銅スラグからの重金属の溶出性*

河原 正 泰¹ 小森 慎 太郎²

Elution Property of Heavy Metals from Copper Slag

by Masayasu KAWAHARA^a and Sintaroh KOMORI^b

- a. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto, 860-8555, Japan (Corresponding author, FAX: 096-342-3710, E-mail: kawahara@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp)
b. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University (At present: Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

Elution property of arsenic and lead from copper slag was investigated. The results obtained are follows.

1. Elution concentration of arsenic from copper slag decreased with increasing silica content in the slag, even though, it increased with increasing lime content in the slag. Elution of arsenic from the slag may be attributed to the network structure of silica.
2. Heat treatment of the slag at 500~700°C in the air atmosphere decreased elution concentration of arsenic. Although, elution concentration of arsenic increased extremely by heat treatment over 900°C.
3. Melting treatment of the slag with additional silica decreased elution concentration of lead as well as arsenic, even though, melting treatment with additional lime increased elution concentration of lead.
4. Heat treatment of the slag in the air atmosphere decreased elution amount of arsenic and lead in the elution test by 1N HCl solution. Decreasing in the elution amount of these heavy metals by heat treatment may be attributed to change of micro structure of the slag surface.

KEY WORDS: Copper Slag, Arsenic, Lead, Elution

1. 緒 言

「いい金属を作るためには、いいスラグを作れ」と言われているように、溶融製錬におけるスラグの役割は重要である。しかしながら、スラグそれ自体は商品的価値がほとんどないものとして取り扱われてきた。これは、スラグが原料中の脈石成分や目的金属に入れたくない不純物を取り込んだものであるためである。また、銅製錬では生産される地金（電気銅）の1.5倍～2倍ものスラグが発生するため、その払い出しが銅の生産そのものを圧迫しかねない状況である。

著者らは前報¹⁾において、銅スラグからの鉛の溶出性とその飛灰処理への応用について報告した。その中で著者らは、SiO₂の含有量が多いスラグほど鉛の溶出濃度は低く、また、スラグを大気中で熱処理すると、鉛の溶出濃度が低下することを明らかにした。銅スラグの有効利用の観点で溶出性が問題になる重金属は、鉛の他にヒ素がある。そこで本研究では、主として銅スラグからのヒ素の溶出性を調査した。また、銅スラグにいくつかの酸化物を添加して成分調整したときのヒ素と鉛の溶出性の変化、および

銅スラグに熱処理を施したときのヒ素と鉛の溶出性の変化についても検討を加えた。

2. 実 験 方 法

2・1 試料

本研究に用いたスラグは、国内の銅製錬所から提供して頂いた銅のマット溶錬（自溶炉）スラグである。本研究では、その中でも特にヒ素と鉛の含有量の多いスラグを使用した。本研究に用いた銅スラグの組成をTable 1に示す。

2・2 実験方法

本研究における溶出試験は、環境庁告示第19号溶出試験と環境庁告示第46号溶出試験によって行った。環境庁告示第19号溶出試験はスラグ中の重金属の含有量の判定に、環境庁告示第46号溶出試験はスラグからの重金属の溶出濃度の判定に用いられている方法である。環境庁告示第46号溶出試験については前報¹⁾で紹介しているので、ここでは環境庁告示第19号溶出試験について述べる。なお、第46号溶出試験は、pH=6の水による溶出試験を固液比10%で行ったときに溶け出した検液中の金属濃度で、第19号溶出試験の含有量は、1N（規定）の塩酸による溶出試験を固液比3%で行ったときの検液中の金属濃度を検体質量で割り付けたもので評価することになっている。

Fig. 1に、環境庁告示第19号溶出試験のフローチャートを示す。本実験では、粒径0.5～2.0mmに整粒した試料6gを1Nの塩酸200gに入れ、2時間平行振とうした。その後、3000rpmで20分

*2012年11月28日受付 2013年1月8日受理

1. 正会員 工博 熊本大学大学院 自然科学研究科 マテリアル工学専攻 教授
2. 熊本大学大学院 自然科学研究科 マテリアル工学専攻 大学院生
(現 住友金属鉱山(株))

[著者連絡先] FAX: 096-342-3710(熊本大学・河原)

E-mail: kawahara@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp

キーワード: 銅スラグ, ヒ素, 鉛, 溶出

Table 1 Chemical composition of sample slag (wt %).

