

## <報文>亜鉛製錬に関する研究(第4報) : 鉛が陰極へ混入する経路に就いて

著者	渡邊 元雄, 福島 清太郎
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	13
号	1
ページ	21-29
発行年	1957-07-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32292">http://hdl.handle.net/10097/32292</a>

# 亜鉛製錬に関する研究 (第4報)

## 鉛が陰極へ混入する経路に就いて

渡邊元雄\* 福島清太郎\*

Studies on Electrolytic Refining of Zinc. (IV) Courses of Lead Transferred to Cathode Zinc. By Motoo WATANABE and Seitaro FUKUSHIMA.

To elucidate the courses of lead coming into the cathode zinc, comparison was made with the lead content of zinc deposited to two cathodes of which one was enclosed in an unglazed cylindrical alumina diaphragm and the other was directly immersed to electrolyte suspending reasonable amount of lead peroxide particles. Electrolyte solution was forcibly circulated through the diaphragm to prevent growth of difference between electrolyte constituents, especially lead ion concentration, of both sides of diaphragm. The lead distribution between lead ion deposition and lead peroxide occlusion was decided by comparing results of these two cathodes.

The ratio of lead quantity caused by lead ion deposition to the total amount of lead in the cathode zinc was much higher beyond our expectation. The ratio of lead ion deposition increased with increase in lead ion concentration of electrolyte solution and with decrease in amount of dispersed lead peroxide particles and in electrolyte temperature. The total lead content of cathode zinc takes the minimum value at the same current density which varies with correlation between lead ion concentration and the amount of dispersed lead peroxide, and with other electrolysis conditions. At that current density, it was found that the respective lead quantity that comes into cathode passing through the different course was just same. In higher range than that current density, the occlusion of lead peroxide is the predominating factor in contamination course of zinc, but at a less current density, cathodic contamination is due mainly to the deposition of soluble lead. From comparison of both contamination ratios of lead ion deposition and lead peroxide occlusion, it was found that we had to pay the same attention to lead ion deposition as to the lead peroxide occlusion.

(Received June. 4, 1957)

### 1. 緒 言

著者等は先に鉛が陰極へ混入する経路として、 $Pb^{++}$  イオンの析出に次いで電解液に浮遊する  $PbO_2$  粒子の混入について研究し、2, 3の例をとつて各々の経路から入る鉛量の比率を推定した<sup>1)</sup>。既述の如く鉛が電着亜鉛へ混入する経路については色々の説があつて定まつていないが、その機構に多少の相違はあつても何れも  $PbO_2$  粒子の混入に重点をおき、 $Pb^{++}$  イオンの析出には余り關心が拂われていない。その理由も多くのものは推測の域を出ず、またこれを證明せんとして行つた実験にも多くの疑問があるように思われる。例えば  $Pb^{++}$  イオン析出から混入する鉛量は殆んど無視し得る程度のものであると主張する人々は、何れか一方の極を隔膜に包んで実験し、その結果得られた亜鉛の鉛含有率は隔膜を使わないときに較べて非常に小さなものであつたということを理由に擧げている。然し例えば陰極を隔膜で包むときには、陽極室から陰極室への  $Pb^{++}$  イオンの移動は擴散または輸率によることになるが、その速度は極く小さなものであるから比較的速い  $Pb^{++}$  イオンの濃度變化に追隨し得ず、隔膜内の條件は陽極室とは何の関係もない全く異つたものとなる。従つてその結果から直ちに  $Pb^{++}$  イオンの影響を論ずるのは不適當と考えられる。

著者等は第3報で  $PbO_2$  粒子の陰極混入について研究したが、電解時に於ける電解液の  $Pb^{++}$  イオン濃度には多くの因子が關係してその推移が甚だ複雑であること、特に  $PbO_2$  粒子の溶出が比較的容易に行われるから、その量の多少によつて  $Pb^{++}$  イオン濃度が異つたこと、また電解液

東北大學選鑛製錬研究所報告 第265號

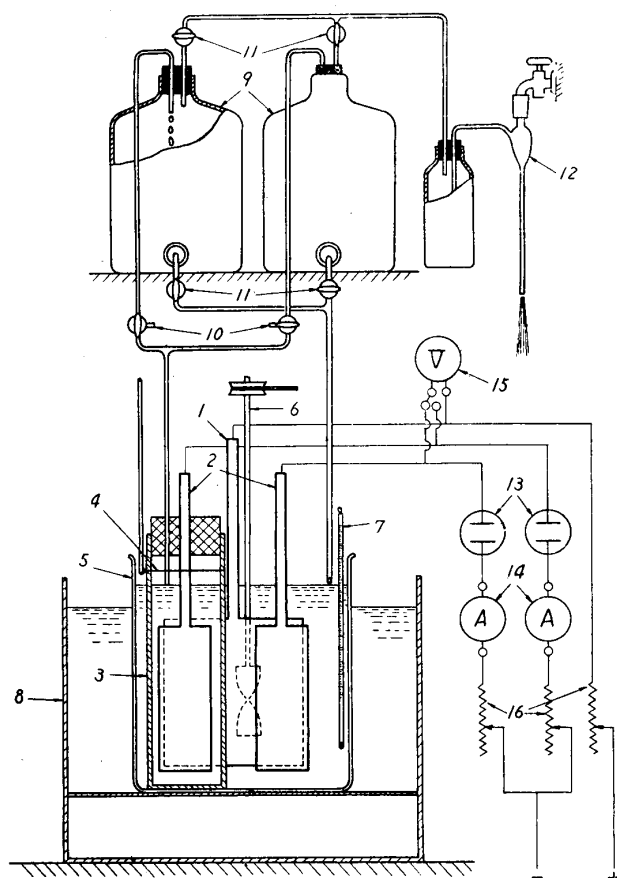
\* 東北大學選鑛製錬研究所

1) 渡邊元雄, 福島清太郎: 選研彙, 13 (1957), 13.

