スラッジからの金属の電解回収を 目的とした隔膜電解槽の工学的解析

水本 省三*・縄舟 秀美*・川崎 元雄*

Technical Analysis on Diaphragm Cell for the Electrolytic Recovery of Metals from Sludges

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

An electrolytic process of recovering metals from sludges, which are supplied to the anode compartment of an diaphragm cell and are dissolved with acids liberated at an insoluble anode, will be successfully carried out when the concentration of the metal ions in the cathode compartment is kept at reasonable values during electrolysis. For the establishment of the basic principles required for the cell design, mass transfer through the diaphragm was investigated, both theoretically and experimentally. Difference in metal ion concentration on each side of a diaphragm increased with the increase in cell current and cell depth, and with the decrease in permeability of diaphragm. A satisfactory agreement was observed between theory and experiments with a soluble anode. Consideration must be taken about the plugging of pores of the diaphragm with sludge particles in practical electrolysis. The pH control problem at the cathode compartment was also discussed.

1. 緒 言

筆者らは、多孔質隔膜で区画した電解槽の陽極室に重金属スラッジを供給し、不溶性陽極を用いて電解することによりスラッジを溶解する一方、陰極上に金属を析出させスラッジ中の重金属分を電解回収するプロセスの検討を行なっている^{1),2)}。電解に伴って陽極室の金属イオン濃度は次第に増大し、陰極室では金属イオン濃度の低下が起こるが、電解時間の経過と共に陰極液、陽極液の組成は次第にそれぞれの定常値に達する。このとき隔膜を通じて陽極室から陰極室へ移動する金属イオンの量に等しい金属が陰極上に析出し、また同量の金属イオンがスラッジの溶解により生成する。適当な電流密度（および電流濃度）で電解しながら高い陰極効率を維持し、かつ密平滑な金属を回収するためには、陰極液が適当な金属イオン濃度に保たれることを要する。電解槽の設計がわるく、隔膜材料の選択や操作条件が適切でないと、陰極液の金属イオン濃度が電解時間と共にゼロに近づき、能率的な金属回収が不可能となる。

本報では、隔膜電解法によるスラッジからの金属の電解回収プロセスの実用化を目的とし、電解槽の設計に必要な基本的概念を確立するため、硫酸銅水溶液を電解液とし、可溶性陽極（銅）を用いて実験を行ない、多孔質隔膜を通しての物質移動を調べると共に、Darcy の法

則³⁾に基づき、大まかな仮定の下に物質移動に関する一般的な理論式を導いて、計算値と実測値の比較検討を行った。

2. 多孔質隔膜電解槽における物質移動

2-1 非電解時における物質移動

多孔質隔膜を通してのイオンの移動は、泳動、拡散および静水圧差に基づく溶液の水力学的流れによって行なわれる⁴⁾。

厚さ l の隔膜の両側で Δp の静水圧差が存在するとき、隔膜を浸透する液の流れの速さについて Darcy の法則が成立し、隔膜の透過係数を k 、粘度を μ とすれば

$$v = -k \Delta p / \mu l \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる。図 1 に示した電解槽について、水平面と垂直に y 軸をとり電解槽底面を $y = 0$ とするとき、 y における静水圧差は、

$$\Delta p(y) / g = (h_2 \rho_2 - h_1 \rho_1) - (\rho_2 - \rho_1) y \dots\dots\dots(2)$$

で与えられるから、第 2 室から第 1 室への溶液の流れの速さは次式で表わされる。

$$v(y) = (kg / \mu l) [h_2 \rho_2 - h_1 \rho_1 - (\rho_2 - \rho_1) y] \dots\dots\dots(3)$$

$y = (h_2 \rho_2 - h_1 \rho_1) / (\rho_2 - \rho_1) \equiv y_0$ において $v(y) = 0$ であり、隔膜のこれより上の部分と下の部分とでは、静水圧差による流れの方向が互いに逆となる。

