

論文

陰イオン交換膜を用いた隔膜電解めつき
プロセスの物質収支

© 1986 ISIJ

鈴木 信和*・渋谷 敦義*²・津田 哲明*³出尾 隆志*⁴・寺田 雄二*⁴Mass Balance in Diaphragm-type Electroplating Process with
Anion Exchange MembraneNobukazu SUZUKI, Atsuyoshi SHIBUYA, Tetsuaki TSUDA,
Ryuji IZUO and Yuji TERADA

Synopsis :

Diaphragm-type electroplating process with anion exchange membrane has been investigated to prevent the anode oxidation of Fe^{2+} ion on insoluble anode in Zn-Fe alloy electroplating solution.

(1) Insoluble anode is separated from electroplating solution with anion exchange membrane, and ion balance between anode compartment and cathode compartment is maintained with ion supplier.

(2) This process is capable of high current density electroplating up to 100 A/dm² without any damage of membrane by using sulfuric acid in anode compartment, and membrane potential drop is about 1 V.

(3) In continuous electroplating pilot line tests, ion balance of electroplating solution is proved to be maintained and this process is effective to prevent the anode oxidation of Fe^{2+} ion on the insoluble anode.

1. 結 言

近年自動車用めつき鋼板として、各種合金めつき鋼板の開発が進められてきているが、電気めつき法による Zn-Fe 合金めつき鋼板もその一つである。この Zn-Fe 合金めつき鋼板を Pb 電極などの不溶性陽極を用いて製造する場合、めつき浴中の Fe^{2+} イオンが不溶性陽極において Fe^{3+} イオンに酸化される陽極酸化現象を生じる。めつき浴中に Fe^{3+} イオンが増加すると、めつき電流効率の低下や合金組成の変化など、操業や品質に悪影響を与える。そのため、不溶性陽極を用いる Zn-Fe 合金めつきでは、 Fe^{3+} イオンの生成を防止することが重要な課題である。

この陽極酸化を防止する手段として、不溶性陽極をイオン交換膜を用いてめつき浴から分離させ、浴中の Fe^{2+} イオンが不溶性陽極に接触するのを防止する隔膜電解めつきが考えられる。

イオン交換膜には、イオンの選択透過の作用があり、

その用途は脱塩、製塩、塩水や芒硝の電解、酸の回収、廃水処理など広範囲の用途にわたっている¹⁾²⁾。しかしながら、イオン交換膜を電気めつきに適用することについては、過去に数例の検討³⁾⁴⁾がなされたにすぎず、いまだ実用化されていない。

そこで、本報ではイオン交換膜を電気めつきプロセスに応用するにあたり、物質収支、高電流密度下でのイオン交換膜の挙動および電圧配分について調査すると共に、堅型めつき槽を有するパイロット設備で、連続的にストリップを走行させ、連続めつきを行い物質収支の確認および陰イオン交換膜の高電流密度下での寿命について調査したので報告する。

2. 隔膜電解めつきプロセスの検討

イオン交換膜はイオン交換基の種類や作用機能によって、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜ならびに特殊機能を有するキレート性イオン交換膜などに分類される¹⁾。

これらのイオン交換膜を硫酸浴系 Zn-Fe 合金めつき

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

* 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashima-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)エンジニアリング本部 (Engineering Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*⁴ 徳山曹達(株)徳山製造所 (Tokuyama Factory, Tokuyama Soda Co., Ltd.)

に適用する場合、陽イオン交換膜では選択透過する陽イオンとして Fe^{2+} イオンまたは H^+ イオンが考えられるが、 Fe^{2+} イオンでは陽極酸化の問題から使用できないこと、また H^+ イオンではめつき浴の pH 変動が大きくなる欠点を有している。一方、陰イオン交換膜ではめつき浴中の SO_4^{2-} イオンの選択透過性を利用でき、めつき浴組成の変動を最小限に抑えることができる利点がある。そのため、隔膜電解めつきに陰イオン交換膜を採用することとした。

次に、隔膜電解めつきを連続プロセスとして考える場合、ストリップに電析して消費される金属イオンの補給、陽極室に泳動した SO_4^{2-} イオンの処理および水の電解反応によって陽極室で生じる H^+ イオンの処理などのめつき浴全体のイオンバランス、pH バランスを保つ必要があるが、これらを考慮すると次のようなプロセスが考えられる。

① 陽極室で生成する硫酸をアルカリにて順次中和処理し、析出する Na_2SO_4 などを塩として回収し、一方めつき浴系には ZnSO_4 や FeSO_4 の硫酸塩として補給する方法。

② ①において、 Zn^{2+} イオンの補給分に相当する硫酸を陽極室から回収し、中和剤として ZnO または ZnCO_3 を用い、 Zn^{2+} イオン、 SO_4^{2-} イオンの補給分をめつき浴系に供給する方法。

③ 陽極室に生成する硫酸を回収し、その硫酸を用いて Fe, Zn の金属を溶解し、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} イオンとしてめつき浴系へ補給する方法。

