

# 硫酸亜鉛溶液中におけるカドミウムの再溶解に関する一実験

福島 清太郎\* 阿部 美保子\*\*

Redissolution of Cadmium in Zinc Sulfate Solution. By Seitaro FUKUSHIMA and Mihoko ABE.

Experiments were carried out in the hope of making clear the mechanism of redissolution of cadmium in zinc sulfate solution.

In some cases cadmium redissolves even in the neutral zinc sulfate solution, and in other cases it does not dissolve even in the solution saturated with air at the atmospheric pressure. Different behaviors of cadmium depend upon the presence of impurities such as ions which lower hydrogen-over-voltage or which have an adverse effect on electrolytic deposition of zinc. However, redissolution does not occur, so long as cadmium holds the adhesion to metallic zinc.

The tentative mechanism of cadmium redissolution is proposed as follows: Cadmium is detached from zinc by the mechanical impact given from stirring or filtration of the solution. Discharge or reduction reaction of hydrogen ion and oxygen occurs on the detached cadmium sponge. Under these conditions cadmium is capable of dissolving anodically, but the rate of redissolution is regulated by the diffusion of hydrogen ion or oxygen dissolved in the solution.

(Received June 13, 1963)

## 1. 緒 言

亜鉛の電解製錬では硫酸亜鉛溶液の精製に高度の技術と細心の注意を要するが、それぞれ独自の方法を開発し、製錬所によつてその過程に多少の相違がある。しかし溶液中のカドミウムを除去するには亜鉛末を使うのが普通である。ところが亜鉛末で置換析出したカドミウムは硫酸亜鉛溶液中において、あるいは溶液のろ過の過程で再溶解してくるのでその完全な除去はなかなか困難であるが、亜鉛末を2ないし3回に分けて加えるか、もしくはろ過直前に亜鉛末を追加するというような手段によつて再溶解を防止する。最近はろ過を連続的に行ない、溶液への空気の接触を遮断する方法が採られるようになってカドミウムの再溶解は現場的には一応解決されたように思われるが、再溶解の機構についての説明は十分でなく、依然として不明な点が多い。

一般に不純物の存在や、空気の導入はカドミウムの再溶解を促進することが経験的に知られているが、空気の作用について Liddell は  $\text{CdO}$  の生成を考え、これが硫酸亜鉛溶液に溶解すると解釈した<sup>1)</sup>。Mathewson<sup>2)</sup>も同じ見解のもとに空気の影響を強調しているが、スポンジのカドミウムを空気中に放置するような場合は別として硫酸亜鉛溶液中で  $\text{CdO}$  の生成を考えることに多少の疑問がある。筆者らはカドミウムの再溶解についてその機構を明らかにする目的で二・三の実験を試みた。

## 2. 亜鉛末によつて析出したカドミウムの再溶解とそれにおよぼす二・三の共存イオンの影響

### 1) 実験方法

特級の硫酸亜鉛を溶解して  $\text{Zn} = 160 \text{ g/l}$  の溶液を作り、毎回その 400ml を使つてカドミウムが溶液中に再溶解してくる状態を観察した。先づ硫酸亜鉛溶液 100ml に  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , または  $\text{As}^{3+}$  その他のイオンをあとで4倍に希釈されることを考慮に入れて加え、選流コンデンサーを

選鋳製錬研究所報告 第400号

\* 東北大学選鋳製錬研究所 (現金属材料技術研究所)

\*\* 東北大学選鋳製錬研究所

1) Liddell, D.M. : Handbook of Nonferrous Metallurgy. (1926), 1116.

2) Mathewson, C.H. : Zinc. (1959), 192.

つけて 30 min 煮沸, 脱気した. 精製したアルゴン雰囲気のもとで冷却したのち, 計算量の亜鉛末を加えてアルゴンを流しながら 50°C で 40min かきませ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  その他置換し得るものを析出させる. 一方同様にして煮沸, 脱気し, アルゴンの通気によつて溶存酸素を除いた硫酸亜鉛溶液, もしくは空気を 1 hr 通して 1 atm のもとで空気を飽和させた硫酸亜鉛溶液の 300ml を用意し, 50°C で先の 100 ml の溶液に加え, かきませる. これを出発点として時間の経過にともなう溶液中の  $\text{Cd}^{2+}$  濃度の変化を検討した.

