亜鉛電解採取のエネルギー効率に及ぼす エチレングリコールの影響*

秋山 徹也¹ 福島 久哲²

[UDC 669.537]

Effect of Ethylene Glycol on Energy Efficiency for Zinc Production

by Tetsuya AKIYAMA¹ and Hisaaki FUKUSHIMA¹

1. Faculty of Engineering, Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka 812

Zinc was electrodeposited from synthetic sulfuric acid electrolyte containing ethylene glycol on the aluminum cathode using the insoluble Pb-0.7%Ag anode, and the effect of ethylene glycol on the several factors affecting the energy efficiency for the electrowinning was studied from the standpoint of energy savings in the hydrometallurgical production of Zn. Ethylene glycol added in the concentration from 0 to 0.2 mol/l reduced the overall cell voltage by 50 mV at the highest, which was resulted from the depolarization of oxygen evolution at the anode. Surface film, formed on the anode and composed of lead dioxide, became more compact and more smooth when the concentration of ethylene glycol increased in the electrolyte.

Ethylene glycol, on the other hand, shifted the cathode potential to less noble direction to reduce the current efficiency for Zn deposition. However, the same phenomenon was observed by adding glue which was usually used to suppress the cathodic depolarization caused by some impurities in the industrial electrowinning of Zn. Therefore, the improvement of energy efficiency can be expected when an amount of glue to be added is partly replaced with ethylene glycol in the electrowinning of Zn.

KEY WORDS: Zinc, Electrowinning, Energy Efficiency, Ethylene Glycol, Glue

1. 緒 言

Znの製錬法には、電解工程を伴う湿式法と蒸留法により代表される乾式法とがあるが、世界のZn地金の80%以上が湿式法により生産されている。良好な鉱石資源の枯渇や公害発生の観点より、乾式法に比べ低品位複雑鉱の処理に適し、閉回路方式が採用しやすいという特徴を有する湿式法が今後Zn製錬の主流になると考えられており、近年各地に世界的に建設された製錬所はすべて湿式法を採用している¹⁾。しかしながら、この湿式法は多量の電力を消費しており、電解工程の電解電圧を下げることは省エネルギーの観点から極めて重要なことである。硫酸酸性浴を用いたZnの工業的電解採取では、鉛合金陽極においてきわめて大きな過電圧を伴って酸素発生反応が起こっており、この酸素過電圧を無くすことにより全電槽電圧の26%が節減される²⁾。

現在までに、酸素過電圧を減少させる種々の試みが行われてきた^{2)~5)}が、その中でButtinelliら⁵⁾はエチレングリコール、エタノールあるいは酢酸の電解浴への添加が全電槽電圧の0.1~0.2Vを減少させ、これにより全電力消費量の5%程度を節減させることができると報告している。本研究は、これらの添加剤の中から最も効果的であるとされたエチレングリコールを選び、Zn電解

採取のエネルギー効率に及ぼす影響を検討したものである。

2. 実験方法

表1には本実験に使用した電解浴の基本組成および基本電解条件を示した。電解液は純度99.999%のZnOと精密分析用硫酸を用いて合成したものを使用し、それにエチレングリコールの所定量を添加した。

電解槽として1リットルビーカーを用い、無攪拌下で定電流密度電解を行い、その際の電槽電圧、陽極電位および陰極電位の経時変化を測定した。照合電極としてはAg/AgCl電極を使用した。陰極と陽極間の距離は8cmと一定にし、陰極にはAl板、陽極にはAgを0.7%含有するPb合金を使用した。なお、それぞれの電極の面積は2×2cm²である。

また、電解終了後、電解液中および電析Zn中のPb濃度を原子吸光法により定量した。その際、電解液中のPbは電解液をそのまま、電析Zn中のPbの場合は硝酸で電析物を溶解したものを検液とした。またZn電析の電流効率を測定するために、同様に電析物を硝酸で溶解し、原子吸光法によりZnを定量し、陰極電流効率を

Table 1 Electrolysis conditions.

