PbS の酸化による脱イオウ* —鉛溶鋳炉煙灰からの鉛の回収に関する基礎的研究—

道本龍彦¹ 岸本敦²
和田彰人³ 大石敏雄⁴

Removal of Sulfur from Lead Sulfide by Oxidation — A Fundamental Study on the Recovery of Pb from Lead Blast Furnace Dusts —

by Tatsuhiko MICHIMOTO^a, Atsushi KISHIMOTO^b, Akito WADA^c and Toshio OISHI^d

- a. Graduate Student, Kansai University. Present address: Osaka Namari-suzu Seirenshe Co., Ltd., 5-6-45 Tsukuda Nishiyodogawa-ku, Osaka, 555-0001 Japan
(Corresponding author: E-mail michimoto@ons-rectec.co.jp / FAX 06-6472-0570)
b. Graduate Student, Kansai University. Present address: Kobe Steel Ltd. Shinko Building 10-26, Wakinohamacho 2-chome Chuo-ku, Kobe, Hyogo, 651-8585 Japan
c. Graduate Student, Kansai University. Present address: Daido steel Co., Ltd., Kogin Bldg., 1-11-18, Nishiki, Naka-ku Nagoya, 460-8581 Japan
d. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi, Osaka 564-8680 Japan

Fundamental study to remove sulfur from PbS was performed by heating PbS under a stream of air at a given temperature between 973 K and 1273 K. Desulfurization ratio was evaluated by measuring the amount of SO₂ generated by oxidation reaction and the residual products were analyzed by X-ray diffraction method.

The desulfurization ratio increased with increasing temperature and reached approximately 80 % at 1200 K after 7.2 ks under an air flow rate of 500ml/min. The residual products changed from PbSO₄ to PbO through PbSO₄ · xPbO during heating, where X in PbSO₄ · xPbO increased with increasing temperature.

SiO₂ was added to PbS to promote desulfurization ratio. Mixtures of PbS and SiO₂ at various ratios were put under a stream of air at the same experimental condition. At 1073 K, SiO₂ showed a remarkable effect on desulfurization at $x_{SiO_2} < 0.5$, where x_{SiO_2} denotes mole fraction of SiO₂ in PbO-SiO₂ system. At $x_{SiO_2} = 0.3$, the desulfurization ratio was approximately 80 % which is equal to the value of the case at 1173 K without SiO₂.

KEY WORDS: Lead, Dust, Lead Sulfide, Recycle, Removal of Sulfur

1. 緒 言

鉛蓄電池は1859年にフランスのG.Planteが発明してから150年近くになるが、その経済性、信頼性、リサイクル性が評価され続け、自動車用や産業用等の分野で圧倒的に高いシェアを保っている。廃バッテリーからの鉛の回収は1次製錬メーカーと中・小の2次製錬メーカーで行われている。その工程は廃バッテリーを解体して取り出した鉛分(電極板、ペースト)を溶鋳炉に投入し、これにコークス、鉄屑を加えて粗鉛を回収するものである。この製錬工程で発生する集塵煙灰やカラミなど処理の難しいものは1次製錬メーカーに送られることが多い。

このうち、集塵煙灰は溶鋳炉の排ガスを集塵バグフィルターで捕集したものであり、PbSが主成分である。PbSは蒸気圧が比較

的高いので、この集塵煙灰をそのまま溶鋳炉に投入したとしても、大部分がPbSのまま揮発してしまい、有効な原料とはなり得ない。集塵煙灰を溶鋳炉の有効な原料として使用するためには、あらかじめ脱S処理を施し、溶鋳炉で容易に還元できる物質に変えさせる必要がある。

中・小の2次製錬メーカーでも簡易に行える集塵煙灰の前処理と有効利用およびこれによって得られる粗鉛の回収率の向上に寄与するために、本研究においてはPbSからの脱Sの手法を検討するための基礎実験を行った。

2. 実験方法

2・1 PbSからの脱Sの原理

PbSからの脱Sを有効に行うため、Fig.1に示すPb-S-O系ポテンシャル相図¹⁾をもとに還元性雰囲気と酸化性雰囲気に対して考察した。

このPb-S-O系ポテンシャル相図は横軸を酸素分圧(p_{O_2})とし、酸化性雰囲気においては脱SはSO₂の生成によって行われることから、縦軸はSO₂分圧(p_{SO_2})を用いた。