しかし、経済性を考慮すると③の硫酸回収システムが理想的と考えられる。そのシステムを Fig. 1 に示す。

3. 実験方法

3.1 物質収支の確認

Fig. 2 に示すように、めつき槽を陰イオン交換膜によって陽極室とめつき浴室とに分離した装置を用いた。陽極室には硫酸を循環させ、めつき浴室にはめつき浴を循環させて電気めつきを施し、その際の陰イオン交換膜を透過移動する SO_4^{2-} イオンおよび H^+ イオンについて調査した。その他実験条件を Table 1 に示す。テストに用いた陰イオン交換膜は、スチレン-ジビニルベンゼン系の三次元に重合した高分子基体にイオン交換基として第 4 級アンモニウム基を持つ強塩基性陰イオン交換膜を用いた。その陰イオン交換膜の特性値を Fig. 3 に示すが、 SO_4^{2-} イオンの輸率および膜の実効抵抗が異なる 3 種類の膜を使用した。なお、膜の特性値のうち SO_4^{2-} イオンの輸率の測定は Fig. 2 と同様の装置を用い、陽

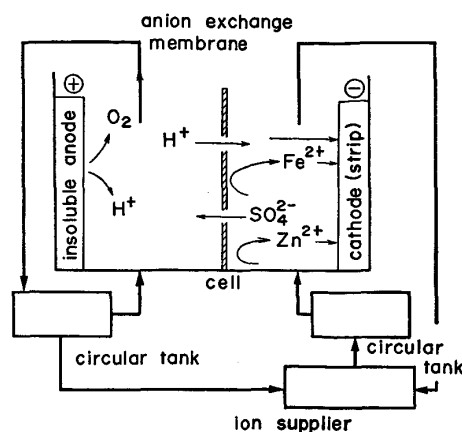


Fig. 1. Flow of plating process with anion exchange membrane.

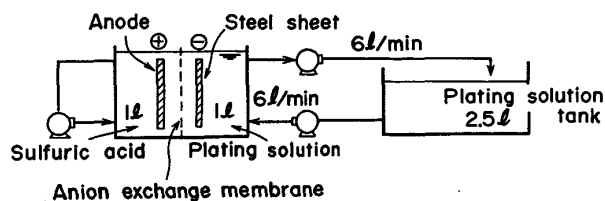


Fig. 2. Material balance testing system.

Table 1. Experimental condition.

Item	Condition
Plating Bath	Sulfate Bath (1) Pure Zn plating ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 400 g/l, Na_2SO_4 75g/l, pH2) (2) Zn-Fe alloy plating ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 120 g/l, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250 g/l, Na_2SO_4 75g/l, pH2)
Anolyte	2.5N H_2SO_4 , 50°C
Anode	Pt/Ti (Expanded metal)
Current density	20 A/dm ²
Membrane	Anion exchange membrane made by Tokuyama Soda Co., Ltd. (1) A type (2) B type (3) C type

極室に各種濃度の硫酸を循環させ、陰極室には 1.5N の Na_2SO_4 溶液を循環させ、通電にともない陽極室に生成される硫酸量を測定した。その硫酸増加量から硫酸生成効率を求めることにより SO_4^{2-} イオンの輸率を求めた。また、膜の実効抵抗の測定は同様の装置を用い、陰イオン交換膜の陰極面および陽極面に Pt ワイヤを接着し、通電時の Pt ワイヤ間の電位差を測定して求めた。

3.2 高電流密度下での陰イオン交換膜の挙動

Fig. 2 に示す実験装置に 3 台の定量ポンプを追加し、陽極室の生成硫酸をめつき浴室に回収し、陽極室には水を補給し、めつき浴系には ZnO スラリー水を補給することにより、 SO_4^{2-} イオン、 Zn^{2+} イオンおよびめつき浴 pH を連続的にコントロールした状態で、各種電流密

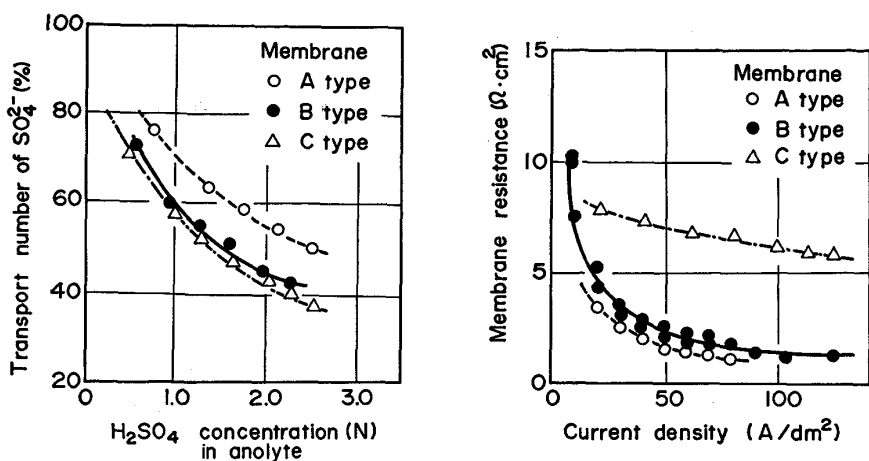


Fig. 3. Characteristic of anion exchange membrane.

