硫酸亜鉛溶液中における鉛陽極の腐蝕 (第3報)*

—電解液温度の影響—

正 会 員 伊 藤 尙**
正 会 員 芝 野 徹 阿***

Studies on the Corrosion of Lead Anode in Zinc Sulphate Solution (3rd Report)

—Effect of temperature of electrolyte—

Hisashi ITO, and Tetsuo SHIBANO

In previous reports, we have been studied the effects of current densities and the compositions of electrolytes on the corrosion of pure and silver-containing lead anodes in electrolytic zinc deposition. From these results, it was found that the corrosion of lead anode was considerably decreased by the addition of silver up to about 0.51%, above this the corrosion of anode became practically negligible. In present studies, therefore, testing anodes of pure lead and 0.20, 0.51, 1.03, and 2.49% silver-containing lead were used. The results were as follows:

- 1) The anode potential is decreased with the rise of temperature from 20 to 50° C, with the rate of 3.2mV/°C.
- 2) The amount of anode slime is not materially affected by varying the temperature.
- 3) Distribution of lead in cathode zinc at each temperature is almost uniform when the silver content of lead anode exceeds 0.51%, but below this silver content the maximum lead content is found in upper part of cathode at lower temperature and in lower part at higher temperature.
- 4) When the silver content of lead anode is below 0.51%, the mean lead content of zinc deposit shows minimum at temperature 35°C, above this silver content the lead content of cathode slightly increased with rise in temperature.

1. 緒 言

前報までにおいて陽極中の含銀量 0~2.49% までの陽極11種類について、陽極腐蝕に対する電流密度¹⁾、電解液組成²⁾の影響を検討し陽極中の含銀量 0.03~0.51%までの陽極腐蝕は含銀量の増加するにつれて急激に減少し、含銀量約 0.51% 以上になるとそれらの影響は大差ないことが明らかとなつたので、今回は陽極として純鉛陽極、0.20%, 0.51%, 1.03%, 2.49% Ag の鉛—銀陽極 5 種類を用いて電解液温度 20~50°C の範囲での陽極腐蝕に対する影響について実験を行なつた。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置およびその他

全実験を通じて電解液温度の調節は恒温槽中で低温では氷および水によつて行い所定の温度に ±0.2°C の範囲に保つた。実験装置、両極の予備処理、陽極電位および

スライム量の測定、析出亜鉛中の鉛の分析法などはすべて前報³⁾までと同じ方法によつた。

2.2 電解条件

電解液: Zn 60g/l, H₂SO₄ 100g 1l の液 1l を使用。補給液: Zn 160g/l の中性硫酸亜鉛溶液。電流密度: 6A/dm²。電解液温度: 20, 30, 35, 40, 50°C。添加剤: なし。電解時間: 8h。両極間距離: 5cm。両極の電解有効面積: 10cm × 5cm。

3. 実 験 結 果

3.1 陽極電位

第1図 陽極電位の時間的变化 (1)

* 昭和33年11月8日受理 本会昭和31年秋季講演会で発表

** 工博 九州大学教授 冶金学教室

*** 愛媛大学助教授 冶金学教室

(2)

(3)

(4)

第1図 陽極電位の時間的变化

第1図(1)~(4)は液温20, 30, 40, 50°Cのそれぞれの場合での陽極電位の時間的变化を示すが、純鉛陽極は各温度とも電解初期の2hr位までは電位は減少するがそれ以後は余り変化しない。これに対して含銀陽極の電位は含銀量、液温によつて異なり、0.20%含銀陽極は各温度とも電解時間の経過につれて低下し、含銀量0.51%以上の陽極では液温40°Cのときの0.51%含銀陽極以外は電解進行中に電位の上昇が見られ、同一含銀量の陽極では低温ほど大きい変化が現われている。液温20, 30°Cの含銀量2.49%陽極に現れている電解初期および電解中期での電位の上昇は筆者らの1人が先に発表した硫酸中

減少を示し、したがって電極反応は活性化過電圧²⁾が支配的であることがわかる。

3.2 スライム量

電解終了後の電解液中のスライム量と液温との関係は第3図のように、純鉛陽極では液温20°Cおよび30°Cでのスライム量は320mg程度であるが、それ以上の温度では約300mgで液温の上昇によつてスライム量は僅かに減少する。陽極中に銀が入るとスライム量は各温度とも含銀量が増加するほど少なくなるが、液温の変化に対しては0.20%含銀陽極でも純鉛陽極と同程度の変化が認められ35~40°Cで極小を現わすものごとく、含銀

