論文

温度 70 から 110 °C における硫酸溶液への ナトリウムジャロサイトの溶解度*

佐々木 金一¹ 大塚 健治²
渡部 充³ 戸沢 一光⁴

Solubility of Sodium Jarosite in Sulphuric Acid Solution at Temperature Range of 70 to 110 °C

by kin-ichi SASAKI¹, Kenji OOTUKA²
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

An appropriate amount of sodium hydroxide solution was added into a ferric sulphate solution kept at a temperature of approximately 90 °C in order to have the resultant solution adjusted pH of about 2.0. The solution was maintained at this temperature for 240 hours kept agitated, and the hydrolysis reaction was allowed to be made. The hydrolysis product was single phase and it was estimated to be sodium jarosite-type compound of $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ in which H_3O is being combined in the form of the solid solution. Since it was conceived that $(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ was possible to dissolve easily into a high temperature sulphuric acid solution, a 75 g of the compound thus obtained was added into the solution containing sulphuric acid of 50 g/l kept at a temperature of approximately 90 °C. After the extracting treatment of the compound for 48 hours, sodium jarosite was obtained in the close to pure form containing the decreased amount of $\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$.

The solubility measurements of sodium jarosite prepared by the above procedure in sulphuric acid solution of various concentrations were carried out at temperatures of 70, 80, 90, 100 and 110 °C.

The results obtained were as follows:

1. with the individual temperatures, the ferric ion concentration increased with increasing the sulphuric acid concentration in the solution.
2. The concentration of the ferric ion dissolved into a sulphuric acid solution with the same concentration decreased with increasing temperature.
3. The relationship between the sulphuric acid concentration and the ferric ion concentration at temperatures of 70, 80, 90, 100, and 110 °C is expressed with the empirical formulas.

KEY WORDS: Solubility of Sodium Jarosite, Hydrolysis, Iron Removal

1. 緒 言

亜鉛精鉱中の鉄は閃亜鉛鉱 (ZnS) の亜鉛の一部と置換してマーマタイト ($\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}$) として、その他にパイライト (FeS_2)、ピロータイト (FeS) として随伴し、その含有率は 7~14 % に達している。したがって、湿式亜鉛製錬法における温度 900 °C 以上の亜鉛精鉱の酸化焙焼工程では鉄含有量に相当する亜鉄酸亜鉛 ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) が生成し、通常の亜鉛電解採取電解尾液による

焼鉱の中性浸出に際し、浸出されずに湿式亜鉛製錬浸出残渣として残り、亜鉛の収率を低下させることが知られている。現在、この亜鉄酸亜鉛を主成分とする湿式亜鉛製錬浸出残渣の湿式処理法が開発され、実操業に移されている。それらの概要は既報に記した¹⁾。

ジャロサイト法 (Jarosite Process) は現在、オーストラリアのタスマニアにある Electrolytic Zinc Company of Australasian の Risdon 製錬所²⁾⁻⁴⁾で、ノルウェイの Det Norske Zink Kompani, A/S の Odda 製錬所⁵⁾で、スペインの Asturiana de Zinc S. A. 製錬所⁶⁾で独自に開発され、そして操業されている。その操業方法には多少の相違点がある。またこの方法はカナダのケベック州のバレーフィールドにある Canadian Electrolytic Zinc 製錬所⁷⁾、カナダのオンタリオ州のチミンズにある Ecstall Mining 製錬所⁷⁾で、また更に改良されてフィンランドの Kokkola にあ

* 1997 年 5 月 7 日受付 12 月 3 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・ディ・ケー加工センター(株) (元 秋田大学助手 鉱山学部)
3. 工博 元 秋田大学教授 鉱山学部物質工学科
4. 正会員 工博 元 東北大学教授

〔著者連絡先〕 FAX 0188-37-0403 (秋田大・物質)

キーワード: ナトリウムジャロサイトの溶解度, 加水分解, 鉄の除去

る Outokumpu Zinc 製錬所⁸⁾⁹⁾で実操業化されている。

Risdon 製錬所の概要は次のようである¹⁰⁾¹¹⁾。湿式亜鉛製錬浸出残渣(亜鉛 22.6%, 鉄 31.5%)ならびに堆積残渣(亜鉛 22.8%, 鉄 29.0%)に、温度 75℃ に加熱した電解尾液(H₂SO₄ 95 g/l, Zn²⁺ 50 g/l)と硫酸を加えて硫酸初期濃度を 140 g/l とし、温度 85~95℃ で約 7 時間浸出する。鉄、亜鉛、銅、カドミウムなどが溶出する。固液分離し、PbSO₄, Ag を回収する。得られた浸出液(Zn²⁺ 75~80 g/l, Fe³⁺ 25~30 g/l, Fe²⁺ 1~2 g/l, H₂SO₄ 30~40 g/l)に焼鉱を加え、溶液中の硫酸濃度を低下させ pH を約 0.9 (H₂SO₄ 濃度約 15 g/l) に調整(予備中和)する。固液分離後の溶液を約 90℃ に加熱する。焼鉱を投入し、pH 約 1.5 (H₂SO₄ 濃度約 5 g/l) に調整し、ジャロサイト生成剤として 25 重量パーセントのアンモニア溶液を加え、pH 1.3~1.7, 温度 90~95℃ で約 4.5 時間保持すると下記の式(1)

で表示する加水分解反応が起こり、溶液中の大部分の Fe³⁺ イオンは濾過洗浄容易なアンモニウムジャロサイト(ammonium jarosite, (NH₄)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆])として沈殿する。純粋な (NH₄)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] は沈殿することなく、H₃O⁺ イオンを固溶した (NH₄)_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] が沈殿するので、正確には下記の式(2)

で表示する加水分解反応が起こっているといわれている。ジャロサイトを分離した溶液は Zn²⁺ 90~100 g/l, Fe³⁺ 0.5~1.5 g/l, Fe²⁺ 2~3 g/l, H₂SO₄ 3~8 g/l, NH₄⁺ 0.8 g/l を含んでいる。この溶液に空気を吹き込み溶存している Fe²⁺ イオンを Fe³⁺ イオンに酸化し、焼鉱を加えて pH 4.5~5.0 にし、Fe³⁺ イオンを Fe(OH)₃ として沈殿させる。固液分離後の溶液は冷却したのち、湿式亜鉛製錬本系統へ送られる。

ジャロサイト法は次のような特徴を有していると Haigh ら³⁾は報告している。1)沈殿物は結晶性で、固液分離、沈殿の洗浄が容易である。2)沈殿物の生成に要する NH₄⁺, Na⁺, K⁺などは少量でよい。3)ジャロサイトは pH 1.5 程度で晶出するために添加する中和剤(ZnO, アルカリ)は少量でよい。4)酸性溶液からジャロサイトは沈殿するので、中和剤として焼鉱を用いても不溶解による亜鉛損失はほとんどない。5)ジャロサイトは酸に対する溶解速度が小さく、酸による洗浄が可能である。6)SO₄²⁻ イオン均衡の調節に有効である。

ジャロサイト法ならびに湿式亜鉛製錬浸出残渣の湿式処理については国外、国内で数多く解説がなされている^{12)~14)}。硫酸酸性硫酸第二鉄溶液の加水分解に関しては、まず基礎となる所定温度で 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している沈殿物組成の関係を明らかにする必要がある。これについては Posnjak ら¹⁵⁾の測定値があり、それに基づく Carlson ら¹⁶⁾の作製した平衡状態図がある。それによると温度 110℃ で 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溶液中の Fe³⁺ イオン濃度、H₂SO₄ 濃度が低いとき下記の式(3)で表示する加水分解反応

