湿式亜鉛製錬工程におけるシリカの基礎的挙動について*

池 信 省 爾¹ 田 原 浩 志²
西 山 文 浩³ 河 原 正 泰⁴

Behavior of Silica in the Zinc Refinery Process

by Seiji IKENOBU^a, Koji TAHARA^b, Fumihiro NISHIYAMA^c and Masayasu KAWAHARA^d

- a. Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. Corporate Management Division Tokyo 141-8584 Japan
(Corresponding author E-mail: s_ikenobu@mitsui-kinzoku.co.jp)
b. Graduated School of Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto
860-8555, Japan (At present: Daido Steel Co., Ltd.)
c. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University
d. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Professor

In recent year, it is necessary to treat imported ore in zinc hydrometallurgy because of stable demand of material and depletion of domestic mine. However, the imported ore often contains a lot of impurities. Among them, SiO_2 complicates solid-liquid separation after leaching process. The cause of this degradation is understood that Zn_2SiO_4 produced in roasting process is leached in leaching process, and then supersaturated silica solves in solution. In previous research, it was reported that solid-liquid separation was improved by increasing of pH and temperature, and seed method was effective for reducing SiO_2 concentration. However, mechanism of the solid-liquid separation improvement hasn't been well understood. The purpose of this paper is to obtain the knowledge for the effects of temperature, pH and impurities on silica polymerization.

- (1) Solution temperature influences the colloidal silica polymerization, and the polymerization is promoted as the temperature is elevated.
- (2) In the solution of pH range from 1 to 3, the polymerization rate is almost the same. When pH is raised to 4, the polymerization rate has been promoted.
- (3) Hydrolysis reaction of Fe and Al influences the decreasing of SiO_2 concentration by rising pH in field test.
- (4) Addition of silica seed has greatly reduced the ionic and colloidal silica in the solution.

KEY WORDS: Zinc Refinery, Silica, Zinc Silicate, Solid-liquid Separation, Colloid, Gel

1. 結 言

日本国内の亜鉛鉱山は、2006年豊羽鉱山を最後にすべて閉山した。その結果現在の国内製錬所は、主な原料として海外鉱を使用している。そのため不純物の品位は、経験のないレベルまで上昇している。著者らは、鉱石中のシリカに注目した。

亜鉛精鉱に混入しているシリカは、焙焼炉において Zn_2SiO_4 を生成する。 Zn_2SiO_4 は硫酸酸性溶液に容易に溶解する。溶出したシリカは処理方法を誤るとゲル化し、固液分離特性を悪化させることがわかっている。このため溶出したシリカを固液分離の容易な形態で沈殿させる技術が必要になる。この解決策としては、いくつかの方法が提案されている¹⁻⁵⁾。しかしながら、シリカの沈殿反応に及ぼす諸因子の影響は明確にされていない。

そこで本研究では、シリカをイオン状シリカとコロイド状シリ

カ及び固体シリカに分類し、シリカの沈殿反応に及ぼす諸因子の影響について調査した。

2. 試料および実験方法

2・1 Zn_2SiO_4 作成

本実験では、まず溶解試験のための試料作成及び焙焼工程における Zn_2SiO_4 の生成に関して速度論的な考察を行うために Zn_2SiO_4 を合成した。 ZnO と SiO_2 をモル比 2:1 で混合し、ペレット状に成形した試料をそれぞれ 1000, 1100, 1200℃の所定温度に設定した電気炉内で所定時間加熱保持後、炉内で室温まで放置した。なお ZnO 、 SiO_2 は、酸化亜鉛(試薬1級)、二酸化珪素(無水珪酸、沈降性、試薬特級)をそれぞれ使用した。

2・2 Zn_2SiO_4 への反応率の決定

Zn_2SiO_4 の反応率の決定には X 線回折の内部標準法を用いた。硫酸溶液中において ZnO は pH2.5 以上 (70℃) の条件でも浸出されるが、 Zn_2SiO_4 は浸出されない。そこで、この特性を利用し、1200℃で 12h 加熱して作成した試料を pH2.8 (70℃) の条件で 5 時間浸出試験を行い、試料中の ZnO だけを硫酸溶液で浸出させた。その後、70℃の純水で残渣をリパルプ洗浄し、得られた浸出液を ICP 発光分光分析装置によって未反応の Zn 濃度を定量した。そして、分析の結果と加熱前の試料中の Zn_2SiO_4 量から反応率を

