また、銀の腐食機構を Tafel 式の解析と定電流密度における低電位領域ならびにポテンシオスタットによる電流電位曲線の解析から、銀の局部アノード反応は次の式に示すように、1 価の銀イオンとして溶解するものと推定した。

カソード反応は溶存酸素の還元と思われる。

さらに、 $4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 以下の電流密度では、Tafel の式に従うので、銀の溶解は活性化支配であると考えられる。

これらの結果から、Tafel の b の値は 0.084 V で、対称因子は 0.28 となる。交換電流密度 i_0 は $1.6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ である。このことから、電極表面上における銀原子と銀イオンのポテンシャルエネルギーの障壁は対称でないことがわかる。

終りに、いろいろと御教示賜った京都大学の渡辺信淳先生と、当所の今井雄一分析科長に厚く感謝いたします。(金属表面技術協会第30回学術講演大会(九州工業大学)で発表) (1965. 1. 30 受理)

文 献

- (1) Malvern F. Obrecht, Corrosion, **18**, 189t (1962)
- (2) 栄 幸雄, 防食技術, **6**, 32 (1957)
- (3) 小西芳吉, 桜井高景, 山本洋一, 防食技術, **4**, 22 (1955) その他
- (4) J.H.Morgan, Cathodic Protection, p.117, Leonard Hill, London (1959)
- (5) 佐藤栄一, 防食技術, **8**, 1 (1959) その他
- (6) 石坂誠一, 電気化学, **19**, 55 (1951) その他
- (7) M.Pourbaix et al., Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (1949), Arnold and Co., London; M.Pourbaix et al., International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (1955) Butterworths Scientific Publications, London
- (8) W. M. Latimer, Oxidation Potentials, 2nd ed. (1952) Prentice-Hall, Inc., New York
- (9) 電気化学便覧, p. 128 (昭和28年)
- (10) A.Hickling and D.Taylor, Discussions Faraday Soc., **1**, 277 (1947)
- (11) P.Jones and H.R.Thirsk, Trans. Faraday Soc., **50**, 732 (1954)
- (12) 下平三郎, 金属材料, **2**, 79 (1962)

各種電極によるクロム酸廃液の電解処理

今 井 雄 一*

Electrolytic Treatment of Chromic Acid Waste with Various Kinds of Electrodes

Yuichi IMAI*

These experiments were conducted to carry out electrolytic reduction for the treatment of chromic acid waste. The materials tested for electrodes were Pt, C, graphite, Fe, Pb, and alloys of Pb-Ag and Pb-Sb.

Chromic acid waste treated was chromate bath, being widely used in after-treatment of zinc and cadmium plating. It contained 50 g/l of $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and 15 g/l of H_2SO_4 . It was diluted 1:200 with water and electrolysis was performed at 25°C and 40°C and current density of $0.1 \sim 10.0 \text{ A/dm}^2$.

However, when iron was used for electrode, the concentration of Fe^{++} in the waste was so high as to exceed the limit of authorized allowance. Accordingly, electrolysis with electrodes of carbon and graphite was also conducted, which was successful only when liquid volume was considerably small.

In general, when both of current density and temperature were higher, the rate of reduction was also higher. However, the optimum condition was assumed to be 2.0 A/dm^2 in current density and 40°C in temperature.

1. 緒 言

最近、工業の発展とともに産業公害の一つとして、工

場廃液による被害が各地に続出している。なかんずくメッキ廃液は、その中に猛毒性をもつ、シアン、クロム酸などを含有する場合が多く、常に批難的となっている。水質2法、各都府県における公害防止条例などにより、メッキ廃液は、大幅にその排出がおさえられている

* 神奈川県工業試験所(横浜市区富岡町)
Ind. Res. Inst. Kanagawa Prefecture)

