攪拌槽内における $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4$ 溶液系の液側物質移動

松本 克才 谷口 尚司 菊池 淳*

東北大学大学院環境科学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 1 (2007), pp. 135-139
© 2007 The Japan Institute of Metals

Liquid-Phase Mass Transfer of $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4$ Solution System in an Agitated Vessel

Katsutoshi Matsumoto, Shoji Taniguchi and Atsushi Kikuchi*

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai 980-8579

Experimental and theoretical studies on the initial leaching rate of a spherical pellet of ZnO introduced in H_2SO_4 and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ solution have been conducted to discuss the characteristics of liquid-phase mass transfer for $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4$ solution systems in an agitated vessel.

The results obtained are as follows:

- 1) For the $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4$ systems, the leaching rate is proportional to the 0.6th power of the stirring rate. The leaching rate increases with the concentration of H_2SO_4 and H^+ .
- 2) For the $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ systems, the leaching rate increases with the concentration of ZnSO_4 . At a high concentration of H^+ , the rate is independent of the concentration of H^+ .
- 3) The leaching process for these systems is controlled by the liquid-phase mass transfer rate.
- 4) For the $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4$ and $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ systems, the rates calculated by a mass-transfer model based on a film theory that takes into account diffusion and electrical migration are in good agreement with the experimental values at a low concentration of H^+ . However, the calculated values are not consistent with the experimental values at high concentration. This disagreement might be caused by the effect of chemical reaction at the ZnO surface.

(Received May 2, 2006; Accepted November 9, 2006)

Keywords: leaching, dissolution, ZnO, mass transfer, electrical migration, acid solution

1. 緒 言

鉱石の浸出に関する速度論的研究はこれまで多くなされてきているが¹⁾, 反応種の液側物質移動に関する研究は極めて少ない. Doyle²⁾ らは希薄な酸濃度の条件で ZnO の酸浸出に対する研究を行っている. しかし彼らは物質移動に対する解析のしにくい粉末試料(20~180 μm)を用い, さらには境界膜内の電場を一定と仮定して検討しており, この系の物質移動を十分解析したとは言い難い.

著者らは過去に, ZnO 球状ペレットの HA 型酸($\text{A} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$)溶液による浸出実験を攪拌槽を用いて行い, その浸出速度に対する境界膜説に準拠した物質移動モデルによって定量的に解析した³⁾.

本報では実操業で用いられている浸出液である, H_2SO_4 溶液による ZnO ペレットの浸出実験を行い, 浸出条件下の液側物質移動について検討した結果を報告する.

2. 実 験 方 法

本報では, 物質移動を定量的に評価できる攪拌槽内で, 界

面積の明確な ZnO の固体球の H_2SO_4 溶液による浸出実験を行った.

実験装置の概略を Fig. 1 に示した. 実験は前報³⁾と同様に行った.

すなわち, 恒温水槽⑥内に設置した反応器④内に一定量(500 mL)の H_2SO_4 溶液を入れ, これを所定温度に保持したのち, 白金線で吊した ZnO の球状試料①を溶液内に浸漬し, 2 枚羽根の攪拌機⑦で液を攪拌した.

一定時間毎に試料を系外に取り出し, その質量(W)を測定し, 浸出率 $\alpha = (W_0 - W) / W_0$ および初期浸出速度 $-r_{\text{ZnO}} = (W_0 / MS) d\alpha / dt$ を求めた.

実験は, 温度, 回転数, H_2SO_4 濃度, ZnSO_4 濃度を種々変えて行った.

実験条件は, Table 1 に示す通りである. なお, Table 1 には比較のために, ZnO 粉末試料を用いて行われた Doyle ら³⁾の実験条件も示した.

3. 実験結果および考察

3.1 浸出実験

3.1.1 浸出率の経時変化

Fig. 2 に温度 $T = 295 \text{ K}$, 初期硫酸濃度 $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.267 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 回転数 $n = 5 \sim 40 \text{ s}^{-1}$ の場合について, 浸出

* 東北大学名誉教授 (Professor Emeritus at Tohoku University, Sendai 980-8579)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup.

