研 究

陰イオン交換膜を用いた硫酸第一鉄水溶液の
電解における溶液条件の効率におよぼす影響

近 藤 嘉 一*・小 池 一 幸*

Effects of Electrolyte Conditions on Efficiencies in
Electrolysis of Ferrous SulfateStudies on Iron Electrodeposition from Sulfate Bath by Using
Anion Exchange Membrane (Part 1)

Yoshikazu KONDO and Kazuyuki KOIKE

This paper describes the iron electrodeposition from a solution mainly composed of ferrous sulfate catholyte by using two compartment cells separated by an anion exchange membrane. In particular, it describes the effects of electrolyte conditions on current efficiencies for iron deposition on cathode and on efficiency of sulfuric acid generation in anolyte. There were close relations among the concentration of sulfuric acid in anolyte, pH of catholyte, efficiency of sulfuric acid generation, and efficiency of iron deposition. When the sulfuric acid concentration in the anolyte increased, the efficiency of sulfuric acid (generated in the anolyte passing through the anion exchange membrane from the catholyte) decreased, which led to lowering of the pH value of catholyte and also lowering of the iron deposition efficiency on the cathode. The current efficiency for iron deposition rapidly decreased when the pH value of ferrous sulfate catholyte was below 2.5. It was proposed to keep the sulfuric acid concentration in the anolyte at lower than 50 g/l and to keep the pH value of catholyte at above 2.5 for the purpose of keeping the efficiency of sulfuric acid (generated in anolyte) higher and of keeping the efficiency of iron deposition (on cathode) higher.

1. 緒 言

現在、日本において工業的に行なわれている鉄の電解は、電解液として、硫酸第一鉄水溶液または塩化第一鉄水溶液にアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などを加えた浴を用いて、電解鉄片または電解鉄粉を得る方法である。この場合、いずれも陽極として電解すべき鉄鉄や鋼を使用する電解精製法である。陽極として鉄を使用するこれらの方法では、硫酸第一鉄水溶液などの電解液は、陽極の鉄を溶解して陰極上に析出させる媒体として

の作用しかない。他方、不溶性陽極を使用し電解液中の鉄を電解鉄として採取する方法については、ピロータイトを塩酸抽出した液について、石綿隔膜を用い、グラファイト陽極を使用した電解¹⁾や、イルメナイトから抽出された塩化鉄溶液にクエン酸または酒石酸を加え、隔膜を使用して電解し純鉄を得る特許²⁾がみられる。

冷間圧延によって鋼板を製造する工場をはじめとして、鉄鋼工場においては、鉄鋼表面のスケールまたは酸化鉄層を除去するために硫酸酸洗イが行なわれる。この硫酸酸洗廃液中には多量の硫酸第一鉄塩を含んでおり、中和法や真空加熱蒸発法などによって濃縮後に母液と分離されて、高純度の硫酸第一鉄 7 水塩結晶が多量に生産される。

また、イルメナイトなどのチタン鉱石から酸化チタン顔料を製造するさいにも、比較的低純度の硫酸第一鉄 7 水塩結晶が多量に副生される。

† 陰イオン交換膜を用いた硫酸塩浴からの鉄電着に関する研究（第1報）

* 東洋製缶・東洋鋼鋳総合研究所（神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22-4）

The Composite Research and Development
Center of Toyo Seikan and Toyo Kohan
Compania.

本研究は低炭素冷延鋼板の酸洗イによって多量に副生される高純度の硫酸第一鉄7水塩結晶中の鉄の回収を目的とし、硫酸第一鉄7水塩結晶を水に溶解して水溶液とし、不溶性陽極を用い、陰イオン交換膜を使用した電解による鉄の電着に関するものである。

陰イオン交換膜を使用しないで、不溶性陽極を用いた硫酸第一鉄水溶液の電解結果についての詳細は省略するが、鉄は電気化学的に卑な金属であり、また鉄面上での水素過電圧が小さいために、電解によって生ずる遊離硫酸によって交換膜を使用しない場合は、水素ガスの発生のみを生じて鉄の析出が起こらなくなる。したがって、電解中に硫酸第一鉄水溶液中に生成する遊離硫酸を分離しなければ、鉄の電析を行なわせることが不可能であるといえる。

