酸性硫酸亜鉛および硫酸銅溶液の 表面張力に及ぼすゼラチン添加の影響*

蘇 慶 泉¹ 梅 津 良 昭² 戸 沢 一 光³

[UDC 669.347/537]

The Effect of Addition of Gelatin on Surface Tension of Acidic Zinc Sulfate and Copper Sulfate Solutions

by Qing-quan SU¹, Yoshiaki UMETSU² and Kazuteru TOZAWA³

Surface tension was determined for acidic zinc sulfate and copper sulfate solutions with the compositions corresponding to those of electrolyte solutions generally used in electrolytic production of zinc and copper. The solution composition was as follows:

Acidic zinc sulfate solutions,

H_2SO_4 (g/l), 150 and 200; ZnSO_4 (g/l Zn), 0 – 80; MgSO_4 (g/l Mg), 0 – 20.

Acidic copper sulfate solutions,

H_2SO_4 (g/l), 50, 150 and 200; CuSO_4 (g/l Cu), 0 – 70; NiSO_4 (g/l Ni), 0 – 20.

The temperature range was 25 to 60°C.

The following expression fits all the observed values of surface tension with a standard deviation of 0.17 dyn/cm.

$$\gamma \text{ (dyn/cm)} = 75.30 - 0.153 t + 0.007 ([\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{M}]) t + 0.67 [\text{H}_2\text{SO}_4] + 2.12 [\text{M}]$$

where t is temperature in °C and $[\text{M}]$ is the total concentration in mol/l of the metal ions considered in this work,

$$[\text{M}] = [\text{Zn}] + [\text{Mg}] + [\text{Cu}] + [\text{Ni}]$$

The effect of addition of gelatin on the surface tension of the acidic sulfate solutions was also investigated at the gelatin concentrations up to 200 mg/l. The surface tension markedly decreases with an increase in the gelatin concentration. However, the surface tension increases gradually with time after the addition of gelatin toward the values for the solutions without added gelatin. This rise in surface tension is more pronounced at higher acid concentration and at higher temperature and can be attributed to the progress of hydrolysis of gelatin in the acidic sulfate solutions.

Thiourea added in the acidic sulfate solutions was found to have no detectable effect on the surface tension of the solutions with and/or without gelatin added.

1 ~ 3. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University.
1. Graduate Student 2. Assoc. Prof., Dr. 3. Prof., Dr.

1. 緒 言

著者らは、亜鉛あるいは銅の電解の実操業で用いられる電解液の組成、温度を中心とした広い範囲にわたって酸性硫酸塩溶液の密度および粘性¹⁾²⁾、電気伝導度³⁾⁴⁾を測定し、これら諸量を硫酸、 CuSO_4 あるいは ZnSO_4 、実操業電解液に含まれる代表的な共存塩の濃度および温度の関数として整理してきた。この研究の一環として、気泡の発生、ぬれ、ミストの発生などに関する検討に

必要な溶液の表面張力の測定を行なった。とくに、電解液への代表的な有機添加剤である膠が最も敏感に影響を及ぼす溶液の物理的性質として表面張力を取り上げ、ゼラチン（精製した膠）の添加が溶液の表面張力に及ぼす影響を調べた。

膠は古くから良好な電析状態の維持を目的として電解液へ添加されている。また、亜鉛の電解採取では膠の添加によって電析亜鉛の結晶形状が変わるとともに、適量の添加は電解液中の微量のSb, Ge, As等による電流効率の低下を抑制する効果があるとの報告がみられる⁵⁾。

高分子の誘導タンパク質であるゼラチンは、高い酸濃度の溶液中で煮沸すると分解し、分子量の小さいタンパク質、アミノ酸へと変化していくことが知られているが、電解条件に相当する環境下での変化については不明な点が多い。また、電解の操業では電

