669.347

銅電解精製の添加剤に関する研究 (第1報)*

——膠および塩酸添加の効果について——

正 会 員 今 井 直**
正 会 員 八 嶋 舜 一***

On the Addition Agents of Copper Electrolytic Refining (1st Report)

——Effect of gelatine and hydrochloric acid
on cathode polarization potential——

Choku IMAI and Shun-ichi YASHIMA

We have investigated the effect of addition agents by measuring the cathode polarization using Haring Cell, and have got results as follows.

(1) The diminution of gelatine in electrolyte was caused by hydrolysis and electric adsorption of gelatine, and the latter was more remarkable in the case of practical refining.

(2) During electrodeposition of copper at above 1.5A/dm, the slopes of Dk-E curves were smaller in case of electrolytes containing both gelatine and hydrochloric acid than in case of that containing gelatine alone. The addition of both gelatine and hydrochloric acid increased "throwing power" of copper electrolytes.

1. 緒 言

銅の電解精製においては、普通電解液として硫酸酸性の硫酸銅溶液が用いられており、添加剤として膠および塩酸（または食塩）が古くから用いられている。膠の効果ならびに作用機構については昔から多くの研究があり、添加剤として有効であるということは多くの研究例や実操業の経験から認められているところであるが、塩酸または食塩のような塩化物の効果については、まだはつきりしない点が多いのである。

しかし塩化物の効果が全くないというわけではなく、たとえば電解液中の Ag を沈澱させたり、また As, Sb, Bi 等の沈澱剤として働いて、これ等がカソード中に入るのを妨げるということはよく知られている¹⁾²⁾。ところがこれ等の目的に対しては、ごく少量の塩化物があれば充分で³⁾ 普通用いられている Cl の濃度、すなわち 10~50 mg/l は必要としない。塩化物を添加すると Sb, Bi 等は酸塩化物となつて沈澱するという説があるが Yao³⁾ はそれを否定し、CuCl が生成してこれが沈澱する際に Bi 等は吸蔵されて沈澱するものとし、また Gauvin および Winkler 等⁴⁾ は CuCl が一種の添加剤として働くこと指

摘しており、液中の Cl 濃度が Ag, As, Sb, Bi 等と結合する以上に必要であることを示唆している。

また塩加物を添加した場合の陰陽両極の分極電圧および電着物の組織等についても多くの研究があり、^{5~8)} Cl が分極電圧と電着物の grain size に影響を与えることは確かである。

以上は塩化物を単独に添加した場合の効果であるが、膠と塩化物とを併用した場合に起る現象については、これまで、あまり研究されておらず、最近では Winkler 等⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾ の研究があるだけである。

筆者等は膠を添加した場合に見られる均一電着性の増大が塩化物の添加によつて如何に影響されるかを調べるために Haring Cell¹¹⁾ を用いてカソード分極の測定を行い、Dk-E 曲線をいろいろな場合について求め、この結果、膠と塩化物とを併用することによつて、実操業で用いられている電流密度またはそれ以上のところで均一電着性がよくなることを発見した。これ等の実験結果およびそれに付随して行つた膠および塩化物に関する実験の結果について述べる。

2. 実 験 方 法

電解液を作るには、自社製の硫酸銅を約 400°C で加熱して無水物に変えると同時に、残存している微量の膠を分解させたものと、自社製の純硫酸とを用いた。添加剤

* 昭和31年12月17日受理 昭和31年10月 日本鉱業会秋季大会で講演

** 日本鉱業株式会社 日立鉱業所電鍍課長

*** 日本鉱業株式会社 日立鉱業所電鍍課

の膠は市販の「板状ゼラチン」を、また、塩酸は試薬一級のものを用いた。

カソード分極は硬質塩化ビニール製の Haring Cell（内法寸法 長32cm×幅10cm×深13cm）を用いて測定し Cell 使用時の断面積は 10cm²角（1dm²），陽陰両極 2 枚の中間極の極間隔はいずれも 10cm とした。

陰陽両極は純銅板とし、充分に摩いた後アルカリ電気洗滌を行つたものを測定の都度取りかえて使用し、中間極は 20mesh の銅網を用いた。電位差はポテンショ・メータで測定した。電解液の組成は特別の場合を除き Cu 40g/l, H₂SO₄ 200g/l とした。