Bath composition		Operating condition	
Zn ²⁺	0.76 mol/l	Current density	500 A/m ²
H ₂ SO ₄	1.53 mol/l	Temperature	40°C
Ethylene glycol	0 ~ 0.20 mol/l	Unagitated bath	

* 1991年2月28日受付 6月5日受理

1. 正会員 工博 九州大学助教授 工学部材料工学科

2. 正会員 工博 九州大学教授 工学部材料工学科

キーワード：亜鉛，電解採取，エネルギー効率，エチレングリコール，
膠

求めた。

さらに、エチレングリコールと膠の挙動を比較するために、膠を添加した浴を用いた電解実験、およびエチレングリコールあるいは膠添加双方の場合につき電解終了後の陽極表面のSEM観察を一部の試料につき行った。これらの場合の実験条件については結果を示す際に述べる。

3. 結果および考察

3・1 電槽電圧および陽極、陰極電位に及ぼすエチレングリコールの影響

図1には、エチレングリコール濃度を0, 0.05, 0.1 および 0.2 mol/l と変化させた場合のZn電解の際の電槽電圧の24時間の経時変化を示す。図より、エチレングリコールの有無にかかわらず電槽電圧は電解時間の経過とともに徐々に減少するが、エチレングリコールを0.05 mol/l 添加することにより電槽電圧は約25 mV, 0.10 mol/l で50 mV 全体的に低下した。しかしながら、エチレングリコール濃度を0.20 mol/l とさらに増加しても、電槽電圧の低下は0.10 mol/l 添加の場合とほとんど変わらなかった。

上述のようにエチレングリコール添加により電槽電圧が低下するためには、陽極電位または陰極電位の復極あるいは電解液の抵抗の減少が起こっている必要がある。そこで、次に陽極および陰極電位の変化について検討した。

図2には、エチレングリコール濃度を種々変化させた場合の陽極電位の経時変化を示した。エチレングリコールを含有しない電解浴においては、電解開始直後を除いて、陽極電位は1.82 V (vs. Ag/AgCl) 付近を示した。本系の酸素発生平衡電位がその標準単極電位とほぼ同様であるとする、陽極電位は平衡電位から0.8 V 近くも分極していることになる。これにエチレングリコールを0.05 mol/l 添加すると約30 mV, 0.10 mol/l の添加で約80 mV の

Fig. 1 Effect of concentration of ethylene glycol on time-dependence of cell voltage during electrolysis.

Fig. 2 Effect of concentration of ethylene glycol on time-dependence of anode potential during electrolysis.

Fig. 3 Effect of concentration of ethylene glycol on time-dependence of cathode potential during electrolysis.

陽極電位の低下が認められた。また、エチレングリコール濃度を0.20 mol/l とさらに高くしても0.10 mol/l 添加した場合以上の効果は認められなかった。

図3には、陰極電位の経時変化に及ぼすエチレングリコールの影響を示した。エチレングリコールの添加は陽極の場合と異なり、電解初期においてむしろ陰極電位を最大20 mV 程度の範囲で分極する方向に作用するように思われた。しかしながら、電解の進行とともにエチレングリコール添加の影響は少なくなり、電解開始後24時間ではエチレングリコールの添加の有無にかかわらず陰極電位は約-1.01 V の値を示した。

以上図2, 3より、陽極電位にはエチレングリコール添加の影響がかなり明瞭に現れるものの、陰極電位の変化は電解後24時間ではエチレングリコールの影響はほとんどなくなるなど小さいことが分かった。

そこで、より直接的にエチレングリコールの影響を調べるために、最初にエチレングリコールを含有しない浴を用いて24時間電解を行い、電解途中にエチレングリコールを0.1 mol/l 添加して、さらに電位の変化の様子を観察することによりエチレングリコールの影響を調べた。その結果を陽極および陰極電位につきそれぞれ図4, 5に示す。これらの図より分かるように、エチレングリ

Fig. 4 Change in anode potential by adding ethylene glycol during electrolysis.

Fig. 5 Change in cathode potential by adding ethylene glycol during electrolysis.

