

電池反応を利用したエッチング廃液からの銅回収

山本浩也¹⁾, 赤丸悟士²⁾, 阿部孝之²⁾, 渡辺国昭²⁾, 城石昭弘³⁾

- 1) 富山大学大学院理工学研究科
 - 2) 富山大学水素同位体科学研究センター
 - 3) 富山大学地域共同研究センター
- 〒930-8555 富山市五福 3190

The recovery of copper metal from the synthesis waste hydrochloric acid using a fuel cell system

Hironari Yamamoto¹⁾, Satoshi Akamaru²⁾, Takayuki Abe²⁾, Kuniaki Watanabe²⁾,
Akihiro Shiroishi³⁾

- 1) Faculty of Science and Engineering, Toyama University
- 2) Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University
- 3) Center for Cooperative Research, Toyama University

(Received March 25, 2004; Accepted March 15, 2005)

Abstract

The recovery of copper metal from waste hydrochloric acid with cupric ions was electrochemically demonstrated by the use of a polymer electrolyte fuel cell system. The electrochemical cell used in this study consists of two baths for gas and liquid. Hydrogen gas was fed to a Pt/C anode electrode assembled on the cation exchange membrane (MEA), and Pt mesh for a cathode electrode was immersed in CuSO₄ / HCl (1 M / 1 M) solution as a model solution of waste acid with cupric ions. Copper metal was electrochemically recovered on the cathode electrode without chlorine gas evolution on the anode electrode. However, copper deposition on the anode electrode was observed because of penetration of cupric ions through the cation exchange membrane. While this phenomenon damaged the MEA, the electrochemical cell with two baths was improved to that with three baths separated by a cation and anion exchange membrane, which successfully prevented copper deposition on the MEA.

1. 緒言

エッチング廃液からの銅イオンの回収は資源の再利用の観点から重要である。

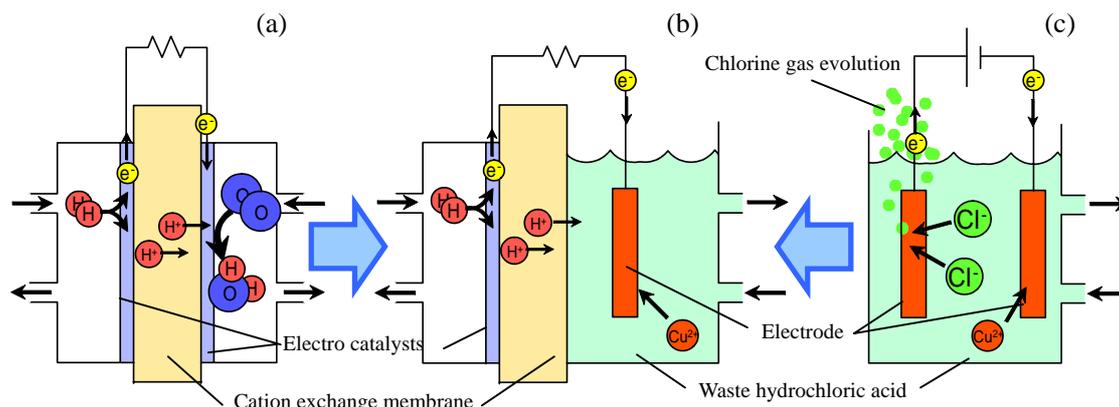


Fig.1. Schematic diagram of (a) the fuel cell system, (b) the system using this study and (c) the electro-winning system.

現在まで廃液からの銅の回収は多数試みられており、その1つに電気分解法がある。これは廃液に2本(アノード、カソード)の電極を浸漬し、両電極間に電圧を印加することで電気分解により銅イオンを還元回収する方法である(Fig.1c)。この方法は回収装置の小型化が可能であるという利点から、塩酸を含まない廃液系では既に工業化されているが、塩酸を含む系では有害な塩素ガスの発生が避けられないため未だ利用されていない[1,2]。

そこで我々は固体高分子型燃料電池(Fig.1a)のシステムを応用した新しい電気化学的な銅回収方法を提案する(Fig.1b)。この方法は従来の電気分解法と異なり、アノードに酸化反応する物質(例えば水素)を供給することで、塩酸系の廃液の場合でも塩素を発生させることなく電気化学的に銅を回収することができると考えている。本報ではこの動作原理を確認するため、銅イオンを含んだ塩酸系モデル溶液からの銅回収について報告する。