* 1989年3月18日受付 7月24日受理 昭和63年度日本鉱業会春季大会において一部発表

1. 正会員 東北大学大学院
2. 正会員 工博 東北大学助教授 選鉱製錬研究所
3. 正会員 工博 東北大学教授 選鉱製錬研究所

析状態の劣化が観察される毎に膠を添加し、電析状態の回復を図るという方策が講じられている。

本報では、 MgSO_4 を含む酸性 ZnSO_4 溶液および NiSO_4 を含む酸性 CuSO_4 溶液の表面張力を硫酸、各金属イオンの分析濃度および温度の関数として表した結果と、電解液に近い組成、温度の酸性硫酸塩溶液にゼラチンを加えた場合の表面張力の降下および表面張力の経時変化について報告する。

2. 実験方法

試料溶液の調製には市販特級試薬の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および精密分析用硫酸を使用した。ゼラチンは市販の試薬(Janssen Pharmaceutica)をそれ以上の精製を行わずに用いた。

試料溶液は亜鉛および銅の電解操業で採用されている電解液の組成を中心とした硫酸および硫酸塩濃度で調製した。

酸性 ZnSO_4 溶液は、 H_2SO_4 濃度 150 g/l を中心とし、 ZnSO_4 濃度を $0 \sim 80\text{ g/l}$ Zn で変化させた。亜鉛電解採取電解液中の代表的な共存硫酸塩である MgSO_4 が表面張力に及ぼす影響を 20 g/l Mg までの範囲で調べた。一方、酸性 CuSO_4 溶液は電解採取および電解精製の電解液の H_2SO_4 濃度を考慮して、 H_2SO_4 濃度を 50 、 150 および 200 g/l とし、 CuSO_4 濃度を $0 \sim 70\text{ g/l}$ Cu とした。銅の電解精製電解液中に多くみられる共存硫酸塩として NiSO_4 をとりあげ、 20 g/l Ni までの範囲で表面張力に対する影響を調べた。

表面張力の測定は、最大泡圧法によって行なった。内径 0.01 cm ϕ のガラス製毛细管をノズルとして使用し、脱泡間隔が一定になるようにガスリザーバーから窒素ガスをノズルに送り気泡を発生させ、マンオメータによって最大泡圧を測定した。毛细管の径は顕微鏡による読み取りで測定し、さらに各温度で純水を用いて装置の検定を行なった。温度 t ($^{\circ}\text{C}$)における純水の表面張力 γ (dyn/cm)は

$$\gamma = 75.680 - 0.138t - 3.56 \times 10^{-4}t^2 + 4.7 \times 10^{-7}t^3 \quad \dots\dots\dots (1)$$

により⁶⁾計算した値を採用した。

本実験では気泡発生用ガスとして窒素ガス(99.9995%)を用いたが、代表的な組成の溶液においてガスの精製(脱酸素)の有無による測定値への影響はみられなかった。したがって、測定では窒素ガスをそれ以上の精製を行わずに使用した。また、窒素ガスシールによって試料溶液が測定中に空気と接触しないようにした。

膠が表面張力に及ぼす影響は、亜鉛電解採取電解液を代表する H_2SO_4 150 g/l 、 Zn 60 g/l および銅の電解精製電解液の代表値として H_2SO_4 200 g/l 、 Cu 40 g/l の組成を中心とする溶液に精

製膠であるゼラチンを添加して測定した。

ゼラチンの添加による表面張力の変化を調べる測定では、所要量のゼラチンを含む各組成の試料液を各温度における測定直前に調製した。また、ゼラチンを含む溶液を測定温度に保持し、ゼラチン添加後の所要時間毎に表面張力を測定し、表面張力の経時変化を追跡した。

試料溶液は恒温水槽を用い、各測定温度で $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ で一定に保った。

