銅電解液の密度および粘性に及ぼす 共存硫酸塩の影響*

梅 津 良 昭¹ 蘇 慶 泉² 戸 沢 一 光³

[UDC 669.337]

Density and Viscosity Coefficients of Acidic Copper Sulfate Solutions Containing Added Impurities

by Yoshiaki UMETSU¹, Qing-quan SU² and Kazuteru TOZAWA³

Density and viscosity coefficients were determined for acidic copper sulfate solutions and those containing one of the sulfates such as NiSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, and As_2O_3 over a temperature range of 20 to 70°C. These four compounds were taken as typical impurities affecting the physical properties of the electrolyte solutions for electrolytic refining and winning of copper. The concentration of the sulfates investigated in this work ranges as follows: H_2SO_4 , 0 ~ 225 g/l; Cu, 0 ~ 70 g/l; Ni, 0 ~ 30 g/l; Fe(II), 0 ~ 15 g/l; Fe(III), 0 ~ 15 g/l; As, 0 ~ 10 g/l.

Empirical equations were developed to describe the variation of density and viscosity coefficient with the solution composition and temperature. The following expression fits all the observed values of density with a sufficiently small standard deviation of 0.0007 g/cm³.

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.0087 - (4.1 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-4} [\text{H}_2\text{SO}_4] + 1.4 \times 10^{-4} [\text{M}]) t \\ + (6.26 \times 10^{-2} - 5.7 \times 10^{-3} [\text{M}]) [\text{H}_2\text{SO}_4] + 0.1570 [\text{M}]$$
$$[\text{M}] \text{ (mol/l)} = [\text{Cu}] + 0.98 [\text{Ni}] + 0.93 [\text{Fe(II)}] + 1.15 [\text{Fe(III)}] + 0.5 [\text{As(III)}]$$

where [M] is a modified concentration of the sulfates and calculated from the analytical value (mol/l) for each metal ion in the solution at 20°C and t is temperature in °C.

Dependence of the viscosity coefficient on the solution composition is expressed by a quadratic function of the acid concentration and a modified concentration of the coexisting sulfates at each temperature. The variation of viscosity coefficient is presented by a 3-dimensional diagram covering the whole range of the concentrations of sulfuric acid and copper sulfate under consideration.

The temperature dependence of viscosity coefficient is described by

$$\eta \text{ (cP)} = \eta_0 \exp(E_v/RT)$$

where η_0 (cP) and E_v (J/mol) are given as follows:

$$\eta_0 = 0.00209 + 0.0005 [\text{H}_2\text{SO}_4] + (0.00013 - 0.00051 [\text{H}_2\text{SO}_4]) [\text{Cu}]$$
$$E_v = 14920 + (1440 + 398 [\text{H}_2\text{SO}_4]) [\text{Cu}]$$

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

1. 緒 言

銅製錬で利用されている酸性硫酸銅溶液には、電解精製で使用されている高い硫酸濃度の溶液と電解採取あるいは溶媒抽出等で使用されている低硫酸濃度の溶液があり、硫酸および硫酸銅の濃度が非常に広い範囲にわたっている。また、電解プロセスを流れる酸性硫酸銅溶液には、鉄、ニッケルの硫酸塩やひ素が高い濃度で溶存している場合が多い。

CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O 系の密度および粘性係数については測定

値を溶質濃度および温度の関数として表す試みが報告され^{1)~5)}、最近ではHotlos and Jaskula⁶⁾が38の組成の酸性硫酸銅溶液について25, 35, 45, 60°Cで密度、粘性係数を測定した結果を組成(mol/kg)および温度の関数として表す実験式を報告した。これらの多くは銅の電解精製電解液の密度および粘性係数を液組成の関数として表すことを目的としているが、測定範囲が狭く、また、実操業の電解液にみられる不純物硫酸塩に関する情報が含まれていない。

著者らは前報⁷⁾の不純物硫酸塩を含む酸性硫酸亜鉛溶液に対する測定について、銅製錬にかかわる酸性硫酸銅溶液の密度および粘性係数を測定した。本研究では、硫酸濃度0~225 g/l H_2SO_4 、 CuSO_4 濃度0~70 g/l Cuの組成範囲の溶液を対象とした。さらに、銅電解製錬電解液中の代表的な共存硫酸塩である NiSO_4 、

* 1989年1月17日受付 4月5日受理
1. 正会員 工博 東北大学助教授 選鉱製錬研究所
2. 正会員 東北大学大学院
3. 正会員 工博 東北大学教授 選鉱製錬研究所

FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ および As_2O_3 が溶液の密度, 粘性係数に及ぼす影響を調べた。溶液の密度および粘性係数を硫酸, 硫酸塩の分析濃度および温度の関数として表し, さらに密度の測定値を用いて試算した水和に与する水の濃度に基づいて粘性係数の測定値を整理した結果について報告する。

2. 実験方法

溶液の密度および粘度はそれぞれLipson-Devison型ピクノメータおよびUbbelohde型粘度計を用いて測定した。測定の詳細については前報⁷⁾に記した方法によったのでここでは省略する。

試料溶液の調製には試薬特級の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, As_2O_3 および精密分析用硫酸を使用した。

測定温度は 25, 40, 50, 60 および 70 °C であるが, 溶液組成の表示のために, 密度は 20 °C における測定を加えた。試料溶液は

H_2SO_4 (g/l) 0, 25, 50, 100, 150, 175, 200, 225

Cu (g/l) 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70

の組合せの組成で調製した。不純物硫酸塩が溶液の密度, 粘性係

数に及ぼす影響を明らかにするために, H_2SO_4 濃度 150 g/l 以上の溶液について NiSO_4 を 10, 20, 30 g/l Ni の濃度で添加, さらに電解採取および電解精製の電解液を代表する組成の溶液に対し FeSO_4 (0-15 g/l Fe(II)), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0-15 g/l Fe(III)) および As_2O_3 (0-10 g/l As) を添加して測定を行なった。

