硫化鉛の直接電解による鉛の電解採取について*

正 会 員 伊 藤 尚**
正 会 員 柳 ケ 瀬 勉***
正 会 員 東 敬****

Extraction of Lead by Direct Electrolysis of Lead Sulfide

Hisashi ITO, Tsutomu YANAGASE, and Kei HIGASHI

The extraction of lead by direct electrolysis of lead sulfide using lead silicofluoride, lead borofluoride, lead acetate, lead nitrate, and lead perchlorate solution as electrolytes has been studied.

The results were as follows:

The sulfide anodes revealed passivity in a short time with lead silicofluoride electrolyte. Their dissolution was not smooth with lead borofluoride, lead acetate and lead nitrate solution, while in the perchlorate solution, they dissolved successfully.

The prolonged electrolysis was then carried out with some lead concentrates as anode using lead perchlorate solution.

It was found that the richer the concentration become, the better the anodic dissolution proceeded.

1. 緒 言

近年鉱石の選鉱法の進歩にしたがつて鉛精鉱の品位がいちじるしく上昇してきている。この高品位の精鉱に対し従来の乾式法を経ずに直接に水溶液電解によつて鉛を採り出す方法についてその可能性を検討した。

金属硫化物の直接電解については最近ニッケルマットの直接電解¹⁾が報告されており、そのほか銅硫化物の電解の研究もあり、この方面にも関心がもたれてきた。

硫化鉛を陽極としてもちいる場合は鉛の電解よりも一般に高い電圧を必要とする。硫化鉛の溶解電位については Tamman²⁾, G. Trümpler³⁾, Noddack and Wrabetz⁴⁾らの報告があり (+)PbS/鉛塩溶液/Pb(-) のような電池を構成した場合その電圧の測定値は +0.4V ~ +0.55V の間にあり PbS の生成遊離エネルギーより求めた電圧値 +0.48V に近い。すなわちこのことは上記の測定値は硫化鉛より鉛を分離するのに必要な電圧を意味し、それ故硫化鉛を陽極として電解する場合、純鉛陽極の場合よりもこれだけ多くの電圧を必要とすることになる。しかも実際に電解をおこなう場合には、分極、陽極面の变化、陽極スライムの蓄積などの理由から、さらに大きな電圧が必要になってくることが予想される。

本研究においては鉛の標準電解法である珪弗化鉛浴のほか酢酸鉛浴、硝酸鉛浴、硼弗化鉛浴、過塩素酸鉛浴な

どについて検討した。

2. 試料および実験方法

硫化鉛は酢酸鉛溶液に硫化水素を通じてえたもので、これを石英製タンマン管にいれ、亜硫酸ガス雰囲気中で 1,200°C で溶解徐冷後取りだしたものを第1図のような陽極を作製した。面積 $10 \times 10 \times \frac{\pi}{4} \text{ mm}^2$ 、陰極は純鉛板、電着面は片面、面積は陽極とほぼ同じである。電解液の調製法はつぎに記すようで1回の電解での使用量は 250cc である。

