亜鉛乾式製錬の物理化学

阿座上 竹 四*

1. はじめに

亜鉛はその名のように外観は鉛に似て銀白色で柔らかい金属であるが、同族のカドミウム、水銀とともに蒸気圧が大きいことが特徴的で、この点は鉛とは大いに異なる。その沸点は 1180 K で、通常の乾式製錬温度では 10^6 Pa にも達する上、酸素親和力が大きいため、乾式製錬には独特の工夫が必要である。しかし、量産金属には珍しく、その後開発された湿式電解法とともに現在でもなお乾式製錬法が工業的に継続されており、鉄鋼の防食用めっきやダイキャスト、銅合金材料などとして広く利用されている。

2. 亜鉛乾式製錬の反応と製錬プロセス

亜鉛合金系を含め、亜鉛が関与する系の高温における基礎研究は、大きい蒸気圧とどんな金属とも合金を作りやすい性質、それに酸化しやすい蒸気などといった実験上の困難のため、あまり多くは行われていない。

亜鉛鉱は大部分硫化亜鉛であるが、選鉱後の精鉱からの製錬工程の第一歩は乾式、湿式ともに酸化焙焼から始まる。乾式製錬では一旦酸化物としてから炭素還元によるいわゆる蒸留製錬を行い、湿式製錬では酸化物を硫酸に溶解して硫酸亜鉛水溶液としてから浄液後電解採取により金属亜鉛とする。

図 1 は硫化物、酸化物と金属の安定存在条件を示すいわゆるポテンシャル図⁽¹⁾であり、両軸はそれぞれ S_2 および O_2 ポテンシャルで表わされている。酸化物の還元は図中上から下へ向かって垂直に移動する、すなわち単に O_2 ポテンシャルを下げる操作として理解されるが、硫化物の場合は大気中酸素の力を借りて SO_2 を生成することにより S_2 ポテンシャルを下げる場合が多く、 $S + O_2 \rightarrow SO_2$ の反応が十分に進行すれば SO_2 分圧はほぼ $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ Pa 程度の条件下で反

応が行われることになる。酸化焙焼の反応は図中 $p_{SO_2}=0.1$ の右下がりの斜線に従って S_2 ポテンシャルを減じ、 O_2 ポテンシャルを増しつつ左上方へと進行する。図から明らかなように銅、鉛など比較的貴な金属は焙焼生成物が金属状態であるのに、亜鉛、鉄などは酸化物が硫化物と平衡的に生成する。このことが銅に対してマット溶錬が行われるのに、亜鉛に対しては一旦酸化物としてから還元することが必要となる理由で、製錬プロセスを大きく左右する要因となっている。

ZnO の炭素還元(蒸留製錬)反応は次の 2 式により表わされる。

図 1 M-S-O 系 S_2 - O_2 ポテンシャル図(1330 K)⁽¹⁾。

* 埼玉工業大学教授；機械工学科・東北大学名誉教授(〒369-02 埼玉県大里郡岡部町普濟寺1690)
Physical Chemistry of Zinc Pyrometallurgy; Takeshi Azakami (Department of Mechanical Engineering, Saitama Institute of Technology, Okabe, Saitama)

Keywords: zinc smelting, distillation, pyrometallurgy, physical chemistry, R & D, recycling, steelmaking dust, iron reduction distillation process, reduction equilibrium

1996年10月11日受理

図2 亜鉛炭素還元の平衡圧-温度図⁽²⁾。

式(1)の還元反応が進行するためには、式(2)のいわゆるBoudouard平衡のカーボンソーレクション反応が同時に進行し、反応(1)で消費されるCOを補う必要がある。

外部からの酸素の出入りがないと仮定すると、反応物質と生成物質のモル数に関して、

$$n_{\text{ZnO}} = n_{\text{Zn}} = n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

が成立し、このうち、気体に関して次式が成り立つ。

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} + 2p_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

式(1)、(2)の平衡定数 K_1 , K_2 と式(4)を組合せ、整理すると、

$$2p_{\text{CO}}^3 + K_2 p_{\text{CO}}^2 - K_1 K_2^2 = 0 \quad (5)$$

が得られ、 p_{CO} について各温度で解くことができる。このようにして密閉系を仮定して平衡状態を算出した結果を図2⁽²⁾に示す。図中、1293 K 以上では p_{Zn} の計算値が純亜鉛の蒸気圧を上回るため、補正が加えられている。この図より常圧下 ($\log p = 5$) における ZnO の最低還元温度は 1170 K であることが知られる。同様に1/100に減圧すれば ($\log p = 3$) これが理論上約 930 K にまで下がることもわかる。

Schuhmann Jr. は式(1)、(2)にモル関係を入れてガス比と温度の両軸に対して別々に図示して両式の進行方向から生成物の安定存在領域を示す試みを行っており、これを図3⁽³⁾に示す。この図からも常圧下の炭素還元が 1170 K 以上で進むことが明らかである。

