多量の亜鉛イオンを含有した水溶液からの亜鉛末 置換沈殿法による鉄族金属の除去過程*

福島 久 哲¹ 秋 山 徹 也²
大 貝 猛³ 田 邊 一 美⁴

Removal of Iron-group Metals from Aqueous Solutions Containing a Large Amount of Zinc Ions by Cementation Process Using Zinc Dust

by Hisaaki FUKUSHIMA¹, Tetsuya AKIYAMA¹,
Takeshi OHGAI¹ and Kazumi TANABE²

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

Iron-group metals hardly precipitate in Zn sulfate solutions by cementation with Zn dust, although the less noble Cd than iron-group metals can precipitate easily. The partial polarization curves of iron-group metals indicated that the potential, at which an appreciable deposition of iron-group metals began, was polarized apparently in Zn sulfate solution nearly to reach the equilibrium potential of Zn. This fact was directly responsible for their extremely small deposition rate. According to the hydroxide suppression mechanism proposed for anomalous codeposition of iron-group metals with Zn, the minimum overpotential necessary to initiate iron-group metal deposition was composed of an inherent deposition overpotential, η^0 , and an extra-overpotential, η^{inh} , appearing due to inhibitory Zn hydroxide adsorbed on the cathode. Consequently, it was predicted that any countermeasures to reduce either η^0 or η^{inh} might promote the precipitation rate of iron-group metals. This prediction was confirmed empirically by the precipitation behavior of iron-group metals in Zn ion-free sulfate solution, in Zn sulfate solution at elevated temperature or in Zn sulfate solutions containing catalytic chloride or thiocyanate ions. Further the mechanism, which permitted the high removal rate of iron-group metals in conventional cementation by Zn dust with arsenous oxide in the presence of cupric ions, was briefly discussed.

KEY WORDS: Zinc Hydrometallurgy, Purification, Cementation, Iron-group Metal, Kinetics

1. 緒 言

湿式 Zn 製錬における電解採取工程では、浴中の不純物により陰極 Zn 品位や電流効率が低下するなどの種々の弊害が起こる。そこで、不純物は電解に先立つ浄液工程において徹底的に除去されている¹⁾²⁾。この不純物除去には、金属 Zn 末によって不純物金属イオンを還元析出させる置換沈殿法が利用されているが、Zn 自体が相当卑な金属（標準単極電位 -0.763 V vs. NHE ）³⁾であるので、Zn より貴な Cu, Cd, Ni, Co などの不純物金属は平衡論的には無視できるレベルまで除去できるはずである。ところが、Co などの鉄族金属は Zn 末のみによっては除去され難く、 Cu^{2+} 存在下で Zn 末とともに $\text{As}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ を添加する亜砒酸（亜アンチモン酸）法⁴⁾や α -ニトロソ- β -ナフトールなど

鉄族金属と難溶性キレートを形成する有機化合物を添加する方法²⁾または次亜塩素酸により酸化物として析出させる方法⁵⁾などによって除去されている。

亜砒酸（亜アンチモン酸）法による鉄族金属の除去過程については従来より多くの検討が行われ、種々の機構が報告されているが⁶⁾⁻¹¹⁾、最近鉄族金属が As(Sb) や Cu と金属間化合物（合金）を形成することによって析出除去されるという説が有力視されている¹¹⁾。この金属間化合物形成説は、鉄族金属イオンから金属までの還元が熱力学的に可能となる平衡電位が金属間化合物形成によって金属状態が安定化された（析出金属相中での鉄族金属の活量が減少した）分だけ貴に移行し、その結果、Zn 末による還元の駆動力（Zn 末上で Zn の酸化溶解と水素や不純物イオンの還元の速度が均衡する混成電位と鉄族金属の平衡電位の差）が増大するという考えに基づいている。しかし、標準単極電位³⁾が Ni (-0.250 V) や Co (-0.277 V) より卑な Cd (-0.403 V) が Zn 末のみではほぼ完全に置換析出されることを考えると、 Cu^{2+} と $\text{As}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ を添加しない場合でも鉄族金属イオンの還元反応に対する熱力学的駆動力は十分に存在しているとみなせる。したがって、鉄族金属が析出しないのは反応が速度論的に抑制さ