が起こり、ゲーサイト(FeOOH)が沈殿する。平衡に到達したときの溶液中の Fe³⁺ イオン濃度、H₂SO₄ 濃度が高いときには下

記の式(4)で表示する加水分解反応

が起こり、鉄の塩基性硫酸塩(3・Fe₂O₃・4SO₃・9H₂O, (H₃O)₂[Fe₆(SO₄)₄(OH)₁₂], 1/2・(H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆], Hydronium Jarosite, Carphosiderite)が沈殿する。Rastas ら⁸⁾は Posnjak ら¹⁵⁾, Le'vy ら¹⁷⁾の行った実験結果を溶液中の H₂SO₄ 濃度の対数値と Fe³⁺ イオン濃度の対数値との関係として図示し、比較検討している。それによると温度 75, 110℃ で特定の固相と平衡する溶液組成範囲に違いが認められ、また 75, 110℃ で Le'vy らによって確認されている固相グロケライト(Fe₄SO₄(OH)₁₀)を Posnjak らは確認していない。しかし温度 75, 110, 125, 140℃ で平衡に到達したときの溶液中の Fe³⁺ イオン濃度、H₂SO₄ 濃度が高いとき式(4)で表示した加水分解反応が起こり、(H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]が沈殿することを Rosnjak ら, Le'vy らはともに確認している。

Steintveit¹²⁾, Haigh²⁾は次のような報告をしている。所定温度で (H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] が沈殿する Fe₂(SO₄)₃ 溶液の加水分解反応が平衡に到達するのに長時間を要するが、Fe₂(SO₄)₃ 溶液中に K⁺, Na⁺, NH₄⁺ のような陽イオンを添加すると下記の式(5)または式(6)で表示する加水分解反応

は速やかに進行する。純粋な型の M[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] (ここで M は K⁺, Na⁺, NH₄⁺ などである)は沈殿しない。沈殿物の組成は M_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]であり、温度が高いほど、また K⁺, Na⁺, NH₄⁺ イオンの添加量が多いほど Fe₂(SO₄)₃ 溶液の加水分解反応は進行し、溶液中の Fe³⁺ イオン濃度は低下し、また M[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]に近い組成の沈殿物が生成する。M[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]は (H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]よりも H₂SO₄ 溶液への溶解度は低い。したがって K⁺, Na⁺, NH₄⁺ イオンを添加すると Fe₂(SO₄)₃ 溶液の加水分解反応は促進され、溶液中の Fe³⁺ イオン濃度は無添加のときよりも低下する。溶液中の Fe³⁺ イオン濃度をできるだけ低下させるのに式(5), 式(6)で表示した加水分解反応によって生成した H₂SO₄ 濃度を低下させねばならないが、この H₂SO₄ 量を中和させるのに焼鉱(ZnO)が使用できる。ここで沈殿するジャロサイトを (NH₄)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]とすれば重量比で Fe : NH₄ : SO₄ = 1 : 0.1 : 1 であることから比較的少量の NH₄⁺ イオンの添加で Fe³⁺ イオンの除去効果をあげることができる。

ジャロサイト法では、湿式亜鉛製錬浸出残渣を浸出した後の溶液を約 90℃ に加熱し、Fe³⁺ イオンをジャロサイトとして沈殿除去するので、大気圧下の操業になり、したがって安価で簡単な構造の装置が使用できる利点を有している。反面沈殿したジャロサイト量は元の湿式亜鉛製錬浸出残渣よりも多量になり、また環境汚染防止の見地からその廃棄場所が問題になることが多いことなど解決すべき課題は残っているが、Fe³⁺ イオンを含む溶液の沸点以下という比較的低温で除鉄操作が行われ、工程上さほど複雑さはないという注目すべき利点がある。それゆえ、この方法による 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。

ジャロサイト法は Fe^{3+} イオンを含む硫酸塩溶液を約 90 ℃ の温度に保持し、 ZnO などの中和剤を添加し溶液中の H_2SO_4 濃度を低下させ、ジャロサイト生成剤として K^+ または Na^+ 、 NH_4^+ イオンを含む溶液を添加して pH 1.3~1.7 に調節し、 Fe^{3+} イオンをジャロサイトとして沈殿させる。このようにジャロサイトが沈殿する H_2SO_4 濃度範囲は pH 1.3~1.7 と非常に狭いために K^+ または Na^+ 、 NH_4^+ イオンを含む $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応についての平衡実験を行う場合次の 2 つの方法が考えられる。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度、 H_2SO_4 初期濃度を低くして加水分解反応を行わせ、加水分解反応で生成する H_2SO_4 濃度を低く押さえる方法、または $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の Fe^{3+} イオン初期濃度、 H_2SO_4 初期濃度を高くし、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ イオンを含む溶液を中和剤として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 濃度を低下させ、更に加水分解反応を進行させる方法である。現在ジャロサイト法を詳細に検討するさい重要な各温度でジャロサイトと平衡する広い濃度範囲にわたっての Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係は知られていない。

そこで、本研究では K^+ 、 Na^+ または NH_4^+ イオンを含む $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応が平衡に達したとき、ジャロサイト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検討するための資料を得ることを目的として、広い濃度範囲まで H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係が求められる H_2SO_4 溶液へのジャロサイトの溶解度を測定することにした。純粋な $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の作製方法は知られていないので、 H_3O^+ イオン固溶率の低い $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を調製し、温度 70 から 110 ℃ にわたって種々の濃度の H_2SO_4 溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度実験を行い、 Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係を決定したので、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 ℃ の実験に 1 l 容量の三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¹⁾。

温度 110 ℃ 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。オートクレーブ中にはテフロン丸底ビーカーを設置した。その詳細は既報に記した¹⁸⁾。

2・2 実験方法

市販一級試薬の濃硫酸（比重 1.84、硫酸含有率 97 %）を純水（水道水をイオン交換樹脂層に通過させ電解質を少なくした水）で希釈して種々の濃度の硫酸溶液（ H_2SO_4 50 g/l, 100 g/l, 200 g/l）を作った。硫酸溶液の所要量に純水を加えて正確に 500 ml にした後、容量 1 l の三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多量の $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ （ $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ は表 3 に表示した化学組成で、予備実験で得られた $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 溶解量の約 3 倍になるようにした）を添加した。48 時間（3・2 に記述した硫酸溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解に伴う溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度変化と保持時間の関係から 48 時間の保持時間を採用した）保持し、溶解反応を行わせた。平衡に達せしめた後、三口フラスコを水と氷で急冷することにより冷却中に起こる溶解反応を停止させ、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た。110 ℃ の場合、正確に 500 ml にした硫酸溶液に予備実験で得られた $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 溶解量の約 3 倍に

なるように $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を添加した後、容量 1 l のテフロン丸底ビーカーに移し、オートクレーブに装入し、密封した。攪拌しながら 48 時間保持して平衡に達せしめた後、攪拌を中止し、1~2 分間静置させ、試料採取管に連結してあるニードルバルブを開き、オートクレーブ内の溶液と未溶解 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を水と氷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未溶解 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を No. 5C 定量ろ紙でろ過し、ろ液については溶液密度測定後、化学分析により Fe^{3+} イオン濃度、 SO_4^{2-} イオン濃度を定量した。 Na^+ イオン濃度は原子吸光法によって定量した。

