製鋼ダストの酸浸出とその速度

河 原 正 泰*・藤 田 勇 一**

Acid Leaching of Steelmaking Dust and its Kinetics

Masayasu KAWAHARA and Yuuichi FUJITA

The leaching of steelmaking dust with sulfuric acid and hydrochloric acid has been conducted, and its kinetics has been studied. High grade steelmaking dust of under 200 mesh were treated to extract metals under several conditions, and leaching percentages of zinc, iron and lead were investigated. The results are summarized as follows.

The extraction percentage of iron is less than 10% even when zinc is leached out about 80% by the weak leaching condition. The leaching percentage of iron largely depends on leaching conditions such as acid concentration and leaching temperature.

The extraction percentage of lead is very small in the sulfuric acid, while lead is preferentially leached in the hydrochloric acid. This fact may be attributed to the difference of lead solubility in each acid.

The leaching rate obeys the logarithmic function rule, which is expected to the volume reaction model.

1. 結 言

我が国で発生する製鋼ダストの量は年間約 50 万トンで、それらの多くはウエルツ法や半溶鉱炉法といった乾式法によって処理されている¹⁾。ただし、乾式処理によって得られるものは、ほとんどの場合粗酸化亜鉛であり、ISP の原料にしかないのが現状である。一方、ダスト中の鉄は多くの場合スラグに移行し、これらのスラグは一部セメント用骨材として利用されているものの、その多くが埋め立て処分されている。すなわち、乾式法による製鋼ダストの処理は、亜鉛回収の点からも、鉄源としての利用の点からも、不完全であると考えられる。

一方、現在の亜鉛製錬は世界的には約 8 割、我が国でも 6 割強が湿式法によっており、鉱石の品位低下、酸化鉱への移行、得られる地金に対するスペックなどから、今後、湿式製錬の比率が増すと考えられる。製鋼ダストを乾式処理して得られる粗酸化亜鉛が湿式亜鉛製錬の原料にならない最大の理由は含有する塩素にあるが、最初からダストを湿式処理することを考えれば、新しいプロセスを組み立てることも可能である。製鋼ダストの湿式

処理法はいくつか提案されている²⁾ が、実用化されているものは数少ない。今後予想されるダストの発生量の増加ならびに組成の複雑化を考え合わせると、有効な湿式処理法の開発が待たれるところである。本研究では、製鋼ダストを硫酸および塩酸によって浸出し、各種金属元素の浸出挙動を調査するとともに、浸出速度について検討を加えた。

2. 実験方法

本研究に用いた試料は、三池製錬株式会社より提供していただいた、実際には乾式法によって処理されている電気炉製鋼ダストである。発生場所は国内の電炉メーカーであり、水洗などの前処理を行っていない、いわゆる EAF バグ灰である。本実験に用いたダストの主要金属品位を Table 1 に示す。現在乾式法によって処理されている製鋼ダストの一般的な亜鉛品位が 15 ～ 25% である

Table 1 Chemical composition of the EAF dust sample (mass%).

Zn	T. Fe	Pb	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
33.03	20.55	2.13	2.75	3.63	0.91
Na	K	Cl	F	C	S
0.92	0.68	3.93	0.39	2.78	0.02

* 熊本大学工学部知能生産システム工学科

** 熊本大学大学院（現：ソニー国分棚）
平成 13 年 12 月 18 日受理

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the sample.

ことを考えると、本ダストの亜鉛品位は約 33%であり、かなり亜鉛品位の高い製鋼ダストであると考えられる。なお、Fig. 1 には、本試料の X 線回折結果を示した。X 線回折では粗酸化亜鉛 (ZnO) とジンクフェライト (ZnFe_2O_4) のピークしか観察されず、本試料の主要鉱物は、粗酸化亜鉛とジンクフェライトであると考えられる。実験にはこの試料を 200 mesh 以下に粉砕後、約 90°C で 24 時間以上乾燥させたものを用いた。

浸出実験には三角フラスコを用い、硫酸または塩酸を純水で所定濃度に希釈した浸出液 500 ml に所定量の試料を投入し、浸出を行った。浸出中は浸出液の温度をホットティングバスで一定に保ち、マグネティックスターラーにより搅拌を行った。実験温度範囲は $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、スターラーの回転速度は実験結果に回転速度の影響が見られない 600 rpm とした。高温の実験ではエバポレーターを用い、蒸発による浸出液の減少をできるだけ抑えた。なお、実験途中での溶液組成の調整は行っていない。この浸出液を所定時間ごとにサンプリングし、適宜希釈後、原子吸光分析装置により、亜鉛、鉛、鉄の定量を行った。浸出後の残渣は熱塩酸で分解後、浸出液と同様、各々の金属元素の定量を行った。これら浸出液および残渣の定量分析結果をもとに、各々の元素の浸出率を求めた。なお、定量に用いた原子吸光分析装置は、島津製作所製 AA-670 型である。

