

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15333

研究課題名（和文）アルカリ浴を用いた亜鉛の低電力電解採取に関する基礎的研究

研究課題名（英文）Fundamental study on energy-saving electrowinning of zinc in an alkaline bath

研究代表者

岸本 章宏 (Kishimoto, Akihiro)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50816600

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：自動車鋼板の防食メッキ等に多量に使用される亜鉛の製造コストの低減に向け、アルカリ浴を用いた亜鉛の電解採取プロセスを提案する。現行法に比べ、当該プロセスでは亜鉛の電解採取に要する電力の削減が期待されるが、亜鉛の析出形態の制御や電解浴中の不純物の挙動の解明が求められている。本研究では、アルカリ浴から析出する種々の形態の亜鉛の形成メカニズムを明らかにするため、フローセルを用いた亜鉛の電解析出のその場観察を行った。また、不純物として銅、ニッケル、コバルト、マンガン溶解させたアルカリ浴からの亜鉛の電解採取を実施し、各不純物の及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、アルカリ浴中での亜鉛の電解析出のその場観察によって、亜鉛の析出速度や形態が電流密度や電解浴中のイオンの物質移動、電極基板の面方位に影響されることを示した。特に電解浴のフローが緻密な亜鉛の析出に有効な手段であることを確認できたことは学術的にも意義が高い。また、亜鉛の電解採取試験を実施することで、アルカリ浴中の銅、ニッケル、コバルト、マンガンの及ぼす影響を明らかにした。これにより、アルカリ浴では浄液工程を簡略化できる可能性があること、またスケールの形成によるアノード電位の上昇が防止できることを実証でき、現行法に対するアルカリ浴を用いた当該プロセスの優位性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）： The electrowinning of zinc in alkaline solution is proposed to reduce the energy consumption for zinc production. For establishment of this process, it is desired to control the morphology of zinc deposits and to elucidate the effect of impurities in the bath on the zinc electrowinning. In this work, in-situ observation of zinc electrodeposition in alkaline solution was carried out to elucidate the deposition mechanism of zinc. In addition, the zinc electrowinning in alkaline solution containing impurity of copper, nickel, cobalt, or manganese was demonstrated.

研究分野：金属の精製錬およびリサイクルプロセスの開発

キーワード：電析形態 その場観察 アルカリ浴 電解採取

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

自動車銅板等の防食メッキに使用される亜鉛は主に硫酸酸性水溶液を用いた湿式製錬法によって製造されている。この製錬法では、亜鉛精鉱の焙焼によって得られる酸化亜鉛 (ZnO) を硫酸酸性水溶液に浸出した後(浸出工程)、セメンテーション等によって浸出液中の銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) 等の不純物を除去する(浄液工程)。その後、この硫酸酸性水溶液を電解浴に用いて亜鉛の電解採取を行うことで、次の反応によって 99.99%以上の金属亜鉛を製造する。

カソード反応: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$ (1)

アノード反応: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$ (2)

現行法では純度の高い亜鉛を得られる一方で、亜鉛の電解採取に多量の電力を要することが問題となっている。その要因として、浸出工程で添加される過マンガン酸カリウムや精鉱に由来する Mn^{2+} が電解採取時にアノードで二酸化マンガンのスケールとして析出することが挙げられる。このようなスケールの電気抵抗に起因する電圧降下やスケール上での酸素発生過電圧は大きく、電解採取の消費電力を増加させている。