溶液密度の測定は比重びん法により温度 25 ℃ で行い、溶液中の Fe^{3+} イオン濃度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定量した。溶液中の SO_4^{2-} イオン濃度は硫酸バリウム重量法で定量した。

なお本研究で表示した溶液中の 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（分子式で示すと $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ となる）ならびに Na^+ 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 Na_2SO_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^{a)}とし、この濃度から計算により求めた^{b)}。

3. 実験結果および考察

3・1 ナトリウムジャロサイトの調製

3・1・1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の作製 市販一級試薬の硫酸第二鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）を純水に溶解して濃厚な $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液を作った。次いで市販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、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液として実験に使用した。その詳細は既報に記した¹⁾。

3・1・2 NaOH 添加量と生成する沈殿物の関係 K^+ または Na^+ 、 NH_4^+ イオンを含む硫酸酸性硫酸第二鉄溶液の H_2SO_4 濃度が低下し、溶液の pH が 1.3~1.7 に達したとき、加水分解反応が起こりジャロサイトが沈殿すると報告されている³⁾¹⁰⁾。本実験では H_2SO_4 濃度を低下させ、またジャロサイト生成剤として NaOH 添加する方法を採用したので、NaOH 添加量と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度変化および生成する沈殿物の関係を検討し、 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が沈殿するのに必要な NaOH 量を調べた。 Fe^{3+} イオン初期濃度 180.60 g/l、 H_2SO_4 初期濃度 31.60 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 50 ml を採取し、純水を加えて正確に 500 ml にし、容量 1 l の三口フラスコに移した。この溶液を攪拌しながら加熱し、温度 90 ℃ に達したとき、4N（規定）-NaOH 溶液の所定量を徐々に加えた。添加した NaOH の一部は溶液中の H_2SO_4 と反応し、 H_2SO_4 濃度を低下させる。 H_2SO_4 濃度が低下すると加水分解反応が起こり、褐色の沈殿物が生成する。添加した残りの NaOH は加水分解反応で生成した H_2SO_4 と反応し、 H_2SO_4 濃度を低下させるために加水分解反応

- a) 遊離 SO_4^{2-} イオン濃度 (g/l) = 全 SO_4^{2-} イオン濃度 (g/l) - Fe^{3+} イオン濃度 (g/l) と結合する SO_4^{2-} イオン濃度 (g/l) - Na^+ イオン濃度 (g/l) と結合する SO_4^{2-} イオン濃度 (g/l)
 $= \text{BaSO}_4 \text{ (g/l)} \times \text{SO}_4^{2-} \text{ の分子量} / \text{BaSO}_4 \text{ の分子量} - \text{Fe}^{3+} \text{ (g/l)} \times \text{SO}_4^{2-} \text{ の分子量} \times 3 / \text{Fe}^{3+} \text{ の原子量} \times 2 - \text{Na}^+ \text{ (g/l)} \times \text{SO}_4^{2-} \text{ の分子量} / \text{Na}^+ \text{ の原子量} \times 2$
 $= \text{BaSO}_4 \text{ (g/l)} \times 0.4116 - \text{Fe}^{3+} \text{ (g/l)} \times 2.580 - \text{Na}^+ \text{ (g/l)} \times 2.089$
b) H_2SO_4 濃度 (g/l) = 遊離 SO_4^{2-} イオン濃度 (g/l) $\times \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の分子量} / \text{SO}_4^{2-} \text{ の分子量}$
 $= \text{遊離 } \text{SO}_4^{2-} \text{ イオン濃度 (g/l)} \times 98.078 / 96.06$
 $= \text{遊離 } \text{SO}_4^{2-} \text{ イオン濃度 (g/l)} \times 1.021$

図1 NaOH添加量と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度の関係

は更に進行する。240時間（3・1・3に記述する保持時間と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度変化の関係から Fe^{3+} イオン濃度がおよそ一定の値に到達するのに240時間を要した。そこで240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。沈殿物はNaOH添加量が少ないときは時間の経過とともに褐色から黄土色に変化する。NaOH添加量が多いときは時間の経過とともに褐色から茶色に変化する。

NaOH添加量と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、 H_2SO_4 濃度変化の関係を図1に示す。図1から明らかなように溶液中の Fe^{3+} イオン濃度（図中○印）はNaOH添加量8.0 g/lまでは急激に低下し、それ以降徐々に低下し16.0 g/l以後はほとんど低下しない。 Fe^{3+} イオン濃度が急激に低下する領域では加水分解反応が急激に起こり、また Fe^{3+} イオン濃度が徐々に低下する領域では加水分解反応は徐々に起こっている。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が2つ、そして急激に低下する領域の4つに分けられる。NaOH添加量4.8 g/lまでは加水分解反応の急激な進行に伴い生成する H_2SO_4 濃度が急激に高くなる。NaOH添加量6.4から11.2 g/l、そして17.6から22.4 g/lの領域では加水分解反応によって生成した

図2 NaOH添加量と沈殿物の組成変化ならびに安定領域の関係

- (a) $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の安定領域
(b) $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ と FeOOH の安定領域
(c) FeOOH の安定領域

表1 鉄化合物の各成分理論含有率 (%)

化合物	Fe (%)	S (%)	Na (%)	$\text{H}_3\text{O} (%)$
$\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$	34.57	13.23	4.74	3.96
$(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$	34.85	13.34	0	
$\text{FeOOH} (1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	62.85	0	0	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	52.26	0	0	

H_2SO_4 量は添加したNaOH量と反応し、残りの H_2SO_4 量がほぼ一定の値を示す。更にNaOH添加量が増し、24.0 g/l以上になると加水分解反応で生成した H_2SO_4 量よりも添加したNaOH量と反応する H_2SO_4 量が多くなり、溶液中の H_2SO_4 濃度は低下する。次にNaOH添加量と沈殿物の組成変化ならびに沈殿物の安定領域について調べた。その結果を図2に示す。NaOH添加量16.0 g/lまではX線回折による同定では $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 、NaOH添加量17.6から25.6 g/lまでは $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ と FeOOH の2固相そしてNaOH添加量28.8 g/l以上では FeOOH が確認された。沈殿する鉄化合物の各成分の理論含有率を表1に示す。化学分析による沈殿物中の鉄含有率（図中▽印）は、NaOH添加量16.0 g/lまでは33.6~35.1%で、NaOH添加量17.6から25.6 g/lまでは36.5~55.0%と徐々に増加し、NaOH添加量28.8 g/l以上では56.5~62.8%に達している。沈殿物中の硫黄含有率（図中□印）とナトリウム含有率（図中○印）は、NaOH添加量4.8 g/l以上のときは同じような挙動を示す。硫黄含有率は、NaOH添加量16.0 g/lまでは12.6~13.2%を占め、NaOH添加量28.8 g/l以上では1.6%以下である。ナトリウム含有率は、NaOH添加量4.8 g/lまでは急激に高くなる。NaOH添加量6.4から16.0 g/lまでは3.3~3.6%を占める。NaOH添加量28.8 g/l以上では0.24%である。化学分析による沈殿物中のナトリウム含有率は $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ のナトリウムの理論含有率4.74%より低い値を示している。Dutrizac¹⁹⁾、林²⁰⁾は純粋な $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ は存在しない。必ず H_3O^+ イオンを固溶すると報告している。X線回折による同定では、 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ と $\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 、 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の回折角度はほとんど同じ位置を占め、また回折線の相対強度はほとんど同じである。

