

令和 3 年 6 月 20 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04797

研究課題名(和文) 電気炉ダストからの亜鉛の湿式抽出に関する物理化学的基礎研究

研究課題名(英文) Physico-chemical fundamental study of extraction of zinc from electric arc furnace dust with hydrometallurgical method

研究代表者

横山 誠二 (Yokoyama, seiji)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60191524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電気炉製鋼プロセスから排出されるダストには、亜鉛フェライト、亜鉛クロマイト、ケイ酸亜鉛、硫化亜鉛などの形で亜鉛が含まれている。本研究では、これら亜鉛化合物および酸化亜鉛の硫酸水溶液への溶解度を測定した。

一般的に見て、酸化亜鉛、亜鉛フェライト、ケイ酸亜鉛、および硫化亜鉛の硫酸水溶液への溶解度は硫酸濃度が高くなると増加した。ただし、亜鉛クロマイトは硫酸濃度によらずほぼ一定であった。亜鉛の溶解度としては、酸化亜鉛、亜鉛フェライト、硫化亜鉛、ケイ酸亜鉛、亜鉛クロマイトの順で小さくなった。溶解平衡時の固相の表面濃度はこれら単体の化合物濃度ではないため、熱力学的に予想される溶解度よりも小さくなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界的に見て、亜鉛は電気炉ダストからリサイクルされている。これまで、湿式法によるダストからの亜鉛の抽出率の低さは、亜鉛フェライトの難溶性に起因するとされてきた。本研究成果より、亜鉛クロマイトが難溶性であることが亜鉛の低回収率の原因であることを明らかにした。また、過マンガン酸カリウムのその溶解が促進できることも明らかにした。

ダストに含まれる酸化亜鉛、亜鉛フェライト、亜鉛クロマイト、ケイ酸亜鉛および硫化亜鉛の硫酸水溶液への溶解度を測定し、硫化亜鉛を除き、平衡固相の組成は、これら単体とは異なることを明らかにした。本研究成果は、亜鉛の湿式抽出に関する基礎的な知見を与えることができた。

研究成果の概要(英文)：The dust emitted from the electric arc furnace steelmaking process contains zinc in the form of zinc ferrite, zinc chromite, zinc silicate, zinc sulfide, and so on. In this study, the solubility of these zinc compounds and zinc oxide into aqueous sulfuric acid solution was measured.

Generally, the solubility of zinc oxide, zinc ferrite, zinc silicate, and zinc sulfide into aqueous sulfuric acid solution increased as the sulfuric acid concentration increased. However, zinc chromite was almost constant regardless of the sulfuric acid concentration. The solubility of zinc decreased in the order of zinc oxide, zinc ferrite, zinc sulfide, zinc silicate, and zinc chromite. Because the surface contents of the solid phases at the dissolution equilibrium was not the same as those of these compounds, those solubility were smaller than the thermodynamically expected solubility.

研究分野：金属物理化学

キーワード：電気炉ダスト 亜鉛化合物 硫酸水溶液 溶解度 過マンガン酸カリウムによる酸化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

亜鉛は鋼板などのメッキ材として主に使用され、伸銅品(真鍮)、無機薬品、ダイカスト、板などにも使用される。日本国内の亜鉛の消費量は425.4千t(2018年)で、地金生産量526.0千tよりも小さく、国内で生産された亜鉛の一部は輸出されている。現在、日本には亜鉛鉱山がなく、亜鉛鉱石(精鉱)を全量輸入している。亜鉛精鉱の輸入量は、447.5純分千t(2018年)であった。亜鉛精鉱以外の原料としては国内発生鉄鋼ダストなどが加わる①。製鋼ダスト、とくに電気炉製鋼ダストには、製鋼時の原料に亜鉛鋼板などのスクラップを用いるので、製鋼ダストには亜鉛が比較的多く含まれる。そのため、製鋼ダストは亜鉛のリサイクル原料として主要な位置を占めている。

