研 究

電解法による希薄溶液からのクロム酸イオンの回収

杉山卓之輔*・柳原 護*・矢作充由*・大槻民夫*

Recovery of Chromate Ions from Dilute Solutions by Electrolytic Process

Takunosuke SUGIYAMA*, Mamoru YANAGIHARA*, Mitsuyuki YAHAGI* and Tamio OHTSUKI*

The recovery of chromate ions from dilute solutions in low voltage electrolysis has been investigated in relation to the effects of diaphragm components and applied voltages. Mixtures of SiO_2 and Al_2O_3 powders and several kinds of porous refractory tubes were used as diaphragm materials. A netlike cathode was used in close contact with the diaphragm in order to remove the chromate ions quickly out of the cathode solution as they were formed. The chromate concentration in the cathode solution decreased logarithmically to the lower limit when the voltage of more than 6 volts was applied. The chromate ion elimination rates increased parabolically in the range of 6–20 volts but were not affected appreciably by the voltage more than 20 volts. The rates were independent of the diaphragm component in the Al_2O_3 range of 0–60% but decreased with increasing ratio of more than 60% Al_2O_3 . The lower limit of chromate concentration was less than 3ppm for diaphragms consisting of less than 60% Al_2O_3 and increased with increasing Al_2O_3 content of more than 60%. Chromate ions can be thus recovered electrolytically from dilute solutions in a short time by use of the diaphragm containing more than 40% SiO_2 and in the range of 20–30 volts.

1. 緒 言

クロムめっき液の回収は第1、第2-回収水洗槽中の高濃度液については、大気濃縮法や加熱濃縮法などが用いられている。しかし、最終水洗槽やその前の水洗槽でのクロム濃度は、 Cr^{6+} として1,000ppm以下の低濃度であり、前記の方法では回収効率が悪くなる。したがって低濃度では、陰イオン交換樹脂でクロム酸イオンを捕集して水洗槽の水を浄化する方法、薬品により廃水処理を行ない放流する方法がとられている。低濃度のこれらの処理方法では最終的にスラッジが生成しこれを廃棄することになり、めっき液の成分を濃縮回収する目的で使われているものではない。

水溶液中の電荷を持つ物質の分離法として、電気透析、電気浸透及び電気泳動を利用する方法がある。これらに関する研究は、1930年代より1950年代にかけて数多くなされている^{1), 2), 3), 4), 5)}。また、イオン交換膜を用いた研究もなされている^{6), 7), 8)}。筆者らはこれらのデータから、隔膜電解法により低濃度のクロムめっき水洗水からクロム酸イオンを回収する方法を考え、簡単な予備実

験を行なった。その際隔膜は安価でしかも耐クロム酸性のあるものに着目したが、アルミナ-シリカ系のものが使用に耐えることがわかった。

以上のことから、隔膜電解法による希薄クロムめっき水洗水からのクロム酸イオンの除去速度に及ぼす影響を、陰極の位置、隔膜のアルミナ-シリカ組成と電圧について調べた。その結果から、クロム酸イオン回収を短時間に行なう条件を求めた。

2. 実 験 方 法

2-1 クロム酸イオンの移行量に対する隔膜-陰極間距離と隔膜組成の影響

横5cm厚さ0.5cmのアクリル製のわくの両面にポリエステル布を張り、中に粉体を30g充てんして隔膜とした。粉体は試薬1級の Al_2O_3 と SiO_2 を種々混合したものである。陽極は糸ハンダ(ϕ 3mm)50cmを平面に折り曲げたもので、隔膜に密着させた。陰極は1mm目のステンレス金網で、隔膜との間隔を変化させて使用できるようにした。隔膜の有効面積は片面 $\frac{1}{2}\text{dm}^2$ となるように溶液の深さで調節した。このときの液量は陽極液375ml陰極液425mlである。試験液は水10lに CrO_3 5g、 H_2SO_4 を0.05gを溶解したもので、電解前の両極液は同一組成である。イオンの移行量は、20Vで定電圧電解し(電流は約1.0~0.05Aであった。)15分毎に両極液中の Cr^{6+} 濃度をジ

* 静岡県工業試験場 (〒420 静岡市駒形通5-9-3)
Prefectural Industrial Research Institute, Shizuoka 5-9-3, Komagatadori, Shizuoka-shi