イオン交換膜の物性については、いくつかの文献^{8)~7)}があり、またイオン交換膜の電気化学的研究については、石橋、清山、坂井^{8),9)}らの一連の研究によりくわしく調べられている。イオン交換膜を使用した水溶液電解の例としては、海水の濃縮と純水の製造をはじめとし、脱塩^{10),11)}や廃酸の再生の研究例^{10),11)}がある。

本報においては、陰イオン交換膜によって分離した電解槽を用い、硫酸第一鉄7水塩結晶を溶解した水溶液を陰極電解液とし、不溶性鉛陽極を使用し、電解によって陽極室に硫酸を移行生成させ、陰極での鉄析出効率および陽極室における硫酸生成効率におよぼす電解液条件の影響を明らかにし、これらの間の関係について検討した。

2. 実験方法

電解槽はアクリル樹脂製で、陰イオン交換膜により陰極室と陽極室に分離した。概略図を図1に示す。電解中、液の蒸発を防ぐためにアクリル製のフタを取りつけてある。陰極室と陽極室は、所定の開口部に陰イオン交換膜をはさんだ後に両端からステンレスワックで締め付け、電解槽全体を恒温水槽中に浸せきして、所定の温度に

図1 2室電解槽

保持するようにした。陽極は鉛板、陰極は軟鋼板、ステンレス板を使用した。電極の面積は50×53mmである。陰極室に硫酸第一鉄水溶液を入れる。陽極室には、硫酸の分離回収を目的とするので、硫酸の各種濃度の液を入れ、アンモニア水でpHを調整した液を一部用いた。溶液量は両室とも800ccを標準とした。また、実験の一部では陰極液および陽極液を循環することも行なった。この場合には、図に示すようにそれぞれの循環槽を設け、ポンプによる液の循環を行なった。液循環の場合は、温度の調整は各循環槽中のヒーターによって行なった。液の循環を行なわない場合、溶液のカクハンは、窒素ガス吹込みまたはインペラによって行なった。

電極反応の基礎式は下記に示す。

陰極反応； $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

陽極反応； $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

これらの反応は陰イオン交換膜を使用しないで不溶性陽極を用いた直接電解の場合と同じであるが、鉄イオンが陽極で発生する酸素による酸化を受けないことが特徴としてあげられる。陰極液中の SO_4^{2-} は電解により陰イオン交換膜を通して陽極室へ移行する。他方、陽極液中の水素イオンは陰イオン交換膜のために陰極室へ移動することができず、この結果、

陰極室硫酸第一鉄水溶液中の硫酸イオンは陽極室に電解透析して分離される。陽極室への硫酸の分離生成は、使用する陰イオン交換膜の性能に影響されるが、近年イオン交換膜の性能もかなり向上している。本研究のために、数種類の交換膜について比較実験を行ない、その結果、表1に示す陰イオン交換膜を使用した。使用した硫酸第一

表1 陰イオン交換膜の性能

名 称	スクリオンA-100	ネオセプター AF-4T	備 考
製 造 会 社 名	オルガノ商会	徳山ソーダ	
湿 潤 厚 さ mm	0.10~0.12	0.15~0.20	
交 換 基 の 種 類	強 塩 基 性	強 塩 基 性	
電 気 抵 抗 Ω/cm^2	4—6	1.8~2.5	0.5N NaCl中, 25°C
輸 率	0.9 <	0.98 <	25°C NaCl 水中
含水量 $\text{gH}_2\text{O}/\text{gr膜}$	—	0.25~0.35

