

# スルファミン酸鹽による鉛電解に関する研究

村井東助\* 鈴木一男\*

Electrolytic Refining of Lead by Sulfamate Bath. by Tosuke MURAI and Kazuo SUZUKI.

R. Piontelli and F.C. Mathers stated that lead was electrolytically refined in the Sulfamate bath. We studied conditions of electrolysis, addition agents and the separation of tin in comparison with the *Betts* process, and found that it was suitable to operate with the bath containing Pb in 80 g/l, acid in 50~100g/l, and to choose as addition agents, 0.01%  $\beta$ -naphthol and 0.01% glue.

We also discovered that in the sulfamate bath a better deposits could be produced than in the case of *Betts* process by treating with a low grade anode, but the separation of tin was not accomplished so well as Piontelli advocated. We obtained the consumption rate of power, addition agents, and acid in operating 20T/M pilot plant. The results of these experiments lead us to believe that the sulfamate method can be compared favorably with *Betts* process when the sulfamic acid can be easily obtained.

(Received June 21, 1955)

## 1. 緒 言

鉛の電解精製については従来より多くの方法が知られているが、そのうち珪弗化水素酸を用いる所謂ベッツ法<sup>1)</sup>のみが工業的に実施されている。ベッツ法による精製は、衆知の如く錫の分離が困難であるばかりでなく、有害な珪弗化水素酸を取扱う等の缺點がある。然るに Piontelli<sup>2)</sup> はスルファミン酸浴による方法を実施してこれらの缺點がないことを報告しているので、著者等はこの點に關心を持ちベッツ法との比較に於てスルファミン酸鹽による鉛電法の検討に着手した。最近に至りスルファミン酸の量産が可能となり比較的低廉に入手出来る様になつた今日、本法を工業的に実施出来るか否かを検討することは有意義と信ずる。

## 2. スルファミン酸浴電解の可能性の検討

ベッツ法が工業的に成功した主な理由は、珪弗化水素酸が鉛をよく溶解し、安定且つ良好な電導性を示し、添加剤として膠を使用すれば緻密な結晶が容易に得られることであると思はれる。硼弗化水素酸鉛<sup>3)</sup>、過鹽素酸鉛<sup>4)</sup>の電解も、ある種の添加剤の使用により同様に緻密な結晶が得られるが、酸が高價のため經濟的にベッツ法に對抗出来ない。此處に於てスルファミン酸鉛の電解の可能性を検討するため、先づスルファミン酸鉛溶液の性質を調べ、次に實際電解によつてベッツ法、過鹽素酸法と比較試験を行つた。

### I 電解液の特性

#### a) スルファミン酸溶液の加水分解

電解液の組成として F. C. Mathers<sup>5)</sup> は鉛 5.4%、遊離酸 5%、R. Piontelli<sup>2)</sup> は鉛 80 g/l、遊離酸 100g/l を使用しているが、著者等はスルファミン酸約 13% の溶液を調整して 30°C に於ける分解率を測定した。結果は第 1 表に示す。

\* 三菱金属業研究所

1) Betts: Lead Regining by electrolysis. (1908). 西村: 日鑛, 66 (昭25), 1.

2) Piontelli: Trans. Electrochem. Soc. 94 (1948), 106. Korr. u. Metallsch. 19 (1943), 1.

3) Russel R.S.: Proc. Australasian Inst. Mining & Met. 87 (1932), 35; Mathers F.C.: Trans. Am. Electrochem. Soc. 17 (1914), 261.

4) Blum: Trans. Am. Electrochem. Soc. 36 (1919), 243; Engelhardt: Handbuch der Technischen Elektrochemie. Band I. Teil 1 (1931).

5) Mathers F.C.: Trans. Am. Electrochem. Soc. 76 (1938) 10.

第 1 表\*

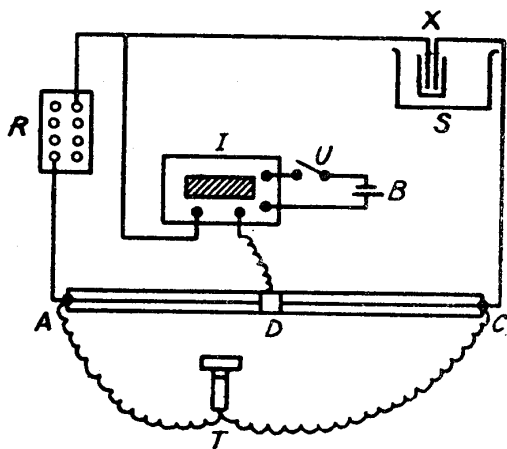
No.	時間 (hr)	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H (g/100cc)=C	分 解 物		分 解 率 (%) = $\frac{D}{C+D}$
			BaSO <sub>4</sub> (g/50cc)	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H (g/100cc)=D	
1	0	13.6500	0.0484	0.0403	0.29
2	24	13.0650	0.0800	0.0665	0.51
3	48	13.2613	0.1142	0.0950	0.71
4	72	13.2024	0.1700	0.1414	1.06
5	96	13.0054	0.2070	0.1721	1.31
6	140	13.1613	0.2500	0.2079	1.55

