

氏 名	Su 蘇	Qing 慶	Quang 泉
授与学位	工 学 博 士		
学位授与年月日	平成元年 3 月 24 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	硫酸酸性金属硫酸塩電解液の物理的性質 について		
指 導 教 官	東北大学教授 戸澤 一光		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 戸澤 一光	東北大学教授 矢澤 彬	
	東北大学教授 江島 辰彦	東北大学教授 阿座上竹四	

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

高純度の金属が直接に得られることを最大の特徴として電解製錬は金属の採取および精製に広く利用されている。硫酸酸性金属硫酸塩水溶液は金属の電解精製及び電解採取の電解液として広く用いられている。

電解プロセスはカソードとアノードにおける電気化学反応，電解液中の電荷と物質の輸送及び電解液の還流からなっており，これらは電解液の性質に大きく依存する。従って，電解プロセスの最適化を考える際に，電解液の密度，粘度，電導度及び表面張力のデータは欠かせないものである。

一方，電解液の密度，粘度，電導度及び表面張力を測定することにより，高濃度硫酸-硫酸塩水溶液におけるこれらの物理的性質と水-イオン間相互作用との関係についての有益な知見を得ることができると期待される。

第 2 章 銅，亜鉛電解液の操業条件と本研究の測定範囲の設定

本研究では，工業的に利用されている銅電解液及び亜鉛電解液の一般的実操業条件を中心として，測定組成及び温度範囲を決定した。本章ではまず銅，亜鉛電解液の一般的実操業条件を述べ，それに基づいて測定範囲を次のように決定した。

銅電解液の場合：

Cu	(g/l)	: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70
H ₂ SO ₄	(g/l)	: 0, 25, 50, 100, 150, 175, 200, 225
Ni	(g/l)	: 0, 10, 20, 30
Fe(II)	(g/l)	: 0, 5, 10, 15
Fe(III)	(g/l)	: 0, 5, 10, 15
As(III)	(g/l)	: 0, 5, 10
Temp.	(°C)	: 25, 40, 50, 60, 70

亜鉛電解液の場合：

Zn	(g/l)	: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80
H ₂ SO ₄	(g/l)	: 100, 150, 175, 200
Mg	(g/l)	: 0, 5, 10, 15, 20
Mn	(g/l)	: 0, 2.5, 5, 7.5, 15
Na	(g/l)	: 0, 4.6, 9.2, 13.8
K	(g/l)	: 0, 7.8, 15.6, 23.4
Temp.	(°C)	: 25, 30, 40, 50, 60

第3章 硫酸酸性金属硫酸塩電解液の密度

実操業で用いられている銅、亜鉛電解液の組成及び温度を中心として硫酸酸性金属硫酸塩電解液の密度の測定を行った。

本研究の測定範囲において、電解液の密度は各種金属硫酸塩、亜硫酸及び硫酸の濃度の増加に伴って直線的に上昇する。また、電解液の密度はいずれの組成の溶液でも温度の上昇と共に直線的に低下する。

全測定結果は次の実験式によってよい近似で表すことができる。

銅電解液の場合：

$$\begin{aligned} \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1.0087 - (4.1 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-4} [\text{H}_2\text{SO}_4] + 1.4 \times 10^{-4} [\text{M}]) t \\ &\quad + (6.26 \times 10^{-2} - 5.7 \times 10^{-3} [\text{M}]) [\text{H}_2\text{SO}_4] + 0.1570 [\text{M}] \\ [\text{M}] \text{ (mol/l)} &= [\text{Cu}] + 0.98 [\text{Ni}] + 0.93 [\text{Fe(II)}] \\ &\quad + 1.15 [\text{Fe(III)}] + 0.50 [\text{As(III)}] \end{aligned}$$

亜鉛電解液の場合：

$$\begin{aligned} \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} &= 1.0112 - (4.4 \times 10^{-4} + 8.0 \times 10^{-5} [\text{H}_2\text{SO}_4] + 1.3 \times 10^{-4} [\text{M}]) t \\ &\quad + (6.11 \times 10^{-2} - 4.9 \times 10^{-3} [\text{M}]) [\text{H}_2\text{SO}_4] + 0.1568 [\text{M}] \\ [\text{M}] \text{ (mol/l)} &= [\text{Zn}] + 0.68 [\text{Mg}] + 0.83 [\text{Mn}] \\ &\quad + 0.32 [\text{Na}] + 0.37 [\text{K}] \end{aligned}$$

