Zinc-Ferrite に関する研究 (第5報)*

——加速酸溶解について——

正 会 員 新 居 和 嘉**

正 会 員 久 松 敬 弘***

Study on Zinc-Ferrite (5th Report)

——The Promotion of Acid Dissolution of Zinc-Ferrite——

Kazuyoshi NII, and Yoshihiro HISAMATSU

In the present experiment, an attempt to promote the acid dissolution of zinc-ferrite was made to obtain a high zinc extraction in the electrolytic zinc process, and the following results were obtained.

(1) By an addition of Fe powder in the leaching solution, the dissolution rate of zinc-ferrite increases markedly. The increase in dissolution rate of zinc-ferrite increases markedly. The increase in dissolution rate is, however, not due to the direct contact of Fe powder with zinc-ferrite particles, but due to the action of Fe^{2+} which is produced by the dissolution of Fe powder.

(2) The dissolution rate is enhanced by the cathodic polarization, which is achieved by the contact of zinc-ferrite particles with cathodically polarized electrodes.

(3) The addition of Fe^{2+} as $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in the leaching solution gives an increase in dissolution rate of zinc-ferrite. The simultaneous addition of Fe^{3+} with Fe^{2+} lowers the dissolution rate considerably.

These results suggest that the increase in dissolution rate by the above methods would be caused by the increase in concentration of anion vacancy at the surface of zinc-ferrite. This agrees with the conclusion of the previous papers.

From the discussion on the dissolution mechanism of oxides, based on the results of our works and others', it is concluded that the dissolution of the oxides containing Fe^{3+} would be promoted under reducing conditions.

1. 緒 言

前報¹⁾までは、主として湿式亜鉛製錬における収率向上のための方法として、希硫酸に溶解しやすい Zinc-Ferrite を生成するというを目的として実験を行なってきた。しかし、Zinc-Ferrite の希硫酸への溶解を促進するためには、生成条件により溶解しやすい Zinc-Ferrite を生成するという以外に溶液側の条件を変えて溶解を促進することも可能である。

Zinc-Ferrite を浸出する際、その速度にもつとも大きな影響を与えるものは浸出温度および浸出液の酸濃度である。これらの影響についてはこれまで多くの研究^{2,3)}があり、浸出温度、酸濃度とも高い方が浸出速度は大きいことが明らかにされている。しかしこれらは熱経済または電解操業との関連など全体としての操業系統の中できまってくるものであり、これだけを単独で変えることはできない。そこで本研究では浸出温度や酸濃度などを現在行なわれている浸出条件から変えることなく Zinc-

Ferrite の溶解を促進することを目的として実験を行なった。

Zinc-Ferrite の希硫酸中への溶解と同じように熱学的には大きな溶解度がありながら、その速度が非常に小さいということが他の金属酸化物または塩の溶解においてもしばしば認められる。例えば無水の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の水への溶解、または Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO など鉄酸化物の酸への溶解がこの例であり、その溶解機構については Lieser et al⁴⁾ または Pryor et al⁵⁾, Engell⁶⁾ などにより研究されている。

Pryor et al は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を陰分極して溶解すれば次のような一連の反応により表面での O vacancy が増加し、溶解が促進されると述べている。

Engell はこのような還元溶解 (reductive dissolution) も含めて一般に結晶 (A^+B^-) の溶解を電気化学的に取扱ひ、つぎのような式を得た。

$$I = |I_A| = |I_B|$$

* 昭和41年7月11日受理

** 金属材料技術研究所 非鉄部

*** 工博東京大学工学部教授 冶金学科

$$= \sqrt{k_A k_B} \exp \left\{ \frac{1}{2RT} \right\} \exp \left\{ \frac{F\epsilon}{2RT} \right\} (\alpha_A |Z_A| - \alpha_B |Z_B|) \dots \dots \dots (4)$$