ゼラチンを添加した溶液では測定値が脱泡間隔に伴って変化した。図1に最大泡圧から求めた表面張力の値と脱泡間隔の関係の一例を示した。ここでは、 H_2SO_4 150 g/l 、 Zn 60 g/l の溶液に対し、ゼラチン無添加および 20 、 60 、 100 mg/l 添加の場合を例示した。ゼラチン無添加の場合は脱泡間隔によらず一定の表面張力の値が得られるが、ゼラチンを含む溶液では脱泡間隔が長くなるにしたがって表面張力の測定値が低下し、 100 sec 以上ではその変化が小さくなった。この脱泡間隔に伴う表面張力の変化は、後述の界面へのゼラチンの正吸着が飽和状態に達するまでに時間を要するためであると考えられる。一方、マンオメータにおける最大泡圧の読み取り精度は脱泡間隔が 100 sec を超えて長くなるにしたがって悪くなる。ほかの組成およびゼラチン濃度の溶液でも同様な結果が得られたので、ゼラチンを含む溶液に対しては脱泡間隔 100 sec での測定値を表面張力の値として採用した。なお、最大泡圧の測定に要する時間は、表面張力の経時変化が進行する時間に比較して十分に短いものと判断された。

3. 結果および考察

3.1 酸性硫酸塩溶液の表面張力

本報告では実操業データとの対比を容易にするために硫酸、硫酸塩の濃度をそれぞれ H_2SO_4 および各金属イオンの分析値(g/l あるいは mol/l)で示し、表面張力は dyn/cm ($1\text{ dyn/cm} = 10^{-3}\text{ N/m}$)を用いて表した。

3.1.1 表面張力の溶液組成に伴う変化 図2に H_2SO_4 150 g/l の一連の酸性 ZnSO_4 溶液における表面張力の ZnSO_4 濃度に伴う変化を示した。 H_2SO_4 濃度が一定の溶液では表面張力は ZnSO_4 濃度の上昇に伴ってほぼ直線的に増加した。 $25 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の各温度で同様な傾向がみられ、 ZnSO_4 濃度に伴う表面張力の増加の度合は温度によって強い影響をうけず、いずれの温度においてもほぼ同程度であることがわかる。

亜鉛電解液中には MgSO_4 が比較的高い濃度で含まれている場合が多い。 MgSO_4 を 20 g/l Mg までの範囲で含む H_2SO_4 濃度

Fig. 1 Variation of surface tension with bubbling time.
 H_2SO_4 150 g/l ; Zn 60 g/l ; 40°C

Fig. 2 Variation of surface tension with concentration of ZnSO_4 .
 H_2SO_4 150 g/l

Fig. 3 Variation of surface tension with concentration of MgSO_4 .
 H_2SO_4 150 g/l; Zn 60 g/l

150 g/l, Zn 60 g/l の溶液の表面張力を図3に示した。前述の ZnSO_4 濃度に伴う表面張力の変化と同様に, MgSO_4 濃度の上昇に伴って溶液の表面張力がほぼ直線的に増大していることがみられる。また, 表面張力の MgSO_4 濃度依存性は温度によって大きな影響を受けなかった。

酸性 CuSO_4 溶液の表面張力の溶液組成に伴う変化を図4～6に示した。ここでは, 銅の電解採取および電解精製の電解液を代表する H_2SO_4 濃度としてそれぞれ50 g/l および200 g/l を考えた。50 g/l H_2SO_4 と低い H_2SO_4 濃度における表面張力の CuSO_4 濃

Fig. 4 Variation of surface tension with concentration of CuSO_4 .
 H_2SO_4 50 g/l

Fig. 5 Variation of surface tension with concentration of CuSO_4 .
 H_2SO_4 200 g/l

Fig. 6 Variation of surface tension with concentration of H_2SO_4 at 60°C.