図2 電解時間と鉄析出効率および陰極液 pH の変化

図3 陽極液硫酸濃度と鉄析出効率の関係

鉄7水塩は市販1級試薬および鉄鋼の硫酸酸洗廃液から工業的に生産されたもの（東洋鋼鉄製）である。

3. 実験結果

3-1 電解時間による鉄析出効率および陰極液 pH の変化

陰イオン交換膜（スクリオン A100）を使用した電解で、陰極液硫酸第一鉄の pH が2.5と1.4の電解液について、陽極液硫酸濃度を20, 100, 200 g/l とした場合の電解時間と鉄析出効率の関係を図2(a)に示した。

陰極液 pH が2.5で陽極液硫酸濃度が20 g/l の場合、電解2 h 後の鉄析出効率は94%であるが電解時間の経過とともに鉄析出効率は低下し6 h 後では58%に低下する。陰極液 pH が1.4で陽極液硫酸濃度が20 g/l の場合、電解2 h 後と4 h 後では鉄析出効率は62~64%でほぼ等しいが、6 h 後には55%程度に低下する。陽極液硫酸濃度が高い場合には電解2 h ~ 6 h の間の鉄析出効率は40%以下に低下し、電解時間の経過とともに鉄析出効率はさらに低下してゆく。陽極液硫酸濃度の高低にかかわらず、電解継続とともに鉄析出効率は低下することがいえる。この原因として、陰極液 pH の変化が考えられる。電解時間の経過と陰極液 pH の変化の関係を図示すると図2(b)のようになる。陰極液 pH が2.5で陽極液硫酸濃度が20 g/l の場合、電解2 h 後の pH は約1.7に低下し、6 h 後では約1.3に低下する。陰極液 pH が1.4で陽極液硫酸濃度が20 g/l の場合電解2 h 後で pH 1.3, 6 h 後で約1.2程度に低下する。陽極液硫酸濃度が200 g/l と高い場合は電解2 h ~ 6 h の間の陰極液 pH の低下は図に示すようにいっそう大きく、電解時間の経過とともに陰極液 pH は徐々に低下してゆく。

上記のように、電解時間の経過とともに鉄析出効率は低下し、これは電解時間の経過とともに陰極液 pH の

低下と対応しており、かつ陽極液硫酸濃度の影響をうけていることがわかる。

3-2 鉄析出効率および陰極液 pH におよぼす陽極液硫酸濃度の影響

鉄の電解と同時に硫酸回収を考慮する場合には、陽極室に生成する硫酸の濃度を高くすることが望ましい。しかしながら、陽極液硫酸濃度を変化させると陰極に析出する鉄効率が著しい影響を受けることがすでに示した図2からも伺える。そこで電解時間を2 h とした場合の鉄析出効率におよぼす陽極室硫酸濃度の影響を調べた結果を図3に示した。

陰極液 pH が2.6の溶液について、陽極液硫酸濃度を10 g/l とした場合に、鉄析出効率は約94%と高いが、陽極液硫酸濃度を200 g/l とした場合には、鉄析出効率はわずかに40%にすぎない。陰極液 pH が1.4の場合には陽極液硫酸濃度10 g/l で鉄析出効率63%, 200 g/l で22%の効率である。このように陽極液硫酸濃度が10 g/l の場合と100 g/l の場合では、鉄析出効率の差は約25~35%, 200 g/l の場合では40~55%にもおよぶ。

つぎに陽極液硫酸濃度と陰極液 pH の関係を図4に示した。電解前の陰極液 pH が1.4で電解2 h 後の pH の変化を示す。図からわかるように、陽極室硫酸濃度が高いほど、電解後の陰極室硫酸第一鉄溶液の pH 値の低下が著しく、陽極液硫酸濃度が10 g/l の場合には2 h 電解後の陰極液 pH は約1.3であるが、硫酸濃度が100 g/l では pH 1.15, 200 g/l では pH 0.85 程度まで低下する。

以上に述べた結果から、陽極液硫酸濃度が高いほど陰イオン交換膜を通して陰極液から陽極液へ電解透析する硫酸イオン量が減少するものと推定され、その結果、電解継続とともに陰極液硫酸第一鉄中の遊離硫酸量が増大して pH が低下し、pH の低下によって陰極への鉄析出効率が低下するものと考えられる。