この式からわかるように溶解速度は $\alpha_A |Z_A|$ と $\alpha_B |Z_B|$ の大小関係によつてその電位依存性が異なる。Engell の実験結果から FeO , Fe_3O_4 など⁶⁾ は $\alpha_A |Z_A| < \alpha_B |Z_B|$ の場合に相当し、陰分極することによつて溶解は促進されることが明らかとなつた。しかし CdO ⁷⁾ の溶解では逆に $\alpha_A |Z_A| > \alpha_B |Z_B|$ の場合に相当し、陽分極により溶解速度は増大することが認められている。

また Lieser et al は無水の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解において溶液中に還元剤を添加すれば溶解速度が増大することを認めた。たとえば Fe^{2+} を添加した場合には次式に示すように H による固相中の Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元が溶解速度を決定することを明らかにした。

この機構は anion の種類が異なる以外は Pryor et al の機構とまったく同じである。また重水中での溶解速度との比較から Fe^{2+} 添加の場合には反応に H または D が関与するが Cu^+ などの添加の場合には電子の直接授受により反応が進行することを明らかにした。

また Zinc-Ferrite を電解尾液で再処理する場合、鉄屑を加えると溶解が促進されるという特許⁸⁾ が提出されている。これは還元剤として鉄屑を加えることであり、Zinc-Ferrite も還元性にすれば溶解が促進されるであろうことを示している。

これらの研究から鉄を含む化合物は溶解の際に還元性にするによつて溶解は促進されることが推測される。そこで本研究では (i) 鉄粉を添加する, (ii) 試料を電極に接触させ陰分極する, (iii) FeSO_4 を添加するなどの方法で還元性にし、Zinc-Ferrite の溶解を促進することを試みた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

酸化鉄はシュウ酸第 1 鉄 (特級試薬) を空气中で 700°C, 15hr 分解したものを用い、酸化亜鉛 (特級試薬) は 150°C で乾燥して使用した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO} \approx 1.0$ の混合物を空气中で 1,000°C に 15hr 加熱し、空冷した。このようにして生成した Zinc-Ferrite の組成を第 1 表に示す。試料 No. 2 は No. 1 とまったく同じ方法で作リ、Hg プールを電極とした実験および Fe^{3+} 添加の影響を検討するのに使用した。還元剤として用いた鉄粉は市販の還元鉄粉を 700°C で 3 hr 真空中で焼鈍したものを用いた。

第 1 表 試料の組成

試料	Zn (%)		Total Fe (%)	Ferrite 生成率 (%)
	ferrite Zn	free Zn		
1	26.22	1.41	45.71	96.68
2	26.78	0.51	46.08	98.75

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は 1 級試薬をそのまま用いた。

2.2 実験方法

500ml ビーカーに 9% H_2SO_4 を 250ml とり 50°C の恒温水槽に浸し、試料 1 g を投入し、攪拌しながら溶解した。このとき白金極を溶液中に挿入しその電位を飽和カロメル電極に対して測定した。

還元剤として溶液中に鉄粉または $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加する場合は試料投入と同時に加える。また試料を陰分極する場合にはポテンシオスタットによりある電位に設定した白金極を溶液中に浸漬し、攪拌して試料を懸濁させ試料と電極との接触により分極を行なつた。白金極としては白金線、200mesh 白金網、分析用ウインクラー網を使用した。Hg プールも極としたが、この場合には溶液の攪拌をまったく行なわないか、または攪拌しても攪拌羽根を浅く入れ液の上部をゆるく攪拌した。このようにすれば試料は水銀面上を動く程度であり、懸濁することはない。

