亜鉛湿式製錬におけるケイ酸の挙動*

正会員 鈴木 信一郎**

Studies on the Behaviors of Silicic Acid during the Electrolytic Winning of Zinc

Shin-ichiro SUZUKI

The behaviors of silicic acid during the electrolytic winning of zinc have been studied. Some effects of silicic acid were made clear quantitatively.

- 1) During the roasting of zinc concentrate selective formation of lead silicate takes place.
- 2) Zinc silicate dissolves during the acidic leaching but not neutral leaching.
- 3) During the neutral leaching lead silicate decomposes and liberates silicic acid into solution.
- 4) Below pH 2 silicic acid remains as monomeric type but above pH 2 polymerizes.
- 5) The concentration of silicic acid in zinc electrolyte is much higher than that estimated from solubility of amorphous silicic acid. By the precipitation of ferric hydroxide the concentration of silicic acid decreases remarkably.
- 6) Effect of silicic acid on the viscosity of electrolyte is very little.
- 7) No precipitation such as calcium silicate is observed.

1. 緒 言

亜鉛電解採取に用いられる亜鉛精鉱は必ずケイ酸を含有する。しかし電気亜鉛の製造工程である焙焼、溶解、清浄および電解等の各過程におけるケイ酸の挙動に関しては不明の点が多い。各工程産出物のケイ酸含有量は第1表¹⁾に示すようで、この表からもケイ酸の挙動の複雑性がうかがわれる。よく知られているように、浸出液に

第1表 亜鉛電解採取産出物中のケイ酸含有量(%)

精鉱	0.40~2.61	清浄残渣	1.49~2.19
溶解原料	0.97~2.87	電解槽底残渣	1.80~19.97
溶解残渣	6.02~10.09	陽極クラストマンガ	0.15~1.20

溶解したケイ酸は溶解工程の終点に近づくとコロイド状ケイ酸として晶出し次の汙過工程の汙過速度を著しく減少させるので有害な不純物である。しかし電解の際の添加剤としてケイ酸ソーダを加え亜鉛の電着状態の改良に役立っている製錬所²⁾もある。

2. 実験方法、結果および考察

2.1 ケイ酸亜鉛の生成

あめ色透明の閃亜鉛鉱およびケイ石をそれぞれ 250 mesh 以下に粉碎後閃亜鉛鉱に対して20%のケイ石を混

和した。

以上の混和試料を750℃より1,100℃まで50℃間隔で空気を50ml/minの流量で通しながら1時間磁製ボート上で焙焼した。焼鉱のX線回折を第1図に示す。焙焼温

← 第1図 焼鉱のX線回折

第2図 焼鉱のX線回折

* 昭和38年7月31日受理 昭和38年度春季講演会に発表

** 工博 秋田大学鉱山学部教授 冶金学科

度 850°C でわずかであるがケイ酸亜鉛 $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成が認められる。

2.2 ケイ酸鉛の生成

亜鉛精鉱には通常 1% 程度¹⁾ の鉛が含まれており、鉛があると優先的にケイ酸鉛ができると報告されている²⁾。

閃亜鉛鉱，方鉛鉱およびケイ石をそれぞれ 250mesh 以下に粉碎し，何れも純粋でそれぞれ ZnS ， PbS および SiO_2 であると見なしてモル比 1:1:1 の割合に秤取し十分混和してからさきの場合と同様に焙焼した。ただし焙焼温度は 600°C より 800°C をとった。800°C に焙焼したものは完全に熔融してボートに固着しており，750°C の場合はところどころ熔融して大粒になっている。焼鉱の X 線回折の結果は第 2 図に示すようで，焙焼温度 750°C で明らかにケイ酸鉛 $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成が認められる。以上の結果よりケイ酸鉛はケイ酸亜鉛より 100°C 低い温度で生成することが知られる。

2.3 ケイ酸亜鉛およびケイ酸鉛生成に関する熱力学的考察

まず焙焼で硫化物が酸化物になり更にケイ酸と反応してケイ酸塩をつくると見なして，亜鉛および鉛のケイ酸塩生成遊離エネルギー変化を求めた。

ケイ酸亜鉛の生成反応

の生成遊離エネルギー変化 ΔG については J. A. Kitchen および S. Ignatowicz³⁾ の測定値がある。上式で $\langle \rangle$ をつけたのは固体を表わす。

$$\Delta G = -7,130 + 0.23T \text{ cal } (300 \sim 1,300^\circ \text{K})$$

750°C の値を求めると -6,895cal を得る。またケイ酸鉛については F. D. Richardson および L. E. Webb⁴⁾ が熔融ケイ酸鉛の生成遊離エネルギー変化から結晶ケイ酸鉛のそれを計算で求め 743°C で -9,160cal を得ている。ケイ酸塩の生成遊離エネルギー変化は温度勾配が非常に小さいから焙焼温度による生成遊離エネルギー変化は小さい。したがって亜鉛精鉱の完全焙焼の温度範囲では優先的にケイ酸鉛が生成されると見なされる。