*2007 年 7 月 27 日受付 12 月 8 日受理

1. 普通会員 三井金属鉱業(株) 経営企画部

2. 熊本大学大学院生 自然科学研究科 マテリアル工学専攻 (現 大同特殊鋼(株))

3. 熊本大学大学院生 自然科学研究科 マテリアル工学専攻

4. 普通会員 工博 熊本大学教授 自然科学研究科 マテリアル工学専攻
[著者連絡先] FAX: 03-5437-8074 (三井金属・池信)

E-mail: s_ikenobu@mitsui-kinzoku.co.jp

キーワード: 亜鉛製錬, シリカ, ジンクシリケート, 固液分離, コロイド, ゲル

Fig.1 X-ray diffraction pattern of a calcine of zinc refinery.

決定した。さらに、作成した試料に対して 30wt% の Al_2O_3 を添加して X 線回折を行い、 Zn_2SiO_4 の (140) 面の回折ピーク強度 I と内部標準物質である Al_2O_3 の (104) 面の回折ピーク強度 I_s との比 I/I_s を求め、反応率とピーク強度比との関係から検量線を作成した。次に、それぞれ各温度で所定の時間まで加熱した試料に対しても同様に 30wt% の Al_2O_3 を添加して X 線回折を行うことで I/I_s を求め、前述の方法で作成した検量線を用いて反応率を決定した。なお未反応の SiO_2 はクオーツであり、予察試験を行いあらかじめ溶存するシリカとの反応に影響の無いことを確認した。

2・3 硫酸浸出

2・1 の方法に従い 1200℃ で焼成した Zn_2SiO_4 を硫酸溶液で浸出を行った。しかしその際、過去の研究から Zn_2SiO_4 は硫酸酸性浴中において pH が 2.5 未満でないと溶解しないという報告がある⁶⁾。そこで、まず、pH = 1、温度 70℃ の条件で Zn_2SiO_4 を溶解した。コロイド状イオンその後、水酸化ナトリウム溶液を加えることで pH を 1, 2, 3, 4 に調整し、ホットスターラーの保温機能により溶液の温度を 70, 90℃ に調整した。調整後攪拌を行い、それぞれ 1, 2, 3, 4 時間ごとに試料をサンプリングした。サンプリングした試料は No.5C のろ紙を用いて吸引ろ過を行った後適宜希釈し、試料中の各種シリカ濃度を吸光度法により定量した。なお初期シリカ濃度は、 Zn_2SiO_4 の添加量と反応率から計算して求めた。

2・4 金属添加試験

実操業で処理されている亜鉛焼鉱には Zn 以外にも多くの不純物が含まれている。そこで、本実験では不純物がシリカの重合に及ぼす影響を調査した。対象とする金属元素は湿式亜鉛製錬の工程で主に溶液に含まれている Fe, Al, Mg, Mn, Ca の 5 種類とし、それぞれ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 を Zn_2SiO_4 溶解後に試験溶液に加えることで実験を行った。また、Fe に関しては $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を溶解したままでは二価の Fe^{2+} が存在するため、過マンガン酸カリウム溶液を加えることで Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化した。

試験後、各種金属濃度を ICP-AES にて定量した。

2・5 固体シリカ添加試験

メタケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を純水で溶解する。その後溶液の pH を 4、温度を 70℃ に調整し、1h 攪拌した後溶液をろ過し、得られた沈殿物を乾燥した。沈殿物にはナトリウムが付着している可能性があるため、その沈殿物をさらに 70℃ の純水で洗浄した後 No.5C のろ紙でろ過し、ろ紙上に残った沈殿物を固体シリカとした。添加試験においては、固体シリカを SiO_2 として 40g/L 添加した。

2・6 モリブデン黄吸光度法

溶液中のシリカは、イオン状シリカ、コロイド状シリカ、固形

Fig.2 X-ray diffraction pattern of calcine roasted at 1200℃ for 12h.