* 1994年6月13日受付 9月16日受理

1. 正会員 工博 九州大学教授 工学部材料工学科

2. 正会員 工博 九州大学助教授 工学部材料工学科

3. 正会員 九州大学助手 工学部材料工学科

4. 学生会員 九州大学大学院

〔著者連絡先〕 FAX 092-632-0434 (九大・材料)

キーワード：湿式亜鉛製錬，浄液，置換沈殿，鉄族金属，反応機構

れているため、亜硫酸（亜アンチモン酸）法による鉄族金属除去の機構としては抑制されている反応速度が添加物の接触作用で促進されると考えた方が妥当である。

ところで、浄液工程液は pH 4 程度の硫酸 Zn 溶液（濃度約 2 mol/l）であり、その中で Zn や鉄族金属は水和陽イオンの形態で存在している。この浄液工程液と基本的には同じ構成である硫酸塩型合金電析浴からの Zn と鉄族金属の共析挙動は広い電解条件下で電気化学的に卑な Zn が優先析出する変則型となることはよく知られている¹²⁾。著者らは従来よりこの変則型合金電析機構について一連の検討を行い、Zn 水酸化物抑制説を提案している^{13)–17)}。本合金系の共析においては、Zn の平衡電位前後の電位領域では多量の Zn^{2+} の存在により鉄族金属の電析が大きく抑制されており、Zn 末による置換還元が起こる混成電位に対応する Zn の平衡電位より貴な電位域においては主として水素析出が起こり、鉄族金属はほとんど電析しない。このことは Zn 末のみによって鉄族金属が置換析出し難いという事実そのものに対応していると考えられる。

本研究は、亜硫酸（亜アンチモン酸）法の機構解明のための基礎的知見を得るため、 Zn^{2+} 存在下で鉄族金属の還元析出が抑制される機構に基づき、Zn 末による鉄族金属（Ni, Co）の置換析出挙動を検討しようとするものである。

2. 実験方法

実験に使用した溶液は硫酸 Zn 溶液、塩化 Zn 溶液、 Zn^{2+} を含有しない不純物単独硫酸塩および塩化物溶液の 4 種類である。硫酸 Zn および塩化 Zn 溶液は Zn^{2+} 濃度 2 mol/l、pH 4 となるよう高純度 ZnO（三池製錬（株）製、5 N 相当）と特級硫酸または塩酸から合成した。 Zn^{2+} を含有しない不純物単独溶液は ZnO の代わりに特級 Na_2SO_4 （2 mol/l）または NaCl（4 mol/l）を用い、硫酸または塩酸で pH 4 となるよう調製した。また、鉄族金属の置換析出反応に及ぼす塩化物および SCN^- イオンの影響を調べるために、硫酸 Zn 溶液と塩化 Zn 溶液を 1:1 の割合で混合した塩化物イオン濃度 2 mol/l の溶液、塩化 Zn 溶液に NaCl を 2 mol/l 添加した塩化物イオン濃度 6 mol/l の溶液および硫酸 Zn 溶液に NaSCN を 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} mol/l となるよう添加した溶液も作成した。不純物として Cu, Cd, Ni, Co を選び、これらの硫酸塩または塩化物を所定濃度となるよう各溶液に添加した。

金属 Zn 末による不純物の置換析出実験は恒温槽中で 40 および 80 °C に保持した容積 500 ml のビーカーを用いて行った。磁気回転子により一定速度（500 rpm）で攪拌している不純物濃度が 0.34×10^{-3} mol/l（Co 濃度として 20 ppm に相当）の各溶液に 3×10^{-2} mol/l（2 g/l）となるよう Zn 末を投入し、一定時間毎に溶液 10 ml を採取し、適当な濃度となるよう希釈後、原子吸光法により不純物を定量し、不純物の除去率を求めた。