フェニカルバジド法により測定することにより求めた。

2-2 隔膜内部へのイオンの蓄積

幅1cm, 高さ2cm, 長さ5cm のアクリル製の小さな槽を作り, この槽の長軸の両端に鉛板 (片面面積 1cm²) 及びステンレス板 (片面面積 1cm²) の電極を取り付けた (これを以後セルと呼ぶ)。このセルに試薬 1 級の Al₂O₃ と SiO₂ を種々の割合で合計 4g となるように割合して充てんした。2-1 で用いた溶液 30ml に上記セルを沈め, 鉛板を陽極, ステンレス板を陰極にして, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30V の定電圧を与えて 7 時間連続電解を行なった。電解に伴う溶液中の Cr⁶⁺ 濃度変化をジフェニカルバジド法で測定し, セル中粉体への CrO₄²⁻ の蓄積量を計算した。それによって, Cr⁶⁺ 濃度変化とセル中の粉体-Al₂O₃ と SiO₂ の混合比との関係, 及び Al₂O₃ と SiO₂ を混合せずにセルに偏在させたときの位置の影響を調べた。

2-3 市販耐火物を隔膜に使用した CrO₄²⁻ の回収

隔膜材として, 日本化学陶業製の φ50mm アルミナ 99% 含有多孔質のつぼ, 同じく 92% のつぼ, φ37mm アルミナ 69% の炉心管を用いた (以後これらを, Al₂O₃ 99% のつぼ, Al₂O₃ 92% のつぼ, Al₂O₃ 69% の炉心管と呼ぶ)。肉厚はつぼで 5mm, 炉心管で 4mm であり, 気孔率はカタログによると Al₂O₃ の多い方から, 20, 35, 30% である。これらの管の外側に 1mm 目のステンレス金網を密着させて巻きつけたものを陰極として, 陽極は市販の糸ハンダをコイル状に巻いて管の内側に接するようにした。炉心管の場合には, 底としてシリコンゴム栓を用いた。2l のビーカーに陰極液 1l を入れ, 陽極

液を内側に入れた前記の耐火物管を, 管の外側の表面積 1/2dm² が陰極液に浸るようにビーカーの中央に立てた。陰極液に Cr⁶⁺ 濃度, 100~1,000ppm, 陽極液に Cr₂O₃ 5~20g/l のサージェント浴組成の溶液を用い, 直流電源を手動により調節し定電圧を与え電解した。測定は, 一定時間電解後の両極液の Cr⁶⁺ 濃度変化をジフェニカルバジド法により求めた。Al₂O₃ 99%, 92% のつぼをそのまま用いた場合には, 陰極液中の Cr⁶⁺ 濃度はほとんど減少せず性能が良くなかったため, 前処理として陽極液に CrO₃ 約 20g/l の溶液を入れ, 陰極液に約 1.0% のメタケイ酸ナトリウム溶液を用いて 15V で約 20 分間電解し, SiO₂ を沈着させたつぼを実験に用いた。

3. 実験結果

3-1 クロム酸イオンの移行量に対する隔膜-陰極間距離と隔膜組成の影響

Al₂O₃ 67%, SiO₂ 33% 組成の粉体隔膜を用いて 20V の定電圧で電解し, 陰極-隔膜距離が陰極液の Cr⁶⁺ 濃度減少に及ぼす影響を調べた結果を図 1 に示す。それによると, 陰極-隔膜の間隔が小さくなるほど, 陰極液の Cr⁶⁺ 濃度が短時間で減少していること, 及び隔膜と陰極を密着させて電解すると陰極液の CrO₄²⁻ が陽極液に移行するのがより速くなるということがわかる。次に, 隔膜の Al₂O₃ と SiO₂ の組成の CrO₄²⁻ 移行に対する影響を調べた。図 2 は, 陰極を隔膜に密着させて 20V の定電圧電解したときの陰極液の Cr⁶⁺ 濃度減少, 隔膜組成が SiO₂-0, 20, 50% のもので調べた結果である。このときの, 陽極液の Cr⁶⁺ 濃度の増加との関係を調べたものを, 図 3

Fig. 1 Effect of distance between cathode and diaphragm on decrease of Cr⁶⁺ ion concentration in cathode solution.