3. 結果および考察

各温度, 溶液組成における密度および粘性係数の値を表 1~3 に示した。表 1 は酸性 CuSO_4 溶液に対する結果を示し, 表 2 は電解精製で見られる濃度範囲の H_2SO_4 および CuSO_4 を含む溶液の密度, 粘性係数に及ぼす NiSO_4 の影響を示している。硫酸濃度が高い溶液では CuSO_4 の溶解度が低く, 20 および 25 °C で CuSO_4 が晶出するために測定ができなかった。表 3 には溶液中に Fe, As が含まれる場合の密度, 粘性係数の値を示した。

本実験では, 実操業データおよび溶液の分析値との対応を容易にするために溶液の組成は H_2SO_4 および各金属イオンの g/l あるいは mol/l 濃度で示し, As については溶液中の As の分析値で示した。また, 密度は g/cm^3 で, 粘性係数は cP ($1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$)

Table 1 Density and viscosity for H_2SO_4 - CuSO_4 - H_2O system.

concn. (g/l)		density (g/cm^3)						viscosity (cP)				
		temp. (°C)						temp. (°C)				
H_2SO_4	Cu	20	25	40	50	60	70	25	40	50	60	70
0.0	0.00	0.9982	0.9971	0.9922	0.9881	0.9832	0.9778	0.890	0.653	0.547	0.467	0.404
0.0	10.03	1.0237	1.0225	1.0173	1.0130	1.0080	1.0024	0.983	0.717	0.598	0.510	0.440
0.0	20.15	1.0486	1.0474	1.0418	1.0373	1.0321	1.0261	1.08	0.787	0.653	0.555	0.479
0.0	30.25	1.0732	1.0715	1.0658	1.0611	1.0558	1.0495	1.19	0.864	0.717	0.608	0.524
0.0	40.13	1.0974	1.0957	1.0895	1.0846	1.0790	1.0727	1.32	0.948	0.785	0.665	0.575
0.0	50.05	1.1213	1.1195	1.1128	1.1078	1.1020	1.0956	1.46	1.05	0.862	0.727	0.623
0.0	60.10	1.1453	1.1432	1.1362	1.1312	1.1252	1.1186	1.61	1.15	0.945	0.799	0.680
25.0	0.00	1.0148	1.0133	1.0078	1.0035	0.9984	0.9927	0.937	0.687	0.575	0.491	0.426
25.0	10.05	1.0391	1.0376	1.0317	1.0268	1.0209	1.0158	1.02	0.743	0.618	0.527	0.455
25.0	20.08	1.0636	1.0618	1.0555	1.0506	1.0455	1.0389	1.11	0.812	0.674	0.573	0.494
24.9	30.07	1.0877	1.0858	1.0792	1.0741	1.0685	1.0621	1.22	0.882	0.731	0.620	0.533
25.0	50.00	1.1353	1.1332	1.1258	1.1204	1.1145	1.1080	1.49	1.06	0.880	0.741	0.637
25.0	70.00	1.1823	1.1799	1.1720	1.1664	1.1600	1.1531	1.82	1.29	1.06	0.885	0.754
50.0	0.00	1.0309	1.0290	1.0230	1.0186	1.0134	1.0074	0.980	0.718	0.600	0.513	0.446
50.2	10.05	1.0549	1.0528	1.0464	1.0414	1.0360	1.0301	1.07	0.775	0.646	0.551	0.476
50.3	20.22	1.0771	1.0767	1.0696	1.0645	1.0587	1.0524	1.16	0.842	0.702	0.595	0.514
50.3	30.16	1.1026	1.1002	1.0928	1.0875	1.0815	1.0751	1.27	0.917	0.760	0.644	0.554
50.0	50.00	1.1511	1.1471	1.1391	1.1334	1.1273	1.1205	1.54	1.09	0.899	0.758	0.649
50.0	70.00	1.1968	1.1941	1.1855	1.1793	1.1727	1.1657	1.88	1.32	1.08	0.908	0.781
100.4	0.00	1.0628	1.0600	1.0531	1.0480	1.0425	1.0365	1.07	0.787	0.659	0.564	0.489
99.9	10.08	1.0858	1.0832	1.0759	1.0705	1.0646	1.0586	1.17	0.848	0.708	0.603	0.521
99.8	20.13	1.1093	1.1064	1.0985	1.0928	1.0868	1.0804	1.27	0.916	0.762	0.647	0.558
99.8	30.08	1.1323	1.1294	1.1212	1.1154	1.1092	1.1025	1.38	0.995	0.822	0.696	0.600
99.4	40.06	1.1556	1.1525	1.1438	1.1377	1.1313	1.1246	1.51	1.08	0.892	0.754	0.647
99.5	50.12	1.1789	1.1751	1.1667	1.1604	1.1524	1.1468	1.66	1.18	0.972	0.818	0.702
99.5	60.04	1.2037	1.1992	1.1892	1.1829	1.1760	1.1688	1.83	1.29	1.06	0.887	0.759
150.7	0.00	1.0945	1.0904	1.0827	1.0773	1.0715	1.0659	1.18	0.864	0.722	0.618	0.540
149.7	10.12	1.1160	1.1132	1.1049	1.0991	1.0930	1.0866	1.28	0.933	0.778	0.661	0.572
150.0	20.07	1.1389	1.1361	1.1273	1.1214	1.1151	1.1083	1.39	1.01	0.836	0.710	0.612
150.0	30.22	1.1618	1.1587	1.1497	1.1436	1.1370	1.1301	1.52	1.09	0.901	0.762	0.657
149.6	40.14	1.1847	1.1813	1.1717	1.1654	1.1586	1.1517	1.66	1.18	0.973	0.822	0.706
149.4	50.46	1.2086	1.2053	1.1954	1.1887	1.1820	1.1747	1.83	1.30	1.06	0.896	0.768
149.3	60.05			1.2162	1.2095	1.2025	1.1950		1.41	1.15	0.961	0.819
175.3	0.00	1.1087	1.1054	1.0973	1.0915	1.0855	1.0791	1.24	0.906	0.757	0.648	
174.6	40.12	1.1997	1.1961	1.1863	1.1796	1.1730	1.1659	1.74	1.24	1.02	0.862	0.740
174.2	50.18	1.2218	1.2183	1.2082	1.2014	1.1943	1.1872	1.91	1.35	1.11	0.934	0.800
175.2	60.21			1.2301	1.2234	1.2161	1.2087		1.48	1.20	1.000	0.858
200.4	0.00	1.1240	1.1205	1.1118	1.1060	1.0999	1.0927	1.30	0.949	0.795	0.681	0.589
199.6	10.03	1.1461	1.1428	1.1338	1.1276	1.1214	1.1147	1.41	1.02	0.852	0.728	0.629
201.8	20.26	1.1711	1.1674	1.1579	1.1516	1.1450	1.1381	1.55	1.12	0.928	0.789	0.681
199.7	30.10	1.1930	1.1878	1.1780	1.1716	1.1650	1.1576	1.67	1.20	0.988	0.840	0.721
200.7	40.16	1.2136	1.2102	1.2001	1.1931	1.1864	1.1794	1.83	1.30	1.07	0.900	0.774
200.6	50.01			1.2225	1.2149	1.2081	1.2008		1.42	1.16	0.975	0.835
200.2	60.05			1.2447	1.2375	1.2297	1.2222		1.55	1.26	1.06	0.898
224.2	40.06	1.2279	1.2236	1.2133	1.2062	1.1994	1.1923	1.91	1.37	1.12	0.949	0.813
224.8	50.23			1.2353	1.2279	1.2207	1.2138		1.48	1.22	1.03	0.878
224.9	60.10			1.2574	1.2501	1.2428	1.2353		1.62	1.33	1.10	0.943