分析法および結果の算出法はこれまでと同じである。ただ Fe を多量に含む場合の Zn の分析はポーログラフによつた。

3. 実験結果

前に述べた条件で還元剤として何も加えずに浸出した時の Zinc-Ferrite の浸出率は 200min 後で 11.35% であつた。この時の白金極の電位変化を第 1 図に示す。また同じ条件で鉄粉を 1 g 添加した場合の浸出率を第 2 図に、この時の電位変化を第 1 図に示す。第 2 図にみられるように Zinc-Ferrite の浸出率は時間とともにほぼ直線的に増加し、200min 後では何も添加しなかつた場合に比較して非常に大きな浸出率を示す。鉄粉は添加後ただちに水素を発生しながら激しく溶解し、溶液中の Fe 分析値から 50~60min 後にはほとんど消失していることがわかる。また電位変化もこれに対応して 50min 頃から急に上昇し始める。このように鉄粉は浸出初期になくなるにもかかわらず、Zinc-Ferrite の浸出率はそれ以後もほぼ直線的に増加している。第 2 図の Fe^{3+} 浸出量は Zinc-Ferrite の浸出率より計算した値より小さいが、これは鉄粉により溶出した Fe^{3+} が還元されたためであろう。

このように鉄粉を加えて還元性にすれば Zinc-Ferrite の溶解は促進されることがわかつたので、つぎに電極を

第1図 白金極の電位変化

第2図 鉄粉添加の影響

浸漬し、その電位を鉄粉を加えたときの最低の電位、すなわち -230mV 付近の一定電位にポテンシオスタットにより保ち Zinc-Ferrite を浸出した。その結果を第2表に示す。これらはすべて 200min 後の浸出率であるが、白金線を極とした場合の値は 11.41% で、Zinc-Ferrite をそのまま溶解した場合の浸出率 11.35% に等しい。この場合には Zinc-Ferrite は溶液中に一樣に懸濁しており、電極の表面が小さいため電極に接触してその電極電位にまで分極される Zinc-Ferrite 粒子の数は非常に少ないと考えられる。そこで Zinc-Ferrite 粒子と電極との接触をよくするため表面積の大きい白金網を極として溶解を行なった。しかしこのような方法では Zinc-Ferrite の溶解率をそれほど高めることはできず、No. 6 の 15.93% という値が最高であった。

そこで Zinc-Ferrite 粒子と電極との接触をよりよくするためビーカの底に Hg プールを作り、それを電極として溶解を行なったが、その結果を第3図に示す(試料 No. 2 を使用)。この図の右端の点 ($+440\text{mV}$) は Hg 極を

第2表 Zinc-Ferriteの酸溶解
白金極分極の影響 時間 200min

No.	電 極	電 位	電 流	Zn浸出率
1	Pt 線	-220mV	15mA	11.41%
2	Pt 網 (200mesh)	-220	32	14.08
3	Pt 網 (分析用)	-220	40	14.64
4	"	-240	55	13.65
5	"	-70	25	14.02
6	Pt 網 (200mesh+分析用)	-260	190	15.93

分極せず、ただ Zinc-Ferrite 粒子と Hg が接触している場合である。このときの Zn 浸出率は 21.38% であり、 Fe^{2+} は 74.3mg で、これは全溶解 Fe 量の 76.2% に相当する。またこの場合には Hg が溶出しているが、そのほかの測定では Hg は溶出していない。しかし Fe^{3+} は常に全溶出 Fe 量の 10~25% 程度存在しており、これは Zinc-Ferrite が還元されて溶解する以外に単なる酸溶解もおこしていることを示すものであろう。また同じ図の白丸は攪拌を行なわなかつたときの浸出率

でこの場合の方が高い浸出率を示す。これは攪拌すれば Zinc-Ferrite 粒子が懸濁しないまでも Hg 面上を動き、Hg 極との接触が悪くなるからであろう。また電位が -200mV で浸出率は最大を示すが、これは Engell が Fe_3O_4 を電極として得た結果と同じ傾向である (Fe_3O_4 の場合には約 -35mV .vs. S.C.E. で最大を示す)。

前に述べたように鉄粉を添加して溶解を行なうと、鉄粉がなくなり電位が上昇した後も Zinc-Ferrite の浸出率はほぼ直線的に増加する。この結果から Zinc-Ferrite の溶解を促進するのは鉄粉と Zinc-Ferrite 粒子との直接の接触によるよりは鉄粉が酸に溶解して生じた Fe^{2+} が Zinc-Ferrite の溶解を促進すると考えた方が妥当であろう。もし緒言で述べた特許の場合のように Fe^{2+} の効果がないとしたら、鉄粉がなくなり電位が上昇した 80 min 以後の浸出率はほんのわずかし増加しないはずである。この点を明らかにするため $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加して Zinc-Ferrite の溶解を行なった。その結果を第4