次に、Zn 末による不純物の置換析出反応を電気化学的に検討するため、各溶液から不純物が電析する際の部分陰分極曲線、および不純物を含有しない硫酸 Zn および塩化 Zn 溶液における金属 Zn の陽分極曲線を 40 および 80 °C において測定した。陰分極曲線の測定においては、不純物が Cu の場合は Pt 板を、その他の不純物の場合は Cu 板（ $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ）を陰極とし、Pt 陽極を用いて種々の電位で定電位、定電流電解を行い、電析した不純物を原子吸光法で定量し、各電位に対応する部分電流密度を求めた。この場合、不純物の電析量を確保するために、溶液の不純物濃度は置換析出実験の場合より高い 34×10^{-3} mol/l とし、電解の電流量は電析による溶液中の不純物濃度変化が無視できる $2 \times$

Fig. 1 Time-dependence of impurity removal rate in Zn sulfate solutions at 40 °C.

Fig. 2 Partial polarization curves for impurity deposition from Zn sulfate solutions and polarization curve for anodic dissolution of Zn in impurity-free Zn sulfate solution at 40 °C.

10^5 C/m^2 とした。金属 Zn 板（ $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ）を用いた陽分極曲線測定においては、Zn の酸化溶解がほぼ電流効率 100 % で起こるため、各電位に対応する電流値を読み取り、これを Zn の酸化溶解電流と見做した。電位はいずれも Ag/AgCl 電極基準（0.222 V vs. NHE, 25 °C）で測定したが、分極曲線は標準水素電極（NHE）基準に換算して表示した。

3. 結果および考察

3・1 鉄族金属の置換析出が抑制される機構

硫酸 Zn 溶液からの不純物金属の Zn 末との置換析出による除去曲線を 40 °C の場合につき Fig. 1 に示す。従来から報告されているように^{6)–11)}、Cu, Cd は短時間で容易に析出除去されるのに対し、鉄族金属はほとんど除去されなかった。硫酸 Zn 溶液における不純物電析の部分陰分極曲線と不純物を含有しない溶液で金属 Zn が酸化溶解する陽分極曲線を重ねて Fig. 2 に示す。硫酸 Zn 溶液における Zn 末による不純物の置換析出反応は、溶液中の溶存酸素、水素および不純物金属イオンの還元電流の総和が Zn の酸化溶解電流に等しくなる電位で進行するが、ここでは不純物の還元析出を問題としているので、陰極反応に関しては不純物の部分分極曲線のみを示し、不純物金属の陰分極曲線と Zn の陽分極曲線が交差する点の電位および電流密度（速度）によって置換析出反応が起こる可能性を推定することにする。Fig. 2 によると、Zn の酸化溶解反応はほとんど過電圧なしにすみやかに進行し、Zn の平衡電位（ -0.754 V ）より僅かに貴な電位で Cu と Cd は限界電流（不純物濃度 $34 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合、約 $2 \times 10 \text{ A/m}^2$ ）で還元析出することが分かる。したがって、反応表面積の大きい Zn 末による還元では、Fig. 1 に示したように、

Fig. 3 Partial polarization curves for impurity deposition from Zn^{2+} -free sulfate solutions and from Zn sulfate solutions at 40 °C.

Cu, Cd は短時間で析出除去されることになる。一方、鉄族金属の部分分極曲線は鉄族金属の電析が確認できる電位が Zn の平衡電位付近まで分極していることを示している。したがって、置換析出電流密度が Cu, Cd に比べ Ni の場合 $1/40$ 以下 ($< 5 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$), Co の場合 $1/200$ 以下 ($< 10^{-1} \text{ A/m}^2$) と極めて小さく、Zn 末のみによって鉄族金属が置換析出し難いのは多量の Zn^{2+} の存在下で鉄族金属が電析を開始する電位がほぼ Zn の平衡電位まで分極しているためであることが分かる。

