亜鉛揮発回収法の基礎的研究 (続)*

正 会 員 天 沼 倅**

加 藤 清 二***

Fundamental Studies on Zinc Fuming Process (Continued)

Tsuyoshi AMANUMA and Seiji KATO

We studied the reducibilities of zinc compounds, such as ZnAl_2O_4 and ZnS and of copper slag at Naoshima Smelter under CO atmosphere. These samples and carbon powder were mixed with or without CaCO_3 . ZnAl_2O_4 was stable and reduced only 30% at 1050°C . ZnS was reduced 90% when mixed with CaCO_3 , but only 20% without CaCO_3 , but only 20% without CaCO_3 at 900°C . The reducibility of zinc in Cu-slag was nearly as same that of Pb-slag and ZnFeSiO_4 . We also studied the decomposition of Zn-ferrite when heated with CaCO_3 and the prevention of formation of Zn-ferrite from mixture of ZnO , Fe_2O_3 and CaCO_3 . In both cases, free ZnO was leached 60~70% from the samples heated at 1100°C .

1. 緒 言

著者はさきに亜鉛揮発回収法について発表したが、その後引つづいて行つた実験結果について報告したい。本研究においては主としてつぎの諸点について実験をすすめた。1) アルミ酸亜鉛 (Zn-aluminate , ZnAl_2O_4)、硫化亜鉛 (Zinc sulphide ZnS) および銅カラミ中の亜鉛の還元特性、2) 亜鉄酸亜鉛に対する炭素および石灰の作用。1) は前報につづいてカラミ中に存在すると仮定した亜鉄化合物の還元の状態を知り、カラミ中の亜鉛の存在形態を考察するために行つたものであり、また 2) は亜鉄酸亜鉛や珪酸第一鉄亜鉛 ($\text{Zn-ferrous-silicate}$ ZnFeSiO_4) 等の亜鉛を還元する際に石灰を添加しても還元が余り促進されない理由を検討するために行つたものである。

2. 試 料

2.1 アルミ酸亜鉛 (ZnAl_2O_4)

酸化亜鉛 (ZnO) とアルミナ (Al_2O_3) とはいずれも市販品を使用し両者を 1:1 のモル比に十分混合して円型錠剤に加圧成型したものを 1300°C で 2hr 加熱した。分析による Zn-aluminate の生成率は 97.8% であつた。

還元実験にはこの試料を粉碎し、試料中の ZnO の還元に必要な理論量の 3 倍の木炭末を加えたもの、およびそれにさらに石灰 (CaCO_3) を試料中の ZnO と完全に

置換するに必要な量の 2 倍量を添加したものを使用した。

2.2 硫化亜鉛 (ZnS)

ZnS の調製は非常に困難であつたので市販品をそのまま使用した。この試料も上記と同じ割合で木炭末及びさらに石灰を添加して還元試料とした。

2.3 亜鉄酸亜鉛 (ZnFe_2O_4)

ZnO と Fe_2O_3 とを 1:1 のモル比に混合し円型錠剤に固めたものを、 1000°C で 1hr 加熱し遊離の ZnO を Maspratt 氏液で浸出した残渣を使用した。石灰添加量は上記同様理論量の 2 倍である。

2.4 酸化第二鉄 (Fe_2O_3) とファイアライト (Fayalite) ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)

Fe_2O_3 は蔭酸第一鉄から得た。ファイアライトは神戸製鋼所研究部で調製された試料を用いた。その組成は FeO 65.46%, Fe_2O_3 2.04%, SiO_2 28.40% であつた。これらの試料にはいずれも試料中の酸化鉄の還元に必要な理論量の 2 倍の木炭末を加えた。

2.5 銅カラミ

銅製錬のさいに生ずるカラミは普通数%の亜鉛を含むが、直島製錬所の反射炉カラミは第1表のように ZnO 含有量が比較的多くまた Al_2O_3 も多いので、カラミ中の亜鉛が或いはアルミ酸亜鉛の形をとることがあるかもしれないと考えて²⁾ この試料を用いた。

第1表 直島反射炉水砕カラミの分析

成 分	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	ZnO
%	43.90	5.42	28.60	8.10	1.53	6.42