Fig. 2 Effect of SiO₂ and Al₂O₃ ratio of diaphragm on decrease of Cr⁶⁺ ion concentration in cathode solution.

に示す。図3には、 CrO_4^{2-} が陽極液への移動による Cr^{6+} の増加の割合を上半分、陰極液中の Cr^{6+} の減少の割合を下半分を示した。この図は、陽極液の Cr^{6+} 増加率と陰極液の Cr^{6+} 減少率が一致しないことを示している。また図2、3の結果から、隔膜の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 組成が CrO_4^{2-} 移行に対して大きな影響を与えることがわかった。図1、2の陰極液の Cr^{6+} 濃度減少は、電解開始から数分間及び45～60分以降を除くとほぼ直線になっているが、この直線の傾きから Cr^{6+} 濃度を $1/10$ にする時間K(分)を求め、このKと隔膜組成の関係を示した図が図4である。図4のKは、陰極を隔膜に密着させた時の値である。測定値Kは Al_2O_3 組成が多くなるにつれてばらついていくが、 Al_2O_3 60%以上の隔膜では Al_2O_3 含有率が大きくなるに従い、Kも大きくなっていくことがわかる。図2には、電解時間が45分以後になると Cr^{6+} 濃度減少の傾きが大きくなるが、その後電解しても陰極液の Cr^{6+} 濃度は一定であった。その Cr^{6+} 濃度と隔膜組成との関係を図5に示す。図5によると、 Al_2O_3 が70%以下の隔膜では Cr^{6+} 濃度を10ppm以下に減少させることがわかる。

3-2 隔膜中へのイオンの蓄積

セルに4gの SiO_2 を充てんして7時間定電圧を与えたとき、溶液からこのセル中に移行した Cr^{6+} 量は、電圧が

0, 10, 20, 30Vの場合、 SiO_2 1gに対しそれぞれ0.35mg, 1.08mg, 1.45mg, 1.48mgであった。したがって電圧が0～20Vの間では、電圧が増加するにつれセル中の Cr^{6+} の移行量は増加するが、20～30Vではほぼ同じであった。粉体 SiO_2 と Al_2O_3 を合計4g混合し、電圧を30V与えたとき、溶液中の Cr^{6+} 濃度減少率の経時変化を図6に示す。図6によると、 SiO_2 を含むときは150分前後で Cr^{6+} 濃度の減少幅はほぼ一定になるが、 Al_2O_3 のみの場合には約8時間を要する。セル中の粉体に Al_2O_3 が多く含まれないとき、このセルの粉体を観察すると、電圧を加えた30～60分後に陽極側の端に濃いオレンジ色の部分を生じ、それが時間の経過とともに陰極の方へ成長し、陰極より5～10mmの位置で停止した。この部分と他の部分との境界は明確であり、高さは両極の高さ以下であった。反対に、セル中に Al_2O_3 が多く含まれると、このオレンジ色の部分が生じにくく、 Al_2O_3 が75%以上の場合はほとんど生じなかった。

次に、セル中に Al_2O_3 と SiO_2 を混合せずに、例えば Al_2O_3 を陽極側、 SiO_2 を陰極側というように偏在させた場合の液中の Cr^{6+} 濃度変化を図7に示す。 Al_2O_3 25%(1g)を陰極側に SiO_2 75%(3g)を陽極側に入れたときは、 Al_2O_3 と SiO_2 を同じ割合で混合した結果と同程度の Cr^{6+} が蓄積された。これを反対に偏在させたときは、最初に

Fig. 3 Effect of SiO_2 and Al_2O_3 ratio of diaphragm on Cr^{6+} transfer rate.

Fig. 4 Relation between K(min) value and the composition of diaphragm.

Fig. 5 Effect of SiO_2 and Al_2O_3 ratio of diaphragm on lower limit of Cr^{6+} ion concentration in cathode solution.

Fig. 6 Cr^{6+} accumulation in powdery Al_2O_3 and SiO_2 mixture.