さて、亜鉛製錬において最も多量に存在し、同時に反応に大きい影響を与える共存元素は鉄である。

著者らは亜鉛、鉄の両元素に関して還元平衡図を作成した。図4⁽⁴⁾は式(1)、(2)に種々の条件を入れて示したもので、図中ドットで示した範囲はいわゆるレトルトタイプの密閉型亜鉛製錬で両式が同時に右方向へ進む領域、すなわちこの形式の亜鉛製錬に適用される操業条件を示している。

亜鉛製錬にはもう一つ、原理的にも異なる溶鋳炉型製錬法 (ISP) がある。この場合はタップホールの詰まりを防止する

図3 亜鉛炭素還元の平衡ガス比と常圧下における凝縮⁽³⁾。

ため、鉄の還元は原則的に回避することと、羽口から空気を吹き込むため炉内条件が変わり、図中斜線の領域が操業可能条件ということになる。溶鋳炉下部では FeO は熔融スラグとして存在するので、図の Fe 還元の平衡曲線は FeO(l), $a_{\text{FeO}} = 0.4$ という条件を入れて示してある。

亜鉛乾式製錬では炭素還元の結果得られた亜鉛蒸気を融体亜鉛とする、いわゆる凝縮操作が技術的に最も難しい点とされている。凝縮には凝縮器つまりコンデンサが用いられるが、その様式はプロセスにより特徴があり異なっている。図4において、密閉型製錬のガス組成^(x)は冷却により曲線Ⅱを越えるのは約 1070 K で、熔融亜鉛の安定範囲に入るため比較的容易に凝縮できるが、溶鋳炉製錬の場合、^(y)を冷却すると p_{Zn} は低くてもなお高温で平衡曲線Ⅰを越えてしまう。式(1)の逆反応はバックリアクションと呼ばれ、ガス間反応で反応速度は大きいのでこれを防ぐため冷却速度を極めて大きくし、かつ、他の金属との合金を生成させるなどして亜鉛の活量 a_{Zn} を小さくすることが有効である。これにより、亜鉛蒸気の再酸化を防ぎ、コンデンサから出る気相中への飽和亜鉛量を下げることができる。ISP のコンデンサでは比較的低温大量の熔融鉛を循環させ、シャワーを作ってこの目的を達している。前出の図3においても Schuhmann Jr. が ZnO を生成させないために必要なガス組成を示している。

ISP においては、熔融スラグから FeO を還元することなく ZnO を還元できる限度が操業上の課題であるが、図4から限界 a_{ZnO} としておよそその値を推定できる。FeO を含むスラグ中での ZnO の活量については小川ら⁽⁵⁾の測定値があり、その活量係数は 2~3 程度とされるのでスラグ中最低理論残留亜鉛量をおよそ推定することができる。その推定値は温度により大きく変わるが、実際のスラグ中残留亜鉛は 6~7% が普通である。

工業的乾式製錬プロセスとしては古くから用いられてきた水平蒸留法があったが、生産性が低く、ほとんど用いられなくなった。その後、相次いで開発された堅型蒸留法 (New Jersey Zinc 法)、電熱蒸留法 (St. Joseph Lead 法) も工業化はされたものの十分な展開はなく、現在乾式製錬法として世

[反応式と平衡の条件]

曲線	I	II	III	IV	V	曲線	A	B
a_{ZnO}	1.0	1.0	0.1	0.05	0.01			
p_{Zn}	0.06	0.45	0.06	0.06	0.06	$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$	0.20	0.55

(3) 酸化鉄の還元平衡

(4) Zn(l)の安定範囲

図4 ZnO, FeOの炭素還元平衡図⁽⁴⁾.

界的に広く採用されているのは英国で開発された溶鋳炉法 (ISP)である。

これらのプロセスで得られた金属亜鉛は Prime Western と呼ばれる蒸留亜鉛で、溶離法による精製を経ても純度は 98.5%程度であり、精密な組成制御あるいは高純度を必要とする場合には不適なので、通常精留塔による再蒸留精製を行って >99.99%の高純度亜鉛とする。

3. Zn-Fe-O系の相平衡とZnOの活量

図4について述べた通り、酸化亜鉛の炭素還元で最も重要な共存元素は鉄である。図4も Zn-Fe-O系の炭素還元平衡図と言えるが、今少しこの3元素について平衡相とその中における ZnOの活量という立場から詳説することとする。

図5に Zn-Fe-O3元素における組成の枠組みを示す。酸素に近いところは別として、Zn-Fe系からみてゆくと、二つの平行四辺形と一つの三角形の領域に分けられる。これらの領域における相平衡と各相における ZnOの活量は亜鉛乾式製錬の基本となる情報であるにも拘らず、従来殆ど明らかに

図5 Zn-Fe-O系の基礎組成。

図6 Zn-Fe-ZnO-FeO系の状態図(1100 K)⁽⁶⁾.

