温度 70 から 110 °C における硫酸第二鉄溶液 の加水分解によるゲーサイト沈殿*

佐々木 金一¹ 大塚 健治²
渡部 充³ 戸沢 一光⁴

Precipitation of Goethite by Hydrolysis Reaction in Ferric Sulphate Solutions between 70 °C and 110 °C

by Kin-ichi SASAKI¹, Kenji OOTSUKA²
Mitsuru WATANABE³ and Kazuteru TOZAWA⁴

1. Mining College, Akita University, Akita 010
2. NDK Electron Beam Inc.
3. Prof. Emeritus of Akita University
4. Prof. Emeritus of Tohoku University

A hydrolysis reaction was carried out by adding a certain amount of zinc oxide into the sulphuric acid acidified ferric sulphate solutions with various concentrations at 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C and 110 °C respectively for more than 168 hours. The composition of solutions and the precipitation of goethite, which were balanced with solutions at an equilibrium state when the hydrolysis reaction proceeded to completion, were examined. It was found that the precipitation of goethite occurred from the region where ferric ion concentration increased slightly with an increase of the sulphuric acid concentration to the region where ferric ion concentration increased suddenly. In the region where goethite was precipitated, the sulphuric acid concentration in the solution increased with raising temperature, e. g. the precipitation of goethite occurred in the solution with the sulphuric acid concentration up to 8.4 g/l at 70 °C, 11.8 g/l at 80 °C, 15.5 g/l at 90 °C, 16.5 g/l at 100 °C, and 21.0 g/l at 110 °C respectively. The ferric ion concentration increased with an increase of the sulphuric acid concentration at the same temperature, and decreased with raising temperature at the same sulphuric acid concentration. A plot of logarithmic value of sulphuric acid concentration against logarithmic value of ferric ion concentration showed a linear relationship which can be expressed by empirical formulas at the individual temperature.

KEY WORDS : Ferric Sulphate Solution, Hydrolysis, Precipitation of Goethite, Iron Removal

1. 緒 言

湿式亜鉛製錬浸出残渣の湿式処理法の一つにゲーサイト法 (Goethite Process) があり、有効な方法と考えられ、現在 V. M. 法としてベルギー国 Vieille Montagne のパーレン製錬所で採用されている¹⁾⁻³⁾。またこの V. M. 法により湿式亜鉛製錬浸出残渣処理を行う湿式亜鉛製錬所が南アフリカの Metallurgie Hoboken Overpelt に建設され、1974 年から稼働すると報告されている⁴⁾。V. M. 法の概要は既報に記した⁵⁾。V. M. 法による Fe³⁺ イオンの加水分解反応を詳しく検討することは湿式亜鉛製錬浸出残渣処理に限らず、銅、ニッケル、コバルトなどの非鉄金属湿式製錬において必ず直面する大量の Fe³⁺ イオン除去の問題解決に画期的な解答を与えるものと思われる。

硫酸酸性硫酸第二鉄溶液中の Fe³⁺ イオンを FeOOH として沈殿除去するゲーサイト法を検討するには、まず基本となる Fe₂(SO₄)₃ 溶液の加水分解反応が完了し、平衡に到達したときの溶液組成の決定とこの溶液と平衡する沈殿物組成の関係を各温度について明らかにする必要があり、既報で詳細に検討したように測定値は少なく、また研究者によって測定値に差異が認められる⁵⁾。

ゲーサイトが沈殿する加水分解反応は下記の式(1)

で表示される。ゲーサイトは溶液中の H₂SO₄ 濃度が低いとき沈殿するので、加水分解反応についての平衡実験を行う場合、Fe₂(SO₄)₃ 溶液の Fe³⁺ イオン初期濃度、H₂SO₄ 初期濃度を低くして加水分解反応を行わせ、生成する H₂SO₄ 濃度を低く抑える方法、または Fe₂(SO₄)₃ 溶液の Fe³⁺ イオン初期濃度を高くし、ZnO (または MgO) を中和剤として添加して加水分解反応を行わせ、生成する H₂SO₄ 濃度を調節し、加水分解反応進行度を制御する方法を採用するかどちらかになる。

Fe₂(SO₄)₃ 溶液の Fe³⁺ イオン初期濃度、H₂SO₄ 初期濃度を低

* 1996 年 12 月 24 日受付 1997 年 10 月 31 日受理

1. 正会員 工博 秋田大学助教授 鉱山学部物質工学科
2. 正会員 エヌ・デー・ケー加工センター(株) (元 秋田大学助手)
3. 工博 元 秋田大学助教授 鉱山学部物質工学科
4. 正会員 工博 元 東北大学教授 選鉱製錬研究所
〔著者連絡先〕 FAX 0188-37-0403 (秋田大・物質)

キーワード：硫酸第二鉄溶液、加水分解、ゲーサイト沈殿、鉄の除去

くして加水分解反応についての実験を行う場合、温度を一定にするとして沈殿する FeOOH と平衡する溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度の関係は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度、 H_2SO_4 初期濃度によって決定されるので、数多くの測定値を得ることは困難である。一方 Fe^{3+} イオン初期濃度の高い $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液を用いて加水分解反応実験を行う場合、生成する H_2SO_4 濃度を調節するために ZnO を添加する必要がある。その際、添加した ZnO は H_2SO_4 と反応して ZnSO_4 として溶解する。溶解したこの ZnSO_4 は加水分解反応に影響を及ぼし、純粋な $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応で得られる測定値と多少異なった値を示すことも考えられるが、 ZnO 添加量を変えることにより、加水分解反応進行度が制御されるために溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度関係の測定値が数多く得られる利点がある。

そこで本研究では $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液への ZnO 添加による方法を採用し、温度 70 から 110 °C にわたって実験を行い、 FeOOH と平衡する溶液組成、 FeOOH が沈殿する溶液中の H_2SO_4 濃度の上限値の決定、溶液組成変化と FeOOH 中の陽イオン、陰イオン含有率の関係、ゲーサイト法の最適温度を決定することを目的として実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験装置および方法

