

木ノ瀬 豊, 畠 透

Yutaka KINOSE and Toru HATA

1 緒 言

現在, リン酸塩化成処理は自動車や家電製品などの塗装前処理や潤滑下地処理として広く使用されている。リン酸塩化成処理の基本は, 酸性リン酸亜鉛の水溶液で金属表面を処理し, 金属表面に不溶性のリン酸塩皮膜を形成するものである。化成処理液にはリン酸亜鉛の他に反応促進剤として硝酸塩, 亜硝酸塩, 塩素酸塩, 臭素酸塩などの酸化剤を含む¹⁾。これらの促進剤は素地鉄のアンノード溶解を促進してリン酸亜鉛皮膜形成反応に寄与する他に, 溶解した Fe^{2+} を酸化して $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (スラッジ) として沈殿させて系外に除く役割を果たす。

近年, 表面処理液の業界でも環境問題が注目を集めており, 処理浴のクローズドシステム化が検討されている。ところが, 現在促進剤として使用している亜硝酸ナトリウムや塩素酸ナトリウムなどのナトリウム塩は処理浴を長時間使用しているうちに Na^+ 濃度が高くなり, その結果, 処理浴の pH が上昇して化成皮膜の成分が処理浴中に沈殿するという問題を抱えている。また, 老化した処理液を回収して再生する場合, 処理浴中に Na^+ が蓄積すると浴バランスが崩れてしまい, 回収した処理液から Na^+ を除去しなければならないという問題がある。

そこで筆者らは, Na^+ を含まないリン酸亜鉛皮膜形成用促進剤として, 亜硝酸亜鉛水溶液に着目し, その工業的な製造方法について検討した。亜硝酸亜鉛の一般的な製造方法としては, (A) 硫酸亜鉛と亜硝酸ナトリウムのエタノール溶液を混合して, 沈殿を濾過した濾液を蒸発, 濃縮して結晶を得る方法²⁾, (B) 亜硝酸カルシウムと硫酸亜鉛を反応させて, 亜硝酸亜鉛と硫酸カルシウムを得た後, 硫酸カルシウムを分離除去して亜硝酸亜鉛を得る方法³⁾がある。しかしながら, (A) 法はエタノールを使用すること, 蒸発・濃縮の操作が必要であることから製造コストの高さが懸念される。また(B)法では副生物であ

る硫酸カルシウムが多量に生成すること, そして亜硝酸亜鉛水溶液中にも僅かに溶解した硫酸カルシウムが含まれるという欠点がある。そこで本研究では, 亜硝酸ナトリウムと硫酸亜鉛のイオン交換膜を利用した電気透析法により亜硝酸亜鉛水溶液を合成する方法について検討した。

2 実 験

実験に使用した装置を Fig. 1 に示す。亜硝酸亜鉛水溶液を合成する装置は, 両端に電解液室 2 室 (A, E), その隣に原料液室 2 室 (B, D), そして中央に濃縮室 1 室 (C) の 5 室で構成されており, 各室は交互にアニオン交換膜 (a) とカチオン交換膜 (c) により隔離されている。原料は 10 - 15 % の硫酸亜鉛水溶液および 10 - 30 % の亜硝酸ナトリウム水溶液を使用し, それぞれ B 室, D 室に入れ, 中央の濃縮液室には 1.5 % の亜硝酸亜鉛水溶液を入れた。また両端の電解液室には, 3 % の硫酸ナトリウム水溶液を入れた。各室の水溶液をポンプにより循環させながら, 所定の条件で通電して電気透析によるイオン交換実験を行った。

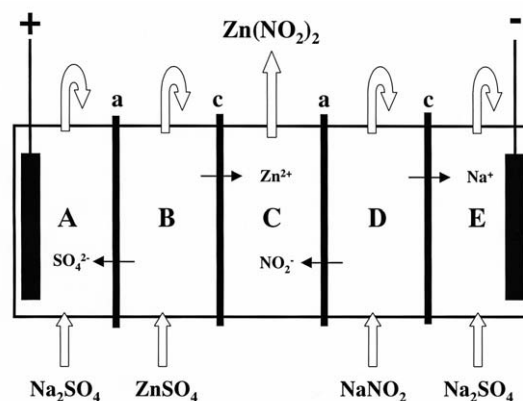


Fig.1 Apparatus of electro-dialysis to synthesize zinc nitrite aqueous solution used in this study ; a and c are anion exchange membrane and cation exchange membrane, respectively.

