硫酸亜鉛溶液中における鉛陽極の腐蝕* (第1報)

—電流密度の影響—

正 会 員 伊 藤 尙**

正 会 員 芝 野 阿***

Studies on the corrosion of Lead Anode in the Zinc Sulfate Solution (Part 1)

—Effect of Current Density—

Hisashi ITO and Tetsuo SHIBANO

We studied the effects of current densities on the anodic corrosion of pure lead and silver-containing lead anodes in electrolytic zinc deposition. The results were as follows: With pure lead anode, the lead content of zinc deposit was not materially affected by the current density up to about 4A/dm^2 , but when raised to $6\text{--}10\text{A/dm}^2$, it was considerably increased. The lead contents of zinc deposits at the current density above 6A/dm^2 decreased rapidly with the increasing silver content of lead anode up to about 0.5% ; above this its change became practically negligible. The amount of anode slime behaved like this. The anode potential decreased gradually with the increase of silver content of the lead anode.

1. 緒 言

硫酸亜鉛溶液を主体とする亜鉛の電解採取に関する研究は従来より数多くの研究結果が発表されているがその多くは電流効率の改善に対する研究であつて、電解亜鉛の純度、特に不純物としての鉛含有量が重視されるに至つたのは比較的最近のことである。

しかして析出亜鉛中に混入する鉛は陽極として使用する鉛、あるいは、鉛—銀合金の表面被膜の崩壊が主原因りであることは明らかであり、この陽極腐蝕に対する電流密度、電解液の組成、温度、液中のある種の不純物、電解時間、及び陽極の種類等の影響との相互関係を明らかにするのが本研究の目的である。

われわれは、まず、電流密度の陽極腐蝕に対する影響を陽極電位、析出亜鉛中の鉛量、陽極崩壊で出来るスライム量等によつて検討し同時に電流効率をも求めた結果について報告する。

2. 実 験 方 法

実験装置は電解用の直流電源以外は前報²⁾のものをそのまま使用した。本実験では陽極電位測定の際に前回の半波整流の電源では検流計の停止点が求められないので6V電池を使用した。

電解液としては亜鉛 60g/l、遊離硫酸 100g/l¹⁾の純粋溶液 1l を用い、電解継続中液組成を一定に保つために亜鉛 160g/l の中性硫酸亜鉛溶液を補給液として使用した。電解液温度 35°C 、両極間距離 5cm、両極の電解有効面積は $10\text{cm} \times 5\text{cm}$ 、電解時間 8hr。添加剤を用いなくて電流密度 2, 4, 6, 8, 10 A/dm^2 の5種類について実験を行つた。

陽極は含銀量 2.5% までの純鉛及び鉛—銀合金11種類を鑄造圧延後、大きさ $5.6\text{cm} \times 10.6\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ の無孔極板とし、わら灰中で 120°C 前後で 48hr. 焼鈍を行い、表面状態の陽極腐蝕に及ぼす影響を考慮して50%醋酸を電解液とし 0.4A で 1min. 間予備腐蝕を行つた直後に使用した。

陰極は陽極と同じ大きさの 99.94% アルミニウム圧延板を 100mesh 以下のわら灰で研磨仕上をし、両極とも電解有効面積以外の部分はデコチンスキーセメントを塗布して使用した。

陽極電位の測定には1規定のカロメル電極を標準電極として直接法によつて行い、析出亜鉛中の鉛はポーラログラフ法によつて求めた。

3. 実 験 結 果

3.1 陽 極 電 位

第1図は1例として電流密度 6A/dm^2 における陽極の中央部(第4図のCの位置)での陽極電位の時間的变化

* 昭和31年8月4日受理 昭和29年秋季講演会講演

** 工博 九州大学教授 冶金学教室

*** 愛媛大学講師 冶金学教室

を示すが、陽極電位は含銀量の増加とともに減少し、電解初期の1hrにおいて陽極中の銀含有量0.5%前後を境としてこれ以下の銀含有量の陽極では陽極電位は急激に減少し、それ以上の含銀量の陽極では徐々に増加する傾向が各電流密度とも認められた。曲線の形から考えて、初期の陽極電位上昇は前者の場合にもあるが、ただ非常に急激なので測定範囲に入つて来ないものと思われる。なお電流密度の増加にともなつて陽極電位は増加するが、その増加の程度は陽極中の含銀量の増加による減少ほど顕著ではない。この現象は鉛陽極のいわゆるフォーミングの進行に関係があることであり、さらに考察を要する。

3・2 析出亜鉛全量中の平均鉛含有量

各電流密度と陽極中の含銀量の変化による析出亜鉛全量中の平均鉛量の関係は第2図に示すように、純鉛陽極では析出亜鉛全量中の平均鉛量は電流密度の増加とともに電流密度 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 以上で著しく増加するが、陽極中に

銀が入ると電流密度が高い程急激に減少し、含銀量約0.5%以上の陽極では析出亜鉛全量中の平均鉛量は大差ない。

3・3 スライム量

電解終了後の電解液中のスライム量と電流密度の関係は第5図下半のように、スライム量は析出亜鉛全量中の

第1図 陽極電位の時間的变化

第2図 析出亜鉛全量中の平均鉛量に対する電流密度の影響

(1)

(2)

(3)

第3図 (1)~(5) 析出亜鉛中の鉛分布に対する

第4図 陽極電位測定位置と電位の関係(純鉛陽極)