研究代表者は亜鉛の生産に要する消費電力の削減を目指し、硫酸酸性浴を水酸化ナトリウム (NaOH) 等のアルカリ性水溶液 (アルカリ浴) に代替した湿式製錬プロセスを提案する。硫酸酸性浴に比べ、アルカリ浴中では多孔質ニッケル等のアノードを用いることで酸素発生過電圧を大幅に削減できる。また、アルカリ浴では Mn^{2+} は HMnO_2 として溶解するがその溶解度は小さく、また、 Mn_xO_y 等のマンガン化合物として酸化除去できる可能性がある。そのため、アノードでのマンガン化合物のスケールの形成を防止できれば、電解採取に要する消費電力の大幅な削減が期待できる。ただし、硫酸酸性浴を用いた亜鉛の電解採取では亜鉛が緻密かつ平滑に析出しやすいが、アルカリ浴では亜鉛が多孔質状またはデンドライト状に析出することが知られている。このような多孔質な形態は電解浴の随伴による薬剤コストの増加要因となるため、亜鉛の析出形態の制御が望まれるが、その析出メカニズムはよく分かっていない。また、亜鉛の電解採取において電流効率や亜鉛純度を低下させる、またはアノードスケールを形成する可能性のある電解浴中の Mn や Cu、Ni、Co 等の不純物の挙動を調査する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では亜鉛の低消費電力型電解採取の実用化を目指し、まずは種々の電解条件でアルカリ浴からの亜鉛の電解析出のその場観察を行った。また、不純物として Mn、Ni、Co、または Cu を溶解させたアルカリ浴からの亜鉛の電解採取を実施した。これにより、アルカリ浴での亜鉛の析出形態の形成メカニズムに関する知見を得るとともに、アルカリ浴を用いた亜鉛の電解採取プロセスにおける各不純物の影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 亜鉛の電解析出のその場観察

デジタルマイクロスコープ及び共焦点レーザー顕微鏡を用いて、種々の電流密度および電解浴の流速におけるアルカリ浴中での亜鉛の電解析出のその場観察を行った。電解浴には ZnO を溶解させた NaOH 水溶液 (NaOH 濃度: 300 g L^{-1} , ZnO 濃度: 62.2 g L^{-1}) を使用し、図 1 (a) のように送液ポンプを用いて電解浴をフローセル内で所定の流速でフローしながら亜鉛の電解析出を行った。参照極には銀-塩化銀電極 (Ag-AgCl 電極, KCl 濃度: 3.33 M)、対極には亜鉛棒、作用極には多結晶亜鉛または単結晶亜鉛を使用し、使用前には電子線後方散乱回折法 (EBSD) による結晶方位解析を適宜行った。また、亜鉛析出の様子はフローセルの上方からカバーガラスを通してリアルタイムで観察し、電解後には電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いた析出物の観察を行った。

(2) 不純物を含むアルカリ浴中での亜鉛の電解採取

不純物を含むアルカリ浴からの亜鉛の電解採取を実施し、各不純物が及ぼす影響を調査した。粉末状の酸化マンガン (MnO)、酸化銅 (CuO)、酸化ニッケル (NiO)、または酸化コバルト (CoO) をアルカリ浴 (NaOH: 300 g L^{-1} , ZnO: 62.2 g L^{-1}) に溶解度以上となるように添加して 24 時間以上攪拌し、濾過した後に電解浴として用いた。作用極には亜鉛版、参照極には Ag-AgCl 電極、対極にはニッケル板を使用し、図 1 (b) のセットアップを用いて電流密度 60 mA cm^{-2} で亜鉛の電解採取試験を実施した。電解後に得られた析出物は洗浄後、誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) による定量分析を行った。