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , および  $\text{Fe}^{3+}$  はいずれも硫酸塩の水溶液として,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  は酸化物を約 1 規定のアルカリに溶解し, 希釈して加えた. 溶液の pH は酸化亜鉛で調節した.  $\text{Cd}^{2+}$  はポーログラフで定量したが, 試料溶液のろ過に際し, ろ紙上に液が十分残っている間に試料を採取するように注意した. また使用した亜鉛末は金属亜鉛として平均 94.9%, その粒度は第 1 表

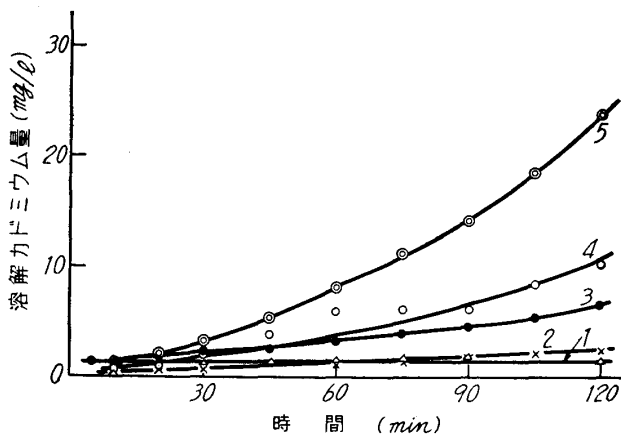
第 1 表 亜鉛末の粒度

粒 度 (mesh)	重 量 (%)
100~150	3.0
150~200	1.9
200~250	5.7
250~350	20.2
-325	69.2

に示すようなものである.

## 2) 実験結果

初めの 100ml の溶液中に存在する  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  は  $\text{Cd} = 750 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cu} = 200 \text{ mg/l}$  を含む硫酸亜鉛溶液を処理するとして計算した量で, これを基準にして他の共存イオンの影響を検討した. ただし亜鉛末の添加は  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  のみを対象とし,  $\text{Cd}^{2+}$  に対して 2 当量,  $\text{Cu}^{2+}$  に対しては当量を加えた. 第 1 図はアルゴン雰囲気, 第 2 図は空気飽和のときの結果を示す.



第 1 図 アルゴン雰囲気溶液におけるカドミウムの再溶解 (溶液の pH 4.8, 液温 50°C)

- 1  $\text{Cd} 750 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cu} 200 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Co} 10 \text{ mg/l}$
- 2  $\text{Cd} 750 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cu} 200 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Sb} 1.1 \text{ mg/l}$
- 3  $\text{Cd} 750 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cu} 200 \text{ mg/l}$ ,  $\text{As} 1.1 \text{ mg/l}$
- 4  $\text{Cd} 750 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cu} 200 \text{ mg/l}$ ,  $\text{As} 1.1 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Fe} 30 \text{ mg/l}$
- 5  $\text{Cd} 750 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cu} 200 \text{ mg/l}$ ,  $\text{As} 1.1 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Co} 10 \text{ mg/l}$

3→60mg/l (2hr) のような結果になつた.

## 3) 考 察

両図を比較して明らかなおりにカドミウムの再溶解は空気飽和の溶液で激しく, また共存する  $\text{Cu}^{2+}$  が多くなると再溶解し易くなるのも一般に認められているとおりである. しかし注意すべきことは溶存酸素のない溶液中でも再溶解が起り得ることと, 200mg/l 程度の  $\text{Cu}^{2+}$  が共存するだけで他のイオンがない溶液では空気飽和の際も再溶解しないことである. 結局いずれの場合

実験結果を要約すると, 時間に対して溶液中の  $\text{Cd}^{2+}$  濃度は

(1)  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  のみを含む溶液ではアルゴン雰囲気の場合も空気飽和の場合も変化しない.

