■■■ 論文

亜鉛浸出液の浄液に関する研究*

— 亜ヒ酸, 銅イオン, 亜鉛末によるコバルト浄液法の反応機構 —

山下 智 司¹ 大久保 昌 和²
後 藤 佐 吉³ 篠 杏 洲³

Purification of Zinc Leaching Solution

— Mechanism of removal of cobalt by zinc dust with arsenious oxide and copper ion —

by Satoshi YAMASHITA¹, Masakazu OHKUBO², Sakichi GOTO¹ and Kyoshu HATA¹

1. Chiba Institute of Technology, Narashino-shi, Chiba 275

2. Toshiba Tungaloy Co., Ltd., Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210

Cobalt precipitation by zinc dust with co-addition of arsenious oxide and copper ion in a practical operation was simulated by the experiments using a galvanic cell with a diaphragm and this mechanism for removal of cobalt was explained as follows; a galvanic cell was formed between zinc dust and copper particles, which were precipitated first by zinc dust, and cobalt is deposited on copper particles by this galvanic cell and arsenious oxide in a solution accelerated the rate of precipitation of cobalt by co-deposition of As-Co. The anode side reaction of this galvanic cell is $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ and a main cathode reaction is $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$. Cobalt is difficult to be precipitated on copper without arsenious oxide. The galvanic current between zinc and copper becomes higher by addition of arsenious oxide. The over potential of the cathode reaction shifts the cathode potential to be lower potential than the deposition potential of Co-As, and this Co-As easily deposits on copper cathode with hydrogen.

KEY WORDS: Zinc, Hydrometallurgy of Zinc, Impurity, Cobalt, Zinc Dust, Arsenious Oxide

1. 緒 言

亜鉛焼鉱の浸出液中には多くの不純物が含まれている。不純物の多くは亜鉛末による置換沈殿により除去できるが、コバルトは単純な置換沈殿では除去され難い。また、亜鉛の湿式製錬の最終段階である電解採取のとき、電解液中にコバルトがあると水素過電圧が小さくなり、電流効率を悪くすることが知られている。

したがって、亜鉛末によるコバルト除去については、今までにも多くの研究が発表されている。それらの報告は次のように要約できる^{1)~8)}。

- 1) 亜鉛末のみによるコバルト除去は非常に悪い。
- 2) 亜鉛末と銅イオンが共存する状態では、一旦、沈殿除去されたコバルトは再溶解する。したがって、コバルトの除去率は悪い。
- 3) 亜鉛末と亜ヒ酸の共存状態では、コバルトの除去は亜鉛末のみによる場合より悪い。亜ヒ酸添加により亜鉛末の腐食溶解が促進され、塩基性硫酸亜鉛の沈殿物を生成する。

4) 亜鉛末とともに亜アンチモン酸を添加した場合も亜ヒ酸の場合と同様にコバルトの除去は悪い。

5) 亜鉛末は銅イオンと亜ヒ酸(または、亜アンチモン酸)を共存させることにより、コバルトをよく除去できる。

6) 銅イオンの存在下で、亜鉛とアンチモンまたは、亜鉛と錫の合金を用いても、コバルトをよく除去できる。

7) 亜鉛末と Hg^+ イオンの共存状態では、コバルトの除去速度は亜鉛末のみにくらべると遅い。溶液中には亜鉛末の腐食の結果生成されると考えられる塩基性硫酸亜鉛は認められない。

8) 亜鉛末と Hg^+ イオンと銅イオンを共存させると、コバルトはよく除去される。

9) 亜鉛末、亜ヒ酸および銅イオンが共存するときには、カドミウムは置換沈殿され難い。

10) 鉄族金属は亜鉛イオンが大量に存在する硫酸塩溶液においては析出の過電圧が高い、すなわち、亜鉛末により置換除去され難い。福島ら⁶⁾はこの理由を陰極部における水酸化亜鉛の生成によるとしている。