珪弗化鉛液; 珪弗化水素酸に炭酸鉛を溶解したもの。

Pb 80g/l H₂SiF₆ 80g/l 膠 2g/l

酢酸鉛液; 市販の酢酸鉛を計算量溶解したもの。

Pb 5% CH₃COOH 5%

硝酸鉛液; 市販の硝酸鉛を計算量溶解したもの。

Pb 5% および Pb 5% HNO₃ 2%

硼弗化鉛液; 市販硼弗酸溶液に PbO を溶解したもの。

Pb 8% HBF₄ 3.5%

過塩素酸鉛液; 市販過塩素酸溶液に PbO を加えたもの。

Pb 5% HClO₄ 2.5%

および Pb 8% HClO₄ 5%

電解は一定電流密度で長時間電解をおこないその間の浴電圧の変化を読んだ。 第1図 陽極

* 昭和35年12月7日受理 昭和34年度春季大会に発表

** 工博 九州大学教授 冶金学教授室

*** 九州大学助教授 冶金学教室

**** 九州大学助手 冶金学教室

第2図 珪弗化鉛浴における電解

第3図 珪弗化鉛浴における電解

第5図 珪弗化鉛浴における電解

第4図 珪弗化鉛浴における電解

第5図 珪弗化鉛浴における電解

第6図 種々の電解浴における浴電圧—時間曲線

なので、鉛電解に古くから試みられてきた液について検討してみることにした。

3.2 酢酸鉛⁶⁾、硝酸鉛⁶⁾、硼弗化鉛⁷⁾、過塩素酸鉛⁸⁾について

古くから研究された電解液として $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, ズルフォン酸鉛などがあり、前の2つは陰極析離が悪く後の3つは高価なために利用されていないが、硫化鉛の電解液として再検討してみることにした。実験方法は珪弗化鉛液の場合とほぼ同じで、液温を 30°C、陽極電流密度を 1.5 A/dm² 一定とし 10hr 電解した(第6図)。

酢酸鉛は溶解状態が不安定であり硝酸鉛浴でも後に浴電圧が上昇する。比較的安定しているのが硼弗化鉛浴であり過塩素酸鉛浴がもつとも良い結果を示した。

硼弗化鉛浴について種々の電流密度で電解した(第7図)。硼弗化鉛浴はもともと高電流用の電量計および鉛電鍍用として用いられてきたものであり、本実験においてもかなり高電流密度でも良く溶解している。しかし時間の経過とともに浴電圧が上昇し、40°C、2A/dm² でさらに長時間連続電解してみたところ 20hr で不働態化した。

過塩素酸鉛浴の電解条件として Pb 5%, 遊離酸 2.5%, 電流密度 2~3A/dm² が推奨⁸⁾ されており、さらに

3. 実験結果および考察

3.1 珪弗化鉛浴について

ベツツ法で硫化鉛が直接電解できると都合なので珪弗化鉛浴について電解をおこなった。電流密度は 1, 1.5, 2, 3A/dm² 液温は 20°C, 30°C, 40°C, 50°C でその結果を第2~5図に示す。第2図でみるように常温においてはその不働態化するまでの時間が予想以上に短い。これは液温の上昇、陽極電流密度の低下によつて非常に改善されるが(第3~5図)それでも長時間電解には適さないようである。珪弗化鉛浴でこのように早く不働態化の原因は、陽極表面にできたスライム(純鉛陽極の場合よりもいちじるしく多量に生成する) $\text{PbS} + \text{S}$ により陽極面近傍では遊離酸の供給が不十分になりそのため

のような加水分解がおこり⁹⁾不溶性 PbF_2 や珪酸ゲルにより陽極面の電導度がいちじるしく悪くなるため浴電圧が10V以上となると考えられる。不働態化の原因が珪弗化鉛液にあることは後の過塩素酸鉛浴において電解液中に珪弗化鉛が存在すれば過塩素酸濃度に関係なくきわめて早く不働態化する事実(第11図)からも実証される。

このように硫化鉛の直接電解には珪弗化鉛浴は不適当

第7図 硼弗化鉛浴における電解

第8図 過塩素酸鉛浴における電解

第9図 過塩素酸鉛浴における電解

第1表 過塩素酸鉛浴における硫化鉛の溶解状態

電解浴 Pb 5%, HClO₄ 2.5%, 液温 30°C, 10hr 電解

電流密度 (A/dm ²)	陽極溶解 量 (g)	陽極効率 (%)	陰極効率 (%)	スライム 生成量 (g)	スライム中の 遊離硫黄 (g)	スライム中の PbS (g)
1	0.526	94.4	96.3	0.256	0.024	0.243
2	1.022	93.4	94.5	0.363	0.100	0.241
3	1.469	89.9	98.9	0.482	0.139	0.340
4	2.044	95.2	98.3	0.747	0.211	0.532