図7 Zn-Fe-ZnO-FeO系におけるZnOとFeOの活量(1100 K)⁽⁶⁾.

されていなかった。

筆者らはこれらについて、まず EPMA, X線回折により平衡相を明らかにして状態図を作成し、固体電解質による起電力法を用いて ZnOの活量を測定した⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。

図6~図11にその結果を一括して示す。

相平衡に関しては Fe_3O_4 と ZnFe_2O_4 は全率固溶のスピンネル固溶体を作る一方、 Fe_2O_3 はこれらとは全く溶け合わないことが明らかである。また、ZnOの活量は広い範囲にわた

図8 ZnO-FeO-ZnFe₂O₄-Fe₃O₄ 系の状態図(1100 K) (7).

図9 ZnO-FeO-ZnFe₂O₄-Fe₃O₄ 系における各成分の活量(1100 K) (7).

図10 ZnFe₂O₄-Fe₃O₄-Fe₂O₃ 系の状態図(1100 K) (8).

って1に近い値を示しており、酸化鉄は亜鉛乾式製錬に対して決して悪い影響を与える共存元素ではないことが推察される。

実際の製錬原料となる亜鉛焼結鉱はさらに CaO, SiO₂ などが加わる多元系となるが、CaO は ZnO の活量係数を大きくする効果が期待される⁽⁵⁾。また SiO₂ と ZnO との2元系について同様の手法を用いて活量測定を行った結果を図12⁽¹⁰⁾に示す。

以上の結果から ZnO-FeO-SiO₂ 系に関して状態図ならびに活量を推定して示すと図13, 14⁽¹¹⁾のようになり、ZnO に近いA点で示される焼結鉱組成では a_{ZnO} はほぼ1となるこ

図11 ZnFe₂O₄-Fe₃O₄-Fe₂O₃ 系における ZnO, FeO の活量(1100 K) (8).

図12 ZnO-SiO₂ 系における ZnO, SiO₂ の活量(973, 1073 K) (10).

とが明らかとなった。このことから亜鉛乾式製錬ではきわめて合理的な予備処理を行っていることがわかる。

4. 亜鉛新製錬法の提案

先にも述べた通り、亜鉛製錬では乾式、湿式ともに工業規模で操業が行われており、その生産量の比率を世界的にみると、およそ1:4と湿式電解法が遙かに多くなっている。湿式電解法は希薄な溶液、遅い反応速度、長時間の電解操業などのため、膨大な初期設備投資を必要とするが、製品純度は高く、自動化が容易である上、労働環境、環境対策ともに対応がしやすいため、乾式に比べて優位に立っている。しかしながら、生産性、電力消費などの点からみると乾式法の利点も捨て難いものがあり、種々の新製錬法が提案されている。

図13 ZnO-FeO-SiO₂系の状態図(1100 K) ⁽¹¹⁾.

図14 ZnO-FeO-SiO₂系におけるZnO, FeOの活量(1100 K) ⁽¹¹⁾.

後藤⁽¹²⁾は高温のスラグ相に亜鉛精鉱を焙焼した焼鉱を空
気、炭素質とともに吹込み、還元揮発を行う吹込み熔錬法を
提案し、パイロットプラント試験が行われ、かなりの成果を
得ている⁽¹³⁾。また、矢沢⁽¹⁴⁾は焙焼工程を省いた硫化鉱から
の弱酸化直接製錬法について理論的検討を行っている。その
結果、1550 K程度の高温を与えれば亜鉛を100%蒸気とす
ることが可能としている。また、板垣⁽¹⁵⁾は10⁶ Pa程度に
加圧し、高温で熔融銅を凝縮媒体として直接融体亜鉛を得る
プロセスを提案している。さらに Warner⁽¹⁶⁾は鋼の真空脱
ガスプロセスにヒントを得て熔融スラグから亜鉛を真空揮発
させるプロセスを提案し、コスト的に優れていることを述べ
ている。これらの他、硫化鉱のSをCaSとして固定しようと
する直接製錬法の提案⁽¹⁷⁾もある。

著者らは前章で述べた通り、亜鉛乾式製錬に関して基礎的
研究を行う一方、鉄還元揮発法と呼ばれる2段階製錬法に
ついては熱力学的ならびに実験的検討を行った。

この製錬法は前章で述べたZn-Fe-O系に基づくもので、
出発原料はZnOとFeOの混合物である。これをまずFeO
の還元に適した条件で選択還元を行う。つぎにこれに高温を
与えると金属鉄が還元剤となり、ZnOが還元され亜鉛蒸気
が得られる。

