

氏 名	吉 村 精 司 よし むら せい じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 614 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	シアン化物イオンのアノード酸化に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教授 吉澤四郎 教授 渡辺信淳 教授 平岡正勝

論 文 内 容 の 要 旨

シアン化物は、金属の表面処理を中心として種々の分野で処理剤として使用される。シアン化物が極めて強い毒性を持つのでその際の廃水処理が極めて重要である。その処理法として電解酸化法は、酸化剤使用の必要がない長所を有するが、シアン化物の濃度が低い場合に効率低下の欠点がある。本論文は、電解槽形式ならびに電解液組成に関し基礎的な検討を行い、上記欠点を除き長所を強く発揮せしめようとして研究した結果をまとめたもので、緒論、2編9章ならびに総括とからなっている。

緒論で上記の研究目的をのべた後、まず第I編に充てん複極槽の適用性について検討した結果をまとめている。これは電子伝導性の粒子を陰陽両電極間に充てんし、その粒子を複極性の固定床として作用させる新しい形式の電解槽である。

その第1章では重金属イオンや CN^- イオンを含む種々の溶液の電解を活性炭粒子を充てんした複極槽で行い、急速に除去できることをみとめ、とくに CN^- イオンに有効であり、その酸化除去に銅イオンが触媒的に働く作用を見出した。また安定なフェリシアン化物イオンも速やかに除去できることを認めている。

ついで第2章では、充てん複極槽の特性値として、充てん複極槽が平行平板電極から成る電解槽の何槽分に相当するかを示す有効槽数を取り上げ、種々の条件での有効槽数と印加電圧、充てん粒子径及び電解液濃度との関係を明らかにし、この操作の条件設定、電解槽設計等の基礎資料としている。

第II編では、前編にのべた銅イオンの触媒作用に着目して、銅イオン共存下での CN^- イオンのアノード酸化の機構、反応生成物等についての詳細な研究をまとめている。

まず、第1章では、電位走査法、回転電極法及びクロノポテンシヨメトリーを用い、 CN^- イオンのアノード酸化に対する銅イオンの効果を調べ、酸化電位、限界電流、反応電子数等を明らかにし、その結果よりこの反応に関与しうる銅イオンとして、 Cu^+ 、 $\text{Cu}^+(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Cu}^+(\text{CN})_3^{2-}$ あるいは $\text{Cu}^+(\text{CN})_4^{3-}$ が考えられるとしている。

第2章では電荷移動反応を行う化学種を電流電位関係の測定とその解析から求め、その結果、第1段階

に $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4^{3-}$ から $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ を生ずる電荷移動過程が起こり、これが中間体となって分解反応が起こることを推測している。ついで第3章で ESR 装置を用い、空洞共振器内で電解しながら行う測定、外で電解した溶液を空洞共振器内に流し込んで行う測定および電解中に電解液を凍結させた試料による測定結果から、電解中間体としての $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ の存在を確認している。

続いて、第4章では、定常電解時の $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ の ESR の吸収信号強度および電解電流切断後の信号強度の経時変化からその分解速度を求め速度式を得、それに基づいて分解に対し可能な二つの機構を提案している。

つぎに第5章で $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ と $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4^{3-}$ からなる酸化還元系の標準電極電位をカレントインタラプターを用いて測定し、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ の生成定数を求めている。さらに $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_3^-$ の生成定数を、同じ構造をもつアンミン錯体およびクロロ錯体の生成定数を用いて推算し、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ の分解反応が2核錯体 $\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{CN})_6^{2-}$ をへる機構が妥当なものとした。

第6章では、銅イオンおよび種々の支持電解質を含む種々の pH の溶液を用いて CN^- イオンの電解酸化のマクロ電解を行い、生成物の定性、定量を行った結果をのべている。すなわち、アルカリ性ではシアニドイオンが生成し、弱酸性ではオキサミド、シュウ酸、アンモニア等が生成することを明らかにしている。

最後に第7章では、銅イオン共存下での CN^- イオンのアノード酸化におけるいくつかの素反応に関して、反応に関与する化学種の構造や性質に基づいて、理論的考察を加え、全反応機構をまとめ、電解条件によって全反応の律速過程や反応生成物がどのように変るかを総括的に説明している。

総括は2編に亘る研究結果をまとめて結論としたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文はシアン化物を含む廃水処理の上に特徴をもつとされているシアン化物イオンの電解酸化法に対し、低濃度の廃水に対しても効率よく反応を進ませ、より一層長所を発揮させようとの目的をもって、電解槽形式ならびに電解液組成に関し基礎的な検討を加え、電解酸化法改良の資料とした研究をまとめたもので、I、II編の二つの部分からなっている。

第I編では、充てん複極槽と称する、電子伝導性の粒子を陰陽両電極間に充てんし、その粒子を複極性の固定床として作用させる新しい形式の電解槽を適用した場合についての研究をまとめている。得られた主な成果をのべるとつぎのようである。

- 1) 活性炭粒子を充てんした複極槽を用いることにより重金属イオン、 CN^- イオンの除去速度ははやくなる。とくに CN^- イオンの場合に有効であることを認めた。
- 2) CN^- イオンの除去に際し銅イオンが触媒的に働く作用があることを見出した。
- 3) フェリシアン化物イオンのような安定なものに対しても適用できることを示した。
- 4) 充てん複極槽の特性値として、平行平板電極からなる電解槽の何槽分に相当するかを示す有効槽数を取り上げ、種々の条件にて求め、それが操作条件、電解槽設計等の基礎資料となることを明らかにできた。

第Ⅱ編は、銅イオンの触媒作用に着目して、銅イオン共存下での CN^- イオンのアノード酸化に関し詳細に反応機構、生成物等について研究したものである。得られた主な成果をあげるとつぎのようである。

1) 電位走査法、回転電極法及びクロノポテンシヨメトリーを用い、酸化電位、限界電流、反応電子数等を明らかにしている。

2) 電流電位関係の測定とその解析により、第1段階として $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_4^{3-}$ から $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ を生ずる電荷移動過程が起こり、次いで、この中間体の分解反応が続くものであることを ESR を用いて確認した。

3) 上記中間体の分解速度を求め、速度式に基づいて分解反応機構を推測した。

4) カレントインタラプターを用い中間体の $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_4^{2-}$ の生成定数を求め、また $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CN})_3^-$ の生成定数を推算し、これらをもとにして分解反応機構の妥当性を強調している。

5) 種々の pH で銅イオン共存下での CN^- イオンの電解酸化生成物の定性、定量を行い、反応生成物は pH 依存性があり、アルカリ性ではシアノ酸イオン、弱酸性ではオキサミド、シュウ酸、アンモニア等が生成することを明らかにした。

以上要するに、この論文はシアノ化物を含む廃水処理に関し、充てん複極槽を用いる電解酸化法を適用し、この電解槽の有効性を明らかにすると共に、その操作条件、設計の基礎を明らかにしている。さらにその間に見出した銅イオンの触媒作用に対し、種々の電気化学測定法、ESR 等を組合わせ平衡論、速度論の立場から検討を加え、反応機構を明らかにし操作上の重要な基礎資料を得たものである。工業上は勿論、学術上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。