

氏 名	伊藤朝子・テレザ Ito Choko Tereza		
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	昭和62年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	水溶液中の金属亜砒酸塩, 金属砒酸塩の溶解度に関する研究		
指導教官	東北大学教授 戸沢 一光		
論文審査委員	東北大学教授 戸沢 一光	東北大学教授 矢沢 彬	
	東北大学教授 阿座上竹四		

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 言

近年, 非鉄金属製錬においては砒素含有量の高い複雑鉱を処理する傾向が強くなり, 製錬工程で有害な砒素を含む製錬中間産物が多量に生成するため, その対策に大きな関心が寄せられて来た。その結果, この製錬中間産物より有価金属と砒素の分離・回収法として各種の方法が開発, 実施されている。それらの方法の中で公害防止に対しても適応性に富む湿式処理法が主流であるが, 今もなお操業改善の余地が多分に残されている。それは水溶液中における金属と砒素の挙動に関する研究が少なく, 不明な点が多いためである。

本研究は, 水溶液中の各種金属亜砒酸塩, 金属砒酸塩の溶解度を測定し, 平衡論的な立場から砒素化合物の沈澱反応を解明するとともに, 砒素を含む製錬中間産物の湿式処理法の合理的な操業条件を決定するための基礎的資料を提供することを目的としている。

第2章 M(II)-As(III)-H₂O系(M: Zn, Cu, Ni, Co, Sr, Ba)の平衡

金属亜砒酸塩の存在は知られているが, それらの溶解度と熱力学的数値は全く不明である。

本章においてはM(II)-As(III)-H₂O系(M: Zn, Cu, Ni, Co, Sr, Ba)の各系について25℃において混合法による平衡実験を行い, 各金属亜砒酸塩の安定領域と溶解度をpHを変数として測定した。それらの測定結果に基づき, 各金属亜砒酸塩の沈澱反応の平衡定数を求め, 各金属亜砒酸塩の標準生成

自由エネルギーの値を決定した (Table 1)。さらにそれらの値を用いて各系の $\log [\text{As}(\text{III})]$ -pH 平衡図を作成し、水溶液中における $\text{M}(\text{II})$ ($\text{M}: \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Sr}, \text{Ba}$) と $\text{As}(\text{III})$ の平衡関係を熱力学的に明らかにした。また $\text{Ni}(\text{II})-\text{As}(\text{III})-\text{H}_2\text{O}$ 系と $\text{Co}(\text{II})-\text{As}(\text{III})-\text{H}_2\text{O}$ 系は金属水酸化物が存在するときのみ金属亜砷酸塩 (非晶質) が生成する可能性を示す結果が得られた。

第 3 章 $\text{M}(\text{II})-\text{As}(\text{V})-\text{H}_2\text{O}$ 系 ($\text{M}: \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の平衡

多くの金属正砷酸塩の溶解度と溶解度積は知られているが、酸性砷酸塩、塩基性砷酸塩の溶解度と熱力学的数値はほとんど不明である。

本章においては $\text{M}(\text{II})-\text{As}(\text{V})-\text{H}_2\text{O}$ 系 ($\text{M}: \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の各系について 25°C において混合法により平衡実験を行い、各金属砷酸塩の安定領域と溶解度を pH を変数として測定した。それらの測定結果に基づき、各金属砷酸塩の沈澱反応の平衡定数を求め、各金属砷酸塩の標準生成自由エネルギーの値を決定した (Table 2)。さらにそれらの値を用いて各系の $\log [\text{As}(\text{V})]$ -pH 平衡図を作成し、水溶液中における $\text{M}(\text{II})$ ($\text{M}: \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sr}, \text{Ba}$) と $\text{As}(\text{V})$ の平衡関係を熱力学的に明らかにした。