Table 2 Density and viscosity for H_2SO_4 - CuSO_4 - NiSO_4 - H_2O system.

concen. (g/l)			density (g/cm ³)						viscosity (cP)				
H_2SO_4	Cu	Ni	temp. (°C)						temp. (°C)				
			20	25	40	50	60	70	25	40	50	60	70
150.3	40.01	10.07	1.2097	1.2060	1.1961	1.1898	1.1826	1.1756	1.85	1.31	1.07	0.899	0.769
150.3	40.00	20.14	1.2334	1.2300	1.2199	1.2134	1.2063	1.1989	2.05	1.44	1.18	0.983	0.839
150.3	50.01	10.07	1.2314	1.2280	1.2178	1.2111	1.2041	1.1968	2.03	1.42	1.16	0.975	0.833
150.3	50.00	20.14			1.2411	1.2343	1.2272	1.2198		1.58	1.29	1.07	0.911
150.3	60.00	10.07			1.2397	1.2329	1.2256	1.2182		1.56	1.27	1.05	0.895
150.0	60.00	20.14			1.2639	1.2568	1.2496	1.2421		1.73	1.40	1.17	0.988
175.3	40.00	10.07	1.2235	1.2201	1.2100	1.2031	1.1961	1.1889	1.93	1.37	1.12	0.944	0.808
175.3	40.00	20.14	1.2470	1.2436	1.2331	1.2262	1.2192	1.2119	2.15	1.51	1.22	1.02	0.875
175.3	50.00	10.07	1.2456	1.2420	1.2316	1.2247	1.2175	1.2100	2.12	1.49	1.21	1.02	0.865
175.3	50.00	20.14			1.2549	1.2477	1.2405	1.2330		1.65	1.35	1.12	0.952
175.3	60.00	10.07			1.2532	1.2461	1.2388	1.2314		1.63	1.33	1.10	0.936
175.0	60.00	20.14			1.2773	1.2701	1.2627	1.2552		1.81	1.47	1.21	1.03
200.4	40.00	10.07	1.2367	1.2333	1.2228	1.2160	1.2090	1.2029	2.02	1.43	1.18	0.988	0.846
200.4	40.00	20.14			1.2467	1.2397	1.2324	1.2249		1.58	1.29	1.08	0.920
200.0	40.00	30.21			1.2705	1.2634	1.2560	1.2484		1.75	1.42	1.18	1.01
200.4	50.00	10.07			1.2449	1.2378	1.2305	1.2232		1.56	1.27	1.05	0.898
200.4	50.00	20.14			1.2681	1.2611	1.2538	1.2464		1.73	1.40	1.17	0.995
200.0	50.00	30.21			1.2924	1.2850	1.2776	1.2700		1.91	1.54	1.28	1.09
200.4	60.00	10.07			1.2664	1.2591	1.2520	1.2444		1.71	1.39	1.15	0.976
200.0	60.00	20.14			1.2901	1.2829	1.2753	1.2678		1.89	1.53	1.26	1.07
200.0	60.00	30.21			1.3137	1.3065	1.2988	1.2911		2.10	1.69	1.40	1.18
225.3	40.00	10.07			1.2367	1.2296	1.2225	1.2150		1.50	1.23	1.03	0.881
225.2	39.98	20.12			1.2595	1.2525	1.2451	1.2376		1.65	1.35	1.12	0.958
225.0	50.00	10.07			1.2585	1.2514	1.2442	1.2366		1.63	1.34	1.12	0.953
225.0	50.00	20.14			1.2817	1.2744	1.2670	1.2594		1.82	1.47	1.22	1.04
225.0	60.00	10.07			1.2802	1.2729	1.2653	1.2578		1.78	1.44	1.21	1.03
225.0	60.00	20.14			1.3032	1.2958	1.2882	1.2805		1.98	1.60	1.32	1.12