3. 実験結果および考察

3.1 電解液に添加した膠の消失について

膠添加直後の電解液ではカソード分極が著しく大きい、電解を続けると比較的短時間でそれが低下することは多くの人々により認められている。この分極の低下は電解液中の膠の消失によるものであるが、膠の消失は膠が電着中に入る^{4)12~20)}ためばかりではなく、膠が電解液によつて分解されるためでもあろうことは容易に考えられる。筆者等は実験における膠の消費に電着と分解のいずれが大きい役割を果しているかを調べてみた。

（1）分解による膠の消失：——まず電解液により分解される膠を調べるために、Cu40g/l, H₂SO₄ 200g/l の電解液にゼラチン 10mg/l を添加した液を作りこれを二分して一方は 25°C に、他方は 55°C に保つて放置し、一昼夜ごとにこれらの液を Haring Cell に移して Dk2A/dm² 液温 55°C におけるカソード分極を測定しゼラチンの消失状況を調べた。その結果を第 1 表に示した。

第 1 表 放置時間とカソード分極

放置時間 hr	0	24	48	72
温度				
25°C	110	107	104	99
55°C	110	75	38	35

第 1 表で表中の数字はカソード分極を mV で示したものであり、なおこの電解液にゼラチンを添加しない場合のカソード分極は 28mV であつた。この結果から液温 55°C で放置した場合は電解を行わなくてもかなり急激に分極は減少し、72 時間後には無添加に近いカソード分極となるが、25°C で放置した場合は、カソード分極の減少は極めて小であることがわかる。一方ゼラチンそのものは水溶液の状態では沸騰点近くで長時間加熱しても分解せず電解液の中に入れてはじめて分解することも別の実験で明らかになつた。

これらの事実はゼラチンが類似蛋白質の一種で、電解液中の酸によつて分解されるということで説明出来るがそれを確認するために次の実験を行つた。

第 2 表の（a）で示すような A, B, C および D の 4 種の液を作り、いずれも 55°C で 24hr 放置した後、A と D, B と C を等量ずつ混合して直ちにこの 2 つの液について Haring Cell を用いて（55°C, 2A/dm²）カソード分極を測定した結果第 2 表の（b）で示すような結果を得た。なお、ゼラチンを含まない B 液と D 液とを混ぜ、測定前にゼラチンを添加した液のカソード分極は 108mV であつた。混合液は測定時はいずれも Cu40g/l, H₂SO₄ 200g/l で（A+D）液は混合前ゼラチンが Cu と共存して H₂SO₄ と共存しなかつたものであり、（B+C）の液は H₂SO₄ と共存して Cu と共存しなかつたものであるからゼラチンの分解には H₂SO₄ のみが働き、Cu は無関係であることがわかつた。

第 2 表 ゼラチンの分解に対する Cu, H₂SO₄ の働き

（a）混合前の液の組成

液	Cu (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)	ゼラチン (mg/l)
A	80	—	20
B	80	—	—
C	—	400	20
D	—	400	—

（b）混合液のカソード分極

液	カソード分極(mV)	備 考
A+D	108	ゼラチンは混合前 Cu と共存
B+C	42	ゼラチンは混合前 H ₂ SO ₄ と共存
B+D	108	測定前ゼラチン 10mg/l 添加

次にゼラチンの分解による消失に Cl が影響するかどうかを調べるために Cu40g/l, H₂SO₄ 200g/l の電解液にゼラチン 10mg/l を添加し、これに HCl を Cl 20mg/l となるように添加したものと、HCl を添加しないものとをいずれも 55°C で 24hr 放置し、カソード分極を測定して第 3 表に示したような結果を得た。

第 3 表 ゼラチンの分解におよぼす Cl の影響

試験番号	時 間	添加前 ゼラチン 10mg/l	
		HCl なし	HCl あり (Cl 20mg/l)
No. 1	添 加 直 後	108	118
	24 時 間 後	68	51
No. 2	添 加 直 後	108	123
	24 時 間 後	71	55

この結果 HCl を入れたものは添加直後のカソード分極は大きくなるが、時間の経過による分極の低下は HCl の共存によつて促進されることがわかる。これについては実験を繰返し行つた上でなければ決定的なことは言えないが、ゼラチンゲルのブル化を促進するという HCl の性質²⁷⁾と関連があるのではないかと考えられる。