2. 実験

Fig.2aに燃料電池のシステムを模倣した1膜式セルの模式図を示した。このセルは、水素ガスを導入するアノード室と、金属イオンを含む酸溶液を導入するカソード室から成り、両者はカチオン交換膜(Nafion)により隔てられている。また、1膜式セルにアニオン交換膜(セレミオン)を加えた2膜式セルも作製した(Fig.2b)。このセルは水素ガスを導入するアノード室、塩酸溶液を導入する中間液室(カチオン交換膜とアニオン交換膜に挟まれた部分)、モデル溶液を導入するカソード室から成っている。なお、両セルとも溶液、及び水素ガスが漏れないようシリコンラバーを用いて気密性を保持した。

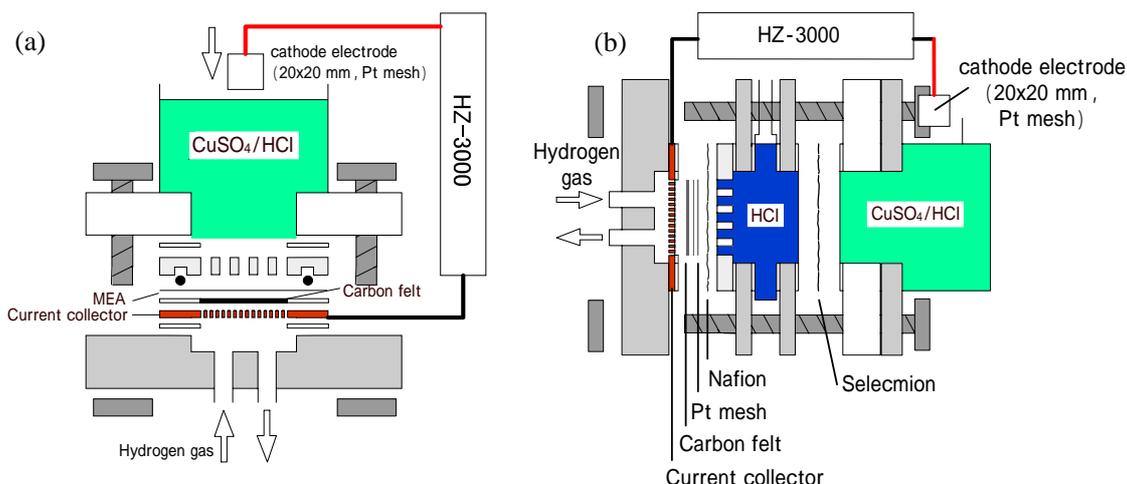


Fig.2. Details for the electrochemical cell with (a) two and (b) three baths.

アノード極には次の2種類の電極を用いた。1膜式セルでは燃料電池に通常用いられている膜/電極接合体 (Membrane Electrode Assemble、以下 MEA) を用いた。MEA はアセチレンブラック、白金黒及び Nafion 溶液を混合した懸濁液を Nafion (NE-1035、膜厚 83 μ m) に塗布し、ホットプレス (20 MPa, 135 $^{\circ}$ C, 30 min.) により作製した。一方、2膜式セルでは、白金メッシュ (80 mesh) を Nafion に圧着した模擬的な MEA を用いた。また、銅回収を行うカソード極にはどちらのセルでも 20 \times 20 mm の白金メッシュを用いた。

モデル溶液には、CuSO₄/HCl (1 M / 1 M) 混合溶液を用いた。なお、2膜式セルの中間液には塩酸 (1M) を用いた。アノード側には水素ガスを 0.3 l/min. で供給した。カソード極はモデル溶液に浸漬し、電極間に電気化学測定装置 (HZ-3000、北斗電工) により一定電流負荷をかけることで析出実験を行った。析出物の重量は析出前後でのカソード電極重量の差から求めた。