第3図 水銀極分極の影響

図(a),(b),(c),(d)に示すが、おのの Fe^{2+} にして1.0g, 0.5g, 0.3g, 0.1g 添加している。 Fe^{2+} を1.0g 添加した場合にはZinc-Ferriteの浸出率はほぼ直線的に増加し、200min 後には約42%に達する。これは鉄粉1g を添加した場合とほぼ同じ値であり、鉄粉添加の影響はほとんどその溶解により生じた Fe^{2+} によるということを示すものであろう。またこの場合の白金極の電位変化を第1図に併記する。電位は徐々に上昇して200min 後には約440~450mVになるが、これはこのときの $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比によつてきまる Redox 電位にほぼ等しい。

第4図のZn 浸出率を直線として計算した溶解速度を第5図に示す。図にみられるように Fe^{2+} の添加量が増加するにつれて溶解速度は大きくなっている。この溶解速度を添加した Fe^{2+} の $\frac{1}{2}$ 乗に対して図示すると同じ図の下の線のようになり、ほぼ直線関係が得られる。このことからZinc-Ferriteの浸出速度は添加した Fe^{2+} 量の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して増加することがわかる。これはLieser et al が $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の溶解にたいして得た結果と同じである。

また Fe^{2+} を添加しさらに白金線電極を浸漬してそれを-220mV に分極したときの溶解速度を第5図の点線で示す。前に述べたように Fe^{2+} を添加していない場合には白金線電極の陰分極により溶解はまったく促進されなかつたが、 Fe^{2+} が存在する場合には分極により溶解はさらに促進される。このときの浸出後の溶液中の Fe^{2+}

第5図 Fe^{2+} 添加による溶解速度の変化

および Fe^{3+} 量を Fe^{2+} 添加量にたいして図示すると第6図のようになり、電極表面における還元により溶液中の Fe^{3+} は増加し、 Fe^{2+} は減少している。このような Fe^{2+} の増加、および Fe^{3+} の減少により溶解はさらに促進されるのであろう(第7図参照)。

第4図 Fe^{2+} 添加の影響

つぎに溶液中に Fe^{2+} が存在し、さらに Fe^{3+} を添加した場合の影響について検討した (試料No.2 を使用)。結果を第7図に示す。溶液中に Fe^{2+} が1.0g および0.5g 存在する場合、いずれも Fe^{3+} の添加量が0.2g までは急激に浸出率が減少し、それ以上になると徐々に減少する。この場合、溶液中の Fe^{3+} は Zinc-Ferrite の溶解の進行につれて増加するので 200min 後の Fe^{3+} 量に対して溶解率を図示すると第7図の白丸のようになり、 Fe^{3+} が 0.4g/250ml まで急激に減少していることがわかる。

第7図で Fe^{2+} 1.0g, Fe^{3+} 1.0g を添加した場合と Fe^{2+} 0.5g, Fe^{3+} 0.5g を添加した場合では白金極の指示はほぼ等しいが Zn 浸出率は約7%差がある。これは溶液側の Redox 電位、すなわち $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比は

第6図 白金線電極の分極による Fe^{2+} , Fe^{3+} 濃度の変化

第7図 Fe^{3+} 添加の影響

同じであつても Fe^{2+} の量により Zinc-Ferrite の溶解率に差のあることを示している。

4. 考 察

以上の実験結果から Zinc-Ferrite は陰分極または Fe^{2+} の添加など適当な方法で還元性にすれば溶解は促進されることが明らかとなった。これは Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO または $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などの溶解に関して Engell らが得た結果と同じ傾向であり、 Fe^{3+} を含む化合物の溶解挙動として共通の傾向が認められる。

