研究論文

亜鉛電解液の電気伝導度、密度および粘度に対する電解液組成の影響

高崎 康志,* 渡辺 齊,* 小池 一男**

Influence of the electrolyte composition on the electrical conductivity,
density and viscosity of the zinc electrolyte

Yasushi TAKASAKI[†], Hitoshi WATANABE[†] and Kazuo KOIKE^{††}

The electrical conductivity, density and viscosity of acidic zinc sulfate solutions containing magnesium and manganese sulfates for zinc electrowinning were measured. The concentrations of the sulfates were selected from 0 to 3.0 mol/l for H_2SO_4 , ZnSO_4 and MgSO_4 , and 0 to 0.2 mol/l for MnSO_4 . The temperature was between 303 and 323 K. The effects of alcohol additions such as methanol, ethylene glycol and glycerin to the acidic zinc sulfate solutions were also investigated.

The electrical conductivity for the sulfate solutions of H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O system increased with the concentration of the H_2SO_4 and with temperature. The density of the solutions increased with the concentration of sulfates, but slightly decreased with temperature. Their viscosities increased with the concentration of the sulfates and decreased with temperature.

The alcohol additions to the acidic zinc sulfate solutions had little effect on the density and viscosity. Nevertheless, the electrical conductivity of the solutions decreased with the concentration of the alcohol additions.

Key Words : Zinc electrowinning, Electrical conductivity, Density, Viscosity, Zinc sulfate solution, alcohol addition

1. 緒言

亜鉛湿式製錬において、工場の工程別の電力原単位を比較すると、電解工程における消費電力は工場全体の約8割を占める。したがって、電解プロセスの電力消費量の低減をはかることは大きな課題となっている。

電解採取プロセスは一般にアノード、カソードおよび電解浴の三つの要素から成り立っている¹⁾。エネルギー消費を低減するには、これら三つの要素それぞれに対して考えなければならない。カソードは製品であるから、これを変更することは困難である。アノードを変更する試みは、第一に酸素発生時の過電圧の小さな電極の使用、第二にアノード復極剤の使用の二つの方向が考えられ、多くの報告^{2)~8)}がなされている。電解浴については、電解液の物理的諸性質を調べ最適な条件を見出す必要がある。硫酸亜鉛溶液の物理的諸性質については戸沢ら⁹⁾や梅津ら¹⁰⁾による報告の他は多く見あたらない。

本実験では硫酸および硫酸亜鉛を主成分とする酸性硫酸亜鉛溶液の電気伝導度、密度および粘度について戸沢ら⁹⁾や梅津ら¹⁰⁾の測定範囲よりも広い組成範囲において測定を行ない、電解液の詳細な物性値を系統的に把握することを試みた。電解液

の物性値を知ることにより、硫酸酸性電解質溶液の物理化学的考察や電解槽の還流システムの化学工学的検討、さらに省電力電解等、電解製錬の解析を行なう際に必要な基礎データを得ることができる。

著者らは、アルコール類を硫酸亜鉛電解液に添加することで浴電圧が低下することを報告¹¹⁾しているが、亜鉛電解液中にアルコール類を添加した際の諸物性値の報告は見あたらないので、アルコール類添加時の測定も行なった。

2. 実験方法

2.1 電解液

実操業における電解液の主な組成は Zn 0.8~1.0 mol/l, H_2SO_4 1.5~1.7 mol/l であり、その他に不純物として Mg (約 0.5 mol/l) や Mn (約 0.1 mol/l) などが含まれている。本実験では Zn およびこれらの不純物を硫酸塩の形で水溶液とし各物性値を測定した。

2.2 試料

実験に用いた試料は市販一級試薬の H_2SO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, メタノール, エチレングリコールおよびグリセリンをそれぞれ目的の組成に調製して測定を行なった。なお、 H_2SO_4 濃度は遊離硫酸の濃度を示す。

2.3 測定方法

2.3.1 電気伝導度

電気伝導度(比電導度)の測定には電導度計(東亜電波工業株式会社製 CM-40S)を用い、測定用電極には同社製の C.G.(T)-511A を用いた。測定は各組成の試料溶液 100 ml をビーカー