実操業では、コバルトは銅イオン、亜ヒ酸(または、亜アンチモン酸)を共存させることにより、亜鉛末によって置換除去されている。この浄液機構は現在までにある程度解明されているが、完全とはいえない。著者らは、まず銅イオンが亜鉛末と置換沈殿して、亜鉛末上で銅と亜鉛のガルバニ電池が構成され、この銅上にガルバニ電流によって液中のコバルトがヒ素とともに、還元されて化合物を形成し、析出除去され则认为している¹⁾。

* 1996年3月25日受付 4月11日受理 資源・素材学会平成2年度春季大会にて一部発表 Today's Technology for the Mining and Metallurgical Industries, MMIJ and IMM (London) Joint Symposium, October, (1989)にて一部発表

1. 正会員 工博 千葉工業大学講師 金属工学科

2. 千葉工業大学大学院(現 東芝タンガロイ(株))

3. 正会員 工博 千葉工業大学非常勤教授 金属工学科

[著者連絡先] FAX 0474-78-0329 (千葉工大・金属)

キーワード: 亜鉛, 湿式製錬, 不純物, コバルト, 亜鉛末, 亜ヒ酸

本報告においては、銅、亜硫酸による上述のコバルト除去の促進機構を明確にするために、イオン交換膜を隔膜とする電解槽を用いて銅と亜鉛のガルバニ電池を構成させ、このガルバニ電池によるコバルト除去について検討した結果と、隔膜電解法と比較するため亜鉛板による直接置換法について検討した結果も述べる。

隔膜電解法を用いることにより、亜鉛末上で生ずると考えられる銅と亜鉛のガルバニ電極を隔膜で厳密に分離でき、陰極あるいは陽極との間に起きる反応を、それぞれ他方の反応による液組成の変動なしに把握できるので、亜鉛末のみによる置換反応との差を明確にすることができる。

コバルト浄液に及ぼす因子として電解液温度、pH、亜硫酸添加法、亜硫酸添加量、銅粉末添加量、銅イオン添加量、銅極表面積などを取り上げて検討した。

2. 試料および実験方法

特級試薬の無水硫酸亜鉛、亜硫酸、硫酸コバルト、銅粉、亜鉛粉を使用した。銅（厚さ0.3 mm）、亜鉛板（厚さ1 mm）は市販のものである。

Fig. 1に実験装置を示す。ポリプロピレン製容器を陰イオン隔膜（AMV 旭硝子（株）製、溶液に接する面積は5.0 cm × 8.0 cm）で仕切り、一方には銅板（溶液に接する面積は7.8 cm × 5.0 cm）を陰極としてもう一方には亜鉛板（銅板と同じ面積）を陽極として入れる。電解液を電槽に入れる前に、あらかじめ銅板と亜鉛板を電解槽の外で接続しておき、実験前に銅板からの銅の溶解を防止するようにした。これは電解液中の銅イオンの影響を明確にしたいためである。

亜鉛板の入っている方には純硫酸亜鉛水溶液（ Zn^{2+} 150 g/dm³）300 cm³を入れる。銅板のある電槽にはコバルト 20 mg/dm³を含む硫酸亜鉛水溶液（ Zn^{2+} 150 g/dm³）300 cm³を入れ、この溶液に一定量の亜硫酸（0.1 g/dm³）および銅粉（1.0 g/300 cm³）を入れる。両室は二軸攪拌機により攪拌速度10.7 s⁻¹で攪拌する。なお、電解槽は恒温槽を用いて一定温度に保持し、陰極室（銅極側）pHは反応の進行に伴い上昇するので硫酸溶液（0.2 mol/dm³）を滴下し一定に保った。亜硫酸はAs₂O₃の粉末、またはAs₂O₃をあらかじめ水溶液としたものを硫酸亜鉛溶液に添加した。以降の結果においては、特に断らない限りは亜硫酸は水溶液として添加したものである。

実験中に両極間に流れる電流、両極の電位を測定し、所定時間ごとに採取した溶液中のコバルト、ヒ素および銅の濃度を求めた。銅とコバルトは原子吸光法により、ヒ素はジエチルジチオカルバ