そこで、X線回折による $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ であるとすれば、NaOH添加量16.0 g/lまでの沈殿物中の鉄、硫黄含有率は表1に表示した $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 、 $\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の理論鉄、硫黄含有率に近い値を示す。NaOH添加量28.8 g/l以上の沈殿物中の鉄含有率は FeOOH の理論鉄含有率に近い値を示している。これらのことから $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が沈殿する領域では先に表示した式(5)の加水分解反応が起こっている。 FeOOH と $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が沈殿する領域では式(3)と式(5)で表示する加水分解反応が同時に起こっている。そして FeOOH が沈殿する領域では式(3)で表示する加水分解反応が起こっている。なおNaOH 1.6 g/l添加した後、約10分経過したときに褐色の沈殿物が生成している溶液のpHは1.31で、240時間保持したときのpHは1.26であった。NaOH 16.0 g/l添加後、約10分経過したときに褐色の沈殿物が生成している溶液のpHは2.05で、240時間保持したときのpHは1.43であった。NaOH 1.6 g/l、16.0 g/l添加した場合、ともに $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が沈殿するが、約10分経過したときのpHが2.05のとき多量の $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が生成すること、また図2から知られるように沈殿物中のナトリウム含有率が高いことから $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を作製するさいにはNaOH添加後、約10分経過した溶液のpHが2.05になるようにした。

3・1・3 時間経過に伴う溶液中の Fe^{3+} イオン濃度、生成する沈殿物ならびに沈殿物中のナトリウム含有率の変化 種々の濃度の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液500 mlが温度70または100℃に到達したとき、一定容量の4N-NaOH溶液を徐々に添加し、70または100℃で長時間保持し、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の

図3 保持日数と溶液中のFe³⁺イオン濃度の関係

変化, X線回折による同定結果から溶液組成および沈殿物の組成変化と保持時間の関係を調べた。

温度 70 °C における溶液中の Fe³⁺ イオン濃度の経時変化を図 3 に示す。なお図 3 では 70 °C に到達し, 4N-NaOH 溶液を添加したときを保持時間零時間とした。図 3 では Fe³⁺ イオン初期濃度 21.26 g/l, H₂SO₄ 初期濃度 1.66 g/l の Fe₂(SO₄)₃ 溶液へ 4N-NaOH 溶液 30 ml (NaOH 9.6 g/l) 添加し, 添加後約 10 分経過したとき褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH が 1.98 になった場合 (図中□印), Fe³⁺ イオン初期濃度 21.95 g/l, H₂SO₄ 初期濃度 3.21 g/l の Fe₂(SO₄)₃ 溶液へ 4N-NaOH 溶液 45 ml (NaOH 14.4 g/l) 添加し, 添加後約 10 分経過したとき褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH が 2.18 になった場合 (図中△印), Fe³⁺ イオン初期濃度 21.26 g/l, H₂SO₄ 初期濃度 1.66 g/l の Fe₂(SO₄)₃ 溶液へ 4N-NaOH 溶液 60 ml (NaOH 19.2 g/l) 添加し, 添加後約 10 分経過したとき褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH が 2.19 になった場合 (図中○印) である。溶液中の Fe³⁺ イオン濃度は 3 日間 (72 時間) の保持期間中に急激に低下することから, この期間中は加水分解反応は急激に起こっている。その後 Fe³⁺ イオン濃度は徐々に低下することから加水分解反応は徐々に起こっている。14 日間 (336 時間) 保持しても Fe³⁺ イオン濃度は一定値を示さないが, 10 日間 (240 時間) 保持するとあまり大きな変化はなくなる。

Fe³⁺ イオン初期濃度 21.95 g/l, H₂SO₄ 初期濃度 3.21 g/l の Fe₂(SO₄)₃ 溶液が温度 70 °C に達したとき NaOH 14.4 g/l 添加した。添加後約 10 分経過し, 褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH

図4 保持時間と生成する沈殿物ならびに沈殿物の組成変化の関係

- (a) Fe(OH)₃ の沈殿する期間
(b) Fe(OH)₃ と Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の沈殿する期間
(c) Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の沈殿する期間

が 2.29 を示した場合の保持時間と沈殿物ならびに沈殿物の組成変化の関係を図 4 に示す。なお図 4 では温度 70 °C に達し, NaOH 溶液を添加したときを保持時間零時間とした。保持時間 8 時間までは, 沈殿物は非晶質であった。沈殿物の色は褐色から茶褐色に変化し, また沈殿物中の鉄含有率 (図中○印) は 47.2 ~ 47.5 % を示すことから Fe(OH)₃ が大部分を占めていると考えられる。保持時間 10 から 18 時間では, 沈殿物の色は黄褐色から黄土色を経て黄色に変化する。沈殿物中の鉄含有率は 45.8 から 37.7 % に低下し, 硫黄含有率 (図中□印) は 6.9 から 11.7 % に増加し, ナトリウム含有率は 0.7 から 2.6 % に増加する。保持時間 10 時間の沈殿物を X 線回折で同定した結果, Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] が認められたが, 3 · 1 · 2 で述べたように Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] と考えられる。また沈殿物中の鉄含有率は高いこと, 硫黄含有率は低いこと, ナトリウム含有率は低いことから Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] と Fe(OH)₃ の混合沈殿物と考えられる。24 時間以上保持すると沈殿物の鉄含有率は 33.4 ~ 34.5 %, 硫黄含有率は 12.5 ~ 13.7 %, ナトリウム含有率は 2.6 ~ 3.0 % を占めることから Fe(OH)₃ の大部分は消失し, 沈殿物は Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] になっていると考えられる。これらのことから NaOH 添加により溶液中の H₂SO₄ 濃度が低下すると, まずはじめに下記の式 (7) で表示する加水分解反応

が起こり, Fe(OH)₃ が沈殿する。生成した活性な Fe(OH)₃ は時間の経過に伴い溶液中の Na⁺, SO₄²⁻, HSO₄⁻ などの各種イオンと反応する。各段階の反応を経て全反応として式 (5) で表示した加水分解反応が徐々に進行し, Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] が沈殿する。沈殿物中のナトリウム含有率は 96 時間保持で 2.9 % で Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] のナトリウム理論含有率 4.74 % より低い値を示している。なお 240 時間保持しても 3.0 % であった。

Dutrizac¹⁴⁾ は温度 25 °C での Na⁺ イオンと (H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の化学反応ならびに標準自由エネルギー変化 ΔG₂₉₈[°]

を提示している。ΔG₂₉₈[°] が負の値を示すことから, 時間の経過に伴い Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] 中の (H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] が溶液中の Na⁺ イオンと反応し, Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] に変化するために沈殿物中のナトリウム含有率が高くなることが予測される。