現在、電気炉ダストのリサイクルは主にウエルツ法に代表される乾式法で行われているが、省エネルギーの観点から湿式法の開発が望まれている。そのため、電気炉ダストからの湿式法による亜鉛抽出に関する研究は多い。しかしながら、亜鉛の抽出率は約60%とそれほど大きくない。この原因として、亜鉛フェライトが酸溶液などに難溶性であるためとされてきた。しかしながら、亜鉛フェライト、亜鉛クロマイト、マグネタイトは結晶構造上の違いはほとんどなく、亜鉛フェライトが難溶性であることも明らかにされてはいなかった。また、これまでの研究では、水溶液に抽出した亜鉛の分析法について詳細に報告されていない。たとえば、硫酸水溶液中の亜鉛濃度が原子吸光度法で分析されている研究がある。硫酸溶液では原子吸光度法の検量線の直線性に問題があるので、報告された分析値の確かさが疑わしい。本研究では、ICP-OES(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置)で溶液中の濃度を主に分析したが、分析法を検討し、ダストに含まれる亜鉛含有物質の溶解度を調査した。

2. 研究の目的

本研究では、実機から排出された電気炉ダストを電子線回折およびEDS(エネルギー分散型X線分析)で調査した。電気炉ダスト中の亜鉛は、鉄およびクロムを含むスピネル酸化物、ケイ酸塩固溶体に含まれることを見出した。また、エックス線回折より亜鉛は硫化物としても存在する。そこで、亜鉛を含むスピネル酸化物の典型である亜鉛フェライトと亜鉛クロマイト、ケイ酸亜鉛、および硫化亜鉛の硫酸水溶液への溶解度を調査し、湿式法におけるダストからの亜鉛の低回収率の原因を明らかにすることを目的とした。併せて、亜鉛回収率向上の改善法についても検討した。

3. 研究の方法

電気炉ダスト中の亜鉛は、亜鉛フェライト、亜鉛クロマイト、ケイ酸亜鉛、硫化亜鉛の複合化合物として存在する。本研究では、純度99.9wt%の酸化亜鉛(ZnO)、亜鉛フェライト($ZnOFe_2O_3$)、亜鉛クロマイト($ZnOCr_2O_3$)、ケイ酸亜鉛($2ZnOSiO_2$)、硫化亜鉛(ZnS)をそれぞれ用いた。

実験は、PP(ポリプロピレン)製容器に所定濃度の硫酸水溶液をいれ、所定量の試薬を添加した。所定温度(20℃~80℃)に保持した高温水槽中で容器を保持した。攪拌は1日2回行った。添加試薬が完全に溶解したら、所定量の試薬を添加した。以後、溶解平衡に到達するまでこの操作を繰り返した。PPボトル内は下部に水溶液、上部に空気が入っている。硫化亜鉛の実験においては、空気の代わりに硫化水素(H_2S)ガスを流し、硫化水素1気圧下での実験も行った。

溶解平衡は、添加した試薬の溶解が目視で確認されてから、さらに、2週間以上保持した。PPボトル内の溶液を十分に攪拌すると、チンダル現象が認められ、ダストなどの粒子が溶液に懸濁していた。このチンダル現象は時間とともに見られなくなったので、懸濁粒子は衝突合体により沈殿したと考えられる。そこで、PPボトル内の溶液を採取する約1日前に溶液を十分に攪拌し、溶液内の濃度の均質にした。その後、溶液を静置した。約1日静置した溶液にはチンダル現象は認められなかった。この溶液の上部をホールピペットで所定量を正確に量りとり、孔径0.1 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液にチンダル現象がないことを確認した。また、静置した溶液のpH(水素イオン濃度指数)をガラス電極で測定した。

溶解亜鉛濃度などはICP-OES(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置)で測定した。全般的に見て、検量線の傾きは硫酸濃度の増加とともに小さくなる。そこで、検量線作成時の標準溶液の硫酸濃度は、実験に使用する硫酸水溶液の硫酸濃度に合わせて作成した。また、ろ液の温度低下やろ液の希釈時に沈殿がないことをチンダル現象が認められないことで確認した。未溶解残渣は、PPボトルを良く攪拌し、孔径0.1 μm のメンブレンフィルターを通すことによって溶液と未溶解残渣を分離した。フィルター上の未溶解残渣、とくに硫酸濃度が高い溶液で得られたそれは、空气中で溶液は蒸発しない。そこで、1回だけ純水で洗浄した。その後、空气中で自然乾燥した。乾燥後、未溶解残渣は、SEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、EDS、XRD(X線回折)で組成、結晶相を調査した。