2・1 実験装置

温度 70, 80, 90 そして 100 °C の実験に 1 l 容量の三ツ口フラスコを使用した。加熱には恒温油槽を用いた。その詳細は既報に記した⁵⁾。温度 110 °C の実験にはオートクレーブを使用した。オートクレーブは 1 l 容量の電磁誘導回転攪拌機つきステンレス鋼製である。その詳細は既報に記した⁶⁾。

2・2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の作製

市販一級試薬の硫酸第二鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を純水 (イオン交換水) に溶解した。次いで一級試薬の硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) と過酸化水素 (H_2O_2) 水を添加して $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中の H_2SO_4 濃度を低下させた。その詳細は既報に記した⁵⁾。

2・3 実験方法

2・2 で作製した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 50 ml に純水を加えて正確に 500 ml にした後、1 l 容量の三ツ口フラスコに移した。溶液を攪拌しながら加熱し、所定温度に達したとき、市販特級試薬の ZnO と純水 50 ml を混合し、泥状にして溶液に加えた。168 時間 (3・2・1 に記述した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応の進行に伴う溶液中の Fe^{3+} イオン濃度変化と保持時間の関係から 168 時間の保持時間を採用した) 保持し、加水分解反応を行わせた。平衡に達せしめた後、三ツ口フラスコを水と水で急冷することにより冷却中に起こる加水分解反応を停止させ、所定温度で平衡に達したときの溶液組成が変化しないようにし、溶液と沈殿物を採取した。

温度 110 °C の場合、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 50 ml に純水を加えて正確に 500 ml にした。 ZnO と純水 50 ml を混合、泥状にして溶液へ添加した後、容量 1 l の丸底テフロンビーカーに移し、オートクレーブに装入し、密封した。攪拌しながら 168 時間加熱保持して平衡に達せしめた後、攪拌を中止し、試料採取管に連結してあるニードルバルブを開き、オートクレーブ内部の溶液と沈殿物を水と水で外側から冷却してある冷却蛇管を通して急冷しながら採取した。

採取した溶液ならびに沈殿物を No. 5C 定量ろ紙でろ過した。沈殿物は純水で洗浄した後、温度 105 ± 5 °C で乾燥した。ろ液については溶液密度の測定後、化学分析により Fe^{3+} イオン濃度、 Zn^{2+} イオン濃度、 SO_4^{2-} イオン濃度を定量した。沈殿物につい

ては化学分析により鉄、硫黄、亜鉛量を定量した。また X 線回折法により固相の同定を行った。

溶液密度の測定は比重びん法により温度 25 °C でを行い、溶液中の Fe^{3+} イオン濃度および沈殿物中の鉄はジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液を指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液により滴定し、 Zn^{2+} イオン濃度は XO (キシレノールオレンジ) を指示薬として EDTA (エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) 標準溶液により滴定した。溶液中の SO_4^{2-} イオン濃度および沈殿物中の硫黄は硫酸バリウム重量法で定量した。沈殿物中の亜鉛量は微量のために原子吸光法により定量した。なお本研究で表示する溶液中の H_2SO_4 濃度は、従来から行われている BaSO_4 として定量した総 SO_4^{2-} イオン濃度から Fe^{3+} イオン濃度に相当する SO_4^{2-} イオン濃度 (分子式で表示すると $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ となる) ならびに Zn^{2+} イオン濃度に相当する SO_4^{2-} イオン濃度 (分子式で示すと ZnSO_4 となる) を減じ、残りの SO_4^{2-} イオン濃度を遊離 SO_4^{2-} イオン濃度とし、この濃度から計算により求めた。その詳細は既報に記した⁵⁾。

3. 実験結果および考察

3・1 ZnO を添加した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の時間経過に伴う溶液中の Fe^{3+} イオン濃度および沈殿する固相の変化

平衡実験を行うに先立ち、所定温度に到達した種々の濃度の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1,000 ml に ZnO を添加し、加熱保持して加水分解反応を行わせた。回分方式により採取した溶液の化学分析値ならびに沈殿物の化学分析値、X 線回折法による固相の同定から加水分解反応が平衡に到達するのに要する時間を調べた。

温度 70 °C における溶液中の Fe^{3+} イオン濃度の経過変化を図 1 に示す。なお図 1 で温度 70 °C に到達し、 ZnO を添加したときを保持時間零時間とした。 Fe^{3+} イオン初期濃度 11.68 g/l、 H_2SO_4 初期濃度 0.91 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液へ ZnO 15.3 g/l 添加した場合 (図中○印) ならびに Fe^{3+} イオン初期濃度 18.10 g/l、 H_2SO_4 初期濃度 0.63 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液へ ZnO を添加した場合 (図中△印は ZnO 4.4 g/l、▽印は 8.4 g/l、□印は 18.2 g/l) とともに約 20 時間の保持期間中に溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は急激に低下することから、この期間は加水分解反応は急激に起こっている。72 時間以上保持すると Fe^{3+} イオン濃度は徐々に低下することから加水分解反応もゆるやかに起こっている。そして約 100 時間保持するとほぼ一定値に達する。また図 1 から $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の初期組成が同じときは ZnO 添加量の多い方が加水分解反応進行度が高くなり、溶液中の Fe^{3+} イオン濃度の低下が促進する。

Fe^{3+} イオン初期濃度 14.83 g/l、 H_2SO_4 初期濃度 1.75 g/l の

図1 保持時間と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度の関係 (70 °C)

図2 保持時間と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、沈殿する固相の関係 (90 °C)

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液が温度 90 °C に到達したとき ZnO 19.0 g/l 添加した場合の溶液中の Fe^{3+} イオン濃度 (図中○印)、沈殿する固相、固相中の鉄含有率 (図中□印) の経時変化を図 2 に示す。なお図 2 では温度 90 °C に到達し、 ZnO を添加したときを保持時間零時間とした。 ZnO 添加直後から保持時間 12 時間までは溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は急激に低下する。12 時間以上保持すると徐々に低下する。54 時間保持すると Fe^{3+} イオン濃度は一定値を示す。沈殿すると固相変化について検討した。 ZnO 添加直後の沈殿物は化学分析、X 線回折法による固相の同定から非晶質の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であることから下記の式(2)で表示する加水分解反応