は屢々  $Pb^{++}$  イオンについて過飽和状態となり, 第2報<sup>2)</sup>の  $Pb^{++}$  イオン析出の結果と比較出来なかつたこと等のために, 2, 3の例を除いて鉛の陰極混入経路を推定することが出来なかつた. この様に浮遊  $PbO_2$  量と  $Pb^{++}$  イオン濃度とは相互に關係し, 一方の条件のみを單獨に決定して他を推定することは不可能であるから, 同一条件の下に於ける  $PbO_2$  粒子浮遊の結果と  $Pb^{++}$  イオン析出の結果を同時に知ることが必要である. 本報では此等の點について報告する.

## 2. 實驗装置及び實驗方法

前述の要求を満す方法として同一電解槽に2枚の陰極を設け, 一方は  $PbO_2$  粒子が浮遊する電解液に直接浸し, 他方を隔膜で包んだ. しかして電解液を隔膜内に向つて強制的に流入させ, 前述



第1圖 實驗装置

1 陽 極	9 電 解 液 貯 槽
2 陰 極	10 三 方 コ ッ ク
3 素 燒 圓 筒 隔 膜	11 二 方 コ ッ ク
4 輪 ゴ ム	12 ア ス ピ レ ー タ ー
5 電 解 槽	13 銅 電 量 計
6 攪 拌 器	14 電 流 計
7 温 度 計	15 電 壓 計
8 恒 温 槽	16 可 變 抵 抗 器

の隔膜の使用による影響は無視し得る様にして實驗した. 第1圖はその實驗装置を示す. 電解槽には11ビーカーを利用し, これに常時700~800mlの電解液を保有する様にした. 2枚の陰極は同形のアルミニウム板で片面の $25\text{ cm}^2$  ( $3 \times 8.3\text{ cm}$ )を残して周囲及び裏面は絶縁した. この2枚の陰極には夫々銅電量計を配置し, 別個に電流量を調節した. 陽極 ( $6.5 \times 6.5\text{ cm}$ ) は1枚を2枚の陰極に對して共同に使用し,  $Pb$ , 1%  $Ag+Pb$  合金を實驗条件により適當に採用した. この陽極の處置及び保存法は第3報と同様に行つた. 隔膜は徑5cm, 高さ15cm, 厚さ約3mmのアルミナ製素燒圓筒で, 上部は陰極を通したゴム栓で密閉した. この中に約160mlの電解液を保ち乍ら, アスピレーターによつて隔膜を通し約35ml/minで電解液を吸引した. 更にその液は上部の電解液貯槽と電解槽の間を循環させるために, 2個の電解槽は切換コックによつて電解液の吸引と供給を交互に繰返すようにした. また陽極背後の槽底上約3cmの位置に攪拌器を設けて, 約400rev/minで電解液を攪拌した. かくすることによつてこの条件で浮遊し得る  $PbO_2$  粒子は電解槽内に均一に分散するものとし, また隔膜内外に於ける電解液組成, 特に  $Pb^{++}$  イオンに關して濃度差はないものとした. 電解液の流通によつて隔膜表面に  $PbO_2$  粒子が附着し, 蓄積されるので輪ゴムを隔膜面に沿つて摺動させ, 可能な限りこれを除去した. 然し一連の實驗中, 浮遊する  $PbO_2$  量を一定に保つことは可成り困難な問題であつたが, 常時注意して出来る限りその變化を抑えるようにした. 電解液の組成は  $Zn\ 80\text{ g/l}$ ,  $H_2SO_4\ 100\text{ g/l}$  を基準とし, 主として  $40^\circ\text{C}$ ,  $7\text{ A/dm}^2$  で實驗した. なお循環する液量は一回の電解に約3.5lを使用し, 他はすべて第2, 3報にならつた.

2) 渡邊元雄, 福島清太郎: 選研彙, 12 (1956), 47.

3. 實驗結果及びその考察

a) 電解液の  $Pb^{++}$  イオン濃度の影響

先づ第3報で十分明らかになし得なかつた  $Pb^{++}$  イオン濃度の影響について實驗した. 第1表がその結果である. 陰極の①は隔膜外, ②は隔膜内の値を示す, 電解の進行に伴う電解液の  $Pb^{++}$

第1表  $Pb^{++}$  イオン濃度の影響

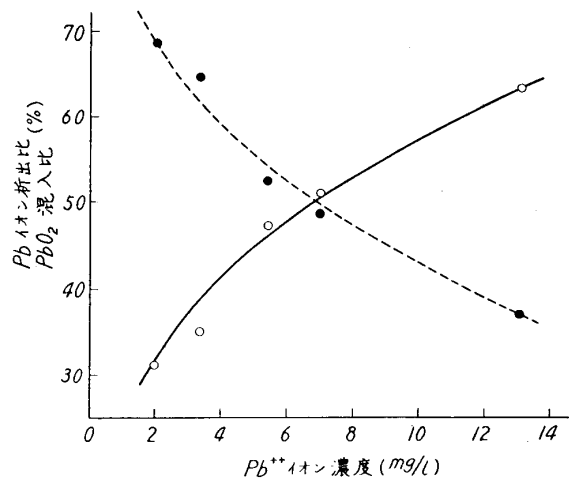
電解液の $Pb^{++}$ 濃度 (mg/l)		陰極*	電流効率 (%)	電着亜鉛量 (g)	亜鉛中の $Pb$ 量 (mg)	鉛含有率 (%)	①—② 鉛含有率 (%)	$Pb^{++}$ 析出比** (%)	$PbO_2$ 混入比*** (%)
給液	廢液								
0.79	3.22	①	95.17	6.5725	2.10	0.032	0.020	31.3	68.7
		②	95.54	6.3746	0.61	0.010			
3.22	3.46	①	93.39	6.6739	2.47	0.037	0.024	35.1	64.9
		②	93.84	6.2481	0.83	0.013			
5.84	5.07	①	93.35	6.1265	2.57	0.042	0.022	47.6	52.4
		②	94.16	5.8976	1.19	0.020			
7.45	6.36	①	94.72	6.5105	2.91	0.045	0.017	51.1	48.9
		②	95.22	6.2435	1.45	0.028			
14.82	11.36	①	95.03	6.6192	3.58	0.054	0.020	63.0	37.0
		②	95.61	6.5261	2.22	0.034			