単位時間当たり第 2 室から第 1 室へ移動する液量 $|q(2 \rightarrow 1)|$ および第 1 室から第 2 室へ移動する液量 $|q(1 \rightarrow 2)|$ は、図 1 に示した円形隔膜を持つ電解槽で、 $(a + 2r) \geq y_0 \geq a$ が成立するとき、

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

$$|q(2 \rightarrow 1)| = \int_a^{y_0+2r} v(y)w(y)dy \dots\dots\dots(4)$$

$$-|q(1 \rightarrow 2)| = \int_{y_0}^{a+2r} v(y)w(y)dy \dots\dots\dots(5)$$

与えられる。 $w(y)$ は底面から高さ y の位置における隔膜の幅であり、図 1 の場合 $w(y) = 2\sqrt{r^2 - (y-a-r)^2}$ である。単位時間当たり第 2 室または第 1 室の全液量の変化は、

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} V_2 &= -\frac{d}{dt} V_1 = \int_a^{y_0+2r} v(y)w(y)dy \\ &= |q(2 \rightarrow 1)| - |q(1 \rightarrow 2)| \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

であり、 $y_0 \geq a+2r$ ならば $|q(1 \rightarrow 2)| = 0$ 、 $y_0 \leq a$ ならば $|q(2 \rightarrow 1)| = 0$ である。

隔膜を通過する液の流れに伴う物質の移動については、電解が行なわれていないとき、液の混合に伴う化学反応がなく拡散による物質移動が無視できるとき、

$$\begin{aligned} -d(C_2 V_2)/dt &= d(C_1 V_1)/dt = C_2 |q(2 \rightarrow 1)| \\ &- C_1 |q(1 \rightarrow 2)| \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

が成立する。密度や粘度が濃度の関数として与えられるとき、式(6)と式(7)を連立させて解けば、液面の高さと溶液濃度が時間の関数として得られることになる。

4-1 に述べるように、第 1 室と第 2 室にそれぞれ濃度の異なる溶液を同時に注入するとき、液面の高さは注入直後を除いて極めて徐々にしか変化しないが、この間 C_1 と C_2 はかなり大きく変化する。第 2 室における液量、物質質量、濃度が単位時間当たり増加する割合は、それぞれ $(|q(1 \rightarrow 2)| - |q(2 \rightarrow 1)|)/V_2$ 、 $(|q(1 \rightarrow 2)|C_1/C_2 - |q(2 \rightarrow 1)|)/V_2$ 、 $(C_1/C_2 - 1)|q(1 \rightarrow 2)|/V_2$ であるから、液量がほとんど変化しないのに濃度が大きく変化することは、 $|q(1 \rightarrow 2)| \gg |q(1 \rightarrow 2)| - |q(2 \rightarrow 1)| \approx 0$ であり、 $|q(1 \rightarrow 2)|$ と $|q(2 \rightarrow 1)|$ がほぼ等しいとみなせることを意味する。このとき、

$$y_0 \approx a + r + (4r/3\pi)(\mu_2 - \mu_1)/(\mu_1 + \mu_2) \dots\dots\dots(8)$$

Fig. 1 Diaphragm cell
1 : diaphragm
2 : electrode

$$\begin{aligned} q(1 \rightarrow 2) &\approx |q(2 \rightarrow 1)| \approx (4kg/3l)(\rho_2 - \rho_1) \\ &r^3/(\mu_1 + \mu_2) \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -d(C_2 V_2)/dt &\approx (4kg/3l)(\rho_2 - \rho_1) \\ &r^3(C_2 - C_1)/(\mu_1 + \mu_2) \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

が成立する。 $\rho = 1 + \alpha C$ が成立するものとすれば、 $\bar{\mu} \equiv (\mu_1 + \mu_2)/2$ 、 $\bar{C} \equiv (C_1 V_1 + C_2 V_2)/(V_1 + V_2)$ として、

$$\begin{aligned} -d(C_2 V_2)/dt &\approx (2kg/3l\bar{\mu})\alpha r^3(C_2 - \bar{C})^2 \\ &= (2kg/3l\bar{\mu})\alpha r^3(C_2 - \bar{C})^2(1 + V_2/V_1)^2 \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