が起こっている。保持期間 1.5 時間で $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ の沈殿物が化学分析、X 線回折法により同定されたことから下記の式(3)で表示する加水分解反応

が起こっている。3 時間から 24 時間の保持期間中は $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相の沈殿物が確認されるが、保持期間が短いと $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ が FeOOH へ変化しないで、一部残留していると考えられる。したがって、この期間中は先に表示した式(1)の加水分解反応が起こっている。54 時間保持したときの沈殿物は FeOOH 単相であることから 3 時間から 54 時間までの保持期間中に $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ はほとんど完全に FeOOH へ変化している。また 54 時間以上保持しても溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は低下しないことから FeOOH が沈殿する加水分解反応は 54 時間以内に完了する。固相の鉄含有率の変化は、 ZnO 添加後 3 時間経過したときの沈殿物中の鉄含有率は 51 % を占めているが、保持時間の経過とともに $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ がゆるやかに FeOOH へ変化し、鉄以外の成分が低下すること、ならびに加水分解反応により FeOOH が沈殿することにより沈殿物中の

図3 ZnO 添加量と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度ならびに沈殿する固相との関係

FeOOH の割合が高くなるために鉄含有率は徐々に高くなり、24 時間保持すると 54 % になる。54 時間以上保持したときの沈殿物は X 線回折法で同定したところ FeOOH 単相であるが、表 1 に示した FeOOH の化学量論的鉄含有率 62.85 % よりも低い 56 % であった。なお 168 時間保持しても沈殿物中の鉄含有率は約 56 % でほとんど変化しなかった。図 1 と図 2 に図示した溶液中の Fe^{3+} イオン濃度変化と保持時間の関係を比較すると、保持温度の高い図 2 (90 °C) の方が図 1 (70 °C) よりも短い保持期間で Fe^{3+} イオン濃度は一定値に達する。図 1 では 100 時間、図 2 では 54 時間保持すると $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応は完了する。これらのことから本実験では 168 時間の保持時間を採用した。

3・2 ZnO 添加量と生成する固相の関係

Fe^{3+} イオン初期濃度を高くした $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液へ ZnO を添加し、加水分解反応を行わせ、加水分解反応で生成した H_2SO_4 濃度を調節することにより溶液中の Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度関係の測定値を数多く得ることを目的とした実験方法を採用した。そこで ZnO 添加量と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度および生成する沈殿物との関係を検討し、 FeOOH が沈殿に必要な ZnO 量を調べた。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 500 ml に ZnO を添加し、168 時間保持して加水分解反応を行わせた。図 3 は Fe^{3+} イオン初期濃度 15.40 g/l、 H_2SO_4 初期濃度 0.44 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液が温度 90 °C に達したとき ZnO を添加した場合である。図 3 より ZnO 添加量の増加に伴い溶液中の Fe^{3+} イオン濃度 (図中○印) は低下する。一方 H_2SO_4 濃度 (図中△印) は急激に増加する領域、次にほぼ一定の値を示す領域そして急激に低下する領域の 3 つの領域に分けられる。 ZnO 添加量 6.7 g/l までは、 ZnO 添加量の増加とともに加水分解反応が促進し、それに伴って H_2SO_4 濃度は高くなる。添加した ZnO 量が少ないので、生成した H_2SO_4 量の一部が ZnO と反応し、残った H_2SO_4 量が増加する。 ZnO 添加量 8.3 から 18.3 g/l までは、加水分解反応によって生成した H_2SO_4 量の一部が添加した ZnO と反応し、残りの H_2SO_4 量がほぼ一定の値を示す。さらに ZnO 添加量が増し、20.0 g/l 以上になると生成した H_2SO_4 量よりも添加した ZnO 量と反応する H_2SO_4 量が多くなるので、溶液中の H_2SO_4 量は低くなる。次に ZnO 添加量と沈殿する固相について調べた。 ZnO 添加量 1.7, 3.3, 5.0 g/l のときは沈殿物の化学分析ならびに X 線回折による同定で $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ が沈殿することから先に表示した式(3)の加水分解反応が起こっている。なお $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ の生成量は Fe^{3+} イオン濃度の低下から予測されるように少なく、三ツ口フラスコの内壁に附着する程度であった。 ZnO 添加量 6.7, 8.3 g/l では

表 1 鉄化合物の鉄、硫黄成分の理論含有率

鉄化合物	鉄 (%)	硫黄 (%)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	52.26	0
$\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_8$	34.85	13.34
$\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$	45.63	6.55
FeOOH	62.85	0

$\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相が認められたことから先に表示した式(1)と式(3)の加水分解反応が起こっている。 ZnO 10.0 g/l 以上添加すると FeOOH が沈殿することから先に表示した式(1)の加水分解反応が起こっている。

ここで ZnO 6.7, 8.3 g/l 添加した場合, $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相が沈殿する領域があり, この領域を相律に基づいて検討した。 $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相と溶液組成が平衡に達しているとすれば式(1), 式(3)の加水分解反応(平衡反応)に関与する成分は分子式で記述すると $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O , H_2SO_4 , $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$, FeOOH となり成分数として 5 個, 平衡反応式は 2 個になる。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ に, H_2SO_4 は $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ に, $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ は $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に, FeOOH は $1/2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に書き換えられる。したがって独立成分として Fe_2O_3 , SO_3 , H_2O の 3 者を採れば最も簡便に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応に関与する諸相の組成を表わすことができる。そこで相律 $F = n + 2 - P$ (ここで F は自由度, n は独立成分の数, P は相の数) に独立成分数として Fe_2O_3 , SO_3 , H_2O の 3 個, 相の数は固相として $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$, FeOOH の 2 個と液相, 気相の計 4 個を代入すると $F = 3 + 2 - 4 = 1$ となり, 温度を決めれば残りの変数は 0 となる。したがって溶液組成と平衡する 2 固相の沈殿領域は存在することなく, 一点でなければならない。図 3 の固相の沈殿領域で表示した $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相の存在する領域が認められるのは 168 時間の保持期間は十分でなく $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ が残留していると考えられる。しかし図 1 で表示した保持時間と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度の関係では 100 時間の保持で Fe^{3+} イオン濃度は一定値を示し, また図 2 で表示した保持時間と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度ならびに沈殿する固相の関係では 54 時間の保持期間で溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は一定値に達し, FeOOH と平衡している。本実験では FeOOH と平衡する溶液組成について研究することを目的としているので, 保持期間を 168 時間として行うことにした。