* 電解前の陽極重量より電解後の陽極重量(陽極スライムを含む。ただし蒸留水にて充分洗浄)を差引いたもの。

** 銅電量計の析出量より計算した値。

*** スライム中から CS₂ で遊離の硫黄を溶解抽出し CS₂ を蒸発させて残った硫黄を秤量した。

**** スライム中の Pb の分析値より換算した。

電流密度の高い場合には遊離酸を増加することが要求されているが、本実験においては標準組成および Pb 8%, HClO₄ 5% の液について、電流密度を 1A, 2A, 3A, 4A/dm², 液温を 30°C として 10hr 電解をおこなった。第8図および第9図にこの結果を示す。両電解浴とも液温 30°C で 4A/dm² 以上になると溶解状態が不安定になつてくるが 3A/dm² 以下では安定している。過塩素酸鉛浴中における硫化鉛の溶解状態を知るために陽極の溶解量、生成スライム量、スライムの組成を調べた。標準組成の電解浴における測定値を第1表に示す。

陽極スライムは黒色のやわらかい湿気のすくない粘土のような感じで陽極面の形をそのまま保持して残っている。第1表でみるとスライムの大部分は硫化鉛であり溶けないまま残つたものと思われる。しかもその生成量は溶解鉛量の30%以上に相当する。これより考えると硫化鉛陽極の溶解の場合陽極表面がいちように溶けていくのではなく選択的に溶けやすい部分から溶けだしていくもののようである。なお過塩素酸浴について液温、遊離酸濃度が変化した場合の浴電圧を測定し(第10図)(電解開始より 1hr 後の値)実際の電解をおこなう場合の指針とした。

第11図に珪弗化鉛浴に過塩素酸を加えた場合の電解結

第2表 鉛精鋳組成

	Pb (%)	Cu (%)	Fe (%)	Zn (%)	S (%)
ポリビア鋳	79	0.2	1.8	1	13
ブローケンヒル鋳	73	1	2	5	15
豊羽鋳	64	0.15	7	6	21

第3表 陽極スライムの生成量および組成

(50hr 電解)

	スライム 生成量 (g)	S (%)	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)
ポリビア鋳	0.96 (377mg)	39.3 (2mg)	7.5 (72mg)	0.2 (2mg)	13.9 (134mg)
ブローケンヒル鋳	1.23 (374mg)	31.4 (10.8)	10.8 (129mg)	4.4 (54mg)	20.0 (246mg)
豊羽鋳	1.56 (479mg)	30.7 (265mg)	17 (265mg)	0.3 (5mg)	34.0 (530mg)

第10図 過塩素酸鉛浴電解における浴電圧に及ぼす遊離酸および液温の影響

第11図 珪弗化鉛浴に過塩素酸を添加した場合の電解

第4表 電解液に溶け込んだ不純物量

	Fe	Cu	Zn
ポリビア鉛	21mg	1.6mg	32mg
ブローンヒル鉛	12	3.2	30
豊羽鉛	100	3.2	88

硫化鉛の直接電解が可能であるとの見通しがついたので実際の鉛精鉱を陽極として電解した。もちいた精鉱は3種類でその組成を第2表に示す。

電解条件は第10図を参考として Pb 5%, HClO_4 2.5%の電解液, 液温 40°C , 電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ を選び 50hr 電解をおこなった。この電解の時間-浴電圧曲線を第12図に示す。電解によつて生じた陽極スライムの生成量およびその組成を第3表にまた電解液中に溶けこんだ不純物の量を第4表に示す。

第12図によれば浴電圧は鉛精鉱の不純物の量の増加とともに高くなっている。硫化鉛中のおもな不純物 Fe, Cu, Zn の挙動については第3表, 第4表からその大部分は陽極スライムとして残り, 溶液には一部分しか溶けださないことがわかる。そのために陽極中の不純物が増大すると陽極スライムが増加する。これは Noddack⁹⁾らが示した硫化物の電位序列 (Eh CuS : 0.60V, ZnS : 0.50V, Cu_2S : 0.48V, FeS : 0.42V, PbS : 0.37V) から説明できるものである。スライムが蓄積するとこ