図5 保持日数と溶液中のFe³⁺イオン濃度, pHの関係

図6 保持時間と生成する沈殿物ならびに沈殿物の組成変化の関係

温度 70℃ で 10 日間 (240 時間) 保持しても沈殿物中のナトリウム含有率は 3.0 % で, $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ のナトリウム理論含有率 4.74 % よりも低い値を示している。そこで温度の高い 100℃ に加熱, 長時間保持するとナトリウム含有率の高い $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が得られるかどうかを検討することにした。 Fe^{3+} イオン初期濃度 21.26 g/l, H_2SO_4 初期濃度 1.66 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1 l へ 4N-NaOH 溶液 50 ml (NaOH 8.0 g/l) を添加し, 添加後約 10 分経過したとき褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH が 1.55 になった場合 (□印), Fe^{3+} イオン初期濃度 21.95 g/l, H_2SO_4 初期濃度 3.21 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1 l へ 4N-NaOH 溶液 75 ml (NaOH 12.0 g/l) 添加し, 添加後約 10 分経過したとき褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH が 1.61 になった場合 (△印), Fe^{3+} イオン初期濃度 21.26 g/l, H_2SO_4 初期濃度 1.66 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1 l へ 4N-NaOH 溶液 100 ml (NaOH 16.0 g/l) 添加し, 約 10 分経過したときに褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH が 1.66 になった場合 (○印) の保持日数と溶液中の Fe^{3+} イオン濃度, pH 変化の関係を図 5 に示す。図 5 から明らかなように 2 日間 (48 時間) の保持期間中に加水分解反応によって溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は急激に, それ以後はゆるやかに低下する。しかし 14 日間 (336 時間) 保持しても Fe^{3+} イオン濃度は一定値を示さない。また NaOH 添加量にかかわらず, 溶液中の pH 値も一定値を示さないことから加水分解反応が完了していないことがわかる。

Fe^{3+} イオン初期濃度 21.95 g/l, H_2SO_4 初期濃度 3.21 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1 l が温度 100℃ に達したときに 4N-NaOH 溶液 90 ml (NaOH 14.4 g/l) 添加した。添加後約 10 分経過した溶液の pH が 1.83 で, 褐色の沈殿物が生成している場合の沈殿物組成の経時変化を図 6 に示す。なお図 6 では温度 100℃ に達し, NaOH 溶液を添加したときを保持時間零時間とした。保持時間 ~24 時間で生成する沈殿物の色は黄褐色から黄土色へ変化する。沈殿物中の鉄含有率 (図中○印) は 40.0~43.0 %, 硫黄含有率 (図中□印) は 7.3~10.3 %, ナトリウム含有率 (図中▽印) は 1.6~2.4 % を占めていることからこの沈殿物是非晶質の $\text{Fe}(\text{OH})_3$

表2 作製した沈殿物の化学組成

番号	Fe (%)	S (%)	Na (%)	番号	Fe (%)	S (%)	Na (%)
1	34.39	12.61	3.61	9	34.80	13.40	3.91
2	34.07	13.09	3.43	10	34.79	13.17	3.10
3	34.33	13.18	3.32	11	34.63	13.06	3.38
4	34.08	12.91	3.40	12	34.24	13.14	3.55
5	34.51	13.00	2.85	13	33.77	12.88	3.60
6	34.98	12.83	3.31	14	34.33	13.27	3.31
7	34.05	12.79	3.63	15	34.36	13.64	3.62
8	34.39	12.61	3.61				

と $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の混合沈殿物と考えられる。76 時間以上保持すると沈殿物のナトリウム含有率は 3.0 % と高くなるが, 7 日間 (168 時間) 保持しても 3.3 % であった。図 3, 図 5 から温度 70, 100℃ で 14 日間 (336 時間) 保持しても加水分解反応は平衡に達しない。また図 4, 図 6 から純粋な型の $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ は得られないが, 温度を高くし, また長時間保持するとナトリウム含有率の高い $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が得られる。

3・1・4 作製した $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の組成
ナトリウムジャロサイトを作製するために Fe^{3+} イオン初期濃度約 20 g/l の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1 l を三口フラスコに移し, 攪拌しながら加熱した。温度 90℃ に達したとき, 4N-NaOH 溶液を添加し, 添加後約 10 分経過したときに褐色の沈殿物が生成し, 溶液の pH が 2.05 になるようにした。10 日間保持し, 加水分解反応を行わせた。生成した沈殿物をろ過, 洗浄し, 温度 105 ± 5℃ で乾燥した。得られた沈殿物の化学分析値を表 2 に示す。表 2 に示した沈殿物中のナトリウム含有率は 2.9~3.9 % を示している。

Dutrizac ら¹⁹⁾ はナトリウム型ジャロサイトを合成し, 化学分析, X 線回折による同定を行った。その結果, 結晶構造は六方晶系で, 単相である。化学組成は理論値からずれ, 常に鉄, ナトリウム含有率は低い。ナトリウム型ジャロサイトの各成分の重量パーセントはナトリウム 4.00, 鉄 33.14, 硫酸根 40.78, $(\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-)$ 22.08 % で, 近似式として $\text{Na}_{0.82}(\text{H}_3\text{O})_{0.18}[\text{Fe}_{2.80}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を提示している。林²⁰⁾ はジャロサイトについて解説している。それによると, 陽イオン半径の大きい Na, K, NH_4 , H_3O 型ジャロサイトの多くは完全な固溶体を作る。 H_3O^+ イオンはアルカリ金属イオンの 15~20 mol % を置換する。特に $(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ と $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ は固溶体を造りやすい。それゆえ, Na, K, H_3O 型ジャロサイトの構造式

表3 調製したナトリウムジャロサイトの化学組成

番号	Fe (%)	S (%)	Na (%)	番号	Fe (%)	S (%)	Na (%)
1	33.81	13.66	4.43	11	34.38	13.29	4.32
2	33.04	12.90	4.15	12	34.21	13.35	4.46
3	34.27	13.22	4.00	13	34.15	13.57	4.19
4	34.85	13.27	4.34	14	34.13	13.68	4.08
5	34.44	13.47	4.39	15	34.17	13.76	4.20
6	34.46	13.52	4.38	16	34.42	13.62	4.27
7	34.48	13.53	4.45	17	34.00	13.43	3.95
8	34.43	13.28	4.02	18	34.26	13.12	4.02
9	34.37	13.28	4.11	19	33.95	13.75	4.19
10	34.20	13.35	4.43	20	34.42	13.34	4.30

(注) 純粋な $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の化学組成は Fe 34.56, S 13.23, Na 4.74% である。

図7 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の粒度分布ならびに頻度分布

図8 Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]の二次電子線像写真

は (K, Na, H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] である。多くの天然のジャロサイトは K[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]、Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] と (H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] との固溶体である。

3・1・5 Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の調製 表2で表示された H₃O⁺ イオンを固溶した Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の H₂SO₄ 溶液への溶解度実験中、試料として用いた Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] のナトリウム含有率よりも実験終了後の未溶解の Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] のナトリウム含有率が高くなっていることが判明した。そこで、(H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] をできるだけ少なくし、純粋に近い組成の Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] を試料として溶解実験を行うことを目的に、表2に示した化学組成の Na_x(H₃O)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] 75 g を H₂SO₄ 濃度 50 g/l の溶液 1 l に入れ、温度 90 °C で約 48 時間保持し、(H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] を溶解、除去した。未溶解のジャロサイトを水洗後、乾燥し、鉄、硫黄、ナトリウムの定量分析を行った。その結果を表3に示す。表3から知られるように純粋な Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] は得られなかったが、ナトリウム含有率は 4.0~4.5 % と高くなっている。そこで、Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] とみなして実験試料とした。なお、温度、保持時間、H₂SO₄ 濃度を変えて (H₃O)[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の溶解、除去を行ったが、Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] のナトリウム理論含有率 4.74 % に達しなかった。