(1) 還元性雰囲気を用いる方法

酸素分圧(p_{O_2})を低く保ちながら、SO₂分圧(p_{SO_2})を下げるこ

*2005年8月9日受付 2006年1月7日受理

1. 普通会員 関西大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 (現(株)大阪鉛鋳精錬所)

2. 学生会員 関西大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 (現(株)神戸製鋼所)

3. 関西大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 (現大同特殊鋼(株))

4. 普通会員 工博 関西大学 工学部 先端マテリアル工学科 教授

[著者連絡先] FAX: 06-6472-0570 (道本)

E-mail: michimoto@ons-rectec.co.jp

キーワード: 鉛, ダスト, 硫化鉛, リサイクル, 脱イオウ

Fig. 1 Potential diagram for the system Pb - S - O at 1073 and 1273 K.

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of lead blast furnace dust.

によって Pb の安定領域に到達させる。

(2) 酸化性雰囲気を用いる方法

Fig. 1 の 2 つの温度のポテンシャル相図を比較すると、温度の上昇とともに PbO と複合化合物の境界線が高 p_{SO_2} 側に移動し、PbO の安定領域が広がっていることが判る。したがって、 p_{O_2} を高め、 p_{SO_2} を下げるとともに、反応温度を高くすることによって、PbS を PbO に変換させることが容易であると考えられる。PbO は易還元性の物質であるため、溶鉱炉への投入原料としては有効である。

2・2 試料の作製

Fig. 2 に集塵煙灰の X 線回折結果の一例を示す。図からも判るように PbS が主成分である。したがって、出発物質としては市販の PbS を用いた。後述するように炭素または SiO_2 を補助剤として添加する場合には乳鉢で PbS と C または PbS と SiO_2 を混合した粉末試料を用いた。試料は粉末状態のまま、または圧粉成形した直径 10 mm、厚さ 5 ～ 8 mm の円板状で用いた。

2・3 実験操作

反応装置を Fig. 3 に示す。外径 50 mm、内径 40 mm、長さ 600 mm のアルミナ反応管を炉内に挿入し、その両端をシリコンゴム栓で封じた。片側のゴム栓には雰囲気ガスを流すための導入管を取り付け、もう一方のゴム栓には測温のための熱電対およびガス排気管を挿入した。測温は図に示すように熱電対 (CA) を均熱帯部にまで挿入して行った。

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus.

加熱は、抵抗炉 (シリコン発熱体、横型) を用い、精密自動温度調節器により、 ± 2 K の精度で一定温度に保持した。

試料はアルミナボート (幅: 20 mm、高さ: 13 mm、長さ: 80 mm) に載せ、電気炉が所定の温度に達してから、アルミナボートを反応管内の均熱帯部に導入し、所定の雰囲気中で一定時間保持した。

反応後の試料はボートごと反応管から取り出し、水冷または空冷を行った。

反応生成物に対して目視観察、X 線回折による定性分析を行った。

2・4 S 除去率の測定

前述のように実験中に発生する SO_2 ガスは 250 ml の 3 % H_2O_2 水溶液を入れた 2 本の吸収瓶に直列で通気させた後に大気中に放出した。実験中に発生した SO_2 ガスは H_2O_2 によって酸化され、 H_2SO_4 として吸収液にトラップされる。実験終了後に 2 本の吸収液を混合して全体を 500 ml とし、吸収液中の H_2SO_4 規定度を中和滴定により求めることで、S 除去率を算出した。

中和滴定には約 0.1 規定の NaOH 水溶液とフェノールフタレイン指示薬を用いた。NaOH 水溶液の規定度はシュウ酸標準液で標定した。

3. 実験結果および考察

3・1 脱 S が可能な方向性の検討

PbS からの脱 S が可能な方向性を決めるために前述のように還元性雰囲気と酸化性雰囲気に分け、以下の実験を行った。

(1) 還元性雰囲気

〔実験条件〕

試料: 円板状の PbS - C 混合試料 (質量比 5 : 1)

雰囲気: Ar 気流 (流量 100 ml/min)

反応温度: 1273 K

保持時間: 3.6 ks

空冷した試料を X 線回折した結果、PbS に変化が見られなかった。

PbS を還元性雰囲気で Pb に変換する反応は下記の反応に基づくと考えられる。

しかしながら、式 (1) の反応の平衡定数 K は 1273 K において $\log K = -3.42^{1)}$ であり、式 (1) の反応が極めて進みにくかったものと思われる。したがって、還元性雰囲気にて PbS を直接 Pb に変換することは脱 S の手法として適切とは言えないことが判った。

(2) 酸化性雰囲気

〔実験条件〕

試料: 円板状の PbS

Fig. 4 Relationship between holding time and desulfurization ratio of PbS.