そこで、鉄族金属が実際に電析を開始する電位が Zn の平衡電位まで分極する原因について以下考察する。水溶液中で 1 価あるいは 2 価の水和陽イオンとなる大部分の金属は電極電位が卑に移行して平衡電位に達するとすみやかに電析し始めるが、鉄族金属はその平衡電位から電析を開始せず、鉄族金属の電析を開始させるためにはある大きさの最小の過電圧 η^0 が必要であるといわれている¹⁸⁾。Fig. 3 に 40 °C における不純物単独硫酸塩溶液および硫酸 Zn 溶液からの不純物電析の部分分極曲線、および硫酸 Zn 溶液における Zn の陽分極曲線を示す。この図より、Cu, Cd は Zn^{2+} の存在の有無にかかわらずそれらの平衡電位 (Cu 0.291, Cd -0.449 V) 付近から電析を開始し、直ちに限界電流に達することが分かる。一方、Ni の場合を例にとって図中に示したように、鉄族金属は Zn^{2+} が存在しない場合でも平衡電位 (Ni -0.296, Co -0.323 V) から η^0 だけ卑な電位から電析を開始し、 Zn^{2+} が存在すると電析開始電位が更に Zn の平衡電位付近まで卑に移行した。この電位の移行分を η^{Inh} と置くことにする。

鉄族金属と同様に水素もその平衡電位 E_{H}^{eq} から析出を開始しないことは水素過電圧としてよく知られている¹⁸⁾¹⁹⁾。水素析出開始に要する最小の過電圧 η_{H}^0 は主として電極材質に依存し、Pd の 0.00 V から Hg の 0.57 V と大きく変化する。 η_{H}^0 の出現は水素イオンが 1 気圧の水素分子へと変化する際に遅い素過程が存在する、換言すると、反応中間体である水素原子 H_{ad} が吸着できるサイト (水素析出の活性点) が制限されているためである¹⁹⁾。したがって、溶液中に Zn^{2+} が存在すると水素析出に伴う陰極層 pH の上昇により Zn^{2+} が加水分解し、生成した Zn 水酸化物が水素析出の活性点に吸着し、そこを封鎖する。その結果、水素析出反応が抑制され、水素が析出を開始する電位が更に $\eta_{\text{H}}^{\text{inh}}$ だけ卑に移行することになる¹⁶⁾。著者らはすでに電解採取浴から Zn が電析を開始する臨界電流密度について検討を行い、臨界電流密度においては水素析出に特有な過電圧によって $E_{\text{H}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{H}}^0 - \eta_{\text{H}}^{\text{inh}} = E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$ が満足されることを示し、臨界電流密度の電極材質依存性を説明した²⁰⁾。

一方、鉄族金属が電析を開始するのに必要な最小過電圧 η^0 の出現に関しても、 FeOH_{ad} のような OH 基を含んだ反応中間体

の陰極への吸着過程を経由した多段階電析機構が提案されている²¹⁾²²⁾。この機構に従うと、陰極上で反応中間体が吸着できるサイト (鉄族金属電析の活性点) が制限されているために鉄族金属が電析を開始する電位が平衡電位より η^0 だけ卑に移行するのであるから、優先的に吸着してこのサイトを封鎖する異物質が存在すると鉄族金属の電析開始電位は更に η^{Inh} だけ卑に移行することになる。前述のように、著者らは卑な Zn が優先析出する変則型共析¹²⁾となる硫酸塩型合金めっき浴からの Zn-鉄族金属合金電析機構について一連の研究を行い^{13)~17)}、吸着 Zn 水酸化物が鉄族金属に対しても電析抑制剤として作用するという水酸化物抑制機構を提案し、本合金系の特徴的な電析挙動を説明した¹⁷⁾。この場合、多量の Zn^{2+} 存在下での鉄族金属の電析は、水素析出の場合と同様に、 η^0 , η^{Inh} という過電圧によって大きく抑制され、Fig. 3 に示したように、臨界電流密度 (合金電析では転移電流密度と称し、これ以上の電流密度域で実質的に合金が得られる) において、例えば Ni に対し水素の場合と同じ形式の Zn 電析の条件式 $E_{\text{Ni}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{Ni}}^0 - \eta_{\text{Ni}}^{\text{inh}} = E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$ が満足されると、Zn 電析が開始するとともにそれまで抑制されていた Ni 電析速度が増大し始める。