図 4 は Fe^{3+} イオン初期濃度 14.70 g/l, H_2SO_4 初期濃度 0.42 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液が温度 100 °C に到達したとき ZnO を添加した場合である。 ZnO 添加量が 1.7 g/l と少ないとき $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ と $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ の 2 固相が沈殿するのが図 3 と異なる。 ZnO 添加量の増加に伴い溶液中の Fe^{3+} イオン濃度(図中○印), H_2SO_4 濃度(図中△印)ならびに沈殿物の鉄含有率の変化(図中□印)は温度 90 °C の図 3 と似たような傾向を示している。なお沈殿する固相は保持温度によって異なる。温度 70 °C では ZnO 添加量の増加とともに沈殿する固相は Fe_4SO_4

($\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相から FeOOH へと変化し, 80 °C では ZnO 添加量の増加とともに $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ から $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相, 次いで FeOOH へと変化する。110 °C では ZnO 添加量の増加とともに $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ から $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ と FeOOH の 2 固相, 次いで FeOOH へと変化し, $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ は確認されなかった。図 3, 図 4 に示した固相の沈殿領域から知られるように ZnO 添加量の増加とともに沈殿する固相は変化するが, ZnO 添加量が多くなり, 溶液中の Fe^{3+} イオン濃度が低下し, 一方溶液中の H_2SO_4 濃度がほぼ一定の値を示す領域から減少する領域で FeOOH 単相が沈殿する。

3・3 ゲーサイトと平衡する溶液組成に及ぼす $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度, H_2SO_4 初期濃度の影響

先に表示した図 3, 図 4 から知られるように $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ または $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ と FeOOH の 2 固相は Fe^{3+} イオン濃度の高い溶液から沈殿し, FeOOH は Fe^{3+} イオン濃度の低い溶液から沈殿する。 Fe^{3+} イオン除去の方面から考えると 2 固相が沈殿する領域の Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係を詳細に検討する必要はないと考えられる。そこで, FeOOH が沈殿する領域についての Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係について検討することにした。

まずはじめに FeOOH が沈殿する溶液組成が $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度, H_2SO_4 初期濃度によりどのように変化するかを調べる必要がある。そこで各温度において $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度, H_2SO_4 初期濃度ならびに添加する ZnO を変えて加水分解反応を行わせ, FeOOH が沈殿する溶液組成について調べた。 FeOOH が沈殿する領域の溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係を温度 80 °C について図 5, 90 °C

図 5 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度, H_2SO_4 初期濃度と加水分解反応完了後の溶液中の Fe^{3+} イオン濃度, H_2SO_4 濃度の関係 (80 °C)

図 6 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度, H_2SO_4 初期濃度と加水分解反応完了後の溶液中の Fe^{3+} イオン濃度, H_2SO_4 濃度の関係 (90 °C)

図 4 ZnO 添加量と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度, H_2SO_4 濃度ならびに沈殿する固相との関係

について図 6 に示す。図 5, 図 6 とともに加水分解反応が完了したとき, 溶液中の H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度が増加する領域ならびに H_2SO_4 濃度がほぼ一定値を示し, Fe^{3+} イオン濃度が急激に増加する領域で FeOOH が沈殿する。図 5 で表示した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度 18.06 g/l, H_2SO_4 初期濃度 3.16 g/l (図中□印) と Fe^{3+} イオン初期濃度 17.43 g/l, H_2SO_4 初期濃度 3.90 g/l (図中△印), また図 6 で表示した Fe^{3+} イオン初期濃度 16.74 g/l, H_2SO_4 初期濃度 1.73 g/l (図中◇印) と Fe^{3+} イオン初期濃度 19.11 g/l, H_2SO_4 初期濃度 2.20 g/l (図中▽印) では溶液中の Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係はほぼ同一曲線上に表示される。これらのことから加水分解反応完了後の FeOOH が沈殿する領域は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン

初期濃度の増加とともに拡大するのではないと考えられる。そこで図 5, 図 6 により加水分解反応完了後の溶液中の Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係がほぼ同一曲線上に表示される領域を FeOOH と平衡する溶液組成とみなした。図 5, 図 6 を比較すると温度の高い図 6 (90 ℃) の方が図 5 (80 ℃) よりも H_2SO_4 濃度の高い領域まで FeOOH が沈殿する。また同一濃度の H_2SO_4 溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は低い。

Fe^{3+} イオン初期濃度の高い $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応進行度を促進させるには加水分解反応で生成した H_2SO_4 濃度を低下させる必要がある。そのためには $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度の増加とともに添加する ZnO 量を多くしなければならない。したがって加水分解反応で生成する H_2SO_4 と添加した

表 2 溶液の密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Zn^{2+} イオン, H_2SO_4 濃度およびゲーサイト中の鉄, 硫黄, 亜鉛含有率 (70 ℃)