(2)  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (=10mg/l) の溶液ではアルゴン雰囲気では再溶解しないが, 空気の場合は再溶解し, 1.5mg/l から 9 mg/l (2hr) になる.

(3)  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  (=1 mg/l) の条件ではアルゴン雰囲気でも再溶解 (1.5→6.5 mg/l (2 hr)) する. 空気飽和の場合には 1.7→16 mg/l (2 hr) のように再溶解が進行する.

(4)  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  の溶液では再溶解が激しく起る. アルゴン雰囲気では 3.5→17.5 mg/l (2 hr), 空気の場合は

もカドミウムの再溶解は  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  または  $Fe^{3+}$  のような水素過電圧を低下させる不純物、もしくは亜鉛の電解に悪影響をおよぼすようなイオンの共存において起り、特に  $As^{3+}$  と  $Co^{2+}$  が同時に存在するときに著しい。 $Co^{2+}$  単独では比較的影響が少ないことから考えて  $As^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  共存の影響は銅-亜鉛法によるコバルトの除去と同じ現象によるものと思われる。また  $As^{3+}$  と  $Sb^{3+}$  を比較すると電解のときとは反対に  $As^{3+}$  の影響が著しい。これは  $As^{3+}$  に較べて  $Sb^{3+}$  の方が加水分解し易いためと思われる。

アルゴン雰囲気におけるカドミウムの再溶解は  $H^+$  の放電に由来するものと考え、空気飽和の溶液における再溶解の増加はそれに溶存酸素の還元が加わった結果とすればカドミウムの再溶解は腐食に類似した現象ということが出来る。よつてこの点を明らかにするため、さらに次のような実験を行なった。

### 3. 亜鉛末の電位

#### 1) 実験方法

所定の共存イオンを含む硫酸亜鉛溶液を pH4.8 に調整し、前述の方法で脱気し、アルゴンを 1 hr 通してからアルゴン雰囲気で行なった。

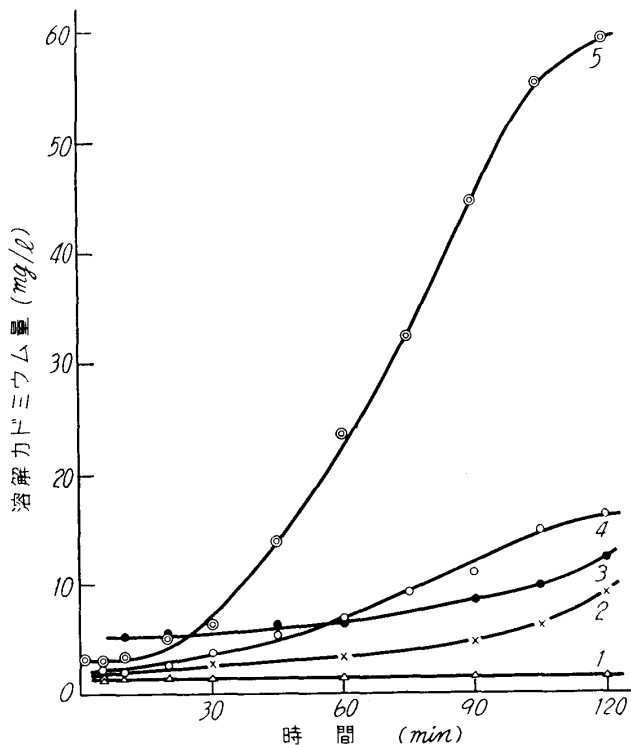
亜鉛末電位の測定は分析用の白金金網を利用し、亜鉛末が常に金網に接触しているように液をかきませた。Luggin 細管の先端を金網に当てて、飽和甘汞電極を照合電極として真空管電位差計で測定した。