平成15年10月15日受付;平成16年1月6日受理

* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1

** 秋田大学名誉教授

[†] Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University,
Akita 010-8502, Japan

^{††} Emeritus Professor of Akita University

E-mail : yt001@ipc.akita-u.ac.jp

に入れ、恒温槽中で303, 313, 323(±0.1)K に保って行なった。

2. 3. 2 密度

密度は、密度・比重計(京都電子工業株式会社製 DA-110)を使用した。測定は試料溶液100 ml をポリ容器に入れ、恒温槽中で303, 313, 323(±0.1)K に保って行なった。

2. 3. 3 粘度

粘度の測定は Ubbelohde 型毛细管粘度計(柴田科学機械工業株式会社製)を使用した。測定は恒温槽中で303, 313, 323(±0.1)K に保持し測定値の相対誤差が0.2%以内になるまで行ない、その平均値を測定値とした。得られた動粘度($\text{m}^2 \cdot \text{s}$)と密度(kg/m^3)との積から粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)を得た。

3. 実験結果および考察

3. 1 ZnSO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2SO_4 - H_2O 系の物性値

3. 1. 1 電気伝導度

Figure 1 に、313 K における H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O 系の各液組成における比電導度の測定値の一例を示す。なお、測定値は多量であるため、以下の実験結果の図には各物性値の測定値から見積もられた等比電導度線で示すことにした。(密度、粘度も同様に処理した。) Figure 2 に、303, 313および323 K における測定結果より求めた等比電導度線を示す。同様に、 H_2SO_4 - ZnSO_4 - MnSO_4 - H_2O 系および H_2SO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O 系において各温度での比電導度の測定結果より等比電導度線を求めそれぞれ Figure 3 および Figure 4 に示す。

これらの図から、溶液中の H_2SO_4 濃度が増加すると比電導度は上昇する。また、液温が上昇すると比電導度は上昇することがわかる。さらに、Figure 2 より明らかなように H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O 系溶液では ZnSO_4 と MgSO_4 の濃度変化による比電導度に対する影響はほぼ同じ程度である。

ここで、電流密度を $i(\text{A}/\text{m}^2)$ 、電極間距離を $l(\text{m})$ とすると、電解液の IR 損 $V_{IR}(\text{V})$ との間には以下の式が成り立つ。

$$V_{IR} = i \cdot l / \kappa \quad (1)$$

Figure 1 Experimental electrical conductivity[S/m] data for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O system at 313 K.

ここで、 κ は比電導度 (S/m) である。 H_2SO_4 濃度を $1.5 \text{ mol}/\text{l}$ 一定として、電流密度を $500(\text{A}/\text{m}^2)$ 、電極間距離を $3 \times 10^{-2}(\text{m})$ としたときの ZnSO_4 濃度と IR 損の関係を Figure 5 に示す。Figure 5 より明らかなように、 ZnSO_4 濃度の増加にともない比電導度は低下するため IR 損は上昇する。他の硫酸塩も濃度の増加にともない比電導度は低下し IR 損は上昇するため、硫酸塩濃度を低くし、 H_2SO_4 濃度および液温が高い方が実操業における電力消費量を少なくできる。ただし、電解液組成変化や液温が及ぼす過電圧や析出 Zn への影響等、総合的に考慮する必要がある。

本実験結果を用いて、比電導度の値を温度と硫酸および硫酸

Figure 2 Contour lines of electrical conductivity[S/m] for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O system at various temperatures.

Figure 3 Contour lines of electrical conductivity[S/m] for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MnSO_4 - H_2O system at various temperatures.