図4 陽極液硫酸濃度と電解後の陰極液 pH との関係

図5 陽極硫酸濃度と硫酸生成効率の関係

3-3 硫酸生成効率におよぼす陽極液硫酸濃度の影響

陽極液硫酸濃度を高くしていった場合に陰極室硫酸第一鉄水溶液から陽極液へ電解透析する硫酸効率すなわち陽極室での硫酸生成電流効率は大きく変化すると考えられる。これらの関係についての実験結果を図5に示した。使用した陰イオン交換膜はスクリオンA-100である。硫酸量の測定は水酸化ナトリウムによる滴定法により、硫酸生成効率は電解電流効率で示した。

図から明らかなように、硫酸生成効率に対する陽極液硫酸濃度の影響は大きい。測定値のバラツキがやや大きい。陽極液硫酸濃度が10g/lの時硫酸生成効率は約88%、20g/lのとき約80%、50g/lのとき60~65%となる。陽極液硫酸濃度が100g/lと高くなると、硫酸効率は約20%程度に低下してしまう。陽極液硫酸濃度と硫酸透析効率との関係は、硫酸ナトリウム溶液について織田ら¹²⁾が得た効率よりも、硫酸濃度50g/l以下の低濃度において約10%低い値である。

つぎに、陰イオン交換膜としてネオセプターAF-4Tを用い、陽極液硫酸濃度30g/l以下の低濃度について陽極室への硫酸透析効率（生成効率）との関係を図6に示

図6 陽極液硫酸濃度と硫酸生成効率の関係

した。電解時間はおのの60 minである。図6(a)は、陽極液が硫酸溶液であり、(b)は(a)の各濃度の硫酸溶液に水酸化アンモニウムを少量ずつ添加して徐々に中和していった場合、添加した水酸化アンモニウムと化学的当量よりも余剰である硫酸濃度と硫酸効率の関係を示したものである。陽極液が硫酸のみの場合、硫酸濃度が5g/lのときに硫酸生成効率は88%、10g/lのときに約80%、15g/lのときに75%、20g/lのときに約72%であり、スクリオンA-100で得た

結果よりも数%低い値である。硫酸溶液に水酸化アンモニウムを加えていった場合、残留している硫酸量と硫酸生成効率の関係は、水酸化アンモニウムを加えない硫酸単独の曲線とよく一致している。このことは陽極液中に硫酸アンモニウム塩が存在しても硫酸効率への影響は小さく、陽極液中の遊離の硫酸量によって硫酸効率が決まることを示すものである。硫酸生成効率をできるだけ高くするために、陽極液中の硫酸濃度を低くしていくと、液抵抗のために電解電圧が上昇し、電解電力の増大をきたすが、電解電圧を低く保ち、かつ硫酸生成効率を高く保つためには、水酸化アンモニウムや、水酸化ナトリウム、あるいは水酸化カルシウムやこれらの炭酸塩などを用いて、陽極液中の硫酸濃度を低くおさえ、かつ液の電導度を高くすることが有効であるといえる。

図7は陽極液硫酸濃度が7g/l, 14, 19, 24, 29g/lの溶液に水酸化アンモニウムを添加していった場合の陽極液 pH と陽極室での硫酸生成効率の関係を示したもの

図7 陽極液 pH と硫酸生成効率の関係

図8 陰極液 pH と鉄析出効率の関係

である。図6と同様、陰極液は硫酸第一鉄7水塩350g/lに硫酸アンモニウム100g/lを添加した溶液で、陰極液pH5.0、電流密度3A/dm²、ネオセプター使用、電解60minである。陽極液pHが1のとき硫酸生成効率は約80～90%、陽極液pHが1.5では硫酸生成効率は90～93%、pH2では95%と高い硫酸生成効率を保つことができることがわかる。