\* スルファミン酸約 13% の水溶液を試薬壺に入れ 30°Cの恒温槽中に  
 放置し、一定時間毎に試料を採取しその中の SO<sub>4</sub> を定量した。  
 C.....分解せずに残る NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H  
 D.....分解したと見られる NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H (BaSO<sub>4</sub> の S から算出)

即ち約6日間で 1.55% の分解率を示している。これは Oberhauser<sup>6)</sup> の結果、即ち 1N スル  
 ファミン酸水溶液を 8 ヶ月常温で放置して加水分解を受けずとの報告と異つているが、本来これ  
 は温度が上昇すると加水分解<sup>7)</sup> を受け易いから 30°C である程度の分解が起ることは當然である。  
 又電解中生成した白色沈澱は PbSO<sub>4</sub> なることを認めたが、加水分解による硫酸水素アンモニウ  
 ムの生成を証明するものである。従つて電解温度は注意すべき因子である。

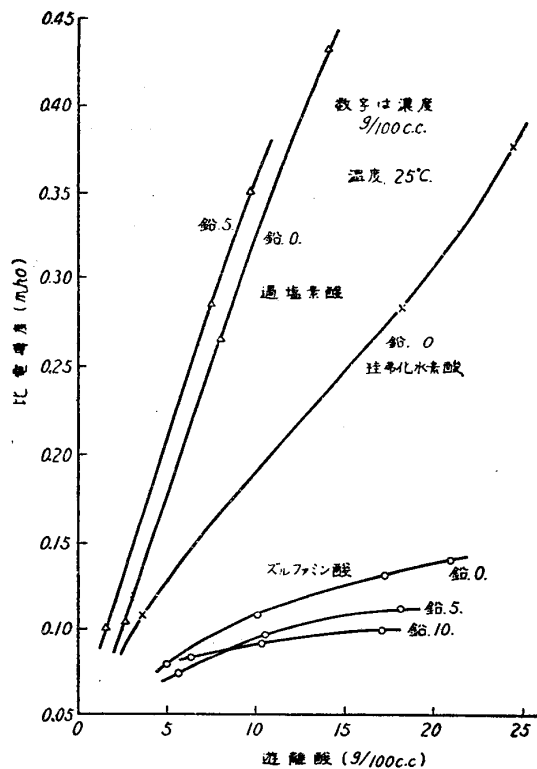
b) 溶液の電気傳導率

化學用スルファミン酸及び過鹽素酸から種々な濃度の鉛鹽溶液を作り、第 1 圖の如き装置で電  
 氣傳導率を測定した。測定結果は第 2, 3 圖の如くであつて、圖中ベツツ法溶液の値<sup>7)8)</sup> と比較し  
 た。即ち三者のうちスルファミン酸が最も傳導度が悪く、電解電力より考えれば悪い要素の一つ



第 1 圖

- B. 蓄電池
- AC. 測定橋
- D. 摺動接子
- R. 抵抗箱
- X. 電導度槽
- I. 感應コイル
- T. 受話器
- S. 恒温槽
- U. 開閉器



第 2 圖

6) C.A. 41 (1947), 1944.

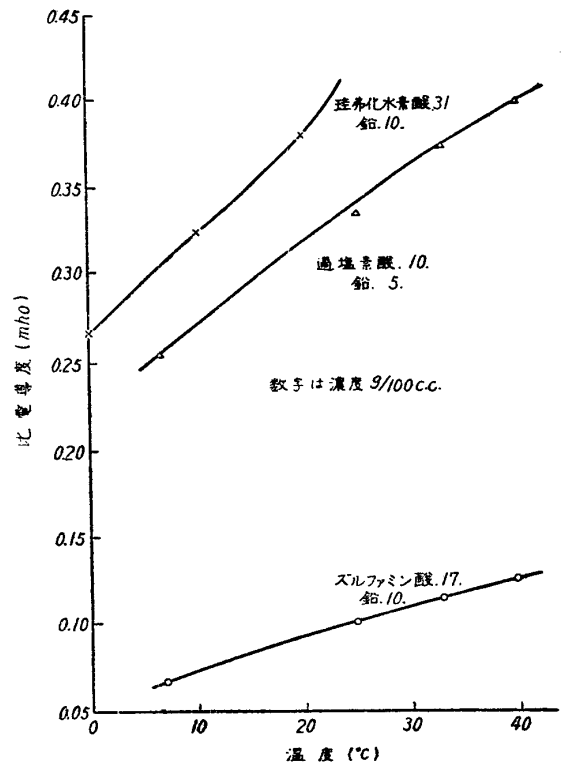
7) Cupery : Ind. Eng. Chem. 30 (1938), 627.

8) Mellor I.W. : Comprehensive Treatise on Inorg. & Theoretical Chem. Vol VI(1925), 942;  
 Liddell : Handbook of Nonferrous Metallurgy. II (1945) 370.