4. 研究成果

(1) 酸化亜鉛, 亜鉛フェライトの硫酸水溶液への溶解度

溶解亜鉛濃度, 鉄濃度は, 酸化亜鉛あるいは亜鉛フェライトの最後の添加から約3週間後にほぼ一定になり, それらは溶解平衡に到達したと判断される。溶解平衡到達時の酸化亜鉛, 亜鉛フェライトからの亜鉛の溶解濃度と初期硫酸濃度との関係を図1に示す。ここで, 初期硫酸濃度 0.000 mol/L は対数軸上ではあり得ないが, ほかの硫酸濃度比較するために記してある。全般的に見て, 初期硫酸濃度の増加とともに Zn 濃度は増加した。初期硫酸濃度約 5.49 mol/L で最大を示した後, 硫酸濃度の増加とともに溶解濃度は減少した。また, 全般的に見て, 亜鉛フェライトからの溶解 Zn 濃度は溶液温度とともに上昇した。Zn の最大の溶解濃度は, 液温 80 °C, 初期硫酸濃度 5.49 mol/L で, 0.450 mol/L (29.4 g/L) であった。これまでの電気炉ダストの酸溶液への溶解に関する研究は, ダスト 1 g に対して溶液 1 L で行われることが多い。本研究成果より, ダストすべてが亜鉛フェライトであっても, この条件ではダストは全量溶解してもよい。したがって, 従来報告されてきた湿式法によるダストからの亜鉛の低回収率は, 亜鉛フェライトの難溶性に起因するものではないことが明らかになった。

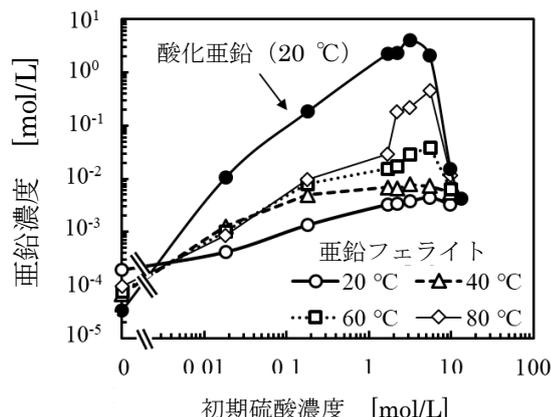


図1 亜鉛フェライトから溶出した亜鉛濃度と初期硫酸濃度との関係

酸化亜鉛を使用した場合の未溶解残渣は, EDS より硫黄が検出され, XRD からは, 酸化亜鉛に硫酸塩と水和物(結晶水と水酸化物)が反応した化合物相が検出された。亜鉛フェライトを使用した場合の未溶解残渣は, 酸化亜鉛と同様に, 硫黄が検出された。XRD では, 初期硫酸濃度 9.80 mol/L の試料で硫酸鉄(III)と硫酸亜鉛水和物も検出されたが, それ以下の硫酸濃度では, ほぼ亜鉛フェライトのみが検出された。これらは, 硫酸水溶液と平衡する相が酸化亜鉛, 亜鉛フェライトではないことを示している。

亜鉛の溶解濃度などは, 酸化亜鉛および亜鉛フェライトの過剰添加量の増加とともに増加した。また, 過剰添加した試料が未溶解のまま残っているわけではない。これは, 過剰添加したことにより, 表面組成の水和物が増え, 溶液の硫酸濃度が高くなっていることに起因する。