度で電気 Zn めつきを施した。電気めつき時間は 2.5 ~ 7 h とし、めつき後の陰イオン交換膜の外観をチェックし、膜の焼けなどの有無によつて限界電流密度を求めた。

また、陽極室に生成する過酸化物は膜の劣化の要因となることから、陽極室中の硫酸をサンプリングし、モール塩を過剰に加え、過マンガン酸カリウム溶液で送滴定して過酸化物の生成量を求めた。

3.3 電圧配分の検討

隔膜電解めつき槽は特殊構造となることから、電解槽の設計にあつては電圧損がどの部分で生じるかを見極めることは電解槽設計上重要な問題である⁵⁾。そこで、Fig. 2 の装置で Zn めつき時の電圧、電流を測定し電圧配分を検討した。

Table 2. Specification of pilot line.

Item	Specification
Strip size	0.2~0.8 mm thick 100~300 mm wide
Line Speed	20~200 m/min
Plating cell	vertical: 4 cells
· Type	4kA × 40V × 2/cell.
· Rectifier	counter flow
· Injection	

Table 3. Test condition.

Item	Condition
1. Anode compartment	
① Anode	Pt/Ti (expanded metal)
② Membrane	Anion exchange membrane made by Tokuyama Soda Co., Ltd.
③ Anolyte	(1) A type (2) A modified type 2. 1N, 0.7N H_2SO_4
2. Plating bath	Zn-Fe alloy sulfate bath ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 140 g/l, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250 g/l, Na_2SO_4 75 g/l, pH 2, 50°C)
3. Strip	0.8t × 300
4. Current (Max. C.D.)	1 000A ~ 7 000A (max 103 A/dm ²)
5. Electrode gap	Strip ~ Membrane ~ Anode 25 mm 5 mm

3.4 パイロット設備での連続めつき

隔膜電解めつき技術を実ラインへ適用するにあたり、

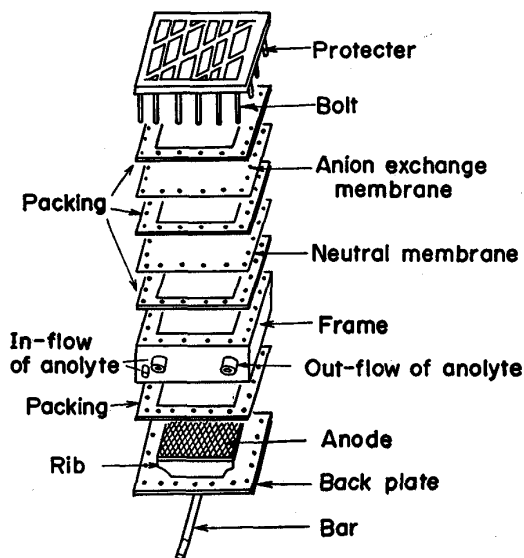


Fig. 4. Schematic diagram of anode compartment.

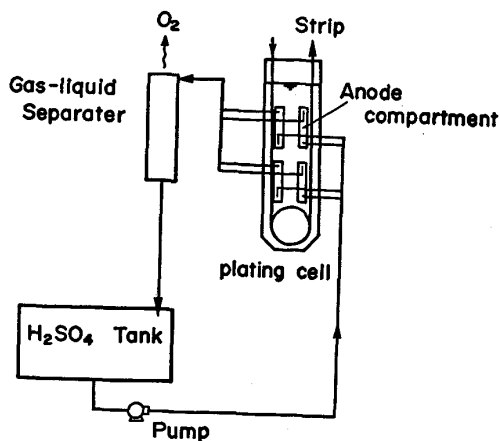


Fig. 5. Schematic diagram of circular system of membrane type electroplating process.

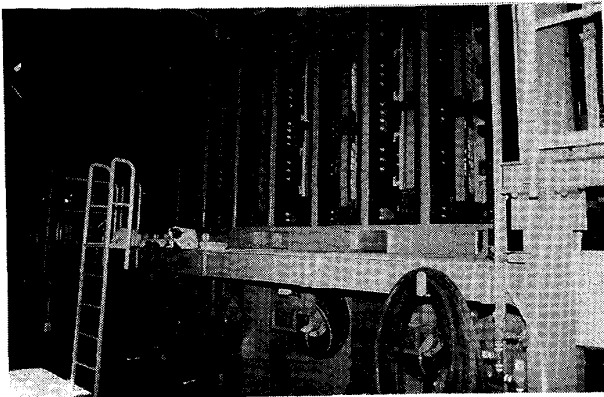


Photo. 1. View of vertical cells set up with anode compartment at pilot line.