にもかかわらず、無処理のまま河川などに放出されている場合が多い。

従来、クロム酸の処理法として一般に採用されているのは、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ガス、硫酸第1鉄などの還元剤を使用して、6価のクロムを3価に還元した後、アルカリにより水酸化クロムとして沈殿させる方法である。しかしこれらの方法によると、たとえば硫酸第1鉄を使用した場合には、生成スラッジがきわめて多く、この廃棄に悩まされる。他の還元剤についても、生成スラッジ量の多少があっても同様のことがいえるし、完全処理を期待すればするほど、添加還元剤の量もつい過大に添加されがちとなり、ランニング・コストも多くなる。また亜硫酸ガスの使用は、それ自体が猛毒性をもっており、大企業ならともかく、中小企業においては、その管理上の問題が当然考慮される。生成スラッジ量を少しでも減少させ、また他の毒性を考えないですむ電解法を、本実験においてとりあげた。さらに、一般的にメッキ工場においては、比較的電力を豊富に使用している関係上、廃液処理装置のランニング・コストとしての電力消費量を深く考慮しないというのも本実験をすすめた一原因となっている。電解還元の結果については、従来、わずかに林、三輪、高木らによる無水クロム酸希薄溶液についての報告が、廃液処理関係においてみられるのみである。この報告は、陰陽両極に鉄板を使用して、6価のクロムを完全に3価クロムに還元している。

2. 実験

2-1 実験試料

実験の対象とした液は、亜鉛・カドミウムメッキなどの後処理として、現在広く使用されているクロメート処理液である。これは、いままでクロムメッキ廃液により公害問題を実際に発生させた例より、クロメート処理液の排出による被害の方がはるかに大きいからである。

原液成分	重クロム酸ナトリウム	50 g/l
	硫酸	15 g/l

上記組成の液を200倍に希釈したものを実験に供した。電解液のpHは3.0であり、その中の Cr^{6+} 含有量は120 ppmである。この値は、およそ、中小企業の比較的大きいシアン化亜鉛メッキ専業工場よりの廃液中の Cr^{6+} 含有量と一致する。実験に供した試薬は、すべて市販の一般薬品を使用した。また電極は次のものを用いた。

(1) 白金板	(4) 鉄板
(2) 炭素板	(5) 純鉛および鉛合金板
(3) 黒鉛板	

このうち鉄板は軟鋼板を用い、炭素板および黒鉛板は某電極会社に特に依頼したものであり、鉛板は99.99%

の純鉛の外に鉛—1.0% 銀合金、鉛—2.89% アンチモン合金を使用した。鉛合金は金型鋳造を行ない、放冷したものであり、これをさらに圧延加工して実験に供した。

2-2 実験方法

電解槽は、150×100×100 mm の塩化ビニール製の角槽を使用した。電解液の密度は800 cc。電源は、セレン整流器を用いた。また、電解液のカクハンは機械カクハンによった。陽陰極に用いた各種電極の寸法は、30×50×0.3 mm である。ただし、炭素電極および黒鉛電極は30×50×5 mm で、側面を絶縁塗料で塗布して使用した。陽陰極の極間距離は、100 mm である。また一部実験においては、素焼の隔膜を使用した。なお電解にあたり、電解液の電気伝導度を良好にするために、濃硫酸5 cc を各実験毎に電解液に添加した。これにより、電解液のpHは3.0より大約1.0に変化している。液温は25°C および40°C である。陰極電流密度は、0.1~10.0 A/dm² の範囲において変化させた。上記の電解条件の下において電解を行ない、その間、一定時間ごとに Cr^{6+} の量を光電比色比濁指示計を用いて測定した。なお、測定にあたり使用した指示薬は、ジフェニルカルバチド0.125 g を、エチルアルコール50 cc に溶かしたものである。

実験前の電解液は薄黄色のすんだ色であるが、 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の反応が進行するにつれ、薄緑色に変化する。

3. 実験結果および考察

3-1 活性炭による Cr^{6+} の吸着

予備実験として粉末活性炭、炭素、黒鉛を使用して電解を行わず、放置による Cr^{6+} の吸着度合をみた。試験液量は、いずれも50 cc。その結果、炭素および黒鉛の吸着量は、液温を40~50°C にあげた場合に、吸着量がわずかにみとめられたのみであるが、活性炭使用の場合には、放置時間1 h にて、大きな吸着現象がみられた(第1図参照)。