調製した Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] 粉体の真密度を 2.94 g/cm³¹⁹⁾ とし、アンドレアゼンピペット²¹⁾ で粒度分布の測定を行った。その結果を図7に示す。横軸に粒子径 (μm)、縦軸にふるい下

図9 Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の溶解に伴う溶液中の Fe³⁺ イオン濃度、H₂SO₄ 濃度変化と保持時間の関係

積算分布 (%), ひん度分布 (%) をそれぞれ目盛っている。ふるい下積算分布はある粒子径より小さい粒子群が全体の粒子群に対して占める割合を表している。図7から 15 μm 以下の粉体は粉体全体の 96 % を占めている。ひん度分布は、ふるい下積算分布がある粒子径間で粒子群全体に対して占める割合を表す。いま粒子径間隔を 5 μm とすると図7のふるい下積算分布より粒子群全体に対して占める割合を求めると図7のひん度分布が得られる。図7から 5~10 μm の粉体が全粉体の 52 % を占めている。

Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] 粉体の二次電子線像 (SEM) 写真を図8a), b), c), d) に示す。低倍率で観察したのが図8a), b) である。大部分の粉体は結晶形を呈している。粉体をさらに高倍率で観察したので図8c), d) である。菱面形、擬立方体結晶形を呈している。

3・2 Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の溶解に伴う溶液中の Fe³⁺ イオン濃度、H₂SO₄ 濃度変化と保持時間の関係

H₂SO₄ 溶液への Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] の溶解度実験を行うに先だち、Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] を溶解した溶液中の Fe³⁺ イオン濃度と H₂SO₄ 濃度が一定値に到達するのに要する時間を調べた。

表4 溶液の密度、溶液中の Fe³⁺ イオン、Na⁺ イオン濃度、H₂SO₄ 濃度 (70 °C)

実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe ³⁺ (g/l)	Na ⁺ (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)	実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe ³⁺ (g/l)	Na ⁺ (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)
1	1.00	0.44	0.05	4.31	27	1.03	5.00	0.60	20.11
2	1.00	0.48	0.05	4.32	28	1.03	5.50	0.63	21.00
3	1.00	0.50	0.06	4.45	29	1.03	5.54	0.69	21.39
4	1.00	0.56	0.06	5.84	30	1.03	5.22	0.61	21.51
5	1.00	0.91	0.10	7.35	31	1.03	6.28	0.71	22.56
6	1.00	1.15	0.14	8.26	32	1.04	6.38	0.83	23.52
7	1.00	1.20	0.14	8.49	33	1.04	6.75	0.79	24.36
8	1.01	1.26	0.14	8.55	34	1.04	7.12	0.84	24.81
9	1.01	1.39	0.15	8.61	35	1.05	7.90	1.00	27.01
10	1.01	1.44	0.17	9.70	36	1.05	8.29	0.99	27.39
11	1.01	1.76	0.18	10.97	37	1.05	8.65	1.07	28.43
12	1.01	1.96	0.25	11.41	38	1.05	10.34	1.27	30.22
13	1.01	1.86	0.24	11.66	39	1.05	10.14	1.25	30.24
14	1.01	2.22	0.27	12.19	40	1.06	10.56	1.21	31.22
15	1.01	2.11	0.21	12.31	41	1.05	11.07	1.35	31.36
16	1.01	2.52	0.31	12.95	42	1.06	11.27	1.34	32.54
17	1.02	3.08	0.37	14.64	43	1.06	11.67	1.42	32.68
18	1.02	3.17	0.38	15.14	44	1.06	12.22	1.51	33.38
19	1.02	3.02	0.35	15.16	45	1.06	13.19	1.56	35.75
20	1.02	3.16	0.38	15.38	46	1.07	14.44	1.78	37.60
21	1.02	3.54	0.41	15.82	47	1.07	14.46	1.76	38.04
22	1.02	4.04	0.46	18.15	48	1.08	16.88	1.95	41.63
23	1.02	4.40	0.43	19.06	49	1.08	17.56	2.07	42.27
24	1.02	4.45	0.43	19.47	50	1.08	17.64	2.03	42.63
25	1.02	4.45	0.41	19.94	51	1.09	20.30	2.34	46.35
26	1.02	4.57	0.58	20.02					

密度は 25 °C での値である。

表5 溶液の密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Na^+ イオン濃度, H_2SO_4 濃度 (80℃)

実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)
1	1.00	0.44	0.04	4.36	23	1.02	3.51	0.38	19.35
2	1.00	0.42	0.04	4.65	24	1.02	4.00	0.40	19.44
3	1.00	0.40	0.05	4.66	25	1.02	3.89	0.44	19.61
4	1.00	0.52	0.07	5.26	26	1.02	4.09	0.47	20.12
5	1.01	0.55	0.07	6.36	27	1.03	4.22	0.42	21.56
6	1.01	1.05	0.06	8.84	28	1.03	4.41	0.48	21.87
7	1.01	1.01	0.11	8.90	29	1.03	4.90	0.53	23.31
8	1.00	0.94	0.12	8.98	30	1.03	5.15	0.65	23.93
9	1.01	1.31	0.12	9.96	31	1.04	6.35	0.64	26.68
10	1.01	1.42	0.15	10.96	32	1.04	6.55	0.64	26.70
11	1.01	1.80	0.18	12.13	33	1.04	7.18	0.60	28.24
12	1.00	1.76	0.25	12.72	34	1.04	8.02	0.82	30.42
13	1.00	1.88	0.24	13.25	35	1.05	9.18	0.84	32.65
14	1.01	2.12	0.26	13.36	36	1.05	9.34	0.91	33.00
15	1.02	2.52	0.27	14.56	37	1.05	9.71	1.21	34.11
16	1.01	2.25	0.28	14.61	38	1.05	9.60	0.97	34.31
17	1.02	2.70	0.27	15.29	39	1.06	10.62	1.24	35.28
18	1.02	2.71	0.23	15.38	40	1.06	12.04	0.91	37.18
19	1.02	2.91	0.33	15.95	41	1.07	12.66	1.20	38.24
20	1.02	2.85	0.32	16.84	42	1.07	13.25	1.54	40.00
21	1.02	3.45	0.38	19.02	43	1.08	16.44	1.50	44.74
22	1.02	3.83	0.42	19.05	44	1.07	18.42	1.93	47.09

密度は25℃での値である。

表6 溶液の密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Na^+ イオン濃度, H_2SO_4 濃度 (90℃)

実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)
1	1.00	0.25	0.04	4.73	14	1.04	4.15	0.49	24.13
2	1.00	0.27	0.04	4.93	15	1.04	4.61	0.45	24.69
3	1.00	0.88	0.10	9.01	16	1.04	6.76	0.76	30.19
4	1.01	0.80	0.09	9.22	17	1.04	6.76	0.68	31.03
5	1.01	0.80	0.09	9.26	18	1.06	8.90	1.20	35.35
6	1.01	1.40	0.18	12.72	19	1.06	9.40	0.95	36.69
7	1.01	1.42	0.17	13.46	20	1.07	12.00	1.48	41.06
8	1.01	1.42	0.18	13.75	21	1.07	12.70	1.66	42.69
9	1.01	2.38	0.29	16.67	22	1.08	14.82	1.95	45.51
10	1.02	2.41	0.28	16.87	23	1.08	16.29	2.05	47.74
11	1.02	2.41	0.26	17.02	24	1.09	17.31	2.17	49.89
12	1.02	3.06	0.37	21.41	25	1.09	18.41	2.43	51.84
13	1.04	4.61	0.54	24.10					