Fig. 7 Variation of surface tension with concentration of various sulfates.
 H_2SO_4 150 g/l; 40°C

Fig. 8 Dependence of surface tension on temperature.
 H_2SO_4 150 g/l

度に伴う変化を図4に示した。図5は H_2SO_4 濃度 200 g/l の溶液に対する表面張力の測定結果である。いずれの H_2SO_4 濃度においても, 表面張力は CuSO_4 濃度の上昇とともに直線的に増加し, CuSO_4 濃度に伴う変化の度合は H_2SO_4 濃度によってほとんど影響を受けなかった。酸性 CuSO_4 溶液の表面張力の H_2SO_4 濃度に伴う変化を図6に示した。ここでは, 50 g/l Cu の溶液と CuSO_4 を含まない H_2SO_4 溶液の表面張力を比較した。いずれの場合も H_2SO_4 濃度とともに表面張力がほぼ直線的に上昇し, H_2SO_4 濃度に伴う変化の度合は CuSO_4 濃度によって大きな影響を受けなかった。

H_2SO_4 濃度 150 g/l の溶液に対して ZnSO_4 , CuSO_4 , MgSO_4 の濃度に伴う表面張力の変化を比較した結果を図7に示す。 H_2SO_4 濃度に伴う表面張力の変化は基準液とした溶液の H_2SO_4 濃度 (150 g/l) を各試料溶液の H_2SO_4 濃度から差し引いた値に対して示した。いずれの硫酸塩もその濃度とともに表面張力を直線的に上昇させるが, 表面張力の値はカチオンの種類によらずほぼ同程度であることがわかる。 MgSO_4 を含む酸性 ZnSO_4 溶液の表面張力を ZnSO_4 と MgSO_4 のモル濃度の和に対して示したが, それぞれの単一の硫酸塩を含む溶液と同様な表面張力の硫酸塩濃度依存性を示した。また, 2価金属硫酸塩による表面張力の増加は H_2SO_4 による増加よりも大きい。

3・1・2 温度に伴う変化 各溶液の表面張力は図8の H_2SO_4 濃度 150 g/l の一連の ZnSO_4 溶液の例にみられるように温度の上昇とともにほぼ直線的に低下した。本図では比較のために純水および ZnSO_4 を含まない硫酸溶液の表面張力の温度変化を

併記した。 H_2SO_4 および ZnSO_4 を含む場合は、純水に比べ表面張力が大きく、温度に伴う変化は小さくなっている。また、表面張力の温度に伴う変化の度合は ZnSO_4 濃度の上昇に伴ってやや小さくなる傾向がある。酸性 CuSO_4 溶液の表面張力の温度に伴う変化は図8に示した酸性 ZnSO_4 溶液の場合と同様である。

単一の電解質の水溶液では表面張力は溶質濃度とともに上昇し、無機塩の濃度に伴う表面張力の変化は界面活性物質による変化に比較すると非常に小さいことが知られている。無機塩の水溶液では溶液表面への溶質の負吸着がおこると考えられており、また、アニオンが共通の塩の間では強い水和を示す溶質ほど界面不活性度が著しいことが認められている⁷⁾。本研究で対象とした酸性硫酸塩溶液においても、単一電解質の溶液と同様に酸および硫酸塩濃度の増加に伴って表面張力の小さな上昇がみられ、2価金属硫酸塩が溶液の表面張力に及ぼす影響においてもカチオンの相違による顕著な差が現れなかった。これは密度の測定結果を用いて計算した硫酸塩の水和数がここで取り上げた硫酸塩に対してはほぼ同程度であるという推定⁸⁾と合致している。

3・1・3 表面張力を表す実験式 これまでに示した溶液組成、温度に伴う表面張力の変化を考慮し、酸性硫酸塩溶液の表面張力を硫酸および硫酸塩濃度、温度の関数として表す実験式を導出した。