Fig. 5 Relationship between reaction temperature and desulfurization ratio of PbS.

雰囲気：空気気流（流量 100 ml/min）

反応温度：1273 K

保持時間：3.6 ks

空冷した試料を X 線回折した結果、PbO の他に複化合物 (PbSO₄・4PbO) が検出された。期待した PbO 相は得られなかったが、複化合物の中でも PbO の比率の高い PbSO₄・4PbO が検出されたことから、この条件では明らかに脱 S の進行が見られた。

3・2 酸化性雰囲気における脱 S

予備実験の結果を参考に酸化性雰囲気にて脱 S 反応を促進させる最適条件（反応温度、保持時間）を見出すための実験を以下の手順により行った。

実験条件を以下に示すが、あらかじめ保持時間を以下の方法で決定した。

〔保持時間の決定〕

Fig. 4 に保持時間と S 除去率の関係を示す。反応温度 973 K、1073 K、1173 K のいずれの場合も保持時間 3.6 ks で概ね安定状態に到達していると思ふことができるが、安定状態への到達をより確実にするために保持時間として 7.2 ks を採用し、次の条件により実験を行った。

〔実験条件〕

試料：PbS 粉末（円板状に成型せず）

空気流量：500 ml/min

保持温度：973、1073、1173 および 1273 K の 4 水準

保持時間：7.2 ks

試料の冷却：水冷

Fig. 5 に反応温度と S 除去率の関係を示した。この結果から反応温度が高いほど S 除去率が高くなる傾向が認められる。反応温度 1200 K で S 除去率はほぼ 80 % に達し、有効な脱 S が行われていると言える。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of products after oxidation of PbS at several reaction temperatures.

Table 1 Phases identified by X-ray diffraction after oxidation of PbS at several reaction temperatures.

Temperature, T/K	Phases identified
1273 K	PbO, PbSO ₄ ・4PbO, unidentified peak
1173 K	PbSO ₄ ・4PbO, PbSO ₄ ・2PbO, unidentified peak
1073 K	PbSO ₄ ・PbO, PbSO ₄
973 K	PbSO ₄ ・PbO, PbSO ₄ , PbS

各保持温度における反応終了後の試料の X 線回折測定結果を Fig. 6 に、これらをまとめたものを Table 1 に示した。973 K では未反応の PbS が残留しているほか、PbSO₄ および PbSO₄ と PbO の複化合物が検出された。1073 K では PbS は検出されず、PbSO₄ と複化合物のみであった。1173 K では PbSO₄ は検出されず、複化合物のみとなり、1273 K では PbSO₄ は検出されず、PbO と複化合物が検出された。また、検出された複化合物においては、反応温度が高いほど PbSO₄ に対して結合している PbO の割合が高くなる傾向を示していた。このように反応温度が高いほど反応生成物は S の含有率が低い物質で構成される傾向にあることが認められた。

3・3 SiO₂ 添加の検討

前述のように 1200 K 以上の高温での酸化処理によって S 除去率が 80 % にも達する有効な脱 S が可能になったが、できるだけ低温の処理で有効な脱 S を行うため、脱 S 促進剤として SiO₂ の添加を行い、その効果を調べた。SiO₂ は Pb 溶鋳炉でカリウム成分として通常用いられており、Pb 乾式製錬での妨害成分にはならない。また、PbO - SiO₂ 系は固体領域において多数の複酸化物が存在し²⁾、かつ液体領域の活量データ³⁾からも SiO₂ は PbO の活量を大きく下げる。したがって PbO の生成を促進することによって効果的な脱 S を行うことができると考えられる。

