電気めっき工場排水からの銅の電解回収 を目的とした銅沈殿の生成方法

縄舟 秀美*・水本 省三*・川崎 元雄*

Preparation of Copper Precipitate for Electrolytic Copper Recovery from Electroplating Industry Wastewater

Hidemi NAWAFUNE*, Shozo MIZUMOTO*, Motoo KAWASAKI*

Methods for precipitating copper ions in industrial waste water were investigated to obtain a precipitate of low water content with high filtration rate. Such a precipitate is favorable for electrolytic metal recovery in which the sludge is supplied to the anode compartment of a diaphragm cell. With addition of alkali carbonate or alkali hydrogen carbonate to a copper sulfate solution, a bluish white precipitate was formed initially. This precipitate changed gradually (but in a short time on warming) to green crystalline Malachite $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.5}$, characterized by outstanding filtration rate and low water content (20% or less, as filtrated). The electrolytic recovery of copper from Malachite is then technically easy and economical.

1. 結 言

金属関連工場の排水等に含まれる重金属イオンを沈殿分離して排水を無害化すると共に、得られたスラッジを直接電解槽に供給して金属を電解回収するプロセス¹⁾では、中和沈降処理後の処理液中の重金属分濃度が低いだけでなく、凝集剤を用いなくても固液分離が容易で水分およびその他の電解液中に蓄積する成分の少ない沈殿であることが望ましい。このことはスラッジからの金属の電解回収に限らず、分別処理したスラッジを何らかの形で再利用、再資源化するにも重要な要因となる。

本報では硫酸銅水溶液に沈殿剤として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの水溶液を加え、生成した沈殿を濾過分離した後の濾液中の残存銅濃度および生成した沈殿の濾過性、含水率について検討した。また固液分離の容易な沈殿から隔膜電解法により銅を電解回収した結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 濾液中の残存銅濃度

0.2mol/l 硫酸銅水溶液 100ml に対しビュレットから沈殿剤水溶液(2mol/l 水酸化ナトリウムまたは2mol/l 炭酸ナトリウム)を滴下してpHを7, 8, 9, 10, 11に調整後、純水を加えて全量を200ml(全銅濃度0.1mol/l)とし、容器内に密栓状態で所定時間、一定温度で熟成し

た。炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とした場合は、0.2mol/l 硫酸銅水溶液 1,000ml に、1mol/l 炭酸水素ナトリウム水溶液を一定過剰量加え、純水で全量を2,000ml(全銅濃度0.1mol/l)とし、80°Cで10時間熟成を行なった。所定時間ごとに、スラリー200mlを抜き出し、pHを測定し、濾液中の銅濃度を調べた。沈殿の濾過は、ミリポア濾紙(孔径1.2 μm)を用いて吸引濾過した。濾液中の残存銅濃度はキューペラゾン(BCOD)吸光光度法およびEDTA滴定法により求めた。

2-2 濾過性と含水率

2-1に示した方法で調整したスラリーをトップチャージ型リーフテスターを用いて濾過し、濾液量と濾過時間の関係を調べた。リーフテストの条件は前報²⁾と同様であり、一回の実験に使用したスラリー量は300mlである。

含水率は、リーフテストで得られた湿ケーキを分離して重量(W_1)を測定後、105°Cの定温乾燥器で恒量になるまで乾燥し、乾燥後の重量(W_2)を測定して次式により含水率(W)を求めた。

$$W(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

2-3 隔膜電解法による malachite からの銅の電解回収

2-1, 2-2の結果より、銅イオンを malachite として沈殿させることにより、沈殿処理後の濾液の銅濃度は十分低く、固液分離が極めて容易で、沈殿の含水率も著しく低くなることがわかった。スラッジからの銅の電解回収に際し malachite は好都合である。

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

容積1,800mlの電解槽を $20 \times 10 \times 0.2$ cmのフェルト布で陽極室と陰極室に区画した。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。電解液には1mol/l硫酸銅水溶液を使用した。陽極室に既知量の銅分を含むmalachiteを入れ、電解液を加えて全容を770mlとし、同時に陰極室に電解液1,020mlを加えて隔膜の両側で液面の高さが等しくなるようにした。なお硫酸銅水溶液(pH3.3)を電解液とした場合、水酸化銅、酸化銅の共析したもろい陰極析出物が得られたので、陰極液にあらかじめ10g/lの硫酸を添加し、陰極液のpHを1.5程度とした。陰極室は空気かくはんを行ない、陽極室も弱い空気かくはんを行なった。温度30°C、陰極電流密度3A/dm²で電解し、陽極室に添加したmalachiteが完全に溶解すると考えられる理論電量量ごとに所定量のmalachiteを陽極室に逐次添加供給するとともに陰極液、陽極液のpH測定、ならびに陰極液の銅分の分析を行ない、連続して長期間の電解を行なった。