3. 実験結果および考察

3.1 硫酸浸出

Fig. 2 に、硫酸浸出における浸出時間と亜鉛、鉛、鉄の浸出率との関係を示す。浸出は、硫酸濃度 0.2 mol/dm^3 、浸出温度 80°C 、パルプ濃度 4 g/dm^3 という条件で行った。短時間の浸出で亜鉛は 80%以上浸出され、このときの鉄の浸出率は約 20%であった。鉄の浸出率は浸出時間の増加とともに増加したが、鉛の浸出率は低いままであった。硫酸浸出において鉛の浸出率が低くなるのは、鉛が溶解度の小さな硫酸鉛になるためである。また、短

Fig. 2 Variation of extraction rate for Zn, Fe and Pb at 80°C with $0.2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. (Pulp density: 4 g/dm^3)

時間側で亜鉛の鉄に対する選択浸出性が見られるのは、本実験に用いた試料がジンクフェライトに対する粗酸化亜鉛の比率が高いダストであるためと推察される。Fig. 3 には、同じ条件で 10 分間浸出したときの残渣の X 線回折を示した。この結果から、粗酸化亜鉛が選択的に浸出され、ジンクフェライトが残っていることが分かる。なお、粗酸化亜鉛とジンクフェライトの比率に関しては、後に考察する。

Fig. 4 には、硫酸濃度と各元素の浸出率との関係を示した。浸出温度は 80°C 、浸出時間は 2 時間、パルプ濃度は 4 g/dm^3 である。 0.05 mol/dm^3 の希硫酸でも亜鉛は約 80%浸出され、このときの鉄の浸出率は約 10%であった。一方、硫酸濃度を高くしても、鉛はほとんど浸出されなかった。

Fig. 5 には、浸出温度と各元素の浸出率との関係を示した。このときの硫酸濃度は 0.2 mol/dm^3 、浸出時間は

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the residue after leaching for 10 minutes.

Fig. 4 Effect of H_2SO_4 concentration on the leaching percentage of various elements. (Leaching temp.: 80°C , Leaching time: 120 min, Pulp density: 4 g/dm^3)

2 時間、パルプ濃度は 4 g/dm^3 である。鉄の浸出率は浸出温度依存性が強く、室温における鉄の浸出率は 20% 未満であるが、浸出温度を 100°C 程度にすると、約 80% の鉄が浸出された。なお、鉛の浸出率には、浸出温度による変化はほとんど見られなかった。

これまで示したように、硫酸浸出では鉄の浸出率は浸出条件の影響を強く受けるが、鉛は硫酸鉛生成のため、いかなる条件でもほとんど浸出されなかった。鉄の浸出率を 10% 程度に抑える条件で亜鉛を 80% 程度浸出でき

Fig. 5 Effect of leaching temperature on the leaching percentage of various elements. (H_2SO_4 conc.: 0.2 mol/dm^3 , Leaching time: 120 min, Pulp density: 4 g/dm^3)

Fig. 6 Variation of extraction rate for Zn, Fe and Pb at 80°C with 0.5 mol/dm^3 HCl. (Pulp density: 4 g/dm^3)

るのは、本実験に用いた試料が粗酸化亜鉛の比率が高い試料であるためと思われる。ただし、亜鉛をほぼ完全に浸出させるためにはジnkフェライトを溶解させる必要があるため、還元剤を用いない単なる硫酸浸出では、濃い硫酸を用いて高温で長時間の浸出を行わなければならない。また、硫酸浸出では試料中の塩素も浸出されるため、脱塩素電解などが必要であるが、現行の湿式亜鉛製錬のプロセスに組み込むことも可能である。ただし、浸出残渣中に鉛が入るため、残渣を鉄源として使用するためには、残渣から鉛を除去する必要がある。