(1) 安定状態への到達時間について

SiO₂ 添加の場合も前述の PbS 単独試料と同様に安定状態への到達時間の調査を行った。

〔実験条件〕

試料：PbS と SiO₂ の混合粉末（成型なし）

質量比は 10 : 0.63 と 10 : 3.7 の 2 種類 (PbO - SiO₂ 系の SiO₂ モル分率 $x_{SiO_2} = 0.2$ および 0.6 に相当)

空気流量：500 ml/min

反応温度：973、1073 および 1173 K の 3 水準

各保持時間に対する S 除去率を Fig. 7 に示した。この結果から PbS 単独の場合と同様に 3.6 ks 以上の保持時間で安定状態に到達していると思ふことができるが、以降の実験も同様に 7.2 ks の保持時間を採用することとした。

Fig. 7 Relationship between holding time and desulfurization ratio for PbS - SiO₂ mixtures.

Fig. 8 Relationship between mole fraction of SiO₂ and desulfurization ratio at several reaction temperatures.

(2) 種々の SiO₂ 添加率, 反応温度における脱 S 効果の比較

上記の実験結果から 7.2 ks の保持時間によって安定状態への到達が確認できたので, SiO₂ の添加率および反応温度を変化させた場合の脱 S 効果を比較する実験を行った。

[実験条件]

試料: PbS と SiO₂ の混合粉末 (質量比 10:0 ~ 10:10)

反応温度: 973, 1073 および 1173 K の 3 水準

保持時間: 7.2 ks

空気流量: 500 ml/min

試料の冷却: 水冷

Fig. 9 PbO - SiO₂ phase diagram²⁾.

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of products of PbS - SiO₂ mixtures oxidized at 973 K.

Table 2 Phases identified by X-ray diffraction after oxidation of PbS - SiO₂ mixtures at 973 K.

x_{SiO_2}	Phases identified
0	PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄ , PbS
0.2	PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄ , PbS, SiO ₂
0.4	PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄ , PbS, SiO ₂
0.6	PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄ , PbS, SiO ₂
0.8	PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄ , PbS, SiO ₂

以上の実験結果を Fig. 8 に示した。Fig. 8 は縦軸に S 除去率, 横軸には Fig. 9 に示す PbO - SiO₂ 2 元系状態図²⁾ との対応を見るために PbO - SiO₂ 系に換算した SiO₂ のモル分率 (x_{SiO_2}) をとっている。以下, 反応温度ごとに, 反応終了後の試料の X 線回折測定結果および目視観察の結果も交えて得られた知見を述べる。

① 反応温度 973 K の場合

Fig. 10 および Table 2 に示すように反応終了後の試料は SiO₂ のすべての混合比においても溶融せず, 黒色の粉末が残留していた。これは X 線回折測定の結果が示すように未反応の PbS であると考えられる。S 除去率は全般に低く, SiO₂ の添加なしで 30 % 前後, SiO₂ の添加とともに増大する傾向にあるものの, $x_{\text{SiO}_2} = 0.8$ においても 50 % に過ぎない。

973 K では温度が低く, 前述のポテンシャル相図で述べたように PbS から PbO への変化は平衡論的に不利であることに加え, 反応温度が低いことにより反応の進行もスムーズではなかったためと推定される。

② 反応温度 1073 K の場合

Fig. 8 に示すように, PbS の S 除去率は SiO₂ の添加なしの場合約 50 %, SiO₂ の増加とともに増大する傾向にある。この温度では Fig. 9 に示すように x_{SiO_2} が 0.2 を超えた付近から液相領域に入り, PbO の大きな活量低下が予想される。反応終了後の試料はこ

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of products of PbS - SiO₂ mixtures oxidized at 1073 K.

Fig. 12 X-ray diffraction patterns of products of PbS - SiO₂ mixtures oxidized at 1173 K.