Table 3 Density and viscosity for acidic copper sulfate solutions containing Fe(II), Fe(III) or As(III).

concen. (g/l)			density (g/cm ³)						viscosity (cP)				
H_2SO_4	Cu	M	temp. (°C)						temp. (°C)				
			20	25	40	50	60	70	25	40	50	60	70
25	50	Fe(II) 5.0	1.1483	1.1456	1.1381	1.1328	1.1268	1.1202	1.58	1.12	0.922	0.778	0.669
25	50	10.0	1.1607	1.1583	1.1507	1.1451	1.1391	1.1324	1.68	1.19	0.979	0.828	0.704
25	50	15.0	1.1739	1.1707	1.1631	1.1575	1.1514	1.1446	1.78	1.26	1.03	0.866	0.766
50	30	5.0	1.1155	1.1128	1.1053	1.0999	1.0939	1.0873	1.34	0.959	0.796	0.673	0.579
50	30	10.0	1.1280	1.1255	1.1179	1.1120	1.1060	1.0994	1.42	1.02	0.839	0.709	0.609
50	30	15.0	1.1410	1.1379	1.1300	1.1245	1.1183	1.1117	1.50	1.07	0.885	0.747	0.618
200	40	5.0	1.2257	1.2219	1.2116	1.2051	1.1980	1.1907	1.93	1.37	1.12	0.949	0.813
200	40	10.0	1.2373	1.2334	1.2230	1.2163	1.2088	1.2016	2.03	1.44	1.17	0.986	0.843
200	40	15.0	1.2483	1.2452	1.2347	1.2278	1.2206	1.2131	2.15	1.51	1.24	1.04	0.889
25	50	Fe(III) 5.0	1.1516	1.1484	1.1410	1.1352	1.1290	1.1223	1.60	1.13	0.936	0.783	0.669
25	50	9.9	1.1670	1.1637	1.1557	1.1500	1.1437	1.1369	1.74	1.23	0.995	0.835	0.713
25	50	14.9	1.1823	1.1789	1.1706	1.1645	1.1579	1.1507	1.87	1.32	1.06	0.883	0.756
50	30	5.0	1.1181	1.1158	1.1083	1.1030	1.0975	1.0916	1.37	0.978	0.809	0.685	0.589
50	30	9.9	1.1336	1.1313	1.1236	1.1178	1.1116	1.1049	1.48	1.04	0.860	0.725	0.621
50	30	14.9	1.1494	1.1469	1.1389	1.1329	1.1266	1.1197	1.59	1.13	0.923	0.777	0.663
200	40	5.0	1.2279	1.2267	1.2144	1.2076	1.2007	1.1935	1.98	1.40	1.14	0.965	0.826
200	40	9.9	1.2426	1.2392	1.2288	1.2221	1.2150	1.2076	2.13	1.50	1.23	1.03	0.881
200	40	14.9	1.2574	1.2539	1.2433	1.2365	1.2293	1.2220	2.31	1.62	1.32	1.10	0.934
25	50	As(III) 5.0	1.1404	1.1382	1.1310	1.1255	1.1192	1.1129	1.50	1.07	0.885	0.747	0.639
25	50	10.0	1.1457	1.1435	1.1360	1.1306	1.1245	1.1180	1.52	1.08	0.889	0.756	0.641
50	30	5.0	1.1078	1.1054	1.0981	1.0926	1.0867	1.0803	1.28	0.925	0.766	0.650	0.559
50	30	10.0	1.1457	1.1108	1.1032	1.0977	1.0917	1.0852	1.29	0.927	0.768	0.651	0.561
200	40	5.0	1.2186	1.2154	1.2051	1.1984	1.1915	1.1842	1.85	1.32	1.08	0.914	0.785
200	40	10.0	1.2228	1.2205	1.2101	1.2032	1.1963	1.1890	1.86	1.33	1.09	0.916	0.793

を単位として表した。

3・1 密度

図1に密度の温度に伴う変化の代表的な例を示した。 H_2SO_4 濃度200および50g/lの一連の溶液に対する結果を示したが、いずれの組成の溶液においても密度は温度の上昇にしたがって直線的に減少している。各溶液の密度の温度変化は温度の一次式として

表すことができ、その温度係数は硫酸濃度が高くなるにしたがって大きくなる傾向がみられた。 CuSO_4 濃度が一定のもとでは、 H_2SO_4 濃度が高い方が密度の温度変化が大きくなっている。

図2,3にはそれぞれ CuSO_4 , H_2SO_4 濃度に伴う溶液密度の変化の例を示した。酸性 ZnSO_4 溶液の場合と同様に溶液の密度は温度および他の成分の濃度が一定のもとでは CuSO_4 あるいは

Fig. 1 Variation of density with temperature.