である。鉛鹽少く遊離酸の多い程電氣傳導性は大であるが、一般に電解精製浴としては金属イオン濃度大なる程作業容易であり、又遊離酸が多いと陰極より水素が発生し電着に悪影響を及ぼすから、電解液組成は鉛 100g/l 遊離酸 100g/l 前後が適當と考えられる。

II 他の電解浴との比較

電解液は各々の酸の一定濃度の水溶液に化學用鹽基性炭酸鉛を徐々に加え一定時間放置後濾別して調整した。スルファミン酸は日東化學製の工業用で、純度は  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  93.60%,  $\text{H}_2\text{O}$  3.85%,  $\text{SO}_4$  2.35%のものを、又過鹽素酸、弗化水素酸は化學用を使用した。電解の實驗方法は以下すべて同一で、陽極は任意の品位に鑄造し陰極は厚さ1mmに壓延した電氣鉛を使用した。500cc 角型ガラス電槽中に兩極を吊り下げ、相對する所要電極の面以外はパラフィン塗布で絶縁した。ガラス攪拌羽子で電解液を攪拌、一定時間電解後電極を取出し、目的に應じ電解液、折離、スライム等を分析する。一定時間毎に浴電壓を測定し又銅電量計により電量を測定する。結果は第2表に示すが三者間に大きな違いは見られなかつた。



第3圖

第2表

No.	C.D. (K) (A/dm <sup>2</sup> )	時間 (hr)	電 解 液				Cur. eff. (%)
			使用酸	Pb (g/100cc)	酸 (g/100cc)	添 加 劑	
1	0.5	100	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	11.26	33.00	$\text{H}_2\text{SiF}_6$ の場合 膠0.1g/100cc. $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ の場合 膠 0.15g/100cc レゾルシン0.3g. $\text{HClO}_4$ の場合 ペフトン 0.5%.	97.14
2	〃	〃	$\text{HClO}_4$	4.23	3.05		98.84
3	〃	〃	$\text{MH}_2\text{SO}_3\text{H}$	5.50	7.46		99.20
4	1.0	96	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	10.602	30.929		94.35
5	〃	〃	$\text{HClO}_4$	5.996	13.129		99.39
6	〃	72	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	4.527	14.538		99.56
7	0.5	100	〃	5.50	7.46		99.05
8	1.0	96	〃	4.527	14.538		99.56

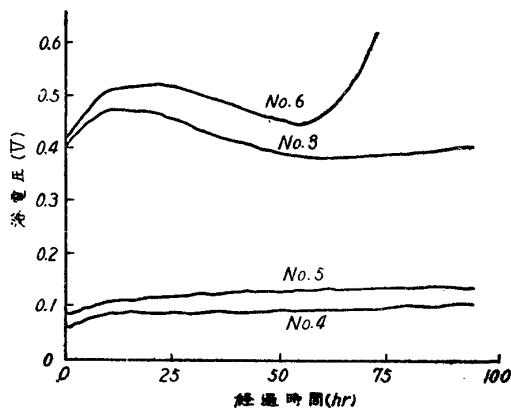
No.	浴 電 壓			析 離 品 位				
	始	終	状 態	Sb	Bi	Cu	Ag	Sn
1	0.05	0.051	殆ど變化なし	0.01	< 0.01	tr.	nil	tr.
2	0.16	0.142	〃	nil	〃	〃	〃	〃
3	0.24	0.227	〃	〃	〃	〃	〃	〃
4	0.063	0.110	〃	〃	〃	〃	〃	〃
5	0.080	0.14	〃	〃	〃	〃	〃	〃
6	0.0415	0.63	約70hrで急昇	〃	〃	〃	〃	〃
7	0.240	0.203	殆ど變化なし	〃	〃	〃	〃	0.10
8	0.410	0.410	〃	〃	〃	〃	〃	0.18

註 極 間 5cm 温 度 30°C

陽極品位	Pb	Sb	Bi	Cu	As	Ag	Sn
No. 1~6	85.806	5.980	6.044	0.043	0.312	1.566	—
No. 7~8	84.957	5.921	5.984	0.043	0.309	1.550	0.990

二三異なる點は (a) スルファミン酸浴電壓が一般に高いことである。これは電氣傳導率が低いため、折離に悪影響を及ぼすことはない様であるが、電力費の嵩むことは避けられないである

う。(b) スルファミン酸浴は加水分解により硫酸鉛の白色沈澱が生じ僅かに液を汚すが折離には影響がない。然し液中の酸、鉛の損失は他の二法より若干多いことが考へられる。(c) 浴電圧の時間による變化は第4圖の如くで、電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  のときスルファミン酸浴のみ約 70hr 後



第4圖

に急昇したが、陽極に錫を含むものは始めの電圧を示した。著者等の以前の實驗より考へて、このことは錫を含む低品位陽極に対するスルファミン酸浴の特徴ということが出来よう。

### 3. 添加劑について

スルファミン酸浴においては添加劑の影響は甚だ大きい。<sup>5)</sup> ベツ法では電解浴に膠  $1\sim 2\text{g/l}$  を加えることによつて緻密な電着が得られるが、スルファミン酸浴では膠のみでは針狀折離を生じて不適當である。電着金屬の結晶粒を小にし平滑な電着を得るためには、一般に陰極分極を大きくすることが必要

な條件であることが知られているが、果して如何なる添加劑が實際に有効であるかを知るために著者等は約 80 種類の添加劑について、次の電解條件の下に 20~40hr の電解を行つて折離の状態を観察した。

電解液量 100cc, 液組成 Pb 80 g/l,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  100g/l  
 陽極品位 (%) Pb 93.25 Cu 0.19 Bi 2.64  
 Sb 1.42 As 0.29 Ag 0.46 Sn 0.224.