第4章 硫酸酸性金属硫酸塩電解液の粘度

銅，亜鉛電解液の一般的実操業条件を中心とした濃度及び温度範囲で硫酸酸性金属硫酸塩電解液の粘度の測定を行った。

電解液の粘度は各種金属硫酸塩，硫酸及び亜硫酸濃度の増加に伴って上昇し，上昇の割合は共存する成分の濃度が高い程，また温度が低い程大きくなる傾向がある。

各温度における溶液の粘度 η は

$$\eta = K_0 + K_1 [H_2SO_4] + K_2 [H_2SO_4] + K_3 [H_2SO_4] [M] \\ + K_4 [M] + K_5 [M]^2$$

の形の式で表すことができ，各係数を求めた。

電解液の粘度は温度の上昇と共に低下する。粘度の温度変化は Arrhenius の式

$$\eta (cP) = A \exp (E_{vis}/RT)$$

によって表すことができ，銅電解液の場合には

$$E_{vis} (J/mol) = 14920 + (1440 + 398 [H_2SO_4]) [M] \\ A (cP) = 0.00209 + 0.0005 [H_2SO_4] \\ + (0.00013 - 0.00051 [H_2SO_4]) [M] \\ [M] (mol/l) = [Cu] + 1.10 [Ni] + 1.05 [Fe(II)] \\ + 1.38 [Fe(III)] + 0.25 [As(III)]$$

亜鉛電解液の場合には

$$E_{vis} (J/mol) = 15200 + (1850 + 225 [H_2SO_4]) [M] \\ A (cP) = 0.00177 + 0.0004 [H_2SO_4] \\ + (0.00010 - 0.00025 [H_2SO_4]) [M] \\ [M] (mol/l) = [Zn] + [Mg] + [Mn] \\ + 0.34 [Na] + 0.20 [K]$$

第5章 硫酸酸性金属硫酸塩電解液の電導度

銅，亜鉛電解液の一般的実操業条件を中心とした硫酸酸性金属硫酸塩電解液の電導度の測定を行った。

電導度は硫酸濃度の増加に伴って大きく上昇し，上昇の割合は共存金属硫酸塩の濃度が低い程，また温度が高い程大きくなる傾向がある。電導度は硫酸が共存しない場合には金属硫酸塩濃度の増加に伴ってわずかながら上昇するが，50 g/l 以上の硫酸が共存すると，逆に金属硫酸塩濃度の増

加に伴って低下し、低下の割合は共存硫酸濃度及び温度が高い程大きくなる傾向がある。また、電導度は温度の上昇と共に直線的に上昇する。

全測定結果は次の実験式によってよい近似で表すことができる。

銅電解採取電解液の場合 (H_2SO_4 25~100 g/l) :

$$\begin{aligned} \kappa (\text{S/cm}) &= 0.003 + (0.00022 + 0.00317 [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.00041 [\text{M}]) t \\ &\quad + (0.336 - 0.010 [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.174 [\text{M}]) [\text{H}_2\text{SO}_4] \\ &\quad - 0.004 [\text{M}] + 0.059 [\text{M}]^2 \\ [\text{M}] (\text{mol/l}) &= [\text{Cu}] + 1.25 [\text{Fe (II)}] + [\text{Fe (III)}] \\ &\quad + 0.27 [\text{As (III)}] \end{aligned}$$

銅電解精製電解液の場合 (H_2SO_4 100~225 g/l) :

$$\begin{aligned} \kappa (\text{S/cm}) &= -0.018 + (0.00007 + 0.00335 [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.00097 [\text{M}]) t \\ &\quad + (0.402 - 0.068 [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.118 [\text{M}]) [\text{H}_2\text{SO}_4] \\ &\quad - 0.008 [\text{M}] + 0.043 [\text{M}]^2 \\ [\text{M}] (\text{mol/l}) &= [\text{Cu}] + 1.12 [\text{Ni}] + 1.25 [\text{Fe (II)}] \\ &\quad + 1.25 [\text{Fe (III)}] + 0.27 [\text{As (III)}] \end{aligned}$$

亜鉛電解液の場合 :

$$\begin{aligned} \kappa (\text{S/cm}) &= 0.04 + (0.00115 + 0.00282 [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.00114 [\text{M}]) t \\ &\quad + (0.344 - 0.045 [\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.106 [\text{M}]) [\text{H}_2\text{SO}_4] \\ &\quad - 0.022 [\text{M}] + 0.029 [\text{M}]^2 \\ [\text{M}] (\text{mol/l}) &= [\text{Zn}] + [\text{Mg}] + [\text{Mn}] + 0.39 [\text{Na}] + 0.23 [\text{K}] \end{aligned}$$

第6章 硫酸酸性金属硫酸塩電解液の表面張力

銅、亜鉛電解液の一般的実操業条件を中心とした硫酸酸性金属硫酸塩電解液の表面張力の測定を行い、電解液の表面張力に及ぼすゼラチン及びチオ尿素の影響を調べた。

表面張力は各種金属硫酸塩及び硫酸濃度の増加に伴って直線的に上昇する。表面張力を上昇させる2価金属硫酸塩 CuSO_4 、 NiSO_4 、 ZnSO_4 、 MgSO_4 の効果はほぼ等しく、 H_2SO_4 の影響より明らかに大きい。また、表面張力は温度の上昇と共に直線的に低下し、表面張力の温度変化は金属硫酸塩あるいは硫酸濃度が高い程小さくなる傾向が見られた。