(2) 亜鉛クロマイトの溶解度と溶解促進

溶解亜鉛濃度は, 亜鉛クロマイトの最後の添加から約3週間後にほぼ一定になり, それらは溶解平衡に到達したと判断される。溶解平衡到達時の亜鉛濃度は, 初期硫酸濃度によらず約 0.04 mmol/L とほぼ一定であった。また, この溶解濃度は温度(60 °C, 80 °C)に影響されなかった。クロムの溶解濃度は ICP-OES の分析下限(0.02 mmol/L)であった。亜鉛クロマイトの亜鉛の溶解濃度は, 前述した亜鉛フェライトの約 1/100~1/10 であり, 後述するケイ酸亜鉛, 硫化亜鉛のそれらよりも小さい。したがって, 電気炉ダストからの亜鉛の低回収率の原因は亜鉛クロマイトの難溶性にあると判断される。溶解亜鉛濃度は亜鉛クロマイトの添加量とともに増大したが, 亜鉛の抽出率は約 10% とほぼ一定であった。これより, 亜鉛クロマイト粒子の表面から亜鉛が溶解していると考えられる。

EDS より, 未溶解残渣には硫黄が検出されたが, XRD からは, 亜鉛クロマイト以外の相は検出されなかった。亜鉛クロマイト中の酸化クロムが硫酸塩などを粒子表面に生成し, その相が溶解を阻害していると考えられる。

クロマイト(Cr_2O_3)の溶解濃度は初期硫酸濃度によらず一定であり, その表面に S が検出された。このことより, 酸化数+3 のクロムが硫酸塩水和物を作ることが低溶出濃度の原因と考えられた。そこで, 酸化剤を加えて, クロムを酸化数+3 から, +6 にすることを試みた。酸化剤としては, 強力な酸化剤である過マンガン酸カリウムを選択した。なお, 溶液を保持する容器には, ほうけい酸ガラス容器を用いた。溶液の色が, 過マンガン酸の赤色から, 6価クロムの黄色に変わるのに約8日要した。また, 黄色に変わってから溶出亜鉛濃度とクロム濃度は時間によらず一定となった。図2に過マンガン酸カリウム添加量と溶出濃度との関係を示

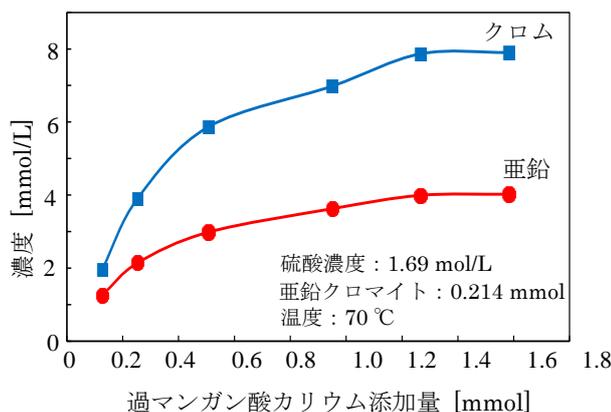


図2 亜鉛クロマイトからの溶出濃度におよぼす過マンガン酸カリウム添加量の影響

す。亜鉛クロマイトの添加量は硫酸溶液 50 mL に対する値である。亜鉛およびクロムの溶出濃度は過マンガン酸カリウム添加量の増加とともに増大し、添加量 1.27 mmol/L 以上ではほぼ一定となった。最大の溶出濃度は、亜鉛について 4.02 mmol/L (263 mg/L)、クロムについて 7.90 mmol/L (411 mg/L) であった。亜鉛の抽出率は 93.9%、クロムのそれは 92.2% であったので、亜鉛クロマイトが均質に溶解していると思われる。未溶解残渣にはマンガンが検出され、二酸化マンガが亜鉛クロマイトの表面に生成し、溶解を妨害していると思われる。