Fig.3 X-ray diffraction pattern of leach residue (pH2.8, 70℃, 5h).

物シリカに区分される。本実験ではこれら各種形態のシリカを測定するためにモリブデン黄吸光度法を用いた。以下に各種シリカの分析方法及び特徴について示す。なお分析手法は、JIS K0101:1998 44 を参照した。

(1) イオン状シリカ 試料溶液を No.5C (保留粒子径 1μm) のろ紙を用いてろ過を行った。ろ過した溶液を 50ml 採取し、塩酸 (1+1) 1ml とモリブデン酸アンモニウム溶液 (100g/L) 2ml とを加えて振り混ぜ、5 分間放置する。その後、波長 430nm の吸光度を測定することで濃度を分析した。

(2) コロイド状シリカ No.5 C のろ紙を用いてろ過した溶液 100ml を四フッ化エチレン樹脂製ビーカーにとり、炭酸水素ナトリウムを 0.2g 加えた。その後沸騰水浴に入れ、20 分間加熱した。放冷後、塩酸 (1+1) で中和し pH を約 5 に調整し、第 1 項の手順でイオン状シリカを分析した。この分析で得られた濃度はもともとイオン状であったシリカを含んだ濃度 (溶存シリカ) であるため、第 1 項で測定したイオン状シリカの濃度との差をとることでコロイド状シリカの濃度を得ることができる。

(3) 固体シリカ 浸出したシリカの濃度から溶存シリカの濃度を差し引くことで濃度を求めた。

3. 結果および考察

3・1 Zn_2SiO_4 の生成

(1) 亜鉛焼鉱の X 線回折結果 Fig. 1 に神岡鉱業株式会社亜鉛製錬工場で製造された焼鉱の X 線回折結果を示す。主に ZnO のピークが見られるが、前述した固液分離特性悪化の原因となる Zn_2SiO_4 が生成していることが確認できた。

(2) Zn_2SiO_4 反応率の時間変化 Fig. 2 に 1200℃ で 12h 加熱した試料、また Fig. 3 にその試料を 2・2 節に示した pH2.8 で、ZnO のみの浸出試験を行い、そのときに生じた残渣の X 線回折結果を示す。浸出前と浸出後の結果とを比較すると、浸出後では ZnO のピークのみが消えており、 Zn_2SiO_4 は浸出せずに残渣中に残っていることがわかる。

 Fig. 4 Time-dependence of the formation ratio of Zn_2SiO_4 at various temperatures.

 Fig. 5 Relation between kt and t calculated by applying Jander's equation.

Fig. 4 に各温度で所定時間加熱保持した試料の保持時間と Zn_2SiO_4 生成の反応率との関係を示す。加熱温度が高いほど反応率は高くなり、時間とともにゆるやかに上昇していくことがわかる。

(3) Zn_2SiO_4 生成の速度論的考察 本固体反応を考察するため、Jander の提唱した粉末固-固反応についてのモデル⁷⁾を参考にした。

$$\{1 - (1 - R)^{1/3}\}^2 = kt$$

R ; 反応率, t ; 時間, k ; 速度定数

上式に本実験での結果を代入して得られた kt と加熱保持時間 t との関係を示したものが Fig. 5 である。いずれの温度においてもほぼ直線となった。そこで次に、反応速度定数の Arrhenius プロットから、反応の見掛けの活性化エネルギーを求めた。直線の傾きから見掛けの反応速度定数 k を求め、この対数 $\log k$ と絶対温度の逆数 T^{-1} をプロットしたものを Fig. 6 に示す。こちらほぼ直線関係が成立したため、この直線の傾きから本固体反応の見掛けの活性化エネルギーを求めると、約 231 kJ/mol となった。

3・2 シリカ沈殿試験

本実験で行った硫酸浸出によって Zn_2SiO_4 が溶解、沈殿する反応は以下の式で表される。

 Fig. 6 Relation between $\log k$ and T^{-1} .

