	159.6	5.7	10.7	1.4717	5.0	2.64	A	2	25
2	1.26	1.70	34.9	6.33	178.7	5.72	151.2	9.6	15.4	2.0138	7.5	2.81	A	2	25
3	1.26	1.89	50.0	6.33	178.7	5.61	146.3	11.3	18.1	3.0419	10.0	3.21	A	2	25
4	1.26	1.51	19.8	6.33	178.7	5.92	158.2	6.5	11.5	2.1356	5.0	2.64	A	3	25
5	1.26	1.71	35.8	6.33	178.7	5.66	148.0	10.6	17.2	3.1448	7.5	2.80	A	3	25
6	1.26	2.03	61.1	6.33	178.7	5.50	140.0	13.1	21.7	6.0180	10.0	3.31	A	3	25
7	1.26	1.80	42.9	6.33	178.7	5.32	141.8	15.9	20.7	2.8143	5.0	2.58	A	5	25
8	1.26	2.01	59.5	6.33	178.7	5.10	139.6	19.4	21.3	6.7818	7.5	2.80	A	5	25
9	1.26	2.51	99.2	6.33	178.7	4.91	130.8	22.4	26.7	7.0234	10.0	3.14	A	5	25
10	1.26	2.76	119.0	6.33	178.7	4.61	130.6	27.1	23.6	12.2807	10.0	3.23	A	7	25
11	1.26	1.30	3.1	5.60	257.8	5.08	242.3	9.2	4.5	1.7660	5.0	2.55	B	2	25
12	1.26	1.80	42.8	5.60	257.8	5.05	222.5	9.8	13.8	2.0312	7.5	2.80	B	2	25
13	1.26	2.05	69.4	5.60	257.8	4.78	151.7	14.6	41.1	3.8104	10.0	3.34	B	2	25
14	1.26	1.60	26.9	5.60	257.8	4.96	161.3	11.4	37.4	2.1965	5.0	3.64	B	3	25
15	1.26	1.93	59.5	5.60	257.8	4.88	158.7	12.8	38.4	4.0324	7.5	2.79	B	3	25
16	1.26	2.35	94.2	5.60	257.8	4.27	148.2	23.8	42.5	6.2719	10.0	3.34	B	3	25
17	1.26	1.75	30.9	5.60	257.8	4.68	145.0	16.4	43.7	3.8721	5.0	2.57	B	5	25
18	1.26	2.25	78.5	5.60	257.8	4.36	144.2	22.1	44.0	7.2861	7.5	2.75	B	5	25
19	1.26	3.04	141.2	5.60	257.8	3.94	136.2	29.6	47.1	10.1927	10.0	3.27	B	5	25
20	1.15	1.40	21.7	5.7	178.0	—	—	—	—	1.8117	5.0	2.57	A	2	45
21	0.95	1.41	48.4	5.7	178.0	—	—	—	—	3.001	7.5	2.86	A	2	45
22	0.95	1.56	64.2	5.7	178.0	—	—	—	—	4.2048	10.0	3.18	A	2	45
23	1.15	1.59	38.3	5.7	178.0	—	—	—	—	2.9989	5.0	2.53	A	3	45
24	0.95	1.65	73.7	5.7	178.0	—	—	—	—	5.017	7.5	2.75	A	3	45
25	0.95	1.92	102.1	5.7	178.0	—	—	—	—	6.843	10.0	3.24	A	3	45
26	1.15	1.90	65.2	5.7	178.0	—	—	—	—	5.138	5.0	2.56	A	5	45
27	0.95	1.98	108.4	5.7	178.0	—	—	—	—	8.263	7.5	2.86	A	5	45
28	0.95	2.12	123.1	5.7	178.0	—	—	—	—	11.061	10.0	3.20	A	5	45

液温差による影響 (25°C, 45°C)
イオン交換樹脂膜 (A)

