

# 亜鉛製錬に関する研究 (第7報)

## 鉛陽極の耐蝕性に及ぼすマンガンの影響

福島 清太郎\*

Studies on Electrolytic Refining of Zinc. (VII) The Effect of Manganese on the Corrosion of Lead Anode. By Seitaro FUKUSHIMA.

Corrosion of lead anodes containing 1% silver in the electrowinning of zinc was investigated by using solutions with and without manganese in amount up to 0.05 to 8g per liter at various temperatures and current densities. The effect of manganese on the corrosion of lead anode was estimated by comparing both results from electrolysis.

Manganese dioxide even in very small amount acts favorably to prevent corrosion of the lead anode by depositing itself on it which results in decreasing lead in the anode slime. However, a higher concentration of manganese does not show corresponding improvement in its concentration. On the contrary, the standard deviation of measurements of lead in the deposited zinc or the anode slime increases with increase in manganese and the protective effect of manganese film suffers more intensively from the electrolysis conditions. Thus, the electrolyte solution containing manganese in relatively low concentration is preferable with respect to stabilities of the oxide film and the anode potential.

The effect of manganese mentioned above, however, is not always the same in the anodes tested. Peculiarity of the respective anode influences its corrosion rate so strongly that the protective effect of manganese hides itself in the specific corrosion rate of the anode to be tested. Therefore, there results a case in which it seems as if manganese had reverse effect on the anodic corrosion.

(Received June 8, 1959)

### 1. 緒 言

陰極に析出した亜鉛の鉛含有量は陽極の酸化皮膜、特にマンガン皮膜の附着状態に影響されることは定性的によく認められているが、陽極反応は非常に複雑であるうえに関連する因子の個々について、これを定量的に検討するには長期間の連続観察を反復する必要がある。また電解液中のマンガン濃度は取扱う鉱石の種類及び処理方法によつて各製錬所の間で大差があり、普遍的な濃度がない。これ等が原因して陽極に関するマンガンの影響は組織的に未だ充分検討されていないようである。

通電によつて電解液中のマンガンは陽極に沈着するのみならず、一部は  $Mn^{+7}$  となり、これが  $Mn^{+2}$  と反応して二酸化マンガンのスライムを生ずる。また  $Mn^{+3}$  の生成も知られており<sup>1)</sup>、これ等の間の不可逆的な化学反応ならびに電気化学的反應によりマンガンの影響は一層複雑なものとなつている。本報は陽極におけるマンガン皮膜の形成及びスライムの生成量と電解条件の関係を連続通電試験と回分試験を通じて検討した結果について報告する。

### 2. 実験方法

供試陽極は1%銀含有の鉛合金で、湯温度、型温度とも 400°C で黒鉛製鋳型に鋳込み、炉中で放冷した。このようにして作つた 3 cm × 10 cm × 0.25 cm の鉛板から 3 cm × 3 cm の陽極を切り取つて両面を使用し、導線への接続部はビニール管で被覆した。表面をエメリー紙で02番迄磨き、ベンジン及びエーテルで滑剤としての石油を除いた後、60%過塩素酸カリ溶液中で10秒程度陽極処理をして表面層を除き、水洗して使用した。

陽極は同一条件で15個作製したが、数回の予備試験を行つた結果、陽極面の所々に不規則な腐

選鉱製錬研究所報告 第302号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 鶴岡 武：日本鉱業会昭和34年度春期大会講演

蝕孔の現れるものがあり、極面から脱落する鉛量にも可成りの差を生じた。これは鑄込時における微量のドロスの巻込み、若しくは黒鉛鑄型の微視的な崩壊による黒鉛粒の混入等に原因するものと思われる。よつて表面が均一で腐蝕も少く、その量も近似しているもの4個を選んで実験に使用した。

実験は初めに連続通電試験を行い、電着した亜鉛の鉛含有率、及びスライムの分析結果からマンガンの影響を検討した。続いて行つた回分試験は電解前のマンガン量を正確に規定する目的で行つたもので、これより電解後のマンガン分布、スライムの粒度分布等を求め、更に陽極皮膜の分析、陽極電位の測定等からマンガンの影響を推定した。

陽極皮膜はマンニット・アルカリ熱溶液で溶解し<sup>2)</sup>、鉛は常法により  $PbSO_4$  として定量した。スライムは濾過した濾紙ともビーカーに入れて分解した後、鉛はポーラログラフ法で分析<sup>3)</sup>、鉛を除いた濾液の一部をとつてマンガン进行分析した。マンガンの分析は鉛の沈澱に使用したアルコールの放逐、分解を充分行つた後、主として蒼鉛酸法により、特に少量のマンガンの際には比色法<sup>4)</sup>によつて行つた。

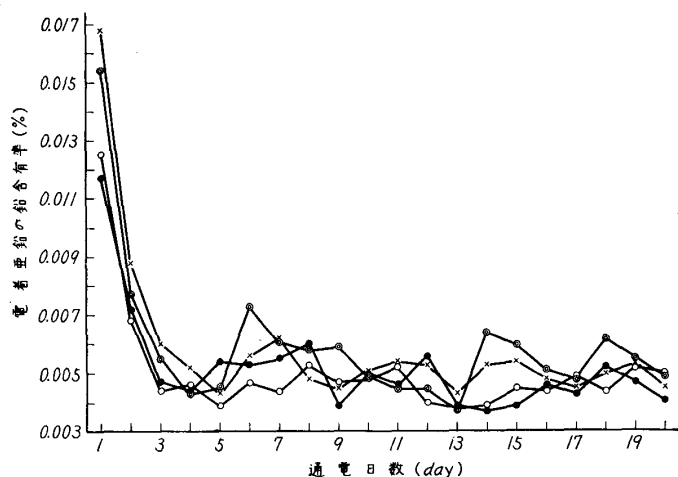
マンガンは硫酸マンガンとして電解液に添加した。

### 3. 連続通電試験の結果及びその考察

初めにマンガンをつつて 0.5, 1, 2, 4 g/l を含む電解液 500ml を入れた角型電解槽に同じく 0.5, 1, 2, 4 g/l のマンガンを配した 160gZn/l の亜鉛中性液を連続的に滴加し、それに相当する廃液をサイフォンで流出させた。滴加速度は約 300ml/day で、これにより電解槽の電解液をほぼ 80gZn/l, 100gH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l に保つようにした。陽極の両側にそれと同型のアルミニウム板陰極を置き、機械的な攪拌なしに、40°C, 7A/dm<sup>2</sup> で 20日間通電した。24時間毎に最後の4時間を別の陰極で電解し、それに電着した約 6g の試料をとつて亜鉛の鉛含有量を求め、同時に使用した電解液全部を濾過してスライムを分析した。またその濾液の 500ml を電解槽に返し、電解を継続した。電解は4個の電解槽を直列に連結し、同電流のもとで比較した。