図4において式(1)が進行しない、曲線Ⅱ左側の比較的
低温、高還元性の条件で上記混合酸化物を処理すると、
FeOのみが還元され、ZnOはそのまま存在する。FeとZn
は図4に明らかなように、その還元平衡曲線の温度依存性
が逆向きなので、高温にすると還元性は逆転し、Feにより
ZnOが還元されるようになる。熱力学数値に基づき、この

表1 鉄還元揮発法で得られる亜鉛の蒸気圧⁽¹⁸⁾

T/K	p_{Zn}/Pa
973	2.89×10
1073	2.77×10^2
1173	1.80×10^3
1273	8.72×10^3
1373	3.36×10^4
1473	1.07×10^5
1573	2.99×10^5

図15 第1段反応におよぼす温度の影響⁽¹⁸⁾.

図16 第2段反応におよぼす温度の影響⁽¹⁸⁾.

図17 3種の試料による第1段反応の比較(973 K)⁽²⁰⁾.

図18 3種の試料により第1段, 第2段を通して行った結果の比較(第1段 973 K, 第2段 1173, 1273, 1373 K)⁽²⁰⁾.

図19 鉄還元揮発法による製鋼ダストの処理フローシート⁽²⁰⁾.

反応で得られる亜鉛蒸気圧を求めると表1のようになり, 1473 Kで100 kPaを超えることがわかる.

小規模実験を行い, いずれの試料についてもよい結果が得られた⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾. 図15~図18にこれらの実験結果を示す. 反応条件としては第1段の鉄還元は約1000 Kで, なるべく高還元性がよく, 第2段は減圧下, または不活性気流下で1500 Kの高温を与えれば十分であることがわかる. この方法は, ZnOとFe₂O₃の混合物である製鋼ダストからの亜鉛回収法として適している. 図19はそのフローシートを示すもので, 経済的なリサイクルへの応用という立場からすれば, ダストの発生場所で小規模の設備を用いて金属亜鉛を回収し, 鉄分は電気炉にリサイクルするというプロセスが理想的と考えられる.

5. おわりに

亜鉛乾式製錬に関連して基礎および実際製錬に関する研究結果をとりまとめて述べた. 研究においても, また製錬プロセスにおいても熔融亜鉛の侵食に耐える材料の選定・利用が重要な役割をしており, より優れた材料の開発が期待される.

また, 亜鉛は可採年数⁽²¹⁾がきわめて短い希少埋蔵資源であることを念頭におき, その卑な化学的性質からリサイクルが比較的難しいことも考えて今後の資源維持のためのシステム作りをして行く必要があるので, リサイクルシステム構築のための基礎技術の研究開発が望まれる.

文 献

- (1) 矢沢 彬: 非鉄金属製錬, 矢沢 彬編, 講座・現代の金属学製錬編2, 日本金属学会, (1980), 10.
- (2) R. Schuhmann, Jr.: ZINC, Ed. by C. H. Mathewson, ACS Monograph Series, Am. Chem. Soc., Reinhold, (1959), 90.
- (3) *ibid.*, 92.
- (4) 阿座上竹四: 非鉄金属製錬, 矢沢 彬編, 講座・現代の金属学製錬編2, 日本金属学会, (1980), 108.
- (5) 吾妻 潔, 後藤佐吉, 小川 修: 日本鉱業会誌, **81**(1965), 686.
- (6) 伊藤 聡, 佐藤健司, 中沢重厚, 阿座上竹四: 資源・素材学会誌, **105**(1989), 739.
- (7) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 資源・素材学会誌, **109**(1993), 179.
- (8) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 資源・素材学会誌, **109**(1993), 185.
- (9) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 日金誌, **58**(1994), 1288.
- (10) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 資源・素材学会誌, **105**(1989), 685.
- (11) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 資源・素材学会誌, **109**(1993), 325.
- (12) 後藤佐吉, 日本鉱業会誌, **97**(1981), 107.
- (13) 西川昌輝: 日本鉱業協会研究助成による研究成果報告, 昭和60年, (1985), 121.
- (14) 矢沢 彬: 硫酸と工業, 昭和53年5月号, (1978), 97.
- (15) 板垣乙未生, 矢沢 彬: 最近の亜鉛製錬の進歩と展望, 日本鉱業会, (1981), 129.
- (16) N. A. Warner: Trans. I. M. M. Sec. C: **92**(1983), c147.
- (17) 後藤佐吉, 小川 修, 朝倉岩三: 最近の亜鉛製錬の進歩と展望, 日本鉱業会, (1981), 116.
- (18) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 日本鉱業会誌, **104**(1988), 297.
- (19) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 日本鉱業会誌, **104**(1988), 543.
- (20) 伊藤 聡, 阿座上竹四: 日本鉱業会誌, **104**(1988), 821.
- (21) 原田種臣: 資源・素材学会誌, **109**(1991), 64.