紫外線照射併用電解法によるシアン含有水の処理方法

松本 幸英*, 関本 正生*, 吉田 泰樹*

Method of Treating Solutions Containing Cyanide Ion by Electrolysis Combined with Ultraviolet (UV) Radiation

Yukiei MATSUMOTO*, Masao SEKIMOTO* and Yasuki YOSHIDA*

A method was investigated for the recovery of gold from solutions containing cyanide ion and for the decomposition of cyanide ion by electrolytic technique. It has become clear that the time required for the decomposition of cyanide ion was far greater than that required for the recovery of gold, and in order to accelerate the rate of the decomposition of cyanide ion, a method combining electrolysis with ultraviolet (UV) radiation was applied. This combined method proved to be much more effective in decomposing cyanide ion than electrolytic technique. Short wavelengths (184.9nm and 253.7nm) were much more effective than long ones (356 ~ 579.1nm) in cyanide ion treatment by UV radiation. UV radiation was effective in decomposing free cyanide ion except for one coordinated to gold. Thus, it was necessary to liberate cyanide ion by electrolysis in order to treat solutions containing cyanide ion.

Key Words: Gold, Cyanide, Ultraviolet, TiO₂ Film

1. 緒 言

従来よりシアンを含めっき排水から金属イオンを回収する方法としては、イオン交換樹脂法¹⁾、電解法²⁾など多くの方法が提案されている。一方、シアンイオンを分解する方法においても、塩素や次亜塩素酸ソーダなどの酸化剤による酸化分解法³⁾、処理液に食塩を添加し食塩の電解により発生する次亜塩素酸を用いて間接的に酸化する方法²⁾、オゾン酸化法³⁾、沈殿法⁴⁾などが提案されている。しかしながら、これらの方法の単独および併用においても処理条件が狭く、処理液に何らかの前処理を必要としたり処理後の液に二次、三次の後工程を必要とする。

例えば、イオン交換樹脂法による金属イオンまたはシアンイオンの処理では処理液中の金属イオンとシアンイオン濃度により溶液中に存在する金属イオンとシアンイオンが錯形成し、吸着不可能となる場合がある。また、めっき液中の有機物を栄養源とする菌が大気中より混入し、藻を発生させ金属イオンのイオン交換樹脂への吸着を低下させることがある。さらに、この方法ではシアンイオンを無害化することは不可能であり、後工程において塩素や次亜塩素酸処理によりシアンイオンを酸化する必要がある。また、過剰の塩素や次亜塩素酸を含む処理液は直接放流できず、還元処理を施すか希釈して放流せざるを得ない。

そこで我々は、不溶性陽極と不溶性陰極より構成された新規電解法による貴金属シアンめっき排水および水洗水の処理方法を開発した⁵⁾。しかしながら本技術ではシアンイオンをほぼ完全に分解するには、貴金属を電解回収するのに要する電気量の数倍を要することが明らかとなった。

本報告では、シアンイオンの分解速度向上を目的として、シアン化金溶液について紫外線照射併用電解法の検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 電解法および紫外線照射併用電解法による検討

図1に塩化ビニル製の電解装置を示した。循環タンク(a)(容量3.7dm³)に12Wの低压水銀ランプ(波長: 184.9nm(10%)と253.7nm(90%), LP-03, 和光電気

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus to treat solution containing cyanide ion.

(a) Circulating tank, (b) Electrolytic cell,
(c) Pump, (d) Flow meter

* ベルメレック電極(株) 研究本部 (〒252 神奈川県藤沢市遠藤 2023-15)

Permelec Electrode Ltd. (2023-15, Endo, Fujisawa-shi, Kanagawa 252)

理化工業(株)を設置した後、試験液を 3 dm^3 入れた。電解セル(b)(容量 0.1 dm^3)に陽・陰極(極間 10 mm 、電解面積 0.5 dm^2)を対向する形で設置し、マグネットポンプ(MD-62-N、(株)イワキ製)を用いて $4.5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ の流速で循環タンク(a)と電解セル(b)間を液循環した。試験液に紫外線を照射しながら電流密度 3 A dm^{-2} の定電流電解を行い、所定時間毎に循環タンク(a)から試験液を採取し、金イオン濃度とシアンイオン濃度の変化を調べた。また、紫外線照射を行わない実験も併せて行った。

試験液には特級試薬のシアン化金カリウム($\text{KAu}(\text{CN})_2$)と硫酸カリウム(K_2SO_4)をイオン交換水に溶解し、金イオン濃度で 300 mg dm^{-3} 、硫酸カリウムで 0.5 mol dm^{-3} の溶液($\text{pH}=6$)を調製し、これを試験液とした。