以上に記したように、不溶性陽極を用い、陰イオン交換膜を使用した2室電解において、陰極液硫酸第一鉄水溶液中の硫酸根を、硫酸として高い濃度で陽極室に生成させることは、硫酸生成効率が著しく低下するために困難であり、この点を考慮して、陽極室に生成させる硫酸濃度は50～60g/lが上限と考えられ、硫酸生成効率を高く維持するためには、陽極液硫酸濃度はできるだけ低く保つことが必要であり、水酸化アンモニウムやアルカリを添加して電導度を保ち、硫酸濃度をpHで0.5～3程度に保つことは、陽極に生成する硫酸効率をきわめて高く保つために有効であるといえる。

陽極室に生成する硫酸濃度を50～60g/l以上に高くし、かつ硫酸の生成効率をより高く保つために、陽極室と陰極室の間に、さらに第3の中間室を設け、中間室に低濃度の硫酸水溶液を用い、陽極室に高濃度の硫酸を生成させる3室電解法が有利であることが明らかとなったが¹³⁾、この結果については省略する。

3-4 鉄析出効率におよぼす陰極液 pH の影響

陰極室硫酸第一鉄水溶液 pH と鉄析出効率の関係について、pHを0.6から3.4と変化させた場合の結果を図8に示した。

図8からわかるように、陰極液のpHは鉄析出効率を左右する最大の要因であり、pHが0.6程度では鉄析出効率はほぼゼロである。pHが2～2.5以下の範囲では、pHの変化に対する鉄析出効率の変化は大きく、pHの

図9 鉄析出効率と陰極液 pH の関係

低下とともに鉄析出効率は急激に低下する。陰極液pHが2.5の場合、鉄析出効率は90～94%、pHを3.0以上とすれば鉄析出効率を95～99%とすることができる。pH3.0以下においては、硫酸第一鉄濃度が400g/lよりも600g/lと高いほうが鉄析出効率が高い。

硫酸第一鉄の単純浴および硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸マグネシウムをそれぞれ別個に100g/l添加した浴について、陰極液pHを3.0から6.0の範囲で変化させた場合の鉄析出効率との関係を図9に示した。

陰極液pHが3.0の場合、鉄析出効率は92.5から96.7の間にあり、硫酸ナトリウム添加浴が低く、硫酸アンモニウム添加浴が高い効率を示す。pHを4.0にあげると、鉄析出効率はすべて99%以上となりpH5.0の場合も同じである。pHを6.0とすると硫酸ナトリウム添加浴で96.6%、単純浴で98%に低下し、硫酸マグネシウム添加浴でも若干低下傾向を示し、硫酸アンモニウム添加浴では効率は低下しない。

硫酸第一鉄水溶液に添加する塩の種類によって、pHの変化に対する鉄析出効率の変化に差があるということがいえる。

4. 考 察

陰イオン交換膜を使用した2室電解において、陰極液pHと陽極液硫酸濃度が鉄析出効率および硫酸生成効率にきわめて大きい影響をおよぼすことがわかった。

陰イオン交換膜は理想的には陰極液中の陰イオンである硫酸根のみを陽極液中に透過せしめ、陽イオンに対しては完全に阻止効果を持つべきであるが、陽極室硫酸濃度が高くなるにつれて陰イオン交換膜中の硫酸根の輸率は低下し、代わりに陽極液中に増大した水素イオンの輸率が大きくなり、陽極液中の水素イオンが陰イオン交換膜

を通して陰極液中に透析してくる。この結果、陰極液の pH は低下し鉄析出効率は低下する。また、陰イオン交換膜の特性として、電場を与えなくても膜をはさんで接する両側の溶液の濃度差による拡散透析が起こるため、陽極液硫酸濃度が高いと濃度差による駆動力のために電解準備中や電解中の微少電流に抗して陽極液から陰極液への硫酸の透析が起こりうるものと考えられる。