密度は25℃での値である。

温度70℃の場合は H_2SO_4 25.73 g/lの溶液, 80℃の場合は H_2SO_4 49.29 g/lの溶液500 mlを1 l容量の三口フラスコに移した。多量の $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ (予備実験で得られた $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 溶解量の約3倍になるようにした)を添加し, 攪拌しながら加熱した。温度70または80℃に達したとき, 溶液約50 mlを採取した。これ以後5時間間隔で20時間まで, 次いで24, 48, 72時間保持したとき溶液約50 mlを採取した。採取した溶液の化学分析値の変化を図9に示す。なお図9では温度70または80℃に達したときを保持時間零時間とした。図9より明らかなように70または80℃に到達するまでの加熱昇温期間中に初期 H_2SO_4 濃度は低下し, 一方溶液中の Fe^{3+} イオン濃度は急激に高くなることから, この期間中は多量の $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ が溶解する。温度70または80℃に到達後, 5時間経過すると Fe^{3+} イオン濃度は一定値に近い値になる。その後徐々に溶解反応は進行し, 保持時間15時間で Fe^{3+} イオン濃度, H_2SO_4 濃度は一定値に達する。このことより溶解度実験では48時間の保持時間を採取した。

3・3 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度

種々の濃度の H_2SO_4 溶液500 ml中に調製した $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を添加し, 温度70, 80, 90, 100そして110℃で48時

表7 溶液の密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Na^+ イオン濃度, H_2SO_4 濃度 (100℃)

実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)
1	1.00	0.31	0.04	4.73	17	1.02	3.43	0.32	24.25
2	1.00	0.32	0.04	6.16	18	1.03	4.50	0.54	27.61
3	1.00	0.46	0.05	7.21	19	1.03	4.75	0.53	29.33
4	1.00	0.73	0.08	8.83	20	1.03	5.38	0.59	32.59
5	1.00	0.69	0.07	9.28	21	1.04	5.93	0.66	34.71
6	1.01	0.72	0.06	9.52	22	1.04	6.27	0.75	35.17
7	1.01	1.01	0.09	11.87	23	1.04	7.55	0.93	37.89
8	1.01	1.37	0.15	13.31	24	1.05	7.46	0.85	38.25
9	1.01	1.40	0.16	13.93	25	1.05	8.65	1.00	41.11
10	1.01	1.46	0.15	14.47	26	1.05	8.80	1.03	41.94
11	1.01	1.98	0.18	16.89	27	1.05	9.07	0.99	42.37
12	1.01	1.95	0.15	16.89	28	1.05	9.10	1.15	42.57
13	1.02	2.48	0.29	19.27	29	1.06	10.79	1.29	48.54
14	1.02	2.88	0.33	21.13	30	1.06	11.46	1.33	49.46
15	1.02	3.02	0.32	21.83	31	1.07	12.63	1.48	51.31
16	1.02	3.58	0.41	23.70					

密度は25℃での値である。

表8 溶液の密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Na^+ イオン濃度, H_2SO_4 濃度 (110℃)

実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)	実験番号	密度 (g/cm ³)	Fe^{3+} (g/l)	Na^+ (g/l)	H_2SO_4 (g/l)
1	1.00	0.01	0.00	2.13	11	1.02	1.43	0.19	19.44
2	1.00	0.01	0.00	2.84	12	1.02	1.64	0.21	24.25
3	1.00	0.13	0.02	4.56	13	1.03	2.70	0.30	31.43
4	1.00	0.20	0.02	5.43	14	1.04	3.63	0.45	38.66
5	1.01	0.29	0.04	5.55	15	1.04	3.89	0.51	40.16
6	1.01	0.39	0.05	7.67	16	1.05	5.22	0.70	45.53
7	1.01	0.47	0.06	9.55	17	1.06	6.50	0.99	50.09
8	1.01	0.76	0.09	10.79	18	1.07	9.20	1.04	59.46
9	1.01	0.96	0.12	13.21	19	1.08	10.40	1.47	62.83
10	1.02	1.20	0.16	18.16					

密度は25℃での値である。

図10 溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係

間保持した。溶解反応は下記の式(8)

で表示される。平衡に達したときの溶液密度, 溶液中の Fe^{3+} イオン, Na^+ イオン濃度, H_2SO_4 濃度を70℃について表4, 80℃について表5, 90℃について表6, 100℃について表7, 110℃について表8に示す。これらの表から明らかなように溶液中の H_2SO_4 濃度の増加とともに Fe^{3+} イオン濃度は高くなる。 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度を表4から表8に記載されている H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係で図示すると図10になる。高温に保持するほど同じ濃度の H_2SO_4 溶液へ溶解する Fe^{3+} イオン濃度は低下することから, 高温に保持するほど H_2SO_4 溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度は低下する。

図 11 溶液中の H_2SO_4 と Fe^{3+} イオン濃度の関係

高温に保持するほど同じ濃度の H_2SO_4 溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度が低下する理由として、温度が高くなるに伴って H_2SO_4 の第 2 段の解離が抑制されることが考えられるので、 H_2SO_4 の解離について検討した。 H_2SO_4 は下記に表示する式(9)、式(10)

のように 2 段に解離し、式(9)で表示される第 1 段の解離は完全に右へ進行し、 H_2SO_4 の酸性度は式(10)で示される第 2 段の $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ の解離によって決定されることはよく知られている。この式(10)の濃度解離定数 K'_{10} は下記の式(11)で示される。

$$K'_{10} = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad \cdots \cdots (11)$$

両辺の対数値をとり、また $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ の関係を考慮し、整理すると式(12)

$$\text{pH} = -\log K'_{10} + \log[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad \cdots \cdots (12)$$

が得られる。60 ℃、100 ℃ の ΔG_T° は Criss ら²²⁾ の corresponding principle により導き、また $\Delta G_T^\circ = -4.575 T \log K$ の関係から $\log K'_{10}$ を算出した。その結果、 HSO_4^- イオンの解離定数は

$$25^\circ\text{C} \text{ では、} \text{pH} = 1.91 + \log[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad \cdots (13)$$

$$60^\circ\text{C} \text{ では、} \text{pH} = 2.41 + \log[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad \cdots (14)$$

$$100^\circ\text{C} \text{ では、} \text{pH} = 3.10 + \log[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] \quad \cdots (15)$$

となる。式(13)、(14)、(15)から知られるように温度が高くなるに伴って、 HSO_4^- イオンの濃度解離定数が小さくなる。したがって H^+ イオン濃度が低下し、 pH 値が高くなる。このことより温度が高くなるほど $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度が低下する。

これらの溶解度実験結果から Na^+ イオンを添加した $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液の加水分解反応を利用して溶液中の Fe^{3+} イオンを $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ としてできるだけ多く沈殿させるには、温度を高くした方が有効である。

式(8)で表示した $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解反応が平衡に達したときの濃度平衡定数 K_8 は式(16)

$$K_8 = [\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]^3 \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]/[\text{H}_2\text{SO}_4]^6 \quad \cdots \cdots (16)$$

