

湿式法による高炉ダストからの亜鉛分離技術

Zinc-separating Process of Blast Furnace Dust Using Hydrometallurgical System

篠田万里子 SHINODA Mariko JFE スチール スチール研究所 サステナブルマテリアル研究部 主任研究員 (副課長)
山口東洋司 YAMAGUCHI Toyoshi JFE スチール スチール研究所 サステナブルマテリアル研究部 主任研究員 (副部長)・博士 (工学)

要旨

高炉ダスト、転炉ダストは鉄源として焼結リサイクルされるが、ダスト中の亜鉛のためリサイクル率は制限されている。したがって、ダストリサイクル率を向上させるためには、ダストから亜鉛を除去する必要がある。高炉ダストを用いたラボ実験を行い、亜鉛と鉄の挙動を調べた。その結果、ダスト中の 68 wt% の亜鉛の分離に成功し、40 wt% 以上の亜鉛を含むスラッジを得た。また、当社東日本製鉄所 (千葉地区) で長期連続試験を行ったところ、平均亜鉛除去率は 66 wt%、亜鉛濃縮スラッジ中の平均亜鉛含有量は 41 wt% であった。本プロセスは、高炉ダストの焼結リサイクル率向上に有用である。

Abstract:

Dust from blast furnace (BF) and basic oxygen furnace (BOF) is recycled as iron source for sintering process. However, dust recycling rate is limited due to the zinc in dust. Thus, it is necessary to remove zinc from dust to improve the dust recycling rate. In this study, zinc-separating process of BF dust using hydrometallurgical system is proposed with an iron-recovery process. Laboratory-scale experiments using BF dust were conducted to investigate zinc and iron behavior. This process was composed of acid leaching, iron-recovery from leachate and zinc-recovery. With this process, 68 wt% of the zinc in dust was successfully separated and the sludge containing over 40 wt% of zinc was obtained. A long-term continuous test at Chiba Works was conducted to clarify long-term stability of this process. As a result, the average zinc removal rate was 66 wt% and the average zinc content in the zinc concentrated sludge was 41 wt%. This process can promote BF dust recycling.

1. はじめに

製鉄プロセスにおける高炉ダスト、転炉ダストの発生量は日本国内で合計年間約 580 万トン¹⁾ にもなるため、鉄鋼業では発生した高炉ダスト、転炉ダストを鉄源として高炉や転炉に装入することにより再資源化を推進している。しかし、高炉ダスト、転炉ダストには鉄以外に操業に悪影響を及ぼす元素も含まれている。特に亜鉛は高炉内で揮発し側壁付着物となり、装入物荷下がり悪化、通気・通液悪化の要因となると考えられており²⁾、高炉ダスト、転炉ダストの高炉への装入は亜鉛により制限されている。高炉ダスト、転炉ダストの再資源化をさらに推進するためには、ダストから亜鉛を分離する必要がある。

現在実用化されている亜鉛分離プロセスは、乾式法と湿式法に大別される。実用化されている乾式法は、ロータリーキルン法³⁾・回転炉床炉 (RHF) 法⁴⁾・シャフト炉法⁵⁾ の 3 種であり、脱亜鉛と還元鉄製造を目的とする。これらの乾式法は高脱亜鉛率を達成するために 1000°C 以上の高温雰囲気

下で亜鉛を揮発・分離することを特徴としていることから、エネルギー多消費型プロセスといえる。加えて、これらの手法は処理設備が大規模で建設費が高額になる傾向があり、大型化してスケールメリットを享受しないと経済的に成立しない場合が多い。

一方、湿式法については日本国内での実用例はない。実験室レベルであっても高炉ダスト中の亜鉛を酸で浸出した報告例^{6,7)} は非常に少ないうえに、高価な有機酸 (ジカルボン酸アミン・カルボン酸) を使用したもので、経済的とはいえない。

そこで本研究では高炉ダストの再資源化率向上を目的に、湿式処理における硫酸による亜鉛浸出・分離条件の検討および浸出亜鉛の高純度回収技術の検討を行い、新たな湿式亜鉛分離プロセスを提案したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試ダスト

本研究では、当社千葉地区で回収されたスラリー状の高

2023 年 9 月 11 日受付

炉ダストを、105℃で12時間乾燥し実験に供した。ダストはICP発光分光分析法により成分分析した。

2.2 硫酸によるダスト中亜鉛の浸出

鉄のダスト再資源化率を向上するために、鉄の浸出を抑制し、再資源化に支障がない水準まで亜鉛を浸出・除去することが可能な処理条件を検討した。

硫酸による浸出試験を図1に示す装置で行った。高炉ダスト50gに、蒸留水を500mL(固液比1:10)になるように混合し懸濁液とした。懸濁液を500rpmで攪拌しつつ硫酸を添加してpHを2.0から5.0に制御し、25℃で1時間の浸出試験を行った。なお、pH2.0未満では鉄の浸出量が増加したため、本系から外した。また、浸出液中の亜鉛濃度は、処理開始後約1時間で飽和したため、以降の検討では処理時間をすべて1時間とした。浸出試験後の懸濁液をろ過により浸出液および残渣に分離し、浸出液および残渣中の亜鉛および鉄をICP発光分光分析法により定量した。