SiO ₂	CaO	T. Fe	Al ₂ O ₃	MgO	Cu	Pb	As	S
36.5	1.7	39.7	4.0	1.0	0.74	0.2	0.1	0.7

Fig.1 Flow chart of elution test of JLT No. 19.

間遠心分離し、孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターを用いて濾過して溶出液を得た。その溶出液中のヒ素と鉛の濃度を水素化物発生装置を備えた ICP-AES (セイコー SPS 7700) によって定量分析した。なお、JIS A5031 における環境庁告示第 46 号溶出試験による溶出量基準は、ヒ素、鉛ともに 0.01 mg/L (ppm) 以下であり、環境庁告示第 19 号試験による含有量基準は、ヒ素、鉛ともに 150 mg/kg 以下となっている。ここで、一般の銅スラグは、溶出量基準を満たすものの、含有量基準を満たさないことが知られている。なお、実験結果で、図の縦軸が溶出濃度 (ppm) になっているものが環境庁告示第 46 号溶出試験によるもので、図の縦軸が溶出量 (mg/kg) になっているものは環境庁告示第 19 号溶出試験によるものである。

銅スラグに成分調整を施したときの重金属の溶出量の変化に関する実験では、試料の銅スラグにシリカ (SiO₂)、ライム (CaO)、アルミナ (Al₂O₃) をそれぞれ所定量添加し、鉄ルツボを用いて 1350℃、大気中で 30 分間溶融し、鉄板上に流し出して成分調整スラグを作製した。銅スラグに熱処理を施したときの重金属の溶出量の変化に関する実験では、試料の銅スラグを大気中、200 ~ 1000℃ の各温度で 3 時間加熱処理したものについてヒ素と鉛の溶出量を測定した。また、溶出量に及ぼす熱処理時間の影響についても検討を加えた。

3. 実験結果及び考察

3・1 銅スラグからのヒ素の溶出性

3・1・1 ヒ素の溶出濃度に及ぼす液性 (pH) の影響 環境庁告示第 46 号溶出試験では、pH = 6 程度の水を用いることになっているが、環境庁告示第 19 号溶出試験では 1N の塩酸を用いるため、銅スラグからのヒ素の溶出濃度に及ぼす液性 (pH) の影響について調査した。この実験では、酸性側は塩酸、塩基性側は水酸化ナトリウムを用いて pH 調整を行なった。

Fig. 2 に、pH の違いによる銅スラグからのヒ素の溶出濃度の

Fig.2 Relation between As elution concentration and solution pH in the Cu slag.

変化を示した。用いた試料は、Table 1 に組成を示した、受入れままの水砕スラグである。図から明らかなように、pH = 4 ~ 8 の溶液ではヒ素の溶出基準である 0.01 ppm をほぼ満足するスラグでも、pH = 2 ~ 3 の溶液ではヒ素の溶出濃度はきわめて高くなった。すなわち、1N の塩酸を用いる環境庁告示第 19 号溶出試験は、ヒ素の含有量の判定にとって不利になることが予想される。また、ヒ素の溶出濃度はアルカリ側でも若干高くなる傾向を示し、これは酸化ヒ素が両性酸化物であるためと考えられる。

3・1・2 ヒ素の溶出濃度に及ぼすスラグ組成の影響 本研究においては、銅スラグに SiO₂ と CaO をそれぞれ添加し、SiO₂ の含有量が 40, 45, 50 wt% になるように、また、CaO の含有量が 5, 10, 15 wt% になるように成分調整したスラグを作製した。この溶融の段階でヒ素が揮発するので、再溶融後のスラグ中のヒ素の全量分析を行った。その結果、スラグを再溶融すると、SiO₂ または CaO をそれぞれどれだけ添加したかにかかわらず、どの組成のスラグでも 90% 程度のヒ素が揮発していることが分かった。この結果より、再溶融することで銅スラグ中のヒ素の含有量が減少することが分かったため、受け入れままの銅スラグとの比較ができない。そこで銅スラグを成分調整せずに再溶融することで、ヒ素の含有量を同程度にし、成分調整による組成の影響を比較できるようにした。