また $\text{M}-\text{As}(\text{III})-\text{H}_2\text{O}$ 系 (Fig. 1) と $\text{M}-\text{As}(\text{V})-\text{H}_2\text{O}$ 系の平衡図 (Fig. 2) を作成し、重金属亜砷酸塩、砷酸塩は弱酸性領域で安定であり、アルカリ土類金属亜砷酸塩、砷酸塩はアルカリ領域で安定である。また金属亜砷酸塩に比べて金属砷酸塩の溶解度は小さいことから、水溶液中に $\text{As}(\text{III})$ が存在するときは前処理として酸化処理した後沈澱除去することが望ましいと指摘している。

Table 1 Standard free energy change for formation of metal arsenites

Compound	ΔG°_f (kcal/mol)
$\text{Zn}(\text{AsO}_2)_2$	- 219.6
$3\text{ZnO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	- 375.8
$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	- 187.7
$\text{Sr}(\text{AsO}_2)_2$	- 307.5
SrAsO_2OH	- 262.3
$\text{BaH}(\text{AsO}_2)_3$	- 406.6
$\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 363.4
$\text{Ba}_2(\text{AsO}_2)_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 624.2
$\text{Ba}_5(\text{AsO}_2)_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 1461.1

Table 2 Standard free energy change for formation of metal arsenates

Compound	ΔG°_f (kcal/mol)	Compound	ΔG°_f (kcal/mol)
$\text{ZnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 271.5	$\text{CoHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 248.8
$\text{Zn}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 1228.6	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	- 841.8
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	- 908.7	$\text{Sr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$	- 493.4
$\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$	- 297.9	$\text{SrHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 366.0
$\text{CuHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 221.5	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 845.7
$\text{Cu}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	- 863.7	$\text{Sr}_7(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 1744.6
$\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$	- 201.3	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 550.5
$\text{NiHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 301.8	$\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 368.5
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	- 832.7	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	- 739.4

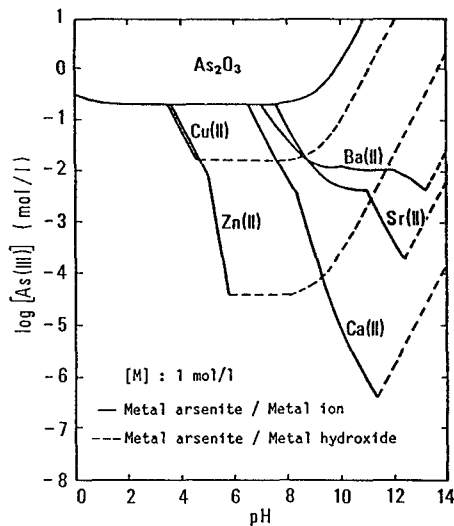


Fig.1 Equilibrium $\log [\text{As}(\text{III})]$ -pH diagram for the system $\text{M}-\text{As}(\text{III})-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C

第4章 M(II)-As(III, V)-SO₄-H₂O系(M: Ca, Sr, Ba)の平衡

本章においては金属亜砷酸塩, 金属砷酸塩の溶解度に及ぼす金属硫酸塩の影響を明らかにするために25°Cにおいて混合法によりM(II)-As(III, V)-SO₄-H₂O系(M: Ca, Sr, Ba)の平衡実験を行った。得られた結果は次の通りである。

(1) M(II)-As(III, V)-SO₄-H₂O系(M: Ca, Sr, Ba)には4元系化合物は存在せず, この系における平衡関係はM(II)-SO₄-H₂O系とM(II)-As(III, V)-H₂O系の両系における平衡関係と溶液中の電気的中性条件により成り立っている。

(2) Ca(II)-As(III, V)-SO₄-H₂O系においてCaSO₄・2H₂Oと亜砷酸カルシウム(または砷酸カルシウム)が共存するときは, 両化合物の共通元素であるCa(II)の溶液中の濃度はCaSO₄・2H₂Oの溶解度によって支配され, 上昇するため, As濃度は亜砷酸カルシウム(または砷酸カルシウム)の溶解度積に従って低下する。