なお、実際に電気めっき工場において実用規模における硫酸銅系排水からの銅の回収を行ない、必要経費を概算した。

3. 結果と考察

3-1 母液中の残存銅濃度

水酸化ナトリウムを沈殿剤として加えると青白色コロイド状の沈殿を生ずる。沈殿組成は、pH滴定の結果より、当量点がNaOH/Cu²⁺モル比1.5にあることから、ほぼCu(OH)_{1.5}(SO₄)_{0.25}と考えられ、硫酸銅初濃度や沈殿剤の滴下速度によってあまり影響されなかった。熟成に伴う母液中の残存銅濃度(以下C_Rと呼ぶ)、母液のpH変化を図1に示した。熟成に伴い母液のpHは低下し、同

時にC_Rは増大した。沈殿生成時のpHが10のとき30°C、1week以下の熟成では、いずれの場合もC_R<0.05mg/lであった。熟成に伴うpHの低下は、Cu(OH)_{1.5}(SO₄)_{0.25}が高いpH域で母液のOH⁻と反応して、より安定なCu(OH)₂に変化するためと考えられる。図2に熟成後の母液のpHとC_Rの関係を示した。この結果より、水酸化ナトリウムを沈殿剤とする場合、pH8付近で沈殿形成後、直ちに母液を分別するか、あるいは母液のpHを7.5程度として分別することにより、C_Rは0.5mg/l以下となることがわかった。

炭酸ナトリウムを沈殿剤として加えるとき、生成直後の沈殿は青色コロイド状で沈降体積も大きく比較的母液を過し難いものであるが、長時間室温で熟成するか、または短時間加熱熟成することにより、沈降体積の極めて小さ

Fig. 2 Relation between residual copper concentration and final pH in ageing at 30°C.

Fig. 1 Variation of residual copper concentration and final pH with ageing time at 30°C.
Precipitant: NaOH
○: Residual copper conc. ●: Final pH

Fig. 3 Variation of residual copper concentration with ageing time in malachite formation.
Precipitant: Na₂CO₃ Starting pH
Ageing temp. 7 8 9
30°C ○ △ □
70°C ● ▲ ■

Fig. 4 Variation of residual copper concentration and final pH with ageing time at 80°C.
(m; molar ratio $\text{NaHCO}_3/\text{Cu}^{2+}$)

Fig. 5 Filtration characteristic of copper precipitates.

Precipitant	Starting pH	Ageing condition	
		30°C, 35min	70°C, 35min
NaOH	8	○	●
Na ₂ CO ₃	8	△	▲
	10		▲
NaHCO ₃	m=2.4	80°C, 2h	(aeration)
		□	30°C, 2h
			■

(m; molar ratio $\text{NaHCO}_3/\text{Cu}^{2+}$)

い緑色結晶性沈殿に変化した。この沈殿はX線回折による同定の結果 malachite $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.5}$ であり沈降速度も極めて大きく滲過も容易であった。沈殿の malachite 化に伴う C_R の変化を図3に示した。malachite 化は沈殿生成時の pH が7~8と比較的低く、熟成温度の高いときに速やかに起こった。沈殿生成時の pH が10以上の場合、malachite 化は起こらず高温で熟成すると水酸化ナトリウムを沈殿剤として高温で熟成したときと同様に沈殿は一部黒色の酸化銅に変化した。沈殿生成時 pH 8とした場合、沈殿の malachite 化は約15min で起こった。malachite 化に伴って C_R は急激に低下したが、malachite 化に伴う母液の pH の変化は特にみられなかった。

沈殿剤として炭酸水素ナトリウムを一定過剰量加えて80°Cで熟成し、 C_R と pH の変化を調べた結果を図4に示した。炭酸水素ナトリウムを加えて加温すると二酸化炭素の発生を伴って次第に pH が上昇した。 $\text{NaHCO}_3/\text{Cu}^{2+}$

モル比が高いと短時間で malachite 化がおり、 $\text{NaHCO}_3/\text{Cu}^{2+}$ モル比が3のとき C_R は1 mg/l前後と低い値を示した。

3-2 滲過性と含水率

リーフテストの結果の一部を図5に示した。水酸化ナトリウムにより生じた沈殿はコロイド状で滲過し難く、熟成温度が高いほど滲過性は悪くなる傾向がみられた。

炭酸ナトリウムを加えて生じる初期の沈殿の滲過性は、水酸化ナトリウムによる沈殿のそれより、やや良好であり、同じ熟成時間では熟成温度の高いほど滲過速度は大であった。pH 8、熟成温度70°Cで35min 熟成した沈殿ではすでに malachite 化が完了し、この滲過性は極めて優れていた。50°C、35minの熟成では pH 7、8で生成した沈殿が、70°C、35minの熟成では pH 9以下で生成した沈殿の malachite 化が起こった。沈殿生成時の pH が低く熟成温度の高いほど malachite 化した沈殿の滲過速度は大であった。

