スラッジからの金属の電解回収

縄舟 秀美*・水本 省三*・川崎 元雄*

The Electrolytic Recovery of Metals from Sluges

Hidemi NAWAFUNE,* Shozo MIZUMOTO,* and Motoo KAWASAKI*

A new method of electrolytic recovery of metals, such as nickel, copper and zinc was studied, using a cell having two compartments separated by an adequate filter media. Heavy metal sludges obtained from neutralization process of metal finishing wastes were fed to the anode compartment and dissolved by acid liberated on the insoluble anode. Metal ion concentration as well as the pH of the electrolyte could be kept at stationary values during electrolysis, and the metals were deposited with high efficiency at moderate current densities. The metals recovered were reusable as anodes for electroplating.

1. 緒 言

金属関連工場における水洗排水などに含まれる重金属イオンを水酸化物や炭酸塩などの難溶性塩として沈殿分離し、排水を無害化するとともに得られたスラッジを隔膜電解槽の陽極室に供給し、不溶性陽極で生成する酸によって、これを溶解させ陰極上に金属として析出させることにより、排水中の金属分を回収する方法¹⁾について検討した。

排水廃液を不溶性陽極を使用して直接電解し、金属を回収する方法では、電解による液組成の変化（金属分濃度の低下、pHの低下など）と、これに伴う陰極効率、電着速度の低下、電着金属の性状の劣化が起り、金属分濃度が低くなると技術的にも経済的にも回収が困難となる。これに対し上述の方法では液組成を一定に維持し、一定の性状の電着金属として金属分を完全回収することが可能である。銅、ニッケルのような二価金属をその水酸化物から回収する場合を例にとれば、

であり、陽極反応で生成した水素イオンにより水酸化物が溶解され、生成した金属イオンは隔膜を通して陰極室に移動し陰極に析出する。

本報においては、ニッケル、銅、亜鉛スラッジからの金属の電解回収について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

電解槽は容積 1600ml で 20×10×0.2cm のフェルト布で陽極室と陰極室に区画した。概略図を図 1 に示した。陽極には白金板 (0.5dm²) を、陰極には片面を絶縁被覆した銅板 (有効面積 1.25dm²) を用いた。陽極室に既知量の金属分を含むスラッジを入れ電解液を加えて全量を 700ml とした。同時に陰極室に電解液 900ml を加え隔膜の両側で液面の高さが等しくなるようにした。一定電流で電解し 3×10⁴ クーロンごとに電着量ならびに陰極液、陽極液の pH を測定し、陰極液の金属分の分析を行なった。塩化物が存在すれば陽極で塩素が発生するので、電解液には硫酸塩浴を用いた。

2-1 ニッケル

ワット浴 (全 Ni²⁺ 量 0.825mol) に炭酸水素ナトリウム水溶液を NaHCO₃/Ni モル比が 3.0 となるまで加え、4 時間通気し溶存する二酸化炭素を除去し炭酸ニッケル沈殿を生成させたのち、吸引濾過水洗し供試スラッジとした。

電解液の組成は、硫酸ニッケル 1.0M、ホウ酸 0.5M

Fig. 1 Schematic diagram of electrolytic metal recovery cell.

* 甲南大学理学部 (〒 658 神戸市東灘区岡本8-9-1) Kohnan Univ., Faculty of Science 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe

で、温度 45°C 、陰極電流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した。陰極室のみ空気かくはんした。

2-2 銅

硫酸銅水溶液（全 Cu^{2+} 量 0.5mol ）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて得られた水酸化銅（一部酸化銅に変化）を用いた。硫酸銅 1M の水溶液を電解液とし、温度 30°C 、陰極電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した。

なお、硫酸銅水溶液を電解液とした場合、正常な析出物が得られなかったため、硫酸の添加、補助陽極の使用について検討した。

2-3 亜鉛

硫酸亜鉛水溶液（全 Zn^{2+} 量 0.5mol ）に水酸化ナトリウム水溶液を加えて得られた水酸化亜鉛の沈殿を吸引濾過水洗し、供試スラッジとした。電解液組成は、硫酸亜鉛 1.22M 、硫酸アンモニウム 0.28M で、温度 30°C 、陰極電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ で電解した。