3.2 塩酸浸出

Fig. 6 に、塩酸浸出における浸出時間と亜鉛、鉛、鉄の浸出率との関係を示す。浸出実験は、塩酸濃度 0.5 mol/dm^3 、浸出温度 80°C 、パルプ濃度 4 g/dm^3 という条件で行った。亜鉛と鉄の浸出率の浸出時間依存性は硫酸浸出の場合と類似しているが、鉛の浸出率は大きく異なった。すなわち塩酸浸出では、鉛が短時間でほぼ完全に浸出された。これは硫酸鉛と塩化鉛の溶解度の違いによるものである。ちなみに、 80°C における水に対する硫酸鉛の溶解度は約 $0.006 \text{ (g/水 } 100 \text{ g)}$ 、塩化鉛の溶解度は $2.62 \text{ (g/水 } 100 \text{ g)}$ である³⁾。

Fig. 7 には、塩酸濃度と各元素の浸出率との関係を示した。浸出温度は 80°C 、浸出時間は 2 時間、パルプ濃度は 4 g/dm^3 である。 0.1 mol/dm^3 の希塩酸でも亜鉛は約 80% 浸出され、このときの鉄の浸出率は約 10% であった。亜鉛と鉄の浸出率の塩酸濃度依存性は硫酸浸出の場合と同様に見えるが、同じ酸濃度では、塩酸の場合は硫酸の場合と比較して亜鉛と鉄の浸出率は低くなった。これは、同じ酸濃度で供給される水素イオンの量が塩酸は

Fig. 7 Effect of HCl concentration on the leaching percentage of various elements.
(Leaching temp.: 80°C, Leaching time: 120 min, Pulp density: 4 g/dm³)

硫酸の二分の一であるためと推察される。なお、同じ水素イオン濃度では、亜鉛および鉄の浸出率は同程度であることが分かる。なお、亜鉛と鉄がほぼ完全に浸出された時点では、残渣の X 線回折にはジンクフェライトのピークは認められなくなり、ごく少量のシリカ (SiO₂) が残る程度であった。また、鉛は塩酸濃度がかなり低くても、優先的に浸出された。

Fig. 8 には、浸出温度と各元素の浸出率との関係を示した。このときの塩酸濃度は 0.5 mol/dm³、浸出時間は

Fig. 8 Effect of leaching temperature on the leaching percentage of various elements.
(HCl conc.: 0.5 mol/dm³, Leaching time: 120 min, Pulp density: 4 g/dm³)

2 時間、パルプ濃度は 4 g/dm³ である。亜鉛と鉄の浸出率の浸出温度依存性は硫酸浸出の場合と同様であるが、鉛の浸出率は硫酸浸出の場合とは異なり、室温でもほとんどの鉛が浸出された。また、鉄の浸出率は 40°C を境に急激に向上し、これにはジンクフェライトの分解が関与しているものと思われる。

以上述べたように、硫酸浸出と塩酸浸出の大きな違いは、鉛の浸出である。硫酸浸出では鉛はほとんど浸出されないが、塩酸浸出では鉛が優先的に浸出された。浸出残渣の鉄源としての利用を考えると、塩酸浸出の方が残渣に鉛が入らないため好都合である。浸出液に溶解した鉛はセメンテーション等により除去できるが、問題は電解採取である。塩酸浴での電解は塩素ガスの発生を伴い、また、装置の腐食の問題もある。ただし、発生する塩素を浸出に利用することを考えれば、新しい亜鉛の湿式製錬に結びつくものと思われる。

3.3 浸出速度

製鋼ダストの酸浸出に関してはすでに数多くの研究がなされている⁴⁻⁶⁾ などが、速度論的考察を行ったものは数少ない。

浸出速度を解析するために、いくつかの速度式が提案されている^{7,8)}。本実験のように浸出液が強攪拌されている場合には、液側物質移動が律速することはほとんどなく、浸出速度は化学反応律速か固体内拡散律速のいずれかとなる。

ここで反応率を f (-) とすると、浸出反応が化学反応によって律速される場合には、反応率 f と時間 t との間には次式が成立する⁹⁾。

$$1-(1-f)^{1/3}=kt \quad (1)$$

ここで k は見かけの反応速度定数で、以下の式においても同様である。ジンクフェライトの硫酸浸出反応は化学反応律速であり、この式が成立することが知られている¹⁰⁾。また式 (1) は、境膜内拡散律速の場合にも成立するが、攪拌速度依存性および見かけの活性化エネルギーから、化学反応律速と境膜内拡散律速は区別される。

表面に難溶性の反応生成物が生じ、反応がその固体内の拡散によって律速される場合には、反応率 f と時間 t との間には次式が成立する¹¹⁾。

$$1-3(1-f)^{2/3}+2(1-f)=kt \quad (2)$$

すなわち、浸出率 100% のとき $f=1$ となるように浸出率を無次元化した反応率 f を用い、 $1-(1-f)^{1/3}$ の値を時間に対してプロットして直線関係が得られれば、反応は化学反応律速もしくは境膜内拡散律速と考えられる。反

Fig. 9 Relation between $1-(1-f)^{1/3}$ and t for H_2SO_4 leaching, where f is the reaction rate (—), and t is leaching time (min).