溶液中の2価金属イオンの濃度 $[M]$ (mol/l)を各金属イオンの濃度 (mol/l)の和、

$$[M] (\text{mol/l}) = [\text{Zn}] + [\text{Mg}] + [\text{Cu}] + [\text{Ni}]$$

で表した。さらに、本測定の範囲では、表面張力は硫酸および硫酸塩濃度の上昇とともに直線的に上昇し、温度の上昇に伴いほぼ直線的に低下すると見られることから、表面張力 γ (dyn/cm)を

$$\gamma = K_0 + K_1 t + K_2 ([\text{H}_2\text{SO}_4] + [M]) t + K_3 [\text{H}_2\text{SO}_4] + K_4 [M] \quad \dots\dots (2)$$

と表すことができると考えられる。亜鉛、銅の電解製錬電解液の組成範囲の溶液の表面張力を表す実験式として、25～60℃の温度、 t (°C)、において

$$\gamma (\text{dyn/cm}) = 75.30 - 0.153 t + 0.007 ([\text{H}_2\text{SO}_4] + [M]) t + 0.67 [\text{H}_2\text{SO}_4] + 2.12 [M] \quad \dots\dots (3)$$

が得られた。(3)式によって本実験の全測定値を表すと、標準偏差は0.17 dyn/cmとなった。溶液中の各成分の表面張力への寄与に関してさらに考察を進めるために必要な溶液中のイオン解離に関するデータが不十分であり、本研究では実験式を導出するに留まった。

3・2 ゼラチンを含む酸性硫酸塩溶液の表面張力

Fig. 9 Variation of surface tension with concentration of gelatin.
 H_2SO_4 150 g/l; Zn 60 g/l

Fig. 10 Variation of surface tension with concentration of gelatin.
 H_2SO_4 200 g/l; Cu 40 g/l

本実験では、精製された膠であるゼラチンを200 mg/lまでの濃度範囲で添加し、実操業の電解液組成、温度における酸性硫酸塩溶液の表面張力の変化を測定した。ゼラチンの添加により、表面張力の降下およびゼラチン添加後の時間の経過に伴う表面張力の上昇という2つの現象が観察された。

図9, 10はゼラチンを含む溶液の調製直後に測定した脱泡間隔100 secにおける表面張力の値を示している。ゼラチンを添加した酸性 ZnSO_4 溶液の表面張力とゼラチン添加量の関係を図9に示した。いずれの温度でも、ゼラチンを添加した溶液は無添加の溶液に比較して低い表面張力を示した。とくに少量のゼラチンの添加で表面張力の降下が大きく、添加量が100 mg/l以上ではゼラチン添加量の上昇に伴う表面張力の降下がゆるやかになった。図10に示した酸性 CuSO_4 溶液においてもゼラチンの添加量の増加に伴い ZnSO_4 溶液と同様な表面張力の降下がみられた。このような表面張力の変化は界面活性剤を含む溶液でみられる現象であるが、電解製錬で用いられる高い酸濃度および硫酸塩濃度の溶液でもゼラチンの界面活性物質としての挙動が現れている。

H_2SO_4 あるいは硫酸塩濃度の1 mol/lの増加に伴う表面張力の変化が約2 dyn/cm程度の小さな上昇であるのに対し、ゼラチンを含む溶液では40 mg/l程度の低濃度の添加でも約5 dyn/cmの表面張力の降下がみられた。これは、ゼラチンの溶液表面への正吸着によるものであると考えられる。

ゼラチンを含む溶液の表面張力の温度に伴う変化を図11に酸性 ZnSO_4 溶液の場合を例として示した。ゼラチンを含まない溶液では、前述のように温度の上昇に伴って表面張力がほぼ直線的に低下するのに対し、ゼラチンを含む溶液では、40℃程度までは温度

Fig. 11 Variation of surface tension with temperature.
 H_2SO_4 150 g/l; Zn 60 g/l

Fig. 12 Variation of surface tension with time.
Zn 60 g/l; 40°C

に伴う表面張力の低下の度合いが大きい、さらに高い温度ではこの変化の度合いが小さくなるという異なる温度変化がみられた。

ゼラチンを含む溶液ではゼラチン添加直後の表面張力の降下にくわえて時間の経過に伴って表面張力が次第に上昇することが観察された。以下にゼラチンを添加した溶液の表面張力の時間に伴う変化を銅、亜鉛の電解液を代表する組成の溶液について述べる。