3-2 電解による Cr^{6+} の還元

前述の電解装置にて、陽極および陰極に各種電極を用

第 1 図

(1) 0.5 A/dm² (4) 2.0 A/dm²
(2) 1.0 " (6) 5.0 "
(3) 1.5 " (8) 10.0 "

第 2 図

(1) 1.0 A/dm² (4) 2.5 A/dm²
(2) 1.25 " (6) 5.0 "
(3) 2.0 " (8) 10.0 "

第 3 図

いて電解を行ない、電解液中の Cr^{6+} の減少割合を測定した。第 2 図は陽陰極に炭素極を、第 3 図は鉄極を使用した場合である。炭素を使用した場合に比し、鉄を使用した場合には、きわめて短時間に完全に還元反応が終了している。同じ 2.0 A/dm² にて、炭素の場合には約 7 h 近くかかっているのに比し、鉄の場合は 25 min で反応が終了している。 Cr^{6+} から Cr^{3+} への還元だけを考慮すれば、鉄極使用はきわめて良好であるが、陽極鉄よりの液中への溶出鉄は、あまりにも多すぎる。これは林らの報告¹⁾にもみられ、この報告はむしろ鉄の還元性を巧みに利用しており、 $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ への全還元量の 60% 以上は、陽極で溶出した鉄によるとされている。本実験においても、電解時間 25 min で、200~300 ppm の範囲内における鉄の溶出がみられたが、その値には再現性はあまりなかった。しかし、いずれにしてもその値は現在各地において設定されている汚水廃液廃棄基準（だいたい 10 ppm 位）をはるかに上まわっている。これが今回の実験において、還元反応のきわめて良好な鉄極より、むしろ不利な炭素および黒鉛極を対象として研究をすすめた一つの原因ともなっている。黒鉛を両極とした場合、炭素の場合よりもいく

第 4 図

ぶん早めに還元反応が終了しているが、純鉛および鉛合金、白金極の場合には、いずれもかなり長い還元反応終了時間を有していた。

鉄を両極とした場合と炭素を両極とした場合について、陰極電流密度と還元終了までに要した時間との関係曲線を求めたところ、第 4 図のごとき結果を得た。この図から分るごとく、

第 5 図

鉄の場合には、陰極電流密度 1.0 A/dm² で 52 min, 5.0 A/dm² で 18 min, 10.0 A/dm² で 5 min と比較的短時間で完全に還元が終っているが、炭素の場合には 2.0 A/dm² を境にして、以下では長時間を還元終了に要しており、以上では 2.0 A/dm² の場合とほとんど時間が変わらないという結果をえた。これが以後の実験を、だいたい 2.0 A/dm² で行なう根拠となっている。

第 5 図は、2.0 A/dm² における液温 40°C と 25°C の場合の、各種の電極の残留 Cr^{6+} 量と電解時間の曲線である。この場合、鉄極を除くと、比較的炭素および黒鉛極の場合は、他の極に比し、好結果を与えている。また液温は、高いほど還元時間を短縮させていることが分る。

次に鉄極を陽極として陰極に各種電極を用いて、液温 40°C、陰極電流密度 2.0 A/dm² で電解を行なったところ、第 6 図のごとき結果をえた。電解時間 15 min 位までは、電解液中への鉄の溶出はあまりみられなかったが、15 min をこすと急激に多量の鉄の溶出が始まり、同時に還元反応も急速に生じている。鉄極を両極に使用したい、陰極よりの鉄溶出も電解前後の秤量差からみとめられたが、これは比較的、小なる値であったため、逆に陰極をすべて鉄極とし、陽極に各種電極を使用したところ次のごとく分った。このさいの電解条件も、上記実験と同じく液温 40°C、陰極電流密度 2.0 A/dm² である。