Fig. 2 Variation of density with the concentration of CuSO_4 at 60°C .

H_2SO_4 濃度に伴って直線的に増加しており、それぞれの濃度 (mol/l) の一次式として表すことができた。図 2 には 60°C における結果を示したが、 CuSO_4 濃度に伴う密度の増加の度合は H_2SO_4 濃度が高くなるにしたがって小さくなることが見られた。他の温度でもこれと同様な傾向がみとめられた。

図 3 は異なる CuSO_4 濃度の溶液について密度と H_2SO_4 濃度の関係を示したものである。 H_2SO_4 濃度に伴う密度の変化は CuSO_4 濃度が高い場合には小さく、また温度が低いほど大きくなることが示されている。

実際の銅の電解精製では Fe, Ni および As が電解液中の代表的な共存金属イオンとして検出されている。 H_2SO_4 濃度 200 g/l および 50 g/l でそれぞれ $\text{Cu } 40\text{ g/l}$ および 30 g/l を含む溶液を基準液として、これに NiSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, As_2O_3 を加えた場合の各金属イオンの濃度 (mol/l) に伴う密度の変化を図 4 に示した。 CuSO_4 および H_2SO_4 に対しては該当する組成の溶液のそれぞれの分析濃度から基準溶液の濃度を差し引いた値を用いた。各成分の濃度に伴う密度の増加はいずれも直線でよく表すことができた。本実験の硫酸濃度では、 As_2O_3 は溶液中に H_3AsO_3 の形で溶解していると考えられる⁸⁾。

図 1 から 4 に示した密度の変化を考慮し、溶液の密度の全測定結果を各金属イオンの分析濃度および温度 ($^\circ\text{C}$) の関数として表す実験式を求めた。温度が $20\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で溶液の密度は (1) 式で表すことができた。硫酸および各金属イオンの分析濃度はそれぞれ mol/l で表し、[] で示した。

$$\rho (\text{g/cm}^3) = 1.0087 - 4.1 \times 10^{-4} t - (1.0 \times 10^{-4} [\text{H}_2\text{SO}_4] + 1.4 \times 10^{-4} [\text{M}]) t + 6.26 \times 10^{-2} [\text{H}_2\text{SO}_4] - 5.7 \times 10^{-3} [\text{M}] [\text{H}_2\text{SO}_4] + 0.1570 [\text{M}] \quad (1)$$

Fig. 3 Variation of density with the concentration of H_2SO_4 .

Fig. 4 Variation of density with the concentrations of various metal ions and sulfuric acid.

ここで

$$[\text{M}] (\text{mol/l}) = [\text{Cu}] + 0.98 [\text{Ni}] + 0.93 [\text{Fe}(\text{II})] + 1.15 [\text{Fe}(\text{III})] + 0.50 [\text{As}(\text{III})] \quad (2)$$

である。(1) 式によって密度の全測定結果を表したときの標準偏差は 0.0007 g/cm^3 と非常に小さい値となった。図 1～3 の実線は (1) 式によって計算した結果であり、実測値ときわめてよい一致を示している。

3・2 粘性係数

(1) 粘性係数の溶液組成に伴う変化 図 5, 6 にそれぞれ CuSO_4 および H_2SO_4 濃度に伴う粘性係数の変化の例を示した。溶液の粘性係数は温度の低下および CuSO_4 あるいは H_2SO_4 濃度の増加と共に大きくなり、濃度の増加に伴う粘性係数の上昇は温度が低いほど大きい。また、 CuSO_4 , H_2SO_4 濃度が高くなるにしたがって粘性係数の上昇の度合が大きくなり、この傾向は温度が低いほど顕著になることがみられた。他の H_2SO_4 あるいは CuSO_4 濃度一定の場合でもこれと同様な傾向がみられ、粘性係数の濃度依存性を表す実験式を求める計算では粘性係数の CuSO_4 あるいは H_2SO_4 濃度に伴う変化をそれぞれの 2 次式で表した。

さらに、 CuSO_4 濃度に伴う粘性係数の上昇は H_2SO_4 濃度が高いほうが、また、 H_2SO_4 濃度の影響は CuSO_4 濃度が高いほうが顕著に現れる傾向がみられた。

図 7 に NiSO_4 濃度にもなる粘性係数の変化の一例を銅の電解精製の条件に近い H_2SO_4 濃度 200 g/l , 60°C に対して示した。粘性係数は各 CuSO_4 濃度で、 NiSO_4 濃度の増加に伴って上昇する。溶液中の Ni, Fe, As による粘性係数の変化の例を図 8 に示し

Fig. 5 Variation of viscosity with the concentration of CuSO_4 . Fig. 6 Variation of viscosity with the concentration of H_2SO_4 .