で示される。そこで $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ を表 4 から表 8 に記載されている $\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})$ 、 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ を $\text{Na}^+(\text{g/l})$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ を $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})$ にすると式(17)

$$K_8 = [\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})]^3 \cdot [\text{Na}^+(\text{g/l})]/[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})]^6 \quad \cdots \cdots (17)$$

が得られる。この式(17)の両辺の対数値をとり、整理すると式(18)

$$\log[\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 2 \log[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] + 1/3 \log K_8 / [\text{Na}^+(\text{g/l})] \quad \cdots \cdots (18)$$

表 9 ナトリウムジャロサイトの溶解が完了し、平衡に到達したときの溶液中の Fe^{3+} イオン濃度と H_2SO_4 濃度の関係式 (実験式)

70 ℃	$\log[\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 1.68 \log[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 1.49$ (適用 H_2SO_4 濃度範囲: 5.8 ~ 46.4 g/l)
80 ℃	$\log[\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 1.70 \log[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 1.61$ (適用 H_2SO_4 濃度範囲: 6.4 ~ 47.1 g/l)
90 ℃	$\log[\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 1.80 \log[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 1.84$ (適用 H_2SO_4 濃度範囲: 4.7 ~ 51.8 g/l)
100 ℃	$\log[\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 1.67 \log[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 1.77$ (適用 H_2SO_4 濃度範囲: 6.2 ~ 49.5 g/l)
110 ℃	$\log[\text{Fe}^{3+}(\text{g/l})] = 1.42 \log[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 1.67$ (適用 H_2SO_4 濃度範囲: 5.4 ~ 50.1 g/l)

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。

平衡に達した溶液の H_2SO_4 濃度の対数値と Fe^{3+} イオン濃度の対数値の関係を図示すると図 11 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 1.4~1.8 になる。温度が高くなるほど傾きは小さくなる。その理由として先に述べたように H_2SO_4 の第 2 段の解離 $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ が温度が高くなるに伴って抑制され、 H^+ イオン濃度が低下することに起因すると考えられる。図 11 から知られるように H_2SO_4 濃度の対数値と Fe^{3+} イオン濃度の対数値の関係は、 H_2SO_4 濃度が高くなっても Fe^{3+} イオン濃度がほとんど高くない領域の数点の測定値ならびに H_2SO_4 濃度がほとんど高くないのに Fe^{3+} イオン濃度が急激に高くなる H_2SO_4 濃度の高い領域の数点の測定値を除くとは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 H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン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 9 に示した。

4. 結 言

温度 90 ℃ に加熱した硫酸第二鉄溶液へ NaOH 溶液を添加し、溶液の pH を 2.05 に調整し、240 時間保持して加水分解反応を行わせた。加水分解反応で生成した沈殿物は単相で、 H_3O^+ イオンを固溶した $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ であった。 $(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ は高温の硫酸溶液に容易に溶解することが判明したので、温度 90 ℃ に加熱した硫酸濃度 50 g/l の溶液 1 l へこの沈殿物 75 g を入れ、48 時間保持して $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 中の $(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ をできるだけ多く溶出、除去し、 $(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 固溶率の低い $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を調製した。このようにして調製した $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ を試料として用い、温度 70、80、90、100 として 110 ℃ における種々の濃度の硫酸溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度実験を行い、次の結果を得た。

1) H_2SO_4 溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度を溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係で表示すると、各温度とも溶液中の H_2SO_4 濃度の増加とともに、 $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度が增大するために Fe^{3+} イオン濃度は高くなる。

2) H_2SO_4 溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度を溶液中の H_2SO_4 濃度と Fe^{3+} イオン濃度の関係で表示すると、温度が高くなるほど、同じ濃度の H_2SO_4 溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解度が低下するために Fe^{3+} イオン濃度は低くなる。

3) H_2SO_4 溶液への $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ の溶解が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ほぼ直線となるので、各温度での H_2SO_4 濃度の対数値と

Fe³⁺イオン濃度の対数値との関係を実験式で表示した。

4) Na[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]の溶解度実験結果から溶液中のFe³⁺イオンをNa[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]としてできるだけ多く沈殿させるには、高温で加水分解反応を行わせた方がよい。

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

- 1) 佐々木金一・大塚健治・戸沢一光：資源と素材，Vol. 111，No. 7，p. 505-511，(1995)
- 2) Haigh, C. J. : Proc. Aust. Inst. Min. Met. Sep. p. 49-56, (1976)
- 3) Haigh, C. J. and Pickering, R. W. : AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of LEAD and ZINC, Vol. II, Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, p. 423-448, (1970)
- 4) Matthew, I. G., Haigh, C. J. and Pammenter, R. V. : HYDROMETALLURGY Research, Development and Plant Practice (Proceedings of the 3rd International Symposium on Hydrometallurgy), p. 553-566, (1983)
- 5) Steintveit, G. : AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of LEAD and ZINC, Vol. II, Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, p. 223-240, (1970)
- 6) Gordon, A. R. and Pickering, R. W. : Met. Trans. B, 6B, p. 43-53, (1975)
- 7) Mc Andrew, R. T., Wang, S. S. and Brown, W. R. : CIM Bulletin, January, p. 101-110, (1975)
- 8) Rastas, J., Fugleberg, S. and Huggare, T-L. : AIME-TMS Paper No. A73-11, AIME Annual Meeting, Chicago, p. 1-28, (1973)
- 9) Huggare, T-L., Fugleberg, S. and Rastas, J. : World Min. p. 36-42, Feb. (1974)
- 10) 梅津良之：日本鉱業会湿式製錬技術研究委員会編，湿式製錬技術，p. 45-55，(昭和52年10月)，白亜書房(東京)
- 11) 戸沢一光：東北大学選鉱製錬研究所彙報，Vol. 28，No. 2，p. 237-253，(1972)，日本金属学会会報，Vol. 13，No. 7，p. 497-507，(1974)
- 12) Steintveit, G. : ERZMETALL, Bd. 23, H. 11, S. p. 532-539, (1970)
- 13) 戸沢一光：日本金属学会会報，Vol. 13，No. 7，p. 503-507，(1974)
- 14) Dutrizac, J. E. : Lead-Zinc-Tin, 1980 (ed. Cigan, J. M., Mackey, T. S. and O'keefe, T. J.), TMS-AIME, p. 532-569, (1980)
- 15) Posnjak, E. and Merwin, H. E. : J. Am. Chem. Soc., Vol. 44, p. 1965-1994, (1922)
- 16) Carlson, E. T. and Simons, C. S. : EXTRACTIVE METALLURGY OF COPPER, NICKEL, AND COBALT, p. 363-396, (1960)
- 17) Walter L'evy, L. and Quémenéur, E. : Bull. Soc. Chim. France, Vol. 75, p. 1947, (1966)
- 18) 梅津良之・佐々木金一：日本鉱業会誌，Vol. 92，p. 681-684，(1976)
- 19) Dutrizac, J. E. and Kaiman, S. : Can. Mineral. Vol. 14, p. 151-158, (1976)
- 20) 林 久人：秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告，Vol. 58，p. 59-80，(1998)
- 21) 山下悠一：アンドレアゼンビバットによる粉体粒度の測定法〈標準型〉，土肥商会(発行)
- 22) Criss, Cecil, M. and Cobble, J. W. : J. Amer. Chem. Soc., Vol. 86, p. 5385-5393, (1964)