（2）電着による膠の消失：——Cu40g/l, H₂SO₄ 200g/l の電解液にゼラチン 10mg/l を添加し、Dk2A/dm²（ブス電流 14A）、液量 4.8l で液温を 55°C に保つて 48hr 電解した液と、電解を行わず 55°C で 48hr 放置した液に

についてカソード分極を測定して第4表の結果を得た。

第4表 電解した場合としない場合のゼラチンの消失

液	カソード分極 (mV)
ゼラチン添加直後の液	108
48時間電解後の液	28
48時間放置後の液	37

この場合ゼラチンを添加しない時のカソード分極は28 mVで、48hr 電解したものは完全にゼラチン無添加の状態にもどつていくことがわかる。

前の実験で55°Cの温度では液中の酸による分解もかなり著しいことがわかつているので、これも前の実験で分解がほとんど起らないことがわかつている25°Cで電解を行い、ゼラチンがどの程度の速さで消失するかを調べることにした。この場合は液温が低いので硫酸銅の結晶が晶出するといけないので、特に電解液の組成を $\text{Cu } 30\text{g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 150\text{g/l}$ としてゼラチン 10mg/l を添加した。

この液 3.1l を用い25°Cでブス電流を0, 3, 6および9 Aとして電解した各々の場合につき、通電時間0, 3, 5および24時間の時、液を Haring Cell に移してカソード分極を測定した結果* を第5表に示した。

第5表 25°Cで電解した場合のカソード分極の低下

通電時間 (hr)	0	3	5	24
電解電流				
0A	105	105	104	101
3A(Dk 0.5A/dm ²)	105	104	95	43
6A(Dk 1.0A/dm ²)	105	90	84	38
9A(Dk 1.5A/dm ²)	105	69	49	37

(注) 表中の数字はカソード分極 mV

この液でゼラチンを添加しない時のカソード分極は30 mVであり、通電開始後24時間では無添加の場合との差が非常に小さくなつており、ゼラチンは25°Cでも電解を行えばかなり急激に消失することがわかる。また、通電開始後3hr, 5hrの時のカソード分極を見ればわかるように、電解電流が大きい程ゼラチンの消失が速い。

また、前に示した第1表の値のうち、電流を通じないで55°Cで24hr 放置した後の分極が75mVであつたのと比べて見ると、第5表の24hr 後の分極はいずれもそれより小で、ゼラチンの消失は電着による方が著しいことがわかる。

3.2 膠および塩酸を併せて添加した場合の均一電着性について

電解で均一電着性をよくするためには、電流密度の増大によるカソード分極の増大が急であること、すなわち電流密度一分極曲線(Dk-E曲線)の勾配がゆるやかでなければならぬということとはよく知られている。^{21)~27)} また膠がDk-E曲線の勾配をゆるやかにするのに役立つこともよく知られている。³⁾¹¹⁾²¹⁾ しかし膠と塩酸(または食塩)とをあわせ加えた時のDk-E曲線についてはあ

まり研究されていない。筆者等はゼラチンおよび塩酸をそれぞれ単独に添加した場合と、両者をあわせ加えた場合とのDk-E曲線を求めて比較した。

実験はすべて Haring Cell を用いて行い、電解液は $\text{Cu } 40\text{g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 200\text{g/l}$ のものを用いた。Haring Cell による分極測定では20minで定常状態に達するので、電流密度を変化させてから20min後に分極を測定した。

(1) ゼラチンのみ添加した場合：—電解液にゼラチンのみを添加した場合のDk-E曲線は第1図のようになつた。

ゼラチンのみを添加した場合はゼラチン量の増大とともにカソード分極は大となるが、ゼラチン 1mg/l 以上の場合、 $\text{Dk } 1.5 \sim 2.0\text{A/dm}^2$ およびそれ以上のところで曲線の勾配が急となり、特に 5mg/l 以上の場合には 2.0A/dm^2 以上のDkのところでは直立に近い状態となつてい

(2) 塩酸のみを添加した場合：—電解液に塩酸のみを添加した場合は第2図のようなDk-E曲線を得た。

カソード分極は塩酸のみを添加した場合は一般に無添加の場合より低く、 $\text{Cl } 10\text{mg/l}$ の場合が最も低い。これより塩酸のみの添加は均一電着性をよくすることに役立たないことがわかる。