また、亜鉛の浸出率に及ぼす亜鉛化合物形態の影響を調べるため、供試ダストおよび硫酸浸出処理後の残渣に含まれるZnO、ZnS、ZnFe₂O₄を、藤本らの手法⁸⁾に則り定量した。

2.3 硫酸浸出液の精製(鉄の回収)

硫酸浸出液に亜鉛以外の金属類(本研究では主として鉄)

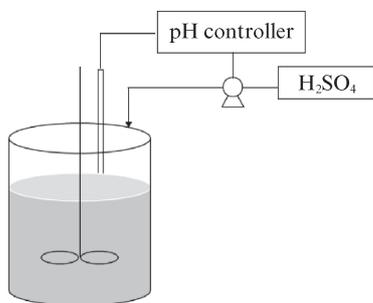


図1 硫酸による亜鉛浸出実験装置

Fig. 1 Experimental apparatus for leaching treatment using sulfuric acid

が浸出した場合、浸出液のアルカリ処理により亜鉛以外の金属も同時に沈殿し、沈殿物中の亜鉛含有率が低下することが予想された。すなわち、分離された沈殿物の亜鉛源としての価値が低下する。そこで金属種ごとに水酸化物沈殿形成pHが異なることを利用し、亜鉛以外の金属類(主として鉄)を硫酸浸出液から沈殿・回収することによる浸出液の精製について検討した。処理フローを図2(a)に示す。硫酸浸出液に酸化剤(過酸化水素水)および水酸化ナトリウム水溶液を添加し、鉄を水酸化物として沈殿・分離した。

2.3.1 pHの影響調査

主たる沈殿・回収対象元素である鉄は、アルカリ性領域のみならず弱酸性領域においても、条件により水酸化物として沈殿することが知られている。

そこで沈殿挙動に及ぼすpHの影響を調査した。図1に示す実験装置を用い、2.2節の検討において、最も良好な亜鉛浸出率を示したpH2.0の硫酸浸出試験で得た浸出液に、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHを4.0から6.0に制御した。処理温度は25℃、攪拌強度は500rpmとし、処理時間は2.2節に準じて1時間とした。

2.3.2 過酸化水素水の添加効果検討

硫酸により浸出した鉄は、溶液中で2価の陽イオンFe²⁺で存在することが知られており⁹⁾、また、水酸化鉄は鉄が3価の陽イオンであるFe(OH)₃が一般的な化合物形態である。そのため、鉄を浸出液から効率よく沈殿・回収するためには、浸出液中のFe²⁺をFe³⁺に酸化することが有効であると考えた。

そこで、硫酸処理で得られた浸出液のpHを制御しつつ、酸化剤である過酸化水素水を添加した(図2(a))。pHは2.3.1項の検討において、亜鉛をほとんど沈殿させることなく鉄をより沈殿させられたpH5.0とした。なお、過酸化水素水は、ICP発光分光分析法により定量された浸出液中の鉄に対して1当量添加した。

いずれの実験も処理後の溶液を孔径1μmのろ紙でろ過し、ろ液および残渣中の亜鉛・鉄をICP発光分光分析法により定量した。

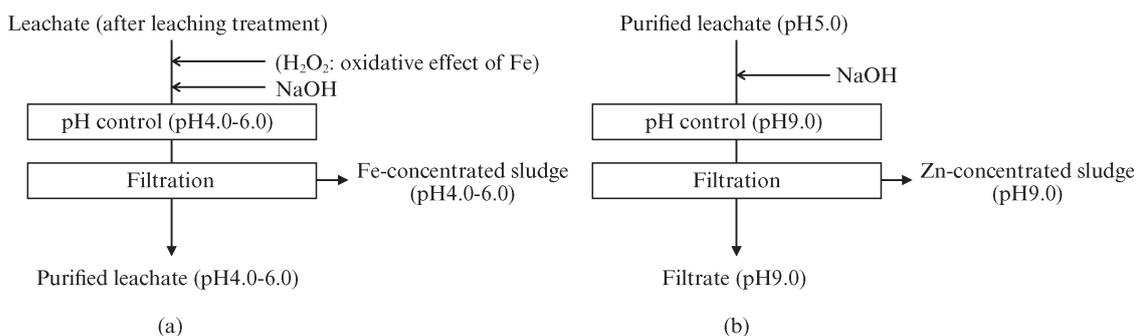


図2 処理フローの概略

Fig. 2 Simplified process flowsheet. (a) Fe-recovery process, (b) Zn-recovery process