Fig. 3 に、銅スラグに SiO₂ を添加して再溶融したスラグからのヒ素の溶出濃度とスラグの SiO₂ 品位との関係を示す。また、Fig. 4 には、CaO を添加して再溶融したスラグからのヒ素の溶出濃度とスラグの CaO 品位との関係を示した。なお、この実験では、環境庁告示第 46 号試験である水による溶出試験を行った。ここで、受入れままの銅スラグからのヒ素の溶出濃度 (図中○印) は、約 0.011 ppm という、ヒ素の溶出基準 (0.01 ppm) をわずかに上回る値であったが、再溶融によりヒ素が揮発し、ヒ素の溶出濃度は約半分に低下した。

図から明らかなように、SiO₂ を添加したスラグでは、SiO₂ 量が増加するとヒ素の溶出濃度が減少する傾向が見られた。特に SiO₂ 含有量が 50 wt% になると、ヒ素の溶出濃度は、ICP の検出限界近くになった。一方、CaO を添加したスラグでは、CaO 量が増えるにつれてヒ素の溶出濃度が増加した。このように、SiO₂ と CaO の含有量によってヒ素の溶出濃度が変化するのは、前報で報告した鉛や他の金属の溶出と同様に、SiO₂ のネットワーク構造と関係していると考えられる。すなわち、SiO₂ は三次元ネットワーク構造を形成する網目形成酸化物 (NWF) として働くため、SiO₂ 量が増えるとヒ素がスラグ中に封入され、溶出しにくくなる。CaO は、逆に網目構造を切断する網目修飾酸化物 (NWM) と

Fig. 3 As elution concentration as a function of SiO₂ content in the composition regulated Cu slag.

Fig. 4 As elution concentration as a function of CaO content in the composition regulated Cu slag.

して働くため、CaO の量が増えると SiO₂ のネットワークが破断され、ヒ素は溶出しやすくなると考えられる。

3・1・3 熱処理によるヒ素の溶出性の変化 著者らは前報¹⁾において、銅スラグを大気中で熱処理すると鉛の溶出濃度が低下することを明らかにした。これがヒ素の溶出性にも当てはまるかどうかを調査するため、銅スラグを大気中、500～1000℃の各温度で3時間加熱処理し、ヒ素の溶出性の変化を調査した。その結果を Fig. 5 に示す。

銅スラグからのヒ素の溶出濃度は、熱処理温度 500～700℃では減少するものの、熱処理温度がこれより高くなると増加する傾向を示した。特に 900℃を越える温度で熱処理した銅スラグは、それ以下の温度で熱処理したスラグに比べ、ヒ素の溶出濃度は著しく高くなった。すなわち、熱処理によるヒ素の溶出性の変化は、鉛や一般の金属元素とは異なる結果となった。これは、高温での熱処理によりスラグ中の 5 価のヒ素酸化物が 3 価のヒ素酸化物へと変化し、ヒ素が溶出しやすくなったためと推察される。

3・2 鉛の溶出量に及ぼすスラグ組成の影響

著者らは前報¹⁾において、銅スラグからの鉛の溶出濃度とスラグ組成の関係について考察したが、これは実機の銅スラグと合成スラグについて、スラグのシリカ (SiO₂) 品位と鉛の溶出濃度の相関を見ただけである。そこで、前述のヒ素と同様に、銅スラグにシリカ (SiO₂)、ライム (CaO) およびアルミナ (Al₂O₃) をそれぞれ添加して再熔融して成分調整スラグを作製し、鉛の溶出濃度の変化を調査した。なお、用いた試料の銅スラグは、環境庁告示第 46 号溶出試験である水による溶出試験では鉛の溶出濃度が約 0.006 ppm という低い値を示し、成分調整によっては ICP の検出限界以下になった。そこで、これ以降の溶出試験は、すべて 1N の塩酸を用いる環境庁告示第 19 号溶出試験によって行った。なお、この試験による鉛の含有量基準は、ヒ素と同様に 150 mg/kg である。

Fig. 5 Relation between As elution concentration and heating temperature in the Cu slag.

Fig. 6 Pb elution amount by 1N HCl solution as a function of SiO₂ content in the composition regulated Cu slag.

Fig. 7 Pb elution amount by 1N HCl solution as a function of CaO content in the composition regulated Cu slag.