実験 番号	溶液組成				ゲーサイト			
	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Zn^{2+} (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	鉄 (%)	硫黄 (%)	亜鉛 (%)	固相
1	1.04	0.01	13.45	0.73	54.96	2.61	2.70	FeOOH
2	1.04	0.07	26.67	1.14	53.56	2.11	2.71	
3	1.05	0.07	17.99	2.46	55.17	2.16	0.53	
4	1.03	0.07	11.62	2.55	55.28	1.91	0.99	
5	1.03	0.16	10.85	3.81	55.06	2.26	0.64	
6	1.06	0.38	22.75	4.31	54.55	3.24	0.62	
7	1.06	0.38	23.67	4.33	54.59	2.33	1.17	
8	1.03	0.34	9.89	4.70	55.20	2.24	0.42	
9	1.04	0.47	15.94	4.80	54.07	2.20	0.33	
10	1.04	0.49	14.81	4.93	54.97	2.35	0.37	
11	1.06	0.55	21.86	5.10	53.13	3.40	0.62	
12	1.06	1.07	23.23	5.86	55.10	2.96	0.61	
13	1.03	1.10	8.82	6.07	55.11	2.12	0.31	
14	1.04	1.17	13.82	6.10	54.27	2.20	0.19	
15	1.04	1.37	13.35	6.21	54.97	2.27	0.24	
16	1.06	1.23	20.88	6.36	53.60	3.25	0.63	
17	1.03	1.61	6.69	6.38	54.08	2.20	0.21	
18	1.04	1.71	12.54	6.68	53.99	2.65	0.39	
19	1.06	1.81	20.34	6.94	54.45	3.40	0.65	
20	1.04	2.09	11.38	6.94	53.36	2.30	0.16	
21	1.03	2.17	5.04	7.32	55.38	2.19	0.16	
22	1.04	2.29	11.13	7.32	54.77	2.53	0.28	
23	1.04	2.63	10.21	7.45	55.03	2.52	0.16	
24	1.04	2.76	10.70	7.50	53.11	2.33	0.19	
25	1.06	2.82	19.56	7.53	52.96	3.99	0.61	
26	1.06	3.12	19.94	7.75	54.74	3.16	0.64	
27	1.06	3.25	18.73	7.82	53.27	3.45	0.61	
28	1.06	3.75	17.01	7.88	53.58	3.68	0.55	
29	1.06	3.90	14.49	7.98	54.74	3.46	0.54	
30	1.05	4.10	14.19	8.10	53.26	3.17	0.44	
31	1.05	4.85	13.94	8.16	53.40	3.65	0.41	
32	1.05	5.65	13.34	8.43	54.55	3.10	0.56	

密度は 25℃ での値である。

ZnOの反応により生じた ZnSO_4 濃度は高くなる。溶液中では ZnSO_4 は

と解離する。解離で生じた SO_4^{2-} イオンは H_2SO_4 の第2段の解離反応

に影響を与えると考えられるが、本研究では先の2・3実験方法で記述したように H_2SO_4 濃度は、全 SO_4^{2-} イオン濃度から化学分析で定量した Fe^{3+} イオン濃度、 Zn^{2+} イオン濃度と化学量論的に結合する SO_4^{2-} イオン濃度を減じ、計算により求め、 HSO_4^- イオンの解離について考慮していない。したがって図5、図6で表示した加水分解反応完了後の溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係に影響を与えない。

3・4 ゲーサイトと平衡する溶液組成と温度の関係

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度がある濃度に達すると加水分解反応完了後の溶液組成およびこの溶液と平衡する

FeOOH 沈殿領域はほとんど変わらなくなることが図5、図6より明らかになった。そこでこの FeOOH 沈殿領域の変わらなくなっ

図7 溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係

表3 溶液の密度、溶液中の Fe^{3+} イオン、 Zn^{2+} イオン、 H_2SO_4 濃度およびゲーサイト中の鉄、硫黄、亜鉛含有率 (80℃)

実験 番号	溶液組成				ゲーサイト			
	密度 (g/cm^3)	Fe^{3+} (g/l)	Zn^{2+} (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	鉄 (%)	硫黄 (%)	亜鉛 (%)	固相
1	1.06	0.04	24.89	1.40	53.42	1.95	1.47	FeOOH
2	1.06	0.08	31.05	1.98	52.93	2.45	0.84	
3	1.04	0.09	17.79	2.82	55.32	1.88	0.71	
4	1.05	0.10	22.00	3.90	54.67	2.45	0.73	
5	1.05	0.21	27.78	5.00	53.94	2.38	0.43	
6	1.04	0.22	15.48	5.32	54.82	1.96	0.36	
7	1.05	0.24	16.53	5.95	55.71	2.36	0.44	
8	1.04	0.32	14.53	6.46	53.16	2.08	0.40	
9	1.05	0.37	26.76	6.62	53.86	2.87	0.56	
10	1.04	0.49	13.70	7.71	54.66	2.10	0.35	
11	1.05	0.56	16.04	7.99	55.96	2.77	0.40	
12	1.04	0.73	18.24	8.15	53.64	2.97	0.37	
13	1.04	0.85	12.48	8.79	53.61	2.74	0.87	
14	1.04	0.99	16.76	9.23	52.45	3.56	0.91	
15	1.04	1.15	15.61	9.24	54.60	3.45	0.31	
16	1.04	1.05	16.89	9.38	54.66	3.84	0.79	
17	1.05	1.19	14.28	9.60	55.04	2.81	0.42	
18	1.05	1.36	22.56	9.63	52.00	3.30	0.44	
19	1.04	1.42	17.48	9.92	54.83	3.54	0.55	
20	1.04	1.81	14.65	10.43	55.14	3.40	0.10	
21	1.05	2.07	20.34	10.92	52.68	3.01	0.24	
22	1.04	2.15	12.44	10.73	55.69	2.94	0.27	
23	1.04	2.17	14.40	11.19	54.59	4.48	1.26	
24	1.04	2.93	11.83	11.52	55.48	2.82	0.24	
25	1.04	3.38	17.09	11.81	53.32	2.90	0.15	
26	1.04	3.71	11.55	11.87	53.57	4.01	0.67	
27	1.04	3.53	12.28	11.91	53.90	3.15	0.17	
28	1.04	4.79	14.98	11.71	53.37	2.91	0.24	

密度は25℃での値である。

表 4 溶液の密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Zn^{2+} イオン, H_2SO_4 濃度およびゲーサイト中の鉄, 硫黄, 亜鉛含有率 (90 ℃)