ミン酸銀（Ag-DDC）法によって発色させる比色法により分析した⁹⁾。また、電解中のAsH₃ガス発生の確認には、5%臭化水銀メタノール溶液に浸して作成した検出紙を陰極上部にセットし、その発色により確認する方法によった。

亜鉛板による直接置換法の場合はFig. 1の陽極室（亜鉛電極側）のみを使用し、液量に対する電極表面積の比を隔膜電解の場合と同じにして実験した。

3. 実験結果および考察

3・1 液温の影響

コバルト除去に及ぼす液温の影響をFig. 2に示す。温度上昇に伴いコバルト除去速度は大きくなるが、60℃以上ではほとんど変わらない。このときの溶存ヒ素濃度の変化も同じ傾向であった。しかし両極間に流れる電流はFig. 3に示されるように、60℃以上においても温度が高いほど多く流れている。またその曲線は、実験の初期では急激に小さくなり、時間の経過とともに少し上昇する傾向があることが分かる。Fig. 2に示されるコバルト除去の傾向も、実験初期には、除去速度の小さい誘導期があることを示しており、流れるガルバニ電流の小さい時間とこの誘導期がほぼ一致している。

この実験において、コバルトはガルバニ電池作用で銅極、および銅極に接触した銅粉末上に析出することが確かめられた。

コバルト除去について、その除去速度が溶液中のコバルト濃度に比例すると仮定すると、

$$\log\left(\frac{[\text{Co}]_t}{[\text{Co}]_{\text{int}}}\right) = -kt \quad \dots\dots\dots (1)$$

の関係が満たされなければならない。ただし、

$[\text{Co}]_t$: ある時間 (t) における溶液中のコバルト濃度

$[\text{Co}]_{\text{int}}$: 溶液中のコバルト初期濃度

k : 見かけの反応速度定数（電流の関数となる）

t : 時間

この関係をFig. 4に示す。この図から、明らかに実験初期の誘導期を除けば、直線関係となり(1)式を満たしている。この直線の勾配から見かけの反応速度定数 k を求めアレニウスプロットした結果をFig. 5に示す。60℃までは直線関係を示しているが、80℃ではこの直線からは大きくはずれている。

温度60℃以上においても、前記したように温度が高いほどガルバニ電流は大きくなっている。これは温度の高いほど、陰極銅板上の水素過電圧が低くなり、 H^+ イオンが還元されやすく、そのため電流値が大きくなったためと考えられる。しかし、これに比例してコバルトやヒ素除去速度が大きくなっていないが、これ

Fig. 1 Experimental Apparatus.

Fig. 2 The effect of temperature on removal of cobalt.

Fig. 3 The effect of temperature on galvanic current between two electrodes.

Fig. 4 The effect of temperature on removal of cobalt. — plotting of $\log (C/Co)$ against time —

Fig. 5 Arrhenius' plot, $\log k$ against $1/T$ from the data of Fig. 4.

は電極から離れた銅粉上の析出コバルトの再溶解速度が高温ほど大きくなっているためであると考えられる。実際の亜鉛末、亜ヒ酸、銅イオンによるコバルト浄液の場合には、温度が高いほど、コバルト除去速度は大きい、これは沈殿した銅粉のほとんどすべてが亜鉛末と接触していて、コバルトの再溶解が少ないためと考えられる。

3・2 陰極液 pH の影響

コバルト除去およびガルバニ電流に及ぼす陰極液 pH の影響を Fig. 6 に示す。pH = 3.8 以下ではコバルト除去速度は小さくなっているが、pH = 3.8 と 4.5 においてはほとんど変わらない。また、このときのガルバニ電流は pH = 4.5 では小さいが、pH がさらに低くなると電流は大きくなる。これは水素イオン濃度がた

Fig. 6 The effect of pH of cathode electrolyte on removal of cobalt and galvanic current.

Fig. 7 The effect of the forms of As_2O_3 , powder or solution on removal of cobalt.

Fig. 8 The effect of additional method of As_2O_3 on concentration of As(III) in the solution.