3 結果と考察

3.1 亜硝酸亜鉛水溶液の生成確認実験

イオン交換膜を使用した電気透析による亜硝酸亜鉛の生成を確認するため、10%の硫酸亜鉛水溶液、亜硝酸ナトリウム水溶液を用いて、電圧2V、電流1Aの通電条件でイオン交換反応を行った。電気透析装置における各室の Zn^{2+} 、 NO_2^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 濃度の経時変化をTable 1-4に示す。実験結果より、 Zn^{2+} は経時的にB室からC室に(Table 1)、 NO_2^- はD室からC室に移動してお

り(Table 2)、C室では亜硝酸亜鉛が生成、濃縮されていることが分かった。また、B室の SO_4^{2-} はA室へ(Table 3)、D室の Na^+ はE室に(Table 4)それぞれ移動しており、C室にリークしてくる SO_4^{2-} 、 Na^+ 濃度は7時間の通電条件においてそれぞれ 10 mg L^{-1} 、 200 mg L^{-1} 以下と低いレベルであった。以上の結果より、イオン交換膜を使用した電気透析で亜硝酸ナトリウムと硫酸亜鉛から亜硝酸亜鉛を生成、濃縮することが可能であることが判明した。

Table 1 Change of Zn^{2+} concentration at each electro dialytic cisterna.

	A /mg L ⁻¹	B /mg L ⁻¹	C /mg L ⁻¹	D /mg L ⁻¹	E /mg L ⁻¹
0 min	2.8	46,990	4,482	-	n.d.
30 min	-	46,286	5,268	-	-
1 h	-	44,358	5,942	-	-
2 h	-	43,348	6,663	-	-
3 h	-	42,806	9,512	-	-
5 h	-	38,673	15,549	-	-
7 h	153	35,776	19,022	1.9	0.6

Table 2 Change of NO_2^- concentration at each electro dialytic cisterna.

	A /mg L ⁻¹	B /mg L ⁻¹	C /mg L ⁻¹	D /mg L ⁻¹	E /mg L ⁻¹
0 min	-	-	9,380	67,890	-
30 min	-	-	10,457	65,890	-
1 h	-	-	11,914	65,190	-
2 h	-	-	14,026	64,290	-
3 h	-	-	16,347	59,830	-
5 h	-	-	19,201	51,722	-
7 h	-	-	23,822	46,747	-

Table 3 Change of SO_4^{2-} concentration at each electro dialytic cisterna.

	A /mg L ⁻¹	B /mg L ⁻¹	C /mg L ⁻¹	D /mg L ⁻¹	E /mg L ⁻¹
0 min	21,391	66,696	7.6	-	20,233
30 min	-	67,204	10.0	-	-
1 h	-	66,536	8.1	-	-
2 h	-	64,965	6.7	-	-
3 h	-	63,487	6.3	-	-
5 h	-	60,593	6.0	-	-
7 h	36,943	58,161	6.2	26.6	20,685

Table 4 Change of Na^+ concentration at each electro dialytic cisterna.

	A /mg L ⁻¹	B /mg L ⁻¹	C /mg L ⁻¹	D /mg L ⁻¹	E /mg L ⁻¹
0 min	9,594	103	59	40,838	9,100
30 min	-	103	78	43,191	-
1 h	-	95	84	43,750	-
2 h	-	93	121	40,402	-
3 h	-	89	160	40,419	-
5 h	-	95	149	26,702	-
7 h	9,756	84	174	24,222	18,698

3.2 限界電流密度の調査

電気透析によるイオン交換の最適通電条件を探索するため、電圧と電流の関係を調べた。Fig. 2 に実験結果および一般的な電気透析における電圧と電流の関係を示す。Fig. 2 (b) より、亜硝酸亜鉛の生成における電圧と電流は直線関係にあり、一般的な電気透析 (Fig. 2 (a)) における変極点 (限界電流密度) は確認できなかった。