図12にゼラチンを含む酸性ZnSO₄溶液の表面張力の時間に伴う変化をH₂SO₄濃度150および200 g/l, Zn 60 g/l, 40°Cの溶液について比較した。図中の水平な破線はゼラチン無添加のH₂SO₄濃度150 g/lの溶液の表面張力の値を示す。ゼラチンを含むいずれの溶液でも、時間の経過とともに表面張力の上昇がみられた。ゼラチン濃度20, 60, 100 mg/lのいずれの場合も、H₂SO₄濃度が高い方が5～6時間までの表面張力の上昇速度が大きく、ゼラチン添加による表面張力の降下が速く消失する傾向がある。表面張力の上昇の速さは、時間の経過とともに次第に小さくなり、ゼラチンの無添加の溶液の表面張力の値へ漸近するという変化を示す。また、いずれの硫酸濃度でも、表面張力の上昇はゼラチンの初期濃度によらずほぼ同様な速さで進行し、ゼラチン無添加の溶液の値に到達するまでの時間はゼラチンの添加量が多いほど長くなるという傾向がみられる。

銅の電解精製の操作条件に近いH₂SO₄ 200 g/l, Cu 40 g/l, 60°Cにおける表面張力の経時変化を図13に示した。図12に示した例に比べ、ゼラチン添加後の時間に伴う表面張力の上昇が速く、ゼラチン添加量が100 mg/lと高い場合でも、7時間程度でゼラチン無添加の溶液とほぼ等しい表面張力を示し、ゼラチン添加による表面張力の降下がほぼ消失している。

H₂SO₄ 200 g/l, Cu 40 g/l, ゼラチン添加量60 mg/lの溶液の40および60°Cにおける表面張力の経時変化を図14に比較した。温度の上昇が表面張力の時間に伴う上昇を大きく促進することが

Fig. 13 Variation of surface tension with time.
H₂SO₄ 200 g/l; Cu 40 g/l; 60°C

Fig. 14 Variation of surface tension with time.
gelatin 60 mg/l; H₂SO₄ 200 g/l; Cu 40 g/l
-----: values for solution without gelatin
a: 40°C; b: 60°C

Fig. 15 Variation of surface tension with time.
gelatin 60 mg/l; Cu 40 g/l; 60°C

明らかである。また、温度60°Cにおける表面張力の経時変化を3つの異なるH₂SO₄濃度に対して図15に示した。H₂SO₄濃度が高いほど表面張力の上昇の速さが大きくなることが明らかである。

本実験で試料溶液に添加したゼラチンは精製した膠であり、コラーゲンを水とともに加熱して得られる誘導高分子タンパク質であるが、これまでに報告されている分子量の値も広い範囲にわたり、原料のコラーゲンによってかなり異なった構成をとるものと考えられる。ゼラチンは低い温度の酸溶液中では不完全加水分解をおこし、この過程でタンパク質の特性を有する分子量の小さい生成物へと次第に変化し、アミノ酸の比較的簡単な結合からなるポリペプチドを経て最終的にはアミノ酸へと変化していく⁹⁾。

本実験では溶液へ添加したゼラチンの濃度も低く、変成の生成物を直接追跡することはできなかった。ゼラチンの微量添加による表面張力の降下は高分子タンパク質であるゼラチンの溶液表面への正吸着によるものであり、ゼラチン添加後の時間の経過に伴う表面張力の上昇はゼラチンの不完全加水分解の逐次進行に伴うゼラチン濃度の低下および生成物の分子量の減少によるものと考えられる。溶液H₂SO₄濃度および温度の上昇にしたがってゼラチン添加の効果の消失が速くなることもゼラチンの不完全加水分解の進行を示唆している。