陰極, 陽極面積  $12\text{cm}^2$

電流密度  $1.3\text{A/dm}^2$ , 温度 室温

その結果添加劑として比較的良好なものは (1) レゾルシン+膠 (2) グーラック+膠 (3) タンニン+膠 (4)  $\beta$  ナフトール+膠の4種類で次にこれらにつき詳述する。

#### I レゾルシン+膠

これは最も平滑な折離を與へ、電解條件の變化に對しても影響少く、廣範圍に使用出来る。Piontelli はレゾルシン 0.3%, 膠 0.15% に添加しているが、著者等の試驗ではレゾルシンはその 1/2 又は 1/4 程度に減少させても支障がなかつた。

#### II グーラック+膠

グーラックは亞硫酸パルプの廢液を濃縮したものでリグニン, タンニン等の有機物を含有する。100cc の電解液に對しグーラック 0.5cc 膠 0.1g を加えたとき析離は緻密であつたが、片面のみに析離させるときは陰極がカールする傾向を示した。リグニン糖類の單獨添加の結果では針狀析離を與えるので、グーラックの添加劑としての効果は III の實驗に徴してもタンニンにあると考へられる。

#### III タンニン+膠

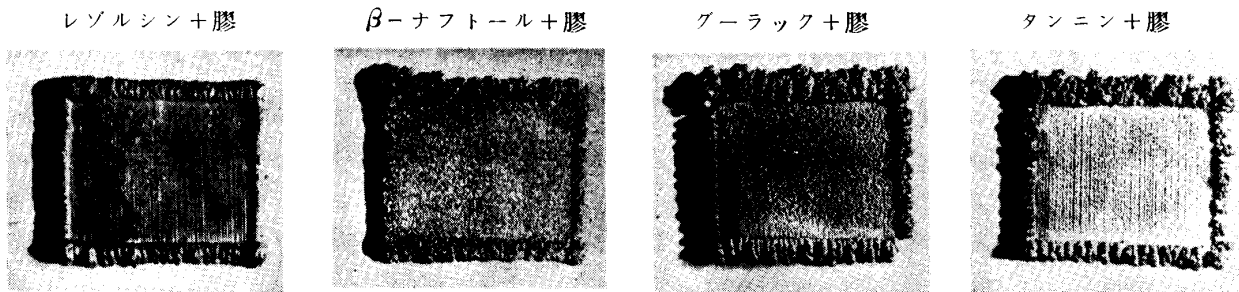
タンニンは化學用タンニン酸, ミラボラムエキス, クルトエキス, マングローブエキス, ケブラチョコエキス等につきその各々を 0.1%, 膠 0.2% 程度に加えたとき良好な析離を示した。然し乍ら II, III についての共通な缺點は電解液を若干白濁せしめることである。これは恐らくタンニンが鉛と不溶性沈澱を生ずるためであろう。

#### IV $\beta$ ナフトール+膠

膠の單獨添加は針狀析離を與え、 $\beta$  ナフトールの單獨添加はその量により針狀又は羽毛狀の析離を與えるが、兩者の混合添加では  $\beta$  ナフトール, 膠各 0.01% のとき極めて平滑緻密な析離を與える。この添加劑は過量の時は羽毛狀析離を與える缺點があるが、電解液中に沈澱を生ぜず、

レゾルシン+膠と共に優れた添加剤である。

以上の結果を確認するために上記4種の添加剤につき96Hrの電解試験を第2表 No. 8 に準じて行つた結果は、析離も良好で電流効率、浴電壓、スライムの性状等も添加剤の種類による影響は見られなかつた。(析離写真参照)



I 及び IV の添加剤はベツツ法で得られるよりも寧ら良好な析離状態を示す。後述する中規模試験の結果レゾルシンの消費量は甚だ僅少ではあるが、高價なレゾルシンよりはβナフトール添加剤を最適と考える。

#### 4. 電 解 條 件

##### I 電流密度の影響

ベツツ法では電流密度は普通 1.3A/dm<sup>2</sup> 程度であるので、スルファミン酸浴でも大體その附近で、陽極は Pb 95% のものにつき試験した。實驗結果は第3表、第5圖に示す。

第 3 表

No.	C.D. (A/dm <sup>2</sup> )	時 間 (hr)	浴 電 壓		Cur.eff. (%)	析 離 品 位 (分光分析による)									
			始	終		Ag	Sb	Bi	Cu	Fe	Al	Zn	As	Sn	
1	0.5	164	0.215	0.245	99.30	—	—	vvw	—	—	—	—	—	—	vw
2	0.9	94	0.295	0.343	99.56	—	—	vvw	—	—	—	—	—	—	vw
3	1.3	125	0.440	0.608	99.73	—	—	vvw	—	vw	—	—	—	—	w
4	1.7	94	0.630	0.805	99.66	—	—	vvw	—	—	—	—	—	—	w
5	2.1	65	0.710	0.908	99.77	—	—	vvw	—	—	—	—	—	—	w
99.99% 鉛の比較試料						w		w	w	w	vw				
						s> M> ww> sw> w> vw> vvw									

陽 極 (%) Pb 94.174, Sb 1.42, Bi 2.64, Cu 0.19, Zn tr, As 0.28,  
Ag 0.46, Fe<0.006, Al<0.006, Sn 0.224