3・2 鉄族金属析出抑制作用の緩和と置換析出挙動

本実験で使用した硫酸 Zn 溶液は pH 4 で Zn^{2+} を 2 mol/l 含有している。水溶液における熱力学データ²⁾を用い、40 および 80 °C においてこの溶液から $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成する臨界 pH を計算すると、それぞれ 5.43, 4.64 となる。硫酸 Zn 溶液においては、 Zn^{2+} の加水分解より低い pH 領域での pH 緩衝反応は $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ であるが、この pK は 2.99 であるので pH 4 の場合 pH 上昇に対する緩衝容量は大きくない。したがって置換反応における Zn の酸化溶解によって Zn 末上の Zn^{2+} 濃度は 2 mol/l より高くなることを考慮すると、僅かの溶存酸素の還元や水素析出によって Zn 末上では $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 生成の臨界 pH が容易に達成され得ると考えられる。実際、浄液条件によっては Zn 末近傍のみならず溶液本体の pH が Zn 水酸化物生成の臨界値に到達し、溶液が白濁する現象も報告されている⁶⁾。したがって、Zn 末による鉄族金属の還元析出においても η^{Inh} が出現すると考えられる。以上の理由から、前節でも述べたように、 Zn^{2+} 存在下で鉄族金属の Zn 末との置換析出を阻害している要因は、鉄族金属が属性として有する η^0 と Zn 末に吸着した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ によってもたらされる η^{Inh} であると考えられる。

そこで、以下においてはこれら鉄族金属の析出に対する抑制作用を緩和する手段を講じ、鉄族金属の置換析出除去実験の結果と比較することにする。

(1) 温度上昇により η^0 の減少が期待できる硫酸 Zn 溶液にお

Fig. 4 Partial polarization curves for iron-group metal deposition and for anodic Zn dissolution in Zn sulfate solution at 40 and 80 °C.

Fig. 5 Time-dependence of iron-group metal removal rate in Zn sulfate solution at 40 and 80 °C.

 Fig. 6 Time-dependence of impurity removal rate in Zn^{2+} -free sulfate solutions at 40 and 80 °C.

ける鉄族金属の置換析出挙動 鉄族金属電析の最小過電圧 η^0 は温度の上昇により減少し, Fe の場合 70 °C で, Ni, Co の場合でも 100 °C でほとんど消滅と言われている¹⁸⁾。Fig. 4 に 80 °C の硫酸 Zn 溶液における鉄族金属電析の部分分極曲線と Zn の陽分極曲線を 40 °C の場合と比較して示す。80 °C においても吸着 Zn 水酸化物による抑制効果が相当見られる(電析開始電位が鉄族金属の平衡電位まで復極しない)ものの, 鉄族金属の部分分極曲線はかなり復極した。40 および 80 °C における鉄族金属の Zn 末との置換析出による除去曲線を Fig. 5 に示す。40 °C において最大 5 % 程度であった除去率が, 実用的には充分なレベルではないものの, 80 °C では Ni で 25 % 以上, Co でも最大 10 % 以上まで増加していることが分かる。

(2) η^{inh} の出現が無視できる硫酸塩溶液における鉄族金属の置換析出挙動 Zn^{2+} が存在しない硫酸塩溶液の場合, η^{inh} が出現しないので, Fig. 3 から予測できるように, Zn 末のみによる鉄族金属の置換析出除去が可能であると考えられる。鉄族金属単独硫酸塩溶液における Zn 末による不純物の置換析出除去曲線を Cu の場合と比較して Fig. 6 に示す。 Zn^{2+} 存在時には 40 °C においてほとんど除去されなかった鉄族金属 (Fig. 1) がかなり程度まで置換析出除去されており, 更に 80 °C では Cu の場合と同様に容易に置換析出し, ほぼ完全に除去されていることが分かる。

(3) 鉄族金属の電析に対する触媒が存在する溶液における鉄族金属の置換析出挙動 Fig. 3 に示したように, Zn^{2+} を含有しない鉄族金属単独硫酸塩溶液において, 陰極が平衡電位より卑

 Fig. 7 Partial polarization curves for iron-group metal deposition from Zn^{2+} -free chloride solutions at 40 and 80 °C.