$V_1 = s_1 h_1$ 、 $V_2 = s_2 h_2$ であるような電解槽で、液面の高さの時間的変化が小さいときには、

$$\begin{aligned} -dC_2/dt &\approx (2kg/3l\bar{\mu})\alpha r^3(C_2 - \bar{C})^2(2 + s_1 h_1/s_2 h_2 \\ &+ s_2 h_2/s_1 h_1)/s_1 h_1 \equiv A(C_2 - \bar{C})^2 \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

が成立するので、 h_1 、 h_2 を一定として式(12)を解くことにより、拡散による物質移動が無視できかつ液面の変動がほとんどない場合の、濃度の時間的変化を与える式(13)が得られる。定数 A が大きいほど C_2 はより速やかに定常値（この場合 $\bar{C}$ ）に近づく。

$$1/(C_2 - \bar{C}) - 1/(C_2(t=0) - \bar{C}) = At \dots\dots\dots(13)$$

なお第 1 室と第 2 室が同じ溶液で最初の液面の高さの m が異なるとき、 $\bar{h} \equiv (h_1 + h_2)/2$ とおけば

$$\begin{aligned} \ln[(h_1 - \bar{h})/(h_1(t=0) - \bar{h})] \\ = -(\pi r^2 \rho kg/\mu l)(1/s_2 + 1/s_1)t \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

が成立する。

2-2 電解時における物質移動^{注)}

陰極における金属析出と陽極の溶解の効率が 100% であり、拡散による物質移動が無視でき、液面の高さの変化がほとんどないとき、

$$\begin{aligned} -dC_2/dt &\approx \pm(2kg/3l\bar{\mu})\alpha r^3(C_2 - \bar{C})^2(s_1 h_1 + \\ &s_2 h_2)^2/(s_1 h_1)^2 s_2 h_2 \pm k_F I(1 - t_+) / s_2 h_2 \\ &= \pm A(C_2 - \bar{C})^2 \pm B \dots\dots\dots(15) \end{aligned}$$

が成立する。 k_F は電気化学当量、 I は槽電流、 t_+ は金属イオンの輸率である。右辺第 1 項の符号は $C_2 > \bar{C}$ のとき

注) 拡散を考慮するとき、式(15)の代わりに、

$$-dC_2/dt = \pm A(C_2 - \bar{C})^2 + E(C_2 - \bar{C}) \pm B \dots\dots\dots(15')$$

が成立する。定常状態では、

$$\begin{aligned} |C_2 - \bar{C}| &= \sqrt{B/A} [\sqrt{1 - E^2/4AB} - E/2\sqrt{AB}] \\ &\dots\dots\dots(18') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |C_2 - C_1| &= \sqrt{B/A} [\sqrt{1 - E^2/4AB} - E/2\sqrt{AB}] \\ &(s_1 h_1 + s_2 h_2)/s_1 h_1 \dots\dots\dots(19') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |q(1 \rightarrow 2)| &= |q(2 \rightarrow 1)| = \sqrt{AB} [\sqrt{1 - E^2/4AB} \\ &- E/2\sqrt{AB}] s_1 h_1 s_2 h_2 / (s_1 h_1 + s_2 h_2) \dots\dots\dots(20') \end{aligned}$$

が成立する。ここに、

$$E \equiv \varepsilon D s_d (s_1 h_1 + s_2 h_2) / l s_1 h_1 s_2 h_2$$

であって、 ε [—] は隔膜の空間率、 D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] は金属イオンの拡散定数、 s_d [m^2] は隔膜の面積である。

正, $C_2 < \bar{C}$ のとき負にとる。右辺第2項の符号は陰極室で正, 陽極室では負にとる。 h_1, h_2 および t_+ を一定として式(15)を解けば, 陽極液濃度が陰極液濃度より高い場合に対して式(16)が得られる。

$$\ln \left| \frac{(C_2 - \bar{C} - \sqrt{B/A}) \cdot (C_2(t=0) - \bar{C} + \sqrt{B/A})}{(C_2 - \bar{C} + \sqrt{B/A}) \cdot (C_2(t=0) - \bar{C} - \sqrt{B/A})} \right| = \pm 2 \sqrt{AB} t \quad (16)$$