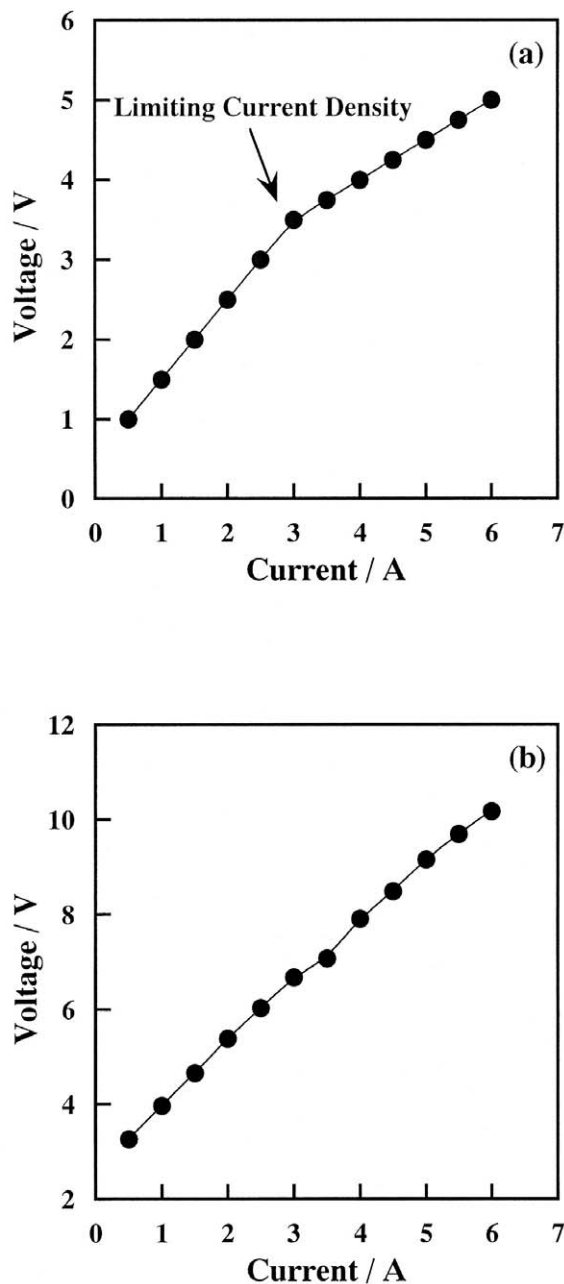


Fig. 2 Relationship between current and voltage in (a) general electrodialysis and (b) synthesis of zinc nitrite aqueous solution.

3.3 亜硝酸亜鉛水溶液の濃度アップ実験

リン酸亜鉛系表面処理液用促進剤として必要な濃度まで濃縮するため (NO_2^- 10%, $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ として 18%), 通電条件を変化させて亜硝酸亜鉛の生成実験を行なった。各実験における硫酸亜鉛水溶液および亜硝酸ナトリウム水溶液の濃度はそれぞれ 15%, 30%, 通電条件は 5V - 3A (条件 1), 6V - 4A (条件 2), 7V - 5A (条件 3) とした。濃縮室 C 中の各イオン濃度および生成した亜硝酸亜鉛水溶液の濃度を Table 5 - 7 に、通電時間と亜硝酸亜鉛濃度の関係を Fig. 3 に示す。Table 5 - 7, Fig. 3 から分かるように、濃縮室 C の NO_2^- , $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ 濃度はいずれの条件でも亜硝酸亜鉛濃度 18% (NO_2^- として 10%) をクリアしており、本手法により、亜硝酸亜鉛をリン酸亜鉛系表面処理液用促進剤として使用できる濃度まで濃縮できることが判明した。また、条件 1 では 15 分、条件 2 では 20 分、条件 3 では 25 分で $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ 濃度が 18% になることから、負荷電力を高めることにより濃縮効率も高まることが分かった。

また、Table 5 - 7 に示されるように、濃縮室 C にリークする Na^+ は各実験条件で $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ 以下で推移し、通電時間が短いほど亜硝酸亜鉛水溶液に混入する Na^+ も少なくなる傾向が見られた。リン酸亜鉛系表面処理液には pH 調製用として Na^+ を僅かに添加しており、亜硝酸亜鉛水溶液に混入する Na^+ 量は実用上、全く問題の無いレベルである。一方、 SO_4^{2-} は各条件で 5.0 mg L^{-1} 以下の低い濃度であった。以上のことから、イオン交換膜を使用した亜硝酸亜鉛水溶液の合成方法は工業的に優れた製法であると考えられる。

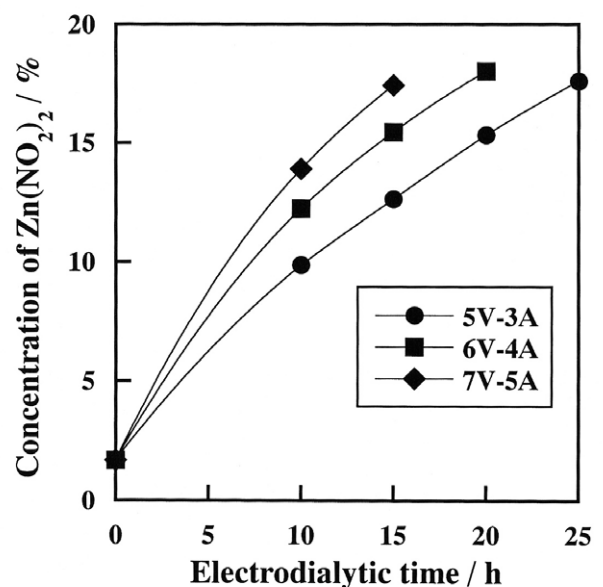


Fig. 3 Relationship between concentration of zinc nitrite and electrodyalytic time.