量0.51%陽極のスライム量は各温度とも20mg前後で大差ないがやはり極小があるようである。それ以上の含銀陽極ではスライムは認められない。これら純鉛陽極および含銀量0.20%陽極で低温側で僅かスライム量が多いのは酸素ガスの陽極に対する吸着性が小さいため、小気泡状態でガスが盛んに発生し、したがって陽極の崩壊する機会も同種陽極の40°C, 50°Cに比較して多いためと思われる。

また含銀量0.51%陽極では各温度ともスライム量はほぼ一定であり、それ以上の含銀陽極でスライムが認められないのは前報²⁾に述べたように陽極中の含銀量が増加するほど陽極の酸化を抑制し同時に酸化被

第2図 電解終了直前の陽極電位と液温との関係

第3図 スライム量に対する液温の影響

における鉛陽極の不動態機構¹⁾と同じ経過を示すものと思われる。すなわち、銀含有量の多い陽極では PbSO_4 の生成が抑制されるので、低温では電解初期の緩慢な電位の上昇と電解中期の PbO_2 生成による上昇とが2段の変化として現われるが、含銀量の少ない陽極あるいは高温のときには PbSO_4 の生成が早いために第1段の PbSO_4 被覆による電位の上昇ははつきり現われず、第2段の PbO_2 被膜による上昇のみが見られるのであろう。次に陽極電位と液温との関係は第2図のように8hr電解終了直前の電位は液温の上昇にともない各陽極ともほぼ直線的に減少し、その程度は液温1°Cの上昇に対していずれの陽極においても約3.2mVの

← (1) ↑ (2)

第4図 析出亜鉛中の鉛分布に対する液温の影響

(3)

(4)

(5)

第4図 析出亜鉛中の鉛分布に対する液温の影響

1. 振とう後5分

2. 振とう後1時間30分

写真1 スライムの沈降速度の比較 (数字は液温 °C を示す)

膜の固着性を増加することに起因している。

3・3 析出亜鉛中の鉛の分布

析出亜鉛を上下方向に5等分した各部分の鉛含有量は第4図(1)~(5)にみるように、含銀量0.51%以上の陽極では液温に関係なく各部分ともほぼ一様な鉛量であるが、純鉛および0.20%含銀陽極での鉛の分布状態は温度によつて異なり、液温20°Cおよび30°Cでの鉛量は陰極の上部Aおよび上部から4/5の位置にあるDの部分

第5図 析出亜鉛全量中の平均鉛量に対する液温の影響

においてそれぞれ最高および最低の鉛量を示す傾向があるのに対し、35°Cでは最下部Eおよび中央部Cにそれぞれ鉛量の最高、最低値が現われ、40°Cおよび50°Cでは20°C、30°Cの場合とは逆に最下部Eおよび上部から2/5の位置Bに最高および最低値が現われている。以上述べたような温度の変化による鉛の分布状態の相違は第3図のスライム量が温度変化によつて大差ない結果と考え合わせると電解液中に存在するスライムの分布状態が温度によつて異なり、低温では粒子の小さい浮遊しているものが、また高温では反対に粒子が大きく電解槽の下部に沈殿するスライムが比較的多いことを示している。電解終了後20~50°Cの各温度で生成した純鉛陽極のスライム200mgを適量の温湯に1hr保ち、冷却後容量300ccの比色計(ウケナ氏)中に希釈し、上下に十分振とうした後静置してスライム粒子の沈降速度を比較すると写真1-1,2に見るように20°Cではもつとも沈降が遅く50°Cはもつとも早い結果を示して、液温20°Cのスライムは粒子が小さく逆に50°Cでは粒子の大きいことを確認し得た。

(1)

(2)