Pryor et al または Engell の溶解機構において、もつとも重要なことは電極電位により結晶表面における anion と cation の化学ポテンシャルが両部分電流が等しくなるように変化するということである。たとえば陽分極して溶解した場合には表面での cation 濃度が減少し、陰分極して溶解した場合には表面での anion 濃度が減少する。またこの濃度は定常溶解の状態では結晶表面で一定に保たれる。したがって Fe^{3+} を含む酸化物がいずれも陰分極により溶解速度が増大することは結晶表面での anion 濃度が減少すれば、すなわち anion vacancy 濃度が増加すれば溶解速度は増大するというを示している。これは前報¹⁾での考察、すなわち anion vacancy または cation interstitial の形成しやすい条件、たとえば高温または真空中で加熱した Zinc-Ferrite は溶解速度が大きく、したがって、これらの欠陥が溶解の核として有効に働くのであろうという考察と一致する。すなわち Zinc-Ferrite はその生成条件または熱処理条件などにより anion vacancy を結晶全体にわたって増加、凍結しても、溶解の際に陰分極などにより結晶表面に anion vacancy を増加させても、とにかく結晶表面で

の anion vacancy 濃度が増加すれば Zinc-Ferrite の溶解速度は増大することが知られる。

Fe^{3+} を含む酸化物は陰分極により溶解が促進されるが、 CdO のように陽分極することによって溶解速度の増大するものもある。このような溶解挙動の差異は Engell が述べているように形式的には $\alpha_A|Z_A| - \alpha_B|Z_B|$ の正負により判断されるが、これが酸化物のどのような特性と関連があるのか現在明らかでない。たとえば第3表に示されたように陰分極により溶解が促進される酸化物には FeO のような p 型半導体と Fe_2O_3 などの n 型半導体が含まれており、また同じ n 型半導体であつても CdO のように陽分極により溶解が促進されるものもある。したがって固/液界面の反応である溶解反応と酸化物の bulk の半導型式とを

第3表 種々の酸化物の半導型式および
加速溶解の方式

酸化物	半導型式*	格子欠陥	加速溶解方式	文 献
FeO	p	V_{Fe}^{**}	陰分極	(6)
Fe ₃ O ₄	$n^{9)}$		陰分極	(6)
Fe ₂ O ₃	n		陰分極	(5)
ZnFe ₂ O ₄	n	$Cd_i^{10)***}$	陰分極	本研究
CdO	n		陰分極	(7)
CuO-Li ₂ O	p		陽分極	(6)
CuO-Nb ₂ O ₅	n		陽分極	(6)

* 通常得られる酸化物の半導型式はここに記したようなものであるが、各実験に使用された試料については明記されていない。

** Fe_{1-δ}O は Fe vacancy と同時に Fe interstitial を含むという報告¹¹⁾もある。

*** CaO の格子欠陥は O vacancy であるという報告¹²⁾もある。

直接関連づけることはできない。

そこでわれわれは酸化物のこの溶解挙動の差についてつぎのように考えた。Pryor et al の α -Fe₂O₃ の溶解機構〔(2)式〕に示されるように陰分極により結晶表面の O²⁻ を取去る反応においては2個の電子を生ずる。

V_O : O の vacancy

Fe³⁺ を含む酸化物では Fe²⁺ が比較的安定であるため Fe³⁺ が電子の acceptor となり、電子は容易に結晶中に捕えられて Fe²⁺ を生ずる。FeO の場合にも必ず Fe³⁺ を含んでいるのでこの反応は同様に進行するであろう。そして Fe³⁺ を含む酸化物の溶解の場合には結晶表面に anion vacancy を形成する反応が律速であり、その反応は還元性に行きよることによって促進されるため、還元性にすれば結晶表面の anion vacancy 濃度が増大し、溶解は促進されると考えられる。しかし CdO の場合には Cd⁺ または Cd⁰ が不安定であるため、これらを形成するような過程により溶解が進行することは不可能であろう。この場合にはむしろすでに存在する格子間の Cd* を酸化して Cd²⁺ に酸化する反応が律速となるのである。