#### 2) 実験結果および考察

$Cd = 750mg/l$  を一定とし、 $Cu^{2+}$  の濃度を 200, 500, 1000mg/l に変えて実験した。溶液を 250 ml とするとき、試料中の共存イオンに対する亜鉛末の当量はカドミウムに対して 115 mg, 銅に対してはそれぞれ 51, 127, および 254mg であるが、それぞれ約 0.5g の亜鉛末を添加した。

第3図の点線は少量の銅 ( $Cu = 1.4mg/l$ ) を含む硫酸カドミウム ( $Cd = 10g/l$ ) 溶液に亜鉛板を没して析出したカドミウムのスポンジを亜鉛末の代わりに用いたときの結果である。この場合白金網はほぼカドミウムの電位を示して変化しない。また亜鉛末の電位も溶液中の  $Cu^{2+}$  濃度が低い場合はほぼ亜鉛の電位を示して時間に無関係である。しかし  $Cu^{2+}$  濃度が増加すると電位は貴になり、特に  $Cu = 1000mg/l$  の溶液では電位は初め非常に貴である。これはカドミウムより銅の方が先に析出する結果と考えられるが、その電位がやがて低下し、亜鉛の電位に近づくのは Stroumanis と Fang がいうように  $Zn^{2+}$  が同時に析出してくることによるのであろう<sup>3)</sup>。

次に  $Cu = 200mg/l$  を一定としてカドミウムの量を変えた場合の亜鉛末の電位は第2表に示すとおりである。硫酸亜鉛溶液 300 ml に亜鉛末 0.526g を添加した結果であるが、銅は当量の亜

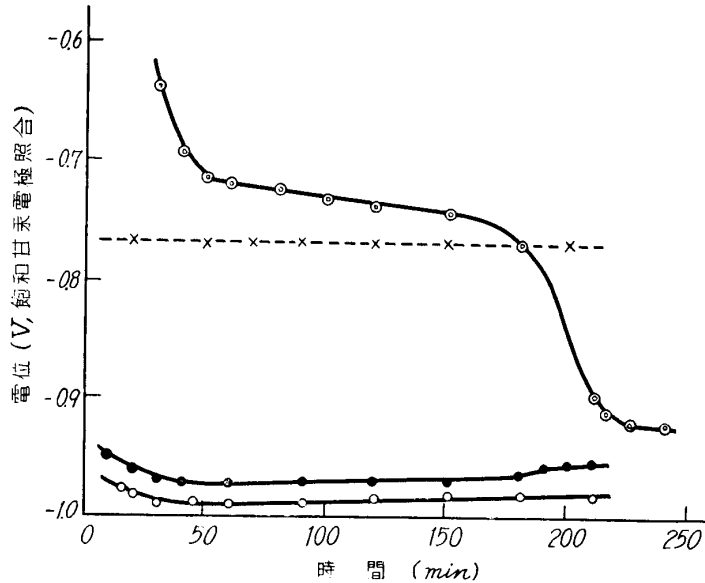


第2図 空気飽和の溶液におけるカドミウムの再溶解 (溶液の pH 4.8, 液温 50°C)

- 1 Cd 750mg/l, Cu 200mg/l
- 2 Cd 750mg/l, Cu 200mg/l, Co 10mg/l
- 3 Cd 750mg/l, Cu 1000mg/l, Co 10mg/l
- 4 Cd 750mg/l, Cu 200mg/l, As 1.1mg/l
- 5 Cd 750mg/l, Cu 200mg/l, As 1.1mg/l, Co 10mg/l

3) Stroumanis, M. E. and C. C. Fang : J. Electrochem. Soc. 98 (1951), 9.

鉛末で置換するとし, 残りの亜鉛末についてカドミウムに対する過剰量を計算した.