(3) Sr(II)-As(III, V)-SO₄-H₂O系においてSrSO₄と亜砷酸塩ストロンチウム(または砷酸ストロンチウム)が共存するときは溶液中のAs濃度は

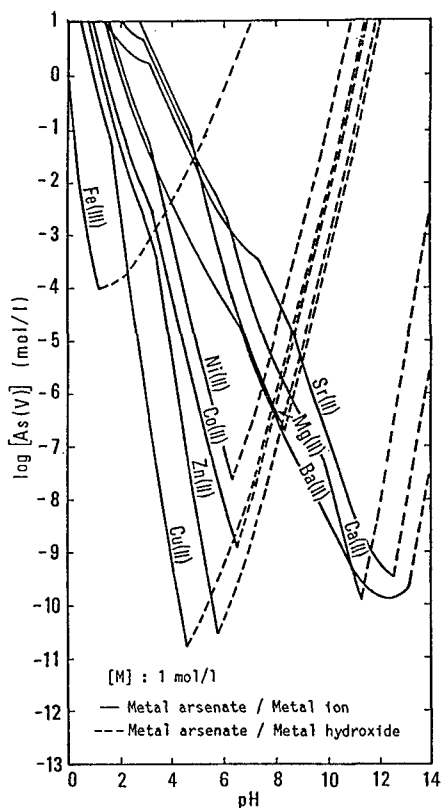


Fig.2 Equilibrium log [As(V)] - pH diagram for the system M - As(V) - H₂O at 25°C

と両化合物の共通元素であるSr(II)の濃度は亜砷酸ストロンチウム(または砷酸ストロンチウム)の溶解度によって決まる。

(4) Ba(II)-As(III, V)-SO₄-H₂O系においてBaSO₄と亜砷酸塩バリウム(または砷酸バリウム)が共存するときは, 溶液中のAs濃度は両化合物の共通元素であるBa(II)の濃度は亜砷酸バリウム(または砷酸バリウム)の溶解度によって決まる。

(5) M(II)-As(III, V)-SO₄-H₂O系平衡図を作成し, 金属亜砷酸塩, 金属砷酸塩の安定領域は硫酸イオンの存在によって著しくアルカリ側に縮小し, 溶解度は増大することを明らかにした。

第5章 M(II)-As(III, V)-CO₂(空气中)-H₂O系の平衡

本章においては排水処理によって生じる砷素を含む沈澱物をダムなどに堆積処分したとき, 空気中の炭酸ガスによって沈澱物を構成する化合物が変化し, 砷素の溶出性が高まる可能性について明らかにするためにCa(II)-As(III, V)-H₂O系のスラリーに空気を吹き込み, 溶液, 沈澱物の組成の時間変化を測定した。またM(II)-As(III, V)-H₂O系に及ぼす炭酸ガスの影響を熱力学的に推察した。得られた結果は次の通りである。

(1) $\text{Ca(II)}-\text{As(III, V)}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系には4元系化合物は存在せず、この系における平衡関係は $\text{Ca(II)}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系と $\text{Ca(II)}-\text{As(III, V)}-\text{H}_2\text{O}$ 系の両系における平衡関係と溶液中の電気的中性条件により成り立っている。

(2) 空気中の炭酸ガスによって CaCO_3 が生成し、pHは8まで低下するため亜硫酸カルシウム、硫酸カルシウムの溶解度は著しく増大する。

(3) $\text{M(II)}-\text{As(III, V)}-\text{H}_2\text{O}$ と $\text{M(II)}-\text{As(V)}-\text{CO}_2$ (空気中)- H_2O 系平衡図から重金属亜硫酸塩、硫酸塩に比べてアルカリ土類金属亜硫酸塩、硫酸塩の溶解度は炭酸イオンの存在によって著しく増大することから後者の沈澱物の処分には十分な配慮が必要である。

第6章 $\text{Sb(III, V)}-\text{As(III, V)}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系の平衡