イオンの蓄積があり、240分後から蓄積した Cr^{6+} を放出し始め、最後には Al_2O_3 のみのときと同程度まで蓄積量が減少した。また、セルを観察すると、陽極側に Al_2O_3 を偏在させた場合に、 SiO_2 を偏在させた場合のようなオレンジ色の部分は生じなかった。

3-3 耐火物管を隔膜とした処理

Al_2O_3 99%, 92% のるつぼは前述の前処理を行なったものを、 Al_2O_3 69% の炉心管は無処理のものを用いた実験結果の一例を図8に示す。この図からわかるように、いずれの耐火物管隔膜でも、陰極液の Cr^{6+} 濃度は長時間電解後に 1 ppm 以下になった。また隔膜中に SiO_2 を多く含むものほど、陰極液の Cr^{6+} 濃度減少速度が大きく、粉体隔膜と同じ傾向を示した。濃度を $1/10$ にする時間 K で、それぞれの比較をすると、 Al_2O_3 含有が多い膜から、15V 定電圧で 30, 20, 10min/l であり、20V 定電圧で 22, 12, 5min/l であった。陽極液の Cr^{6+} 増加量と陰極液の Cr^{6+} 減少量を比較すると、これらは一致せず、増加量の方が少なく、どの隔膜中にも CrO_4^{2-} が蓄積されることが推測された。また、これらの隔膜を用いて電解して両極液の Cr^{6+} 濃度変化がない電圧は、6V であることも確認した。

Al_2O_3 92% のるつぼを用いた場合の電圧と K の関係を図9に示す。図9から、電圧が10~20Vにおいて K は電圧が大きくなるにつれて小さくなるが、20Vを越す

Fig. 7 Effect of the position of powdery Al_2O_3 layer in diaphragm on Cr^{6+} accumulation in diaphragm.

Fig. 8 Decrease of Cr^{6+} concentration in cathode solution for porous refractory tube.

と、 K は電圧にあまり関係なくほとんど同じであり、この傾向は Al_2O_3 99% のるつぼでも Al_2O_3 69% の炉心管でも同じであった。

次に電解中の水の電気浸透流の方向であるが、耐火物管内に入れた陽極液の増減で調べた結果、 Al_2O_3 99%, 92% のるつぼを前処理せずに用いた場合には、陽極液が増加する方向に水が流れた。また、前述の前処理を行なったこれらのるつぼと、 Al_2O_3 69% の炉心管を用いた場合には陽極液が減少する方向へ水が流れた。

4. 考 察

隔膜に Al_2O_3 - SiO_2 系耐火物を用い、サージェント浴クロムめっき液の希薄溶液から、隔膜電解法により CrO_4^{2-} を捕集するとき、隔膜の Al_2O_3 - SiO_2 組成が大きく影響を及ぼす。この影響は、隔膜の電位に何らかの関係があると考えられる。図4に示すように、隔膜中の Al_2O_3 が60~70%をこえると Al_2O_3 の増加とともに K の値は大きくなっていく。この特徴は、駒形らの Al_2O_3 と SiO_2 混合物の電位が、 Al_2O_3 75%付近で変わるという結果⁹⁾ とよく一致している。

図6, 7 から CrO_4^{2-} が陰極液から陽極液に通過しやすい隔膜は、陰極側に Al_2O_3 を多く含むものであると推測される。なぜなら、図7の Al_2O_3 を陽極側に1g, SiO_2 を陰極側に3gを偏在したセルを用いたときの場合について考えると、最初溶液からセル中の粉体に CrO_4^{2-} が移行する。次に、セルに入った CrO_4^{2-} は、電気泳動で Al_2O_3 だけで占められている陽極側へ移動する。しかし、 Al_2O_3 には CrO_4^{2-} が蓄積され難いので、この泳動してきた CrO_4^{2-} は溶液へ放出される。この際、 SiO_2 層と Al_2O_3 層の境界において電位の逆転があるので、イオンの移動に対し何等かの障害があるかもしれないが、図7の結果から見てこの個所での CrO_4^{2-} の蓄積は考えられない。したがって、このような隔膜を用いれば、陽極液への CrO_4^{2-} の回収率が良いであろうと考えられる。

市販の耐火物管を用いて実験した結果、隔膜の SiO_2 の組成による CrO_4^{2-} 回収効率への影響は、粉体 SiO_2 と

Fig. 9 Relation between K (min) value and voltage for 92% Al_2O_3 porous refractory tube.