第5図 電解前後の陽極部
硝酸濃度増加率

イオン交換樹脂膜 (A)
液温 25°C

第6図 電解前後の陰極部
成分濃度減少率

イオン交換樹脂膜 (A) (B)
液温 25°C

第7図 陰極析出銅増量—電流
密度曲線

たなかったが、7.5, 10.0 A/dm² と電流密度の上昇とともにその差異の大きさがめだった。液温の影響は、第5図にみるごとく高くなるほど回収率は増加しており、液温 45°C では 3 h 電解でも、25°C, 5 h 電解を上まわっている。25°C, 2~3 h 電解での硝酸濃度増加率は 7.5 A/dm² で 35% 位であり、5 h 電解でも 60% 位であった。しかし液温が 45°C に上昇すると、3 h で 75%, 5 h では 110% 近くの値をしめしていた。

3-2 電解前後の陰極部成分濃度減少率

第1表および第6図にみるごとく、液温 25°C においては、電解前後の陰極部内の硝酸濃度減少率と陽極部硝酸濃度増加率とが比例し、また陰極部内の銅イオン減少率は、後述の陰極析出銅増量とがだいたい比例していることが分る。しかし液温が 45°C となると、電解にともない電解液が蒸発し、極端な場合には 10~20% 近くまでの液量の損失がみられたため、正確な値を分析によって記録することが困難であった。しかし最初の液量の 300 cc になるまで、水で希釈しての分析結果は、45°C の場合は、はっきりと 25°C の場合と比例して減少率が増加していることが分った。この場合においても、イオン交換樹脂膜は、A膜に比し、B膜が全般にわたり良好であるように思われた。

3-3 陰極析出銅量

イオン交換樹脂膜の透過選択性によっても異なるが、硝酸イオンの移動速度と同様に陰極に析出する銅の析出速度は、一定電流では一定となるはずであるが、再現性も乏しく、必ずしも理論値とは一致しなかった。しかし、全般的に良好な析出銅量を示していた。第7図に示すごとく、イオン交換樹脂膜の種類によって異なり、A膜に比し、B膜は比較的安定性にとんでいたし、また優れているように思われた。液温差による影響は、第8図にみるごとく、25°C の場合より 40°C の場合の方が良好であったし、安定度もみとめられた。また機械カクハンの影

響も大きく、10.0 A/dm²、長時間電解になるとカクハンを行なわねことから海綿状の析出銅がえられやすく、析出銅の酸化度合も比較的大きいように思われた。しかし、常に機械カクハンをともなった今回の実験においては、いずれも良質なる析出の電解銅を採取することに成功している。

3-4 イオン交換樹脂膜の老化試験

最後に、イオン交換樹脂膜の使用限界を求めるために、第2表にみるごとく、実験番号 29 より 40 までの実験を行ない、その老化度を調査した。しかし再現性少なく、はっきりとした統計的な数字を与えることは難しく、結論はえられなかった。しかるに、この実験において、これまでの短時間電解においては、ほとんど検出されることがなかった陰極部から陽極部への移行銅イオン量が、7 h 位から急激に増加していることが分った。このことから、イオン交換樹脂膜の電解時間限界が、その付近に存在するように思われた。

以上の実験結果より、液温 45°C、電流密度 10.0 A/dm² で、0.95 N の硝酸を 2 h 電解で 1.56 N の硝酸にして回収することができた。また電流密度 5.0 A/dm² でも、電解を 20 h 行なえば、0.93 N の硝酸を 4.11 N にすることが可能であった。廃液中の銅分も、257.8 g/l のものを液温 25°C、電流密度 10.0 A/dm²、5 h 電解で 136.2 g/l と約半分減少させることが分った。なお、そのさいの陰極に析出した銅量は 10.1927 g である。

液温差による影響
イオン交換樹脂膜 (A)

第8図 陰極析出銅量—電解
時間曲線

イオン交換樹脂膜の老化度より考え、完全銅分回収はきわめて困難ではあるが、ある程度の銅分回収および再使用可能の硝酸回収は、十分できると思われる。

今回の実験に供したイオン交換樹脂膜は、実際作業を主体としたため、とくに良質なものを使用しなかったが、比較的良好なイオン交換樹脂膜の使用および数枚の膜利用による直立隔膜式の電解槽を設置すれば、かなりの回収率を想像してもよいのではないかと考える。