\* ①, 隔膜外の陰極, ②, 隔膜内の陰極, \*\*  $(Pb^{++}/Pb^{++} + PbO_2) \times 100$ , \*\*\*  $(PbO_2/Pb^{++} + PbO_2) \times 100$   
 電解液:  $Zn80g/l, H_2SO_4100g/l$ , 電流密度:  $7A/dm^2$ , 電解温度:  $40^\circ C$ , 陽極:  $1\% Ag + Pb$   
 浮遊  $PbO_2: 24mg/l$ .

イオン濃度の變化は①, ②共に同時に行われると見做し得るから, たとえその推移がどの様に複雑であつても, ②に析出した亜鉛中の鉛は常に①に於ける  $Pb^{++}$  イオンの析出によつて陰極に混入した鉛量を示すとみてよい. 従つてこれから陰極混入鉛を経路別に分けてその比を求めると, 此の場合の比率は第3報の如き單なる推定値でなく, 實測値である點に意義を有する. この比率を夫々  $Pb^{++}$  イオン析出比,  $PbO_2$  混入比と云ふことにする.

第1表は  $1\% Ag + Pb$  陽極を使い,  $PbO_2$  粒子が約  $24mg/l$  浮遊したときの結果で, 比較的少量の  $PbO_2$  を浮遊させることによつて, 電解中の電解液の  $Pb^{++}$  イオン濃度の變化を最小限の範圍に留めるようにした. 表に示す如く, 此

の條件では全體の陰極混入鉛のうち  $Pb^{++}$  イオン析出によるものが意外に大きな割合を占めている.  $Pb^{++}$  イオン濃度が増えれば  $Pb^{++}$  イオン析出比が増大するのは當然であるが, その濃度が  $7mg/l$  を越えると  $Pb^{++}$  イオン析出比は  $50\%$  を凌駕し, 鉛の陰極混入は逆に  $Pb^{++}$  イオン析出が主要経路となる點は注目に値する. 第2圖はこの關係を示すもので, 圖の  $Pb^{++}$  イオン濃度は電解前後の平均値をとつた. また陰極①と②の亜鉛の鉛含有率の差は,  $Pb^{++}$  イオン析出の鉛量が増加するに拘らず, 約  $0.02\%$  となり一定した値を得る. この値は  $PbO_2$  粒子の混入による結果とみるべきであり, これから推察すると陰極に於ける  $Pb^{++}$  イオン析出と  $PbO_2$  粒子混入の現象そのものは兩者の間に何の關係もないとみてよい. 即ち陰極への  $Pb^{++}$  イオンの析出は  $PbO_2$  粒子の浮遊に關係なく, 電解液の  $Pb^{++}$  イオン濃度と電解條件によつて支配され, 一方  $PbO_2$  粒子の混入は浮遊する  $PbO_2$  量とそのときの電解條件に關係し,  $Pb^{++}$  イオン濃度には無關係である.



第2圖 電解液の  $Pb^{++}$  イオン濃度と鉛の陰極混入経路の關係

○  $Pb^{++}$  イオン析出比 ●  $PbO_2$  混入比

従つて PbO<sub>2</sub> 粒子の陰極混入にとつては、電解液の Pb<sup>++</sup> イオン濃度の變化は條件の變化とならず、PbO<sub>2</sub> 粒子による亞鉛の鉛含有率は實驗結果の如く一定値を示す。即ち亞鉛中の全體の鉛含有率は Pb<sup>++</sup> イオン析出と PbO<sub>2</sub> 粒子の混入による鉛含有率を單に加算したものととして取扱つてよいことになる。同様の實驗を浮遊 PbO<sub>2</sub> 量が 173 mg/l で行つたが、廢液の Pb<sup>++</sup> イオン濃度は全部近似した値となり、従つて各経路から入つた鉛量の比率にも殆んど差を生じなかつた。

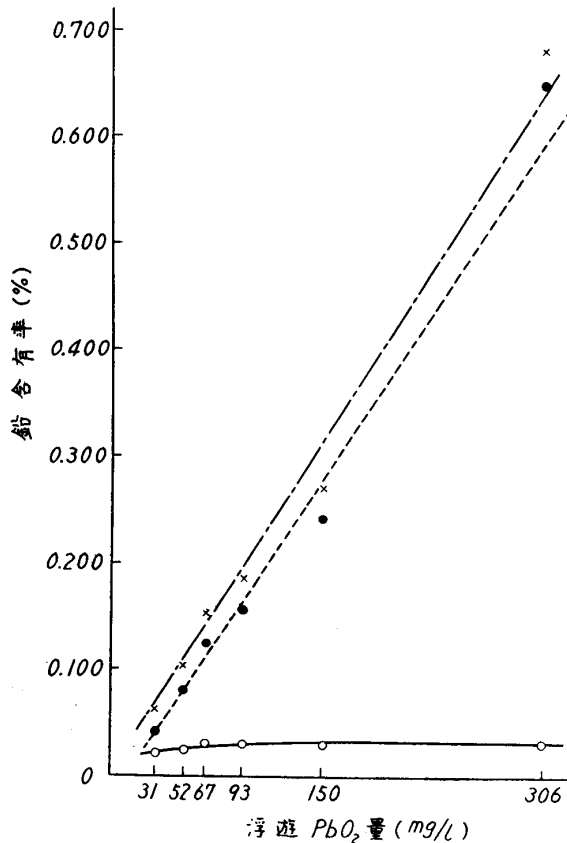
b) 浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の影響