Fig. 6 に、銅スラグに SiO₂ を添加して再熔融したスラグからの鉛の溶出量とスラグの SiO₂ 品位との関係を示す。また、Fig. 7 には、CaO を添加して再熔融したスラグからの鉛の溶出量とスラグの CaO 品位との関係を示した。ここで、成分調整していない銅スラグからは約 300 mg/kg という、鉛の含有量基準の 2 倍の鉛が溶出した。しかしながら、このスラグに SiO₂ を添加して成分調整すると、SiO₂ 量の増加とともに鉛の溶出量は低下し、スラグの SiO₂ 品位が 45 wt% 以上になると、鉛の溶出量は、鉛の含有量基準である 150 mg/kg 未満となった。一方、試料の銅スラグに CaO を添加して成分調整すると、CaO 量の増加とともに鉛の溶出量は増加した。前述の銅スラグに成分調整を施したときのヒ素の溶出濃度の変化と同様、これらの結果には SiO₂ のネットワー

Fig. 8 Pb elution amount by 1N HCl solution as a function of Al₂O₃ content in the composition regulated Cu slag.

Fig. 9 Relation between the elution amount of As and Pb by 1N HCl solution and heating temperature in the Cu slag.

ク構造が関係していると推察される。CaO は一般的に、スラグの融点および粘度の低下、金属やマットとの分離性の向上、溶融製錬における反応性の向上に寄与する元素とされている²⁾が、できたスラグからの重金属の溶出性の観点では、好ましくない元素であると考えられる。

Fig. 8 には、同じ銅スラグに Al₂O₃ を添加して再溶融したときの鉛の溶出量の変化を示した。図から明らかなように、Al₂O₃ 量の増加とともに鉛の溶出量は低下し、スラグの Al₂O₃ 品位が 7wt% 以上になると、鉛の溶出量は鉛の含有量基準である 150 mg/kg 以下になった。この結果から、今回の実験に用いた SiO₂ 品位が 36 wt% 程度の銅スラグでは、Al₂O₃ は SiO₂ と同様にネットワークフォーマー (NWF) として働き、鉛を封じ込める作用があると推察される。

3・3 環境庁告示第 19 号溶出試験におけるスラグからのヒ素と鉛の溶出性に及ぼす熱処理の影響

著者らは前報¹⁾において、銅スラグを大気中で 500°C 以上の温度で熱処理することにより、鉛の溶出量を環境庁告示第 19 号溶出試験における土壌含有量基準の溶出量である 150 mg/kg 以下にできることを明らかにした。そこで、1N の塩酸を用いるこの溶出試験で、ヒ素の溶出量がどうなるかを検討した。

Fig. 9 には、銅スラグを大気中各温度で 3 時間熱処理したときの環境庁告示第 19 号溶出試験におけるヒ素の溶出量と加熱温度の関係を鉛の溶出量の変化とともに示した。受け入れままの銅スラグからのヒ素の溶出量は、約 740mg/kg という、きわめて高い値であった。これは溶出試験に用いる溶液が 1N の塩酸であるため

Fig. 10 Relation between the elution amount of As and Pb by 1N HCl solution and heating time at 500°C in the Cu slag.

Fig. 11 Micro structure of heat treated Cu slag.

である。ここで、熱処理温度の上昇とともにヒ素の溶出量は低下し、500°C 以上の温度で熱処理すると、ヒ素の溶出量も鉛と同様に、土壌含有量基準の溶出量である 150 mg/kg をクリアした。但し、熱処理温度が 900°C を越えるとヒ素の溶出量は増加する傾向を示した。これは、前述の環境庁告示第 46 号溶出試験の結果と同様、ヒ素酸化物の価数変化による影響が出たためと考えられる。

Fig. 10 には、銅スラグを大気中 500°C で熱処理したときのヒ素と鉛の環境庁告示第 19 号溶出試験における溶出量と加熱時間の関係を示した。加熱時間の増加とともにヒ素と鉛の溶出量は低下し、約 1 時間の加熱で、ヒ素も鉛も土壌含有量基準の溶出量である 150 mg/kg をクリアした。