きくなると、水素発生の平衡電位が上がり、ガルバニ電流が大きくなるためと思われる。しかし、コバルトの析出は抑えられている。これは pH が低いと、コバルト析出の過電圧が高くなり、コバルトが析出し難いこと、また銅粉が電極から離れたときに、銅粉上に析出していたコバルトが、低い pH の溶液に再溶解しやすくなっていることも一因になると考えられる。

Lowson⁵⁾, Gonzalez¹⁰⁾は亜鉛末、亜ヒ酸（または、亜アンチモン酸）、銅イオンによるコバルト除去に及ぼす pH の影響を調べている。それによると pH = 3 以下ではコバルトの除去は悪く、また pH を調節せずに自然にまかせる場合には、時間の経過に伴い塩基性硫酸亜鉛の沈殿が生成され、亜鉛末の表面の活性化が悪くなり、コバルトの除去が悪くなるとしている。

3・3 亜ヒ酸添加法の影響

コバルト除去に及ぼす亜ヒ酸添加法の影響を Fig. 7 に示す。亜ヒ酸を水溶液で添加した場合の方が、粉末のまま添加した場合よりもコバルトの除去速度ははるかに大きい。しかし、このとき両極間に流れる電流はほとんど同じであった。また、溶存ヒ素濃度に及ぼす亜ヒ酸添加法の影響を Fig. 8 に示す。水溶液で添加した場合の溶存ヒ素濃度は最初 75 mg/dm^3 であるが、時間とともに大きく減少して行く。これに対して粉末で添加した場合、亜ヒ酸は溶けにくく、溶存ヒ素濃度は常に 0.15 mg/dm^3 以下であった。したがって、コバルトの除去は亜ヒ酸が溶解していないと、加速されないことが分かる。また、Fig. 7 にはコバルト 20 mg/dm^3 , 60°C , 亜ヒ酸添加量 0.1 g/dm^3 の条件で、300 分間ガルバニ電池によりコバルト、ヒ素を表面に析出した銅板を再使用した結果も示してある。ただし、この場合には陰極室には亜ヒ酸を添加していない。コバルトは実験開始時には除去されるが、ある程度除去されるとコバルトはそれ以上は除去されなくなる。後の Fig. 9 に示される亜ヒ酸無添加の場合に比べ、コバルト除去速度は大きい、溶液中のヒ素濃度が少ないので、コバルトの除去速度はそれほどには大きくならない。しかし、ガルバニ電流は亜ヒ酸を 0.1 g/dm^3 添加した場合と同様に大きいものであった。これは電極表面のヒ素、コバルト濃度があらかじめ高いので、実験初期から電極表面における水素過電圧は低い。したがって、ガルバニ電流は大きい、溶液中の亜ヒ酸濃度が低いと、コバルトの除去は悪いことが分かる。

この2つの実験から、コバルトを効率よく除去するには、ガルバニ電流を大きくし、さらに、コバルトと共析する不純物が溶液に存在することが必要なことが分かる。ヒ素がこの条件を満足させている。

Fig. 9 The effect of additional amount of As_2O_3 on removal of cobalt.

Fig. 10 The effect of additional amount of As_2O_3 on galvanic current.

Fig. 11 The effect of additional amount of copper powder and addition of copper ion on removal of cobalt.

3・4 亜ヒ酸添加量の影響

コバルト除去に及ぼす亜ヒ酸添加量の影響を Fig. 9 に示す。亜ヒ酸を加えない場合、コバルト除去速度は極めて小さく、亜ヒ酸を加えると添加量の増加に伴い大きくなる。しかし、 $30 \text{ mg}/300 \text{ cm}^3$ ($0.1 \text{ g}/\text{dm}^3$) 以上加えてもそれ以上には大きくならない。また、実験開始後 200 分、すなわちほぼ溶存ヒ素がなくなるときに、亜ヒ酸をさらに追加すると、図中星印で示すように、遅くなったコバルト除去速度が再び大きくなっている。