塩の濃度の関数として表わす実験式を計算した。実験式は、過去の報告⁹⁾¹²⁾を参考に実測値と計算値との差が最も小さくなる式を作成した。液温303~323 K, H_2SO_4 濃度 0~3.0 mol/l, ZnSO_4 および MgSO_4 濃度 0~2.4 mol/l, MnSO_4 濃度 0~0.2 mol/lの範囲における比電導度の値を表わす実験式を以下に示す。

$$\kappa \text{ (S/m)} = -9.595 + 0.04512t - 29.16[\text{H}_2\text{SO}_4] + 1.124[\text{ZnSO}_4] + 0.1339[\text{MgSO}_4] + 3.379[\text{MnSO}_4] + 0.2129t[\text{H}_2\text{SO}_4] - 3.166[\text{H}_2\text{SO}_4]^2 - 10.217[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{ZnSO}_4] - 9.204[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{MgSO}_4] - 12.33[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{MnSO}_4] \quad (2)$$

式(2)において, $[\]$ は濃度 (mol/l), t は液温 (K), κ は比電導度 (S/m) である。式(2)によって求められた計算値は測定値とほぼ合致している。

Figure 4 Contour lines of electrical conductivity [S/m] for H_2SO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O system at various temperatures.

Figure 5 Effect of ZnSO_4 concentration in H_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O system on the ohmic drop. (1.5 mol/l H_2SO_4 , 500 A/m² current density, 3×10^{-3} m distance of electrode)

また, 今回作成した式(2)と戸沢ら⁹⁾による実験式による値および A 製錬所が示した経験式¹²⁾による値との比較を行なった。ただし, 比電導度測定に A 製錬所は電導度計に東亜電波工業製 CM-60S を用いている。戸沢らおよび A 製錬所による実験式をそれぞれ式(3)および式(4)として以下に示す。

$$\kappa \text{ (S/m)} = 0.400 + 0.115(t - 273) + 0.282[\text{H}_2\text{SO}_4](t - 273) + 0.114[M](t - 273) + 34.42[\text{H}_2\text{SO}_4] - 4.51[\text{H}_2\text{SO}_4]^2 - 10.58[M][\text{H}_2\text{SO}_4] - 2.24[M] + 2.86[M]^2 \quad (3)$$

(ここで, M は各金属イオン濃度 (mol/l) の総和 $M = [\text{Zn}] + [\text{Mg}]$ である。)

$$\kappa \text{ (S/m)} = 24.0 + 0.004(t - 273) + 0.235(t - 273)[\text{H}_2\text{SO}_4] + 11.641[\text{H}_2\text{SO}_4] + 1.14[\text{H}_2\text{SO}_4]^2 - 6.4333([\text{ZnSO}_4] + [\text{MgSO}_4]) + 1.551([\text{ZnSO}_4] + [\text{MgSO}_4])^2 - 7.860[\text{H}_2\text{SO}_4]([\text{ZnSO}_4] + [\text{MgSO}_4]) \quad (4)$$

式(3)および式(4)において, $[\]$ は濃度 (mol/l), t は液温 (K) である。本実験式と式(4)より求められる値はほぼ等しく, 式(3)の測定値は値が若干大きい。しかし, いずれの結果から硫酸塩濃度を低くし, H_2SO_4 濃度および液温が高い方が溶液の電導度が高い。

3. 1. 2 密度

Figure 6 に, 313 K における H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O 系の各液組成における密度の測定値の一例を示す。Figure 7 に, 303, 313 および 323 K における測定結果より求めた等密度線を示す。同様に, H_2SO_4 - ZnSO_4 - MnSO_4 - H_2O 系および H_2SO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O 系において各温度での密度の測定結果より等密度線を求め, それぞれ Figure 8 および Figure 9 に示す。これらの図より明らかなように, 溶液中の ZnSO_4 および MgSO_4 の割合が増加すると密度は上昇し, H_2SO_4 および MnSO_4 の割合が増加すると密度は低下する傾向が見られる。また, 溶液の温度が上昇すると密度は低下する。

実験結果を用いて, 密度を温度と硫酸および硫酸塩の濃度の

Figure 6 Experimental density [$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$] data for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O system at 313 K.