Cd_i : 格子間の Cd

すなわち CdO の溶解の場合には金属の溶解と同じように格子間の Cd を Cd²⁺ に酸化するため電子を2個取去ることが全体の溶解反応の律速過程であり、したがって酸化性に行きよることによって溶解が促進されると考えられる。

緒言で挙げた特許においては Zinc-Ferrite Fe²⁺ の溶解促進に効果があるのは鉄屑の添加であつて、Fe²⁺ または Zn, Mg, Al, Mn, Cu などの金属の添加は効果がないと述べている。しかしここでの実験および考察から Zinc-Ferrite のような Fe³⁺ を含む酸化物の溶解を促進するのは適当な還元剤の存在であると考えられる。し

* CdO の欠陥の型については O vacancy であるという報告¹²⁾もあるが、ここでは一応格子間の Cd としておいた。

たがつて前記のイオンまたは金属が還元剤として有効に作用しうる場合には Zinc-Ferrite の溶解は促進されるであろう。実際、この実験から Fe²⁺ が Zinc-Ferrite の溶解を促進することは認められたが、さらに鉄屑が溶解促進に有効であるのは鉄屑と Zinc-Ferrite 粒子との固体同志の接触によるのではなく、鉄屑の溶解により生じた Fe²⁺ の効果によるものであることが明らかにされた。したがって Zn, Mg, Al のように溶液中で安定な低原子価イオンが存在しない金属では溶解促進は固体同志の接触によるほかはなく、その場合には促進効果はより小さいであろう。Cu の場合には Cu²⁺/Cu⁺ 系の Redox 電位は相当低いので溶解促進に有効だと考えられるが、Fe₂(SO₄)₃ の溶解に関する Lieser の実験ではこのことが明らかに認められている。

Fe²⁺ を溶液中に添加した場合、Fe³⁺/Fe²⁺ の比によって電位が決定されるのみでなく、Fe²⁺ の濃度が直接反応に関与する。すなわち、

の反応が平衡にあれば Fe^{II}(H₂O)₆ と H の濃度の間に比例関係がある。このとき

の反応が律速であるとする、この速度は ζ -電位を無視し、Engell と同じように電流で表わせば次のようになる。

$$I_B = i k_B \cdot C_B \cdot C_H \exp \left\{ \frac{\alpha_B Z_B F}{RT} \epsilon \right\} \quad \dots\dots (10)$$

これを以後 Engell と同じように処理すると

$$I = |I_A| = |I_B| \\ = \sqrt{k_A \cdot k_B \cdot C_H} \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{\mu_{AB}}{RT} \right\} \exp \left\{ \frac{F \epsilon}{2RT} (\alpha_A |Z_A| - \alpha_B |Z_B|) \right\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

となる。この式から溶解速度 I は C_H の $\frac{1}{2}$ 乗に、すなわち溶液中の Fe²⁺ 濃度の $\frac{1}{2}$ 乗に比例することが理解される。この場合、Fe²⁺ を同時に添加すると溶解速度は減少するが、これは Zinc-Ferrite 表面に Fe³⁺ が吸着し、Fe²⁺ または H の吸着量が減少するためであろう。

以上の結果を含めて Zinc-Ferrite の生成および酸溶解に関する一連の研究結果から湿式亜鉛製錬における亜鉛収率向上のための実地的な指針として次のような事項が得られた。

(1) 焙焼過程で Zinc-Ferrite の生成を低減させることは ZnO と Fe₂O₃ の接触を避けるか、またはとくに低温で焙焼しない限り不可能であろう。

(2) 希硫酸に溶解しやすい Zinc-Ferrite を生成することは可能であり、そのための焙焼条件は次のようである。すなわち焙焼温度は 1,100°C 以上で、酸素分圧は低いほど望ましく、焼鉱は急冷する必要がある。またそ

の比表面積が溶解速度に影響するので、できれば焙焼後粉砕することが望ましい。

(3) 希硫酸で浸出する際に Fe^{2+} の添加, または陰分極などにより還元性にすれば Zinc-Ferrite の溶解は促進される。しかし Fe^{2+} の大量添加または水銀プールなど大きな電極の使用は操作上不可能と思われるので浸出液中に電極を挿入し, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比を常に小さく保つようにするのが有利であろう。