コールの添加により陽極電位はもちろん大きく低下したが、陰極電位も 20mV 近くの降下が認められた。

以上の結果から、エチレングリコール添加による電槽電圧の変化の程度は、陽極における消極の大きさから陰極における分極の大きさを差し引いたものに大体等しく、エチレングリコールは浴抵抗にはほとんど影響を与えていないことが分かる。

3・2 陽極酸化皮膜に及ぼすエチレングリコールの影響

前節においては、エチレングリコールが主として陽極の電位を低下させることにより、電槽電圧を減少させることを示した。この原因としては、エチレングリコールを電解液中に添加することにより、従来の酸素発生反応の代わりに他の酸化反応すなわちエチレングリコールの分解が低い電位で起こっているか、もしくは酸素発生反応の過電圧そのものが減少していることが考えられる。しかしながら、電解前後のエチレングリコールの濃度はほとんど変化が無いこと⁵⁾から、エチレングリコールは酸素過電圧の大きさに影響を及ぼしているものと考えられる。

一般に不溶性Pb合金陽極においては電解中に不溶性の PbO_2 が生成し、この酸化皮膜の特性により酸素過電圧が大きく左右されるといわれている³⁾⁴⁾。そこで、上記のエチレングリコールの添加がPb合金陽極に特有のものかどうか調べるために酸化皮膜を生成しないPt陽極を用いて陽極電位に及ぼすエチレングリコールの影響を調べた。その結果を図6に示す。図より、Pt陽極を用いた場合、エチレングリコールの添加 (0.10 mol/l) はむしろ陽極

Fig. 6 Effect of ethylene glycol on time-dependence of Pt-anode potential during electrolysis.

電位を 0.1V 近く貴に押し上げ、電槽電圧の増加につながることを示している。従って、エチレングリコールの効果はPb合金陽極に特有のものであり、陽極酸化皮膜の性状に影響を与えることにより酸素過電圧を減少させるものと考えられる。

そこで、電解途中に陽極上に生成する PbO_2 皮膜の性状に及ぼすエチレングリコールの影響について調べた。まず、48時間電解後のPb-Ag合金陽極のX線回折をエチレングリコール無添加および0.10 mol/l添加した浴について行った。その結果、いずれの場合もX線回折図に大きな相違は無く、生成した酸化皮膜は α - PbO_2 と β - PbO_2 の混在したものであった。しかし、素地である金属Pbからの回折線はエチレングリコールを含む浴において得られたもののほうが強く、生成した酸化皮膜の厚さがエチレングリコール添加により薄くなっている可能性を示唆している。

次に、SEMによりやはり48時間電解後の陽極の表面観察を行った。その結果を、図7に示す。なお、各試料についてそれぞれ2種類の倍率のSEM像を示した。まず低倍率のSEM像から分かるように、エチレングリコールを添加しない電解浴において生成した酸化物はかなりの割合で皮膜に穴が認められ、また高倍率のSEM像から酸化物自身も凹凸の激しい粗な状態のものであることが分かる。一方、エチレングリコールを添加した浴の場合は、その濃度の増加とともに酸化物皮膜の穴の数が減少し、皮膜自体も緻密で平滑な状態に変化していることが明瞭に認められた。

以上の結果から、エチレングリコールは陽極酸化により生成する PbO_2 皮膜の結晶構造には大きな変化はもたらさないが、酸化物皮膜の形態に大きな影響を及ぼし、このことが陽極電位が低下する現象と関わりがあるものと思われる。すなわち、エチレングリコール添加により、緻密で薄い酸化物層が形成され、酸化皮膜による抵抗分極が減少したため陽極電位の低下が起こった可能性がある。

3・3 その他の因子への影響

Pb合金陽極を用いた場合の電解採取における問題のひとつに陰極電析物へのPbの混入による製品純度の低下がある。そこで、陽極Pbの浴中への溶出、および生成金属Znへの混入についてのエチレングリコールの影響について検討した。その結果、基本電解浴および基本電解条件下で24時間電解後の電解液中のPb濃度はエチレングリコールを含有しない場合が1.79 ppmであったもの

Fig. 7 Morphology of oxide layers on Pb-Ag anode formed in baths containing different amounts of ethylene glycol.

Table 2 Effect of ethylene glycol on cathode current efficiency for Zn deposition and on specific energy consumption for Zn production.

Ceg (mol/l)	η_{Zn} (%)	E_{Zn} (kWh/kg)
0	93.6	2.62
0.05	89.9	2.70
0.10	83.7	2.87
0.20	80.8	2.98

Ceg: Concentration of ethylene glycol.

η_{Zn} : Cathode current efficiency for Zn deposition.