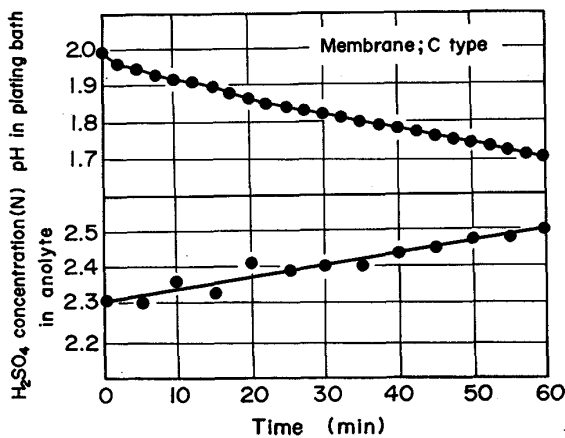


Fig. 6. Variation of H₂SO₄ concentration in anolyte and pH in plating bath without ion supply (pure Zn plating).

電気めつきパイロット設備でストリップを走行させ連続めつきテストを実施し、設備技術上および操業上の確認を行った。パイロット設備の主仕様を Table 2 に示す。また、隔膜電解めつき用としてめつき槽に設置した陽極室および陽極液の循環系を Fig. 4, 5 に示す。陽極室の構造としては、陽極室で発生する O₂ ガスのガス抜き性ならびに陰イオン交換膜とストリップとの接触防止を考慮した。陽極室の型めつき槽への取付状況を Photo. 1 に示す。また、隔膜電解めつき時のテスト条件を Table 3 に示す。

4. 実験結果および考察

4.1 物質収支の確認

Zn めつきを用いた物質収支のテスト結果を Fig. 6 に示す。陽極室の硫酸濃度の変化から、硫酸の生成速度は 0.1 mol/h であり、SO₄²⁻ イオンの荷う電気量 $Q_{SO_4^{2-}}$ は、

$$Q_{SO_4^{2-}} = 0.10 \times 2 \times 96\,500 = 19\,300 \text{ Coulomb}$$

となる。一方、全電気量 Q_t は、電流値が 14A であることから、

$$Q_t = 14A \times 3\,600 \text{ s} = 50\,400 \text{ Coulomb}$$

となり、SO₄²⁻ イオンの輸率 $t_{SO_4^{2-}}$ は

$$t_{SO_4^{2-}} = Q_{SO_4^{2-}} / Q_t = 0.38$$

となる。

一方、本テストに用いた C 型陰イオン交換膜の輸率は、Fig. 3 から硫酸濃度が 2.4 N の場合 0.38 であり、テスト結果と良好な対応が得られた。

めつき浴室の pH の変化は、H⁺ イオンが陽極室からめつき浴室に透過するためであるが、H⁺ イオンの輸率 t_{H^+} は、 $t_{H^+} = 1 - t_{SO_4^{2-}}$ から求められ、0.62 である。従つて、H⁺ イオンの透過量は 0.32 mol/h である。それに対し、陰極で生成する OH⁻ イオンは、陰極電流効率が 96% であることから、OH⁻ イオンの生成量は、0.02 mol/h であり、めつき浴中の H⁺ イオンの増加量は 0.30 mol/h となる。めつき液の活量係数 γ を 0.17 として、めつき液の pH 変化を計算で求めると、pH は 2.0 から 1.65 に変化することになり、Fig. 6 の結果とほぼ対応する。

次に、Zn-Fe 合金めつき浴を用い、A 型陰イオン交換

Table 4. Ion supply method.

Anolyte	15 ml H ₂ SO ₄ was removed and 15 ml H ₂ O was dripped every 10 min into the compartment
Plating bath	(1) ZnO slurry (ZnO: 24g, H ₂ O: 200 ml) was continuously supplied at 2 ml/min*
	(2) 2.5 N H ₂ SO ₄ was dripped every 10 min for adjusting pH to the initial level of the plating bath

* Fe²⁺ ions were not supplied because the variation of Fe²⁺ concentration was minimal.

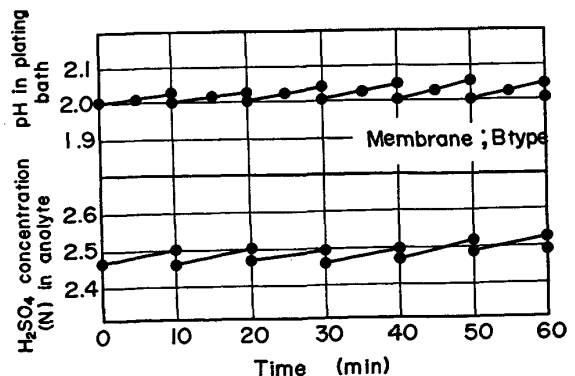


Fig. 7. Variation of H₂SO₄ concentration in anolyte and pH in plating bath at experiment with batch-wise ion supply (Zn-Fe alloy plating).