ガルバニ電流に及ぼす亜ヒ酸添加量の影響を Fig. 10 に示す。ガルバニ電流は亜ヒ酸を添加すると、添加しないときに比べて若干大きくなるが、さらに添加量を大きくしてもあまり変わらない。コバルト除去速度は亜ヒ酸濃度が $0.1 \text{ g}/\text{dm}^3$ 以上では、ガルバニ電池作用によるコバルト除去が少し悪い傾向にある。亜鉛末によるコバルト除去の戸沢らの研究¹⁾でも同じ傾向を示している。

3・5 銅粉末添加量の影響

これまでの実験では、陰極の表面積を大きくするために銅粉末を添加している。そこでコバルト除去に及ぼす銅粉末添加の影響を調べた。その結果を Fig. 11 に示す。銅粉を $0.5 \text{ g}/300 \text{ cm}^3$ ($1.67 \text{ g}/\text{dm}^3$) 銅極室に添加した場合は無添加の場合に比べると除去速度は少し大きくなる。これは、銅粉末が電極に接触したときに、銅極の表面積が大きくなるのでコバルト除去速度が大きくなったものと思われる。さらに、それ以上の銅粉を加えてもコバルト除去速度はほとんど変わらない。これは銅粉末をさらに加えても電極に接する銅分の割合が少なくなり、銅極に接触しない銅が多くなる。そのため電極として作用する銅表面積を一定以上に増加することができなかったため、これ以上にコバルト除去速度を大きくできないものと思われる。銅粉末の添加量はコバルトの除去には大きな影響を及ぼしていないといえる。

3・6 添加銅イオンの影響

次に、銅極室に銅粉末の代わりに銅イオンを $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$ の濃度になるように CuSO_4 を添加した。この実験においては、銅粉末と銅イオンの影響をはっきりさせるため、銅粉末は添加していない。結果は、前節の銅粉末添加量の影響を示した Fig. 11 に破線で示されている。銅イオン添加によりコバルトの除去速度は、実験初期には少し遅くなるが、時間の経過に伴い、銅イオンを添加した場合と無添加の差はほとんどなくなることが分かる。すでに、亜鉛と銅によりガルバニ電池が形成されている場合には、コバルトの除去速度は銅イオンの共存により促進されるのではなく、ヒ素との共存によりガルバニ電池の陰極銅上に析出されやすいことが分かる。

実際の亜鉛末によるコバルトの置換析出の場合にも、溶液中の

銅イオンが亜鉛末によって置換される速度は大変に速く、そのあと、コバルトがヒ素とともに除去されることが知られている。この現象はガルバニ電池の構成による本実験により、よく説明できる。

3・7 陰極銅表面積の影響

以上のように銅粉末、銅イオンの添加は、コバルト除去の速度には、あまり影響を及ぼさないことが分かった。次に、亜鉛板の表面積を一定とし、ガルバニ電池を構成する銅の電極表面積を変えて実験した。その結果を Fig. 12 に示す。電極表面積が小さくなると、コバルトの除去速度は明らかに小さくなっている。Fig. 12 には溶液中のヒ素濃度の変化が一緒に示されているが、ヒ素の除去速度も銅板表面積により大きく影響を受ける。また、表面

Fig. 12 The effect of surface area of cathode copper on removal of cobalt and concentration of As(III) in the solution.

Fig. 13 Relation between amount of sulfuric acid to keep pH 3.8 and quantity of electricity.

Table 1 Relation between surface area of electrode, quantity of electricity and additional amount of sulfuric acid to keep pH 3.8.

No.	surface area of cathode copper (cm ²)	quantity of electricity (coulomb)	amount of sulfuric acid (mol)
A	165	1,300	6.9×10^{-3}
B	100	780	4.2×10^{-3}
B/A	0.61	0.60	0.61

積が大きいくほど、ガルバニ電流も大きくなっている。銅板表面積 165 cm² の場合において、実験中に流れた積算電気量（クーロン）と pH を 3.8 に一定に保つために滴下した硫酸量との関係を Fig. 13 に示す。