Fig. 8 Partial polarization curves for iron-group metal deposition and for anodic Zn dissolution in Zn chloride solutions at 40 and 80 °C.

で熱力学的には電析可能な電位領域にあるにもかかわらず鉄族金属電析が開始しないのは, 前述の機構²¹⁾²²⁾によりその電析速度が極めて遅いためである。したがって, この速度を増大させる触媒が存在すると η^0 が減少することになる。このような触媒として塩化物イオン²³⁾²⁴⁾や SCN^- などの S-, N-化合物²⁵⁾²⁶⁾が知られており, 触媒の作用機構としては, 例えば, 陰極に特異吸着した Cl^- により Ni 電析の反応中間体が $NiOH_{ad}$ から還元速度のより速い $NiCl_{ad}$ へと変更されることにより Ni 電析が促進されることが報告されている²⁴⁾。このような吸着陰イオンによる鉄族金属電析の促進はアニオンブリッジング効果²⁹⁾と称されているが, 著者らは MoO_4^{2-} などの金属酸 (O-化合物) も鉄族金属の η^0 を減じることを報告している²⁷⁾²⁸⁾。そこで次に, 塩化物イオ

Fig. 9 Time-dependence of iron-group metal removal rate in chloride solutions of various chloride ion concentrations at 40 and 80 °C.

Fig. 11 Time-dependence of iron-group metal removal rate in Zn sulfate solutions of various SCN^- concentrations at 40 and 80 °C.

Fig. 10 Partial polarization curves for iron-group metal deposition from Zn sulfate solutions at 40 and 80 °C in the presence of 0.1 mol/l of SCN^- ions.

ンおよび SCN^- が鉄族金属の Zn 末との置換析出に及ぼす効果を検討する。

Zn^{2+} を含有しない鉄族金属単独塩化物溶液（塩化物イオン濃度 4 mol/l）における鉄族金属電析の部分分極曲線を 40 および 80 °C の場合につき Fig. 7 に示す。なお、図には比較のため硫酸塩溶液の場合の 40 °C における部分分極曲線も示した。塩化物溶液における鉄族金属の部分分極曲線は、既報の結果²³⁾²⁴⁾と同様、

硫酸塩浴の場合と比較して復極しており、80 °C ではその平衡電位（Ni -0.301, Co -0.328 V）付近から立上がった。

次に、塩化 Zn 溶液（塩化物イオン濃度 4 mol/l）における鉄族金属電析の部分分極曲線を硫酸 Zn 溶液の場合と比較して Zn の陽分極曲線とともに Fig. 8 に示す。塩化物溶液においては Zn^{2+} 存在時でも塩化物イオンの触媒効果は明らかで、鉄族金属電析の部分分極曲線は硫酸塩溶液の場合に比べ大きく復極した。このように、塩化物溶液においては電析を開始させるためには η^0 という最小過電圧を要するという鉄族金属の属性が緩和されて Cu や Cd の性質に近づいていると考えられ、Zn 末による還元析出が可能であると予測される。塩化物イオン濃度を变化させた塩化物溶液において、Zn 末による鉄族金属の置換析出を行った際の除去曲線を Fig. 9 に示す。塩化物イオン濃度および温度の上昇により鉄族金属の除去率は著しく向上することが分かる。

次に、 SCN^- を 0.1 mol/l 含有した硫酸 Zn 溶液における鉄族金属電析の部分分極曲線を無添加の場合と比較して陽分極曲線とともに Fig. 10 に示す。塩化物溶液においては鉄族金属の部分分極曲線自体が貴な電位方向へ移行したが、 SCN^- を含有した硫酸 Zn 溶液の場合は分極曲線が立上がる電位に著しい変化は見られなかった。このように、 SCN^- は塩化物イオンと異なり鉄族金属電析の属性である η^0 を大きく減少させるような触媒効果を示さないが、部分分極曲線が立上がった後の電析速度は SCN^- が存在しない場合に比べ大きく増大し、Zn 末との置換析出が起こる可能性が唆された。