第12図 鉛精鉱を陽極として過塩素酸鉛浴中で電解した時の時間-浴電圧曲線

果を示す。添加された過塩素酸の量にはあまり関係なく非常に短い時間で不働態化している。このように珪弗化鉛単独の場合とほとんど同じような電解状態を示すことは, 不働態化の原因が珪弗化鉛液にあることを実証している。

3.3 鉛精鉱の電解

以上の実験で

れは陽極面に付着したまま残るので電流の通過を妨害しまた陽極面付近の電解液の拡散を不充分にするので浴電圧の上昇をきたすわけである。

以上の結果からみると鉛精鉱を電解する場合, 不純物が少ないほど電解は順調に進み電解液の汚染も少ないことが知れるが, 豊羽鉛のようにかなり不純物を含んでいる場合でも電解途中陽極スライムをときどきかきおとせば長時間電解が可能である。しかし溶液中に溶けこんでくる不純物の処理については別に考慮する必要がある。

4. 結 論

以上おこなった研究を要約すると,

1) 硫化鉛を陽極として電解した結果珪弗化鉛浴では不働態化を起し電解条件をかえても実用にはならない。

2) 酢酸鉛浴, 硝酸鉛浴, 珪弗化鉛浴もおのおの長時間電解には適さない。

3) 過塩素酸鉛浴は以上の電解液にくらべるともつとも安定した電解状態を示し, 陰極析離もちみつである。

4) 鉛精鉱を陽極として過塩素酸鉛浴中で長時間電解した。高品位の鉱石は安定な溶解状態を示したが, 不純物が多いものは途中で浴電圧が上昇することがある。これはスライムをとり除けばふせげる。

このように過塩素酸鉛浴をもちいた場合, 硫化鉛の電解は可能であるとの見通しはついたが鉛陽極にはなるべく品位の高いものが望ましいこと, 粉鉱を一度高温で溶解し陽極に鑄込まねばならないこと, 精鉱中の不純物は一部分電解液に溶解してきて汚染するので長時間電解ではこの処理について考えねばならないことなど, まだ検討せねばならない幾多の問題をふくんでいる。

最後に本研究に試料およびその分析に便宜をはかつていただいた日本鉱業佐賀製錬所, また実験に協力していただいた清水三郎君, 河野光彦君に感謝の意する。

参 考 文 献

- 1) L. S. Renzoni, R. C. Mc. Quine, and W. V. Barker: "Direct Electrorefining of Nickel Matte" J. Metals Vol. 10 No. 6 p. 414.
- 2) G. Tamman "Über den Ionenaustausch an der Oberfläche von Mineralien." Z. anorg. chem. 113 149 (1920).
- 3) G. Trümpler "Zur Kenntnis der elektromotorischen Verhaltens von metallverbindungen mit elektronenleitung." Z. physik. chem 99 9 (1921).
- 4) W. Noddack and K. Wrabetz "Über das elektrochemische Verhalten einiger schwermetallsulfide." Z. Elektrochem Bd 59 96 (1955).
- 5) 亀山直人: 電気化学の理論および応用 (中巻) p. 265.
- 6) A. G. Betts: "Lead Refining by Electrolysis" 1908 p. 10.
- 7) W. Blum and F. J. Liscoms: "Lead plating from fluoroborate solutions" Trans. Am. Electrochem Soc. 36 p. 243 (1919).
- 8) F. C. Mathers: "Electrodeposition of Lead from perchlorate-Batho" Trans. Am. Electrochem. Soc. 17 p. 261 (1910).
- 9) W. Noddack, K. Wrabetz und W. Herbst: "Die elektrochemische Spannungsreihe der Sulfide," Z. Elektrochem. 59 752 (1955).