* 昭和32年11月15日受理

** 京都大学工学部冶金学教室 現原子燃料公社原子燃料試験所

*** 山陽製鋼株式会社

3. 実験方法及び装置

還元実験の方法及び装置は前報と全く同じである¹⁾。

亜鉄酸亜鉛の石灰による生成防止或いは分解の実験は ZnO と Fe_2O_3 の混合物或いは亜鉄酸亜鉛にそれぞれ 2 当量の CaCO_3 を加え $700^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ に 2hr 加熱後遊離の ZnO の定量を行つた。分析方法もおおむね前報と同様であるが、アルミ酸亜鉛についてはこれが鉍酸に安定であり、またアルカリ熔融によつても十分には分解しないので過酸化ソーダ熔融により分解後分析を行つた。

酸化鉄およびファイアライト (Fayalite) については還元により生じた金属鉄を常法により定量した。 FeO 或いはマグネタイトの存在の検出は X 線分析によつた。X 線分析は他の場合にも生成物の形態の確認のために行つた。

温度は炉の構造上最高 1050°C の加熱に止めたが、実操作においても大体この程度の温度で行われているようである²⁾。

4. 実験結果

4.1 アルミ酸亜鉛の還元について

第 2 表に示したように 700°C 以上で徐々に亜鉛の還元がみられるが 1050°C 以下における還元率は非常に少なく、前報で還元性の著しく悪かつた珪酸亜鉛に比べてさらに劣つていた。またこれに石灰を添加した場合にも還元率は数%増加するに過ぎない。

第 2 表 アルミ酸亜鉛の還元率

還元温度 ($^\circ\text{C}$)		680	725	770	810	860	905	950	995	1040
a	C, CO 還元率 (%)	1.18	2.9	4.7	8.8	9.4	14.4	19.8	25.9	27.6
b	C, CO CaCO ₃ 還元率 (%)	1.4	5.1	10.1	12.3	18.0	21.7	26.8	28.9	29.3

第 3 表 硫化亜鉛の還元率

還元温度 ($^\circ\text{C}$)		680	725	770	810	860	950	990	1040
a	C, CO 還元率 (%)	2.1	4.2	8.6	12.1	16.5	28.3	35.5	56.3
b	C, CO CaCO ₃ 還元率 (%)	23.8	38.9	75.4	91.2	94.5	96.8	98.1	100

4.2 硫化亜鉛の還元について

第 3 表にみられるように還元率はアルミ酸亜鉛よりもややよい程度であるが、これに石灰を添加した場合には還元率は著しく上昇し 800°C ですでに 90% 近くに達し、 950°C ではほぼ 100% 還元された。

以上 2 試料の還元率を第 1 図にまとめて示した。

4.3 亜鉄酸亜鉛の石灰による分解および生成防止について

前報で示したように亜鉄酸亜鉛或いは Zn-ferrous-

第 1 図 Zn-aluminate と ZnS の還元率曲線

A: $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{CaCO}_3$ B: $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$

第 2 図 亜鉄酸亜鉛の分解曲線

silicate (Zn-fayalite) の還元の際に石灰を添加して行つたのは CaO によるこれら化合物中の ZnO の置換を狙つたわけであるが、実験結果は石灰の添加が余り有効ではないことを示した。 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ の反応は V. Tafel⁴⁾ により述べられているが明確なことはわからないのでこれを確かめるための実験

第3図 酸化鉄とファイアライトの還元率曲線

を行つた。

亜鉄酸亜鉛に石灰を加えて各温度に加熱した場合に前式にしたがつて遊離してくる ZnO の量を定量した結果を第2図のA曲線で示し、また ZnO と Fe_2O_3 の混合物に 2CaCO_3 を加えて各温度で加熱した場合の遊離状態の ZnO 量を同図B曲線で示した。いずれの場合にも 900°C 付近から A, B 2 曲線は歩みより、その後ほぼ同様の傾向をたどつて遊離 ZnO 量を増し 1100°C 以上では 50% 以上に達している。写真 1, 2, 3 はそれぞれ純 ZnO 、亜鉄酸亜鉛に石灰を添加して 1100°C に加熱した試料及び赤カス*の X 線写真を示すが、写真 2 には明らかに遊離 ZnO が認めらる。結局石灰の添加によつて亜鉄酸亜鉛の生成をある程度防止することが出来、また一旦生成した亜鉄酸は分解できることがわかつた。