平均鉛量と同様に陽極中の含銀量約0.5%までは電流密度が増加し陽極中の銀含有量が少ないほど多いが、これ以上の含銀量の陽極ではほとんど変化しない。

3・4 析出亜鉛中の鉛の分布

析出亜鉛を左右、上下両方向に5等分してそれら試料中の鉛含有量をしらべた結果、左右方向での鉛含有量は各部分ともほとんど同一の結果を示すが、上下方向のそれは第3図1~5に示すように、たとえば第3図3においては陽極中の銀の少ないうちは上下両端に著しく多く中央に少なくなる。この影響も銀の多くなる程急減し、0.30%以上では認められなくなりもちろん鉛も全体に低くなっている。

この事実は第4図の純鉛陽極における上下方向の陽極電位が大差ない結果と考え合せて、陰極上部(A)では両極から発生するガスの上昇によつて陽極表面から剝離

第5図 スライム量と析出亜鉛全量中の平均鉛量との関係

した過酸化鉛がこの部分に多く浮遊しているため、また下部(E)では比重の関係で沈澱しているスライムが混入するため鉛が多くなるものと考えられる。

なお電流密度の増加によるスライム量の増加の影響は析出亜鉛全量中の平均鉛量に対して第5図に示すようにスライム-陽極中の銀含有量曲線と同じ傾向を現わす結果となり、析出亜鉛中の鉛分布に対しては電流密度2A/dm²の場合はB及びEの部分が多く、電流密度の増加とともに上下両端と中央部との鉛量の差が著しくなつて現われている。

3・4 電流効率及び浴電圧

電流効率と電流密度の関係は第6図に示す通り電流密度の増加による影響は余り明瞭でなく陽極中の含銀量の増加によつて幾分減少するようである。また浴電圧は第7図にみるように電流密度が低く陽極中の含銀量が増加する程低い値を示す。

4. 結 論

亜鉛電解における陽極腐蝕について、陽極中の銀含有量0~2.5%まで

(4)

る電流密度及び銀含有量の影響

(5)

第6図 電流効率と電流密度の関係

の陽極11種類を用いて電流密度 2~10A/dm² までの影響を実験した。

(1) 純鉛陽極の腐蝕は電流密度の増加とともに増加するが、その程度は 6A/dm² 以上において特に著しい。

(2) 鉛—銀陽極の腐蝕は含銀量約 0.5% 以下の陽極では含銀量が多くまた電流密度が高くなる程急激に減少する。

(3) 陽極中の銀は電流密度 6A/dm² 以上で陽極腐蝕の防止に有効に働き、含銀量約 0.5% 以上での陽極腐蝕程度は大差ない。

第7図 浴電圧に対する電流密度の影響

本実験は文部省科学研究費総合研究「湿式製錬の基礎」の一部で行ったものである。

参考文献

- 仲田旭：探鉱冶金月報，昭和11年2月，33~45頁
唐島謙：日本鉱業誌，Vol. 54, No. 647, 昭和14年3月，pp. 159~160
Livio Cambi et al: C.A.Vol. 33 No. 6 March 1939 pp. 20428
A. E. Koenig et al: Trans. Am. Electrochem. Soc. Vol. 79 1941 p. 331~345
松浦二郎：日本化学雑誌，Vol. 73. No. 4, 昭和27年4月，pp. 219~222.
- 芝野敬何：日本鉱業誌，Vol. 57, No. 760, 昭和26年10月，pp. 513~6.

特 許 出 願 公 告 (鉱業関係)

公告番号	分 類	願書番号	発 明 の 名 称	出 願 人	
				都府県国籍	氏 名 (名称)
(抗) 10751	9B4	26—8060	金属坑道支柱用錠装置	独 国	ヘルマン，シュワルツ，コムマ ンデイト，ゲゼルシャフト
10752	9C9 (10G1)	30—18530	ウラン鉱等の選鉱法	東 京	三菱金属鉱業(株)
10754	10E11 (15F26)	30—5968	イルメナイト鉱より純度の高いチタン スラグの製造法	埼 玉	横 枕 留 蔵
10903	10C141 (10E121)	30—18172	スポンジ・チタン製造用金属マグネシ ウムの精製方法	兵 庫	大阪チタニウム製造(株)
10904	10E121	29—22960	金属チタニウム製造装置	〃	石 塚 博
10905	10G22 (10G1)	30—10668	ペグマタイト系鉱石より酸化ウランの 製造法	大 阪	大阪金属工業(株)
10906	10J11	28—19258	含クロム鉄鉱石から製鉄原料を得る処 理方法	東 京	八 幡 製 鉄
10907	10J131 (10E11)	30—21059	チタン鉄鉱より高チタン滓原料である 海綿鉄を製造する方法	〃	東北電化工業(株)
10910	10M1	30—22880	亜鉛浸出鉱滓の脱鉛方法	〃	東邦亜鉛(株)
2	10J11	30—17087	硫酸焼鉱の脱銅法	大 阪	田 中 志 郎
3	10J131 (10E11)	30—24282	含チタニウム鉄鉱より高級鉄粉及び高 チタン滓を製造する方法	〃	福 田 充 美
7	10R121	29—10576	低品位硫黄鉱の処理法	米 国	ドル，オリバー，インコ ーポレーテッド
301	9A12 (111F0)	29—12823	放射能測定による断層並びに温泉探査 法	埼 玉	落 合 敏 郎
302	10C121	29—27805	マグネシウムの電熱式製法	独 国	クナップザック，グリースハイ ム，アクチエンゲゼルシャフト