#### 1) 電着亜鉛の鉛含有率

通電初期における亜鉛の鉛含有率は可成り大きいですが、第1図に示す如く、通電第3日から一応安定した状態に達する。其の後は何れも相当のばらつきはあるが、ある範囲内に収つた値を示し、特に大きな変化は現れない。3日以後の測定値を平均して第1表に示したが、これ等の数値



第1図 連続通電試験における電着亜鉛の鉛含有率  
電解液：Zn=80g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=100g/l,  
電解温度：40°C, 電流密度：7A/dm<sup>2</sup>,  
供給亜鉛溶液のMn濃度：◎ 4g/l, ● 2g/l, × 1g/l, ○ 0.5g/l.

第1表 亜鉛の鉛含有率の平均値と標準偏差

Mn濃度 (g/l)	亜鉛の平均鉛含有率 (%)	標準偏差 (%)
0.5	0.0046	0.0005
1	0.0051	0.0005
2	0.0047	0.0007
4	0.0053	0.0009

とマンガン濃度との間に直接の関係はなく、電解液中のマンガン濃度が変化しても電着亜鉛の鉛含有率には左程の影響は及ばないものとみてよい。然し

測定値のばらつきはマンガン濃度が増加する程、大きくなる傾向がある。

2)  $NH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$  10g + マンニット 20g + NaOH 100g/l 溶液

3) JIS M8123 (1952).

4) 福島清太郎：選研彙，14 (1958), 9.

2) スライムの生成量

スライムの生成量はマンガン濃度が増加するにつれて増加するが、第2図に示す如く、その大部分は二酸化マンガンの沈澱物である。生成量のばらつきはスライム量が少いもの程少なく、0.5gMn/l電解液では3日以後のスライム量は殆んど変らない。電解槽に入るマンガン量は時間的に変らないとしても、電解液に残るマンガン量が増加するため(第3図)、1日毎に異つたマンガン濃度で電解する結果となつた。電解液のマンガン濃度が大きい場合はこの濃度変化が大きく、スライム生成量への影響も大きいことになる。

スライム中の鉛について通電3日以後の平均値を第2表に示したが、亜鉛の鉛

第2表 スライム中の鉛量の平均値と標準偏差

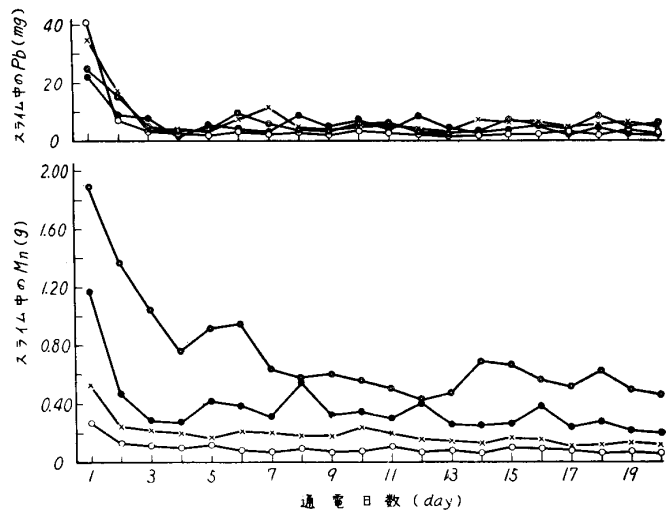
Mn濃度(g/l)	スライム中の平均鉛量(mg)	標準偏差(mg)
0.5	2.60	0.74
1	5.37	1.27
2	3.52	2.18
4	4.88	1.86

含有率と同様、電解液のマンガン濃度の変化に対して特に定まつた傾向は見出し得ない。陽極の耐蝕性は前述の如く、同一条件下で作製した陽極でも可成りの差があるから、第2表の結果には個々の陽極の特性が強く影響してマンガン濃度の影響が打消されているとも考えられる。したがつて腐蝕量の近似した陽極を使用したとしても、これより直ちにマンガンの影響は判定し難い。敢えてその影響を論ずるとすれば、スライム中の鉛量よりむしろその平均値に対する標準偏差を比較した方がより真実に近いものと思う。

3) 廃液のマンガン濃度

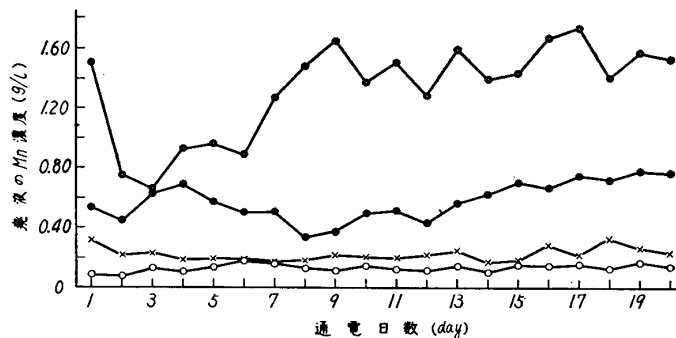
電解後のマンガンは一部  $Mn^{+7}$  の状態にあるが、第3図はこれを区別せず、溶存する全マンガンの量として示した。通電第1日において電解槽中の所定マンガン量はその60%以上がスライム化し、溶液中のマンガンは急速に減少する。其の後陽極皮膜が安定するにつれてスライムの生成量は減り、電解液のマンガン濃度も大体定まつて来る。然し高マンガン濃度電解液では前述の如く、相当広範囲にわたつてばらつくので、この方法による実験では更に長期間電解を継続してその平均値を採らない限り、結論は甚だ危険なものとなる。

連続通電試験の結果は以上の如く、実験範囲内のマンガン濃度では電解液のマンガン濃度の変化が陽極の耐蝕性に直接影響するような傾向は見出し得なかつた。たゞマンガン濃度の高い場合は陽極にマンガン皮膜が厚く附着すると酸素気泡は特定の場所から比較的大きな気泡になつて発



第2図 連続通電試験におけるスライムの生成量

電解液: Zn=80g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=100g/l,  
 電解温度: 40°C, 電流密度: 7A/dm<sup>2</sup>,  
 供給亜鉛溶液のMn濃度: ⊙ 4g/l, ● 2g/l,  
 × 1g/l, ○ 0.5g/l.