Table 1 Experimental conditions.		
	Doyle <i>et al.</i> ⁽²⁾	This study
d_p (m)	$(20\sim180)\times10^{-5}$	$(0.6\sim0.8)\times10^{-2}$
ZnO-H ₂ SO ₄ system		
$C_{H_2SO_4}$ ($\times10^3$ mol·m ⁻³)	0.04~0.06	0.02~1.0
T (K)	296~299	275~315
n (s ⁻¹)	8.3	5~40
ZnO-HA-ZnSO ₄ system		
$C_{H_2SO_4}$ ($\times10^3$ mol·m ⁻³)	0.076	0.1
C_{ZnSO_4} ($\times10^3$ mol·m ⁻³)	0.08~0.16	0.02~0.95
T (K)	296~299	315
n (s ⁻¹)	8.3	40

率 α の経時変化を示した。図より、いずれの回転数 n の場合も浸出率と時間との関係は、原点を通る直線関係となった。本実験範囲内ではいずれの場合も、Fig. 2 と同様の結果が得られた。本報では図の直線の勾配より初期浸出速度 $-r_{ZnO}$ を求めた。

3.1.2 ZnO-H₂SO₄ 系の浸出速度

$T=295\text{ K}$, $C_{H_2SO_4}^\circ=0.267\times10^3\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合の $-r_{ZnO}$ と回転数 n との関係を図 3 に示した。なお、図中には前報で得られた HA 型酸 ($A=\text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$) 溶液による結果もあわせて示してあるが、 H_2SO_4 溶液による浸出速度は HA 型酸に比べて大きくなった。また、いずれの条件下においても $-r_{ZnO}$ は n の増加とともに増加し、その依存性は酸の種類にかかわらず同様であった。なお、図中の計算値については後述する。

Fig. 4 に $-r_{ZnO}$ と $C_{H_2SO_4}^\circ$ との関係を、 $n=40\text{ s}^{-1}$ の場合について温度をパラメータとして示した。図より、いずれの条件下においても、 $C_{H_2SO_4}^\circ$ 濃度の増加に伴い $-r_{ZnO}$ も増加している。また、いずれの $C_{H_2SO_4}^\circ$ の場合も温度が高くなるにつれ

Fig. 2 Time variations of fraction extracted.

Fig. 3 Values of leaching rate as a function of stirring rate.

て、 $-r_{ZnO}$ は大きくなっている。
但し、低温 (275 K) において $C_{H_2SO_4}^\circ$ 濃度の増加に伴う $-r_{ZnO}$ の増加の割合が小さくなっている。
また、Fig. 5 に $C_{H_2SO_4}^\circ=0.267\times10^3\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合について、温度 T をパラメータとして $-r_{ZnO}$ と n との関係を示した。 $T=295, 315\text{ K}$ の場合には、 $-r_{ZnO}$ の回転数依存性は、およそ 0.6 次となっているが、それに対して $T=275\text{ K}$ の場合には回転数依存性が小さくなっていることが観察された。
Fig. 6 には $C_{H_2SO_4}^\circ$ をパラメータとした $-r_{ZnO}$ と $1/T$ との関係を示した。これより、見かけの活性化エネルギーは、 $C_{H_2SO_4}^\circ=0.02\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合は約 15 kJ/mol となり、 $C_{H_2SO_4}^\circ=1.0\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合は約 40 kJ/mol と算出された。

Fig. 4 Leaching rates as a function of sulfuric acid concentration.

Fig. 5 Leaching rates as a function of stirring rate at various temperatures.

この値の違いは、高濃度領域で化学反応の影響がでているものと考えられる。

3.1.3 ZnO-H₂SO₄-ZnSO₄ 系の浸出速度

Fig. 4 には、ZnSO₄ を $0.5 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 添加した場合の $-r_{\text{ZnO}}$ と $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ との関係も示してある。ZnSO₄ を添加した場合の $-r_{\text{ZnO}}$ の $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 依存性は、 $C_{\text{ZnSO}_4} = 0$ の場合と同様に $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 濃度の増加に伴う $-r_{\text{ZnO}}$ の増加の割合が小さくなって

Fig. 6 Temperature dependence of leaching rate.