2.4 焼鉱溶解におけるケイ酸亜鉛およびケイ酸鉛の挙動

a) ケイ酸亜鉛 実験に使用したケイ酸亜鉛は次のようにしてつくった。すなわち化学用最純酸化亜鉛とケイ石粉末をそれぞれ 160g および 30g 秤取してよく混和し 1,200°C に 20 時間加熱，冷却後粉碎し再び 1,200°C に 10 時間加熱した。冷却後粉碎してムスプラット液で処理し未反応の遊離酸化亜鉛を溶解除去した。汙過洗浄後乾燥し更に 800°C に 1 時間加熱した。分析結果は SiO_2 34.80% で $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ の理論値 26.90% よりかなり SiO_2 が高い。この試料を 0.5N 硫酸で浸出すると不溶解残渣が残りそ

第 3 図
ケイ酸亜鉛の溶解
する溶液の pH 限
度

の化学分析結果は SiO_2 である。したがって未反応のケイ酸が中心部にあり，そのため SiO_2 含有量が理論値より高くなっているのである。しかし試料の X 線回折ではケイ酸の回折線は認められなかった。

焼鉱浸出の際ケイ酸亜鉛の溶解する硫酸亜鉛溶液の pH 限界を明らかにするため次のような実験を行なった。硫酸亜鉛溶液 ($\text{Zn } 100\text{g/l}$) に硫酸を 0.5% (容量) 加えた溶液 200ml に，ケイ酸亜鉛 0.2g を添加し 60°C に 2 時間磁気攪拌しつつ保持後 pH をガラス電極で測定した。さらに 0.2g のケイ酸亜鉛を添加して同様にこなう。このような操作をくり返して溶液の pH 変化を求めた結果は第 3 図に示すようである。この図からケイ酸亜鉛の溶解する硫酸亜鉛溶液の pH 限界値は 3.80 であることが知られる。ただし溶液温度は 60°C である。亜鉛電解採取における酸性溶解の終点は pH 2.0~3.5 であるから，焙焼工程で生成したケイ酸亜鉛は溶解工程の酸性溶解で溶解するものと思われる。

b) ケイ酸鉛 実験に使用したケイ酸鉛は次のようにして調製した。すなわちケイ石粉末と化学用最純酸化鉛をモル比 1:2 の割合に秤取し十分混和して 700°C に 10 時間加熱炉中で冷却した。焼成物は焼結しておりこれを粉碎して 250mesh 以下にした。X 線回折はケイ酸鉛 $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ のみの回折線を示す。

ケイ酸鉛の場合と同様，ケイ酸鉛の溶解する硫酸亜鉛溶液の pH 限界を求めた。ケイ酸鉛を 0.2g 加えて 2 時間放置しても溶液 pH は一定とならず徐々に上昇した。したがって硫酸添加で pH 調節を行なった硫酸亜鉛溶液 ($\text{Zn } 100\text{g/l}$) 100ml にケイ酸鉛 1g を加えて磁気攪拌しながら 60°C に 24 時間および 48 時間保持し溶液の pH を測定した。また残渣は X 線回折した。実験結果を第 2 表に示す。

第 2 表 ケイ酸鉛の分解しなくなる硫酸亜鉛溶液の pH 値

	溶液の pH	24 時間後の pH	48 時間後の pH	残渣の X 線分析
1	0.50	0.70	0.90	PbSO_4
2	1.00	2.70	3.35	$\text{PbSO}_4 + 2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
3	1.90	3.90	5.05	"
4	2.70	5.50	5.50	"
5	4.20	5.50	5.50	"

なお溶液 pH が高くなるにつれてケイ酸鉛回折線の高さが高くなるから、溶液 pH が高くなるほど残渣中のケイ酸鉛は増加している。これらの結果より、ケイ酸鉛は硫酸と反応して硫酸鉛を生じケイ酸を遊離するが、ケイ酸鉛の分解が行なわれるのは溶液 pH5.50 までであることが知られる。亜鉛電解採取における中性溶解の終点は 5.2~5.6 であるから、焙焼工程で生成したケイ酸鉛は中性溶解の終点まで分解してケイ酸を溶液中に遊離するものと思われる。しかしケイ酸鉛にあつては反応生成物が溶解度の小さい硫酸鉛であるためこれが緻密な外層をつくって以後の反応を妨害し未反応ケイ酸鉛を中心部に残す。