第3図 連続通電試験における廃液のマンガン濃度の変化

電解液: Zn=80g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=100g/l, 電解温度: 40°C, 電流密度: 7A/dm<sup>2</sup>,  
 供給亜鉛溶液のMn濃度: ⊙ 4g/l, ● 2g/l, × 1g/l, ○ 0.5g/l.

生するようになり、遂には皮膜の裏側から気泡が発生して皮膜の崩壊が起る。そのためスライム量及び電着亜鉛の鉛含有率ともばらつきが大きくなることが認められた。

#### 4. 回分試験の結果及びその考察

電解液を連続的に補給する前項の実験方法では途中でマンガン濃度が変動するから、短時間でマンガンの影響を知るには不適當である。よつて所定のマンガン量を含む電解液 500mlを使い、一回の実験が4日間にわたる回分試験を行つた。陽極と同型の白金黒付白金板2枚を陰極とし、水素気泡が陽極に及ぼす影響をさけるため、綿布の隔膜で陰極を包んだ。隔膜の種類によつてスライム化する、または陽極に附着するマンガン量は当然異つて来るが、この場合は液組成の変化を防ぐため、両極液を流通させる必要のある点を考慮して綿キャンバスを採用した。

陽極はすべての実験を通して同一のものを使用し、毎回前述の研磨処理をした後、マンガンを含まない電解液で、夫々の実験条件の下に2日間通電して化成した。この予備処理、及びその後の本測定するときも通電中時々水を加えて電解液を定量に保つようにした。予備通電終了後、電解槽を切り換えて同じく不含マンガン電解液で24時間、続いて含マンガン電解液で24時間通電し、両者の結果を比較した。電解槽の切り換え時における陽極の移動は皮膜への影響を考慮して迅速に行つた。陽極電位の測定は Luggin 細管の先端を極の中央に軽く圧着させ、水銀—硫酸第一水銀電極に対する電位をポテンシオメーターで測定し、各測定の間は自記々録計を使用した。またこの場合も攪拌器は使用しなかつた。電解液は何れも 80gZn/l, 100gH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l 溶液を使用した。

含マンガン電解液で24時間通電して生じたスライムは内容約 500ml の Andreasen 式ピペットに電解液とともに移し、スライムの粒度分布を求めた。即ちピペットを電解温度に達する迄恒温槽中に放置した後、攪拌し、再び恒温槽中に静置する。静置後10分間内にピペットの0線目盛以下に沈降したスライムを分け、濾液をピペットに返して同様30分間放置し、その間に沈降したものと、なお浮遊状態にあるものとに分ける。この3部分のスライムを夫々分析した。写真1は各部のスライムについて粒度を比較した一例である。