電 解 液 Pb 7.339 g/100cc, 酸 9.949g/100cc,

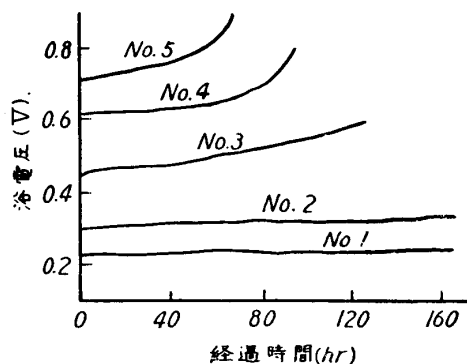
添 加 剤 レゾルシン 0.3 g/100cc, 膠 0.15g/100cc

極 間 5cm, 温度 25°C

電解の進行による浴電壓急昇は 2.1 A/dm<sup>2</sup> で 65hr 後、1.7A/dm<sup>2</sup> で 94hr であるので電流密度はベツツ法と同様 1.3A/dm<sup>2</sup> 以下が適當である。ベツツ法では浴電壓 0.25V 以上になると錫以外の Sb 等が析離するが、スルファミン酸法では浴電壓 0.9V でも不純物の析離することが少い。これは液の電気抵抗が高いために浴電壓が比較的高くても不純物は析出しない。

##### II 電解液組成の影響

レゾルシン+膠を添加剤として 95% 陽極で電解した場合に、液中の鉛濃度が 30g/l 以下になると浴電壓



第 5 圖

の變動が甚だしく錫の析離が多く電解困難であるが、それ以上の濃度の液であれば大差ない結果が得られる、(第4表参照) 又 98% 陽極につき β ナフトールとレゾルシンの比較をしたが電解成績には殆ど變化はない。(第5表参照)

第 4 表

No.	電 解 液		浴 電 壓			Cur. eff. (%)	析 離							
	(g/100cc)		(V)		状 態		Ag	Sb	Bi	Cu	Fe	Al	Sn	
	Pb	酸	始	終										
1	2.867	4.950	1.030	0.64~0.94	變動す	97.57	—	—	vw	vw	—	—	sw	
2	6.749	8.814	0.570	0.510	スムーズ	99.69	—	—	〃	vw	—	—	w	
3	11.190	14.479	0.540	0.480	〃	99.62	—	—	〃	w	—	—	vw	
4	2.706	14.207	0.480	0.54~0.59	變動す	99.30	—	—	〃	vw	—	—	sw	
5	13.464	4.671	0.530	0.480	スムーズ	99.64	—	—	〃	w	—	—	vw	
比較						99.99%	鉛	w		w	w	w	vw	—

陽 極 (%) Pb 94.772, Sb 1.42, Bi 2.64, Cu 0.19, As 0.28, Ag 0.46, Sn 0.224  
 C. D. 1.3A/dm<sup>2</sup>, 温度 25°C, 時間 120hr  
 添加劑 レゾルシン 0.3g/100cc, 膠 0.15g/100cc

第 5 表

No.	電 解 液				浴 電 壓			Cur. eff. (%)	スライム 生成量 (g/A.H)
	(g/100cc)		添 加 劑 (g/100cc)		(V)		状 態		
	Pb	酸	βナフトール	レゾルシン	膠	始		終	
1	8.613	4.814	0.01	0.01	0.61	0.58	スムーズ	99.47	0.06
2	5.366	4.972	〃	0.008	0.008	0.65	〃	99.37	0.07
3	3.177	5.261	〃	0.006	0.006	0.73	〃	99.43	0.07
4	8.613	4.814	0.3	0.15	0.66	0.58	〃	99.49	0.07

陽 極 (%) Pb 98.59, Bi 0.13, Sb 0.60, Cu 0.20, Fe 0.06, Zn 0.08, S 0.01, Sn 0.17, As 0.16,  
 C. D. 1.3A/dm<sup>2</sup>, 温度 25°C, 時間 96hr  
 析離品位 Cu W, Sn W で他は分光で検出せず

III 電解液組成と酸損失

電解液中の鉛濃度が一定のとき析離単位重量當りの酸損失は酸濃度が大なる程大きい。酸損失は加水分解の外、陽極スライムに吸藏されるものが大部分であることは、スライムの洗滌により酸損失が著しく減少することより明かである。(第6表参照)

第 6 表

No.	電 解 液 (g/100cc)				スライム洗液 (g/100cc)		浴 電 壓 (V)		Cur. eff. (%)
	Pb		NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H		Pb	NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	始	終	
	始	終	始	終					
1	8.345	8.250	10.388	9.939	1.536	0.457	0.440	0.442	99.50
2	〃	8.251	〃	9.945			0.470	0.440	99.49
3	8.387	8.348	5.324	4.890			0.540	0.510	99.40
4	8.514	8.596	3.145	2.624			0.640	0.590	99.03

No.	陽極溶解 (g/A.H)	スライム 生成量 (g/A.H)	酸 損 失 計 算 (kg/T.Pb)			
			Pb	Pbに伴う 酸	遊離酸	酸 損 失
1	3.885	0.06	+ 9.6	+ 9.0	- 12.2	3.2
2	3.847	0.13	- 3.4	- 3.2	- 16.1	19.3
3	3.857	0.12	- 1.4	- 1.3	- 15.8	17.1
4	3.854	0.13	+ 3.0	+ 2.8	- 19.1	16.3