第 6 図

陰極	陽極	還元終了までに要した時間
鉄	鉄	25 min
鉄	黒鉛	140 min
鉄	炭素	260 min
鉄	純鉛	420 min
鉄	鉛合金	430 min
鉄	白金	900 min 以上

なお、陽極に白金を使用した場合、900 min にても液中への陰極よりの鉄溶出が

きわめて少量なることが、液中の鉄量分析により判明した。陽極に鉄を使用した場合には、かなり短時間内に還元を終了させているが、他の場合には還元時間がいずれも長い。陰極よりの鉄の溶出は、どの場合にも多少みられるが、大きな量ではなく、溶出鉄による還元進行とは考えられない。炭素極の場合には、極面よりの炭素の崩壊がみられたが、3-1の実験より、炭素による還元もあまりみとめられないと考える。陰極より発生する水素による還元進行が当然考慮される。すなわち、

なる反応による寄与を考えるとできると思われる。

そこで、同一電解条件の試験を素焼の隔膜を使用して行なった。これは、できるだけ陽極における Cr^{3+} の再酸化を妨げ、そして陰極における電気化学的反応を十分にいかすための目的によった。機械カクハンによる影響をも考慮し、機械カクハンは行なわなかった。その結果は第7図に示すとおりである。この実験により、だいたい予想どおりの好結果をえることができたが、還元終了時間はあまり短縮することは不能であった。機械カクハンを行なわなかったことが逆に影響しているようにも考えられた。しかし陰極よりの水素により、炭素、黒鉛極な

第 7 図

- (1) 鉄 — 鉄
(2) 黒鉛 — 黒鉛
(3) 炭素 — 炭素
(4) 鉛合金 — 鉛合金
(5) 白金 — 白金

どによる電解で、還元反応を促進すると思われた。

4. 結 言

以上の実験結果より総括的にまとめると、

(1) 液中への溶出鉄イオンの存在を考慮しなければ、すべての点において、鉄極による $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の還元反応がもっとも良好であった。

(2) 炭素極および黒鉛極による電解還元法は鉄極による電解還元より、はるかに時間的に不利であるが、回分式処理ならば、ある程度の目的を達することはできるように思われる。

(3) 鉄極使用の場合の還元反応は、電解液への溶出した鉄によって、炭素極などの各種極の場合は陰極よりの発生水素によって寄与されていると考えられる。

(4) 一般的に反応液温が高いほど、還元反応は促進されるが、40°C 以上になると、ガスの発生きわめて著しく、他の弊害が多いと思われる。40°C 位にての電解条件が最適と考える。

(5) 炭素および黒鉛極使用のさいには、陰極電流密度は 2.0 A/dm² 付近が良好であった。なお、通電時の高電流密度は、その後の還元反応をすみやかにしているようであった。

本研究については、活性炭についての資料をいただいた日産自動車株式会社追浜工場・高松秀夫氏、実験の協力をえた当所技師・井上隆子君に深く感謝する。

(昭和 39 年 11 月 27 日、第 30 回金属表面技術協会講演大会にて発表) (1965. 3. 8 受理)

文 献

- (1) 林 慎一、三輪滋、高木終司、本誌、12, 8 (1961)

第 12 回 腐 食 防 食 討 論 会

主 催 日本材料学会 共 催 金属表面技術協会ほか14学協会

日 時 昭和40年11月9～12日(火～金)

場 所 中部科学技術センター(名古屋市中区白川町)

テ ー マ 1) 防食皮膜の品質とその試験法 2) 電気防食

Informal Meeting a) 不動態とアノード皮膜 b) 応力腐食割レ c) インヒビター

懇 親 会 11月9日 17:30 於:名古屋観光会館

見 学 会 11月12日(見学先 本田技研工業(株)・御在所岳)

講演申込締切 7月末日 講演要旨原稿〆切 8月末日

参 加 申 込 講演会その他参加申込は名古屋市昭和区御器所町 名工大金属工学科内腐食防食討論会実行委員会あてご連絡下さい。