E_{Zn} : Specific energy consumption for Zn production.

がエチレングリコールを0.10mol/l加えることにより1.45 ppm, 電析Zn中のPb量は21.0 ppmであったものが19.8 ppmとわずかに減少した。このように, エチレングリコールは陽極上に緻密な皮膜を形成させることによりPbの溶出を低下させる傾向を有する。

一方, すでに3・1で述べたように, エチレングリコールを添加することにより陰極電位では若干分極する現象が認められた。そこで, この分極の結果, Zn電析の電流効率がいかに変化するかを調べた。その結果を表2に示す。エチレングリコールを添加しない場合, Zn析出の電流効率は93.6%であったものが, エチレングリコールを添加するにつれ低下しはじめ, 最も適正であると考えられる濃度0.10mol/lでは83.7%となった。従って, エチレングリコール添加は電槽電圧を低下させるものの, Zn電析の電流効率が低下するため全体としては電力節減に対する寄与は少ないことになる。エチレングリコール添加および無添加の浴について, 金属Zn 1 kgを生産するのに必要な電力消費量を計算し, その結果を同じく表2に示す。エチレングリコールの濃度の増加とともに電力消費量は増加しており, 電槽電圧低下の改善効果より, 電流効率減少の悪影響が電力消費量を押し上げていることが分かる。

3・4 添加剤としてのエチレングリコールのZn電解採取におけるエネルギー効率改善の可能性

水素より電気化学的に非常に卑であるZnが水溶液から高い電流効率で電析するのは, 金属Zn上での水素過電圧が大きいためである。従って, 浴中に水素より貴な不純物が存在するとZnと共析する。この不純物金属上の水素過電圧が小さい場合, 共析不純物金属上で水素発生が起こり, 陰極電位は貴に復極し, 極端な場合電析Znが再溶解し電流効率が低下する。浴中の不純物のこのような効果を隠蔽するため, 工業電解においては膠などの有機物が通常添加される⁶⁾が, これら添加剤は電析Znの表面を平滑にするとともに, 陰極電位を分極する作用を有し, 不純物の存在によって消滅した電位を適正な電位に保つ役割をする。しかしながら, 過剰

の膠の添加は陰分極を大きくしすぎZn上での水素発生速度を増加させることによって, 逆にZnの電流効率を低下させることが知られている⁷⁾。

図8, 9には, それぞれエチレングリコールを添加していない純粋な浴に膠を50, 100 および200mg/l 添加した際の陰極および陽極の電位の経時変化を示した。図より, 膠はその濃度が増加するにつれ陰極電位を卑な電位域に移行させるものの, 陽極電位にはほとんど影響を与えていないことが分かる。図10には膠を50mg/l 含有する浴を用いて, 500 A/m²の電流密度で20分間電解後に得られた電析ZnのSEM像をエチレングリコール添加浴(添加量: 0.1mol/l)と比較して, さらに図11には図7の場合と同様の条件で陽極に生成したPbO₂皮膜のSEM像を示した。これらの表面形態の観察からも, 膠とエチレングリコールの添加は析出したZnの結晶粒を細かくするが, 膠はエチレングリコールと異なり陽極酸化皮膜には全く影響を与えないことが分かる。一方, Zn析出の電流効率は, 浴中の膠の濃度が0, 50, 100, 200 mg/lと増加するにつれ, それぞれ93.6, 75.8, 70.6および54.5%と低下した。従って, 純粋な浴への膠の添加は, 陰極電位を低下させた結果, 電析Znの結晶粒の微細化および電流効率の低下というエチレングリコールと全く同様の効果を与えるが, 陽極反応に対してはほとんど影響を与えないことが分かる。実際の, 工業的Zn電解

Fig. 8 Effect of glue concentration on time-dependence of cathode potential during electrolysis.

Fig. 9 Effect of glue concentration on time-dependence of anode potential during electrolysis.

Fig. 10 Morphology of Zn deposits obtained in additive-free, ethylene glycol- and glue-containing baths.

Additive-free

Glue

Fig. 11 Morphology of oxide layers on Pb-Ag anode formed in additive-free and glue-containing baths.