亜鉛については、 8×10^4 クーロンごとに上述のように調整した水酸化亜鉛を 0.5mol ずつ陽極室に添加供給し、総電気量 40×10^4 クーロンと比較的長期間の電解を行なった。

3. 実験結果及び考察

3-1 ニッケル

一定電流を通じて電解し 3×10^4 クーロンごとに電着量ならびに陰極液、陽極液のpHを測定し陰極液のニッケルの分析を行なった。

陽極室中の溶存ニッケル量は、陽極反応で生じた水素イオンの全量が炭酸ニッケルの溶解に消費されるものとし、陰極室への移動量を差し引いて求めた。この値を沈殿を含めた陽極液量で除した値を陽極液ニッケルイオン濃度とし、結果を図2に示した。また、陽極室から陰極室へのニッケルイオンの移動量をニッケル電着量から陰極室でのニッケルイオン減少量を差し引いて求め、図3に結果を示した。

Fig. 2 Variation in concentration during electrolysis.

陰極液のニッケルイオン濃度は、電解初期には低下し 9×10^4 クーロンより、ほぼ定常値を示した。陽極液のニッケルイオン濃度は逆に電解に伴い増大し、 $9 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ クーロンではほぼ一定値を示し、スラッジの消失に伴い低下した。 18×10^4 クーロン電解後、さらに同量のスラッジを添加し電解を続けても、陰極液のニッケルイオン濃度は、ほとんど変化することなく、約 40g/l と定常値を保った。

電解に伴う陰極液、陽極液のpH変化、ならびに陰極効率を図4に示した。陽極液のpHは電解を通して、ほぼpH5.5に維持され陽極室中のスラッジ量が少なくなると低下しはじめ、スラッジの消失に伴い急激に低下した。陰極液のpHは電解初期にかなり上昇する傾向が見られたが、 6×10^4 クーロン付近よりその傾向は小さくなり、ほぼ一定値に維持される。陽極室のスラッジが完全に溶解しpHが低下すると、若干時間的に遅れて陰極液のpHも低下した。陰極率は良好でスラッジが消失し、電解液のpHが低下するまで100%近い効率で、平滑な応力の小さい電着物が得られた。

炭酸ニッケルの電解液への分散は良好で、溶解性もすぐれ理論値とほぼ等しい電気量で溶解した。電解終了後、陽極室中に炭酸ニッケルの陽極酸化により、黒色の

Fig. 3 Quantities of transferred nickel ions from anolyte to catholyte.

Fig. 4 Variation in current efficiency and pH during electrolysis (nickel).

Fig. 5-1 Variation in concentration during electrolysis.

Sulfuric acid added to catholyte (g/l)	Ratio of current I_{aux}/I_a
(1) 0	0 / 1
(2) 10	0 / 1
(3) 10	1 / 4
(4) 10	1 / 1

Fig. 5-2 Variation in pH during electrolysis. (copper)

Fig. 5-3 Quantities of transferred copper ions from anolyte to catholyte.

極めて細かい Ni^{3+} 水酸化物の生成がみられた。

以上の結果より、スラッジを陽極室で溶解させる方法により、比較的高金属イオン濃度の浴から金属ニッケルの回収を定期的に行ない得ることがわかった。

3-2 銅

硫酸銅 1.0M の水溶液を電解液とし陽極室に水酸化銅（一部酸化銅に変化）を Cu^{2+} 量として 0.5mol 添加した時、陰極液、陽極液の pH は、それぞれ 3.3, 4.0 であった。このような条件下で電解を行なった結果、得られた電着層はもろく、赤味を帯びたものであった。電着層の性状は、硫酸の添加により改善されるので陰極液に硫酸 10g/l を添加し、さらに陰極液を低 pH に維持させるため陰極室中に補助陽極を設置し、補助陽極と正陽極の電流比 (I_{aux}/I_a) = 0/1, 1/4, 1/1 の条件 ($I_a + I_{aux} = 3.75$ A) で電解を行なった。