銅、亜鉛電解液の表面張力の測定結果を同一の実験式で表すことができた。

$$\begin{aligned} \gamma (\text{dyn/cm}) &= 75.62 - 0.158 t + 0.010 ([\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{M}]) t \\ &\quad + 0.50 [\text{H}_2\text{SO}_4] + 2.03 [\text{M}] \\ [\text{M}] (\text{mol/l}) &= [\text{Cu}] + [\text{Ni}] + [\text{Zn}] + [\text{Mg}] \end{aligned}$$

表面張力はゼラチンの添加に伴って顕著に低下し、電解液の組成の溶液においてもゼラチンの界

面活性物質としての効果が見られた。表面張力とゼラチン添加量の関係は Szyszkowski の式と同様な形で表すことができた。

ゼラチンを添加した電解液の表面張力はゼラチンの加水分解のために時間の経過と共に上昇し、上昇の速さは温度及び硫酸濃度が高い程大きい。表面張力の測定を通して電解液に添加したゼラチンの有効性を追跡することが可能であると考えられる。

チオ尿素の添加は表面張力に影響を及ぼさない。

第7章 水和水濃度の推算及びその値の粘度並びに電導度への応用

Padova の水和水モデルに基づく水和水数あるいは水和水濃度の推定法を本研究で物性測定を行った酸性金属硫酸塩水溶液に適用し、得られた水和水または自由水の濃度を用いて溶液の粘度と電導度のデータを整理した。

ZnSO₄, MgSO₄, CuSO₄ はほぼ等しい水和水数を有する。ZnSO₄, MgSO₄, CuSO₄ 及び H₂SO₄ の水和水数はその濃度の増加とともに小さくなり、濃度の平方根の一次関数で表される。H₂SO₄ の水和水数は温度の上昇につれて減少した。また、水和水の濃度は金属硫酸塩の濃度の増加に伴って大きく上昇する。

硫酸酸性金属硫酸塩水溶液の粘度は広い濃度範囲にわたり Padova の粘度式によって表すことができる。

$$\ln \eta_r = k \phi / (1 - \lambda \phi)$$

ここで k , λ は定数で、 ϕ は第3章に示した密度のデータを用いて計算した水和水の体積分率である。

高酸性電解質水溶液の電導度は次式のように溶液中水素イオンの濃度 $[H^+]$ と自由水の濃度 $[H_2O]_f$ の積の一次関数として表すことができる。

$$\kappa = A + B [H^+] [H_2O]_f$$

第8章 結 論

各章で得られた結果を総合的に要約した。

審査結果の要旨

硫酸酸性硫酸塩溶液は広く電解液として用いられるが、密度、粘度、電導度、表面張力は、電解液の基礎物性値でありながら、詳細な測定は極めて少なく、特に亜鉛電解液については皆無に等しい。本論文は、硫酸酸性金属硫酸塩溶液についてこれらの物理的性質を詳細に測定し、実験式により溶液組成と温度の関数として示し、イオンに拘束されない自由水濃度を考慮して考察を加えたもので、全編8章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の意義と目的をのべている。

第2章では、電解の全範囲を包括する実験溶液組成を決めるため、内外の製錬所の銅電解精製、銅電解採取、亜鉛電解採取の電解液組成を詳細に調査した結果を述べている。

第3章では、硫酸酸性硫酸銅および硫酸亜鉛溶液の密度を測定し、密度は硫酸塩濃度、硫酸濃度が増すにつれて直線的に上昇することを明らかにした。

第4章は硫酸酸性硫酸銅および硫酸亜鉛溶液の粘度の測定結果であり、硫酸塩濃度の増加につれて粘度は高くなるが、温度の上昇につれて低下し、温度変化はアレニウスの式で表すことができることを示した。

第5章は硫酸酸性硫酸銅及び硫酸亜鉛溶液の電導度の測定結果であり、電導度は硫酸濃度が増すにつれて大きく上昇するが、硫酸塩濃度が増すにつれて低下すると述べている。

以上の第3、4、5章では、密度、粘度、電導度を溶液組成と温度の関数として精度よく表すことができる実験式を得ており、電解操業に直ちに使用できる有用な知見である。

第6章では、硫酸酸性硫酸銅及び硫酸亜鉛溶液の表面張力を測定した結果について述べ、ゼラチンを添加したときは表面張力は著しく低下するが、時間の経過と共に上昇し、最後には無添加の時の値となることを見いだした。これは有機添加剤の効力の判定が表面張力の測定からできることを示す重要な発見である。

第7章では、硫酸酸性硫酸塩溶液の水和水濃度を推定し、これからイオンに拘束されない自由水濃度を求め、溶液の粘度、電導度の組成依存性について考察を加え、粘度と電導度は自由水濃度の関数であることを示した。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は、銅電解液、亜鉛電解液の物理的性質を精度よく実験式により溶液組成と温度の関数として表し、更にイオンに拘束されない自由水濃度によって物理的性質がよく説明できることを示したもので、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。