電解液は 5.58 mg/l の比較的低 Pb<sup>++</sup> イオン濃度のものを用意し、毎回この Pb<sup>++</sup> イオン濃度から電解を開始して浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の相違が鉛の陰極混入経路に及ぼす影響を求めると同時に電

第2表 浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の影響

浮遊 PbO <sub>2</sub> 量 (mg/l)	廢液の Pb <sup>++</sup> 濃度 (mg/l)	陰極	電流効率 (%)	電着亞鉛量 (g)	亞鉛中の鉛量 (mg)	鉛含有率 (%)	PbO <sub>2</sub> の鉛含有率 (%)	Pb <sup>++</sup> 析出率 (%)	PbO <sub>2</sub> の混入率 (%)	PbO <sub>2</sub> による鉛含有率 (%)	浮遊 PbO <sub>2</sub> 量
31	5.74	①	95.63	6.5972	4.16	0.063	0.041	34.9	65.1	0.0015	
		②	97.52	6.3657	1.38	0.022					
52	6.72	①	95.38	6.8248	6.88	0.103	0.079	23.3	76.7	0.0018	
		②	97.11	6.3565	1.54	0.024					
67	8.52	①	95.82	6.6989	10.25	0.153	0.124	19.0	81.0	0.0021	
		②	96.51	6.3058	1.82	0.029					
93	9.28	①	95.77	6.6914	12.36	0.185	0.155	16.2	83.8	0.0019	
		②	95.58	6.4014	1.95	0.030					
150	9.90	①	95.74	6.4054	17.28	0.270	0.240	11.1	88.9	0.0018	
		②	96.02	6.2952	1.92	0.030					
306	10.02	①	95.01	6.5414	44.50	0.680	0.648	4.7	95.3	0.0024	
		②	95.62	6.2378	2.01	0.032					

電解液：Zn80g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>100g/l 電流密度：7A/dm<sup>2</sup> 電解温度：40°C 陽極：Pb  
 電解開始時の電解液の Pb<sup>++</sup> イオン濃度：5.58mg/l.



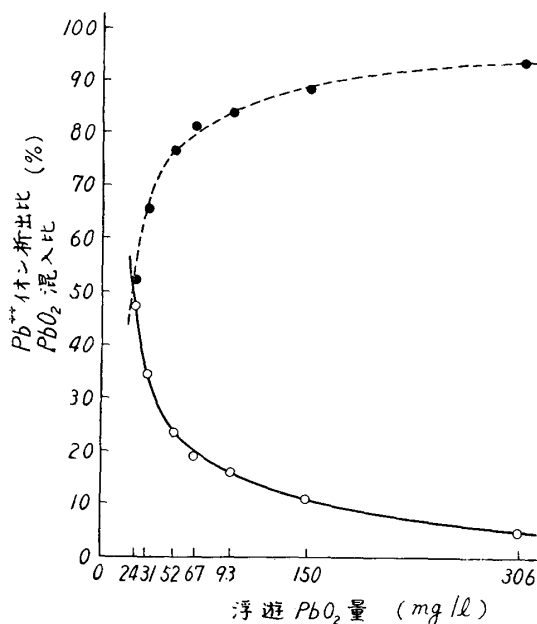
第3圖 亞鉛の鉛含有率と浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の關係  
 ○ Pb<sup>++</sup> イオン析出による鉛含有率  
 ● PbO<sub>2</sub> 粒子混入による鉛含有率  
 × 亞鉛中の全鉛含有率

電解液の Pb<sup>++</sup> イオン濃度の變化を觀察した。實驗結果を第2表に示した。第3報で述べた如く、Pb<sup>++</sup> イオンの濃度は浮遊 PbO<sub>2</sub> 量と共に増加するから浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の影響を検討するにはこの點を考慮する必要がある。然し Pb<sup>++</sup> イオン析出と PbO<sub>2</sub> 粒子の陰極混入そのものは上記のとおり各々獨立した關係にあるとみられるから、陰極①から②の Pb<sup>++</sup> イオンの影響を差引けば、PbO<sub>2</sub> 粒子だけの影響が求められることになる。これを第3圖に示した。陰極②の亞鉛中の鉛含有率は第2報<sup>2)</sup>の Pb<sup>++</sup> イオン析出の結果から検討して妥當な値であり、またその電流効率も陰極①に比して劣ることなく、むしろ少し高い値を示す傾向がある。この事は使用した隔膜が浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の多少によらず粒子の隔膜内への流入を阻止し、一方隔膜内外の電解液を均一に保とうとする使用目的に十分に適合していることを示すものである。

PbO<sub>2</sub> 粒子の混入による亞鉛の鉛含有率は浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の増加に比例して直線的に増加する。即ち、この鉛含有率を浮遊 PbO<sub>2</sub> の 1mg/l 當りに換算すると浮遊 PbO<sub>2</sub> 量の多少に關係なく、約 0.002% の値を得る。この値は電着亞鉛

1gにつき0.02mgの鉛量に相當する。いま電解液の攪拌が理想的で、1gの亜鉛が電着する間に陰極近傍に到達するPbO<sub>2</sub>粒子の数は浮遊PbO<sub>2</sub>量のみ比例するとし、またPbO<sub>2</sub>粒子はすべて同一重量及び同一性質を有すると假定すれば、1mgPbに相當する粒子数のうち0.02mgPbのもの、1個の粒子について云えば、陰極近傍に達する50回の機會のうち1回が極面の擴散層を越えて陰極と接觸するに必要なエネルギーが與えられることになる。またはPbO<sub>2</sub>粒子が接觸した陰極面の50個所のうち、1個所が特にPbO<sub>2</sub>粒子を吸着し易い表面構造を有するとも考えられる。そのいづれに原因があるとしても、以上の結果からPbO<sub>2</sub>粒子の陰極混入はPb<sup>++</sup>イオン析出の純然たる電氣化學現象に對し、單なる物理的な混入によるものと考えてよいと思われる。