の付近の組成から溶融してガラス状を呈し、S 除去率も顕著な向上を示し、 x_{SiO_2} が 0.5 付近で最高値となっている。 x_{SiO_2} が 0.3 で S 除去率は約 80 % であり、これは SiO₂ 添加なしの 1173 K での S 除去率に相当する。

SiO₂ のモル分率が 0.5 以上になると S 除去率はかえって低下する傾向にある。これは SiO₂ が PbO の活量を大きく下げることによる PbO 生成の促進効果よりも、生成したスラグおよび多量に添加された SiO₂ が O₂ との接触や生成した SO₂ の拡散を阻害したため、脱 S 率に大きな影響を与えたためと考えられる。Fig. 11 および Table 3 に示すように反応終了後の試料でも x_{SiO_2} が 0.5 を超えるところから PbO を含んだ複合化合物が検出されず PbSO₄ のみが検出されていることがこのことを示唆している。また、 $x_{\text{SiO}_2} = 0.8$ では未反応の SiO₂ が検出されている。

③反応温度 1173 K の場合

Fig. 8 に示すように S 除去率は SiO₂ の添加なしでも 80 % と高いが、SiO₂ の添加とともに徐々に増大する傾向を示している。この温度では Fig. 9 に示すように SiO₂ の添加なしで PbO は液相領域であり、SiO₂ の比率の増加とともに PbO の活量は低下し、それに伴って PbO 生成の促進、S 除去率の増大が起きているものと推定される。SiO₂ のモル分率が 0.7 付近で S 除去率は 90 % を示している。

1073 K の場合と違って SiO₂ の添加量が多くなっても S 除去率が低下することはなかった。これは SiO₂ の多量の添加が PbS と O₂ の接触を阻害していても、高温であったため脱 S を促進したためと推定される。

Fig. 12 に X 線回折測定の結果を、Table 4 に検出された相を示したが、S を含んだ化合物が残留していることが認められた。ただし、Fig. 8 に示したように S 除去率は 90 % 程度である。

Table 3 Phases identified by X-ray diffraction after oxidation of PbS - SiO₂ mixtures at 1073 K.

x_{SiO_2}	Phases identified
0	PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄
0.2	PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄ ·2PbO, halo
0.4	PbSO ₄ , halo
0.6	PbSO ₄ , SiO ₂ , halo
0.8	PbSO ₄ , SiO ₂

Table 4 Phases identified by X-ray diffraction after oxidation of PbS - SiO₂ mixtures at 1173 K.

x_{SiO_2}	Phases identified
0	PbSO ₄ ·4PbO, PbSO ₄ ·2PbO, unidentified peak
0.3	PbSO ₄ ·PbO, halo
0.7	SiO ₂ , halo

以上、3 水準の温度における SiO₂ の添加による脱 S に及ぼす効果を比較したが、SiO₂ が PbO と融体を形成し、PbO の活量が大幅に低下する領域において顕著な脱 S の促進効果を示すことが確認できた。

4. 結 言

鉛溶鉱炉における製錬工程から発生する集塵煙灰の主成分である PbS から簡易な方法で脱 S を行う手法を検討するために乾式酸化処理を基本とする実験を行い、以下の知見を得た。

(1) 高温での酸化処理ほど脱 S は促進され、1273 K においては

PbS は PbO および PbO 比率の高い複合化合物 (PbSO₄ · 4PbO) に変化し、S 除去率は 80 % 以上であった。

(2) できるだけ低温度での酸化処理を行う場合には SiO₂ を添加して PbO - SiO₂ 系融体を生成させることにより PbO の生成を促進し、脱 S を図ることは有効な手段であることが判った。各温度における SiO₂ 添加の影響は、

① 973 K の場合

SiO₂ の添加によって S 除去率は増大の傾向を示したが、全般に除去率は低く顕著な効果はなかった。これは反応温度が低いことによるものと推定される。

② 1073 K の場合

SiO₂ の添加によって S 除去率は顕著に増大した。この傾向は SiO₂ のモル分率が 0.5 付近まで続いたが、添加量がこれ以上になると S 除去率はかえって低下した。

③ 1173 K の場合

SiO₂ の添加によって S 除去率はわずかに増大する傾向を示したが、SiO₂ 無添加の場合でも除去率はすでにかなり高く (80 %), SiO₂ 添加による顕著な効果は認められなかった。

謝辞 本研究を進めるにあたり協力を頂いた、当時 4 回生の東誠一、北落拓也、石元一史並びに竹本弘孝君に深謝の意を表する。

References

- 1) A.Roine:Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database (2000).
- 2) F.D.Richardson and L.E.Webb:Trans. Inst. Min. Met., **64** (1954-55), 529.
- 3) Z.Kozuka and C.S.Samis : Metallurgical Transactions, **1**(1970), April, 871-876.