いる。また C_{ZnSO_4} の添加により、さらにこの減速の傾向が大きくなっている。

3.2 浸出過程の律速段階

前報において、本実験装置の液側物質移動特性を調べるために、安息香酸-水系の溶解実験を行った。その結果液側物質移動係数 k_L に関する実験式として、式(1)が得られた。

$$Sh = 0.213 Sc^{0.35} \cdot Re^{0.6} \quad (1)$$

ここに、 Sh : シャーウッド数 ($= k_L d_L / D$)、 Re : レイノルズ数 ($= d_L^2 n / \nu$)、 Sc : シュミット数 ($= \nu / D$) で、 d_L , ν , および D はそれぞれ攪拌羽根の直径、液の動粘度、拡散係数である。式(1)より、物質移動律速下の溶解速度は回転数の0.6乗に比例するが、この結果は浸出実験の結果とはほぼ一致する。また、低い硫酸濃度における見かけの活性化エネルギーは小さい値(約 15 kJ/mol)となり、この浸出過程の律速段階は液側物質移動律速と結論することができる。また ZnO-H₂SO₄-ZnSO₄ 系の低硫酸濃度における浸出過程も $-r_{\text{ZnO}}$ の値が ZnO-H₂SO₄ 系の場合と同じオーダーなので液側物質移動律速と推定することができる。

一方、低温の実験条件では、Fig. 5 より、回転数依存性が小さくなった。さらに Fig. 6 より高硫酸濃度の場合に見かけの活性化エネルギーが大きい値となった。従ってこれらの領域においては、化学反応抵抗を受けていることがわかる。

3.3 物質移動モデルによる検討

3.3.1 仮定

ZnO-H₂SO₄ 系の初期浸出速度における反応種の液側物質移動を考察するにあたり、以下のことを仮定した。

① 固-液界面における ZnO の溶解反応は次式の反応式で与えられる。

② 式(2), (3)の平衡定数は大きいので, 固-液界面における C_{H^+} および $C_{\text{HSO}_4^-}$ は 0 とみなされる.

③ 境膜の厚さは試料径に比べて十分小さいので, 物質移動は板状体内一次元(z 方向)で, かつ定常状態下にある.

④ 拡散種 i のバルク濃度 C_i は一定である.

⑤ 物質移動は境膜説に準拠する. 境膜の厚さ δ は, 式(4)で与えられる.

$$\delta = \frac{D_{\text{H}^+}^0}{k_{\text{LH}}} \quad (4)$$

ここに, $D_{\text{H}^+}^0$ は希薄溶液における H^+ の拡散係数であり, k_{LH} は式(1)から得られる H^+ の液側物質移動係数である.

⑥ 境膜内ではイオン濃度は平衡状態にあり, 液中のイオン会合としては, 式(5), (6)を考慮する. ここで, Wadsworth ら⁴⁾によれば, 未解離の H_2SO_4 は本実験濃度範囲において極めて小さいので無視した.

なお, これらの平衡定数は文献⁵⁾に与えられている.

⑦ イオン種 i の z 方向の境膜内物質移動流束は式(7)で与えられる⁶⁾.

$$J = D_i^0 \left(\frac{1}{y_i} \frac{\partial a_i}{\partial z} + C_i \frac{z_i e}{kT} \frac{\partial f}{\partial z} \right) \quad (7)$$

また, 式(7)における D_i は式(8)で⁷⁾および活量係数 y_i は式(9)の Debye-Hückel の式で与えられる⁸⁾.

$$D_i^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{A_i}{|z_i|} \quad (8)$$

$$\log y_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \quad (9)$$

ここで A , B は温度のみで定まる定数^{8,9)}であり, a_i はイオンサイズパラメータ¹⁰⁾である. また, I はイオン強度で次式で与えられる.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (10)$$

3.3.2 物質移動流束の相互関係および諸条件

上記の仮定より, 本実験系の物質移動は ZnO の酸浸出における多成分系 (H^+ , Zn^{++} , HSO_4^- , SO_4^{--} , ZnSO_4) の物質移動の問題に帰着される.

本系の浸出反応は, 界面への H^+ と HSO_4^- の移動で決定するので, 浸出速度 $-r_{\text{ZnO}}$ は式(11)で与えられる.

$$-r_{\text{ZnO}} = \frac{1}{2} (J_{\text{H}^+} + J_{\text{HSO}_4^-}) \quad (11)$$

また, 式(2), (3), (6)を考慮することにより, 次式が得られる.

$$J_{\text{H}^+} + J_{\text{HSO}_4^-} = -2(J_{\text{Zn}^{++}} + J_{\text{ZnSO}_4}) = 2(-r_{\text{ZnO}}) \quad (12)$$