表面張力のゼラチン濃度に伴う変化を表す式の導出を試みた結果、脂肪酸あるいはアルコールの1 mol/lまでの濃度の水溶液に対して提唱されたSzyszkowskiの式¹⁰⁾と同じ形の式

$$\gamma \text{ (dyn/cm)} = \gamma_0 - K \cdot \log(1 + \lambda C) \quad (4)$$

を実験式として採用した。ここではKおよびλは定数、Cはゼラチンの濃度(mg/l)である。例えば、図9に示したH₂SO₄ 150 g/l, Zn 60 g/lの溶液のゼラチン添加直後の溶液の表面張力は40°Cにおいて

$$\lambda \text{ (dyn/cm)} = 72.66 - 2.704 \log(1 + 0.15 C) \quad (5)$$

と表すことができた。図9, 10中の実線はこの形の式で計算した

Fig. 16 Relationship between gelatin concentration, C , estimated from the observed surface tension by equation (5), and time.
 H_2SO_4 150 g/l; Zn 60 g/l; 40°C

値であり、実測値とほぼ合致している。

本実験で対象とした200mg/l以下の低いゼラチン濃度ではゼラチンの加水分解生成物が溶液の表面張力に及ぼす影響は非常に小さく、溶液の表面張力の降下は溶液中に溶解しているゼラチンの濃度によって決まるものと仮定し、ゼラチンを含む溶液の各時間経過後の表面張力の値から(4)式によって溶液中に溶解しているゼラチン濃度を推定した。ここで計算されたゼラチン濃度は、各時間における溶液と等しい表面張力を持つ溶液を新たに調製するために要するゼラチンの濃度に相当する換算濃度である。酸性 ZnSO_4 溶液の 40°C における例を図16に示した。図からも明らかに溶液中のゼラチンの換算濃度は時間の経過とともに低下し、ゼラチンの初期濃度が高いほど濃度の低下が速くなっている。図9に示した表面張力の変化により、200mg/lまでのゼラチンの濃度範囲を表面張力の降下が大きいゼラチンの低濃度領域、表面張力のゼラチン添加量に伴う変化が小さい高濃度域および60～100mg/lの中間領域の3つの範囲に分けて考えることができる。ゼラチン濃度が低い領域ではゼラチン濃度の上昇とともに溶液表面に正吸着するゼラチン量の増加およびこれに伴う表面張力の降下が進み、60～100mg/lにおける溶液表面へのゼラチンの吸着状態の遷移を経てそれ以上の濃度ではゼラチンの吸着が飽和状態に漸近するためにゼラチン添加量の増加に伴う表面張力の降下が緩やかになると推定される。したがって、表面張力の値から計算されるゼラチンの換算濃度は60～100mg/lの範囲では誤差が大きくなる可能性があり、それ以上では表面張力の変化に対する換算濃度の変化がゼラチンの低濃度域よりも大きく現れるという傾向がある。また、加水分解過程における各種生成物が表面張力に及ぼす影響についてもさらに詳細な測定が必要であると考えられる。しかし、電解液に添加したゼラチンの活性度を追跡する際に溶液の表面張力、ゼラチンの換算濃度が有効な手段となり得ると思われる。

チオ尿素はゼラチンとともに銅電解液への代表的な添加剤として用いられている。チオ尿素を140mg/lまでの濃度範囲で添加して溶液の表面張力を測定した。チオ尿素の添加は本実験で対象とした酸性硫酸塩溶液では表面張力に影響を及ぼさないことが明らかになった。また、ゼラチンを含む溶液にチオ尿素を加えても、ゼラチンの添加による表面張力の降下およびその経時変化に影響を及ぼさないことがわかった。

銅電解液中の膠の濃度の推定法としては、Andersenら¹¹⁾およびKrezewskaら¹²⁾の電気化学的方法がある。銅のマイクロカソードを用いた定電流電解では、カソード電位が膠の添加量と共に変