第4表 酸化鉄とファイアライトの還元試料の X 線分析による判定

還元温度 (°C)	680	770	860	945	990	1 040
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{C}$	Fe, FeO	Fe, FeO	Fe, FeO	Fe	-	Fe
CO 還元	Fe_3O_4 , Fe_2O_3	Fe_3O_4 , Fe_2O_3	-	-	-	-
Fayalite + C	-	-	Fayalite	Fayalite	Fayalite	Fe 多し
CO還元	-	-	少量の Fe	少量の Fe	少量の SiO_2	Fayalite, SiO_2

写真 1 ZnO
 写真 2 亜鉄酸亜鉛 + CaCO_3 試料を 1100°C に加熱
 写真 3 赤カス (ほとんどが亜鉄酸亜鉛)

* 赤カスと呼ばれるのは亜鉛焙焼鉱の浸出残渣であつて $\text{Zn}_{20\sim 25\%}$ を含み Zn はほとんどが亜鉄酸として存在する。この写真 2 では亜鉄酸亜鉛及び珪酸 (SiO_2) の存在が認められる。

第4図 銅カラム、鉛カラム及び亜鉄酸亜鉛の還元率曲線

第5表 直島反射炉水砕カラムの Zn 還元率

還元温度 (°C)	680	770	813	860	905	950	1,040
還元率 (%)	6.2	10.1	17.6	36.2	52.8	74.7	85.4

4.4 酸化鉄およびファイアライト (Fayalite)

の還元について

第3図に示したように酸化鉄はすでに 700°C において 50% 以上の Fe が還元されており 1050°C でほぼ 100% 還元する。

ファイアライト (Fayalite) は一般にいわれているように^{5), 6)}酸化鉄に比べて還元率は悪く 950°C で約 20%, $1,050^\circ\text{C}$ で約 50% が還元した。なおこれらの場合の鉄の低位酸化物の定量は行わなかつたが X 線分析による存在形態を第4表に示した。

4.5 銅反射炉カラムの還元について

銅反射炉水砕カラムとしては直島製煉所のものを用いたがこれを粉末にし木炭末及び石灰を加えて CO 気流中で還元した結果を第5表に示した。カラム中の亜鉛の還元は 700°C 以上で徐々に生ずるが 800°C 以上ではほぼ直線的に還元率を増し 1050°C ではほぼ 85% になつた。なお比較のため神岡の鉛カラム及び Zn-fayalite の還元率とともに第4図に併せて示したがこれらはいずれもほとんど同じような位置に来る点が注目される。

5. 考 察

5.1 カラム中の亜鉛の存在状態について

ZnO と Al_2O_3 とはともに鋳滓成分としては両性酸化物であるとされており他成分の組成によつて種々の化合物を形成するといわれている。しかしこの両者がアルミ酸亜鉛 (ZnAl_2O_4) を形成するとこの物質は化学的に極めて安定であり、そのことから予想されるように 1050°C 以下での C 及び CO ガスによる還元率は非常に悪く、また CaO の存在も有効ではなかつた。銅カラム或いは鉛カラムはこれに比べて還元され易くまたその還元率—温度曲線は Zn-fayalite のそれとほぼ同じ傾向および位置をとり、この事実からこれらのカラム中には Al_2O_3 が 6~8% 存在するが Zn はこれと結合してアルミ酸亜鉛を形成するのではなく、そのほとんどが $\text{ZnO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ のような Zn-fayalite の形をとるものと考えられる。熔融カラムの中では亜鉛のこのような形態もかなり解離するではあろうが Fayalite が 1400°C の熔融状態でも化合物の形で一部存在すると想像される点からも*熔けたカラムの中でも同様に一部は Zn-fayalite として存在していると考えて差支えないと思われる。

また銅カラムの亜鉛還元率は 1050°C で約 85% であったが、直島でのフューニング操業がほぼ 1050°C で行われそのさいの亜鉛回収率が約 80% 程度である³⁾ ことを併せ考えると興味深い。