関数として表わす実験式を求めた。実験式は、過去の報告¹⁰⁾¹²⁾を参考に実測値と計算値との差が最も小さくなる式を作成した。液温303~323 K, H_2SO_4 濃度 0~3.0 mol/l, ZnSO_4 および MgSO_4 濃度 0~2.4 mol/l, MnSO_4 濃度 0~0.2 mol/l の範囲における密度の値を表わす実験式を以下に示す。

$$\rho(\text{kg/m}^3) = 1177.4 - 0.5356t + 49.43[\text{H}_2\text{SO}_4] + 149.05[\text{ZnSO}_4] + 101.93[\text{MgSO}_4] + 83.93[\text{MnSO}_4] \quad (5)$$

式(5)において, [] は H_2SO_4 および各硫酸塩の濃度 (mol/l), t は液温 (K), ρ は密度 (kg/m^3) である。式(5)によって

Figure 7 Contour lines of density [$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$] for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O system at various temperatures.

Figure 8 Contour lines of density [$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$] for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MnSO_4 - H_2O system at various temperatures.

求められた値と測定値との相対誤差はおよそ 2% 以内であり比較的よい一致を示した。

また, 本実験データから作成した式(5)と梅津ら¹⁰⁾の実験式による値および A 製錬所が示した経験式¹²⁾による値との比較を行なった。なお, 梅津らおよび A 製錬所(株)はピクノメーターを用いている。梅津ら(293~333 K)¹⁰⁾および A 製錬所¹²⁾による実験式をそれぞれ式(6)および式(7)として以下に示す。

$$\rho(\text{kg/m}^3) = 1011.2 - (0.44 + 0.08[\text{H}_2\text{SO}_4] + 0.13[\text{M}]) (t - 273) + 61.1[\text{H}_2\text{SO}_4] - 4.9[\text{M}][\text{H}_2\text{SO}_4] + 156.8[\text{M}] \quad (6)$$

(ここで, M は各金属イオン濃度 (mol/l) の総和 $M = [\text{Zn}] + 0.68[\text{Mg}] + 0.83[\text{Mn}] + 0.32[\text{Na}] + 0.37[\text{K}]$ である。)

$$\rho(\text{kg/m}^3) = 1062.4 + 127.2[\text{Zn}] + 101.0[\text{Mg}] + 48.3[\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.700(t - 273) \quad (7)$$

(ここで, [Zn] および [Mg] は各金属イオン濃度 (mol/l) である。)

式(6)および式(7)において, [] は濃度 (mol/l), t は液温 (K) である。なお, 梅津らによる実験式は Na と K も考慮した式となっており, また A 製錬所による実験式は Mn を考慮していない。

本実験式(5)と他の式(6), (7)とを比較すると式(7)の値が最も大きく式(5), 式(6)の順に値は小さくなる。これらの違いは, 測定方法や実験式の組み立て方の違いが影響しているものと考えられる。

本実験式より電解液の密度を増加させる度合いは, ZnSO_4 , MnSO_4 , MgSO_4 , H_2SO_4 の順となり, 他の報告値¹⁰⁾¹²⁾とも一致している。

3.1.3 粘度

Figure 10 に, 313 K における H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O 系の各液組成における粘度の測定値の一例を示す。Figure 11 には, 303, 313 および 323 K における測定結果より等粘度線を求めた

Figure 9 Contour lines of density [$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$] for H_2SO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O system at various temperatures.

結果を示す。Figure 11から明らかなように、 H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O 系溶液では ZnSO_4 と MgSO_4 の濃度変化による粘度に対する影響はほぼ同じ程度であった。

同様に、 H_2SO_4 - ZnSO_4 - MnSO_4 - H_2O 系および H_2SO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O 系において各温度での粘度の測定結果より求めた等粘度線をそれぞれ Figure 12および Figure 13に示す。これらの図から明らかなように、溶液中の H_2SO_4 濃度が増加すると粘度は低下し、硫酸塩濃度が上昇すると粘度は上昇する傾向が見られる。また、溶液の温度が上昇すると粘度は低下する。

ここで、粘度の温度変化は式 (8) に示した Andrade の式が用いられる¹³⁾。

$$\eta \text{ (Pa}\cdot\text{s)} = C \cdot \exp(Q/RT) \quad (8)$$

式 (8) において、 η は粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)、 C と Q は物質に特有な定数、 R は気体定数 ($\text{J/K}\cdot\text{mol}$)、 T は温度 (K) である。液体が流れるのは、分子が安定な配列から別の安定な配列へ移ることによって行なわれると考えられる。 Q はこの際に必要な活性化エネルギー (J/mol) である。Figure 14に粘度 η の対数値の $1/T(\text{K}^{-1})$ に対するプロットの一例を示す。Figure 14より明らかなように、同一組成の溶液においては直線の傾きは一定であることから、式 (8) の成立が確認できる。いずれの

Figure 10 Experimental viscosity [$\times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$] data for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O system at 313 K.