応が固体内拡散律速の場合は、 $1-3(1-f)^{2/3}+2(1-f)$ の値を時間に対してプロットすれば直線となる。

Fig. 9 には硫酸浸出における $1-(1-f)^{1/3}$ と時間 t との関係を、Fig. 10 には塩酸浸出における $1-(1-f)^{1/3}$ と時間 t との関係をそれぞれ示した。なお、図はそれぞれ、Fig. 2 および Fig. 6 の浸出率と浸出時間との関係から求めたものである。また鉛の浸出率には浸出時間依存性が認められなかったのでプロットから外した。これらの図から明らかなように、いずれのプロットも直線とはならず、また、特に亜鉛のプロットが原点を通らないことから、本実験の結果は単なる化学反応律速式では整理できないことが分かった。なお、鉄のプロットは、浸出時間

Fig. 10 Relation between $1-(1-f)^{1/3}$ and time for HCl leaching.

Fig. 11 Relation between $1-3(1-f)^{2/3}+2(1-f)$ and time for H_2SO_4 leaching.

60 分程度まではいずれも直線に近く、粗酸化亜鉛が溶解した後のジंकフェライトの溶解に関しては、化学反応律速であると推察される。長時間側での浸出の停滞については、酸の消費などの理由が考えられるが、明らかな理由は不明である。

Fig. 11 には硫酸浸出における $1-3(1-f)^{2/3}+2(1-f)$ と時間 t との関係を、Fig. 12 には塩酸浸出における $1-3(1-f)^{2/3}+2(1-f)$ と時間 t との関係をそれぞれ示した。図はいずれも、化学反応律速プロットの場合と同様に、浸出率と浸出時間との関係から求めたものである。また鉛に関しては、やはり浸出時間依存性が認められなかったのでプロットから外した。これらの図から明らかなように、いずれのプロットも直線とはならず、本実験の結

Fig. 12 Relation between $1-3(1-f)^{2/3}-2(1-f)$ and time for HCl leaching.

果は単なる固体内拡散律速式でも整理できないことが分かった。ただし、短時間側での鉄のプロットは直線に近く、これには本試料の複雑な鉱物形態が関与しているものと思われる。なお、浸出温度を変えた実験データを用いても、化学反応律速および固体内拡散律速のプロットは、いずれも原点を通る直線とはならなかった。

本実験結果が化学反応律速または固体内拡散律速のいずれにも従わなかった理由としては、特に亜鉛に関しては、粗酸化亜鉛の溶解が極めて速く、亜鉛の浸出反応がほぼ終了しつつある状況のデータを用いたためと考えられる。粗酸化亜鉛とジンクフェライトの混合物の浸出速度を一つの速度式で整理するのは困難であり、むしろ独立に評価すべきであろうが、反応初期に反応率が急激に上昇し、時間と共にその割合が極端に低下する反応の反応速度を表現する式として、次式に示す対数則が知られている。

$$f = k \cdot \log t + c \quad (3)$$

この式において k は反応の時間依存性を、 c は反応開始直後の単位時間における反応率を示すものである。これを浸出反応にあてはめるとき、反応率 f (–) の代わりに浸出率 R (%) を用いても内容は変わらず、その場合の R と t との関係は次のようになる。

$$R = k \cdot \log t + c \quad (4)$$

すなわち、対数則が成立する場合には、浸出率を時間の対数に対してプロットすれば直線に乗ることになる。また、その傾きから反応の時間依存性を知ることができ

Fig. 13 Relation between the percent extraction and $\log t$ for H_2SO_4 leaching.

Fig. 14 Relation between the percent extraction and $\log t$ for HCl leaching.