Pb<sup>++</sup>イオン析出による亜鉛の鉛含有率はPb<sup>++</sup>イオン濃度の増加に比例して多少増加するが、その増加は第3圖の様にPbO<sub>2</sub>粒子混入による亜鉛中の鉛含有率が急速に上昇するために殆んど目立たない。従つて亜鉛中の全鉛含有率はPbO<sub>2</sub>粒子の混入によつて完全に支配される如き觀がある。然しこれを第4圖の如く混入経路別の鉛量の比率で示すと、浮遊PbO<sub>2</sub>量が大概67mg/lを境にして、これ以上のPbO<sub>2</sub>量に於ては亜鉛中の全鉛含有率はPbO<sub>2</sub>粒子の混入によつて完全に支配されるといえる。しかし67mg/l以下になるとPbO<sub>2</sub>混入比は急速に減少し、反對にPb<sup>++</sup>イオン析出比が大きくなつて來る。この實驗の條件、即ち7A/dm<sup>2</sup>、Pb<sup>++</sup>イオン濃度5mg/l以上に於ては、浮遊PbO<sub>2</sub>量が23mg/l以下になると、Pb<sup>++</sup>イオンの析出から入る鉛が陰極へ混入した全鉛量の50%以上を占めるようになる。第4圖の24mg/lの點は第1表のPb<sup>++</sup>イオン濃度5mg/lの値を採用した。



第4圖 鉛の陰極混入に及ぼす浮遊PbO<sub>2</sub>量の影響

○ Pb<sup>++</sup>イオン析出比 ● PbO<sub>2</sub>混入比

c) 電解温度の影響

電解槽中の浮遊PbO<sub>2</sub>量としては63mg/l及び33mg/lについて實驗を行つた。實驗結果を第3表及び第5圖に、また鉛の経路別の混入比を第6圖

第3表 温度の影響

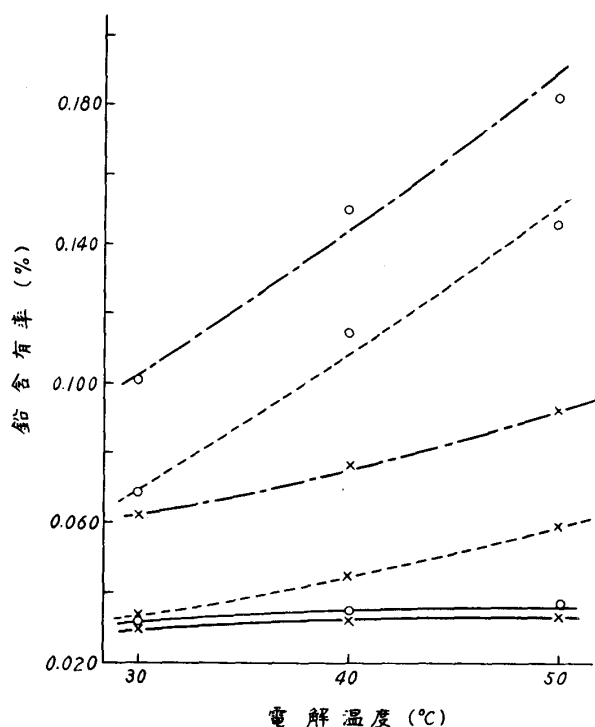
浮遊PbO <sub>2</sub> 量 (mg/l)	電解温度 (°C)	廢液Pb <sup>++</sup> 濃度 (mg/l)	陰極	電流効率 (%)	電着亜鉛量 (g)	亜鉛中の鉛量 (mg)	鉛含有率 (%)	Pb <sup>++</sup> 析出比 (%)	PbO <sub>2</sub> 混入比 (%)	
63	30	10.08	①	92.85	6.7331	6.83	0.101	31.7	68.3	
			②	92.61	6.4257	2.05	0.032			
	40	11.94	①	94.32	6.5875	9.83	0.149	23.5	76.5	
			②	95.13	6.3155	2.20	0.035			
	50	13.34	13.34	①	94.05	6.6305	12.10	0.182	20.3	79.7
				②	95.16	6.6762	2.46	0.037		
33	30	9.72	①	92.77	6.3830	3.97	0.062	46.8	53.2	
			②	93.03	6.1407	1.77	0.029			
	40	10.38	10.38	①	94.45	6.3296	4.81	0.076	42.1	57.9
				②	95.62	6.2178	1.99	0.032		
	50	11.40	11.40	①	95.09	6.5049	5.98	0.092	35.9	64.1
				②	95.66	6.4226	2.14	0.033		

電解液: Zn80g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>100g/l 電流密度: 7A/dm<sup>2</sup> 陽極: Pb

電解開始時の電解液はPb<sup>++</sup>イオンについて飽和

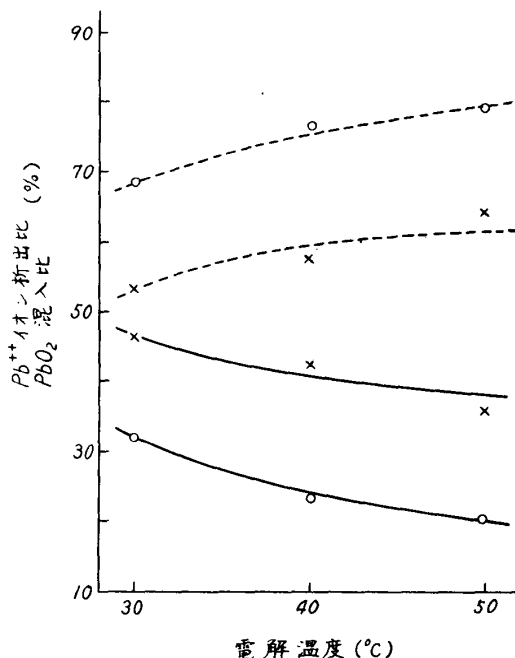
に示した。温度上昇によるPb<sup>++</sup>イオン析出の増加は3mg/lのPb<sup>++</sup>イオン濃度増加に對し亞