Figure 11 Contour lines of viscosity [$\times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$] for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - H_2O system at various temperatures.

Figure 12 Contour lines of viscosity [$\times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$] for H_2SO_4 - ZnSO_4 - MnSO_4 - H_2O system at various temperatures.

Figure 13 Contour lines of viscosity [$\times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$] for H_2SO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O system at various temperatures.

プロットも直線的に増加しており、その傾きと気体定数の積から Q が求められる。例えば、 H_2SO_4 1.5 mol/l の溶液では 13471 (J/mol), H_2SO_4 1.5 mol/l + ZnSO_4 1.0 mol/l では 16401 (J/mol), H_2SO_4 1.5 mol/l + ZnSO_4 1.0 mol/l + MgSO_4 0.5 mol/l では 17380 (J/mol), H_2SO_4 1.5 mol/l + ZnSO_4 1.0 mol/l + MnSO_4 0.1 mol/l では 17090 (J/mol), H_2SO_4 1.5 mol/l + ZnSO_4 1.0 mol/l + MgSO_4 0.5 mol/l + MnSO_4 0.1 mol/l では 17687 (J/mol) となり、同一温度において、粘度が大きい溶液ほど Q は大きくなる。

式 (8) を用いて本実験結果から粘度の温度依存式における定数、 C と Q を表す実験式を求めた。実験式は過去の報告¹⁰⁾¹²⁾を参考に、式 (8) を用いて求められた値と計算値との差が最も小さくなる式を作成した。液温 303~323 K, H_2SO_4 濃度 0~3.0 mol/l, ZnSO_4 および MgSO_4 濃度 0~2.4 mol/l, MnSO_4 濃度 0~0.2 mol/l の範囲における粘度の値を表わす実験式を以下に示す。

$$C(\text{Pa} \cdot \text{s}) = 2.2761 \times 10^{-6} + 7.711 \times 10^{-7} [\text{H}_2\text{SO}_4] + 4.809 \times 10^{-7} [\text{ZnSO}_4] + 1.780 \times 10^{-7} [\text{MgSO}_4] + 1.7537 \times 10^{-6} [\text{MnSO}_4] - 6.364 \times 10^{-7} [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{ZnSO}_4] - 3.801 \times 10^{-7} [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{MgSO}_4] - 1.4003 \times 10^{-6} [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{MnSO}_4] - 3.733 \times 10^{-7} [\text{ZnSO}_4] [\text{MgSO}_4] - 5.082 \times 10^{-7} [\text{ZnSO}_4] [\text{MnSO}_4] + 1.2981 \times 10^{-6} [\text{MgSO}_4] [\text{MnSO}_4] \quad (9)$$

$$Q(\text{J/mol}) = 13968 + 57.268 [\text{ZnSO}_4] + 1734.0 [\text{MgSO}_4] + 1954.0 [\text{MnSO}_4] + 238.78 [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{ZnSO}_4] + 101.18 [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{MgSO}_4] + 570.54 [\text{H}_2\text{SO}_4] [\text{MnSO}_4] + 443.93 [\text{ZnSO}_4] [\text{MgSO}_4] - 468.76 [\text{ZnSO}_4] [\text{MnSO}_4] - 2044.3 [\text{MgSO}_4] [\text{MnSO}_4] \quad (10)$$