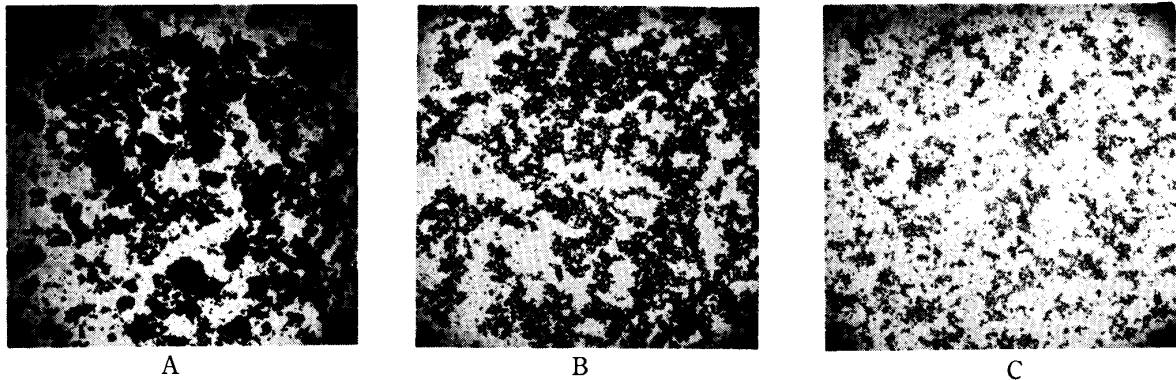


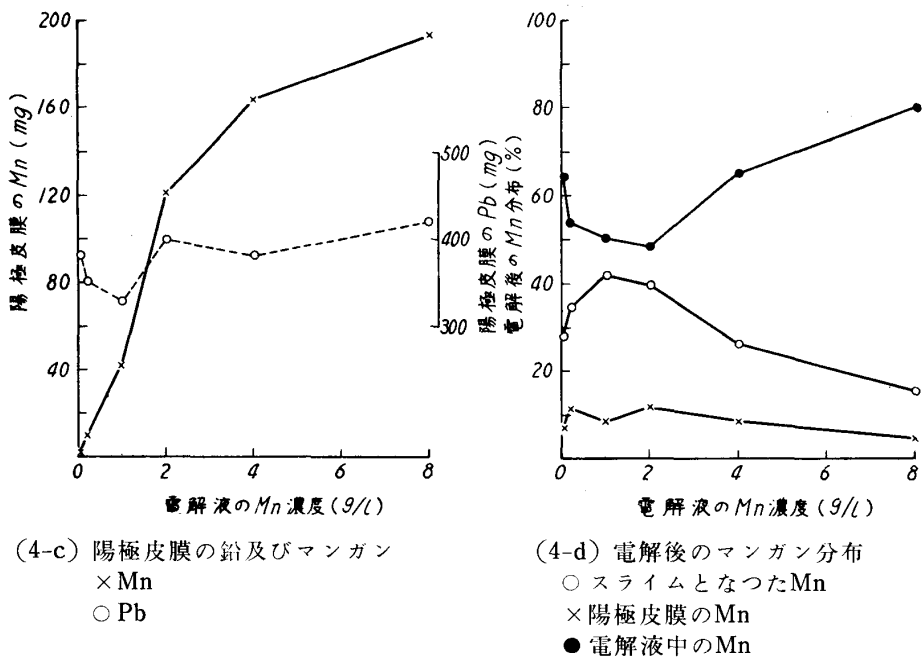
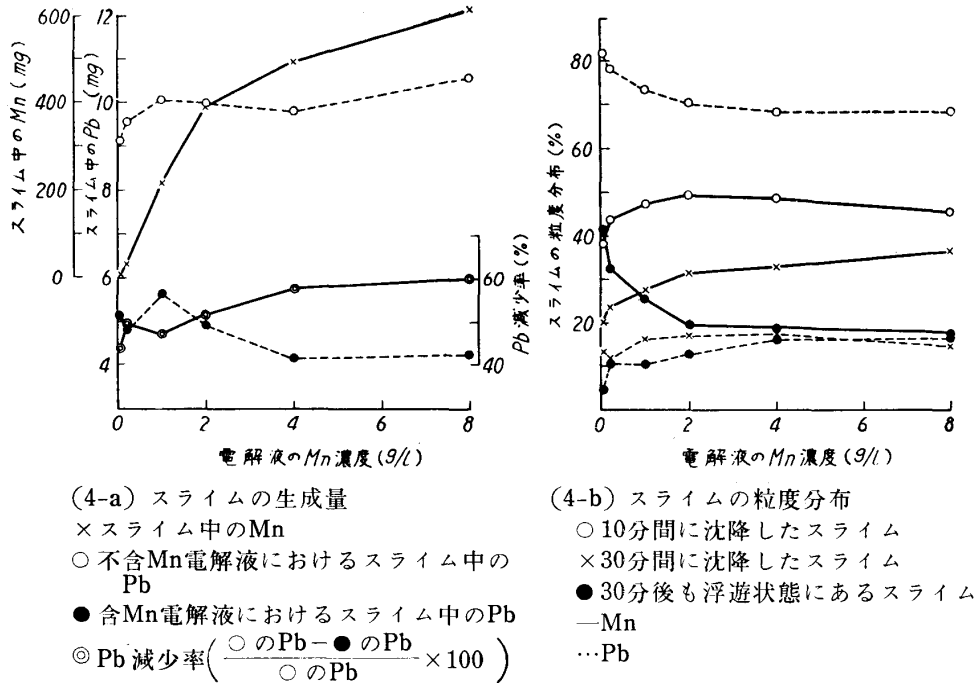
写真1 スライムの粒度比較  
 A 10分間に沈降したスライム ×40  
 B 30分間に沈降したスライム ×40  
 C 30分後も浮遊状態にあるスライム ×40

##### 1) 回分試験によるマンガン濃度の影響

電流密度 7 A/dm<sup>2</sup>, 温度 40°C でマンガン濃度を 50mg/l から 8 g/l の範囲に変えて試験し、その結果を第4図に示した。

スライム化するマンガン量は前回と同様、マンガン濃度が増加するとともに増加するが、鉛についてはスライム中の鉛量だけを比較したのでは明確な傾向は見出し得ない。然しこれを不含マンガン電解液におけるスライムの分析結果と比較すれば、マンガン皮膜がスライム中に入る鉛量に影響する事は確かであり、極めて少量のマンガンであつてもその皮膜によつて陽極から脱落する PbO<sub>2</sub> 粒子の量を効果的に減らし得ることが判る。マンガン皮膜の有無によるスライム中の鉛

量の差をとり、不含マンガン電解液におけるスライム鉛量を基準にして比較した値を鉛減少率として示した。この比率はマンガン濃度の増加とともに増加するが、その増加の傾向は陽極に附着したマンガン量(4-c図)が極端に相違するにも拘らず、甚だ緩慢である。またこのようなマンガン皮膜の効果はすべての陽極に普遍的なものではなく、個々の陽極で、更には同一陽極、同条件



第4図 電解液のマンガン濃度の影響

の下でもそのときにより陽極から脱落する鉛量に差があることはこの実験の予備段階で屢々経験したことであつた。一般にマンガン皮膜の効果は不含マンガン電解液における際の崩壊量が多い陽極、例えばドロスの混入等により使用中幾つかの小孔を生じたような陽極において非常に効果的である。反対に不含マンガン電解液で崩壊量の少い陽極程、マンガン皮膜生成の効果が少ない場合が多い。ときには不含マンガン電解液に比して含マンガン電解液の方がスライムの鉛量が多い場合もあり、第4図の結果を一般に当倅めて考えることは出来ない。

電解後のマンガン分布をみると廃液に残るマンガン量は  $1 \sim 2 \text{ gMn/l}$  電解液で極小となり、スライム化するマンガン量は  $1 \text{ gMn/l}$  電解液で極大を示した。またスライムの粒度分布をみても30分後も浮遊状態にあるような微粒マンガンスライムの量は  $1 \sim 2 \text{ gMn/l}$  電解液を境にして以下のマンガン濃度では急速に増えて来ることから、電解時におけるマンガンは濃度の高低によつてその作用が少し異なるようである。実験中の観察によれば、 $200 \text{ mgMn/l}$  電解液迄は通電後長い間液は透明で美しい過マンガン酸の色を呈しているが、 $1 \text{ gMn/l}$ 以上の電解液では直ちに二酸マンガンの沈澱を生じて液が混濁するのを認めた。

高マンガン濃度電解液ではマンガンの一部が $\text{Mn}^{+7}$ に酸化されたとしても、多量に存在する $\text{Mn}^{+2}$ と容易に反応して二酸化マンガンの沈澱を生成する。またその生成量が多いために浮遊する間に相互に接触する機会が多く、スライム粒子は凝集して大粒に生長し易い。また陽極皮膜の崩壊によるマンガン量も多く、粒度分布は大粒子の割合が増加する。低マンガン濃度電解液の場合は陽極皮膜の崩壊が少なく、また後述のように陽極電位が高いので、マンガンは $\text{Mn}^{+7}$ に酸化される割合が多くなる。そしてそのまま電解液本体中に移行するが、もともと低マンガン濃度であるうえに $\text{Mn}^{+7}$ は電解液全体に拡がるため、 $\text{Mn}^{+2}$ と反応する速度は非常に低下する。したがつて電解後のマンガン分布は溶液中に残るマンガンの割合が割れる結果となる。一方マンガン濃度の増加とともに未酸化のマンガン量が増え、廃液中に残るマンガンの割合は再び増加の傾向をとる。この二つの傾向は  $1 \sim 2 \text{ gMn/l}$  電解液の附近で交り、かくしてこゝに極小値を生ずるとともにスライムマンガンの割合が極大を示すことになるのであろう。 $2 \text{ gMn/l}$ 以上の濃度ではマンガンスライムの粒度分布に殆んど変化はなく、スライムの生成は同じ機構のもとに行われるものと思われる。