採取においては、微量存在する金属不純物の悪影響を抑制するため膠が不可欠の添加剤であるとする、添加されている膠の一部をその相当量のエチレングリコールと置き換えることにより、陰極反応には膠添加と同様の効果を期待でき、エチレングリコール添加に相当する分だけ陽極過電圧が減少するので、Zn電解採取のエネルギー効率の改善が期待できる。

4. 結 言

Zn電解採取における電力節減の観点から、浴中へのエチレングリコールの添加を検討した。その結果、エチレングリコールは電槽電圧を約50mV近く低下させることが分かった。この電槽電圧の低下は、エチレングリコールがPb基合金陽極上の酸素過電圧

を減少させることにより生じており、エチレングリコール添加により陽極上に生成する PbO_2 皮膜が緻密で平滑なものとなっていることが観察された。

一方、エチレングリコールの添加は、陰極電位を低下させZn析出の電流効率を減少させるという有害な作用も有する。しかしながら、通常工業電解で微量存在する不純物の悪影響を抑制するため使用されている膠も、純粋なZn電解浴においては、エチレングリコールと同様、陰極電位を卑に移行させ電流効率を低下させるが、陽極電位には影響を及ぼさないことが分かった。従って、通常添加される膠の一部をエチレングリコールと置き換えることにより、Zn電解採取のエネルギー効率が改善される可能性がある。

最後に、本研究を行うにあたり彦島製錬(株)および三池製錬(株)より物質、資金の両面より多大の援助をいただいた。ここに、記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 伊藤右橋：鉄と鋼，72 [8]，985～988，(1986)
- 2) 虫明克彦・増子 昇・高橋正雄：日本鉱業会誌，101 [1174]，787～793，(1985)
- 3) 梅津良昭・野坂 肇・戸沢一光：日本鉱業会誌，101 [1168]，375～380，(1985)
- 4) 小池一男：平成元年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料(D2)湿式亜鉛製錬の現状と将来，9～12 (1989)
- 5) Buttinelli, D., Giavarini, C. & Lupi, C., Proc. Int. Symp. Extractive Metall. Zinc, 313～323, (1985)
- 6) 日本金属学会編：講座・現代の金属学 製錬編2，非鉄金属製錬，p. 240, (1988)，日本金属学会
- 7) Warren, I. H.: Proc. Int. Symp. Extractive Metall. Zinc, 251～264, (1985)

— 図 書 紹 介 —

新ミネルバ

金属素材の将来展望

地球環境と金属素材の調和をめざして

B 5 判・223ページ
定価3,400円
(本体価格3,301円)
(〒310円)

●通商産業省基礎産業局非鉄金属課 監修●

主要目次

第1編 新ミネルバについて

1. ミネルバ21について
2. 環境・資源エネルギー問題の高揚
3. 新ミネルバについて

第2編 非鉄系金属素材市場の動向

1. 非鉄金属に対する市場ニーズ
 - A 情報関連分野(情報機器関連材料)
 - B フロンティア開発分野(超耐環境性材料)
 - C エネルギー分野(新規エネルギー対応材料)
 - D 高度医療分野(高度医療技術対応材料)
 - E 生活・レジャー分野(生活文化創造材料)
 - F 交通分野(超高速輸送関連材料)
2. 非鉄系金属素材市場の定量化
 - A アルミニウム業界
 - B レアメタル業界
 - C 電線・ケーブル業界
 - D 伸銅品製造業
 - E 金属チタン業界
 - F マグネシウム業界

第3編 非鉄系金属素材に係る技術開発動向

1. 非鉄系金属素材の現状
 - A 機能材料
 - B 機能付与技術
2. 今後の技術テーマ
 - A アルミニウム産業
 - B レアメタル産業
 - C 電線産業
 - D 伸銅産業
 - E チタン産業
 - F マグネシウム産業
 - G めっき産業

第4編 今後の技術開発課題

1. 非鉄系金属素材技術開発マトリックスによる分析
2. 環境・安全性等から見たテーマのチェック
3. 新ミネルバ・メインテクノロジー

参考資料

- A 市場定量化個表
- B 技術開発テーマ個表

図書申込先：日本鉱業協会 レア・メタル部 (〒100 東京都千代田区内幸町1-3-6)

電話 03-3502-7451 FAX 03-3591-9841

発行：(株)通産資料調査会