右辺の符号は陰極室で正, 陽極室で負にとる。

陰極液濃度が陽極液濃度より高い場合には,

$$\left| \arctan \frac{C_2 - \bar{C}}{\sqrt{B/A}} - \arctan \frac{C_2(t=0) - \bar{C}}{\sqrt{B/A}} \right| = \sqrt{AB} \cdot t \quad (17)$$

が成り立つ。ただし $C_2 = C_1 = \bar{C}$ となった後の濃度変化は式(17)に従う。 $(C_2 = \bar{C})$ となった時を $t=0$ として式(16)を適用する)

定常状態では $dC_2/dt = 0$ であるから,

$$C_2 - \bar{C} = \pm \sqrt{B/A} \quad (18)$$

$$C_2 - C_1 = \pm \sqrt{k_F I (1 - t_+) 3 l \bar{\mu} / 2 k g \alpha r^3} = \pm \sqrt{B/A} (s_1 h_1 + s_2 h_2) / s_1 h_1 \quad (19)$$

が, また定常状態において単位時間当たり第1室から第2室へ流入する液量(したがって第2室から第1室へ流れる流量)については,

$$\begin{aligned} |q(1 \rightarrow 2)| &= (2kg/3l\bar{\mu})\alpha r^3(1 + s_2 h_2/s_1 h_1) |C_2 - \bar{C}| \\ &= \sqrt{k_F I (1 - t_+) 2kg\alpha r^3/3\bar{\mu} l} \\ &= \sqrt{AB} (s_1 h_1 s_2 h_2) / (s_1 h_1 + s_2 h_2) \quad (20) \end{aligned}$$

が成立する。定常状態での $C_2 - C_1$, $|q(1 \rightarrow 2)|$, $|q(2 \rightarrow 1)|$ の値は陰極室, 陽極室の液量と無関係である。

幅 w , 高さ b の長方形隔膜を用いる電解槽では,

$$A = (kg/8l\bar{\mu})\alpha w b^2 (s_1 h_1 + s_1 h_2)^2 / (s_1 h_1)^2 s_2 h_2 \quad (21)$$

とおくことにより式(18)~(20)が適用できる。ただし自由液面が隔膜と接している場合には, 物質移動の基礎方程式はもっと複雑な形となる。

3. 実験方法

3-1 非電解時における液の移動

図1の電解槽における物質移動について調べる目的で, ガラス製の槽($L_A = L_B = L_C = 100\text{mm}$, $L_D = 150\text{mm}$)を作製し, ガラス汜過板(G2またはG4, $2r = 75\text{mm}$, $l = 4\text{mm}$)を隔膜として2室に区画した。この電解槽を $30 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温水槽中に水平に設置し, 第1室および第2室にそれぞれ濃度の異なる CuSO_4 水溶液を同時に注入し, 両室の銅イオン濃度の経時変化と両室における液面の位置の変化を調べた。銅イオン濃度はキレート滴定により決定し, 液面の位置は壁面のスケールにより読みとった。両室はそれぞれマグネチックスターラーで同程度の弱いかきまぜを行なった。得られた結果から式(13)を

用いて定数 A を求めた。

式(14)を用いて $kg/\mu l$ を求め A を計算することもできる。同じ濃度の電解液を, 隔膜が液面下に完全にかくれるように注入し, さらに第2室に余分に加えたのち, さぐり針法によって液面の位置の時間的変化を調べた。電解液にステンレス板のような金属を沈めて電極とし, 読取顕微鏡に固定した銅針を一方の電極として, それぞれの電極を VTVM の抵抗計レンジに接続し, 一定時間毎にさぐり針を上から下に移動させ, 液面と接触した点の位置を読みとった。