た。ここでは溶液の Fe(III) 、 Fe(II) 、 Ni 、 As(III) の分析濃度に対して粘性係数を示した。 H_2SO_4 および CuSO_4 については 3・1 で既に述べた通りである。金属硫酸塩濃度に伴う粘性係数の変化は H_2SO_4 および As_2O_3 の添加によって生じる H_3AsO_3 による変化に比較して大きいことが明らかにみられた。2 価金属の硫酸塩はほぼ同様な影響を示すが、 FeSO_4 、 NiSO_4 による粘性係数の変化は CuSO_4 による上昇よりもわずかに大きい。

これらの傾向を考慮し、溶液の粘性係数を各金属イオンの分析濃度を用いて表す実験式を求めた。各温度における測定値に対し (3) 式の形の実験式で良好な近似が得られた。密度に対する実験式におけると同様に、各金属イオンの分析濃度を mol/l で表し、[] で示した。

$$\eta(\text{cP}) = K_0 + K_1[\text{H}_2\text{SO}_4] + K_2[\text{H}_2\text{SO}_4]^2 + K_3[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{M}] + K_4[\text{M}] + K_5[\text{M}]^2 \quad \dots (3)$$

ここで

$$[\text{M}](\text{mol/l}) = [\text{Cu}] + 1.10[\text{Ni}] + 1.05[\text{Fe(II)}] + 1.38[\text{Fe(III)}] + 0.25[\text{As(III)}] \quad \dots (4)$$

である。

それぞれの温度における各係数の値および標準偏差を表 4 に示した。(3) 式による計算値は図 5、6 および 7 に実線で示したが実測値ときわめてよい一致を示している。

銅電解液の粘性係数の組成に伴う変化の傾向を明らかにするために、酸性硫酸銅溶液の粘性係数を測定対象とした組成全域にわたって 25 および 60 °C に対して示すと図 9 のようになる。 H_2SO_4

Fig. 7 Variation of viscosity with the concentration of NiSO_4 . H_2SO_4 200 g/l, t 60 °C.

Fig. 8 Variation of viscosity with the concentration of various metal ions and sulfuric acid.

Table 4 Coefficients and standard deviations for Eq. 3 at various temperatures.

$$\eta = K_0 + K_1[\text{H}_2\text{SO}_4] + K_2[\text{H}_2\text{SO}_4]^2 + K_3[\text{M}][\text{H}_2\text{SO}_4] + K_4[\text{M}] + K_5[\text{M}]^2$$

Temp. (°C)	K_0	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	σ (cP)
25	0.905	0.111	0.043	0.083	0.456	0.296	0.007
40	0.669	0.068	0.036	0.057	0.304	0.205	0.007
50	0.559	0.058	0.030	0.039	0.248	0.162	0.005
60	0.476	0.051	0.026	0.025	0.215	0.124	0.004
70	0.412	0.047	0.021	0.019	0.180	0.105	0.004

Fig. 9 Variation of viscosity with the concentrations of components.

Fig. 10 Variation of viscosity with temperature.

および CuSO_4 のいずれも溶液の粘性係数を上昇させるが、 CuSO_4 濃度に伴う変化が大きく、この影響は H_2SO_4 濃度の増加とともに一層顕著に現れている。とくに、温度が低いほど CuSO_4 濃度の上昇に伴う粘性係数の増加が大きいことが示されている。

(2) 粘性係数に及ぼす温度の影響 H_2SO_4 濃度が 200 および 50 g/l の溶液の粘性係数の温度に伴う変化を図 10 に示した。いずれの H_2SO_4 濃度でも粘性係数の温度に伴う変化は CuSO_4 濃度が高いほど大きいことがわかる。また、粘性係数の温度依存性は H_2SO_4 濃度が高い方がより大きく現れている。

溶液の粘性係数、 η 、の温度に伴う変化を表す式として

$$\eta = \eta_0 \exp(E_V / RT) \quad (5)$$

がある。本実験の測定温度範囲における各溶液の粘性係数の温度変化も(5)式で表すことができた。Hotlos and Jaskua⁶⁾ は粘性の温度依存性を表す活性化エネルギー項の値として 38 組成の溶液に対する平均値、16.28 kJ/mol、を用いたが前報⁷⁾ で報告した酸性 ZnSO_4 溶液の場合と同様に、酸性 CuSO_4 溶液においても E_V の値は各 H_2SO_4 濃度で CuSO_4 濃度と共にほぼ直線的に増加し、この直線の傾きは H_2SO_4 濃度に伴ってほぼ直線的に増加していることが認められた。これらのことを考慮して(5)式の形の実験式で測定結果を表すと、 η_0 (cP)、 E_V (kJ/mol) は

$$\eta_0 (\text{cP}) = 0.00209 + 0.0005 [\text{H}_2\text{SO}_4] + (0.00013 - 0.00051 [\text{H}_2\text{SO}_4]) [\text{Cu}] \quad (6)$$

$$E_V (\text{kJ/mol}) = 14.920 + (1.440 + 0.398 [\text{H}_2\text{SO}_4]) [\text{Cu}] \quad (7)$$

となった。図 10 の実線はこれらの値を用いて(5)式によって計算した結果であり、 η_0 および E_V に対してここに示した簡単な組成依存性を考えて計算した値が実測値とほぼ合致している。

(3) 粘性係数の Padova のモデルによる整理 著者らは一連の硫酸酸性硫酸塩溶液について、電解質の解離平衡および水和殻に含まれる水の濃度の推定に基づいて粘性係数、電気伝導度^{9) 10)} の測定結果の整理を試みている。酸性 ZnSO_4 水溶液のデータを中心とした試算については別報⁹⁾ に詳細を記した。以下にその概略と本系に適用した結果を述べる。

硫酸塩水溶液を、球状の水和殻に包まれたイオン、水和水を一部に含むイオン対あるいは裸のイオンが水に懸濁しているものと考え、これらの懸濁粒子が溶液中で占める体積分率 ϕ を計算し、これに基づいて粘性係数のデータを整理した。

硫酸および硫酸塩をそれぞれ濃度 C_2, C_3 (mol/l) で含む 1000 ml の水溶液について考える。この溶液中の溶質の見かけのモル体積 ϕ_V を

$$\phi_V = (1000 - n_1 V_1^0) / (C_2 + C_3) \quad (8)$$

で表し、溶液密度の実測値 ρ および純水の密度 ρ_0 を用いて

Fig. 11 Viscosity vs volume fraction of hydrated solutes in solutions at 25°C.