さらに, 溶液中に電流が流れない条件として式(13), および溶液の電気的中性条件として式(14)が成り立つ.

$$(\text{電流の流れない条件}) \quad \sum z_i J_i = 0 \quad (13)$$

$$(\text{電気的中性条件}) \quad \sum z_i C_i = 0 \quad (14)$$

また, 境界条件として以下の諸式が与えられる.

$$C_{\text{H}^+} = 0 \quad \text{at } z = \delta \quad (15)$$

$$C_{\text{HSO}_4^-} = 0 \quad \text{at } z = \delta \quad (16)$$

$$C_i = C_i^0 \quad \text{at } z = 0 \quad (17)$$

$-r_{\text{ZnO}}$ の計算値は, 上述の諸式を無次元化して前進差分法で差分化し, 境膜内を 100 分割して陽解法で数値的に解くことにより求めた.

3.3.3 計算結果

Fig. 7 に, $T = 315 \text{ K}$ における $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4$ 系の $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の場合, および $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ 系の $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $C_{\text{ZnSO}_4}^0 = 0.1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の場合についての境膜内の濃度分布の計算値を示した.

図よりいずれの条件下においても境膜内で各成分の濃度は曲線的に複雑に変化していることがわかる. これは各成分間に電気的相互作用が働いており, かつ液中で解離平衡を満たしているためと考えることができる.

Fig. 8 に, $T = 315 \text{ K}$ における各成分の流束 J_i と $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ との関係を示した. 図より, $-r_{\text{ZnO}}$ は, 式(12)に示すように J_{H^+} と $J_{\text{HSO}_4^-}$ の 2 つの流束により決定されていることがわかる.

Fig. 7 Concentration profiles of H^+ , Zn^{++} , HSO_4^- , SO_4^{--} and ZnSO_4 in liquid film for $\text{ZnO-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ system.

Fig. 8 Fluxes of H^+ , HSO_4^- , ZnSO_4 and Zn^{++} at $z=0$.

Fig. 3 より, $-r_{\text{ZnO}}$ の計算値はいずれの回転数においても実測値と良く一致している. H₂SO₄ 溶液による $-r_{\text{ZnO}}$ が, HA 型酸の $-r_{\text{ZnO}}$ に比べて大きいのは, H₂SO₄ 溶液の場合, $-r_{\text{ZnO}}$ は H⁺ の移動に加えて, HSO₄⁻ の移動によっても決定しているからである.

Fig. 4 より, $-r_{\text{ZnO}}$ の計算値は ZnO-ZnSO₄ 系, ZnO-H₂SO₄-ZnSO₄ 系ともに, 実測値と大略一致している. しかし, C_{H₂SO₄}⁰ の高濃度領域において, 温度が低くなる程, 実測値は計算値に比べて低い値となっている. これは前述のように, 化学反応抵抗の影響と考えられる.

4. 結 論

本報では前報に引続き攪拌槽内における ZnO-酸溶液系の液側物質移動を考察することを目的として, 固体球の ZnO を用いた浸出実験を ZnO-H₂SO₄ 系, ZnO-H₂SO₄-ZnSO₄ 系について行い, 初期浸出速度 ($-r_{\text{ZnO}}$) を測定した.

そして, 得られた結果を境膜説に準拠した物質移動モデルで解析した.

得られた研究結果は以下の通りである.

(1) ZnO-H₂SO₄ 系の場合, $-r_{\text{ZnO}}$ は回転数の 0.6 乗に比例して大きくなった. また, C_{H₂SO₄}⁰ の増加とともに $-r_{\text{ZnO}}$ は増加した.

(2) ZnO-H₂SO₄-ZnSO₄ 系の場合, $-r_{\text{ZnO}}$ は C_{H₂SO₄}⁰ 濃度の増加とともにわずかに大きくなった. また, C_{H₂SO₄}⁰ 濃度一定条件下では, ZnSO₄ を添加した方が $-r_{\text{ZnO}}$ は小さくなった.

(3) 本実験系の浸出過程は, 特定の条件を除いて, 液側物質移動律速であることが示された.

(4) H₂SO₄ および ZnSO₄ のイオン平衡を考慮し, 拡散と電気泳動を考慮した境膜説に準拠した物質移動モデルによって計算された浸出速度は, 実測値とはほぼ一致した.