3-2 電解時における濃度変化

3-1 と同じ電解槽を使用し, 片面を絶縁被覆した銅板($80 \times 100 \times 2\text{mm}$)を両極とし, CuSO_4 水溶液を電解液として電解した。それぞれ所定濃度に調製した陽極液および陰極液の各 1dm^3 を同時に注入して液深を 100mm とし, 定電流電源により 1.6A の定常電流を通じた。電解開始時ならびに $1.5 \times 10^4\text{C}$ ごとに陰極液と陽極液を各 2cm^3 サンプリングし, キレート滴定法により銅濃度を求めた。液温は $30 \pm 1^\circ\text{C}$ で, 両室ともにマグネチックスターラーで弱いかきまぜを行なった。

4. 結果と考察

4-1 隔膜を通過する液の流れとこれに伴う物質移動

第1室および第2室に純水と 1.5mol dm^{-3} の CuSO_4 水溶液各 1dm^3 を注入し, 液面差 $h_1 - h_2$ と銅イオン濃度差 $C_2 - C_1$ を測定した結果を図2に示した。はじめ第2室から第1室に硫酸銅水溶液が流入して h_1 は急速に上昇し, 6~9min後に極大値に達した。このあと汜過板の中央から上の部分では第1室から第2室へ, 中央から下の部分では第2室から第1室へと溶液が移動し, これによる濃度変化に伴って液面もまた徐々に変化した。こ

Fig. 2 Variation of copper sulfate concentration incident to liquid flow through diaphragm. starting concentration: $C_1 = 0$ (water) $C_2 = 97.5 \text{ g dm}^{-3}$ (as Cu^{2+}) diaphragm: G-2 filter plate

の間 A の値が一定であることは、式(13)が実際に成立することを示すものである。式(13)に基づいて定数 A を計算した結果を図2にあわせて示した。

隔膜の透過係数は式(14)を用いる方法によっても測定できる。G 4 汚過板を隔膜とし両室の液面の高さが異なる時水が浸透する速さを調べたところ、 $\log |h_1 - \bar{h}|$ と時間 t の間に直線的関係が観察され、 A の値として $2.14 \times 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られたが、測定を繰り返すたびに透過係数が次第に小さくなった。これは液中に浮遊する微粒子により汚過板が目づまりしたためであり、G 4 のような孔径の小さい隔膜材料では目づまりの影響の大きいことがわかる。以後の実験では特に注意して電解液の汚過を行なった。

4-2 多孔質隔膜電解槽における物質移動

硫酸銅水溶液を電解液としG 2 汚過板を隔膜として電解を行ない電解液組成の経時変化を調べた結果を図3に示した。陰極液、陽極液の初濃度と関係なく、両室における銅イオン濃度差は定常状態ではほぼ 0.3 mol dm^{-3} となった。これに対して、この汚過板に関する定数 A の値を、 $3.81 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とし、式(19)または(19)から定常状態における銅イオン濃度差 $C_2 - C_1$ を計算した結果、 19.7 g dm^{-3} ($=0.31 \text{ mol dm}^{-3}$) の値が得られた。また電解時の濃度変化を式(19)により計算した。計算結果は図3に点線で示したとおり、実験結果と良好な一致を示した。

G 4 汚過板を隔膜とし、 0.3 mol dm^{-3} および 1.0 mol

Fig. 3 Concentration variation during electrolysis. starting Cu^{2+} concentration (mol dm^{-3})

	catholyte	anolyte	
(1)	1.0	1.0	○
(2)	0.5	1.0	△
(3)	1.0	0.5	□
—	observed(anolyte)		
- - -	observed(catholyte)		
.....	calculated		

dm^{-3} の CuSO_4 水溶液をそれぞれ陰極液と陽極液にして電解した結果、陰極室の銅イオン濃度は定常値に達することなく低下した。(電解液を電解槽に注入し1 h 放置して液面が安定してのち電解を開始した。) 4-1 に示した結果に基づき定数 A の値を $2.2 \times 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とし式(18)から定常状態における両室の銅イオン濃度差を計算すると 82.0 g dm^{-3} となる。陰極液と陽極液の平均銅濃度は 41.3 g dm^{-3} であるから、電解を継続すれば陰極室の銅イオン濃度はほとんどゼロとなることが予想される。実験結果は、 $A = 2.2 \times 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とし式(18)から計算した値より速やかに陰極液濃度が低下した。これは銅陽極の溶解に際して亜酸化銅が生成し、これが特に隔膜下部に付着して目づまりを起こしたためと考えられる。