この電気量と必要な硫酸モル数の関係は

(1) 式の電極反応によると考えたときの電気量と水素イオンの消費量とはほぼ等しい。すなわち、ガルバニ電流による陰極反応は(1)式が主なものであることが分かる。しかし、コバルトとヒ素は陰極銅の上に析出しており、この反応は

によるものと思われる。

実験後の銅陰極表面上には黒色の析出物が認められた。この試料の X 線解析では金属銅のみが認められ、化合物 CoAs は確認できなかった。しかし、EPMA 分析では Co と As の X 線像がほぼ一致している析出物が見られることから両者は共存しており、コバルトとヒ素はともに析出するものと思われる。Fugleberg²⁾、Lowson⁵⁾ は亜ヒ酸と銅イオンが共存するとき、亜鉛末で置換析出されたコバルトは CoAs であるとしているが、Lowson も CoAs を X 線回折で確認しているわけではなく、析出物中のコバルトとヒ素の化学分析の結果から、この化合物を推測しているにすぎない。また戸沢¹¹⁾¹²⁾ らも、本報告と同様に EPMA によってこの化合物の存在を推定している。

コバルトの含有量は少なく、この(2)式の反応に消費される電気量は、溶液中のコバルト、ヒ素の量から計算すると、約 160 クーロンにすぎない。しかし、実際に流れた電気量は Table 1 に示すように 1,300、および 780 クーロンである。すなわち、銅極上での反応は(1)式による水素イオンが還元され水素ガスが発生する反応が主であることが分かる。

また、ヒ素の一部は次の反応によって、銅極から AsH₃ として発生することが検知紙の黒変したことで確かめられた。さらに実

験後の極板上の析出物中のヒ素量に溶液中の溶存ヒ素を加えた量と初期溶存ヒ素量の物質収支が合わないことも確認している。この反応は(3)式によるものであろう。

亜鉛極上での反応は

である。しかし、pH が低い場合ガルバニ反応に加えて亜鉛の自己腐食反応、すなわち、

が起こって、亜鉛の一部はガルバニ電流とは無関係に溶解する。

Table 1 から、コバルト除去速度、水素イオンの還元速度、ガルバニ電気量のいずれも銅極表面積に比例することが分かる。

一方、銅極の表面積を一定として、亜鉛極の面積を変えた場合には、コバルト除去速度、ガルバニ電気量、水素イオン還元速度のいずれも何ら変化が認められなかった。

また、電解中の電極電位と両極間に流れる電流の変化を Fig. 14 に示す。亜鉛極の電位はほぼ一定の値を示し、亜鉛の平衡電位に近い。銅極の電位ははじめ高いが、急激に低くなり、続いて徐々に上昇する。そして両極間に流れる電流も銅極の電位に対応して、一旦小さくなるが、銅電位の上昇に伴い再び大きくなる。ガルバニ電流は亜鉛極の電位に影響を受けるのではなく、銅極の電位により大きく影響を受けることが分かる。すなわち、銅極における電極反応、および分極がこのガルバニ電池の起電力を支配するといえる。

この実験で構成されるガルバニ電池は、

$$Ri = (E_{\text{Zn}} + ai) - (E_{\text{Cu}} + bi) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、

R : 隔膜を含む溶液の抵抗（電池の内部抵抗）

i : ガルバニ電流

$E_{\text{Zn}} + ai$: 電流 i における亜鉛極の電位

$E_{\text{Cu}} + bi$: 電流 i における銅極の示す電位

亜鉛と銅極は電解液の外部で短絡されているから、このガルバニ電池の外部抵抗は溶液抵抗 R に比べて、無視できるほど小さく、また、Fig. 14 に示されるように、亜鉛極の電位はガルバニ電流に無関係にほとんど一定となっている。すなわち、(6) 式の亜鉛電極の分極係数 a はゼロとみなすことができる。しかし、銅極の電位は大きく変化する。(6) 式は

$$Ri = E_{\text{Zn}} - (E_{\text{Cu}} + bi) \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。

Fig. 14 から、縦軸に(7)式の右辺 $E_{\text{Zn}} - (E_{\text{Cu}} + bi)$ を横軸に

Fig. 14 Change of electrode potentials of anode and cathode, and galvanic current.