実験 番号	溶液組成				ゲーサイト			
	密度 (g/cm^3)	Fe^{3+} (g/l)	Zn^{2+} (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	鉄 (%)	硫黄 (%)	亜鉛 (%)	固相
1	1.06	0.07	18.77	4.54	56.98	2.09	1.47	FeOOH
2	1.06	0.09	21.83	5.06	55.93	2.03	1.14	
3	1.05	0.17	17.74	5.87	57.26	2.07	1.57	
4	1.06	0.20	20.08	6.48	55.40	2.04	0.46	
5	1.06	0.32	22.08	7.27	52.05	3.82	1.02	
6	1.05	0.33	16.53	8.03	55.29	2.58	1.72	
7	1.06	0.38	19.28	8.43	56.24	1.85	0.44	
8	1.06	0.46	19.53	8.71	54.09	3.11	0.39	
9	1.06	0.48	20.32	8.87	49.47	4.64	2.92	
10	1.05	0.49	15.58	9.25	57.76	2.20	0.41	
11	1.05	0.49	20.92	9.28	56.26	2.32	1.17	
12	1.06	0.59	18.68	9.47	56.08	2.35	0.33	
13	1.05	0.69	17.42	9.89	55.73	2.11	0.42	
14	1.05	0.73	10.07	10.30	56.21	2.09	0.36	
15	1.05	0.86	14.28	10.68	58.38	2.43	0.33	
16	1.05	0.96	16.89	11.52	55.45	2.60	1.14	
17	1.05	1.06	13.23	11.72	57.39	2.58	0.34	
18	1.05	1.30	15.72	12.43	54.74	2.67	1.02	
19	1.05	1.38	16.69	12.82	55.52	2.58	0.59	
20	1.06	1.52	21.25	13.28	54.43	2.10	0.71	
21	1.05	1.62	15.72	13.33	53.49	3.34	1.58	
22	1.05	1.96	14.16	14.16	54.13	3.39	1.93	
23	1.06	1.76	17.95	14.20	57.51	2.29	0.20	
24	1.05	1.94	14.59	14.47	54.37	3.03	1.04	
25	1.06	2.24	17.58	14.91	56.08	2.20	0.17	
26	1.05	2.49	13.60	15.47	54.89	2.95	0.72	
27	1.05	2.92	13.23	15.07	57.67	2.14	0.33	
28	1.05	3.03	12.49	15.18	53.72	3.35	1.18	
29	1.05	3.36	12.20	15.51	55.37	2.56	0.53	
30	1.05	3.91	10.88	15.62	55.56	2.95	0.74	
31	1.04	4.28	10.19	15.55	56.54	2.78	0.65	
32	1.04	4.40	11.36	15.13	54.89	2.50	0.33	
33	1.04	4.40	10.84	15.42	55.29	2.53	0.42	
34	1.05	4.52	13.29	15.33	54.71	1.97	0.13	
35	1.05	4.81	9.81	15.33	55.38	2.43	0.24	
36	1.05	5.07	13.20	15.21	54.71	1.97	0.13	
37	1.04	5.17	9.06	15.04	55.06	2.56	0.24	
38	1.05	5.65	12.52	14.92	56.71	2.43	0.29	
39	1.04	5.72	8.16	14.92	54.78	2.70	0.20	
40	1.04	5.90	8.32	14.69	54.22	2.15	0.12	
41	1.04	7.16	6.94	14.20	54.89	3.19	0.38	
42	1.04	7.50	7.52	13.99	55.35	2.49	0.19	
43	1.04	7.80	10.36	13.46	54.29	2.90	0.09	

密度は25℃での値である。

た溶液組成を FeOOH と平衡する溶液とみなし、各温度での平衡溶液組成を温度 70°C について表 2, 80°C について表 3, 90°C について表 4, 100°C について表 5 として 110°C について表 6 に示す。表 2 から表 6 には、 Fe^{3+} イオン初期濃度、 H_2SO_4 初期濃度を変えた $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液へ ZnO を添加して加水分解反応を行わせ、得られた溶液組成値を記載している。したがって溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度の低い値から高い値へと記載すると、 Zn^{2+} イオン濃度は高い値から低い値へと順々になっていない。各温度ともに H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度は高くなる。表 2 から表 6 に表示し溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係を図 7 に示す。図 7 から温度 70°C , 80°C では溶液中の H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度は急激に増加する。 90°C , 100°C , 110°C では H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度が徐々に増加する領域そして H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度が急激に増加する領域が認められる。図 7 から知られるように 90°C 以上の温度に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液を保持し、加水分解反応を行わせると FeOOH が沈殿する領域は H_2SO_4 濃度の高い領域まで拡大し、また溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は低下する。

3・5 ゲーサイト沈殿領域における溶液中の H_2SO_4 濃度と

Fe^{3+} イオン濃度の関係

加水分解反応完了後、 FeOOH が沈殿する領域では平衡に到達した溶液中の H_2SO_4 濃度が高くなるにつれて Fe^{3+} イオン濃度

図8 溶液中の H_2SO_4 濃度の対数値と Fe^{3+} イオン濃度の対数値との関係

表5 溶液の密度、溶液中の Fe^{3+} イオン、 Zn^{2+} イオン、 H_2SO_4 濃度およびゲーサイト中の鉄、硫黄、亜鉛含有率 (100°C)

実験 番号	溶液組成				ゲーサイト			
	密度 (g/cm^3)	Fe^{3+} (g/l)	Zn^{2+} (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	鉄 (%)	硫黄 (%)	亜鉛 (%)	固相
1	1.04	0.20	20.76	6.98	55.40	2.04	1.13	FeOOH
2	1.04	0.29	20.02	9.00	55.77	2.98	1.12	
3	1.04	0.30	19.30	9.10	55.51	2.04	0.73	
4	1.05	0.30	19.95	9.46	55.20	1.99	0.74	
5	1.04	0.30	18.89	10.11	55.42	2.61	1.47	
6	1.05	0.43	18.64	11.22	55.42	1.99	0.74	
7	1.05	0.63	17.32	12.28	55.52	2.07	0.56	
8	1.04	0.85	15.28	13.02	56.93	2.04	0.59	
9	1.05	0.92	16.06	13.78	54.71	1.95	0.29	
10	1.04	1.01	13.50	13.99	58.26	2.12	0.54	
11	1.05	1.28	14.64	14.82	53.34	2.00	0.42	
12	1.04	1.62	12.54	15.48	56.69	2.08	0.39	
13	1.04	1.68	13.36	15.70	54.41	2.16	0.28	
14	1.05	2.01	11.75	16.10	56.15	2.19	0.40	
15	1.04	2.03	11.09	16.05	57.78	2.04	0.34	
16	1.04	2.34	12.14	16.23	54.82	2.11	0.20	
17	1.05	2.59	10.07	16.25	56.79	2.08	0.07	
18	1.04	2.87	10.60	16.50	55.38	1.97	0.17	
19	1.04	3.23	9.74	16.42	57.26	2.08	0.18	
20	1.05	3.37	8.82	16.52	56.17	2.18	0.25	
21	1.04	3.51	10.14	16.48	55.24	2.20	0.18	
22	1.04	3.74	8.14	16.30	56.52	2.02	0.14	
23	1.04	3.93	9.45	16.15	54.48	2.09	0.15	
24	1.04	4.60	6.95	16.05	55.59	2.02	0.11	
25	1.04	5.00	8.10	15.61	55.02	1.95	0.10	