鉛の鉛含有率として 0.005% 増すに過ぎない。此の場合の供給電解液は  $Pb^{++}$  イオンが既に飽和しているために、温度の變化が左程  $Pb^{++}$  イオン濃度に影響しないが、低  $Pb^{++}$  イオン濃度の



第5圖 亜鉛の鉛含有率に及ぼす温度の影響

- $Pb^{++}$  イオン析出による鉛含有率
- - -  $PbO_2$  混入による鉛含有率
- - - 亜鉛の全鉛含有率
- 浮遊  $PbO_2$  63 mg/l
- × " 33 mg/l



第6圖 鉛の陰極混入経路に及ぼす温度の影響

- $Pb^{++}$  イオン析出比
- - -  $PbO_2$  混入比
- 浮遊  $PbO_2$  63 mg/l
- × " 33 mg/l

電解液を供給する場合は温度上昇による  $Pb^{++}$  イオン析出の増加はもつと大きくなるであろう。一方  $PbO_2$  粒子の混入は温度上昇と共に増加し、第3報に推定した如く、亜鉛中の全鉛含有率が温度と共に増加する原因が主として  $PbO_2$  粒子混入の増加によることが明瞭となつた。第6圖はこの関係を示すもので、 $Pb^{++}$  イオン析出比は低温度程大きく、高温度では反対に小さくなる。即ち、高温度では  $PbO_2$  粒子混入の増加が  $Pb^{++}$  イオン析出の増加を凌駕し、 $Pb^{++}$  イオン濃度の増加に拘らず  $Pb^{++}$  イオン析出比は減少する。この様に  $Pb^{++}$  イオンの影響は電解温度の低い程強く現れる故、温度が低い程、 $Pb^{++}$  イオン濃度に注目する必要がある。

#### d) 電流密度の影響

第4表、第7圖、第8圖は夫々實驗結果、電流密度と経路別の亜鉛の鉛含有率、及び電流密度と鉛の経路別混入比の關係を示す。條件(A), (B), (C)は陽極に  $Pb$  陽極を使い、 $Pb^{++}$  イオンを飽和した電解液から電解を開始した例で、浮遊  $PbO_2$  量を順次減少して結果を比較した。條件(D)は1%  $Ag+Pb$  陽極を用い、實操業に近い 1.76 mg/l の低  $Pb^{++}$  イオン濃度から電解を開始した例で、實操業に於ける陰極混入鉛の経路を推定しようと試みた。

陰極②の亜鉛中の鉛含有率は電流密度の増加によつて双曲線的に減少し、 $Pb^{++}$  イオン濃度差による多少のずれはあるが電解液中に溶存する  $Pb^{++}$  イオンのみを対象とした第2報の結果とよく一致する。これに對し  $PbO_2$  粒子の混入による亜鉛の鉛含有率は遊浮  $PbO_2$  量に應じて廣範圍に亘つてゐるが、電流密度による變化は大體拋物線を書いて上昇する。浮遊  $PbO_2$  量が 17 mg/l の場合はその變化が少く、殆んど水平に近いが、浮遊  $PbO_2$  量が増加するにつれてその傾斜は急速に増して来る。従つて先に 7 A/dm<sup>2</sup> の一定電流密度の實驗で得た浮遊  $PbO_2$  量の影響は高電流密度

程強く現れ、 $PbO_2$  粒子の混入による亜鉛の鉛含有率の差は更に著るしくなると云える。

第4表 電流密度の影響

電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	廢液 $Pb^{++}$ 濃度(mg/l)	陰 極	電流効率 (%)	電着亜鉛量 (g)	亜鉛中の 量 (mg)	鉛含有率 (%)	$Pb^{++}$ 析出比 (%)	$PbO_2$ 混入比 (%)
(A) 浮遊 $PbO_2$ : 136mg/l, 陽極 : Pb								
1	10.72	①	90.56	1.0341	1.87	0.181	45.3	54.7
		②	91.54	1.0127	0.83	0.082		
3	11.58	①	93.67	3.1304	6.30	0.201	22.9	77.1
		②	94.02	3.0286	1.38	0.046		
5	11.20	①	96.28	5.0697	10.55	0.208	16.8	83.2
		②	97.31	4.8395	1.68	0.035		
7	10.98	①	96.69	6.7702	15.59	0.230	13.5	86.5
		②	97.23	6.4182	2.02	0.031		
10	11.02	①	96.85	9.4016	27.35	0.291	9.6	90.4
		②	97.09	9.0828	2.57	0.028		
(B) 浮遊 $PbO_2$ : 57mg/l, 陽極 : Pb								
1	8.44	①	93.88	1.0856	1.03	0.095	67.4	32.6
		②	94.63	1.0821	0.69	0.064		
3	8.60	①	95.43	2.9437	2.88	0.098	40.8	59.2
		②	96.51	2.7900	1.11	0.040		
5	9.88	①	96.34	5.1994	5.23	0.101	32.7	67.3
		②	96.80	4.6446	1.52	0.033		
7	10.20	①	95.89	6.6835	7.14	0.107	26.2	73.8
		②	96.66	6.4354	1.82	0.028		
10	10.36	①	96.44	10.1144	12.56	0.124	21.0	79.0
		②	96.86	9.6077	2.53	0.026		
(C) 浮遊 $PbO_2$ : 30mg/l, 陽極 : Pb								
1	10.08	①	91.32	0.9597	0.81	0.084	83.3	16.7
		②	94.56	1.0678	0.76	0.070		
3	8.76	①	92.92	2.8149	1.93	0.069	60.9	39.1
		②	94.13	2.7442	1.16	0.042		
5	8.48	①	94.11	4.7124	2.96	0.063	49.2	50.8
		②	94.39	4.5281	1.39	0.031		
7	7.86	①	95.16	6.6501	4.38	0.066	39.4	60.6
		②	95.74	6.3627	1.68	0.026		
10	8.24	①	95.06	9.4181	6.70	0.071	33.8	66.2
		②	95.15	9.1204	2.17	0.024		
(D) 浮遊 $PbO_2$ : 17mg/l, 陽極 : 1%Ag + Pb								
1	4.77	①	79.23	0.9325	0.67	0.072	84.7	15.3
		②	81.93	0.9150	0.56	0.061		
3	4.45	①	86.52	2.7053	1.16	0.043	74.4	25.6
		②	89.57	2.7122	0.87	0.032		
5	5.01	①	92.88	4.8464	1.95	0.040	70.0	30.0
		②	93.20	4.7263	1.33	0.028		
7	4.58	①	94.91	6.5825	2.32	0.035	65.7	34.3
		②	95.62	6.3097	1.46	0.023		
10	4.34	①	94.08	9.4077	2.65	0.028	60.7	39.3
		②	94.68	9.1153	1.58	0.017		