4-3 スラッジからの金属の電解回収

不溶性陽極を使用し陽極室に酸可溶性の重金属スラッジを供給して電解する場合も、可溶性陽極の場合に準じて取扱うことができる。

ただし陽極液にスラッジが分散しているために隔膜が目づまりし (k の値は $1/10 \sim 1/20$ 以下となる)、しかもスラッジの調製方法や供給の仕方、かくはんの強さなどにより隔膜の透過性が変化することを考慮に入れる必要がある。実際の電解では、スラッジの量などが変動しても定常状態における電解液の濃度は、あまり大きい変化を示さない。したがって、小型の試験電解槽を使用し、実際の場合と同じ電解液とスラッジを用いて電解して濃度変化を測定することにより、スラッジ分散時における隔膜の透過性を実用上十分な精度で求めることができる。スラッジ分散系の場合、目づまりした場合にもなお十分な透過性を示すフェルトや汚過布が、隔膜として適当である。

金属の電解回収では、正常な電着層を得るために陰極液の pH を適当な値に維持する必要がある。常に過剰量のスラッジを陽極室に供給し、十分にかくはんを行なっている場合、陽極液および陰極液の pH は単純塩溶液からの電着のための理想条件より高い値となることが多い。陰極液の pH を調節するための最も簡単な方法は、陰極室への酸の添加である。陰極効率が 100% であり、陰極室に微量の酸を添加しながら電解を行なうとき、定常状態における金属析出量 m と酸供給量の間には、

$$-d(C_{H, +2} V_2)/dm = q(2 \rightarrow 1) C_{H, +2} / k F I$$

$$= C_{H, +2} (C_1 - C_2) \dots \dots \dots (22)$$

の関係が成立する。 $C_{H, +2}$ は陰極室酸濃度で、第2室が陰極室である。陰極液金属イオン濃度が著しく低下しないかぎり、 $q(2 \rightarrow 1)$ の小さい隔膜を使用する方が酸消費量の点から有利である。高い $C_{H, +2}$ が要求される場合や、陰極で酸の消費を伴う反応が起こる場合にはこの方法は不適当である。加えられた酸は結局陽極室に移動し

てスラッジの溶解に消費される。

陰極室内に補助陽極（不溶性）を設け、陽極電流の一部を補助極に分担させることにより、陰極室内に酸を生成させる方法は、高い陰極室酸濃度が要求される場合に有効である¹⁾。拡散と泳動の影響が無視できるものとすれば定常状態で、

$$C_1 - C_2 = k_F I (1 - x t_+) / [q(2 \rightarrow 1)] \cdots \cdots \cdots (23)$$

$$C_{H^+} = k_F^H I (1 - x) / [q(2 \rightarrow 1)] \cdots \cdots \cdots (24)$$

が成立する。 k_F^H は水素イオン生成の電気化学当量、 $1 - x$ は補助陽極の電流分担率で、第2室を陰極室とする。電解初期、 C_2 は $1 - x t_+$ に比例して低下し、 C_1 は x に比例して増大するので、定常状態における C_2 は $1 - x$ の大きいほど小さい値となる。この方法は電解槽の構造が複雑である。

陰極液のpHを低い値に維持するには、陽極で生成した酸の一部が陰極室に移動するようにすればよい。実際には、陽極室でのかくはんの強さを調節してスラッジの溶解速度を小さくするか、またはスラッジの供給速度を調節することにより、陽極液のpHを適当に低い値としてやれば、これに伴って陰極液のpHも低下する。陰極効率が100%でない場合は、金属析出量に応じてスラッジを供給しなければならない。透過係数が適当に小さい隔膜では、陽極液のpHが大幅に変動しても陰極液のpHは徐々に、かつ陽極液のpH変動範囲の最低値に近い範囲で変動するので、安定した電解液組成の下で金属電析が行なわれる。筆者らは硫酸銅水溶液を電解液としフェルト布を隔膜とした電解槽の陽極室にマラカイトを供給して長期間の電解を行なった²⁾。電解時、 $|q(2 \rightarrow 1)| / V_2 = 4.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であり、電解直前に硫酸を陰極室に添加し、電解時の陽極室のかくはんを控え目にしただけで、陰極液のpHは一定に維持され良好な銅電着層が得られた。