膜を用い、陽極室およびめつき浴室のイオン供給を Table 4 に示す方法で物質収支の確認テストを実施した。ここで、めつき浴への ZnO の供給は、陰極電流効率 90%、めつき合金組成の Fe 含有率を 22% として求めた Zn^{2+} イオンの供給量である。Fe²⁺ イオンの供給はめつき浴中の Fe²⁺ イオン濃度の変化が微小のため、無視した。その結果を Fig. 7 に示す。なお、陰極電流効率および Fe 含有率はそれぞれ 90%、24% であつた。

各 10 min ごとの陽極室の硫酸濃度変化から求めた SO_4^{2-} イオンの輸率の平均値は 0.48 であり、Fig. 3 の A 型陰イオン交換膜の SO_4^{2-} イオンの輸率と一致する。従つて H⁺ イオンの輸率は 0.52 と求められる。一方、めつき浴室では連続供給される ZnO スラリーによる OH⁻ イオンの増加量および陰極電流効率から求められる OH⁻ イオンの増加量とめつき浴室に 10 min ごとの初期の pH に戻すのに要した硫酸量から、めつき浴室

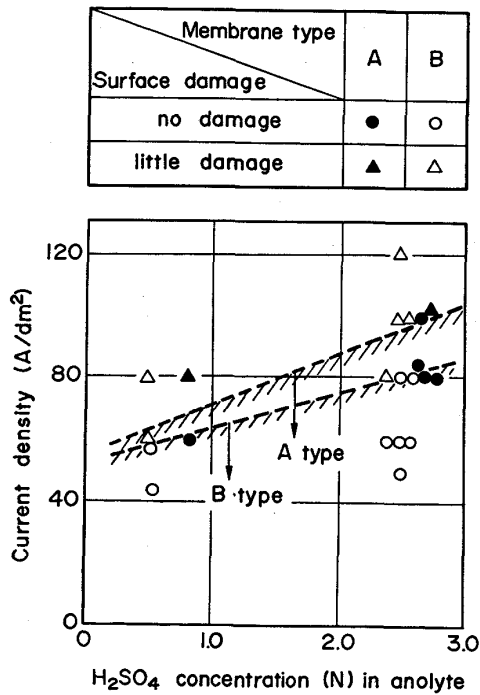


Fig. 8. Critical current density of membrane.

に透過した H⁺ イオン量が求められるが、それから求めた H⁺ イオンの輸率は 0.51 となり、陽極室側から求めた H⁺ イオンの輸率とほぼ一致する。

以上の結果から陰イオン交換膜を用いた隔膜電解めつきについても、陰イオン交換膜の特性値どおりの物質収支の確認ができた。

4.2 高電流密度下での陰イオン交換膜の挙動

陰イオン交換膜の限界電流密度を見極める目的で実施した一連の実験結果を Fig. 8 に示す。従来、陰イオン交換膜の最高使用電流密度は 30 A/dm² 程度であり⁶⁾、100 A/dm² の高電流密度では限界電流密度以上となりアルカリ焼けが生じるが、今回のテストではアルカリ焼けは認められず、膜が荒れる現象が認められたため、膜荒れ限界をもつて臨界電流密度とした。

イオン交換膜の限界電流密度は、一般に次のように説明されている⁷⁾。Fig. 9 (a) のモデル図を用いて SO_4^{2-} イオンの濃度変化を考えると、膜を透過する SO_4^{2-} イオンの速度は $(i/2F) t_m$ となる。ここで、 i は電流密度、 F はファラデー定数、 t_m は膜の SO_4^{2-} イオンの輸率である。一方、溶液側から膜面に到達する SO_4^{2-} イオンの速度は $(i/2F) t_s$ である。 t_s は溶液内の SO_4^{2-} イオンの輸率である。通常のイオン交換膜の使用では t_m は 95% 以上であるのに対し、 t_s はこれよりも小さく、例えば芒硝系では t_s は約 60% である。そのため、境界面の SO_4^{2-} イオン濃度は低下し、この濃度勾配が駆動力となつて、 SO_4^{2-} イオンの不足分 $(i/2F) \cdot (t_m - t_s)$ が拡散によつて補給され、マスバランスが保たれる。不足分と拡散速度を等価とすると、下式が成立する。

$$\frac{i}{2F} (t_m - t_s) = \frac{D(C_0 - C)}{\delta} \dots\dots\dots ①$$

ここで、 D は SO_4^{2-} イオンの拡散係数、 C_0 および C はそれぞれ溶液中および界面の濃度であり、 δ は濃度境界層の厚みである。①式で電流密度 i を増加させてゆくと、①式の左辺が増すので右辺の C が減少してゆくが、 $C=0$ となると拡散補給は限界に達し、これ以上の SO_4^{2-}

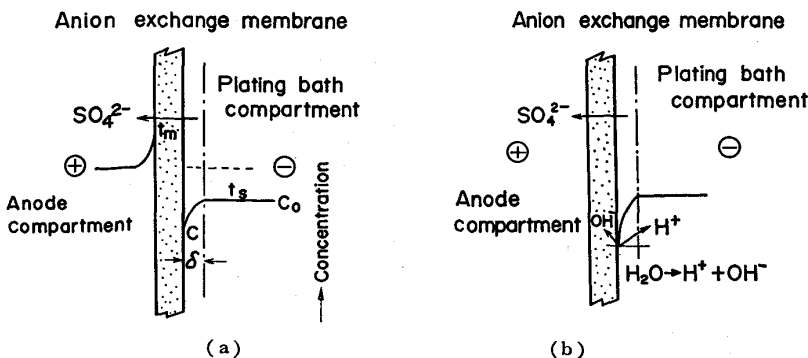


Fig. 9. Schematic diagram of limiting current density.