$$\phi_V = 1000 (\rho_0 - \rho) / (C_2 + C_3) \rho_0$$

$$+ (M_2 C_2 + M_3 C_3) / (C_2 + C_3) \rho_0 \quad (9)$$

によって計算した。ここで n_1, V_1^0 はそれぞれ溶液中の水の濃度および純水のモル体積である。また、 M_2, M_3 は溶質の分子量である。一方、水和に関与する水の濃度、 m_H は

$$m_H = ((C_2 + C_3) \phi_V - (C_2 V_{in}(2) + C_3 V_{in}(3))) / \Delta V \quad (10)$$

によって求めた。ここで、 V_{in} は水溶液中の各種イオンの体積から求めた溶質自体が占める固相体積、 ΔV は水分子がイオンによって拘束されることによって生ずるその体積収縮の 1 モル当りの平均値 (Padova によって示された -2.1 ml/mol ¹¹⁾ を用いた) である。水溶液中の各イオンが占める体積は Padova^{11) 12)}, Noyes¹³⁾, Millero¹⁴⁾, Glueckauf¹⁵⁾ および Stokes¹⁶⁾ らの水溶液中のイオンの有効半径の値を用いて算出した。

溶液中の懸濁粒子の占める体積分率 ϕ は

$$\phi = (1000 - [\text{H}_2\text{O}]_f V_1^0) / 1000 \quad (11)$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_f = n_1 - m_H \quad (12)$$

によって表した。ここで $[\text{H}_2\text{O}]_f$ はイオンからの拘束を受けない自由な水の濃度である。

各溶液の粘性係数の測定値 η と純水の粘性係数 η_s の比、 $\eta_r = \eta / \eta_s$ 、の対数をこの ϕ に対してプロットすると図 11 のようになる。ここでは酸性 ZnSO_4 溶液に対する結果も併記した。いずれの系でも、広い組成範囲にわたって粘性係数が Padova¹⁶⁾ が示した

$$\ln(\eta / \eta_s) = K \phi / (1 - \lambda \phi) \quad (13)$$

なる関数で表される 1 本の曲線によって整理することができた。ここで K, λ は定数であり、 ZnSO_4 および CuSO_4 の両系に対して等しい値をとり、それぞれ 1.3 および 0.55 となった。

4. 結 言

銅の電解精製、電解採取の電解液の組成を中心とした酸性硫酸銅溶液および実操業で多くみられる共存硫酸塩を含む溶液の密度および粘性係数を測定した。

溶液の密度、 ρ (g/cm³)、は

$$\rho (\text{g/cm}^3) = 1.0087 - 4.1 \times 10^{-4} t - (1.0 \times 10^{-4} [\text{H}_2\text{SO}_4] + 1.4 \times 10^{-4} [\text{M}]) t + 6.26 \times 10^{-2} [\text{H}_2\text{SO}_4] - 5.7 \times 10^{-3} [\text{M}] [\text{H}_2\text{SO}_4] + 0.1570 [\text{M}]$$

で表すことができた (標準偏差 0.0007 g/cm³)。ここで

$$[\text{M}] (\text{mol/l}) = [\text{Cu}] + 0.98 [\text{Ni}] + 0.93 [\text{Fe(II)}] + 1.15 [\text{Fe(III)}] + 0.50 [\text{As(III)}]$$

[] はそれぞれの金属イオンの分析値 (mol/l) である。

粘性係数は各温度で硫酸および硫酸塩の濃度の 2 次式で表すことができた。粘性係数の溶液組成に伴う変化を測定を行なった酸、硫酸銅濃度全域に対して図示し、金属硫酸塩濃度に伴う粘性係数の上昇が大きいことを示した。

温度に伴う粘性係数の変化は、
 $\eta(\text{cP}) = \eta_0 \exp(E_V/RT)$
 の形でよい近似で表すことができ、
 $\eta_0(\text{cP}) = 0.00209 + 0.0005 [\text{H}_2\text{SO}_4] + (0.00013$
 $- 0.00051 [\text{H}_2\text{SO}_4]) [\text{Cu}]$
 $E_V(\text{kJ/mol}) = 14.920 + (1.440 + 0.398 [\text{H}_2\text{SO}_4]) [\text{Cu}]$
 となった。

密度の値を用いて算出した溶液中の溶質が占める体積分率に対して粘性係数の値を整理することができた。

参 考 文 献

- 1) H.D. Holler and E.L. Peffer: J. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), 1021
- 2) M. Eisenberg, C.W. Tobias and C.R. Wilke: J. Electrochem. Soc., 103 (7) (1956), 413
- 3) A.V. Buzhinskaya, L.L. Kandyba, P.S. Kondrashova and A.I. Migina: Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 47 (7) (1974), 1486
- 4) A.J. Arvia, J.C. Banza and J.S.W. Carrozza: Electrochimica Acta, 11 (1966), 881
- 5) D.C. Price and W.G. Davenport: Metall. Trans. B, 11B (1) (1980), 159
- 6) J. Hollos and M. Jaskula: Hydrometallurgy, 21 (1988) 1
- 7) 梅津良昭・蘇慶泉・戸沢一光: 日本鉱業会誌, 104, 1209 (1988), 829
- 8) J.F. Ferguson and J. Gavis: Water Res., 6 (1972), 1259
- 9) 蘇慶泉・梅津良昭・戸沢一光: 東北大学選研集報, 44, No. 1, (1988), 113
- 10) Qing-quan Su, Yoshiaki Umetsu and Kazuteru Tozawa: Proceedings of International Conference on Hydrometallurgy, Beijing, China, (1988)
- 11) J. Padova: J. Chem. Phys., 39 (1963), 1552
- 12) J. Padova: J. Chem. Phys., 40 (1964), 691
- 13) R.M. Noyes: J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962), 513
- 14) F.J. Millero: J. Phys. Chem., 73 (1969), 2417
- 15) E. Glueckauf: Trans., Faraday Soc., 61 (1965), 914; 64 (1968), 2423
- 16) R.H. Stokes and R.A. Robinson: Trans. Faraday Soc., 53 (1957), 301
- 17) J. Padova: J. Chem. Phys., 38 (1963), 2635