密度は 25°C での値である。

表 6 溶液の密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Zn^{2+} イオン, H_2SO_4 濃度およびゲーサイト中の鉄, 硫黄, 亜鉛含有率 (110 ℃)

実験 番号	溶液組成				ゲーサイト			
	密度 (g/cm^3)	Fe^{3+} (g/l)	Zn^{2+} (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	鉄 (%)	硫黄 (%)	亜鉛 (%)	固相
1	1.06	0.14	24.27	11.65	57.54	1.60	1.07	FeOOH
2	1.10	0.43	36.55	15.48	56.63	1.40	0.45	
3	1.07	0.45	23.01	15.75	56.64	1.74	0.46	
4	1.06	0.59	20.70	17.34	57.29	1.50	0.48	
5	1.06	0.63	34.81	18.04	56.11	1.51	0.48	
6	1.06	0.69	19.58	18.23	55.96	1.35	0.74	
7	1.06	0.75	18.84	18.45	57.74	1.58	0.27	
8	1.06	1.05	18.94	19.06	57.60	1.73	0.56	
9	1.05	1.66	10.70	20.13	56.65	1.70	0.10	
10	1.06	1.66	15.15	20.17	56.57	1.75	0.23	
11	1.05	1.92	16.10	20.65	57.51	1.99	0.63	
12	1.07	2.14	20.09	20.86	54.80	1.78	0.28	
13	1.05	3.44	12.63	21.08	56.24	2.17	0.26	
14	1.06	6.64	9.64	19.77	54.55	2.20	0.11	
15	1.07	7.52	9.27	19.25	57.07	2.24	0.09	

密度は25℃での値である。

表 7 FeOOH と平衡する溶液中の Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係式 (実験式)

70℃

$$\log [\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 4.01 \log [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 3.07$$

(適用 H_2SO_4 濃度範囲: 3.8 ~ 8.1 g/l)

80℃

$$\log [\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 3.25 \log [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 3.09$$

(適用 H_2SO_4 濃度範囲: 3.9 ~ 11.5 g/l)

90℃

$$\log [\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 2.87 \log [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 3.04$$

(適用 H_2SO_4 濃度範囲: 4.5 ~ 15.5 g/l)

100 ℃

$$\log [\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 3.48 \log [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 3.94$$

(適用 H_2SO_4 濃度範囲: 9.0 ~ 16.21 g/l)

110 ℃

$$\log [\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 6.10 \log [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 7.74$$

(適用 H_2SO_4 濃度範囲: 11.7 ~ 20.1 g/l)

(注) 適用 H_2SO_4 濃度範囲の下限值より低い H_2SO_4 濃度領域でも FeOOH が沈殿する。

は高くなる。式(1)で表示した加水分解反応が平衡に到達したとき, 濃度平衡定数 k_1 は式(6)

$$k_1 = [\text{H}_2\text{SO}_4]^3 / [\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \quad \dots\dots\dots (6)$$

で表示される。そこで $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ を表 2 から表 6 に記載されている H_2SO_4 (g/l), $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ を Fe^{3+} (g/l) にすると式(7)

$$k'_1 = [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})]^3 / [\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] \quad \dots\dots\dots (7)$$

が得られる。この式の両辺の対数値をとると式(8)

$$\log[\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 3\log[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - \log k'_1 \quad \dots (8)$$

が得られる。このことから平衡に達したときの Fe^{3+} イオン濃度の対数値と H_2SO_4 濃度の対数値との関係は直線になると考えられる。平衡に達したときの溶液中の Fe^{3+} イオン濃度の対数値と H_2SO_4 濃度の対数値との関係を図示すると図 8 のようになる。反応式から予期されるように H_2SO_4 濃度の対数値と Fe^{3+} イオン濃度の対数値の間には直線関係があり, その傾きは 3.1 から 4.3 になる。図 8 から知られるように温度が高くなるほど同じ濃度の H_2SO_4 溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は低くなる。また H_2SO_4 濃度の高い領域まで FeOOH が沈殿する。

H_2SO_4 濃度の対数値と Fe^{3+} イオン濃度の対数値の関係は, H_2SO_4 濃度が増加しても Fe^{3+} イオン濃度がほとんど増加しない領域ならびに H_2SO_4 濃度がほとんど増加しないのに Fe^{3+} イオン濃度が急激に増加する領域の数点の測定値を除くとほぼ直線とみなされる。そこでこれらの数点の測定値を除いた Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係を各温度について最小二乗法により実験式として整理し, 表 7 に示した。各温度での実験式から温度が高くなるに伴い濃度平衡定数 k'_1 が大きな値を示すことから加水分解反応は温度が高くなるほど促進する。