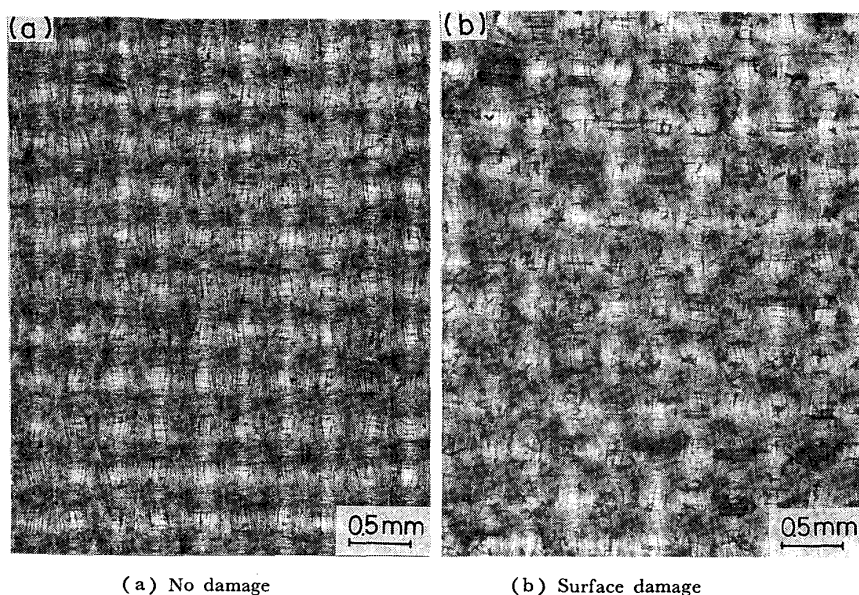


Photo. 2. View of anion exchange membrane after test.

イオンの移動は不可能となる。この限界電流密度 i_{lim} は①式より②式で示される。

$$i_{lim} = \frac{2DC_0F}{\delta(t_m - t_s)} \dots \dots \dots \text{②}$$

さらに i_{lim} 以上の電流密度がかけられた場合, Fig. 9 (b) に示すように i_{lim} 以上の電流は水の解離 ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$) を促し, これによつて生じた OH^- イオンがイオン交換膜を通過することになり, 電解の電流効率が減少するばかりか, イオン交換基を破壊するアルカリ焼けが生じることになる。

陰イオン交換膜は通常 t_m が 95% 以上で使用されるのに対し, 今回のように陽極室に比較的高濃度の硫酸を用いた隔膜電解めつきでは, t_m が 40~70% となりめつき浴中の t_s と近似するため, $(t_m - t_s)$ が極端に小さくなり, 限界電流密度 i_{lim} が大きくなったものと考えられる。

一方, 膜荒れ現象については, Fig. 8 から低濃度の硫酸を用いた場合に膜荒れが発生しやすいことおよび実効抵抗の高いB型膜を用いたほうが実効抵抗の低いA型膜を用いたよりも膜荒れが生じやすいことがわかる。さらにポリプロピレン製のラス状プロテクターを膜に装着させた場合, プロテクターの網目に沿つて SO_4^{2-} イオンの透過した箇所にも膜荒れが生じた。膜荒れの拡大写真を Photo. 2 に示すが, フィルム上に傷が認められる。以上のことから, 膜荒れは SO_4^{2-} イオンの高流束が膜を透過する際に膜として形成された高分子フィルムをアタックすることが原因と考えられる。

また硫酸中のアノード分極で生成する過硫酸などの過酸化物は膜の劣化を促進する物質となるが, 過酸化物の

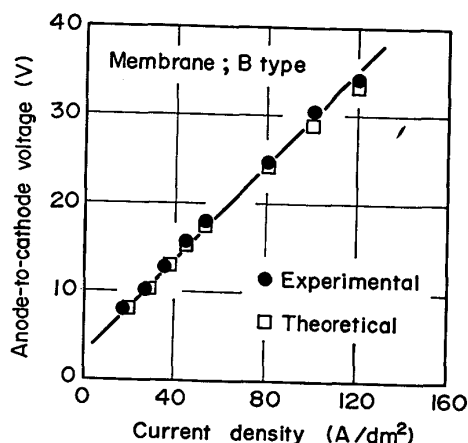


Fig. 10. Relationship between anode-to-cathode voltage and current density in membrane type electroplating.

発生量は H_2O_2 換算で約 $1 \text{ mg/A}\cdot\text{h}$ と微量であることから, 過酸化物を活性炭などによつて分解除去することが可能である。

4.3 電圧配分の検討

Zn めつきにおける隔膜電解めつき時の電圧, 電流密度の測定結果を Fig. 10 に示すが, 電圧と電流密度の間には良好な直線関係が得られた。

一般に隔膜を有する電解槽の槽電圧 V_t は③式で示される⁸⁾。

$$V_t = E_0 + \eta_a + \eta_c + E^D + i(R_a^s + R_c^s) + i(R_a^m + R_c^m) \dots \dots \dots \text{③}$$