る。

Fig. 13 には硫酸浸出における浸出率と浸出時間の対数との関係を示し、Fig. 14 には塩酸浸出における浸出率と浸出時間の対数との関係をそれぞれ示した。図から明らかに、プロットはいずれも良好な直線となり、本実験結果は対数則で整理できることが判明した。ここで直線の傾きは塩酸浸出の方が硫酸浸出よりも若干大きい、大差ないことが分かる。本プロットは両対数プロットではないので、その傾きは時間に対する次数を示すものではないが、本解析に用いた実験条件下では、浸出反応の時間依存性は両浸出でさほど変わらないことが分かった。なお、酸濃度ならびに浸出温度を増加させると、特に鉄のプロットの傾きが増加し、前に示したそれぞれの浸出条件が鉄の浸出率に及ぼす影響と対応する結果となった。一方、図から読みとれる式 (4) の c に対応する亜鉛のプロットの切片は約 70% で、鉄のプロットの切片は若干マイナスの値となった。これら切片には物理的な意味はないが、式 (4) から分かるように、 c の値は、本実験では反応開始 1 分後の浸出率を近似的に表すものと考えられる。すなわち、この約 70% という亜鉛の値は、亜鉛総量に占める粗酸化亜鉛の割合を示していると考えられることもできる。なお、浸出反応の対数則は、浸出されやすいものと浸出されにくいものが層を成して存在する場合にも成立するとされている^{7,8)}。本実験結果が対数則に従ったのは、本実験に使用した試料の鉱物形態によるものとも考えられる。すなわち、酸に容易に溶解する粗酸化亜鉛はダスト表面に多く存在し、ダストの内部は難溶性のジンクフェライトになっていると考えることもできる。

4. 結 言

比較的亜鉛品位の高い製鋼ダストを酸浸出し、以下の結果を得た。

硫酸浸出、塩酸浸出のいずれにおいても、比較的緩やかな浸出条件で、鉄の浸出率を10%程度に抑えたまま、亜鉛を80%程度浸出できた。これは、本実験に用いた試料がジンクフェライトに対する粗酸化亜鉛の比率が高い試料であるためと推察される。鉄の浸出は浸出条件の影響を強く受け、亜鉛を完全に浸出させるには、ジンクフェライトの溶解が不可欠であるため、やはり強い条件で浸出しなければならない。

硫酸浸出では鉛はほとんど浸出されないが、塩酸浸出では鉛が優先的に浸出された。これは、硫酸鉛と塩化鉛の溶解度の違いによるものと推察される。硫酸浸出では鉛が残渣中に入り、残渣の鉄源としての利用は困難である。塩酸浸出では残渣中の鉛は無視できる程度になるが、亜鉛の塩酸浴電解など解決しなければならない問題がある。

本実験の浸出反応は、化学反応律速または固体内拡散律速のいずれでもなく、対数則で整理できることが判明した。これは酸に溶解しやすい粗酸化亜鉛と難溶性のジンクフェライトの溶解性の違いによるものと考えられる。また、対数則プロットを使えば、製鋼ダスト中の粗酸化亜鉛とジンクフェライトの存在割合をある程度推測

できると推察される。

謝 辞

本研究の一部は、平成10～11年度文部省科学研究費補助金、基盤研究(B) No. 10650735により行われた。ここに深く感謝の意を表する次第である。

引 用 文 献

- 1) 武田要一, 中村 崇: 平成7年度資源・素材関係学協会合同秋季大会企画発表資料, *N*, pp. 18-21 (1995)
- 2) 梅津良昭: 平成7年度資源・素材関係学協会合同秋季大会企画発表資料, *N*, pp. 14-17 (1995)
- 3) 常用化学便覧編集委員会編: 常用化学便覧, 誠文堂新光社(東京)(1970)
- 4) Jha, M. C. and Duyvesteyn, W.: "Recycle and Secondary Recovery of Metals", TMS-AIME, USA, pp. 143-157 (1985)
- 5) Duyvesteyn, W. and Jha, M. C.: US Patent, No. 4, 614, 543 (1986)
- 6) Thorsen, G. and Grislingas, R.: *J. of Metals*, **33**, 1, pp. 24-29 (1981)
- 7) 矢沢 彬, 江口元徳: 湿式製錬と廃水処理, pp. 41-57, 共立出版(東京)(1975)
- 8) 河原正泰, 満尾利晴: 資源と素材, **106**, 10, pp. 617-620 (1990)
- 9) McKewan, W. M.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**, p. 791 (1958)
- 10) 日本金属学会編: 非鉄金属製錬, p. 166 (1980)
- 11) 日本金属学会編: 金属製錬反応速度, p. 54 (1972)