電解に伴う陰極液、陽極液の銅イオン濃度の変化を図 5-1 に、また pH 変化を図 5-2 に示した。硫酸の添加の有無は、陰極液銅イオン濃度の変化にほとんど影響を与えず、 6×10^4 クーロンの電解まで低下をし、それ以後ほぼ定常値を維持した。陰極液に硫酸 10g/l を添加した場合、電解を通して正常な電着層が得られた。補助陽極を用いた場合、陰極液の pH は電解を通して pH 1.2 程度に維持されるが、補助陽極への通電比が大になればなるほど陰極液銅イオン濃度は、定常値に達するのが遅れ、また定常値も低くなった。図 5-2 には目視により、陽極室中のスラッジが完全に溶解する電気量を併記した。硫酸を添加した場合、陽極室中のスラッジは、通電量から計算した値よりも早く溶解した。補助陽極を用いた場合、補助陽極への通電比が大であるほど、長期にわたり陽極室中にスラッジが残存した。

電解に伴う陽極液から陰極液への銅イオンの移動量を図 5-3 に示した。硫酸の添加の有無は、銅イオンの移動にも、ほとんど影響を与えていないが、補助陽極への通電比が大になるにつれ移動量が小さくなった。

銅スラッジからの銅の回収において、析出金属の性状を考えるならば、低 pH の浴を用いる必要があり、その方法としては、上述の結果より電解液に過剰の硫酸を添加し電解し、逐次スラッジを陽極室に添加供給する方法がよいと考えられる。

3-3 亜鉛

亜鉛については、水酸化亜鉛 (Zn^{2+} として 0.5mol) を 8×10^4 クーロンごとに陽極室に逐次、添加し比較的に長期にわたる電解を行なった。

電解に伴う陰極液、陽極液の pH 変化を図 6 (a) に、また陰極液、陽極液の亜鉛イオン濃度の変化を図 6 (b) に示した。陰極液、陽極液の pH は、電解を通してスラッジが完全に消失するまで急激に変化することなく、pH 4 ~ 6 の値を保った。陰極液中の亜鉛イオン濃度について

Fig. 6 Electrolytic metal recovery from zinc hydroxide.
(a) Variation in pH during electrolysis.
(b) Variation in concentration during electrolysis.

も 10×10^4 クーロンより、ほぼ定常値を保った。電解を通して陰極効率は良好で100%近い効率で平滑で応力の小さい電着層が得られた。

4. 結 論

不溶性陽極を用い、多孔性隔膜を使用した2室電解槽で、陽極室に金属スラッジを添加供給し、スラッジ中の金属分を電解回収する方法について検討した。

陽極で生成した水素イオンは、ほぼ定量的にスラッジの溶解に消費されるので電解液のpHは急激に変化することなく、さらにスラッジが金属イオンの補給を行なうため金属イオン濃度についても定常値を維持するようになり、電解を通してほぼ100%の陰極効率で平滑緻密な電着物を得ることができた。長期にわたる電解を行ない、本法によるスラッジからの金属の回収が十分可能であることが判明した。

電解回収に要した消費電力は、電解槽の形状、電解条件により異なるが、本実験ではニッケル1kg回収するのに約5.5kWh、同様に銅では3kWh、亜鉛では4kWh、程度であり経費は極めて安価であった。

回収金属の陽極的性質については、現在検討中であるが、電気めっき陽極として十分再利用できるものと思われる。

終りに本研究は昭和50年度文部省科学研究費の御援助があったことを記し、厚く感謝の意を表したい。

(昭和50年5月、本協会第51回学術講演大会にて発表)

(1976-9-1 受理)

文 献

- 1) 川崎元雄, 水本省三, 縄舟秀美; 特願昭49-142263

「読者の広場」欄への投稿のお願い

「読者の広場」は会員の皆さんの意見発表、あるいは会員間の意見交換の場です。内容についてはとくに制限はありません。表面処理の技術研究に対する提言、本誌の編集内容についての意見、講演大会などの協会行事についての感想などを、どうぞ、どしどしお寄せください。本誌の読者の方々の意見交換を活発にして、本誌が

読者の皆さんのお役に立てるように願っております。会員の方々からの御投稿をお待ちしています。

なお、原稿の長さは本誌掲載約1ページ以内とし、誌上匿名も差し支えありません。ただし原稿の採否及び一部加筆修正は本誌編集委員会に御一任願います。