以上の実験より、ケイ酸亜鉛は酸性溶解で溶解すること、またケイ酸鉛は中性溶解においても分解して溶液中にケイ酸を遊離することが明らかになった。

2.5 電解液中ケイ酸の状態

電解液中に溶存するケイ酸の状態としては $\text{Si}(\text{OH})_{4aq}$ 、これの重合によつて生じた $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n$ および $\text{Si}(\text{OH})_4$ の解離によつて生じた H_3SiO_4^- が考えられる。しかし

の解離反応の平衡恒数は $pK (-\log K) = 9.77 \pm 0.05$ (25°C)⁶⁾ であるから酸性溶液における H_3SiO_4^- イオンの濃度はわずかであろう。

硫酸亜鉛—硫酸溶液中に存在するケイ酸が $\text{Si}(\text{OH})_{4aq}$ であるかあるいはこれが重合してできた $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n$ なる大分子型のものであるかを明らかにするためモリブデン酸による比色法を用いて $\text{Si}(\text{OH})_{4aq}$ を求めてみた。この比色法はケイ酸の定量法として広く使われている方法

でその原理はモリブデン酸が $\text{Si}(\text{OH})_{4aq}$ および H_3SiO_4^- と反応して黄色ケイモリブデン酸を生ずるが、重合した $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n$ とは反応しないということにある⁷⁾。

実験は次のように行なつた。すなわちケイ酸 500mg/l を含有する硫酸亜鉛溶液 (Zn 100g/l) とケイ酸含有量は同一で硫酸亜鉛を含まぬ溶液を、それぞれ硫酸および水酸化亜鉛で所定の pH に調節し 60°C に 20 分間および 24 時間放置してモリブデン酸アンモン溶液を加え $\text{Si}(\text{OH})_{4aq}$ を比色定量した。その結果は第 4 図に示すようで、溶液 pH が 2 以上になると $\text{Si}(\text{OH})_{4aq}$ はすみやかに重合して $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n$ となることが知られる。

2.6 電解液中に溶存するケイ酸の濃度

水溶液中のケイ酸の溶解度に関しては Alexander 等⁸⁾、Greenberg および Price⁹⁾ 等の測定値があるが、亜鉛電解採取に用いられるような電解液中におけるケイ酸の濃度については測定値が見当らないので実験を行なつた。

0.5N 硫酸溶液にケイ酸亜鉛を溶解して不溶解残渣(前述のように未反応のケイ酸)を汙別しこれに硫酸亜鉛を加えた亜鉛濃度を 100g/l とした。この溶液のケイ酸濃度は 890mg/l であつた。この溶液 100ml をとり水酸化亜鉛で pH を調節し 60°C に 96 時間保持した。コロイド状沈殿の生成した場合は乾いたままの汙紙で汙過し、洗浄することなく汙液の 50ml についてケイ酸を重量法で求めた。結果は第 5 図白丸で示したようで、コロイド状沈殿として晶出するケイ酸は溶液 pH 4.0 位までは極めてわずかであるが、それ以上の pH で放置した場合はコロイド状ケイ酸の晶出が急激に増加して溶存ケイ酸は減少することが知られる。

一般に亜鉛電解採取の清浄工程においては pH を 4.0~5.5 に調節して水酸化第二鉄を主成分とする水酸化物の沈殿をつくり、電解液中の不純物を共沈または吸着によつて除去するという方法がとられている。水酸化物の溶解度は溶液の pH により異なるが、普通に存在する不純物の水酸化物溶解度と溶液 pH との関係を求めると次のようになる。

金属イオンの加水分解反応

の平衡恒数を k とすれば

$$\log k = \frac{-\Delta G^\circ}{2.3RT} \cdots (2)$$

が成立する。ここに $-\Delta G^\circ$ は生成系と反応系の各成分の生成遊離エネルギー変化の差で、各成分についての値が知られば容易に求められる。本計算では Rossini 等⁹⁾ と Latimer¹⁰⁾ の値を用いた。