○転勤・転居

〔 〕は旧

森田郁男 018-56 大館市十二所字上太沢 1

番 日本化薬製造(株)大館工場(専務)

将積一夫 100 千代田区丸の内 1-8-2

同和鉱業

高田利男 107 港区赤坂 6-11-1 協海外貿易開発協会 電 505-5981 [金属事業団]

門田昌三 三井金属鉱業本社 [彦島]

小田良剛 " [玉野]

丹野文夫 " [八戸]

小川久雄 " 技術情報室[日本メサライト]

中島喜教 " 電子材料事業本部企画室

米田 寿 836 大牟田市大字唐船 2081

三井金属鉱業(株)薄膜材料事業部[本社]

高橋貫治 010 秋田市山王中島町 10-22

同和工営(株)秋田支店 [仙台支店]

林 嘉宣 182 調布市佐賀町 1-3-15

虎岩明德 879-22 大分県北海部郡佐賀関町

西古宮 21号 [日立]

黒田裕史 103 中央区日本橋室町 2-1-1

三井鉱山(株) [三井石炭鉱業]

西井 理 102 千代田区九段北 4-2-6

応用地質(株)海外事業部 [浦和]

電 234-0811 (自: 0489-58-6128 三郷市)

田代 淳 440 豊橋市芦原町字芦原 高師

グリーンハイッ D-5 電 0532-47-3735

(勤務先: 松原建設)[石灰石鉱業協会]

松隈和馬 211 川崎市幸区小倉 1-1-E1105

日本 L.P. ガス協会[福岡鉱山保安監督局]

石井洋一 112 文京区大塚 3-2-1 文京ビル

応用地質(株)

富吉恭一郎 239 横須賀市ハイランド 4-

49-8

菊本伸夫 105 港区浜松町 2-4-1 世界貿易

センタービル 30F 三菱金属(株)東京輸出

支店米国銅製錬室

平山英男 879-22 港区虎ノ門 2-10-1

日本鉱業(株)金属事業本部

石川峯生 938 黒部市天神新 8 日本亜鉛(株)

箕浦 潤 017-02 秋田県鹿角郡小坂町

同和鉱業(株)小坂製錬所

西岡紘一 247 横浜市栄区本郷台 3-35-1-

702

渡部信雄 105 港区虎ノ門 1-25-5 34 森ビ

ル(財)自動車走行電子技術協会

[三井造船]

野村貴弘 105 港区虎ノ門 2-10-1

共同石油(株)直売部石炭課

佐々木健次 706 玉野市日比 2-2-22

吉原守泰 464 名古屋市中区新池町 1-22

-2 三井物産(株)東山社宅 1-202

斎藤英臣 679-33 兵庫県朝来郡生野町口銀

谷 418 (勤: 三菱金属生野工場)

○移 転 (8月14日)

三井金属資源開発(株) 140 品川区大井 1

-23-1 カクタビル 電 778-6011

三井金属工芸(株) 130 中央区日本橋 2

-26-6 三洋ビル 電 5687-0221

○公害資源研究所(新役職)

中山 哲男 燃料保安部長

山尾信一郎 産業保安部長

厨川 道雄 首席研究官

半田 啓二 資源開発部開発システム研究

室長

○地質調査所

石原舜三 所長就任 [東北工試所長]

○訃 報

高橋麟太郎氏 東大冶金 7 年卒 工博

4 月 22 日急性心不全のため死去 82 才

北大名誉教授, 元千葉工大教授

自宅: 107 港区南青山 5-1 南青山第 1

マンション 709 号

佐藤享司氏 東理大化学 39 年卒 工博

急性心不全のため死去 52 才

北海道工業開発試験所勤務中急逝された。

下谷高瀧氏 東大資源 42 年卒 工博 45 才

東大助教授(資源開発工学科) 病氣療

養中の所 7 月 14 日 18:10 死去

自宅: 135 江東区東洋 4-4-13-906 (恵

子夫人)

実家: 151 渋谷区代々木 5-29-8-608

山縣四郎氏 東大冶金 2 年卒 三菱金属(株)

相談役 元社長 86 才 8 月 2 日 15:39

日本医科大学付属第 2 病院にて心不全の

ため死去 8 月 30 日青山斎場にて社葬の

予定 自宅: 世田谷区奥沢 6-9-3

会田俊夫氏 京大機械 16 年卒 工博 京大

名誉教授(精密工学科) 4 月 14 日死去

自宅: 602 京都市上京区油小路通下立売

上ル近衛町 165 73 才

天野勲三氏 京大鉱山 19 年卒 工博

8 月 11 日死去 66 才

元住友金属(株) 元秋田大学教授

自宅: 206 多摩市桜ヶ丘 1-25-1

喪主: 天野昌子夫人 0423-75-6675

9 月 10 日桜ヶ丘団地集会所にて本葬予定