Al_2O_3 を隔膜とした結果と同様に、 SiO_2 量が多くなるほど顕著であった。また、隔膜を長時間使用すると、特に断続使用すると、その性能が劣化し、データの再現性が低下する。この原因は、陰極に触れる溶液の Cr^{6+} 濃度が増すと通電開始後に陰極付近で Cr^{6+} が Cr^{8+} となり、この Cr^{8+} は pH5 前後から沈殿を始め、陰極側隔膜表面の細孔の目をふさぎ隔膜の性質を変え、 Cr^{6+} の移行を妨げるからであろう。また、図 9 に示された K と電圧との関係から、使用電圧は 20~30 V 位が適していると思われる。なぜなら、高電圧で処理を行なうときは電流が大きくなるが、K はほぼ一定で CrO_4^{2-} の移動に用いられる電流の割合はあまり増さないからである。

5. 結 論

SiO_2 - Al_2O_3 粉体及び耐火物を隔膜とし、サージェント浴クロムめっき液の希薄溶液からの CrO_4^{2-} の回収実験を行なった結果、次のことが明らかになった。

- 1) 陰極-隔膜間隔が小さいほど、陰極液の Cr^{6+} 濃度減少が速かった。
- 2) 粉体隔膜組成の SiO_2 が多いほど処理能力が良くなるが、 SiO_2 が 40% 以上ではほぼ同じ能力であった。
- 3) 耐火物隔膜も同様の傾向を持ち、 Al_2O_3 69% 炉心管の場合、隔膜面積 1dm^2 で 1 l の陰極液の Cr^{6+} 濃度を $1/10$ にするのに必要な時間は、電圧 20V 以上で電解すると 10 分以下であった。
- 4) 隔膜へ入る CrO_4^{2-} 量と出る量は等しくなく、出る

量が少なく、隔膜へのイオンの蓄積量があると考えられた。この蓄積量は隔膜組成の SiO_2 量が多いほど増加した。

(昭和 49 年 11 月, 昭和 50 年 11 月, 本協会第 50, 52 回学術講演大会にて発表) (1976-11-11 受理)

文 献

- 1) 駒形作次, 杉長介; 電解透析用隔膜としての粗製アルミナ板, 電会, **51**, 864 (1931)
- 2) 関皓之; 電解用素焼隔膜の研究, 窯業協, **43**, 197 (1935)
- 3) 野崎重威; Collodium 膜における電気滲透 (第 1 ~ 2 報), 北海医, **14**, 2629 (1936)
- 4) 岡俊平; 電解透析法における隔膜の選択法及び最適処理条件, 工化, **40**, 844 (1937)
- 5) 駒形作次, 西川政忠; 粉末層における電気滲透 (その 1) 複合電気滲透膜, 電気試集, **2**, 839 (1938)
- 6) 小田吉男, 八幡屋正; 陽イオン交換樹脂を隔壁に用いた水の電気滲透, Bull. C. S. J., **28**, 263-269 (1955)
- 7) 佐々木尚; イオン交換膜による電気透析諸現象の解析, 東洋曹達研報, **9**, [1], 20-27 (1965)
- 8) 山辺武郎; イオン交換膜応用, 電気化学, **33**, [8] 599-603 (1965)
- 9) 駒形作次, 西川政忠; 粉末層に於ける電気浸透(II) 金属硫化物, 炭酸塩及び酸化物の界面動電位の測定, 電気試集, **5**, 360-363 (1941)

☆ お 知 ら せ ☆

書籍, 分析業, 特許事務所, 技術事務所などの広告の特別取扱いについて

従来本協会では、一般会社の製品、技術の広報活動への協力として会誌に広告ページを設けて参りましたが、最近、書籍、分析業、特許事務所、技術事務所などの紹介が欲しいとの会員の要望も強く出ておりますので、この方面の広告ページを新設することにいたしました。

しかしながら、この種の分野は一般の広告に比べて、その性質上、同一料金での取扱いは不適当と思われますので、ここに特別価格を設けて募集することにいたしました。

た。

この機会に関係の方々の御利用をお勧め申しあげます。なお掲載方法は「特集広告」などの形式も考慮しておりますので御承知おき下さい。

詳細は下記一手取扱社にお問合せ下さい。

(株) 広 信 社 (〒101) 千代田区神田錦町 3-20
山京ビル TEL (03) 293-8821 (代)