図 2 に示すように、電解時間の経過とともに陰極液 pH が低下し、鉄析出効率も低下してくることは、陽極室に透析する硫酸効率が鉄析出効率を下回することに起因し、しかも電解継続とともに陽極液硫酸濃度はしだいに増大し、この結果、硫酸透析効率は低下し、陽極室から陰極室へ透析する水素イオン量が増大し、陰極液 pH の低下と鉄析出効率の低下が進む。これらの低下の度合いは電解電流に対する陰極液量および陽極液量によって変化し、液量が少ないほど低下が大きいことはいうまでもない。電解時間の経過にもともなう鉄析出効率および硫酸生成効率を高い値で一定に保つためには、陰極液 pH および陽極液硫酸濃度を所定の値に常に一定に保持することが必要であり、鉄析出効率と硫酸生成効率が同一の場合には電解系は均衡を保つが、これらが同一でない場合にはこの差をなくす方向に電解系は移動する。

5. 結 論

不溶性陽極を用い、陰イオン交換膜を使用した 2 室電解槽で陰極室に硫酸第一鉄水溶液を主液とし陽極室に硫酸を生成させる電解において、陽極液硫酸濃度と陰極液 pH の間には密接な関係があり、これらは陽極室での硫酸生成効率および陰極での鉄析出効率に大きな影響をおよぼすことがわかった。

電解時間の経過とともに陽極液硫酸濃度が増大し、陰極液 pH は低下し鉄析出効率が低下する。

陰極液 pH は陽極液硫酸濃度が高いほど電解中に低下する。

陽極室における硫酸生成効率は陽極液硫酸濃度が低いほど高く、濃度 5 g/l で約 88%、50 g/l で約 65% の効率である。陽極液に水酸化アンモニウムなどを加えて可溶性塩を作り pH を 0.5~3 に保てば、硫酸生成効率は約 75% 以上 96% と高くすることができる。

鉄析出効率は陰極液 pH に大きな影響をうけ、陰極液 pH 2.5 で 90~94%、pH 3.0 以上で 95%~99% の効率となる。pH 6.0 では効率がやや低下し、硫酸ナトリウム添加浴で低下が大きい、硫酸アンモニウム添加浴では効率の低下はない。効率の点から好ましい範囲は pH 2.5~6 である。

陰極液 pH が比較的低い場合、硫酸第一鉄濃度が高いほうが同一 pH に対して鉄析出効率は高くなる。

電解時間の経過にもともなう鉄析出効率および硫酸生成効率を一定に保つためには、陰極液 pH および陽極液硫酸濃度を所定の値に常に一定に保つことが必要であり、鉄および硫酸の効率を高く保つためには、陽極液硫酸濃度を約 50~60 g/l 以下、陰極液 pH を約 2.5 以上に高く保つことが必要である。

(1973-7-26 受理)

(昭和 42 年 10 月、化学関係学協会連合大会および昭和 47 年 11 月、本協会第 46 回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) D. Belcher, Trans. Am. Electrochem. Soc., **45**, 455 (1924)
- 2) Cunningham, U. S. P., 2852452, Sept., (1958)
- 3) 清山哲郎, 電気化学, **33**, 527 (1965)
- 4) 尾上康治, 電気化学, **33**, 530 (1965)
- 5) 小坂勇次郎, 清水 博, イオン交換膜 (1963, 共立出版社)
- 6) 山辺武郎, 妹尾 学, イオン交換樹脂膜 (1964, 技報堂)
- 7) F. Helfferich, Ion Exchange (1962, Mc Graw Hill)
- 8) 永松政俊, 清山哲郎, 坂井 渡, 電気化学, **24**, 79 (1956)
- 9) 石橋信彦, 清山哲郎, 坂井 渡, 電気化学, **24**, 321 (1956)
- 10) C. Horner et al, Indust. Eng. Chem., **47**, 1121 (1955)
- 11) G. W. Bodamer et al., U. S. P., 2810686, Oct., (1957)
- 12) 織田健一, 富沢 利, 斎藤武男, 電気化学, **29**, 154 (1961)
- 13) 近藤嘉一, 福永博之, 特公昭 46-21089 (1971)