陽極には以下に示す二酸化鉛電極⁶⁾(以下 PbO_2 電極と略記)と酸化イリジウム電極(以下 IrO_2 電極と略記)の2種を使用した。

PbO_2 電極: 純チタン製のエクスパンドメタル(寸法: $50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$, ラス目: $12.5\text{ mm} \times 5.6\text{ mm}$)上に電着法により、 α 、 β - PbO_2 層を順次形成した。

IrO_2 電極: 前記と同一形状の純チタン製エクスパンドメタルに、三塩化イリジウム(IrCl_3)と五塩化タンタル(TaCl_5)をブタノール溶媒に溶解し、イリジウムとタンタルの組成比が70:30(wt%)になるように調製した溶液を塗布し、 500°C で10分間熱分解をした。この操作を繰り返すことによって、酸化イリジウムと酸化タンタルの複合酸化物層を約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで被覆した。

陰極にはステンレス製(SUS304)のエクスパンドメタル(寸法: $50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$, ラス目: $4.5\text{ mm} \times 2.7\text{ mm}$)を3枚重ね合わせ抵抗溶接機(YG-101 SPF, 松下電器産業(株)で電氣的に接合したものを使用した。

2.2 紫外線照射法の検討

波長の異なる紫外線ランプで、シアン化金カリウム溶液とシアン化カリウム溶液にそれぞれ紫外線を照射し、金イオン濃度とシアンイオン濃度の変化を調べた。紫外線ランプには、前記2.1項で使用した低圧水銀ランプと100Wの高圧水銀ランプ(波長: $356\sim 579.1\text{ nm}$, UM-103, ウシオ電機(株)製)を使用した。試験液には、特級試薬のシアン化金カリウム($\text{KAu}(\text{CN})_2$)とシアン化カリウム(KCN)をそれぞれ別々にイオン交換水に溶解し、シアンイオン濃度がともに 10 mg dm^{-3} ($\text{pH}=6$)となるようにし、それぞれ 0.4 dm^3 調製したものを使用した。

2.3 酸化チタンによる光触媒作用の検討

市販のチタン含有量14wt%の四塩化チタン溶液(TiCl_4)と特級試薬の硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)をイオン交換水に溶解し、四塩化チタンとして 0.35 mol dm^{-3}

と硫酸アンモニウムとして 0.7 mol dm^{-3} とした混合溶液を純チタン板(寸法: $150\text{ mm} \times 200\text{ mm}$)の片面に塗布し、 600°C で10分間の熱分解をした。この操作を繰り返すことによってアナターゼ型の酸化チタン(TiO_2)⁷⁾を約 2 g m^{-2} 被覆したチタン板(以下 TiO_2 板と略記)を2枚作製した。

作製した2枚の TiO_2 板で前記2.1項で使用した低圧水銀ランプを挟み込むようにし、ランプと TiO_2 板の距離を約 5 mm としたものを、図1の循環タンク(a)内に設置した。電解条件は、陽極に PbO_2 電極を用いた前記2.1項の紫外線照射併用電解法と同様に行い、 TiO_2 板の有無による金イオン濃度とシアンイオン濃度の変化を調べた。

2.4 分析方法

金イオン濃度についてはICP発光分光分析法(セイコーSPS-1100型, セイコー電子工業(株)製)により分析し、シアンイオン濃度はJIS-K 0102のピリジノーピラゾン吸光度法に準拠する方法によって分析した。

また、シアン化金溶液中のシアンイオンは、硝酸銀を用いた電位差滴定法により分析した⁸⁾。

3. 結果および考察

3.1 電解法による検討

通電時間に対する金イオン濃度とシアンイオン濃度の変化を図2に示す。電解法による実験では、陽極に PbO_2 電極を使用の方が IrO_2 電極を使用した場合に比べてシアンイオンの酸化効率が高く、40時間の電解処理によって PbO_2 電極ではシアンイオンを 0.1 mg dm^{-3} まで低減することができたが、 IrO_2 電極では 25 mg dm^{-3} までしか低減することができなかった。電解法の場合、陽極ではシアンイオンの酸化反応と競合して副反応である酸素発生反応が生じるため、 PbO_2 電極のように酸素過電圧の大きな電極材料を用いることが有効

Fig. 2 Change in Au^+ and CN^- concentration with electrolytic time.
(a): IrO_2 , (b): PbO_2

Fig. 3 Effect of UV radiation on the decomposition of cyanide ion using $\text{KAu}(\text{CN})_2$ as a reagent.

(a): High pressure mercury lamp,
(b): Low pressure mercury lamp

Fig. 4 Effect of UV radiation on the decomposition of cyanide ion using KCN as a reagent.