次に鉛の粒度分布をみると、初めの10分間でスライム中の全鉛量の約70%が沈降し、それ以下の粒度では30分間に沈降するものと、浮遊しているものとは大体同量である。このように鉛が沈降し易いのは鉛の比重が大きいことにもよるが、スライムに入る鉛が主として陽極皮膜の崩壊に原因するためによるものと思われる。即ち電解液の攪乱を避けるならば、浮遊状態にある鉛はスライム全鉛量の15%以下に抑え得る。

## 2) 温度の影響

第5図にマンガン濃度  $2 \text{ g/l}$ ,  $50 \text{ mg/l}$  の二例について  $7 \text{ A/dm}^2$  で通電したときの温度の影響を示した。スライムの生成量は温度が上昇するとともに増加するが、 $2 \text{ gMn/l}$ と $50 \text{ mgMn/l}$ 電解液では前述のとおり、その内容が異つている。マンガンについてみれば、第5図c, dに明らかな如く、大粒スライムと微粒スライムの生成割合は全く反対の傾向を示している。即ち $2 \text{ gMn/l}$ 電解液では温度上昇とともに陽極面から剝離する割合が多くなるが、 $50 \text{ mgMn/l}$ の場合は $\text{Mn}^{+7}$ と溶液中の $\text{Mn}^{+2}$ の相互反応が温度上昇によつて促進され、極面から離れた溶液中で微粒スライムとなる割合が増えて来るとみなすことが出来る。陽極に附着するマンガンは $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 以上になれば $\text{Mn}^{+4}$ の加水分解を促し、緻密で密着した皮膜を得るが<sup>5), 6)</sup>、それ以下の温度では粉末状である。したがつて実験範囲の温度上昇では陽極面に附着するマンガン量は減少し、Liddell等<sup>7), 8)</sup>の主張と一致する傾向を得た。

スライム中の鉛は含、不含マンガンの何れの電解液でも温度の上昇とともに増加し、またマンガン皮膜の効果も減退する。しかも微粒スライムの鉛が温度上昇とともに増えて来ることは注目すべきである。5-c図における比率では微粒スライムは温度上昇によつて減少するが、絶対量は第3表に示す如く増加の傾向がある。 $2 \text{ gMn/l}$ と $50 \text{ mgMn/l}$ 電解液では陽極に附着するマンガンの量は格段に相違するにもかかわらず(5-e図)、鉛減少率の変化は $50 \text{ mgMn/l}$ の方が少く、また陽

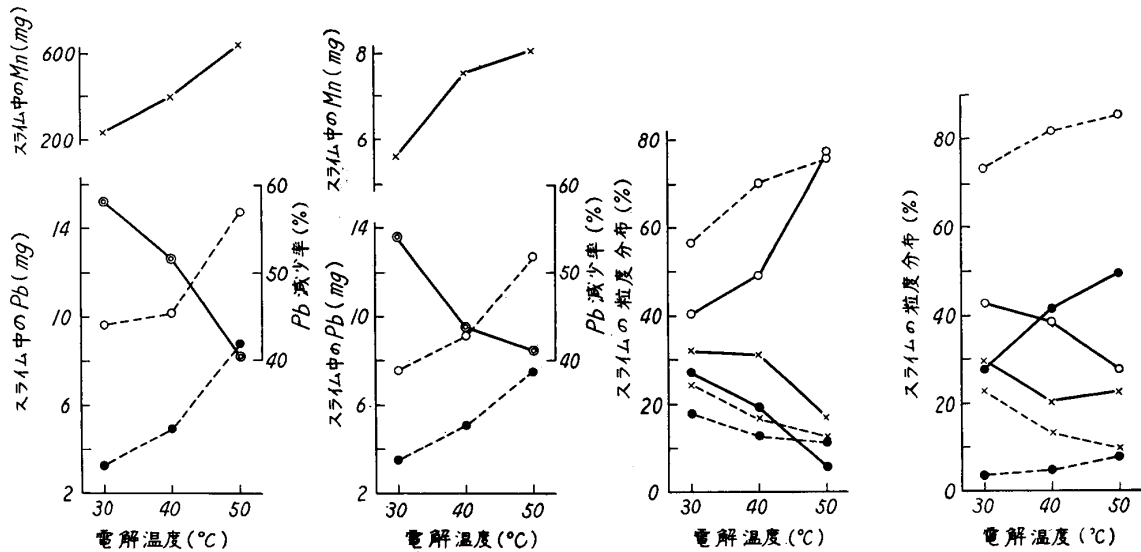
5) 高橋樟彦：電化. 6 (1938), 227.

6) 西原清廉：電化. 17 (1949), 100.

7) Liddell D.M. : Handbook of Nonferrous Metallurgy, 2nd ed. (1945), 426.

8) Froelich, W. : Metal Ind. 46 (1935), 403.

極皮膜の PbO<sub>2</sub> 量も両者の差は余り認められない。これ等を考慮すると、マンガン皮膜の効果は

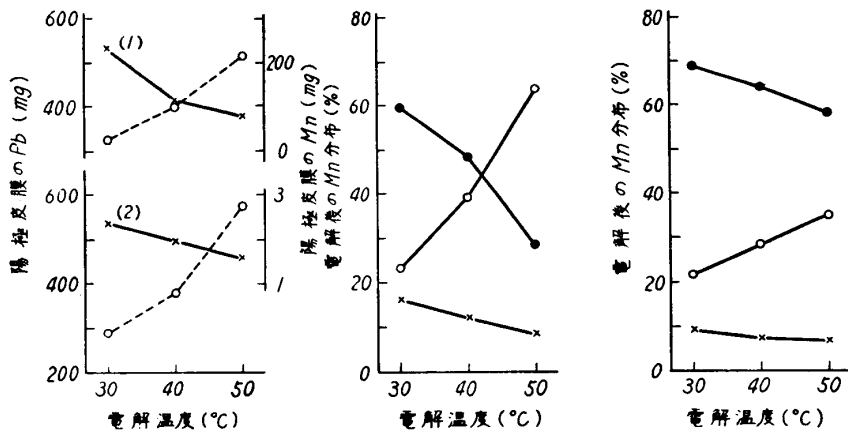


(5-a) 2gMn/l 電解液のスライム生成量  
 ×スライム中のMn  
 ○ 不含 Mn 電解液におけるスライム中のPb  
 ● 含 Mn 電解液におけるスライム中のPb  
 ◎ Pb 減少率  $(\frac{\text{○のPb}-\text{●のPb}}{\text{○のPb}} \times 100)$