ここで, E_0 は理論分解電圧, η_a, η_c はそれぞれアノード, カソードの過電圧, E^D は隔膜による電圧降下(膜間電位差), i は電流密度を示す。また, R_a^s, R_c^s はアノード, カソードの電解液の単位面積当たりの抵抗, $R_a^m,$

R_a^M はアノード, カソードの電極および導体の単位面積当たりの抵抗を示す。

また, 工業電解槽の槽電圧 V_t は定格電流の近傍では④式に示すような一次式になると言われている⁸⁾。

$$V_t = \alpha + \beta i \dots\dots\dots ④$$

そこで, ③式中の各項目について検討すると, V_0 はアノードの硫酸電解の平衡電位とカソードの Zn 電析の平衡電位との差であるから 2.0 V である。次に, η_a, η_c はアノード, カソードの単位面積当たりの分極抵抗を R_a^P, R_c^P とすれば, 次式で示される。

$$\eta_a = iR_a^P, \eta_c = iR_c^P$$

R_a^P, R_c^P は電解反応が関与するため非線型抵抗となる⁸⁾。しかし, アノード, カソードの分極曲線の実測値から電流密度 30~120 A/dm² の範囲内では, η_a, η_c と電流密度の間では直線関係が得られ, η_a は次式で示される。なお, i の単位は [A/cm²] である。

$$\eta_a = 1.1 + 0.24 i$$

また η_c は一定値となり 0.3 V である。膜間電位差 E^D は Fig. 3 の実効抵抗を求める際に直接求められる値であり, 電流密度 30~120 A/dm² の範囲ではほぼ一定値を示し A 型膜では約 1.2 V である。また, R_a^S, R_c^S については, R_a^S は陽極~膜間距離が 0.5 cm, 50°C の 2.5 N 硫酸の比抵抗が 2.2Ω·cm であることから, $R_a^S = 1.1\Omega\cdot\text{cm}^2$ となる。 R_c^S は陰極~膜間距離が 2.5 cm, 50°C のめつき浴の比抵抗が 9.1Ω·cm であることから, $R_c^S = 22.8\Omega\cdot\text{cm}^2$ となる。 R_a^M, R_c^M については本テスト装置では値が小さく無視できる。

以上のことから, ③式は⑤式のように変換される。

$$V_t = 4.6 + 24.1 i \dots\dots\dots ⑤$$

⑤式をもとに求めた理論計算値を Fig. 10 に併記したが, 実験値と良好な対応が得られたことから, 電圧配分の妥当性を裏づけていると考えられる。また, 膜間電位差 E^D は 100 A/dm² の高電流密度下でも約 1 V であり, 大きな電圧上昇とはならないと考えられる。

4.4 パイロット設備でのテスト結果

陽極室で発生する O₂ ガスのガス抜き性は, めつき時の槽電圧を測定して確認した。その結果を Fig. 11 に示す。硫酸循環量が十分な場合には, 高電流密度下では O₂ ガス発生量が多くなりガス抜き性が不十分となつて電圧上昇が大きくかつ電圧も変動した。一方, 硫酸循環量が十分になるのに伴い槽電圧は理論電圧に一致した。このことから, 陽極室あたり 230 l/min 以上の十分な硫酸循環量をとることにより, 陽極室中の O₂ ガスを抜くことが可能であることが確認できた。

また, 通電時間ともなる循環硫酸濃度の変化につい

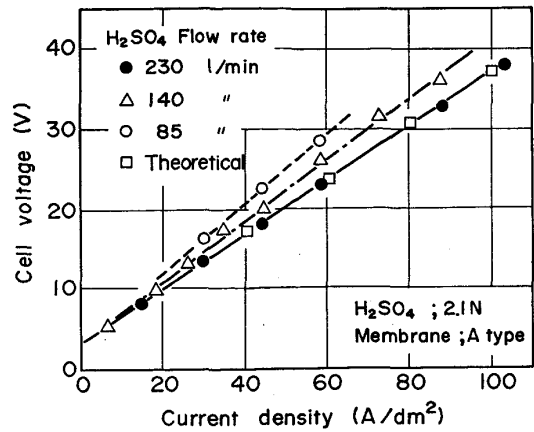


Fig. 11. Cell voltage v.s. current density in membrane type electroplating at pilot line.

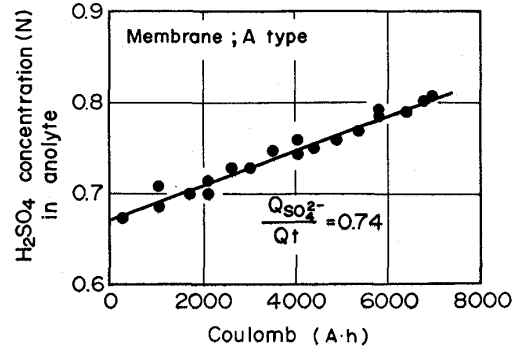


Fig. 12. Variation of sulfuric acid concentration in anolyte with coulomb.