また (1) 式の反応は速やかに進行するが、(2) 式の反応は溶出反応と比較し緩やかに進行する。前述のように、溶出したシリカは、処理方法を誤るとゲル化し固液分離特性を悪化させることがわかっている。本節においては、残渣の固液分離特性を向上させるために、(2) 式の反応に及ぼす諸因子の影響を知ることが重要であると考え、シリカをイオン状シリカ、コロイド状シリカ、固体シリカに分類し、それぞれの濃度変化に及ぼす諸因子の影響を調査した。

(1) 温度の影響 Fig. 7 に pH3 における初期シリカ濃度 4500 mg/L での溶液の温度が溶液中の各種シリカ濃度の変化に与える影響について示す。イオン状シリカが時間と共に減少し、コロイド状シリカが増加している。ここで 70℃ と 90℃ とを比較すると両者に差はほとんど見られない。しかし Fig. 8 に示すように溶液の pH が 4 の場合、70℃ と 90℃ ではイオン状シリカの濃度減少にはさほど差は見られないが、コロイド状シリカは、90℃ では、2 時間後から急速に減少していることがわかる。このことから、pH4 では溶液の温度は、コロイド状シリカの濃度に大きく影響を与えることがわかる。

(2) pH の影響 Fig. 9, 10 に溶液の pH が、シリカ濃度に及ぼす影響について示す。pH1-3 では、イオン状シリカ及びコロイド状シリカ濃度の経時変化に差は見られないが、pH4 ではイオン状シリカ、コロイド状シリカともに時間の経過とともに濃度が急速に低下している。

3・3 共存する金属元素の影響

これまで、金属不純物を含まない溶液を用いて検討を行った。しかし、実操業では、精鉱中に含まれる他の不純物が共存する。そこで、共存元素がシリカの沈殿反応に及ぼす影響を調査した。元素は、通常の亜鉛製錬工程の溶解液中に比較的高濃度で存在する Fe, Al, Mg, Mn, Ca の 5 種類を選択した。

(1) Fe 添加の影響 Fig. 11 に Fe を 1000 mg/L となるように添加した際の固体シリカ濃度の経時変化を示す。pH1, 2 では、変化が見られないが、pH3 では若干量ではあるが固体シリカの生成量が増加していることがわかる。また Fig. 12 からわかるように、pH3 では Fe の濃度が大きく減少している。このことから Fe が加水分解反応によって沈殿する際にシリカを共沈したためであると考えられる。

(2) Al 添加の影響 Fig. 13 に pH3 において Al を 1000 mg/L 及び 5000 mg/L 添加したときの固体シリカ濃度の経時変化を、

Fig.7 Time-dependence of ionic or colloidal SiO₂ concentration at pH3. Initial SiO₂ concentration : 4500mg/L

Fig.8 Time-dependence of ionic or colloidal SiO₂ concentration at pH4. Initial SiO₂ concentration : 4500mg/L

Fig.9 Effect of pH on the time-dependence of ionic SiO₂ concentration at 90°C. Initial SiO₂ concentration: 4500mg/L

Fig.10 Effect of pH on the time-dependence of colloidal SiO₂ concentration at 90°C. Initial SiO₂ concentration : 4500mg/L

Fig.11 Effect of pH on the time-dependence of solid SiO₂ concentration in the solution containing 1000mg/L Fe at 70°C. Initial SiO₂ concentration : 4500mg/L

Fig.12 Effect of pH on the time-dependence of Fe concentration in the solution containing 1000mg/L Fe at 70°C. Initial SiO₂ concentration : 4500mg/L

Fig.13 Effect of Al addition on the time-dependence of solid SiO_2 concentration in the solution of pH3.0 at 70°C .
Initial SiO_2 concentration : 4500mg/L

Fig.16 Effect of Mg,Mn,Ca addition on the time-dependence of colloidal SiO_2 concentration in the solution of pH3.0 at 70°C .
Initial SiO_2 concentration : 4500mg/L