(3) ケイ酸亜鉛の溶解度

ケイ酸亜鉛からの亜鉛とシリコンの溶出濃度は、ケイ酸亜鉛の最後の添加から約 3 週間後にほぼ一定になり、それらは溶解平衡に到達したと判断される。溶解平衡到達時のケイ酸亜鉛から溶出亜鉛濃度と初期硫酸濃度との関係を図 3 に示す。ここで、初期硫酸濃度 0.000 mol/L は対数軸上ではあり得ないが、ほかの硫酸濃度比較するために記してある。全般的に見て、硫酸濃度の増加とともに、溶出亜鉛濃度は増加し、硫酸濃度 0.18 mol/L において溶出亜鉛濃度は最大を示す。その後、硫酸濃度が増加するにつれて溶出亜鉛濃度は減少した。硫酸濃度 0.18 mol/L から 1.69 mol/L の範囲において、溶液温度 80 °C での溶出亜鉛濃度は溶液温度 20 °C のそれよりも大きかったが、それ以外の硫酸濃度では溶出亜鉛濃度は溶液温度によらず一定である。

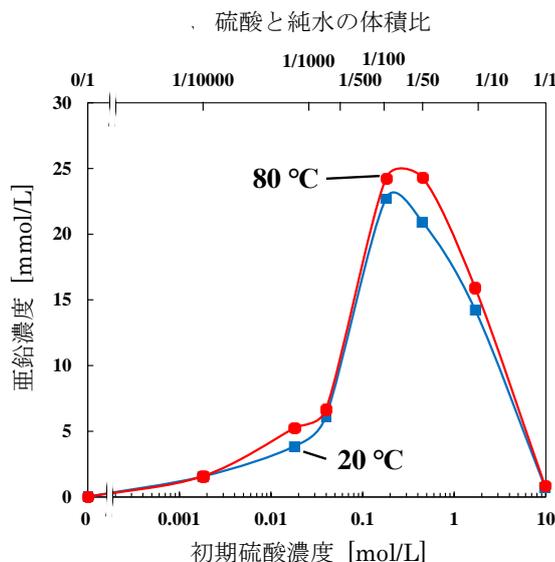


図 3 ケイ酸亜鉛から溶出した亜鉛濃度と初期硫酸濃度との関係

ケイ酸亜鉛からの溶出ケイ素濃度と初期硫酸濃度との関係は、図 3 に示した溶出亜鉛濃度と初期硫酸濃度との関係と同様であった。硫酸濃度 0.18 mol/L 以下と硫酸濃度 1.69 mol/L 以上の硫酸濃度範囲において、溶出亜鉛濃度と溶出ケイ素濃度の比は約 2 でケイ酸亜鉛が均質に溶解している。これら以外の硫酸濃度 0.18 mol/L ~ 1.69 mol/L では、溶出亜鉛濃度と溶出ケイ素濃度の比は 2 よりも小さく、ケイ酸亜鉛からケイ素より亜鉛が優先的に溶解している。

(4) 硫化亜鉛の溶解度

硫化亜鉛からの亜鉛の溶出濃度は、硫化亜鉛の最後の添加から約 3 週間後にほぼ一定になり、溶解平衡に到達したと判断される。溶解平衡到達時の硫化亜鉛から溶出亜鉛濃度と初期硫酸濃度との関係を図 4 に示す。ここで、初期硫酸濃度 0.000 mol/L は対数軸上ではあり得ないが、ほかの硫酸濃度比較するために記してある。初期に PP 容器内に空気がある場合、硫化亜鉛からの亜鉛の溶解濃度は硫酸濃度の増加とともに大きくなり、硫酸濃度 1.69 mol/L で溶出亜鉛濃度最大を示す。その後、硫酸濃度の増加とともに溶出亜鉛濃度は低下した。溶液温度 80 °C の溶出亜鉛濃度は溶液温度 20 °C のそれよりも大きかった。これらの実験において、実験後の PP 容器からは硫化水素臭がしており、硫化亜鉛の硫酸水溶液への溶解時に硫化水素が発生している。