化することを利用し、カソード電位-膠添加量の検量線を用いて濃度の決定を試みた方法がある。この方法では、マイクロカソード表面の状態や共存アニオンの影響を強く受けるという困難さを伴う。また、この電気化学的方法では溶液中のチオ尿素を予め分解する必要がある。

以上のように、溶液中のゼラチンの変成が溶液の表面張力の変化と対応していると考えられることから、ゼラチンを含む電解液の表面張力を測定し、ゼラチン添加の有効性を追跡する手段として利用できるものと考えられる。

4. 結 言

亜鉛の電解採取、銅の電解精製および採取で用いられる電解液の組成を中心として酸性 ZnSO_4 および CuSO_4 溶液の表面張力を測定した。実操業の電解液に含まれている代表的な共存硫酸塩である MgSO_4 および NiSO_4 を含む溶液についても測定を行なった。また、電解液への代表的な有機添加剤であるゼラチンが溶液の表面張力に及ぼす影響、ゼラチンを含む溶液の表面張力の時間変化を調べた。

本実験の測定範囲では酸性硫酸塩溶液の表面張力は硫酸および硫酸塩濃度、温度とともにほぼ直線的に変化し、

$$\gamma = 75.30 - 0.153t - 0.007([\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{M}])t + 0.67[\text{H}_2\text{SO}_4] + 2.12[\text{M}]$$

で表すことができた。ここで $[\text{M}]$ (mol/l)は溶液中の2価金属イオンの濃度であり、各金属イオンの濃度(mol/l)の和、

$$[\text{M}] = [\text{Zn}] + [\text{Mg}] + [\text{Cu}] + [\text{Ni}]$$

として表される。

ゼラチンは200mg/l以下の少量の添加で電解液のような高濃度の酸性硫酸溶液においても表面張力を著しく降下させる。ゼラチン添加に伴う溶液の表面張力の降下の度合は添加量の増加とともに小さくなる。また、ゼラチンを含む溶液の表面張力はゼラチン添加後の時間の経過とともに上昇した。表面張力の上昇は溶液の硫酸濃度が高く、温度が高いほど速い。これは溶液中のゼラチンの不完全加水分解が逐次進行することによると考えられる。

チオ尿素は140mg/lの濃度範囲では溶液の表面張力に影響を及ぼさなかった。

ゼラチンを含む電解液の表面張力の測定を通して添加剤の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。

参 考 文 献

- 1) 梅津良昭・蘇慶泉・戸沢一光：日本鋳業会誌，104 [1209]，(1988)，829
- 2) 梅津良昭・蘇慶泉・戸沢一光：資源・素材学会誌，105 [No.9]，693～699，(1989)
- 3) K. Tozawa, Y. Umetsu and Qing-quan Su: Metall. Trans. 投稿中
- 4) Y. Umetsu, Qing-quan Su and K. Tozawa: Hydrometallurgy 投稿中
- 5) D. R. Fosnacht and T. J. O'Keef: Metall. Trans. B, 14B (1983), 645
- 6) W. D. Harkins: "Physical Methods of Organic Chemistry, Part I", (1949), 355, Interscience Publication, New York
- 7) 押田勇雄・都筑卓司：「液体・非晶質の物性工学」牧島象二編，(1968)，141，オーム社
- 8) 蘇慶泉・梅津良昭・戸沢一光：東北大学選研集報，44，1 (1988)，112
- 9) 小竹無二雄：「大有機化学 21 天然高分子化合物Ⅲ」，(1960)，7，朝倉書店
- 10) 中垣正幸：「表面状態とコロイド状態」，(1968)，101，東京化学同人
- 11) T. N. Andersen, R. D. Budd and R. W. Strachan: Metall. Trans. B. 7B (1976), 333-38
- 12) S. Krezewska, L. Pajdowski, H. Podsiadly and J. Podsiadly: Metall. Trans. B. 15B (1984), 451-459