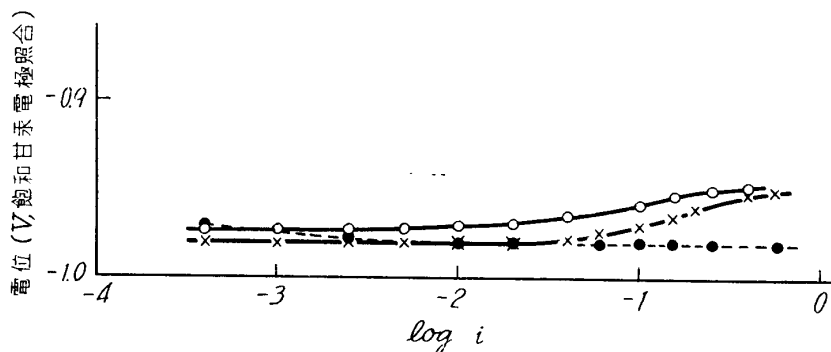


第3図 亜鉛末の電位に及ぼす銅の影響 (アルゴン雰囲気, 溶液のpH4.8, 液温50°C)

- Cd 750mg/l, Cu 200 mg/l
- Cd 750mg/l, Cu 500 mg/l
- ◎ Cd 750mg/l, Cu 1000 mg/l
- × Cd スポンジ

第2表 亜鉛末の電位に及ぼすカドミウムの影響

Cd(mg/l)	Cd に対する亜鉛飽和甘汞電極照合末過剰量(当量比)	亜鉛末電位 (mV)
890	2.8	981
1,040	2.4	975
1,190	2.1	910
1,240	1.9	870
1,490	1.7	738
1,640	1.5	731
1,790	1.4	730



第4図 亜鉛のアノード分極電位 (アルゴン雰囲気, 溶液のpH4.8, 液温50°C)

- 試料電極そのまま
- × 銅を含む硫酸亜鉛溶液に浸した電極
- 銅, カドミウムを含む硫酸亜鉛溶液に浸した電極

表に示すとおり亜鉛末がカドミウムの電位に近づくのはカドミウムに対して1.7~1.5当量以下に亜鉛末が減少したときであつて, 銅およびカドミウムが析出しても普通の操業における添加量では亜鉛末はほとんど亜鉛の電位を示すであろうと予想される.

#### 4. 分極電位の測定

##### 1) 実験方法

亜鉛, 銅, カドミウム板を試料電極, 白金板を対極としてポテンシオメーターで外部分極し, 飽和甘汞電極に照合した電位を直接法で測定した. 試料電極の露出面は 1 cm<sup>2</sup>, 周囲はエポキシ樹脂で絶縁した.

##### 2) 実験結果および考察

###### (i) 亜鉛のアノード分極電位

試料電極をそのまま, あるいは Cd=750mg/l, Cu=200mg/l を含む硫酸亜鉛溶液に 40min 浸漬して極面にカドミウムおよび銅を沈着させた電極を使用し, 見掛けの電流密度によつてアノードに分極した.

結果は第4図に示すとおり亜鉛の溶出はほとんど可逆的に進行し, 亜鉛のアノード面積はカドミウムや銅の析出によつて影響されないことが判明した. すなわちカドミウムや銅が析出しても亜鉛の活性は衰えず, したがつてカドミウムは亜鉛に附着している限り, 再溶解の可能性は少ないということになる.

###### (ii) カドミウムの分極電位

以上のとおり亜鉛は常にアノードに作用して大きな電位変化はない. したがつてカドミウムがカドミウムの電位になつて再溶解するには亜鉛と分離した状態でなければ

ならないが, その可能性が考えられるのは溶液のかきませ, あるいは過剰の過程であり, その際

の物理的な衝撃によつてカドミウムは亜鉛末から分離することが考えられる。カドミウムはそのような状態ではアノードに溶解し得る。またそれに見合うカソード反応としては  $H^+$  の放電、あるいは溶存酸素の還元以外に考えられないが、この点を検討するため、カドミウム極についてのアノードおよびカソード分極曲線を求めた。

他のイオンを含まない硫酸亜鉛溶液を使用し、アルゴン雰囲気になればカソード反応を押え得る。すなわちこの場合は局部アノード分極であり、第5図の点線で示したような分極曲線を得る。結果は亜鉛の場合と同様カドミウムの溶出はほとんど可逆的に行なわれることがわかつた。