金属イオンの活量を $a_{\text{M}^{n+}}$ とすれば (1) 式について

$$\log a_{\text{M}^{n+}} = -\log k - n \text{pH} \cdots (3)$$

なる関係が成立するから、溶液 pH と溶解度との関係が

第 4 図
硫酸亜鉛溶液中の
溶存ケイ酸の型態

第 5 図
硫酸亜鉛溶液中の
ケイ酸濃度

第6図 溶液のpHと水酸化物の溶解度との関係

求められるわけである。計算結果を第6図に示す。図より清浄工程でpHを4.0~5.5に調節すれば Co^{3+} 、 Fe^{3+} および Sn^{2+} 等は水酸化物となって沈殿するが他のイオンは沈殿しないことが知られる。

清浄工程で水酸化物の沈殿をつくる、以上のようなイオンのうち Fe^{3+} について実験を行なった。

Zn 100g/l (硫酸塩として)、 SiO_2 980mg/l、Fe 467mg/l (硫酸第二鉄として)なる組成の溶液に硫酸を0.5Nになるよう添加した後その100mlをとって水酸化亜鉛でpHを所定の値に調節し60°Cに72時間保持した。さきの場合と同様乾いた汚紙のまま汚過し洗浄は行なわずに汚液の50mlについてケイ酸を重量法で求めた。その結果は第5図黒丸で示すようで、明らかに水酸化第二鉄の沈殿が生成するpH3.5以上では溶存ケイ酸濃度が急激に減少して無定型ケイ酸の溶解度に近づくことが知られる。

以上の結果から、浸出液中のケイ酸は清浄工程で大部分水酸化第二鉄と共に沈し溶存するケイ酸の濃度は無定型ケイ酸の溶解度に近い120mg/l程度であると見なされる。

2.7 電解液粘度に及ぼすケイ酸の影響

電解液に溶存するケイ酸の電解液粘度に及ぼす影響について実験を行なった。硫酸濃度0.5Nで硫酸亜鉛をZnとして100g/l含有する場合と含有しない場合についてケイ酸の影響を求めた。ケイ酸は1,000mg/l加え測定は25°Cでオストワルド粘度計を使用した。測定結果

第7図

電解液粘度に及ぼすケイ酸の影響

第8図

硫酸亜鉛—硫酸溶液中の硫酸カルシウムの溶解度

第9図

$\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系における溶液中のCaO濃度と固体カルシウムケイ酸塩の CaO/SiO_2 モル比との関係 (H.H.Steinourによる)

を第7図に示す。ケイ酸を含んだ方がわずかであるが粘度が大きくなる。pH 5.5以上で粘度が急上昇を示すのはコロイド状ケイ酸生成のためである。したがってコロイド状ケイ酸が生成されない限り溶存ケイ酸の溶液粘度に及ぼす影響は僅少であるとみなされる。

2.8 不溶性ケイ酸塩の生成

第1表に示したように電解槽底残渣は相当量のケイ酸を含有する。このケイ酸の組成としては電解液中の金属イオンとの結合で生じたケイ酸塩が考えられ、そのうちでも最も可能性のあるのはアルカリ土類金属と思われるので、カルシウムについての実験を行なった。

まず電解液中のカルシウム飽和濃度が不明なので、遊離硫酸濃度を100g/lに一定にし、亜鉛濃度を変えてカルシウムの飽和濃度を求めた。

亜鉛濃度を異にする硫酸溶液200mlに水酸化カルシウム2gを添加し磁気攪拌しながら60°Cに72時間保持後上澄液100mlをピペットでとってカルシウムを重量法で求めた。結果は第8図に示す。硫酸溶液中カルシウムの飽和濃度は硫酸亜鉛の増加と共に急激な減少を示す。この結果より一般に使用されている亜鉛電解採取用電解液組成にあつては800mg/l程度の酸化カルシウムが溶解するものと思われる。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系において晶出するケイ酸カルシウムの組成に関しては多くの研究がある。種々のカルシウム濃度の溶液に平衡して存在する固体ケイ酸カルシウムの CaO/SiO_2 モル比はSteinour¹¹⁾によると第9図のようであるから、カルシウムを800mg/l含有する溶液から

晶出するケイ酸カルシウムの CaO/SiO_2 モル比は 1.3 になる。しかし亜鉛電解採取用電解液にあつては多量の遊離硫酸を含有するので条件が全く異なっている。