一方, 低温度高濃度領域においては, 上述の関係は成立せず, 実測値は計算値よりも小さい値となった. この原因としては, 界面における化学反応の影響が重要なものになると考えられる.

終わりに, 本研究の遂行に御協力頂いた民田彰輝氏 (現: JFE スチール㈱), 清水満晴氏 (現: 新光電気工業㈱), 高橋幸夫氏 (現: 富士電気㈱) に深謝する.

文 献

- 1) H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth: *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, (Plenum Press, New York, 1979).
- 2) F. M. Doyle, N. Ranjan and E. Peters: Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.) **96** (1987) C69-78.
- 3) K. Matsumoto, S. Taniguchi and A. Kikuchi: J. Japan Inst. Metals **55** (1991) 853.
- 4) M. E. Wadsworth and D. R. Wadia: Trans. AIME **203** (1955) 755.
- 5) L. G. Sillen: *Stability Constants of Metal-ion Complexes Suppl. No. I*, (THE CHEMICAL SOCIETY, LONDON, 1971) pp. 134-143.
- 6) T. Hanai: *Maku to Ion*, (Kagaku Dojin, 1980) pp. 69.
- 7) W. J. Moore: *Physical Chemistry -Japanese ed.*, (Tokyo Kagaku Dojin, 1974) p. 444.
- 8) Y. Masuko: *pH no Riron to Sokutei -Bunseki raiburari-*,

(Tokyo Kagaku Dojin, 1981) p. 48.

9) R. Fujishiro, G. Wada and R. Tamamushi: *Youeki no Seishitsu II Denkaishitu Youeki*, (Tokyo Kagaku Dojin, 1968) p. 41.

10) Nihon Kagakukai: *Kagaku Binran Kisohen*, (Maruzen, 1985) p. 1200.

Appendix

A	= 定数 (式 (9))	[m ^{1.5} ·mol ^{-0.5}]
a_i	= 成分 i の活量	[mol·m ⁻³]
$\hat{a}$	= イオンサイズパラメータ	[m]
B	= 定数 (式 (9))	[m ^{0.5} ·mol ^{-0.5}]
C	= 濃度	[mol·m ⁻³]
C_i^0	= 成分 i の液相本体の濃度 (i の正味の初期濃度)	[mol·m ⁻³]
C_i^s	= 成分 i の試料表面の濃度	[mol·m ⁻³]
D	= 成分 i の拡散係数	[m ² ·s ⁻¹]
d_L	= 攪拌羽根の直径	[m]
d_p	= 試料の直径	[m]
E	= 見かけの活性化エネルギー	[J·mol ⁻¹]
e	= 電気素量	[C]
F	= ファラデー定数	[C·mol ⁻¹]
I	= イオン強度	[mol·m ⁻³]
J_i	= 成分 i の物質移動流束	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹]
k	= ボルツマン定数	[J·K ⁻¹]
k_L	= 液側物質移動係数	[m·s ⁻¹]
k_{LH}	= H ⁺ の液側物質移動係数 (式 (4))	[m·s ⁻¹]
M	= 分子量	[kg·mol ⁻¹]
n	= 回転数	[s ⁻¹]
R	= ガス定数	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
R_i	= 成分 i の反応生成速度	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹]
Re	= レイノルズ数 ($\equiv dL^2n/\nu$)	[-]
$-r_{\text{ZnO}}$	= ZnO-酸溶液系の初期浸出速度 ($= k_{\text{HA}}C_{\text{HA}}^0$)	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹]
S	= 試料表面積	[m ²]
Sc	= シュミット数 ($\equiv \nu/D$)	[-]
Sh	= シャーウッド数 ($\equiv k_Ld_L/D$)	[-]
T	= 溶液温度	[K]
t	= 時間	[s]
W	= 試料質量	[kg]
W_0	= 初期の試料質量	[kg]
y_i	= 活量係数	[-]
z	= 境膜外縁から試料表面方向への距離	[m]
z_i	= 成分 i の価数	[-]
α	= 浸出率	[-]
δ	= 境膜の厚さ	[m]
Λ	= モル導電率	[C·s·kg ⁻¹ ·mol ⁻¹]
μ	= 粘度	[Pa·s]
ν	= 動粘度	[m ² ·s ⁻¹]
ρ	= 密度	[kg·m ⁻³]
ϕ	= 電位	[V]

添字: B = 安息香酸