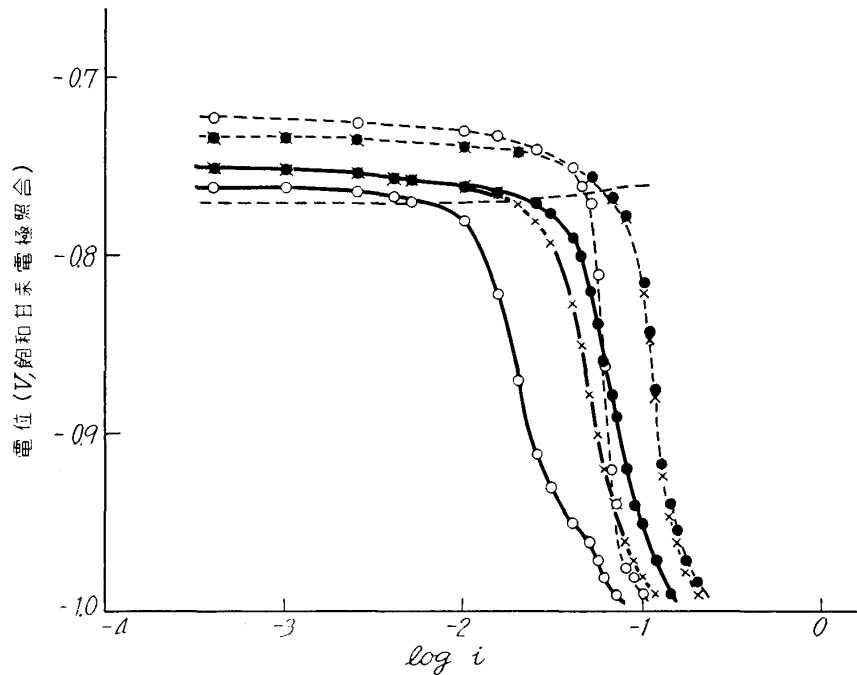
次に  $Cd = 750mg/l$ ,  $Cu = 200mg/l$ ,  $Co = 10mg/l$  および  $As = 1.1mg/l$  を含む  $50^\circ C$  の硫酸亜鉛溶液に極を 40 min 浸漬し、水洗したカドミウム極を使つて外部カソード分極すればアルゴン雰囲気、空気飽和のいずれにおいても電流に限界値が現われる。その限界値は液のかきまぜによつて増加するから反応は完全に拡散律速であり、結局その限界値を外挿してカドミウムの再溶解速度を求めると、それは  $H^+$  および溶存酸素の拡散で決定されるということが出来る。

## 5. 結 言

硫酸亜鉛溶液に含まれるカドミウムを亜鉛末で除去する際に問題になるカドミウムの再溶解についてその機構を検討する目的で実験を行なつた。

カドミウムの再溶解は溶存酸素のない溶液中でも起り、また空気飽和の溶液中でも起らない場合もあるが、それは水素過電圧を低下させるようなイオン、あるいは亜鉛の電解に際して悪影響を与えるようなイオンの存在いかんによるものである。しかし亜鉛末にカドミウムが附着している限りは再溶解の可能性は少ない。実験範囲の結果から推測される再溶解の機構は溶液のかきまぜ、もしくはろ過の際に受ける物理的な衝撃でカドミウムが亜鉛末から分離し、分離したカドミウムスポンジ上で  $H^+$  の放電や溶存酸素の還元反応が起る。それに見合うアノード反応としてカドミウムが再溶解するが、その速度は  $H^+$  または溶存酸素の拡散で律速される。

本研究について御指導賜った渡辺元雄教授に深甚なる感謝の意を表する。



第5図 カドミウムの分極電位 (溶液の pH 4.8, 液温  $50^\circ C$ )  
 実線: アルゴン雰囲気 } ○ 静置 × 低速回転 ● 高速回転  
 点線: 空気飽和  
 破線: 局部アノード分極曲線