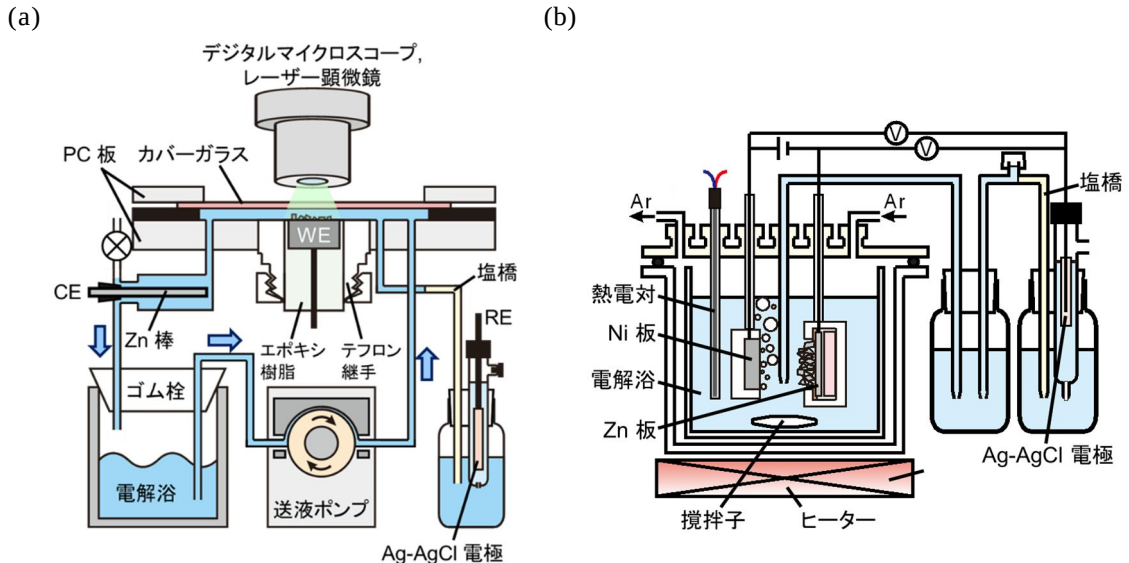


図 1 (a) フローセルを用いた亜鉛の電解析出のその場観察の模式図 (b) アルカリ浴中での亜鉛の電解採取試験の模式図

4. 研究成果

(1) 亜鉛の電解析出のその場観察

フローセルを用いて種々の電流密度および電解浴の流速で多結晶または単結晶亜鉛電極上への亜鉛の電解析出を行った。その結果、亜鉛の析出形態は電解浴の流速が小さいまたは無攪拌条件では、低電流密度において mossy 型^[1]と呼ばれる図 2(a)のような亜鉛が、中電流密度から高電流密度においては水素発生を伴いながら dendritic 型^[1]と呼ばれる図 2 (b) のような亜鉛が析出した。これに対し、電解浴の流速が大きい場合には低電流密度から中電流密度において、硫酸酸性浴で見られたような layer-like 型^[1]の緻密な亜鉛 (図 2 (c)) が析出することが確認された。

アルカリ浴中で上述のような形態の亜鉛が析出する様子についてその場観察を行った。電解浴の攪拌が無く、低電流密度の条件では、電解開始直後に多結晶亜鉛電極上に表出している一部の結晶粒上や粒界上に layer-like 型の亜鉛が析出した。その後、layer-like 型の亜鉛の成長が停止し、特定の部位から mossy 型の亜鉛が析出・成長することが確認された。一方で、同じ電流密度であっても電解浴の流速が大きい場合には、layer-like 型の亜鉛の成長が続き、mossy 型の亜鉛の析出には移行しなかった。また、このようにして析出した layer-like 型の亜鉛の析出速度には電極上の部位ごとに差異が確認された。EBSD による多結晶亜鉛電極の方位解析結果と比較したところ、このような亜鉛の析出速度の差は電極に用いた多結晶亜鉛上に表出している結晶粒の面方位に影響されていることが分かった。

以上に述べたように、アルカリ浴中での亜鉛の電解析出は電流密度、電解浴の流速および電極に用いた金属の面方位に大きく影響されることが分かった。特に、電解浴の攪拌と電流密度による析出形態の変化を考慮すれば、電解浴中のジネケートイオン等の反応物の物質移動が影響していると考えられる。また、硫酸酸性浴の場合のような緻密な形態の亜鉛をアルカリ浴で析出させるには電解浴を強く攪拌することが有効であり、今後は工業プロセスで適用可能な攪拌方法や条件、または緻密な亜鉛の析出を促進する添加剤の探索が課題である。