炭酸水素ナトリウムを加え溶存する二酸化炭素を除去するため、室温で脱炭酸した空気を通気した場合、形成された沈殿は malachite 化していないが滲過性は良好であった。これに比べて80°Cで加温熟成し malachite 化した沈殿は、さらに優れた滲過性を示した。

リーフテスト後の湿ケーキの含水率を測定した結果を表1に示した。水酸化ナトリウムにより生じた沈殿は pH が低く熟成温度の高いほど含水率が低くなる傾向を示したが、いずれの場合も含水率は高い値を示した。炭酸ナトリウムにより生成した沈殿でも malachite 化していないものの含水率は高い。炭酸水素ナトリウムを沈殿剤とし常温で脱炭酸した

Table 1 Water content(%) of copper precipitates.

Precipitant	Ageing condition	Starting pH			
		7	8	9	10
NaOH	30°C, 35min	71.8	76.4	84.2	98.5
	50°C, 35min	—	73.1	76.8	80.5
	70°C, 35min	—	69.3	75.6	81.3
Na ₂ CO ₃	30°C, 35min	—	82.3	98.7	82.4
	50°C, 35min	19.7	24.4	71.4	82.2
	70°C, 35min	—	25.4	26.3	74.5
NaHCO ₃	80°C, 2h	m=2.4 m=3.0 m=4.0			
	Aeration	19.0	16.9	17.4	
	30°C, 2h	70.4	70.9	66.9	

(m; molar ratio $\text{NaHCO}_3/\text{Cu}^{2+}$)

空気を通気した場合、図4の結果より滲過速度は比較的大であるが、含水率はほぼ70%と高い値を示した。これは沈殿の結晶化が不完全であると思われる。これに対し malachite 化した沈殿の含水率は30%以下であり、十分に malachite 化した沈殿は20%以下の低い値を示した。

3-3 隔膜電解法による malachite からの銅の電解回収

電解に伴う陰極液、陽極液の pH 変化、陰極液中の銅イオン量の変化を図6に示した。陰極液の pH は電解を通してほとんど変化することなく、ほぼ pH1.5 の値を保った。陰極液中の銅イオン量も電解初期には若干低下する傾向がみられたが、電解を通して50~60g の値を保った。malachite は含水率が低いので電解槽への水分の持込みも少なく、また電解液への分散は良好で溶解性にも優れ理論値とほぼ等しい電流量で完全に溶解した。陰極電流効率は100%で平滑で正常な電着物が得られた。

3-4 電気めっき工場での実施例

電気めっき工場において実用規模における銅の回収を行なった。対象とした排水は、硫酸銅めっきの水洗工程に設置したイオン交換樹脂の再生処理により生じた溶離液、および銅めっきはく離液(硫酸一過酸化水素系)である。これらの溶液に大量に共存する酸を水酸化ナトリウムで、ある程度中和したのち炭酸ナトリウムを加え、pH を8とし、蒸気を吹きこんで約50°C、1h の加温を行なって滲して malachite を生成させた。これを遠心脱水機過水洗し供試スラッジとした。これらの操作は730l の処理槽を用いてバッチで行なった。

電解槽は容積550l で、パイレン製滲布を隔膜とし、陽

極室と陰極室に区画した。陽極には鉛板を、陰極には同じ電解槽中でステンレス鋼板上に1~2mm の厚さに銅を電着させ、はがしとったものを種板として用いた。建浴時の電解液組成は硫酸銅250g/l、硫酸20g/lであり、陽極室に逐次 malachite を供給しながら320~350A (陰極電流密度1.5A/dm²) の電流を流し、9.9kg/day の銅を回収した。陰極室と陽極室は1/4HP のブロウで空気かくはんした。浴温は特に加温を行なわなくても次第に上昇し、ほぼ35°C に保たれた。電解を通して電解液(陰極液)の組成は、ほとんど変化することなく、平滑で正常な銅が回収された。

回収銅中の不純分を原子吸光法で分析した結果、Ni 10.6mg/kg、Pb 1.7mg/kg、Fe 1.3mg/kg であり市販の OFHC 極板⁸⁾ より不純物含有量は低い値を示した。所用電力はブロウの電力費を含め75kWh/dayであった。銅10kg当りの処理経費を概算した結果を表2に示した。水酸化ナトリウムで銅分をスラッジ化し、含水率65%のスラッジとしてコンクリート固型化(処理費用34円/kg)する場合と比較して、回収金属の価格分だけは有利となる。この計算には malachite 化のための加熱費用、スラッジの脱水(malachite では不要)の費用などを含んでいない。この工場では、このプロセスで現在まで10ヶ月間に合計400kgの銅を回収し、回収銅はすべてめっき陽極として自工場内で再利用している。