3・6 沈殿したゲーサイトの組成

Fe^{3+} イオン初期濃度を 10 から 20 g/l に変えた $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液へ ZnO を添加して加水分解反応を行わせた。各温度で沈殿した FeOOH の組成は表 2 から表 6 に示した。これらの表から明らかのように FeOOH 中の鉄含有率は 58 % 以下で, 温度 110 ℃ の高温の場合もほとんど変わらない。 FeOOH の X 線回折を行い, JCPDS (ASTM) カードに記載されている標準試料の回折角度ならびに回折線の強度と比較検討した。沈殿した FeOOH の回折図形の尖端は JCPDS カードに記載されている回折角度に近い位置を示すが, 回折図形は標準試料の回折角度の前後から形成され, 幅広く, 丸味を帯びている。各々の回折線の相対強度は JCPDS カードに記載されている強度より弱く, 尖端の高さは低い。また

図9 溶液中の H_2SO_4 濃度とゲーサイト中の硫黄含有率の関係 図10 溶液中の Zn^{2+} イオン濃度とゲーサイト中の硫黄含有率の関係

回折線の数はいずれのJCPDSカードに記載されている数より少なく3から5本である。これらのことから沈殿した FeOOH は非晶質または非晶質に近い結晶構造であると考えられる。Dutrizac⁷⁾は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応で沈殿した FeOOH は非晶質であると報告している。

表2 (70℃)、表4 (90℃)、表6 (110℃) に表示した溶液中の H_2SO_4 濃度と FeOOH 中の硫黄含有率の関係を図9に示す。温度が高くなるとともに FeOOH 中の硫黄含有率が低下する傾向、また各温度ともに溶液中の H_2SO_4 濃度の増加とともに FeOOH 中の硫黄含有率は増加する傾向を示す。温度70℃では FeOOH 中の硫黄含有率は2.1～3.5%、90℃では2.0～3.4%、110℃では1.4～2.2%である。図9に図示した温度70、90℃で、 FeOOH 中の硫黄は加水分解の初期段階で沈殿した $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ が分解しないで残留している $\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$ の SO_4^{2-} と考えられるので、S (%)を SO_4^{2-} (%)に換算すると70℃では6.3～10.5%、90℃では6.0～10.2%になる。また110℃で FeOOH 中の硫黄は加水分解の初期段階で沈殿した $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ が分解しないで残留している $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ の SO_4^{2-} と考え、S (%)を SO_4^{2-} (%)に換算すると4.2～6.6%になる。

Fe^{3+} イオン初期濃度を高くし、 ZnO を添加して加水分解反応を行わせた。 ZnO は加水分解反応で生成した H_2SO_4 と反応して ZnSO_4 となり溶解する。そこで溶液中の Zn^{2+} イオン濃度と FeOOH 中の硫黄含有率との関係を図10に示した。加水分解反応完了後の FeOOH 粒子は細かく、また泥状になっているので、

FeOOH と溶液の分離は悪く、水または温水による十分な洗浄は困難であった。そのために極端に FeOOH 中の硫黄含有率の高い場合も時折見受けられたが、おおよそ1.6%以下であった。Davey⁸⁾は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液へ MgO を添加して加水分解反応を行わせ、沈殿した FeOOH を示差熱分析装置および熱重量分析装置を用いて熱変化、重量減変化を検討した。それによると FeOOH 中の結晶水の理論含有率は10.1%であるが、温度110℃で乾燥した後でも13.5%に達していると報告している。

4. 結 言

温度70、80、90、100そして110℃に加熱した種々の濃度の硫酸酸性硫酸第二鉄溶液中へ酸化亜鉛を添加し、168時間保持して加水分解反応を行わせた。加水分解反応が完了し、平衡に到達したときの FeOOH と平衡する溶液組成、 FeOOH と平衡する溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係を実験的に検討し、次の結果を得た。

1) 溶液中の H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度が増加する領域から H_2SO_4 濃度がほぼ一定であるが Fe^{3+} イオン濃度が急激に増加する領域まで FeOOH 単相が沈殿する。

2) FeOOH が沈殿する領域においては、温度が高くなるほど H_2SO_4 濃度の高い溶液まで FeOOH が沈殿する。すなわち温度70℃においては H_2SO_4 濃度8.4 g/l、80℃においては H_2SO_4 濃度11.8 g/l、90℃においては H_2SO_4 濃度15.5 g/l、100℃においては H_2SO_4 濃度16.5 g/lそして110℃においては H_2SO_4 濃度21.0 g/lまで FeOOH が沈殿する。

3) FeOOH が沈殿する領域では、溶液中の H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度は増加する。また同じ H_2SO_4 濃度では温度が高くなるほど Fe^{3+} イオン濃度は低下する。

4) H_2SO_4 濃度は増加するが Fe^{3+} イオン濃度はほとんど増加しない領域および H_2SO_4 濃度がほぼ一定であるが、 Fe^{3+} イオン濃度が急激に増加する領域の数点の測定値を除くと、溶液中の H_2SO_4 濃度の対数値と Fe^{3+} イオン濃度の対数値の関係はほぼ直線となるので、 H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係を実験式で表示した。

5) 大気圧下で $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応を行わせ、 Fe^{3+} イオンをできるだけ多く FeOOH として沈殿除去するには90℃以上の温度に保持する必要がある。

謝辞 本研究を遂行するに当たり、多大のご援助を賜った日鉱金属(株)に謝意を表する。

引 用 文 献

- Andre, J. A. and Delvaux, R. J. : AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, Vol. II, Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, p. 178-197, (1970)
- Andre, J. A. and Masson, N. J. J. : Paper presented at the AIME 102nd Annual Meeting, Chicago, (1973)
- Yves de Bellefroid : Proceeding of International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc, Zinc'85, p. 383-398, (1985)
- Gordon, A. R. and Pickering, R. A. : Met. Trans. B, Vol. 6B March, p. 43-53, (1975)
- 佐々木金一・大塚健治・戸沢一光 : 資源と素材, Vol. 111, p. 505-511, (1995)
- 梅津良之・佐々木金一 : 日本鉱業会誌, Vol. 92, p. 681-684, (1976)
- Dutrizac, J. E. : Lead-Zinc-Tin, 1980, TMS-AIME, p. 550-553, (1980)
- Davey, P. T. and Scott, T. R. : Hydrometallurgy, Vol. 2, p. 25-32, (1976), Trans. Inst. Min. Metallurgy, Vol. 84, p. 83-86, (1975)