Fig. 15 Relation between galvanic current and cell voltage.

Fig. 16 Difference between cobalt removal by zinc plate and that by galvanic cell.

Table 2 Standard electrode potential of the component of electrolyte.

electrode reaction	$E^0(\text{V})$	$E^{*1}(\text{V})$
Zn/Zn^{2+}	-0.763	-0.748
Co/Co^{2+}	-0.277	-0.34
$\text{AsH}_3/\text{HAsO}_2$	-0.180	-0.44 ^{*2}
$\text{CoAs}/\text{HAsO}_2, \text{Co}^{2+}$	-0.073	-0.29 ^{*3}
H_2/H^+	0.00	-0.25
$\text{Cu}_3\text{As}/\text{HAsO}_2, \text{Cu}^{2+}$	+0.19	- ^{*4}
As/HAsO_2	+0.247	-0.065 ^{*5}
Cu/Cu^{2+}	+0.337	-

The values of* were calculated as follows:

- *1 Temp.: 333K, pH: 3.8,
Conc.: Zn^{2+} 2.3, Co^{2+} 0.0003, As 0.0005 mol/dm³
 *2 $\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{AsH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$
 $p_{\text{AsH}_3}: 0.01 \text{ atm}$
 *3 $\text{HAsO}_2 + \text{Co}^{2+} + 3\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{CoAs} + 2\text{H}_2\text{O}$
 *4 $\text{HAsO}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}^+ + 9\text{e}^- = \text{Cu}_3\text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$
 *5 $\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$

電流 i をプロットして, Fig. 15 に示す。明らかに, 直線関係を示す。そして, この直線の勾配から, 隔膜を含めた溶液の抵抗 R は $R = 1.83 \Omega$ となる。

前にも述べたように, 陰極銅上での主な電極反応は水素イオンの放電によるものであり, 水素過電圧は陰極銅のヒ素, コバルトの存在により小さくなるが, この陰極電位はまた, ヒ素-コバルトの析出の電位より負の値でなければならない。

電解液中のコバルト, ヒ素, 銅, 亜鉛ならびにそれらの化合物の標準単極電位を Table 2 に示す。Fig. 14 に示される陰極電位は, 亜鉛以外のすべての成分は還元される平衡電位であることを示している。

3・8 亜鉛板の直接置換によるコバルトの除去

コバルト 20 mg/dm³, 亜ヒ酸 0.1 g/dm³ を含む硫酸亜鉛溶液中に, 隔膜電解法で用いた銅板と同じ表面積を持つ亜鉛板を浸漬し, ガルバニ反応と亜鉛板との直接置換反応とのコバルト除去速度を比較した。この場合は, 溶液中には銅イオンは含まれない。その結果を Fig. 16 に示す。隔膜電解法の方がコバルト除去速度が速いことが分かる。また, pH = 3.8 と一定に保つために必要な硫酸の消費量は亜鉛直接置換の場合には 20.3 mol, 隔膜電解の場合では, 9.3 mol となり, 亜鉛の消費量は直接置換の場合の方が約 2.2 倍も大きくなっており, しかもコバルトの除去は遅くなっている。

実際の亜鉛末による浄液においても, 亜鉛末はまず銅イオンと置換反応し, 生じた銅粒子と亜鉛末とが接触してガルバニ電池を構成し, このガルバニ電池の作用でコバルトはヒ素とともに銅の上に析出され, このためにコバルトの除去が促進されるものと考えられる。

4. 結 言

亜ヒ酸, 銅イオン共存下での亜鉛末による亜鉛浸出液からのコバルト除去の機構をイオン交換膜を用いた隔膜電解により調べて, 次のことが明らかになった。

1. 亜鉛, 銅の接触によるガルバニ電池でコバルトは銅の上にヒ素とともに析出, 除去されることが確かめられた。

2. コバルトは亜ヒ酸と共存することにより, よく除去されるが, これはコバルトは CoAs として除去されるものと考えられる。ヒ素がないとコバルトはガルバニ電池作用により, 銅上に析出され難い。