(a): High pressure mercury lamp,
(b): Low pressure mercury lamp

と考えられる⁹⁾。

3. 2 紫外線照射法による検討

紫外線の照射時間に対するシアンイオン濃度の変化を図3および図4に示す。シアン化金カリウム溶液を用いた実験では、低圧、高圧どちらの紫外線ランプを使用してもシアンイオン濃度の減少はほとんど見られなかった。一方、シアン化カリウム溶液を用いた実験では、低圧水銀ランプを用いた場合にのみシアンイオン濃度の減少が顕著にみられた。

これらの結果については、シアン化カリウム溶液を用いた実験で低圧水銀ランプを用いた場合は、水の励起により生成したヒドロキシラジカルがシアンイオンの分解に大きく寄与したものと考えられる³⁾。

また、シアン化金カリウム溶液の場合、その錯体の生成定数¹⁰⁾が $\beta_2 = 10^{47}$ と極めて高いために、前述した強力な酸化剤に対しても非常に安定であることが推測される。

Fig. 5 Effect of electrolytic method combined with UV radiation on the recovering rate of gold and the decomposing rate of cyanide ion.

(a): IrO_2 , (b): PbO_2

Fig. 6 Effect of photocatalytic activity of TiO_2/Ti film on the recovering rate of gold and the decomposing rate of cyanide ion.

(a): With TiO_2/Ti , (b): Without TiO_2/Ti

3. 3 紫外線照射併用電解法による検討

紫外線を併用した電解法の実験では、図5に示すように陽極材料を換えてもシアンイオンの分解効率に差異はみられなかった。また、シアンイオンを 0.1 mg dm^{-3} に低減するのに必要な電気量は電解法の結果と比較して半分以上に低減された。これらの結果から、シアンイオンの分解速度は陽極酸化よりも紫外線照射の方が遥かに大きいことが示唆され、紫外線照射併用による有効性が確認できた。一方、金イオンの還元効率は、陽極材料の違い、および紫外線照射の有無による差異はみられなかった。一連の実験結果より、紫外線照射は遊離したシアンイオンに対しては電解法よりも優れているが、シアン化金錯体に配位したシアンイオンに対しては効果がないことが確認された。したがって、金イオンに配位しているシアンイオンは金を電解還元することによって遊離シアンイオンとすることが不可欠であると考えられる。

また、本報告では陰極としてSUS 304製エクスパンドメタルを使用した、シアンイオンの解離を促進し、

紫外線照射によるシアンイオンの分解をさらに効率良く行うためには三次元的な流動層電極¹¹⁾を陰極として使用することが有効であると考えられる。

3. 4 酸化チタンによる光触媒作用の検討

金回収効率およびシアンイオンの分解効率に及ぼす酸化チタンの光触媒作用について検討した結果、図6に示すようにTiO₂板を用いても金の回収効率には差が認められなかったが、シアンイオンの分解効率はTiO₂板を用いることにより向上した。このことは紫外線照射されたTiO₂板表面上で生成したラジカル種¹²⁾が、シアンイオンの分解に寄与したものである。また、電解を行わない場合について同様な実験を行った結果、シアンイオン濃度の減少および金イオン濃度の減少は全くみられなかった。このことより、3. 2項で述べたようにシアン化金錯体は非常に安定であり、酸化チタンの光触媒作用だけでは分解されないことが確認された。

4. 結 論

希薄なシアン化金めっき液の処理方法について検討した結果、電解法と紫外線照射法を併用することによって金の回収とシアンイオンの分解を同時に、しかも短時間で処理することが可能となった。また、酸化チタンによる光触媒効果もみられた。本処理方法においては薬品に

よる処理を必要としないため、処理水の再利用が可能である。このため、使用水量と排水処理量を大幅に低減でき、経済的にも大きなメリットが得られるものと思われる。

(Received June 12, 1995; Accepted August 9, 1995)

文 献

- 1) 福田 正; 表面技術, **45**, (9), 860 (1994)
- 2) めっき技術便覧編集委員会編; めっき技術便覧, p. 483 (日刊工業新聞社, 1980)
- 3) 和田洋六, 直井利之, 黒田康弘; 日本化学会誌, **9**, 834 (1994)
- 4) 用水廃水便覧編集委員会編; 用水廃水便覧, p. 574 (丸善, 1991)
- 5) 松本幸英, 山根源三, 関本正生, 田端三千雄, 篠田健司; 特開平 6-336700 (1994)
- 6) 渡辺昭雄, 植田 稔, 島宗孝之, 関本正生, 亀山哲也, 福田健三; 電気化学, **57**, (2), 139 (1989)
- 7) 松本忠恕; ニューセラミックス合成プロセス, p. 129 (日刊工業新聞社, 1980)
- 8) 日本分析化学会編; 分析化学便覧, p. 968 (丸善, 1971)
- 9) 電気化学協会編; 電気化学便覧, p. 227 (丸善, 1985)
- 10) Stability Constants of Metal-Ion Complexes Part A; INORGANIC LIGANDS, p. 81 (Pergamon Press, 1982)
- 11) 平井竹次; 電気化学, **40**, (9), 627 (1972)
- 12) 東 邦彦, 大塚健治; 工業用水, **415**, 34 (1993)