4. ま と め

1) 銅沈殿の生成条件と諸性質

水酸化ナトリウムを沈殿剤とした場合、沈殿生成時 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{SO}_4)_{0.25}$ が生成し、熟成に伴い高い pH 域において、より安定な $\text{Cu}(\text{OH})_2$ に変化するため、母液の pH は次第に低下し、これに伴って溶存銅濃度は増大する。滲液中の残存銅濃度を0.5mg/l 以下とするには、沈殿生成時 pH 8 程度とし、速やかに滲別するか、滲過時の母液の pH を7.5程度に再調整して滲別する必要がある。しかし、生成した沈殿は滲過性が悪く含水率も高い。

Table 2 Estimated operation cost for 10kg copper unit. (Na_2CO_3 75yen/kg, NaOH 68yen/kg, Electric power 14yen/kWh, Official rate for sludge disposal 34yen/kg)

	with recovery	without recovery
Chemicals	¥ 1,394 (Na_2CO_3)	¥ 954 (NaOH)
Electric power	¥ 1,050 (with 1/4 HP blower)	—
Sludge disposal	—	¥1,299
Recovered copper	¥△4,500	—
Total	¥△2,056	¥2,253

Fig. 6 Electrolytic recovery of copper from malachite. Variation in copper content in catholyte (upper part) and pH (lower part) during electrolysis.

△: copper content, ○: anolyte, ●: catholyte

炭酸ナトリウムを沈殿剤とした場合、pH 7～8 と比較的低い pH で沈殿形成後、50°C、30min 程度加温することにより沈殿は緑色結晶性の malachite $\text{Cu}(\text{OH})(\text{CO})_0.8$ に変化した。malachite は固液分離が極めて容易で、汙過操作で含水率20%程度となる密な沈殿で、しかも汙液中の残存銅濃度は 0.5mg/l 程度である。malachite は、めっき工場内での銅の電解回収、山元還元など、いずれの形で処分するにしても、他の形のスラッジと比較して処理が極めて容易である。

2) malachite からの銅の電解回収

malachite は含水率が非常に低く、電解液への分散性、溶解性も良好で電解回収に最適である。実験室での長期連続電解、ならびに、めっき工場における実用規模での電解回収の結果、malachite からの銅の電解回収は技術的に容易であるだけでなく経済的にも有利であった。

終りに本研究に協力して頂いた中島英一郎氏、ならびに工業化実験に協力して頂いた帝国工業㈱に厚く感謝する。なお、本研究の実施にあたり一部文部省科学研究費によったことを付記して厚く感謝する。

(昭和52年5月、本協会第55回学術講演大会にて一部発表)
(1978—2—15受理)

文 献

- 1) 縄舟秀美, 水本省三 川崎元雄; スラッジからの金属の電解回収, 本誌, **28**, 228 (1977)
- 2) 縄舟秀美, 水本省三, 川崎元雄; ニッケルスラッジの生成条件と諸性質, 本誌, **29**, 180 (1978)
- 3) A. K. Graham, H. L. Pinkerton; Electroplating Engineering Handbook (2nd ed.), p.649 (1962, Reinhold Publishing. Corp.)

(社)日本プリント回路工業会発行 プリント配線板製造業のための 環境保全技術入門

A 5 版, 317頁, 3,000円

本書は日本プリント回路工業会の環境保全委員会が、厳しさと複雑さを増した環境保全問題を考えるうえで、会員の参考にするために編集したものであり、環境保全関係法律抜粋、水質汚濁防止技術、測定・分析・検定方法、環境保全関係用語解説、日本プリント回路工業会関係規定および付録の各章からなっている。このように幅広い内容をまとめているため、ちょっと知りたい、調べたいというときには、大変便利の本と言えよう。そのうちで特に第一章の法律抜粋には、法大系の全体の説明に始まり、公害対策基本法、水質汚濁防止法、下水道法、毒物及び劇物取締法、騒音規制法、廃棄物の処理及び清

掃に関する法律、労働安全衛生法、作業環境測定法、消防法を中心にこれらの関連施行令、施行規則、総理府令、基準などが網羅されているので便利であり、本書の3/4を占めている。

一方、残りの5章が1/4であるので、残りの部分についてはややもの足りない感じがしないではない。特に、本書のタイトルが、環境保全技術入門となっているのであるから、水質汚濁防止技術をはじめとする環境保全技術の原理や適用例、注意点などについて、もう少し詳しく書かれていれば一層役立つものになったと惜しまれる。

(横浜国大工 浦野紘平)