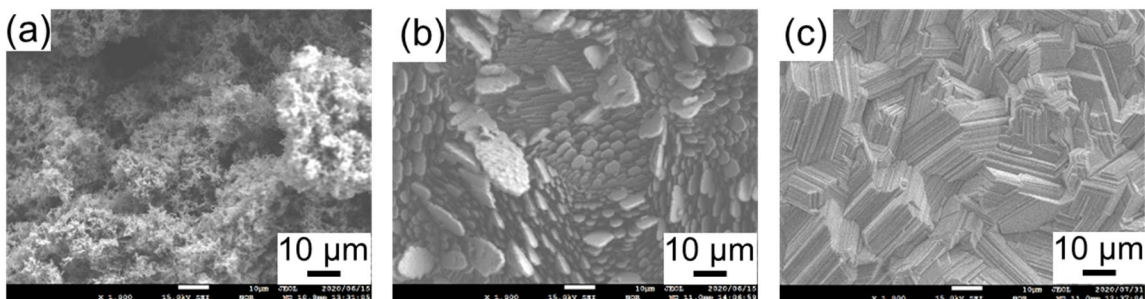


図 2 アルカリ浴中での定電流電解によって多結晶亜鉛電極上に析出した亜鉛の二次電子画像 (a) mossy 型 (流速: 0 cm s⁻¹, 電流密度: -10 mA cm⁻²) (b) dendritic 型 (流速: 0 cm s⁻¹, 電流密度: -60 mA cm⁻²) (c) layer-like 型 (流速: 2.5 cm s⁻¹, 電流密度: -60 mA cm⁻²)

(2) 不純物を含むアルカリ浴中での亜鉛の電解採取

アルカリ浴からの亜鉛の電解採取における不純物の影響を調査するため、MnO、NiO、CoO または CuO を溶解させたアルカリ浴を用いて亜鉛の電解採取試験を実施した。MnO (溶解度: $3 \times 10^{-5} \text{ M}^{[2]}$)、NiO (溶解度: $2 \times 10^{-4} \text{ M}^{[2]}$) または CoO (溶解度: $6 \times 10^{-6} \text{ M}^{[2]}$) を含むアルカリ浴の場合、目視による確認では電流効率の低下要因であるカソードからの水素発生は見られず、得られた析出物中の Mn、Ni、Co 濃度はいずれも 10 ppm 未満であった。また、MnO を溶解させたアルカリ浴については 80 時間の長時間電解を実施したが、アノード上へのマンガン化合物の析出は確認されず、アノード電位の上昇も見られなかった。溶解度の高い CuO (溶解度: $1 \times 10^{-3} \text{ M}^{[2]}$) を溶解させたアルカリ浴の場合には、カソードからの水素発生は見られなかったが、析出物中の Cu 濃度は 1.5–2.6 % であり、得られる亜鉛の純度を低下させることが分かった。

以上に述べたように、アルカリ浴からの亜鉛の電解採取では Ni、Mn、Co が電解浴に混入しても、スケールの形成によるアノード電位の上昇や水素発生が増加は起こらず、得られる亜鉛中の不純物濃度も低いことからその影響は小さい。一方で、Cu が混入した場合は得られる亜鉛の純度が低下することから、電解浴の浄液による Cu の除去が必要である。これらを踏まえると、不純物の除去に多段の浄液工程を必要とする現行法に比べ、本研究で提案するアルカリ浴を用いたプロセスでは電解浴の浄液を Cu の除去のみに簡略化できると期待される。なお、このような Cu の除去については、ジンケート浴を用いた亜鉛の電解メッキで報告されているように硫化ナトリウムまたは亜鉛末を添加すること^[3,4]で達成できると考えられる。

<引用文献>

- [1] R.Y. Wang, D.W. Kirk, and G.X. Zhang, J. Electrochem. Soc. **153**, C357–C364(2006).
- [2] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* (Pergamon press, 1966).
- [3] 太田広男, 実務表面技術, **25**, 306–313 (1978).
- [4] 青江徹博, 実務表面技術, **50**, 504–509 (1973).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮下匠人，岸本章宏，谷ノ内勇樹，宇田哲也
2. 発表標題 アルカリ浴における亜鉛の電解析出のその場観察
3. 学会等名 資源・素材2020(仙台)-2020年度資源・素材関係学協会合同秋季大会-
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

—

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	宇田 哲也 (Uda Tetsuya)	京都大学・大学院工学研究科・教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------