3. 亜ヒ酸添加溶液からガルバニ電池によるコバルト除去に及ぼす電解液温度の影響は大きい。銅イオンと亜ヒ酸共存のもとでの亜鉛末による除去と, まったく同じ傾向にあることが判明した。

4. 溶液の pH を一定としたときのガルバニ電池の場合には, コバルト除去に対する電解液の pH の影響はあまり大きくないが, pH が低いとコバルトの除去速度は遅くなる傾向がある。亜鉛末による場合には, Lowson らは溶液の初期 pH が低いほど, コバルト除去速度は速いとしているが, これは初期 pH が高いと塩基性硫酸亜鉛の析出がコバルト除去を妨げるものと説明されている。このガルバニ電池による実験では, pH を一定とし, 塩基性硫酸亜鉛の析出を防いでいるため, 亜鉛末による結果とは異なるものと思われる。

5. 亜ヒ酸は水溶液で添加した方が, 粉末で添加する場合よりコバルト除去速度は速くなるが, 添加量 0.1 g/dm³ 以上にしてもコバルト除去速度は変わらない。

6. 陰極銅表面積はコバルト除去速度に大きく影響を及ぼす。銅粉末, 銅イオンを添加するとコバルト除去速度が少し大きくなるのは, したがって, ガルバニ電池の銅極の表面積を大きくしたためであると思われる。

7. 銅極での反応は, 主に水素イオンの還元であり, この電極反応の過電圧により, 銅極は CoAs の析出電位以下に分極される。亜鉛極においては亜鉛の溶解反応が起こる。

8. 隔膜電解法と亜鉛板による直接置換法(ただし亜ヒ酸を含むが銅イオンを含まない)を比較した場合, 溶液に対する表面積が等しいときコバルトの除去速度は隔膜電解法の方が大きい。また亜鉛の消耗は直接置換の方が多い。

このように, コバルトはガルバニ電池による電解作用で銅上に析出除去されることが分かった。そして, この結果から亜鉛末の代わりに, 外部電源を用いて電解液中のコバルトを除去する研究を行った。その結果については次に発表したい。

おわりに, この研究の一部は, 文部省科学研究費補助金一般研究(C)研究課題番号 01550527 によって行った。また多くの亜鉛電解工場から, 現場のデータを提供して頂き, 本研究を遂行するための貴重な指針とすることができた。記して関係各位に謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 後藤佐吉 (1956): 日本鉱業会誌, Vol. 72, p. 413-419
- 2) Fugleberg, A., Jarvinen, A. and Sipila, A. (1980): Lead-Zinc-Tin '80, TMS-AIME, p. 157
- 3) 戸沢一光 (1981): 最近の亜鉛製錬の進歩と展望, 日本鉱業会, p. 101
- 4) Yamashita, S., Okubo, M., Goto, S. and Hata, K. (1989): MMIJ/IMM Joint Symposium 1989, Kyoto, p. 83-90
- 5) Lowson, F. and Nhan, Le Thi (1981): Hydrometallurgy '81, G4, Chem. Eng. Soc.
- 6) Tanabe, K., Ohgai, T., Akiyama, T. and Fukushima, H. (1995): An International Symposium on the Extraction and Application of Zinc and Lead, MMIJ and CIM, p. 303-309
- 7) 横本邦伸 (1968): 日本鉱業会誌, Vol. 84, p. 1650-1656
- 8) Zeng, Qing-heng and Chou, Shi-zhen (1985): International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc, p. 127-140
- 9) たとえば JIS M 8132-1986: 鉱石中のヒ素定量法
- 10) Gonzalez-Domingues, J. A. (Cominco Research), (June, 1995): Private letter
- 11) 戸沢一光・西村忠久・Miguel A. Malaga (1988): 日本鉱業会春季大会講演要旨集, p. 237
- 12) Tozawa, K., Nishimura, T., Akahori, M. and Malaga, M. A. (1992): Hydrometallurgy, Vol. 30, p. 445-461