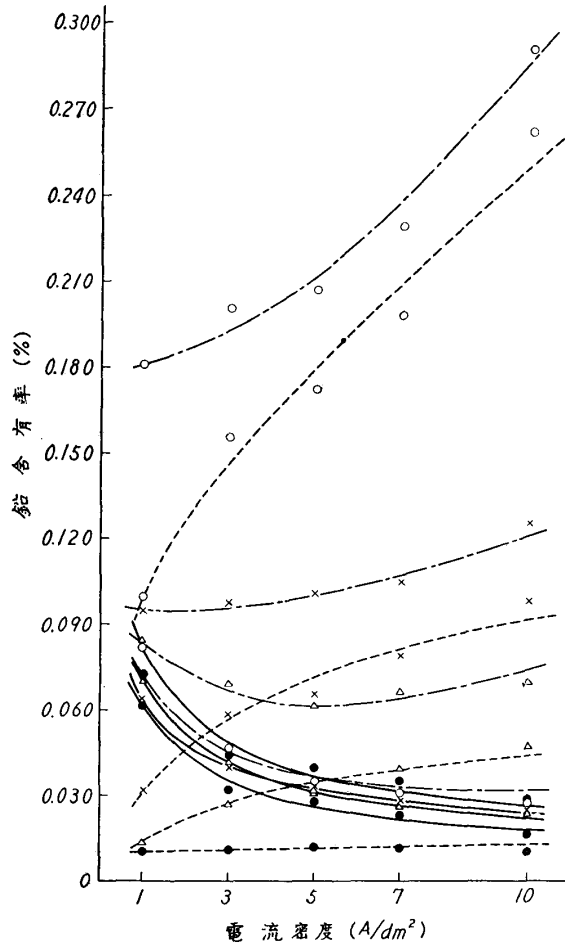
電解液 : Zn80g/l,  $H_2SO_4$ 100g/l, 電解温度 : 40°C

電解開始時の  $Pb^{++}$  イオン濃度 : (A), (B), (C) は飽和, (D) は 1.76mg/l.

以上二つの経路から入った鉛を合計した結果が第7圖の鎖線で示される陰極①の亜鉛の鉛含有率曲線で、この結果については既に第3報に於て論じた。本實驗の結果も大體前報と一致するから此所では省略する。たゞ條件(D)に於ける全鉛含有率曲線のみは他と異り、電流密度の増加に對し、双曲線的に減少するが、これは浮遊  $PbO_2$  量が少く、 $PbO_2$  粒子の混入に基く鉛含有率は電流密度によつて殆んど變化せず、亜鉛中の全體の鉛含有率を  $Pb^{++}$  イオンの析出による鉛含有率が支配しているためである。また注目すべきことは亜鉛の全鉛含有率曲線が最小値を示す點

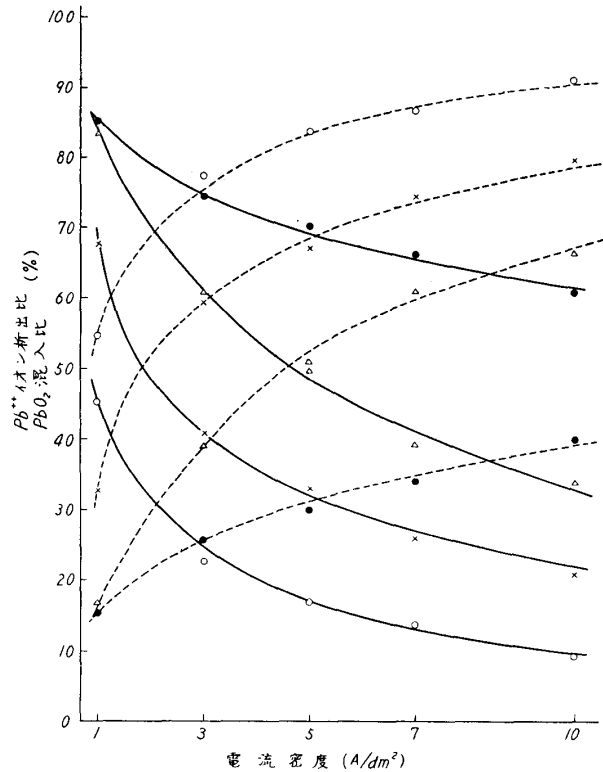


は  $Pb^{++}$  イオン析出と  $PbO_2$  粒子の混入に基く兩鉛含有率曲線の交點に相當することである。即ち全鉛含有率曲線が最小値をとる電流密度に於ては兩方の經路から亞鉛の中に入る鉛量は相等しい。然しその電流密度以下に於ては  $Pb^{++}$  イオン析出のために、また以上に於ては  $PbO_2$  粒子の混入のために亞鉛中の全體の鉛含有率は再び増加する。従つて電流密度の決定は電解液の  $Pb^{++}$  イオン濃度と浮遊  $PbO_2$  量を知り、夫々に相當する亞鉛の鉛含有率曲線の交點を求めて、その



