九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

亜鉛電解採取に影響を及ぼす不純物制御に関する研究

曽我部，信義

https://hdl.handle.net/2324/1654836

出版情報：九州大学，2015，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏　　名　：曽我部　信義

論 文 名　：亜鉛電解採取に影響を及ぼす不純物制御に関する研究

区　　分　：甲

論　文　の　要　約

湿式 Zn 製錬において，電解で使用する電力量の低減は，コスト低減のみならず，温室効果ガスの排出抑制やエネルギー資源の枯渇対応など持続可能な社会を形成する上で非常に重要な課題である。しかしながら，電解に悪影響を与える不純物の操業管理について，未だ，従来の経験則的な管理方法から脱却できておらず，理論的な解明が必要である。近年，高品質な硫化鉱が減少し不純物の高い鉱石が増えてきている。このため， Zn 電解に悪影響を与える不純物に関する実操業上の諸問題について理論的な検討を行った。

溶解工程の固液分離特性を悪化させ，電解工程へ多くの不純物をもたらす原因元素であるシリカの固液分離特性を改善するため，シリカをイオン状シリカ，コロイド状シリカ，固体シリカの形態別に分類した。溶液の温度はコロイド状シリカ濃度に大きな影響を及ぼし，温度が高い方がコロイド状シリカ濃度の低減が促進する。pH1～3 の溶液では，シリカ濃度の経時変化に差はみられないが，pH4 で固体シリカへの縮合が進み，イオン状，コロイド状シリカ濃度が大きく減少した。無機化合物の添加がシリカの存在形態に及ぼす影響を調査した結果，水酸化アルミニウムと水酸化第二鉄を添加した場合では， 4 時間後の固体シリカ存在比が 20～30 %へと増加した。固体シリカを添加した場合，固体シリカ添加比（初期シリカに対するシリカシード添加量の重量比）10 では，4 時間後の固体シリカ存在比が約 60%へと大きく増加した。このように，固体シリカ添加量を増やすことでシリカの縮合が促進され，その効果は，添加量の増加に伴い大きくなった。硫酸濃度の高い範囲では，コロイド状シリカが安定であることが分かった。固体シリカの添加は，高い硫酸濃度においてもコロイド状シリカ除去に対し，効果的に働くことが分かった。

電解採取液からの Zn の電析挙動，表面性状に及ぼす α-ニトロソ-β-ナフトールの影響について調査した。α-ニトロソ-β-ナフトールには，Zn の電析電位を分極させる効果と，Zn 上で水素の発生を促進させる効果が認められた。α-ニトロソ-β-ナフトールの濃度が 100 mg/L と高くなると，Zn は析出，溶解を繰り返した。Zn 上では，α-ニトロソ-β-ナフトールは水素の発生を促進させており，Zn 電析の再溶解は，α-ニトロソ-β-ナフトールの水素発生触媒作用に起因していると考えられる。α-ニトロソ-β-ナフトールの濃度が 50～100 mg/L の溶液では，$\{10\bar{1}0\}$面に優先配向し Zn の板状結晶は不明瞭となり，棒状のものを並べたような形態となった。Zn 電析の電流効率は，α-ニトロソ-β-ナフトールの濃度が高くなる程低下した。

Zn の電析挙動と結晶組織に及ぼすゼラチンと Sb の相乗効果を明らかにするために，Zn 電析の部分分極曲線および電析 Zn の結晶組織，結晶配向性を調査した。ゼラチンは Zn 電析，H_2 発生を抑制するのに対して，Sb は Zn 電析，H_2 発生を促進させた。Sb が 50 μg/L 存在すると，200 A/m^2 以下の低電流密度域で電流効率は大きく低下したがゼラチンを添加すると Sb による電流効率の低下が大幅に緩和された。Sb を 50 μg/L 添加すると，H_2 ガス発生の気泡痕と思われる大きな孔が見られたがゼラチンを添加すると，孔のサイズおよび数が減少した。ゼラチンと Sb が共存した場合，微細な板状結晶が積層して平滑な表面を形成した。ゼラチンと Sb が共存した溶液からの電析 Zn は，ゼラ

チン 1 mg/L では主に<11$\bar{2}$0>配向の繊維状の結晶組織となるのに対して，ゼラチン濃度を 10 mg/L と高くした場合，電析初期から表面まで無配向分散状の非常に微細な結晶組織となった。電析 Zn は，ゼラチンおよび Sb を単独で添加した場合とは明らかに異なる結晶組織を示しており，ゼラチンと Sb の相乗効果が見られた。

サイクリックボルタンメトリーにより Zn 電解における液中不純物の悪影響を迅速かつ簡便に評価できるかどうかを検討した。不純物として，Cu, Ni, Sb を添加すると，水素析出電位が貴に移行し，Zn 電析の臨界電流密度が高くなる様子がボルタモグラムに反映された。Zn 電析後，電位を＋側に折り返すと電析 Zn の溶解が生じた。Zn の溶解開始電位は，Cu, Ni を含む溶液において，若干貴な方に移行した。電析 Zn が溶解後，更に電位を貴な方に移行させると，Cu, Ni を含む溶液では，電流が急激に還元反応側に移行し水素の析出電流が検出された。これは，水素過電圧の低い Cu, Ni が電極に析出しているためであり，ボルタモグラムの形状により不純物が析出するタイプであるか析出しない吸着型のタイプであるかが判定できることを示している。以上の結果から，ボルタンメトリーにより Zn 電解における液中不純物の悪影響を評価できることが分かった。