式 (9) および式 (10) において、 $[]$ は濃度 (mol/l) である。

式 (9) および式 (10) と梅津ら¹⁰⁾ および A 製錬所¹²⁾ が示した実験式による値との比較を行なった。なお、粘度測定に梅津

らは本実験と同じ Ubbelohde 型毛細管粘度計、A 製錬所はオストワルド粘度計を用いている。梅津ら (298~333 K) による実験式を式 (11) および式 (12), A 製錬所による経験式を式 (13) および式 (14) として以下に示す。

$$C(\text{Pa} \cdot \text{s}) = 1.77 \times 10^{-6} + 4.1 \times 10^{-7} [\text{H}_2\text{SO}_4] - (0.0001 + 0.00025 [\text{H}_2\text{SO}_4]) \times ([\text{Zn}] + [\text{Mg}]) \times 10^{-3} \quad (11)$$

$$Q(\text{J/mol}) = 15200 + (1850 + 225 [\text{H}_2\text{SO}_4]) \times ([\text{Zn}] + [\text{Mg}]) \quad (12)$$

(ここで、 $[\text{Zn}]$ および $[\text{Mg}]$ は各金属イオンの濃度 (mol/l) である。)

$$C(\text{Pa} \cdot \text{s}) = 2.25 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-6} [\text{H}_2\text{SO}_4] - (0.0056 + 0.0015 [\text{H}_2\text{SO}_4]) \times ([\text{ZnSO}_4] + [\text{MgSO}_4]) \times 10^{-3} \quad (13)$$

$$Q(\text{J/mol}) = 7906 + (2306 + 1417 [\text{H}_2\text{SO}_4]) ([\text{ZnSO}_4] + [\text{MgSO}_4]) \quad (14)$$

式 (11) から式 (14) において、 $[]$ は濃度 (mol/l) である。

本実験値とこれらの実験式による粘度の値との間には大きな相違が見られた。これは、式 (8) を用いて C 値および Q 値を求める際に温度範囲が狭いため誤差を生じやすいこと、粘度は動粘度と密度との積から計算されるため、密度に差が生じると粘度の値に影響することなどの要因が考えられる。

3. 2 硫酸亜鉛溶液に各種アルコールを添加した時の物性値への影響

著者らは亜鉛電解採取における電解電圧の低減を目的として、硫酸亜鉛電解液中にアルコール類を添加することで浴電圧が低下することを報告している¹¹⁾。アルコール類の添加は、アノード電位の低減に寄与することが分かっている¹¹⁾。そこで、硫酸亜鉛溶液中へメタノール、エチレングリコールおよびグリセリンを添加することによって、電解液のオーム損の挙動を知るために物性値の測定を行った。

Figure 15 に各温度における各種アルコール添加量と比電導度、密度および粘度との関係をそれぞれ示す。

Figure 15(a) より明らかなように、添加アルコール量の増加にともなって比電導度は低下する。また、温度上昇により比電導度は上昇する。各種アルコール濃度の増加による比電導度を下げる度合いは大きい順にグリセリン、エチレングリコール、メタノールとなり、分子量の大きさと一致している。

Figure 15(b) に示したように、本実験条件における濃度でメタノールおよびエチレングリコールを添加しても密度には殆ど変化がなく、グリセリンを加えると密度は上昇する。また、温度が上昇すると密度は低下する。

Figure 15(c) より明らかなように、粘度の上昇の度合いは添加したアルコール量の増加にともない大きくなる。また、温度上昇により粘度は低下する。各種アルコール濃度増加による粘度を上昇させる度合いは大きい順にグリセリン、エチレングリコール、メタノールとなり、分子量の大きさと一致しており、これは比電導度を低下させる度合いとも一致している。

以上の結果より、電解液中に各種アルコール類を添加した時の物性値は電導度が低下し粘度が高まることから、電解液の物性としてはオーム損を上昇させることになる。しかし、先に述べたように、硫酸亜鉛電解液にアルコール類を添加することで

Figure 14 Dependence of viscosity (η) on temperature.
(a): 1.5 mol/l H_2SO_4 , (b): (a) + 1.0 mol/l ZnSO_4 ,
(c): (b) + 0.1 mol/l MnSO_4 , (d): (b) + 0.5 mol/l
 MgSO_4 , (e): (d) + 0.1 mol/l MnSO_4