陽極 第5表と同じ  
 C. D. 1.3A/dm<sup>2</sup> 温度 25°C,  
 時間 114hr  
 添加劑レゾルシン0.3g/100cc,  
 膠 0.15g/100cc  
 総電量 28.833A.H.液量400cc  
 No. 1 のみスライムを300cc  
 の水中で洗滌  
 +……増 -……減

IV 陽極品位の影響

鉛85~95% 程度の陽極について試験して第7表の如き結果を得た。その範囲内では殆ど影響する處がなく、II に述べた如く錫を含む低品位陽極に適用出来るとを示している。

第 7 表

No.	陽 極 品 位 (%)										
	Pb	Sb	Bi	Cu	As	Fe	Al	Zn	Ag	Sn	S
1	88.75	3.54	3.63	0.10				0.04		3.94	
2	90.91	2.66	2.25	0.92	1.71	0.08		0.10		1.35	0.02
3	92.93	2.85	1.97	0.20	1.27	0.06		0.12		0.58	0.02
4	94.774	1.42	2.56	0.13	0.28	< 0.006	< 0.006	tr	0.45	0.224	
5	96.718	1.33	1.24	0.20	0.15	< 0.006	< 0.006	tr	0.24	0.11	
6	98.59	0.60	0.13	0.20	0.16	0.06		0.08		0.17	0.01

No.	浴 電 圧(V)		Cur. eff. (%)	折 離					ス ラ イ ム 生成量 (g/A.H.)
	始	終		Sb	Bi	Cu	Ag	Sn	
1	0.57	0.64	99.43	—	—	w	—	vw	0.62
2	0.57	0.62	99.52	—	—	w	—	vw	0.50
3	0.55	0.60	99.39	—	—	w	—	vvw	0.50
4	0.59	0.60	99.50	—	—	w	—	vw	0.27
5	0.57	0.55	99.97	—	—	w	—	vvw	0.14
6	0.65	0.62	99.37	—	—	w	—	w	0.07
比較 99.99% 鉛					w	w	w	—	

C.DK 1.3A/dm<sup>2</sup>, 温度 25°C, 時間 96hr, 極間 5cm

添加劑 { β ナフトール 0.008  
          { 膠 0.008 g/100cc

電解液 No. 1~No. 5 { Pb 5.083  
                          { 酸 5.292 g/100cc  
                          { Pb 5.366  
                          { 酸 4.972 g/100cc

總電量 25.009 A.H.

5. 錫 の 分 離

ベツツ法の弱點の一つに陽極中の錫が完全に分離されないことがある。Pb, Sn の單極電位は近値であつて、分離の困難を示しているがこれについて實驗した結果を第8表に示す。

然るにスルファミン酸浴によれば分離が可成りよく出来る<sup>2)</sup>と云はれているが前述の實驗の分光分析の比較よりみて必ずしもベツツ法より優れていると思えないのでこの點に關し次の試験を行つた。

I 陽極中錫品位の影響

種々の錫品位の陽極を鑄造し電解條件を同一にして比較を行つた。結果は第9表の如くて陽極中錫品位が高くなる程析離中にも錫が多い。又除去率は錫品位の低い程低下する。除去率とは析離に主眼をおきスライム、液中に行くものは除去されたものとしての數値である。

陽極中で Pb-Sb-Sn が金屬間化合物となつて存在する時は錫の析出を抑制<sup>2)</sup>すると述べられているが、この實驗に於ても大體その條件を満す處の No. 1 は、他に比べて除去率が最も高いことを示している。この原因は前記金屬間化合物の電位が鉛よりも貴となることに因るもので、ベツツ法に於ても同様に適用されるべき

第 8 表

陽極中 Sn (%)	陰極中 Sn (%)
0.00296	0.0020
0.2588	0.0879
0.7742	0.1073
1.3113	0.1482
1.7960	0.1972
2.509	0.3354
3.140	0.9336
4.884	2.500

電解液 Pb 7.99% SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 12.5%  
温度 25°

C.D. D.A. 1.4A/dm<sup>2</sup>  
D.K. 0.93 A/dm<sup>2</sup>

陽極は Pb, Sn の二元  
陽極は木綿袋にて包む

第 9 表

No.	陽 極											スライム			
	品 位 (%)											溶解量 (g)	反応錫 (g*)	重量 (g)	Sn (%)
	Pb	Sb	Bi	Cu	As	Fe	Al	Zn	Ag	Sn					
1	88.75	3.54	3.63	0.10				0.04		3.94	96.306	4.407	15.544		
2	94.774	1.42	2.64	0.19	0.28	0.006	0.006	tr	0.46	0.224	95.814	0.230	6.736	2.123	
3	98.846	0.596	0.117	0.045		0.002		0.005	0.273	0.116	96.102	0.114	1.848	4.654	
4	98.893	〃	〃	〃		〃		〃	〃	0.069	96.135	0.068	1.865	2.198	
5	98.948	〃	〃	〃		〃		〃	〃	0.014	96.180	0.014	1.870	0.374	
6	98.942	〃	〃	〃		〃		〃	〃	0.020	96.298	0.020	1.752	0.114	