Fig.14 Effect of Al addition on the time-dependence of ionic or colloidal SiO_2 concentration in the solution of pH3.0 at 70°C .
Initial SiO_2 concentration : 4500mg/L

Fig.17 Effect of the addition of solid silica on the time-dependence of colloidal SiO_2 concentration in the solution of pH1.0 at 70°C .
Initial SiO_2 concentration : 4500mg/L

Fig.15 Time-dependence of Al concentration in the solution of pH3.0 at 70°C .
Initial SiO_2 concentration : 4500mg/L

Fig. 14 にイオン状シリカ、コロイド状シリカの経時変化をそれぞれ示す。pH1, 2 では各種シリカ濃度の経時変化に Al 添加の影響は見られなかったため、その結果は省略した。pH3 では Al を 1000mg/L 添加した場合は各種シリカ濃度の変化は無添加の場合とほぼ変わらないが、Al を 5000mg/L 添加した場合はイオン状シリカが急激に減少し、コロイド状シリカがさほど増加することなく固体シリカが多量に生成している。Fig. 15 に示すように Al を 5000mg/L 添加した場合は、Al の濃度が約 1000mg/L 減少していることから、前述の Fe 添加の場合と同じように Al の加水分解反応による共沈が起ったと考えられる。また、Al1mol 当りの SiO_2 の共沈量は、1.35mol に対し、Fe1mol 当りの SiO_2 の共沈量は、0.47mol であり、Al の共沈能力が高いことがわかった。

(3) Mg,Mn,Ca 添加の影響 Fig. 16 に pH3 において Mg を 5000mg/L, Mn を 5000mg/L, Ca を 1000mg/L それぞれ添加した際のコロイド状シリカ濃度の経時変化を示す。図よりシリカ濃度の推移はすべて無添加の場合とほぼ変わらないことから、これらの金属イオンはシリカの重合に対する影響はないと考えられる。イ

オン状シリカ濃度も影響を受けなかった。

3・4 固体シリカ添加の影響

Fig. 17 に pH1 において固体シリカを添加した際のコロイド状シリカ濃度の経時変化に対する影響について示す。無添加の場合と比較するとコロイド状シリカが減少していることがわかる。イオン状シリカ濃度の経時変化も同様の傾向を示した。これはイオン状シリカ、コロイド状シリカが吸着作用によって溶液中から除去されたためと考えられる。また、固体シリカの添加は pH2, 3 においても同様に溶液中のシリカ除去に対して非常に効果的であった。

4. 結 言

本実験を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) Jander の提唱したモデルを用いた解析により、 Zn_2SiO_4 への反応の見掛けの活性化エネルギーは約 231kJ/mol であることがわかった。

- (2) 溶液の温度はコロイド状シリカの濃度に大きく影響を与え、温度が高い方がシリカ濃度の低減が促進する。
- (3) 溶液の pH が 1～3 ではシリカ濃度の経時変化に差は見られず、pH4 でシリカ濃度は、大きく減少する。
- (4) 実操業における pH 上昇によるシリカ濃度の減少には Fe や Al の加水分解反応による共沈が影響していると考えられる。また、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の方が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ よりも共沈効果が大きいことがわかった。一方 Mg, Mn, Ca などの影響はほとんど受けない。
- (5) 固体シリカの添加は pH に関係なく、イオン状シリカ、コロイド状シリカ両方の吸着除去に非常に効果的である。

References

- 1) Matthews I.G. and Elsner D.: U. S. Patent 3, 656, 941, (1972).
- 2) Fugleberg, S.P., and Poirjarvi: U. S. Patent 4, 148, 862 (1979).
- 3) Radino, H.L.: Aust Patent. 224. 195, 31 (1957).
- 4) Bodson, F. J. J.: U.S. Patent 3, 954, 937, 4 (1976).
- 5) S. Ikenobu and K. Shimokawa: Aust Patent. Application Au-A-36886 (1997).
- 6) S. Ikenobu: Lead-Zinc 2000 PA, (USA; 22-25 Oct. 2000.), pp. 427-435.
- 7) JANDER, W. E Z.: anorg. allgem. Chem., **163** (1927), 1-30.