3. 結果・考察

3-1.1 膜式セルを用いての銅回収

負荷時間を 60 分と固定し、電流負荷を 10~40 mA と変化させた時、カソード極上に析出した物質の重量変化を Fig.3 中実線で示した。ここで銅の理論析出量 m は (1) 式のように表される。なお、 I は電流、 t は時間、 n は反応の電子数 (Cu²⁺ の還元なので 2)、 M は銅の原子量 (63.55)、 F はファラデー定数である。Fig.4 には (1) 式から求められる析出物の重量も点線で示した。

$$\frac{(I \times t)}{F} \cdot \frac{1}{n} \cdot M = m \quad (1)$$

図より、実験値は電流量と析出量に明らかな直線関係が認められることから、カソード極上では電気化学的な銅の還元が起きていると言える。しかしながら実験値を計算値と比較すると若干（84~97%）ずれていた。これは析出した銅の再溶解等の副反応の影響であると考えられる。なお、実験前は銀色だったカソード極は、負荷後には金属銅の析出を示す赤褐色を呈していた（Fig.4）。

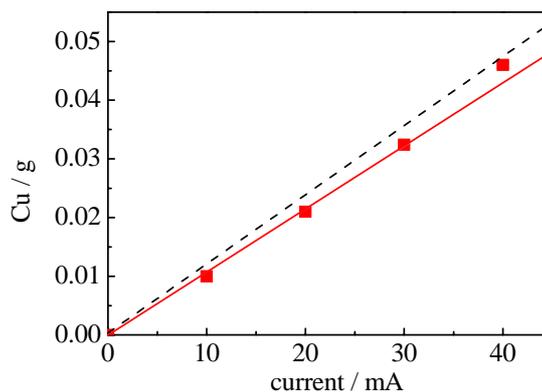


Fig.3. Relationship between deposition mass of Cu on the cathode electrode and the current.

一方、アノード極側では銅析出時に塩素臭は認められなかった。しかし、析出実験後セルを解体すると、Fig.5 に示したよう MEA 上に金属銅の析出が認められた。この金属銅析出は MEA の破壊に伴う Pt 触媒の失活を引き起こすため、本セルにとって致命的な問題である。そこで MEA 上への析出の原因を特定するため、電流負荷をかけずセルにモデル溶液、及び水素ガスを導入、静置（60 分）後、MEA を観察した。その結果、アノード電極上への銅析出が認められた。これは陽イオンである銅イオンがカチオン交換膜である Nafion 内へ侵入・透過してアノードの Pt 触媒上まで到達し（Fig.6a）、アノード室へ供給された水素により Pt 触媒上で化学的に還元された結果であると考えられる。

3-2. 2 膜式セルを用いた銅回収

次に上記した MEA への銅析出を防ぐために Fig.2b に示した 2 膜式セルを検討した。Fig.6b に示すように、カチオン交換膜とアニオン交換膜で仕切られた中間液室に塩酸を導入することで、カソード室に導入された銅イオンはアニオン交換膜を透過しない。このことを確かめるため、30 mA の定電流で 60 分間負荷をかけ銅析出を試みたところ、アノード極上で

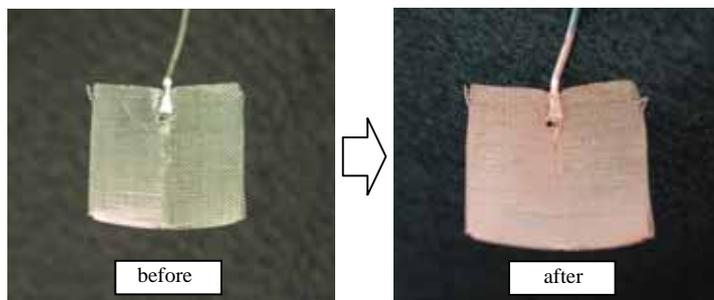


Fig.4. Photograph of the cathode electrode before and after deposition.



Fig.5. Photograph of the MEA in the electrochemical cell with two bath after using.