Table 5 Concentrations of each ion and $\text{Zr}(\text{NO}_2)_2$ at electrodynamic cisterna C.

	Zn^{2+} /mg L ⁻¹	NO_2^- /mg L ⁻¹	Na^+ /mg L ⁻¹	SO_4^{2-} /mg L ⁻¹	S.G.* /g mL ⁻¹	NO_2^-/Zn	$\text{Zr}(\text{NO}_2)_2$ / %
0 h	7,444	9,926	20	1.6	1.0181	1.8955	1.7061
3 h	19,225	25,604	268	2.4	1.0369	1.8932	4.3234
10 h	44,680	61,834	503	2.7	1.0790	1.9673	9.8715
15 h	57,152	82,647	594	4.0	1.1068	2.0556	12.6309
20 h	69,525	103,140	720	3.4	1.1270	2.1088	15.3208
25 h	81,749	119,595	855	4.0	1.1450	2.0796	17.5846
30 h	91,194	131,785	760	4.7	1.1553	2.0542	19.3005

Electrodialytic Condition : 5V and 3A

*Specific Gravity

Table 6 Concentrations of each ion and $\text{Zr}(\text{NO}_2)_2$ at electrodynamic cisterna C.

	Zn^{2+} /mg L ⁻¹	NO_2^- /mg L ⁻¹	Na^+ /mg L ⁻¹	SO_4^{2-} /mg L ⁻¹	S.G.* /g mL ⁻¹	NO_2^-/Zn	$\text{Zr}(\text{NO}_2)_2$ / %
0 h	7,406	9,802	14	1.3	1.0160	1.8814	1.6937
5 h	32,960	45,335	285	1.9	1.0583	1.9552	7.3982
10 h	54,682	77,912	390	3.2	1.0836	2.0254	12.2364
15 h	71,499	102,991	449	3.0	1.1291	2.0476	15.4539
20 h	84,270	122,853	544	3.1	1.1499	2.0724	18.0123

Electrodialytic Condition : 6V and 4A

*Specific Gravity

Table 7 Concentrations of each ion and $\text{Zr}(\text{NO}_2)_2$ at electrodynamic cisterna C.

	Zn^{2+} /mg L ⁻¹	NO_2^- /mg L ⁻¹	Na^+ /mg L ⁻¹	SO_4^{2-} /mg L ⁻¹	S.G.* /g mL ⁻¹	NO_2^-/Zn	$\text{Zr}(\text{NO}_2)_2$ / %
0 h	7,356	9,754	15	1.3	1.0132	1.8849	1.6887
5 h	36,724	52,375	181	2.9	1.0720	2.0273	8.3115
10 h	63,434	90,722	319	3.8	1.1096	2.0330	13.8929
15 h	78,955	117,527	436	3.8	1.1282	2.1160	17.4155

Electrodialytic Condition : 7V and 5A

*Specific Gravity

4 結 論

亜硝酸ナトリウムと硫酸亜鉛を原料として、イオン交換膜を利用した電気透析法により、実用濃度の亜硝酸亜鉛水溶液が得られることが判明した。この際に不純物としてリークしてくる Na^+ と SO_4^{2-} 濃度はそれぞれ $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ 以下、 5 mg L^{-1} 以下であり、実用上は全く問題の無いレベルであった。表面処理液の促進剤として、亜硝酸亜鉛を使用するメリットとしては、処理浴中に Na^+ の蓄積が無く、長期間、処理液の交換が不要になること、処理浴の pH 上昇によるスラッジの生成を抑制できること、そして表面処理ラインのクローズドシステム

化が達成可能なこと等である。製造コスト面でも安価な亜硝酸ナトリウムを原料として使用しており、電気透析に要する電気代も少ないため、イオン交換膜を利用した電気透析法による亜硝酸亜鉛の生成は工業的に優れた合成方法と考えられる。

文 献

- 1) “最新表面処理技術総覧”，産業技術サービスセンター（1987）p237.
- 2) “化学大辞典1”，共立出版（1993）p77.
- 3) 木ノ瀬豊, 永山高広, 畠透, 日特開 2001-323386.



著 者
氏名 木ノ瀬 豊
Yutaka KINOSE
所属 化学品事業本部
研究開発部
第二グループ



著 者
氏名 畠 透
Toru HATA
所属 化学品事業本部
愛知工場
製造課