No.	電量 (A.H.)	浴電圧 (V)		電 解 液							析離 (g)	Cur. eff. (%)	析離中 (Sn%)	Sn 除去率 (%)
		始	終	液量 c,c	始 濃 度 (g/100cc)			電解後 Sn(g/100cc)	添加劑					
					Pb	酸	Sn							
1	25.009	0.57	0.64	400	5.083	5.292	tr	—	—	96.1048	99.43	0.077	98.32	
2	24.817	0.62	0.58	〃	5.136	5.156	〃	βナフトール	0.011	95.376	99.44	0.045	81.30	
3	〃	0.67	0.61	〃	〃	〃	〃	0.008	0.0008	95.242	99.30	0.026	78.07	
4	〃	0.65	0.61	〃	〃	〃	〃	膠	0.0005	95.271	99.33	0.026	63.24	
5	〃	0.60	0.60	〃	〃	〃	〃	1.008	0.0003	95.243	99.30	0.006	57.04	
6	〃	0.61	0.58	〃	〃	〃	〃	〃	0.0000	95.135	99.19	0.019	10.00	

兩極面積 20cm<sup>2</sup>, C.D. 1.3 A/dm<sup>2</sup>, 温度 25°C, 時間 96hr, 極間 5cm

反應錫 \* g = 陽極中の Sn% × (陽極一殘基)

スライム中錫%は反應錫及び電解液, 析離の分析値より逆算

錫除去率 = 反應錫 - 析離中錫 / 反應錫

であるから, 錫の分離に對するスルファミン酸法の特質とは考へられない。

## II 電解液中の錫の影響

錫は陽極から溶出しても析離せずに液中に残留するものがありそれが蓄積され又逐次析離に入ることが考へられる。可及的にこれを少くすべきであるがこゝでは豫め液中に錫を存在させた場合を試験した。結果は第10表である。

第 10 表

No.	陽 極		スライム		電 量 (A.H.)	浴電圧 (V)		電 解 液			電解後 Sn (g/100cc)
	溶解量 (g)	反応錫 (g)	重 量 (g)	Sn (%)		始	終	始 濃 度 (g/100cc)			
								Pb	酸	Sn	
1	95.814	0.230	6.736	2.123	24.817	0.62	0.58	5.136	5.156	tr	0.011
2	95.581	〃	6.969	3.157	24.899	0.55	0.51	5.065	5.828	0.298	0.224
3	95.875	〃	6.775	2.362	—	0.59	0.58	5.136	5.565	0.083	0.056
4	95.871	〃	6.779	1.416	—	0.57	0.55	5.311	5.696	0.011	0.020

No.	析 離 (g)	Cur. eff. (%)	析離中 (Sn%)	Sn 除去率 (%)
1	95.376	99.44	0.045	81.30
2	95.369	99.09	0.237	1.74
3	95.630	99.36	0.186	22.61
4	95.710	99.44	0.102	57.39

第9表参照

電解液 400cc

添加劑 βナフトール, 膠共 0.008g/100cc

陽極(%) Pb 94.774, Sb 1.42, Bi 2.64, Cu 0.19,

As 0.28, Fe, Al <0.006, Ag 0.46, Sn 0.224

即ち液中に錫の多い場合は析離して逐次減少するが或程度以下になると増して来る。故にこの電解条件では錫濃度減少の限界が, 0.2g/l 位と推定する。そして實際操業では錫の多い陽極を使つた時は液中の錫も増加してその後錫の少い陽極を使用しても析離には相等入つて来る様になるのである。又陽極中および液中の錫の多い程浴電圧は多少低い傾向を示す。

## III 電解液組成及び電流密度の影響

錫に注目して電解液を変えた實驗を第11表に示す。これによると Pb 100g/l, 酸 50~100 g/l



第 11 表

No.	C. D. (A/dm <sup>2</sup> )	電解液始濃度 (g/100cc)					電解後 Sn (g/100cc)	析 離 Cur. eff. (%)	析 離 Sn (%)	Sn 除去率 (%)	浴 電 壓(V)	
		Pb	酸	β ナフト ール	膠	Sn					始	終
1	0.7	17.623	8.136	0.01	0.01	tr	0.011	99.63	0.013	94.78	0.32	0.29
2	1.3	〃	〃	〃	〃	〃	0.019	99.62	0.026	89.13	0.49	0.45
3	〃	9.954	9.944	〃	〃	〃	0.003	99.58	0.019	92.14	0.46	0.48
4	〃	9.603	4.353	〃	〃	〃	0.005	99.23	0.019	92.14	0.60	0.57
5	〃	5.136	5.156	0.008	0.008	〃	0.011	99.44	0.045	81.30	—	—
6	〃	3.482	5.293	0.006	0.006	〃	0.012	99.23	0.051	78.95	0.69	0.62

陽極品位 第10表と同じ

温度 25°C, 液量 400cc, 時間 96hr

No. 1, No. 2 電流密度の影響

No. 2~No. 6 電解液組成の影響

程度が析離中にも液中にも錫が少なくて良い結果である。又電流密度は 1.3A/dm<sup>2</sup> より 0.7A/dm<sup>2</sup> の方が當然浴電圧も低く錫もよく除去出来る。

以上の結果から電解条件はベッツ法と同様で、電解液組成のみ Pb 100g/l 前後、遊離酸 50~100 g/l として、添加剤に β ナフトール 0.1g/l, 膠 0.1g/l とすれば、ベッツ法に近い成績が得られること、又錫もさほどよく分離されるものでなく大體ベッツ法と同様であることが明らかになった。