著者らは以前の研究³⁾で、急冷してガラス化したスラグと徐冷して結晶化させたスラグを比較すると、多くの金属元素の溶出濃度は徐冷して結晶化させたスラグの方が低くなることを示したが、その溶出濃度の低下の割合は、大気中での熱処理に比べると小さかった。いったん固化したスラグを大気中で熱処理すると金属元素の溶出が極端に抑えられることは、Marcis⁴⁾や Porreca ら⁵⁾も示している。この原因を探るため、大気中で熱処理した銅スラグの顕微鏡観察を行なった。

Fig. 11 に、銅スラグを大気中で熱処理したときの電子顕微鏡写真を示す。組成分析の結果、スラグ表面部には Fe₂O₃ に富んだ層ができ、そのすぐ内側にシリカ (SiO₂) に富んだ層ができていることが分かった。これは、銅スラグを大気中で熱処理することにより、スラグ中で 2 価であった鉄が 3 価に酸化されてスラグ表面に拡散し、そのすぐ内側にシリカが取り残されたためと推察される。いずれにしても、これらの層が水や酸に対する障壁になるため、銅スラグを大気中で熱処理すると、重金属の溶出が抑えら

れると考えられる。

最後に、スラグの溶出試験における重金属の溶出メカニズムについて若干の考察を行う。溶出試験では激しい振とうを行なうため、液側物質移動（拡散）が溶出濃度を決定するのではなく、スラグの溶解性（化学反応性）が溶出濃度を決定すると考えられる。ここで、スラグ中に 0.1 wt% 含まれている重金属 A がすべて溶解すると仮定すると、固液比 10% の溶出試験の場合、検液中の重金属 A の濃度は 100 ppm になり、固液比 3% の溶出試験では 30 ppm になる。これを検体質量で割り付けると、1 g/kg となる。これに対して実際の重金属の溶出濃度はきわめて低いいため、溶出試験ではスラグの表面近傍だけが溶解していると推察される。このことから、スラグからの重金属の溶出を抑えるためには、スラグ自体を難溶性にするか、溶解しにくいものでスラグ表面を覆うような処理が有効であると考えられる。

4. 結 言

銅スラグからのヒ素の溶出性を調査した。また、銅スラグに成分調整を施したときのヒ素と鉛の溶出性を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

1. 溶液の液性 (pH) を変えて銅スラグからのヒ素の溶出濃度を調査した結果、 $\text{pH} = 4 \sim 8$ の溶液では溶出基準の 0.01 ppm をほぼ満足するスラグでも、 $\text{pH} = 2 \sim 3$ ではヒ素の溶出濃度がきわめて高くなった。
2. 銅スラグに SiO_2 と CaO をそれぞれ添加して成分調整したスラグからのヒ素の溶出濃度を調査した結果、 SiO_2 添加量が多いほどヒ素の溶出濃度は低くなり、 CaO 添加量が多いほどヒ素の溶出濃度は高くなった。銅スラグからのヒ素の溶出には、鉛の溶出と同様に、シリカのネットワーク構造が関係していると推察された。
3. 銅スラグを大気中で熱処理すると、熱処理温度 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ ではヒ素の溶出濃度が減少するものの、熱処理温度がこれよりも高くなるとヒ素の溶出濃度は増加する傾向を示した。特に 900°C を越える温度で熱処理した銅スラグは、それ以下の温度で熱処理したスラグに比べ、ヒ素の溶出濃度は著しく高くなった。
4. 大気中で熱処理した銅スラグからの環境庁告示第 19 号溶出試験によるヒ素の溶出量を調査した結果、熱処理温度の上昇とともにヒ素の溶出量は低下し、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理すると、ヒ素の溶出量も鉛と同様、土壌含有量基準の溶出量である 150 mg/kg をクリアーした。

References

- 1) M.Kawahara and M.Katoh: Journal of MMIJ, **125** (2009), 496-501.
- 2) The Japan Institute of Metals: *Physical Chemistry of Metals* (MARUZEN, 1999), Chapter 8.
- 3) M.Kawahara, Y.Kudo, H.Sunayama and T.Mitsuo: Journal of MMIJ, **109** (1993), 619-623.
- 4) C.Marcis, D.Minichelli, S.Bruckner, A.Bachiorri and S.Maschio: Industrial Ceramics, **25** (2005), 89-95.
- 5) P.Porreca et al.: Industrial Ceramics, **27** (2007), 197-203.