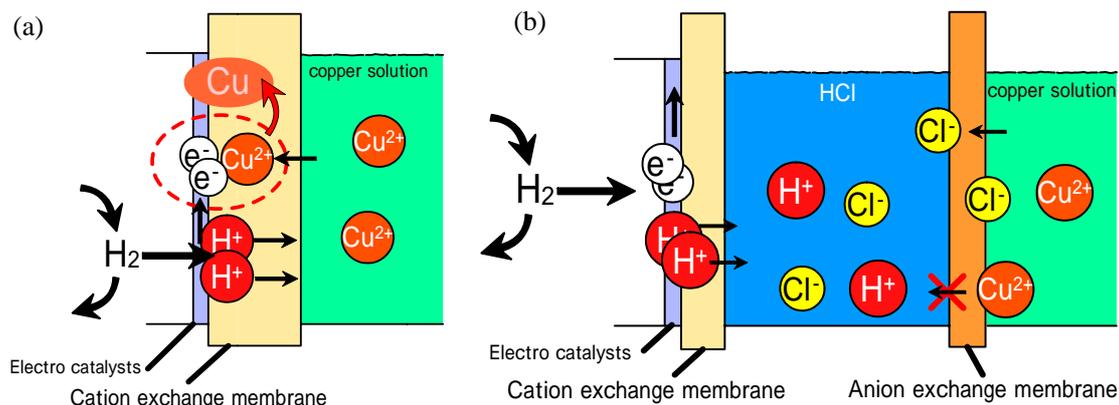


Fig.6. Illustration of the reaction mechanism in the cell with (a) two and (b) three baths.

の化学的銅析出は認められなかった。一方、カソード極上では金属銅の電気化学的析出が観察された。

Fig.7 には析出実験時に得られたセル電圧の経時変化を示した。なお、ここではセル電圧をアノード反応(水素酸化反応)とカソード反応の電位差とした。初期電圧は 50 mV であったが、負荷開始後、セル電圧は 5 分ほどで約-185 mV ま

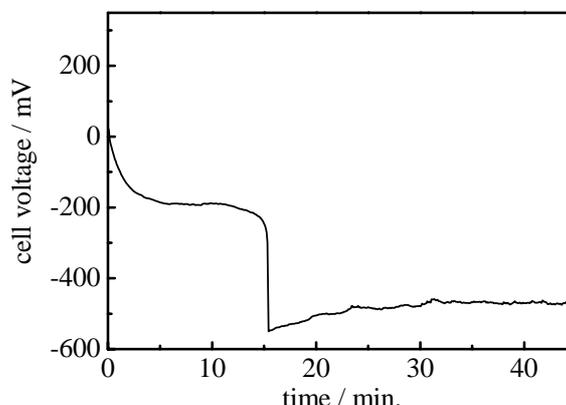


Fig.7. Time dependence of the cell voltage with three baths.

で低下し、その後、15 分程度まで一定の値を示した(以後、ここまでを第 1 反応期と表記)。しかし、15 分後電圧は急激に-550 mV まで低下した後、-465 mV 程で一定の値を示した(第 2 反応期と表記)。ここで析出した物質を観察したところ、第 1 反応時には白色結晶の析出のみが認められた。この白色結晶は XRD 測定より CuCl であることが分かった。一方、第 2 反応時には CuCl 及び金属銅の析出がともに観察された。ここで文献 3,4 から考察すると、第 1 反応期は (2) 式、第 2 反応期は (3) 式で表される反応が起きていると考えられる。



また、文献 5-7 より、反応 (2) は (2a) (2b) から成ることが知っている。



上記文献による報告より、本実験の第1反応期におけるCuCl析出、第2反応期でも金属銅とCuClの析出は上記した反応式(2a)、(2b)、(3)で説明できると考えている。

4. まとめ

本報では燃料電池システムを応用した新規銅析出回収法を用い、銅エッチング廃液に見立てたモデル溶液から金属銅回収を試みた。1膜式セルでは、カソード上での金属回収に成功したが、銅イオン浸入によるアノード電極触媒上への銅析出という問題が発生した。そこで中間液を設けた2膜式セルを用いたところ、この問題を解消できた。また、銅析出時の反応機構についても考察した。

5. 参考文献

1. 城石昭弘, 産業立地, **42**, 2-23 (2003)
2. C. W. Won, Y. Kang, H. Y. Sohn, *Metallurgical Transactions B*, **24B**, 192-197 (1993)
3. J. J. Lingane, *Analytica Chimica Acta.*, **19**, 394-401 (1958)
4. D. G. Peters, S. A. Crusser, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **9**, 27-40 (1965)
5. L. M. Abrantes, L. V. Araujo, M. D. Levi, *Minerals Engineering*, **8**, 1467-1475 (1995)
6. H. K. Lin, X. J. Wu and P. D. Rao, *The Journal of the Minerals*, **43**, 60-65 (1991)
7. D. M. Soares, S. Wasle, K. G. Weil, K. Doblhofer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **532**, 353-358 (2002)