(5-b) 50mgMn/l 電解液のスライム生成量  
 ×スライム中のMn  
 ○ 不含 Mn 電解液におけるスライム中のPb  
 ● 含 Mn 電解液におけるスライム中のPb  
 ◎ Pb 減少率  $(\frac{\text{○のPb}-\text{●のPb}}{\text{○のPb}} \times 100)$

(5-c) 2gMn/l 電解液のスライム粒度分布  
 ○ 10分間に沈降したスライム  
 × 30分間に沈降したスライム  
 ● 30分後も浮遊状態にあるスライム  
 —Mn  
 ...Pb

(5-d) 50mgMn/l 電解液のスライム粒度分布  
 ○ 10分間に沈降したスライム  
 × 30分間に沈降したスライム  
 ● 30分後も浮遊状態にあるスライム  
 —Mn  
 ...Pb



(5-e) 陽極皮膜の鉛及びマンガン  
 (1) 2gMn/l電解液  
 (2) 50mgMn/l電解液  
 × Mn  
 ○ Pb

(5-f) 2gMn/l 電解液のマンガン分布  
 ○ スライムとなつた Mn  
 × 陽極皮膜の Mn  
 ● 電解液中の Mn

(5-g) 50mgMn/l 電解液のマンガン分布  
 ○ スライムとなつた Mn  
 × 陽極皮膜の Mn  
 ● 電解液中の Mn

第5図 電解温度の影響

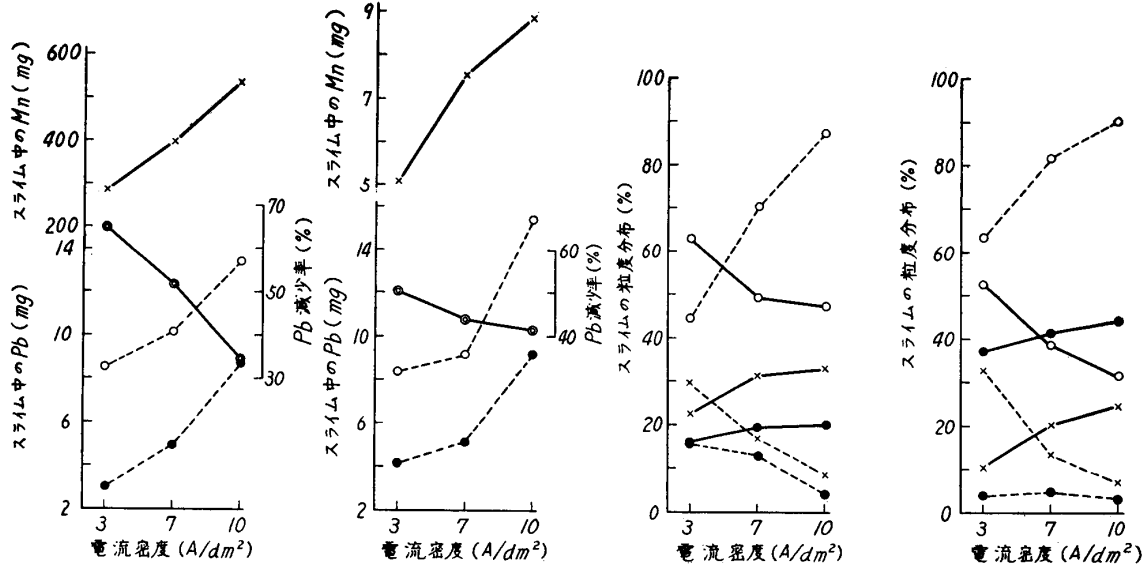
第3表 スライム中の鉛の粒度分布と温度の関係 (2gMn/l電解液)

電解温度 (°C)	30		40		50	
	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)
10分間に沈降した鉛	1.82	56.7	3.46	70.2	6.64	75.8
30分間に沈降した鉛	0.80	24.8	0.83	16.9	1.12	12.8
30分後も浮遊状態にある鉛	0.59	18.5	0.64	12.9	1.00	11.4
合計	3.21	100	4.93	100	8.76	100

その附着量よりも皮膜の機械的な強度が強く影響すると思われる。またマンガン皮膜が附着マンガンの如何を問わず  $PbO_2$  皮膜の生長抑制には余り効果がないことが判る。

3) 電流密度の影響

電解液のマンガン濃度として同じく 2g/l, 及び 50mg/l をとり, 温度 40°C で 3, 7, 10A/dm<sup>2</sup>

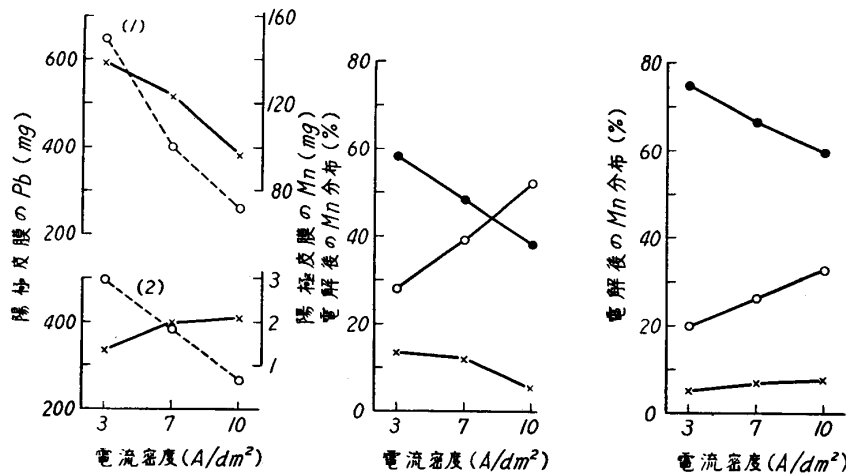


(6-a) 2gMn/l 電解液の  
スライム生成量  
×スライム中のMn  
○ 不含 Mn 電解液における  
スライム中のPb  
● 含 Mn 電解液における  
スライム中のPb  
◎ Pb 減少率  $(\frac{\text{○のPb}-\text{●のPb}}{\text{○のPb}} \times 100)$