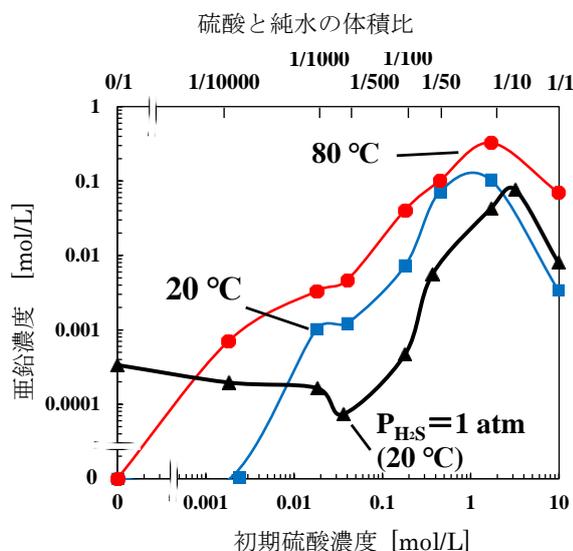


図 4 硫化亜鉛から溶出した亜鉛濃度と初期硫酸濃度との関係

PP 容器内を 1 atm の硫化水素ガスで満たした場合の溶出亜鉛濃度と初期硫酸濃度との関係も図 4 には示してある。溶出亜鉛濃度は初期硫酸濃度の増加とともに低下した後、硫酸濃度 0.0398 mol/L より増加すると溶出亜鉛濃度は初期硫酸濃度とともに増加した。初期硫酸濃度 3.03 mol/L で溶出亜鉛濃度は最大を示した後、初期硫酸濃度の増加とともに溶出亜鉛濃度は低下した。全般的に見て、硫化水素ガス 1 atm 下での溶出亜鉛濃度は、初期硫酸濃度

0.0018 mol/L 以上では、初期に空気が入っていた場合の溶出亜鉛濃度よりも小さい。これは、硫化水素圧が高いほど溶解が進行しないことに起因する。初期硫酸濃度 0.000 mol/L（純水）において、硫化水素ガス 1 atm 下での溶出亜鉛濃度は、初期に空気が入っていた場合の溶出亜鉛濃度よりも大きい。これは、硫化水素が水に溶解した場合、pH が低下することに起因する。

硫化亜鉛の溶解亜鉛濃度は、硫化水素の分圧を考慮した熱力学的な推測値とよく一致しており、溶解平衡している固相も硫化亜鉛であると考えられる。

XRD では硫化亜鉛の存在が示唆されたので、その溶解度を測定した。硫化亜鉛の硫酸水溶液への溶解では、反応生成物として硫化水素が発生する。全般的に見て、硫化水素は、0.02 ppm 以上で人間は匂いとして検知できる。電気炉ダストを硫酸溶液に添加しても、硫化水素臭はしないので硫化亜鉛はダスト中に存在してもごく微量ではないかと思われる。

<引用文献>

①石油天然ガス・金属鉱物資源機構編：鉱物資源マテリアルフロー 2019 3.亜鉛 (Zn)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 横山誠二、杉山公治
2. 発表標題 2ZnO ₂ SiO ₂ の硫酸溶液への溶解度
3. 学会等名 第179回日本鉄鋼協会春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横山誠二、長谷川修平
2. 発表標題 過マンガン酸カリウム添加によるZnO ₂ Cr ₂ O ₃ の硫酸溶液への溶解促進
3. 学会等名 第178回日本鉄鋼協会秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横山誠二、長谷川修平
2. 発表標題 ZnO ₂ Cr ₂ O ₃ の硫酸溶液への溶解におよぼす過マンガンカリウム添加の影響
3. 学会等名 第29回学生による材料フォーラム 日本金属学会および日本鉄鋼協会東海支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横山誠二、長谷川修平
2. 発表標題 酸化剤添加によるZnO ₂ Cr ₂ O ₃ の硫酸水溶液への溶解促進
3. 学会等名 第177回日本鉄鋼協会春季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川修平、横山誠二
2. 発表標題 ZnO・Cr2O3の硫酸水溶液への溶解度
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第176回秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川修平、横山誠二
2. 発表標題 ZnO・Cr2O3の硫酸水溶液への溶解促進
3. 学会等名 第28回学生による材料フォーラム日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川修平、横山誠二
2. 発表標題 酸化剤添加によるZnO・Cr2O3の硫酸水溶液への溶解促進
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第177回春季講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------