第6図 電流効率および平均浴電圧と液温との関係

3・4 析出亜鉛全量中の平均鉛含有量

液温と析出亜鉛全量中の平均鉛含有量との関係は第5図に示すように、各温度とも純鉛陽極の鉛含有量をもつとも多く含銀量の増加につれて析出亜鉛中の鉛量は減少するが、含銀量0.51%以上の陽極では鉛含有量は大きく温度の上昇によつて幾分増加する傾向を示している。純鉛および0.20%含銀陽極では、液温35°Cで最低の鉛量を示し、上下両温度での亜鉛中の鉛量はそれぞれ増加しているが、この結果については後述する。なお、筆者らの1人が先に発表した⁷⁾純鉛陽極の鉛量は本実験の方が高く現われているが、これら鉛量の相違は岡本ら⁸⁾が発表しているように陽極処理方法の相違⁹⁾¹⁰⁾により陽極腐蝕速度が本実験の方が早いと思われる。

3・5 電流効率および平均浴電圧

電流効率および平均浴電圧と液温との関係は第6図(1),(2)に示すように液温の上昇によつて電流効率は各陽極とも増加し、一定温度では陽極中の含銀量が少ないほど電流効率は一般的に高い値を示す。一方平均浴電圧は液温の上昇するほど、また一定温度では陽極中の鉛含有量が多いほど減少する。

4. 考 察

以上の実験結果から純鉛および含銀量0.20%陽極の陽極電位、スライム量などは液温の上昇によつていずれも減少するにもかかわらず、析出亜鉛中の鉛量が液温35°Cを最低として上下両温度でその鉛量が増加するのは、先にも述べたように液温の相違によつてスライム粒子の大きさが異なり、低温度の20°Cではスライム粒子はもつとも小さく両極より発生するガスの電極に対する吸着性が小さいため、両極では小気泡が極面に沿つて盛んに上昇し、したがつて電解槽上部には高温の場合に比較してスライムの小粒子が多く集まり、また陰極面の水素の還元力も高温のときより大きいことが考えられ、これら諸因子の結果として液温20°Cでは35°Cのときより鉛量は多くなるものと思われる。

電解中電解液の攪拌は行っていないので液温50°Cの

場合は温度上昇によつてスライム粒子の拡散速度は低温のときより大きくなるし、粒子の大きさは3・3に述べたようにもつとも大きい、易動度は粒子の大小に関係なくやはり増加することなどが考えられる。また第3図に示したように35~40°Cでスライム量が極小を示すような傾向のあるのもこの一因であろう。

5. 結 言

陽極腐蝕に及ぼす電解液温度の影響について検討しつぎのような結果をえた。

- 1) 陽極電位は液温が20°Cから50°Cへ上昇するにともなつて各陽極ともその電位は低下し、その程度は陽極の種類に関係なく約3.2mV/°Cである。
- 2) スライム量は陽極中の含銀量の増加するにつれて急激に減少して、含銀量1.03%以上の陽極ではスライムは生じなくなるが、液温の相違によるスライム量の変化は各陽極とも大差なく、また35~40°Cで極小を示すように思われる。
- 3) 析出亜鉛中の鉛の分布状態は含銀量0.51%以上の陽極では各部分とも液温に関係なくほぼ同一鉛含有量であるが、純鉛および0.20%含銀陽極の分布状態は低温では陰極上部が、また高温では陰極下部が鉛量は最大となる。
- 4) 析出亜鉛全量中の平均鉛量は含銀量約0.51%以下の陽極では液温35°Cがもつとも少なく、上下両温度ではいずれも35°Cのときよりも鉛量は多くなり、それ以上の含銀量の陽極では液温の上昇によつて鉛量は僅かに増加する。

文 献

- 1) 伊藤・芝野：鉱業会誌 73巻 825号 昭和32年3月 173~176頁
- 2) 伊藤・芝野：鉱業会誌 75巻 848号 昭和34年2月 p. 97.
- 3) 文献 1), 2) 参照
- 4) 伊藤尚：日本金属学会誌 5巻 12号 昭和16年12月 484~487頁
- 5) 電気化学協会編：電気化学便覧 昭和28年 241頁
- 6) 文献 2) 参照
- 7) 芝野徹阿：鉱業会誌 67巻 760号 昭和26年10月 513~516頁
- 8) 岡本・佐藤・永山：電気化学 25巻 4号 昭和32年4月 169頁
- 9) 文献 2) 513~514頁
- 10) 文献 1) 173頁