浴電圧が低下する¹³⁾のは、電極反応の電位の低下が物性値にともなう電圧上昇分を上回ることから全体として浴電圧が低下するものと考えられる。

4. 結言

亜鉛電解採取に用いられる電解液成分の組成を中心として各成分の濃度および温度を変化させて、比電導度、密度、粘度の各物性値を測定した結果、以下のような知見を得た。

- (1) 溶液の比電導度は、 H_2SO_4 濃度が増加すると上昇した。また、液温が上昇すると比電導度は上昇した。
- (2) 溶液中の ZnSO_4 および MgSO_4 の割合が増加すると密度は上昇し、 H_2SO_4 および MnSO_4 の割合が増加すると密度は低下する傾向が見られた。また、溶液の温度が上昇すると密度は低

下した。

- (3) 溶液中の H_2SO_4 濃度が増加すると粘度は低下し、硫酸塩濃度が上昇すると粘度は上昇する傾向が見られた。また、溶液の温度が上昇すると粘度は低下した。

- (4) 硫酸亜鉛溶液中にメタノール、エチレングリコール、グリセリンの各種アルコールを添加すると、溶液のオーム損を少し高める傾向が見られた。

参考文献

- 1) 高橋正雄, 増子昇: 工業電解の化学, 株式会社アグネ, (1979), p.178
- 2) 梅津良昭, 野坂肇, 戸沢一光: 硫酸酸性電解浴中の不溶性アノードについて, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 第37巻, 第2号, (1981), p.223-238
- 3) D. Buttinelli, C. Giavarini and C. Lupi: Saving energy in zinc electrowinning by using organic additives, Proceeding of Metallurgy of Zinc, MMIJ, (1985), p.313-323
- 4) 梅津良昭, 野坂肇, 戸沢一光: 硫酸溶液中の鉛-銀-カルシウム合金アノードの挙動, 資源と素材, Vol.105, No.3, (1989), p.249-254
- 5) 秋山徹也, 福島久哲: 亜鉛電解採取に及ぼすエチレングリコールの影響, 資源・素材学会研究・業績発表講演会講演要旨集, (1991), p.103-104
- 6) 野坂肇, 梅津良昭: 硫酸水溶液中における鉛-銀合金のアノード挙動に及ぼすアルコール類の影響, 資源・素材学会平成4年度春季大会要旨集, (1992), p.133-134
- 7) 小池一男, 高崎康志, 渡辺斉, 増子昇: 亜鉛電解採取における鉛電極の改質に関する基礎的研究, 資源と素材, Vol.118, No.8, (2002), p.564-568
- 8) 高崎康志, 渡辺斉, 鎌田真一, 田上道弘, 小池一男: 亜鉛電解採取用 Pb-Ag-Ca 合金の機械的性質と電解挙動, 資源と素材, Vol.119, No.8, (2003), p.477-483
- 9) K. Tozawa, Y. Umetsu and Qing-quan Su: Electrical Conductivity of Zinc Electrowinning Electrolytes, Proceedings of the International Symposium on Zinc, (1993), p.267-272
- 10) 梅津良昭, 蘇慶泉, 戸沢一光: 亜鉛電解液の密度および粘性に及ぼす共存硫酸塩の影響, 日本鉱業会誌, 104, (1988), p.829-836
- 11) 高崎康志, 渡辺斉, 小池一男, 増子昇: 亜鉛電解採取における電解液中へのアルコール類添加による電解挙動, 資源と素材2004年1号に掲載決定
- 12) A 製錬所資料
- 13) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保明, 和達三樹: 液体の構造と性質, 岩波書店 (1976), p.26-27

謝辞

本研究を行うに当たり、有益なご教示をいただいた千葉工業大学機械サイエンス学科教授増子昇先生および東北大学多元物質科学研究所教授梅津良昭先生に深く感謝いたします。また、本実験の遂行には秋田大学(元)大学院生菊地渉氏の協力を得ました。併せて感謝の意を表します。

Figure 15 Effect of alcohol addition to H_2SO_4 - ZnSO_4 - MgSO_4 - MnSO_4 - H_2O system on the electrical conductivity, density and viscosity at various temperatures. (1.5 mol/l H_2SO_4 , 1.0 mol/l ZnSO_4 , 0.5 mol/l MgSO_4 , 0.1 mol/l MnSO_4)