本実験において、陰・陽極はいずれも白金板を使用したが、この白金板に代り、陰極は銅板、陽極に過酸化鉛電極および炭素極を使用した結果をあげると、第3表のごとくなった。

これをみると、陰極析出銅量はあまり良好ではないが、硝酸濃度回収は比較的良好であり、今後の検討をまづ余地がありそうである。

4. 結 言

- 以上の実験より次のことが総括的に考えられた。
- 1) 完全銅分回収はなかなか難しいが、ある程度の銅分回収および再使用可能の硝酸回収は、十分可能性がある。
 - 2) イオン交換樹脂膜の膜面破壊という問題があるため、液温はできるだけ高い方が回収率良好であるが、だいたい45°C前後が、すべての条件より考えて望ましい。
 - 3) 電流密度 10.0 A/dm² 以上になると、析出銅も多少酸化される状態がみられる。実際操業では、7.5~10.0 A/dm² でとめるべきであり、また機械カクハンは必ず行なわなければならない。
 - 4) イオン交換樹脂膜の種類により回収結果が異なっている。予算面その他より考慮して、できうる限り良質のものを使用すべきだと考えた。

第 2 表

電 解 前 硝 酸 濃 度 (N)	電 解 後 硝 酸 濃 度 (N)	電 解 前 後 の 陽 極 部 率 増 加 率 (%)	陰 極 析 出 銅 量 (g)	電 流 密 度 (A/dm ²)	電 圧 (V)	イ オ ン 交 換 樹 脂 膜 (A)	電 解 時 間 (h)	液 温 (°C)	電 解 前	
									NO ₃ (N)	Cu (g/l)
0.93	2.16	132.2	7.67	5.0	2.78	A	8.0	45	3.5	154.6
0.76	2.13	180.3	8.75	5.0	2.62	A	8.5	45	3.5	154.6
0.76	2.20	189.4	10.08	5.0	2.68	A	10.0	45	3.5	154.6
0.93	4.11	341.9	20.42	5.0	2.68	A	20.0	45	3.5	154.6
0.93	2.29	146.2	10.33	7.5	2.80	A	8.0	45	3.5	154.6
0.76	2.23	193.4	11.87	7.5	2.89	A	8.5	45	3.5	154.6
0.76	3.87	409.2	26.46	7.5	2.88	A	17.0	45	3.5	154.6
1.01	5.55	449.5	30.05	7.5	2.95	A	20.0	45	3.5	154.6
0.93	2.97	219.3	12.07	10.0	3.02	A	8.0	45	3.5	154.6
0.95	3.91	301.0	24.04	10.0	3.41	A	14.5	45	3.5	154.6
0.93	4.64	398.9	28.73	10.0	3.16	A	16.0	45	3.5	154.6
1.01	6.99	592.1	46.60	10.0	3.14	A	24.0	45	3.5	154.6

第 3 表

陰極	陽 極	硝酸濃度 (N)		陰 極 電 流 密 度 (A/dm ²)	電 圧 (V)	電解時間 (h)	陰極析 出銅量 (g)	液 温 (°C)
		電解前	電解後					
銅	過酸化鉛	0.74	2.15	10.0	3.30	5.0	5.48	45
〃	炭 素 板	0.74	2.24	10.0	2.80	5.0	6.43	45

なお、今回の実験結果より今後の問題として次の事項が考慮される。

- 1) 良好な陰・陽極材料の開発
 - 2) 電流効率向上のための廃液への諸添加剤
 - 3) 2枚以上のイオン交換樹脂膜の併用効果など
- 終りにのぞみ、実験に協力された関東学院大学工学部学生 田中 功君に感謝する。(本稿は昭和39年6月23日金属表面技術協会・第29回学術講演大会発表のものである) (1965. 2. 12 受理)

文 献

(1) Bramer, H.C., and Coupp, J., Ind. Ang. Chem., 47, 67 (1955)
(2) Horner, C., Winger, A.G., Bodamer, G.W., and Kunin, R., Ind. Eng. Chem., 47, 1121 (1955)
(3) Charles, L.M., and Luisito, G.G., Journal Water Pollution control federation Vol. 34 (1962)