本章においては硫酸溶液中における砒素とアンチモンの挙動およびその相互関係を明らかにするために25°Cにおいて混合法による平衡実験を行った。得られた結果は次の通りである。

(1) $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系には6つのアンチモン(III)硫酸塩($2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$), $\text{As}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系には1つの砒素(III)硫酸塩($\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$), $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{As}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系には1つの砒酸アンチモン(III)(SbAsO_4)と2つの砒酸アンチモン(III)硫酸塩($3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$, $2\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$)が存在する。

(2) 硫酸溶液中における上記化合物, Sb_2O_3 , Sb_2O_5 と As_2O_3 の安定領域と溶解度を決定した。

(3) SbAsO_4 の溶解度積は $10^{-6.67}$ であり、標準生成自由エネルギーの値は -176.2 kcal/mol である。この値を用いて $\text{Sb(III)}-\text{As(V)}-\text{H}_2\text{O}$ 系の $\log[\text{As(V)}]-\text{pH}$ 平衡図を作成し、 SbAsO_4 の安定領域を決定した。

(4) 以上のことより銅電解精製における白色スライムは SbAsO_4 を主体とする。

第7章 結 論

これまでの研究結果の総括を述べ、それらを基にして、本研究に対する今後の展望について述べている。

審 査 結 果 の 要 旨

近年、非鉄金属の原料は複雑化の傾向にあり、特に砒素を多く含有する精鉱を処理することが多く、その対策は非鉄製錬における大きな問題である。本論文は砒素を含む中間産物の湿式処理や排水処理の基礎となる金属の亜砒酸塩、砒酸塩の溶解度を測定し、その値を基にして平衡論的立場からこれら化合物の沈澱反応を解明したもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、従来の研究状況と本研究の目的と意義を述べている。

第2章は25℃における亜鉛、銅、ストロンチウム、バリウムの亜砒酸塩の溶解度を測定した結果について述べ、その沈澱反応の平衡定数からこれら金属亜砒酸塩の標準生成自由エネルギー変化を決定した。

第3章では25℃における亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、ストロンチウム、バリウムの砒酸塩の溶解度を測定した結果から、正砒酸塩のみならず酸性砒酸塩、塩基性砒酸塩の存在を明らかにしその沈澱反応の平衡定数からこれら金属砒酸塩の標準生成自由エネルギー変化を決定した。

第4章は難溶性硫酸塩を生成するカルシウム、ストロンチウム、バリウムの亜砒酸塩、砒酸塩の溶解度に及ぼす硫酸イオンの影響について実験した結果を述べたもので、硫酸塩の溶解度が比較的大きいカルシウムと硫酸塩の溶解度が小さいストロンチウム、バリウムを比較すると、多少差はあるが、亜砒酸塩、砒酸塩ともその安定領域は硫酸イオンの存在によって著しく小さくなり、溶解度は大きくなる。

第5章では亜砒酸カルシウム、砒酸カルシウムの溶解度に及ぼす炭酸イオンの影響について実験した結果を平衡論的に考察し、その結果から重金属、アルカリ土類金属の亜砒酸塩、砒酸塩の溶解度に及ぼす炭酸イオンの影響を推察している。炭酸イオンの影響は重金属の亜砒酸塩、砒酸塩の溶解度に対しては小さいが、アルカリ土類金属の亜砒酸塩、砒酸塩の溶解度に対しては非常に大きい。このことは含砒素澱物を堆積する沈澱池の管理条件を決める上で重要である。

第6章は硫酸溶液中における砒素とアンチモンの挙動を明らかにするために行った実験結果を述べたもので、砒素とアンチモンの間には $SbAsO_4$ なる化合物のみが存在することを確認し、その標準生成自由エネルギー変化を決定し、その安定領域を定めた。これより銅電解精製における白色スライムは $SbAsO_4$ を主体とするものであると推定している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、非鉄金属資源の複雑化に伴って発生しつつある砒素の問題を解決する上で基礎となる多くの熱力学的数値を提供したもので、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。