(6-b) 50mgMn/l 電解液の  
スライム生成量  
×スライム中のMn  
○ 不含 Mn 電解液における  
スライム中のPb  
● 含 Mn 電解液における  
スライム中のPb  
◎ Pb 減少率  $(\frac{\text{○のPb}-\text{●のPb}}{\text{○のPb}} \times 100)$

(6-c) 2gMn/l 電解液  
のスライム粒度分布  
○ 10分間に沈降した  
スライム  
× 30分間に沈降した  
スライム  
● 30分後も浮遊状態  
にあるスライム  
—Mn  
...Pb

(6-d) 50mgMn/l 電解  
液のスライム粒度分布  
○ 10分間に沈降した  
スライム  
× 30分間に沈降した  
スライム  
● 30分後も浮遊状態  
にあるスライム  
—Mn  
...Pb



(6-e) 陽極皮膜の鉛及び  
マンガン  
(1) 2gMn/l電解液  
(2) 50mgMn/l電解液  
×Mn, ○Pb

(6-f) 2gMn/l電解液のMn  
分布  
○スライムとなつたMn  
×陽極皮膜のMn  
●電解液中のMn

(6-g) 50mgMn/l電解液  
のMn分布  
○スライムとなつたMn  
×陽極皮膜のMn  
●電解液中のMn

第6図 電流密度の影響

に電流密度を変え,その影響を検討した. なお陽極の通電量を等しくして比較するために7A/dm<sup>2</sup>で24時間通電したときの電気量を標準にとり, 3 A/dm<sup>2</sup>では56時間, 10A/dm<sup>2</sup>では16.8時間通電した。



陽極皮膜の崩壊が主として酸素気泡の発生及び離脱の際の物理的な作用によるとすれば、高電流密度においては当然皮膜の崩壊が激しく、スライムの生成量は増加する。第6図 a, b はその状態を示すものであるが、その際生成するスライムは何れの場合も電流密度の増加によつて中間粒度のものが増える傾向にあることが目立つ。皮膜のマンガン量(6-e図)は2 gMn/l 電解液の場合、明らかに前述の関係から高電流密度において減少するが、電流密度の増加は同時に電解液の攪拌を促し、低マンガン濃度電解液では陽極面におけるマンガン皮膜の形成を促進する面もある。

スライムに入る鉛量はマンガン皮膜についての前述の関係に直接結びつけて考えることが出来る。高電流密度におけるマンガン皮膜の崩壊は当然鉛減少率の低下を来し、2 gMn/l 電解液ではその傾向が著るしい。50mgMn/l では元来薄いマンガン皮膜であるから電流密度の変化による鉛減少率への影響は少い。次にスライムの粒度分布をみると、鉛の場合は10分以内に沈降するような比較的大粒のものが電流密度の増加とともに急速に増えて来る。即ち高電流密度においてはマンガン皮膜の効果は左程顕著なものではなく、気泡の破壊作用はマンガン皮膜を通して  $PbO_2$  皮膜に迄及んでいることを示すものである。

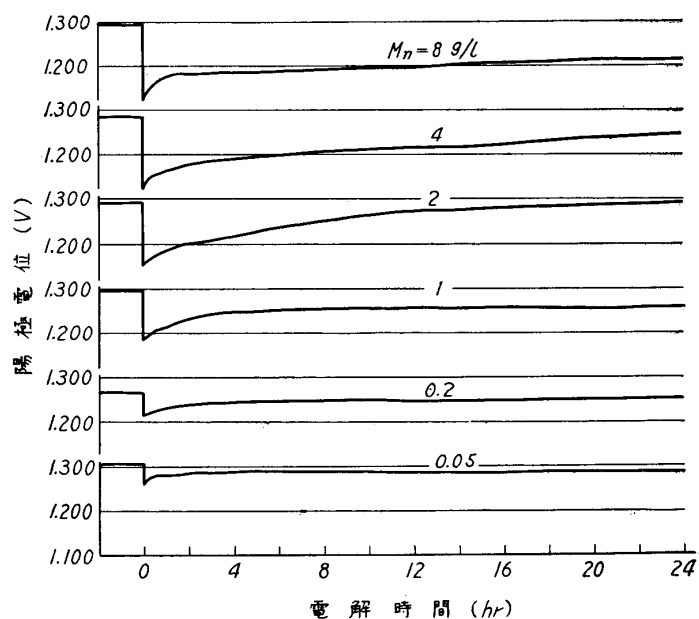
陽極面の  $PbO_2$  皮膜の厚さは高電流密度で著るしく減少するが、これは皮膜の脱落による影響よりも、主として通電量を等しくするための通電時間の相違に原因すると思われる。

#### 4) 陽極電位

不含マンガン電解液から含マンガン電解液に切り換えた後の陽極電位を硫酸第一水銀電極を基準にして第7図に示した。陽極を含マンガン電解液に切り換えた瞬間において電位は急激に低下するが直ちに上昇し、回路を閉じてから10分以内の電位の変化は激しい。したがつて含マンガン電解液に切り換えた時の電位は他の測定値に較べて信頼性が少いのは操作上止むを得ないことであつた。

第7-a図において不含マンガン電解液のとき約1.30vであつた陽極電位が電解液の切換えによつて低下する程度はマンガン濃度が高い程大きい。また切り換え後における急速な電位の変化はマンガン濃度の低いもの程、短時間のうちに終り、定常状態に達した後の電位の変化も少い。定常状態に達してから電解終了時迄の電位上昇は約10mvである。一方高マンガン濃度の電解液では切り換え初期の急激な変化が治まつた後も電位の上昇を続け、電解終了時においては不含マンガン電解液のときの電位よりは低い、なお電位上昇の傾向を示し、定常状態に達してからこの間における陽極電位の上昇は約50mvにも達する。