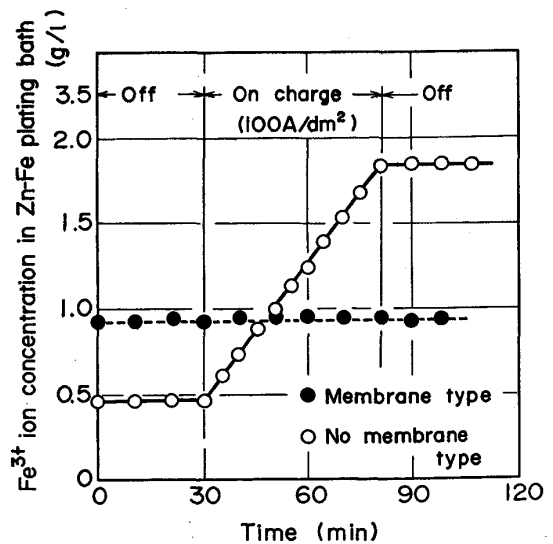


Fig. 13. Variation of Fe³⁺ concentration in Zn-Fe plating bath at pilot line.

て, 0.7 N の硫酸を用いたテスト結果を Fig. 12 に示す。これから SO₄²⁻ イオンの輸率を求めると 0.74 となり, この値は本テストに使用した A 型陰イオン交換膜の特性値である SO₄²⁻ イオンの輸率 0.75 とほぼ対応

する結果であつた。このことから、 SO_4^{2-} イオンバランスはパイロット設備においても成立することが確認できた。

テスト後に陽極室を解体し陰イオン交換膜の劣化状況を調査した結果、A型膜では0.7Nの硫酸を用いた場合のみならず2.1Nの高濃度の硫酸を用いた場合でも100 A/dm²の高電流密度で膜荒れが生じたのに対し、A型膜の改良膜（膜組成の架橋剤の減少などにより膜の実効抵抗を更に低下させた膜）では SO_4^{2-} イオンの輸率の特性値は変わらないものの膜の実効抵抗がA型膜の約2/3と低く改良されているため、0.7Nの硫酸濃度においても100 A/dm²の高電流密度で膜荒れが生じなかつた。このことから、100 A/dm²の高電流密度での使用にも耐える膜の開発も行うことができた。

またZn-Fe合金めつき浴の通電にともなう Fe^{3+} イオンの濃度変化をFig. 13に示すが、隔膜電解めつきにおいては Fe^{3+} イオンの生成が通電時に全く認められないのに対し、隔膜を用いないめつきでは通電と共に Fe^{3+} イオンが急激に増大した。このことから隔膜電解めつき法はZn-Fe合金めつきにおいて Fe^{3+} イオンの生成を防止する技術として有用であることが確認された。

5. 結 言

不溶性陽極を用いるZn-Fe合金めつきにおいて、めつき浴中の Fe^{2+} イオンの陽極酸化を防止する目的で、陰イオン交換膜を用いた隔膜電解めつきプロセスを検討した結果、次の結論を得た。

1) めつきプロセスとしては、陽極室に硫酸を循環させ、通電にともない生成されて増加する硫酸分を陽極室から順次回収し、その硫酸を用いて金属Fe, Znを溶解し Fe^{2+} , Zn^{2+} イオンをめつき浴に供給するプロセ

スが最適である。

2) 陽極室に硫酸を用いることにより、陰イオン交換膜の SO_4^{2-} イオンの輸率は0.4~0.7となり、めつき浴中の SO_4^{2-} イオンの輸率と近似するため、通常のイオン交換膜の最高使用電流密度が30 A/dm²であるのに対し、100 A/dm²の高電流密度での使用が可能となつた。

3) 陰イオン交換膜としては、スチレン-ジビニルベンゼン系の3次元に重合した高分子基体にイオン交換基として、第4級アンモニウム基を持つ強塩基性イオン交換膜で、そのうち特に実効抵抗を下げるのが高電流密度での膜荒れの発生を防ぐのに有効と考えられる。

4) 隔膜電解めつきの電圧配分の検討から、通常めつきとは異なり隔膜電解めつきでは膜間電位差が生じるが、膜の実効抵抗の低い陰イオン交換膜の採用により、膜間電位差は100 A/dm²の高電流密度においても約1Vであり、大きな電圧上昇とならないと考えられる。

5) パイロット設備での連続めつきテスト結果から、隔膜電解めつきは Fe^{2+} イオンの陽極酸化を防止する手段として有用であることが確認できた。

文 献

- 1) 北条舒正編：キレート樹脂・イオン交換樹脂 (1976), p. 207 [講談社サイエンティフィック]
- 2) 山根禮一, 尾上康治：化学工学, 34(1970), p. 364
- 3) P. C. NANCARROW, S. DACKO, J. A. MCGRATH and N. D. WILTSHIRE: Australia PAT. 448217
- 4) 松田祥三, 田中 忠, 岡 襄二：日本特許公告公報昭 51-2900号
- 5) R. B. MAGMULLIN: Electrochemical Technology, 1 (1963), p. 5
- 6) 佐田俊勝, 尾上康治：表面, 9(1971), p. 534
- 7) 加藤正義, 馬場宣良：現代電気化学概論 (1981), p. 145 [オーム社]
- 8) 高橋正雄, 増子 昇：工業電解の化学 (1979), p. 154 [アグネ]