5.2 硫化亜鉛の還元について

硫化亜鉛及びこれにいろいろの添加物を加えて C 或いは CO と反応させた場合の Zn の還元性については小川博士⁸⁾ によるくわしい発表がある。著者等の場合は小川氏が CO ガスを還元剤として用いられたのに比べて、還元すべき試料に木炭末を混じさらに CO ガスを通したのではあるが、ZnS 単独の還元も $\text{ZnS} + \text{CaCO}_3$ 試料の還元の場合もともに小川氏よりも遙かによい結果を得、とくに ZnS に CaCO_3 を混合した場合は還元が非常に容易であつた。この場合熱力学的に考えて $\text{ZnS} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CaS}$ なる反応は 900°C では右にすすむのでかくして生じた ZnO の C または CO による還元は極めて容易な筈である。著者の場合には一般に還元しにくいといわれている ZnS の還元率が良好であつたのは一つには用いた ZnS 試料が試薬品であつたことに原因があるものと考えられる。ZnS は生成法やその経歴等によつて恐らく還元性に難易を生じるのであろう。

* P. Kozakevitch⁷⁾ によれば $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の 1400°C における粘性曲線はファイアライト (Fayalite) の組成において山を示す。このことはファイアライト (Fayalite) がその融点 (1205°C) の 200°C 高温においてもなお一部にこの結合を有する分子が存在するものと考えられる。

5.3 亜鉄酸亜鉛の還元および亜鉄酸亜鉛の石灰による分解または生成防止について

亜鉄酸亜鉛に石灰を添加して加熱することによつて ZnO が遊離することを期待して実験した所、予期に反して 900°C で約 20% が遊離されただけであつた。CaO と Fe_2O_3 との反応は 700°C 以上で生ずるが⁹⁾ 温度の低い間は ZnO と Fe_2O_3 との反応の方が盛んでありまた CaCO_3 の解離圧は約 900°C で 1 気圧になる等の点から亜鉄酸亜鉛の分離または生成防止は 900°C 以上に加熱しないと盛んにならないものと考えられる。亜鉄酸亜鉛の C 及び CO による還元は石灰添加の有無にかかわらず 900°C で 100% 近い Zn の還元が得られ、また Fe_2O_3 は 900°C で 60% 程度還元される点から亜鉄酸亜鉛の還元には石灰による亜鉄酸の分解が始まるに先立ち Fe_2O_3 がまず還元されて ZnO が遊離状態になりこれに C 及び CO が作用すると考えられる。

また ZnO , CaCO_3 及び Fe_2O_3 3 者の混合物を加熱する場合には ZnO は一部は一旦亜鉄酸亜鉛を形成し、 900°C 以上で CaCO_3 から分解した CaO によつて置換されることが示された。

6. 結 言

前報に引つづき種々の試料を用いて亜鉛揮発回収法の基礎的研究を行いつぎの結果を得た。

- 1) アルミ酸亜鉛は化学的に非常に安定であつてその中の亜鉛は非常に還元されにくい。
- 2) 非鉄製錬カラム中に含まれる亜鉛は主として ZnFeSiO_4 の形をとるものと考えられる。
- 3) ZnS の C および CO による還元は盛んでないがこれに石灰を添加することにより著しく改善された。
- 4) 亜鉄酸亜鉛の生成は石灰をあらかじめ添加することによつてかなり防止できること及び一旦生成した場合には分解しうることが示された。

参 考 文 献

- 1) 久島・天沼・沢島：日本鉱業会誌, 72 (1956), 641.
- 2) 仲田旭：採冶月報, 9 (1930), 101.
- 3) 山県四郎：日本鉱業会誌, 67 (1952), 353.
- 4) V. Tafel: Lehrbuch der Metallhüttenkunde Bd. II (1929), 283, ibid. (1953), 385.
- 5) B. G. Baldwin: J. I. S. I., July (1954), 312.
- 6) 高橋愛和：鉄と鋼, 39 (1953), 289.
- 7) P. Kozakevitch: Revue de Metallurgie, XLVI, (1949), 505.
- 8) 小川芳樹：日本鉱業会誌, 57 (1942), 394.
- 9) 久島・天沼：京都大学工学部紀要 XIX (1957), 178.