(3) ゼラチンと塩酸とを併用した場合：—ゼラチン $1, 5, 10, 20, 30\text{mg/l}$ を添加した電解液のおおのに塩酸を Cl が $10, 20, 30, 50\text{mg/l}$ となるように添加した液についてDk-E曲線を求めた結果を第3図のAからEまでに示した。

いずれの場合も $\text{Dk } 1.5\text{A/dm}^2$ 以上のところでDk-E曲線の勾配が、ゼラチンのみの場合よりもゆるやかで実操業で用いている程度のDkすなわち $1.5 \sim 2.0\text{A/dm}^2$

第1図 ゼラチンのみ添加した場合の電流密度カソード分極曲線

* カソード分極の測定は液温 55°C, Dk 2A/dm² で行つた。

第2図 塩酸のみを添加した場合の電流密度—カソード分極曲線

【おおよそそれ以上の D_K での均一電着性が塩酸の併用によつてよくなることがみとめられた。

（4）得られた D_K -E 曲線についての考察：—電解液に膠を添加する目的はこれによつてカソードの電流密度—分極曲線（ D_K -E 曲線）の勾配をゆるやかにしてカソードの電着を均一ならしめること、すなわち電解液の“throwing power”を大ならしめる点にある。

ところが第1図に示したようにゼラチンのみを添加した場合には実操業で用いる程度の D_K すなわち $1.5 \sim 2.0$ A/dm^2 およびそれ以上のところで、 D_K -E 曲線の勾配が直立に近い位に急となり、均一電着性をよくするには、あまり役立たないことがわかった。このような結果は、穴沢のもみとめている。穴沢はゼラチン $1mg/l$ 以上の場合に $1.5A/dm^2$ 以上の D_K のところで、 D_K -E 曲線の勾配が直立に近い状態になることをみとめ、実操業の電解液の場合はもちろんのこと、普通の硫酸と硫酸銅とからつくった電解液の場合にはこのような現象があるが、極めて純粋な硫酸と硫酸銅とからつくった電解液ではこの現象がみとめられないということを実験で知り、化学分析ではみとめられない程度の極微量の不純物が D_K -E 曲線の勾配を大ならしめるとしている。筆者等の用いた電解液も穴沢が用いた程純粋なものではないので D_K -E 曲線の勾配が大となつたものと考えてよいが、単独ではカソード分極を特に増大する作用のない塩酸を併用することによつて何故、ゼラチンのみの場合の D_K -E 曲線の勾配を小とすることが出来るのであろうか。また、何故、ゼラチンのみの場合に $D_K 1.5 \sim 2.0 A/dm^2$ およびそれ以上のところで勾配が大となるのであろうか。

第3図 ゼラチンと塩酸とを添加した場合の電流密度—カソード分極曲線

これらは Hospadaruk と Winkler¹⁰⁾ の実験結果および彼等のいう active area なる考え方を借りれば次のように説明出来る。

すなわち、セラチン単独添加の場合は D_K が大きく分極が比較的大きい時は、As, Sb, Bi 等（おそらく極微量に存在するのであろう）がカソード面に析着して局部電池をつくり、カソード面を侵してセラチン添加による、active area の減少を妨げるために、真の D_K の減少については分極の増大が行われなくなつて D_K -E 曲線の勾配が急となるが、塩酸を併用すると As, Sb, Bi 等と Cl との化合物が出来てカソードに析着しなくなるかあるいはそれらが吸着して active area を減少させるかのいずれかまたは両方が起つて分極の増大を妨げることがなくなるので D_K -E 曲線の勾配がゆるやかになるものと考えられる。

この考え方が正しいかどうかは、今回用いた電解液よりもはるかに純粋な液と、逆にはるかに不純な実操業程度の液との両者について同様な実験を行つてたしかめたいと思う。

4. 総 括

Haring Cell を用いてカソード分極を測定して、銅の電解精製で添加剤として用いられる膠および塩酸の効果を研究し次のような結果を得た。

1) 電解液に添加した膠は電流を通さないで放置するだけでも液温が 55°C の場合は 72 時間でその大部分が消失することをみとめた。液温を 25°C とした場合は膠の消失は極めて小であつた。

2) 電流を通さない場合の膠の消失は電解液中の遊離酸による膠の分解によるものであることを確かめた。

3) 膠を添加した電解液に電流を通ずると、25°C でも比較的短時間で液中の膠が消失することをみとめ、その消失の速度は硫酸による分解よりも速いことをみとめた。電流を通じた場合の膠の消失はそれがカソード中に入るためであると考ええる。