実験は次のようにして行なつた。すなわちカルシウム飽和の硫酸溶液 (H_2SO_4 濃度 100g/l) 100ml に、ケイ酸 $2,000\text{mg/l}$ 含有の 0.5N 硫酸 100ml を加え、更に液量が半分に蒸発したとき、 Zn として 100g/l になるよう硫酸亜鉛を加えた。 60°C に保持して蒸発せしめ全液量を 100ml に至らしめる。晶出した白色沈殿を分別しエチルアルコールで洗浄後デシケター中で乾燥し、X線回折を行なつた。その結果は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の回折線が主で、その他 2, 3 不明の回折線が現われた。しかしこの結晶を磁製ルツボで灼熱し再び X 線回折した結果は無水の CaSO_4 のみとなつた。すなわち以上のような実験条件ではケイ酸カルシウムの晶出は全く認められない。

以上は硫酸カルシウムが晶出するような条件で実験を行なつたのであるが次にケイ酸を晶出せしめるような条件で実験を行なつた。すなわち Zn 100g/l , H_2SO_4 0.5N , SiO_2 $2,000\text{mg/l}$ および CaO 720mg/l の溶液 300ml を水酸化亜鉛で pH 4.5 に調節し 60°C に 24 時間保持した。多量の白色沈殿が生成するので汙過し、洗浄せずに汙液の 100ml についてカルシウムを分析した。その結果は溶液のカルシウム濃度に変化が認められず、カルシウムは全く沈殿していないことを示す。沈殿を直接分析しないのは適切な洗浄液が不明のためである。

以上の結果から亜鉛電解採取の電解液にあつては、ケイ酸カルシウムは晶出しなと思われる。

3. 結 論

亜鉛電解採取におけるケイ酸の挙動に関して種々の実験を行ない、ある程度定量的に明らかにすることができた。これらをまとめると次のようになる。

(1) 亜鉛精鉱中に鉛が存在すれば優先的にケイ酸鉛が生成する。

(2) ケイ酸亜鉛は酸性溶解では溶解するが、中性溶解では溶解しない。

(3) ケイ酸鉛は中性溶解でも分解してケイ酸を遊離する。

(4) ケイ酸は硫酸亜鉛—硫酸溶液中で pH 2 以下では monosilicic acid であるが、 pH 2 以上になると重合による polysilicic acid が急に増加する。

(5) 浸出液中に溶存し得るケイ酸の濃度は無定型ケイ酸の溶解度よりも相当に大であるが、清浄工程におけるように水酸化第二鉄が沈殿すれば共沈によつて無定型ケイ酸の溶解度にすみやかに近づく。

(6) コロイド状沈殿が晶出しなにかぎり電解液粘度に及ぼすケイ酸の影響は僅少である。

(7) ケイ酸カルシウムの生成は認められない。

文 献

- 1) 日本鉱業協会技術部編：亜鉛カドミウム製錬操業成績（昭和36年度）昭和37年10月
- 2) A. C. Jephson and R. E. Allen: J. Metals, 9, 1381, 1957.
- 3) H. Weigel: Erzmetall, 15, 235, 1962.
- 4) J. A. Kitchener and S. Ignatowicz: Trans. Farad. Soc., 47, 1278, 1951.
- 5) F. D. Richardson and L. E. Webb: Bull. Inst. Mining Met. No. 584, 529, 1955.
- 6) S. A. Greenberg and E. W. Price: J. phys. chem., 61, 1539, 1957.
- 7) F. Dienert and F. Wanderbulcke: Compt. rend. 176, 146, 1923; R. W. Harmon: J. Phys. chem., 31, 616, 1927.
- 8) G. B. Alexander, W. M. Heston and R. K. Iler: J. Phys. Chem., 58, 453, 1954.
- 9) Rossini F. D., D. D. Wagman, W. H. Evans, Samuel Levine and Irving Jaffe: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. Standards, 1952.
- 10) Latimer W. M.: Oxidation Potentials, Prentice-Hall Englewood Cliffs, N. J. 1952.
- 11) H.H. Steinour: Chem. Revs. 40, 391, 1947.

— 新 著 紹 介 —

金属および合金の熱力学的データ集

R. Hultgren, R. L. Qrr, P. D. Anderson, K.K. Kelley: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys

カリフォルニア大学の金属学教室においてとりまとめられたもので、各種金属の各温度における比熱、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、蒸気圧などの熱力学的データおよび広範にわたる二元合金につ

いてその状態図に対応させながら、各相の生成熱、自由エネルギー、比熱、エンタルピーなどの熱力学的データを各種文献より集成している。
 Zn-Al , Zn-Cu , Pb-Zn , Al-Cu などいろいろの二元合金に関する熱力

学的性質を正確に理解するのにきわめて有益な資料である。（三野英彦）

発行所：John Wiley & Sons, Inc, 1963
¥5,000（丸善）