このほか, Zinc-Ferrite になるべく新しい浸出液に触れるようにし, 液温もできるだけ高くすることが必要である。

5. 結 言

酸化鉄および酸化亜鉛の混合物から生成した量論的組成の Zinc-Ferrite について還元溶解を行なった結果, 次のことが明らかとなった。

(1) 鉄粉を還元剤として溶液中に添加すると Zinc-Ferrite の溶解速度は著しく増加する。しかしこの効果は鉄粉と Zinc-Ferrite 粒子との固体同志の接触によるのではなく, 鉄粉が酸に溶解して生じた Fe^{2+} が Zinc-Ferrite に作用することによるものである。

(2) ポテンシオスタットにより一定電位に陰分極した電極 (白金または水銀) に Zinc-Ferrite 粒子を接触させその電位にまで分極して溶解すればその速度は増加する。しかしこの場合には固体同志の接触によるためその機会を多くしないと溶解促進の効果は小さい。

(3) Fe^{2+} を $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ として添加すると溶解速度は添加 Fe^{2+} 量の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して増大する。このとき陰分極した電極を挿入すれば, 小さな電極であっても溶解はさらに促進される。 Fe^{2+} と同時に Fe^{3+} を添加すると Fe^{3+} 添加量が $0.2\text{g}/250\text{ml}$ までは溶解速度は急速に減少する。

(4) これらの結果から, 以上の方法による Zinc-

Ferrite 溶解促進の原因は表面での anion vacancy の増加にあるのであろうと考察した。これは第4報での考察, すなわち凍結された anion vacancy または cation interstitial 濃度の大きい Zinc-Ferrite の溶解速度は大きいという考察と一致する。

(5) Zinc-Ferrite の溶解に関するこの研究, および従来おこなわれてきた Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO などの溶解に関する研究結果から一般に Fe^{3+} を含む酸化物は還元性にするることによつて溶解が促進されると考察した。すなわち電子を1個捕獲した状態, Fe^{2+} が安定な酸化物では表面に anion vacancy を形成する反応が律速となるが, $\text{Cd}^{2+} + \text{O}$ のように電子を捕獲した状態, Cd^+ または Cd^0 が不安定な酸化物ではすでに存在する Cd^0 を酸化する過程が律速となり, したがつて酸化性にすれば溶解は促進されると考察した。

(6) Zinc-Ferrite の生成および酸溶解に関する一連の研究結果から湿式亜鉛製錬における収率向上のための実際の指針が得られ, それについてのまとめを行なった。

文 献

- 1) 新居和嘉・久松敬弘: 日本鉱業会誌 **78**, No. 884, 108 (1962); **80**, No. 908, 95; No. 910, 362 (1964); **82**, No. 942, 846 (1966)
- 2) U. C. Tainton and L. T. Leyson: Trans. AIME **70**, 486 (1924)
- 3) 小川芳樹: 日本鉱業会誌 **47**, 111, 467 (1931)
- 4) K. H. Lieser und H. Schroeder: Z. Elektrochem **64**, 252 (1960); **66**, 19, 23 (1962)
- 5) M. J. Pryor and U. R. Evans: J. Chem. Soc. **1950**, 1259, 1266, 1274
- 6) H.-J. Engell: Z. Phys. Chem. N. F. **7**, 158 (1956)
- 7) H.-J. Engell: Z. Elektrochem. **60**, 905 (1956)
- 8) R. F. Pagel: Ger. Pat. 1,138,230 (1962) (Am. Zinc, Lead & Smelting Co.)
- 9) D. S. Tannhauser: J. Phys. Chem. Solids **23**, 25 (1962)
- 10) A. Cimino and M. Marezio: J. Phys. Chem. Solids **17**, 57 (1960)
- 11) W. L. Roth: Acta. Cryst. **13**, 140 (1960)
- 12) R. Haul and D. Just: J. Appl. Phys. **33**, 487 (1962)