4) 膠と塩酸との両者を電解液に添加すると膠単独の場合に比して電流密度一分極曲線 (D_K -E 曲線) の D_K 1.5~2.0 A/dm² およびそれ以上の部分の勾配がゆるやかになり、均一電着性がよくなることをみとめ、その現象について若干考察を行つた。

終りに本研究を行うに当り、終始御指導、御鞭達を受けた当日立鋳業所江上所長、鶴本製錬部長に対し厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Chin Yu Wen and Edward Kern: Trans. Am. Electrochem. Soc. 23 (1913), 266.
- 2) Yu Lin Yao: Trans. Electrochem. Soc. 86 (1944), 365.

- 3) 穴沢健次: 古河電工時報 特集号 (昭和 26 年 4 月)
- 4) W. H. Gauvin and C. A. Winkler: J. Electrochem. Soc. 99 (1952), 71.
- 5) F. Foerster: Electrochem. Wässerigen Lösungen (1923), p. 521.
- 6) 石川正: 古河電工時報 金物第 2 号及び 3 号 (昭 10).
- 7) K. Arndt: Technische Elektrochemie (1929), p. 297.
- 8) E. W. Rouse and P. K. Aubel: Trans. Electrochem. Soc. 52 (1927), 189.
- 9) L. Mandelcorn, W. B. McConnell, W. Gauvin and C. A. Winkler: J. Electrochem. Soc. 99 (1952), 84.
- 10) V. Hospadaruk and C. A. Winkler: J. Metals 5 (1953), 1375.
- 11) H. E. Haring: Trans. Am. Electrochem. Soc. 49 (1926), 417.
- 12) E. Müller and P. Bahntje: Z. Elektrochem. 12 (1906), 318.
- 13) A. Sieverts and W. Wippelmann: Z. anorg. Chem. 93 (1916), 1287.
- 14) E. B. Spear: Trans. Am. Elektrochem. Soc. 22 (1912), 281.
- 15) E. B. Spear, C. Chow and A. L. Chesley: ibid. 22 (1912), 277.
- 16) W. D. Bancroft and T. R. Briggs: ibid. 22 (1912), 287.
- 17) G. Grube and V. Reuss: Z. Elektrochem. 27 (1921), 45.
- 18) 伏屋義一郎: 工業化学雑誌 31 (1928), 1017.
- 19) C. Marie, G. G. Gerald: Compt. rend. 190 (1930), 864.
- 20) R. Taft and Messmore: Trans. Faraday. Soc. 25 (1929), 583.
- 21) H. E. Haring and W. Blum: Trans. Am. Electrochem. Soc. 44 (1923), 313.
- 22) A. H. Heatley: ibid. 44 (1923), 283.
- 23) S. Field: J. Electroplators' Tech. Soc. 9 (1934), 144.
- 24) G. E. Gardam: Trans. Faraday Soc. 34 (1938), 698.
- 25) B. Clark and E. O. Jones: Trans. Faraday. Soc. 25 (1929), 583.
- 26) 金子清次: 工業化学雑誌 34 (1931), 358.
- 27) 伊知地広: 膠及びセラチン (丸善, 昭 25).

銅 製 錬 の 物 理 化 学

"The Physical Chemistry of Copper Smelting"

R. W. Ruddle 著 吾妻 潔 訳

銅は長年にわたり製錬されて来たが、操業に関する基礎的物理学の検討が充分なされていなかった。その結果、技術的な進歩は別として、製錬の改良法新法の発展は遅々として進捗しなかつた。現在全世界の製錬所で採用されている方法は根本的には今世紀の当初とすこしも変つておらず、50 年前に書かれた銅製錬の参考書がそのまま役に立つという状態である。

本書は 1953 年イギリスにおいて発行されたものでとくに日本鋳業会に対してその全訳が許され、本会より編集委員、東大教授、工博、吾妻潔君にその翻訳の労を願つたものである。

内容は今世紀の当初以来出版された銅製錬の物理学に関する報告を包括的に見たもので、この書によつて今後の銅製錬に対する考え方の一方向が示されるのではないと思われる。

A 5 判 180 頁 挿図 70 円 380 円 30