Fig. 11 に SCN^- 濃度を变化させた硫酸 Zn 溶液における鉄族金属の Zn 末による置換析出除去曲線を示す。 SCN^- 濃度と温度の上昇に伴い、Ni はほぼ完全に除去され、Co も SCN^- により除去率が向上することが分かる。

3・3 亜砒酸(亜アンチモン酸)法による鉄族金属除去機構の推定

現行の亜砒酸(亜アンチモン酸)浄液においては Cu^{2+} 存在下でZn末とともに $\text{As}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ を添加することにより硫酸Zn溶液から鉄族金属の置換析出除去を行っている⁴⁾。前節までに硫酸Zn溶液からの鉄族金属の置換析出を阻害している要因は鉄族金属の電析に特有な過電圧 η° と η^{Inh} であり、この抑制強度を緩和してやると置換析出速度が大きく促進されることを示した。そこで、以上の結果に基づき亜砒酸(亜アンチモン酸)法における Cu^{2+} および $\text{As}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ の役割の推定を試みる。

硫酸Zn溶液におけるZn末による Cu^{2+} の置換還元は容易に起こり(Fig. 1), Zn末上に部分的にCu面が形成される。この面への新たなCu析出がないとすると、溶存酸素の還元や水素析出によりこの面上でZn水酸化物の生成吸着が起こる。しかし、Cu析出は限界電流で進行するので(Fig. 2), Zn末上に連続的に新しいCu面が形成されることになり、ここではZn水酸化物の吸着がないと考えられる。つまり、 Cu^{2+} の役割はZn末上へ連続的に析出して η^{Inh} が生じない場所(鉄族金属析出の活性点)を提供することであるといえる。硫酸Zn溶液に Cu^{2+} を添加するとCo除去率が若干改善されるという実験事実⁶⁾⁸⁾もこのことを支持している。

一方、Zn末とともに硫酸Zn溶液に添加される $\text{As}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ は、前述のように、塩化物イオンやS-, N-化合物と同様に鉄族金属電析の触媒となり得るO-化合物である。したがって、 $\text{As}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ の役割としては η^{Inh} が生じない析出Cu面上での鉄族金属の析出に対し触媒として作用し、 η° を減少させることであると考えられる。この接触還元機構ともいうべき考え方に従うと、従来より金属間化合物形成説の根拠として存在の確認が試みられている鉄族金属-Cu-As(Sb)系化合物(合金)¹¹⁾は接触還元機構に従って反応が起こった結果生成したものであるといえる。今後この考えに従い亜砒酸(亜アンチモン酸)浄液の機構を詳細に検討する予定である。

4. 結 論

硫酸Zn溶液において水和陽イオンの形態で不純物として存在するCu, CdはZn末のみによって容易に置換析出除去されるのに対し、鉄族金属(Ni, Co)はCdよりも電気化学的に貴であるにもかかわらず置換析出され難い原因について検討した。各不純物電析の部分分極曲線を比較した結果、Cu, Cdはほぼ平衡電位から電析を開始し、直ちに限界電流に達するので、Zn末との置換析出は容易に進行するのに対し、鉄族金属の場合電析を開始する電位がZnの平衡電位付近まで大きく分極しているため析出電流は極めて小さく、置換析出除去が困難であることが分かった。

次に、硫酸Zn溶液において鉄族金属の電析を大きく抑制する要因についてZn-鉄族金属系変則型合金電析機構との関連におい

て検討した。その結果、電析の最小過電圧 η° および吸着Zn水酸化物によりもたらされる η^{Inh} といった鉄族金属の電析に特有な要因によって鉄族金属が電析を開始する電位が見掛け上Znの平衡電位付近まで分極されていると推定した。