4. 結 論

隔膜電解法によるスラッジからの金属の電解回収を実用化するにあたって、電解槽の設計に必要な基本的な考え方を確立するため、硫酸銅水溶液、銅陽極の場合について実験を行なうと共に、Darcyの法則を基礎とし大まかな仮定の下に隔膜を通しての物質移動に関する理論式を導いたところ、この式に基づく計算値と実験値とは十分良好な一致を示した。

陽極室と陰極室における電解液の濃度差は、透過性の大きい隔膜ほど小さく電流の大きいほど大となる。同じ隔膜材料でも、電解槽の液深の大きいほど両室の濃度差を小さくすることができる。また隔膜の透過性が大きく、液量に対して隔膜面積が大で、かつ液深の大きいほど、電解液濃度は速やかに定常値に達する。

G4 戸過板のように孔径の小さい隔膜は目づまりを起こしやすい。スラッジを陽極室に供給する場合には、隔膜の目づまりを十分考慮に入れる必要がある。陰極室の電解液組成の安定やpH調節の見地からは、隔膜の透過性が適当に小さいことが望ましい。

本研究は昭和50年度および51年度の文部省科学研究費の御援助によるものであることを記し、感謝の意を表する。
(1978-8-28 受理)

(昭和51年5月、本協会第53回学術講演大会にて一部を発表)

記 号	単 位
A : 式(23)を見よ	$[\text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}]$
a : 電解槽底面から円型隔膜の最下端までの距離	$[\text{m}]$
B : 式(24)を見よ	$[\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}]$
C : 金属イオン濃度	$[\text{kg m}^{-3}]$
$\bar{C}$: $(C_1 V_1 + C_2 V_2) / (V_1 + V_2)$	$[\text{kg m}^{-3}]$
g : 重力の加速度($=9.807 \text{ m s}^{-2}$)	$[\text{m s}^{-2}]$
h : 液面の高さ	$[\text{m}]$
$\bar{h}$: $(h_1 + h_2) / 2$	$[\text{m}]$
I : 槽電流	$[\text{A}]$
k : 隔膜の透過係数	$[\text{m}^2]$
k_F : 金属析出の電気化学当量	$[\text{kg A}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
l : 隔膜の厚さ	$[\text{m}]$
m : 金属析出量	$[\text{kg}]$
Δp : 隔膜の両側における静水圧差	$[\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}]$
$q(2 \rightarrow 1)$: 単位時間当たり第2室から第1室へ通過する電解液量	$[\text{m}^3 \text{ s}^{-1}]$
r : 隔膜の半径	$[\text{m}]$
s : 床面積	$[\text{m}^2]$
t : 時間	$[\text{s}]$
t_+ : 金属イオンの輸率	$[-]$
$v(y)$: 膜を通過する液の流速	$[\text{m s}^{-1}]$
V : 電解液量	$[\text{m}^3]$
$w(y)$: 隔膜の幅	$[\text{m}]$
$1 - x$: 補助陽極の電流分担率	$[-]$
y : 隔膜上の位置 (電解槽底面を $y = 0$ とする)	$[\text{m}]$
y_0 : $v(y) = 0$ となる隔膜上の位置	$[\text{m}]$
α : $d\rho/dC$	$[-]$
μ : 粘度	$[\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
$\bar{\mu}$: $(\mu_1 + \mu_2) / 2$	$[\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
ρ : 電解液の密度	$[\text{kg m}^{-3}]$

右下の添字1, 2はそれぞれ第1室, 第2室を示す。

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; 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, 本誌, **29**, 472 (1978)
- 3) たとえば本間仁編; 応用水理学(上) p.185 (1967, 丸善)
- 4) 同 上, p.1, (1967, 丸善)