第7圖 亞鉛の鉛含有率と電流密度の關係

- 浮遊  $PbO_2$ : 136mg/l 陽極: Pb
- × " : 57mg/l " : Pb
- △ " : 30mg/l " : Pb
- " : 17mg/l " : 1%Ag+Pb
- $Pb^{++}$  イオン析出による鉛含有率
- $PbO_2$  粒子混入による鉛含有率
- 全體の鉛含有率



第8圖 鉛の陰極混入經路に及ぼす電流密度の影響

- 浮遊  $PbO_2$ : 136mg/l
- × " : 57mg/l
- △ " : 30mg/l
- " : 17mg/l
- $Pb^{++}$  イオン析出比
- $PbO_2$  混入比

條件に於ける電流密度とすれば、常に最小の鉛含有率を有する亞鉛が得られると考えられる。

上記の關係を混入比の點から見たのが第8圖で、兩曲線の交點、即ち  $Pb^{++}$  イオン析出比及び  $PbO_2$  混入比が共に50%の點は亞鉛中の全鉛含有率が最小の電流密度に相當する。鉛の陰極混入經路として、この電流密度を境に、以下では  $Pb^{++}$  イオン析出が、以上では  $PbO_2$  粒子の混入が主要因子となるが、Piontelli<sup>3)</sup> 等はこの電流密度を  $3A/dm^2$  と報告している。然しこの實驗に示すように、この境界となる電流密度は電解液の  $Pb^{++}$  イオン濃度と浮遊  $PbO_2$  量の相互關係、及びその他の電解條件によつて變ることを考慮する必要がある。實驗結果によれば、これに相當する電流密度は (A), (B), (C) の條件に於て、夫々  $1A/dm^2$  以下 ( $\approx 0.8A/dm^2$ ),  $2A/dm^2$ , 及び  $4.5A/dm^2$  になつている。但し條件 (D) では實操業條件を考慮して  $1.76mg/l$  の  $Pb^{++}$  イオン濃度の電解液から電解を開始したが、廢液の  $Pb^{++}$  イオン濃度は  $4\sim 5mg/l$  となり、 $PbO_2$

3) Cambi, L. and R. Piontelli: *Chimica e industria*, 20 (1938), 649 (C.A. 33, 2042<sup>8</sup>).

粒子の浮遊量に比して  $\text{Pb}^{++}$  イオン濃度が大きく影響し、 $10 \text{ A/dm}^2$  を越えてもなお  $\text{Pb}^{++}$  イオン析出が陰極混入鉛量を支配する結果となつた。この結果から考えると、實操業に於ける陰極混入鉛量の中で、 $\text{Pb}^{++}$  イオン析出比が占める値も意外に大きなものであらうと豫想される。特に前述の如く、亜鉛中の鉛含有率が最低値をとる電流密度に於ては、兩経路からの混入鉛量の比は1:1の關係にあり、 $\text{Pb}^{++}$  イオン析出に  $\text{PbO}_2$  粒子の混入と同様の關心を拂う必要のあることを認めた。

#### 4. 結 言

電解液の  $\text{Pb}^{++}$  イオン濃度と電解液に浮遊する  $\text{PbO}_2$  粒子量とが析出亜鉛の鉛含有率に及ぼす影響を同一條件の下に電解して比較するために、素焼隔膜を利用し、これを通して電解液を強制的に循環させた。これによつて隔膜内外の電解液を均一に保ち、しかも  $\text{PbO}_2$  粒子の隔膜内への流入を完全に阻止して、隔膜外と同一條件に於ける  $\text{Pb}^{++}$  イオン析出の結果を知ることが得た。斯くて隔膜内外の兩陰極に析出する亜鉛中の鉛含有率を比較して、 $\text{Pb}^{++}$  イオン及び  $\text{PbO}_2$  粒子の各々から陰極に入る鉛量の比を實測した。

$\text{Pb}^{++}$  イオン析出によつて陰極へ混入する鉛は全體の混入鉛量に對し、意外に大きな比率を占めるが、その比率は  $\text{Pb}^{++}$  イオン濃度の高い程、浮遊  $\text{PbO}_2$  量の少い程大きく、特に電解温度の低い程大きいことは注目に値する。亜鉛中の全鉛含有率が最小となる電流密度は  $\text{Pb}^{++}$  イオン析出と  $\text{PbO}_2$  粒子の混入に基く鉛量が1:1になるときの電流密度で、この電流密度を境に、これ以下では  $\text{Pb}^{++}$  イオン析出、これ以上では  $\text{PbO}_2$  粒子の混入によつて亜鉛中の全鉛含有率は再び増加する。然しこの境界となる電流密度は  $\text{Pb}^{++}$  イオン濃度と浮遊  $\text{PbO}_2$  量の相互關係、其の他の電解條件によつて異つて來る。以上の實驗結果から亜鉛の鉛含有率の減少には  $\text{PbO}_2$  粒子の陰極混入に對すると同様の關心を  $\text{Pb}^{++}$  イオンの陰極析出にも拂う必要のあることが認められた。