そこで、温度の上昇、 Zn^{2+} の排除、鉄族金属電析に対する触媒(塩化物イオン、 SCN^-)の溶液への導入といった抑制作用を緩和する対策を講じた結果、Zn末による鉄族金属の置換析出が促進された。更に、以上の考えに基づき、 Cu^{2+} が存在する硫酸Zn溶液においてZn末とともに $\text{As}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ を添加することによって鉄族金属を置換析出除去する亜砒酸(亜アンチモン酸)法の機構を推定した。

引 用 文 献

- Gill, C. B.: Nonferrous Extractive Metallurgy, p. 265-269, (1980), John-Wiley & Sons, Inc., (New York, Chichester, Brisbane, Toronto)
- 非鉄金属製錬, 講座・現代の金属学製錬編, p. 188-194, p. 272-273 および p. 322-324, (1980), 日本金属学会(仙台)
- Pourbaix, M.: "Atlas of Electrochemical Equilibria", (1966), Pergamon Press
- Fugleberg, S., Jaervinen, A. and Sipilae, V.: Lead & Zinc '80, Metall. Soc. AIME, p. 157-171, (1980), Warrendale
- Fonseca, J. C., Coelho, M. C. and Carvalho, F. G.: Proc. Int. Symp. Electrometall. Plant Practice, p. 191-197, (1990), Montreal
- 後藤佐吉: 日本鉱業会誌, Vol. 72, p. 413-419, (1956)
- 吾妻 潔・後藤佐吉: 同上, Vol. 83, p. 1504-1507, (1967)
- 横本邦伸: 同上, Vol. 84, p. 1650-1656, (1968)
- 横本邦伸: 同上, Vol. 85, p. 33-38, (1969)
- Blander, F. de and Winand, R.: Electrochim. Acta, Vol. 20, p. 839-852, (1975)
- Tozawa, K., Nishimura, T., Akahori, M. and Malaga, M. A.: Hydrometallurgy, Vol. 30, p. 445-461, (1992)
- Brenner, A.: "Electrodeposition of Alloys", Vol. 1 & 2, (1963), Academic Press (New York & London)
- Higashi, K., Fukushima, H., Urakawa, T., Adaniya, T. and Matsudo, K.: J. Electrochem. Soc., Vol. 128, p. 2081-2085, (1981)
- 福島久哲・秋山徹也・李在夏・山口雅彦・東 敬: 金属表面技術, Vol. 33, p. 574-578, (1982)
- Fukushima, H., Akiyama, T., Higashi, K., Kammel, R. and Karimkhani, M.: Metall. Vol. 44, p. 754-759, (1990)
- 福島久哲・秋山徹也: 表面技術, Vol. 41, p. 888-893, (1990)
- Fukushima, H., Akiyama, T., Yano, M., Ishikawa, T. and Kammel, R.: ISIJ International, Vol. 33, p. 1009-1015, (1993)
- 沖 猛雄: 金属電気化学, p. 81-82, (1969), 共立(東京)
- 外島 忍: 基礎電気化学, p. 413-435, (1965), 朝倉(東京)
- 福島久哲・秋山徹也・大貝 猛: 資源と素材, Vol. 109, p. 862-864, (1993)
- Heusler, K. E.: Zeit. Elektrochemie, Vol. 62, p. 582-587, (1958)
- Bockris, J. O'M and Kita, H.: J. Electrochem. Soc., Vol. 108, p. 676-685, (1961)
- 東 敬・福島久哲: 金属学会誌, Vol. 40, p. 765-769, (1976)
- 安田光宏・大野 潔・春山志郎: 表面技術, Vol. 41, p. 312-317, (1990)
- McCoy, L. R. and Mark Jr, H. B.: J. Phys. Chem., Vol. 72, p. 4637-4643, (1968)
- 東 敬・福島久哲・喜多村健次: 金属表面技術, Vol. 28, p. 112-116, (1979)
- 福島久哲・秋山徹也・中小路尚匡・東 敬: 金属表面技術, Vol. 30, p. 600-605, (1979)
- 福島久哲・秋山徹也・豊島義親・東 敬: 同上, Vol. 36, p. 198-203, (1985)
- Levie, R. de: J. Electrochem. Soc., Vol. 118, p. 185C-192C, (1971)