## 6. 工場試験結果

基礎試験に基づいて工場試験を行い實際操業の場合の電力消費、酸及び添加剤損失のデータを探りベッツ法と比較した。電解液は工業用スルファミン酸水溶液に鉛密陀を加え、常温攪拌の下に鉛 80g/l, 遊離酸 100g/l 程度の液をつくりベッツ法と全く同一の操業(第12表参照)を行った。

第 12 表

		スルファミン酸法	ベ ッ ツ 法
電 解 槽	材 質 寸 法(内) 容 量 槽 数	コンクリート製、アスファルト塗装 巾 720×長 2,600×深 1,000mm 1.9m <sup>3</sup> 4 槽	同左 〃 〃 100 槽 (稼働分)
極	陽 極 枚 数 陰 極 枚 数 陽 極 重 量 陽極間中心距離 陽極浸液面積 陰極浸液面積 陽極在槽日数 陰極在槽日数	20枚/槽 21枚〃 137kg/枚 116mm 巾 576×長 750×面 2=8625cm <sup>2</sup> /枚 625×780×2=9750 〃 8日(4日毎にスライム剝離) 4日	同左 〃 〃 〃 〃 〃 〃 〃
電 流	平 均 電 流 電 流 密 度	2,300 A D <sub>A</sub> 133A/m <sup>2</sup> D <sub>K</sub> 118 〃	〃 〃 〃
電 解 液	成 分 添 加 劑 循 還 量 液 温	Pb 4~8 g/100cc 遊量スルファミン酸 5~11g/100cc 膠 1.5g/l) 又は (膠 0.1g/l レゾルシン 3g/l) 又は (β ナフトール 0.1g/l 20~30l/min/槽	Pb 4~8 g/100cc 全珪弗酸 7~11g/100cc 膠約 1g/l 同 左 17~38°C 28~38°C (加温の時)
取扱陽極品位 豫定生産量		97.5~99% 20t/月	同 左 500t/月

その結果を要約すれば電流効率は 94.85%, 浴電圧は 0.7V を示し又カソード屯當りの酸消費は 6kg, 添加剤消費は  $\beta$  ナフトール 0.2kg, 膠 0.1kg であつた. この外に鉛の損失が多少ある. この成績はベッツ法に比べて顕著な相違はない. 従つてスルファミン酸の入手が容易且つ安價であるならばベッツ法と充分對抗出来る筈である.

兩方法に對して本質的な優劣はつけ難いが, 鉛 80% 程度の低品位陽極の電解試験の結果は, 同條件のベッツ法の電解に比べ析離品位が優れており, 又スライムによる酸損失も少い.(第13表参照) 従つてスルファミン酸浴はむしろ低品位陽極に適していると言うことが出来る.

第 13 表

## スルファミン酸浴の場合の品位

	Au (g/T)	Ag (g/T)	Pb (%)	Cu (%)	Sb (%)	Sn (%)	Bi (%)	Zn (%)	Fe (%)
陽極	40	10.431	80.36	0.505	5.53	0.25	11.09	0.017	0.006
陰極	tr	0.10	bal.	0.005	0.060	0.119	0.003	0.005	0.003
スライム	50	35.110	3.69	1.91	13.91	3.27	41.21	0.10	0.30

## ベッツ浴の場合の品位

	Au (g/T)	Ag (g/T)	Pb (%)	Cu (%)	Sb (%)	Sn (%)	Bi (%)
陽極	4.5	1.542	78.52	0.20	8.58	0.05	9.02
陰極	3.0	0.972	bal.		0.46		0.13
スライム	15.2	3.963	17.37	0.58	20.79	0.08	34.25

## 洗滌スライムの品位

	水分 (%)	水溶鉛 (%)	酸 (%)	化合酸 (%)	全酸 (%)
スルファミン酸法	53.5	0.28	0.00	0.27	0.27
ベッツ法	55.5	1.11	1.04	0.77	1.81

## 7. 結 言

スルファミン酸鹽の鉛電解について, スルファミン酸溶液の性質, 電解條件, 添加剤, 錫の

分離及び工場試験を行い次の結論を得た.

1. 電解液は Pb 80~100g/l, 酸 50~100g/l, 添加剤は  $\beta$  ナフトール 0.1g/l, 膠 0.1g/l が適當である.
2. 電流密度 1.3A/dm<sup>2</sup>, 液温 25°C に於てベッツ法の條件をその儘適用出来る.
3. スルファミン酸浴の比電導度は Pb 10.28g/100cc, 酸 10.31 g/100cc. で 0.0922 mho を示し, 浴電圧は一般のベッツ法より若干高い. 又電解液の分解による鉛および酸の損失が認められる.
4. スルファミン酸法は比較的低位の陽極にも適用出来るが, 錫の分離はベッツ法と同程度である.
5. 工場試験により電力, 酸, 添加剤の消費量を明かにした.

終りに工場試験に協力された吉澤正四郎氏並びに御助言を賜つた渡邊元雄, 大橋進雄, 田川昇, 鎌田稔の諸氏に深甚の謝意を捧げる, 又本發表を許可された當社の幹部の方々の御厚意に感謝する.