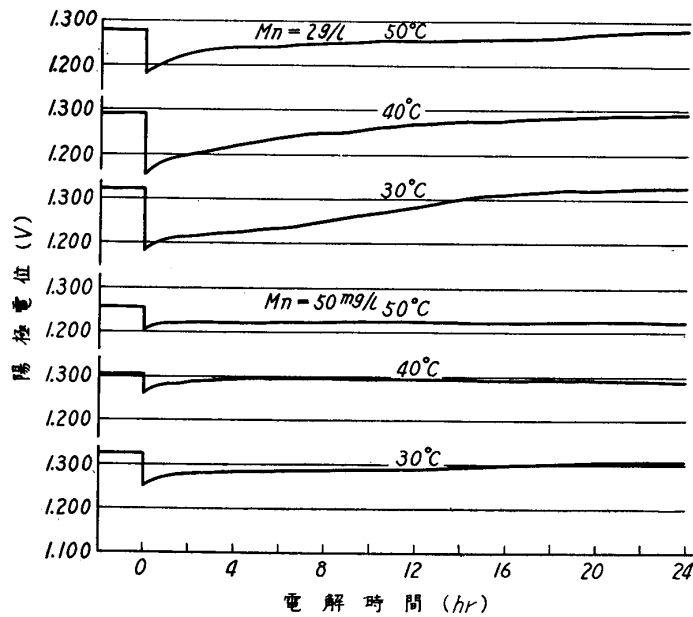
次に陽極電位と温度の関係(7-b図)をみると不含マンガン電解液における電位は温度の低い方が高い。然し含マンガン電解液への切り換えに際し、陽極電位は大体同程度迄下り、2 gMn/l 電解液においては約1.18vとなる。即ち不含マンガン電解液では主として酸素発生の過電圧に支配されていた陽極電位が  $Mn^{+2}$  の酸化電位に変わり、この段階における陽極反応では主として  $Mn^{+2}$  の高原子価への酸化が行われる。然し陽極面における  $Mn^{+2}$  は直ちに欠乏し、其の後は主に電解液の攪拌によつて補給されるが、スライム化が進行するにつれて補給量は減り、陽極電位は再び酸素発生の過電圧に支配されるようになると考えられる。この場合も低マンガン濃度電解液の方が



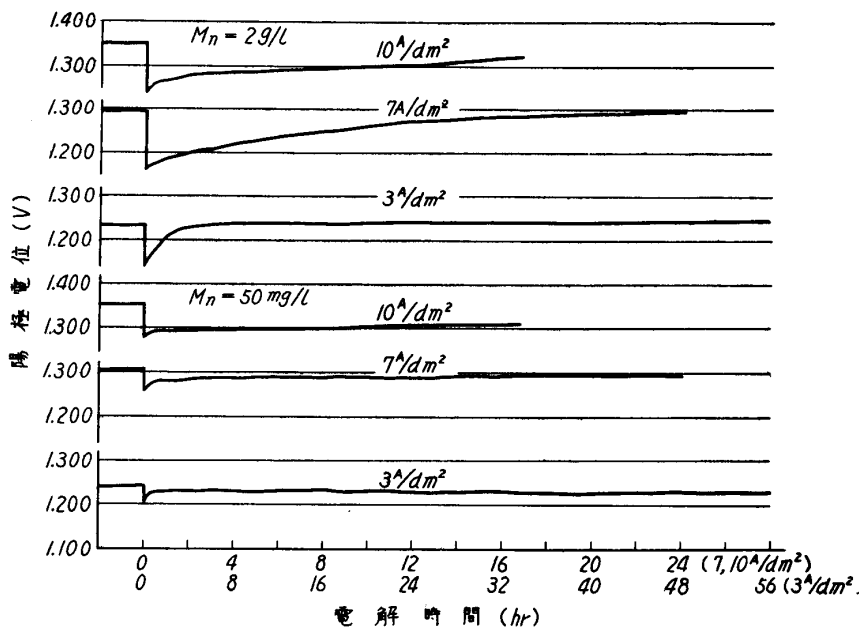
(7-a) マンガン濃度の影響 電解液: Zn=80g/l,  $H_2SO_4=100g/l$ , 電解温度:  $40^\circ C$ , 電流密度:  $7A/dm^2$ .

電位の変化が少く安定である。

電流密度と陽極電位の関係は7-c 図に示すとおり、低電流密度程短時間で定常状態に達し、その後の変化も少い。高電流密度では皮膜の崩壊も激しく、一方  $Mn^{2+}$  の補給も容易に行われるから、他に比して不含マンガン電解液の陽極電位を基準にして比較したときの電位の低下は大きい。然しこの場合の電位は常に上昇の傾向を示している。



(7-b) 温度と陽極電位の関係 電解液: Zn=80g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=100g/l, 電流密度: 7A/dm<sup>2</sup>.



(7-c) 電流密度と陽極電位の関係 電解液: Zn=80g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=100g/l, 電解温度: 40°C.

第7図 陽極電位

電解液のときに比してスライム中の鉛量は減少する。然しマンガン附着量の増加がさほど顕著な効果をもたらすことはなく、連続通電試験及び回分試験の結果を通じて、電解液中のマンガン濃度の変化が陽極の耐蝕性に重大な影響を与えることはないと言える。またマンガンは濃度の高低によつて電解時における作用がやゝ異なるようである。高マンガン濃度電解液ではスライム量、ひいては電着亜鉛の鉛含有率のばらつきが大きくなり、皮膜の生長とともに陽極電位は上昇する。また電位の安定に長時間を要する。

電解温度は低い方が電位は高いが、皮膜は安定でスライム化する鉛は少い。

電流密度の増加とともに皮膜の崩壊が激しく、マンガン皮膜の効果は減退する、その傾向は高

### 5. 結 言

1%銀含有鉛合金を対象として亜鉛電解製錬における電解液中のマンガンが陽極の耐蝕性に及ぼす影響を検討した。陽極の耐蝕性に関係する因子は極めて複雑であるうえに陽極そのものも同一条件で作製したものの間に差があり、更には同一陽極でさえもその面を常に一定の性質に保つことは可成り困難な問題である。したがつてこれ等の陽極から普遍的な結論を得るには多くの試料につき長期間にわたり、しかも実験回数を多くして、統計的にその結果を整理する以外に方法はない。この実験において得られた結果から結論として述べる事が出来るのはある範囲内のものに限られているが、要約すると次のとおりである。

陽極のマンガン皮膜は附着したマンガン量が極めて少量の場合でも  $PbO_2$  粒子の脱落防止に有効に作用し、マンガンを含まない電

解液のとき

マンガン濃度電解液の方が著るしい。

一般に電解液に含まれるマンガンは濃度の低い方が陽極電位の変化は少く、皮膜も安定で多少の条件変化に対しても皮膜に及ぼす影響は比較的緩慢であるから、操作し易い利点がある。

終りに御指導を賜った渡辺元雄教授に厚く感謝の意を表します。