2.4 アルカリ沈殿法による亜鉛回収

一般的なアルカリ沈殿法により、2.3.2 項で得た精製浸出液中の亜鉛を固形物として回収した。処理フローを図 2 (b) に示す。精製浸出液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、図 1 に示す装置を用いて pH を 9.0 に制御した。処理温度は 25°C、攪拌強度は 500 rpm、処理時間は前項までと同様に 1 時間とした。処理後の溶液を孔径 1 μm のろ紙でろ過し、ろ液および残渣中の亜鉛・鉄を ICP 発光分光分析法により定量した。

3. 実験結果

3.1 供試ダストの性状分析

供試ダストの成分分析結果を表 1 に示す。本研究で用いた高炉ダストには亜鉛が 1.04 wt%，鉄が 35.7 wt% 含まれていた。

3.2 硫酸によるダスト中亜鉛の浸出

硫酸浸出試験時の、pH に対する亜鉛および鉄の浸出率を図 3 に示す。亜鉛および鉄の浸出率は供試ダストおよび浸出液中の亜鉛・鉄量を用いて式 (1) より求めた。

$$y = \frac{x_{sol}}{x_{int}} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

x_{int} : 高炉ダスト中亜鉛もしくは鉄 (g)
 x_{sol} : 浸出液中亜鉛もしくは鉄 (g)
 y : 浸出率 (wt%)

表 1 高炉ダストの化学組成
 Table 1 Chemical composition of BF dust used

	Chemical composition (wt%)	
	Zn	Fe
BF dust	1.04	35.7

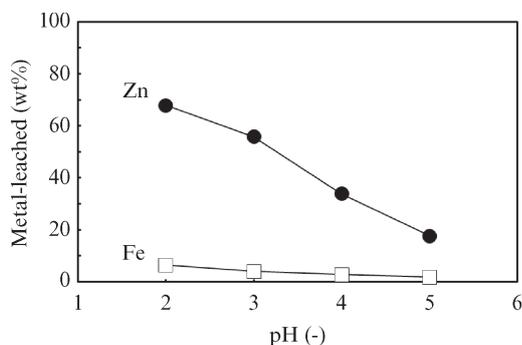


図 3 硫酸浸出における金属浸出率に及ぼす pH の影響

Fig. 3 Effect of pH on percentage of leached metal in sulfuric acid leaching treatment

表 2 浸出前後の高炉ダスト中亜鉛化合物の定量分析

Table 2 Quantitative analysis of Zn-compounds in BF dust before and after leaching treatment

	Zn compounds (wt%)		
	ZnO	ZnS	ZnFe ₂ O ₄
BF dust (before treatment)	67	33	0.3
Residue at leaching treatment	6.6	31	0.3
Leaching rate	90	6.1	0

亜鉛の浸出率は pH を下げるとともに上昇し、pH 2.0 で 68 wt% の亜鉛をダストから溶液中に浸出させることができた。それに対し、鉄浸出率は pH 2.0 で 6.4 wt% であり、高炉ダストから亜鉛のみを選択的に浸出可能であることが分かった。

また、供試ダスト中の亜鉛化合物の割合を、硫酸処理 (pH 2.0 での浸出処理) 前後で比較した結果を表 2 に示す。硫酸処理前の亜鉛化合物の割合は ZnO が 67 wt%，ZnS が 33 wt% であり、その他 ZnFe₂O₄ がごく微量 (0.3 wt%) 含まれていた。

硫酸処理により、ダスト中の ZnS、ZnFe₂O₄ の含有率はほとんど変化が見られず、ZnO のみが浸出することが分かった。ZnO、ZnS、ZnFe₂O₄ の浸出率はそれぞれ 90 wt%，6.1 wt%，0 wt% であった。

3.3 硫酸浸出液の精製 (鉄の回収)

3.3.1 pH の影響調査

浸出液精製工程の pH に対する浸出液中の亜鉛および鉄の残留率を図 4 に示す。浸出液精製工程では、亜鉛を極力沈殿させることなく鉄を選択的に沈殿・回収することが必要である。過酸化水素水を添加しない場合は、pH 4.0 および 5.0 では亜鉛はほぼ浸出液中に残留し沈殿しなかったのに対し、pH 6.0 では亜鉛残留率は 83 wt% と一部の亜鉛が沈殿した。したがって、亜鉛を沈殿させない条件は pH 4.0 ないしは 5.0 と分かった。また、鉄については pH の上昇とともに残留率

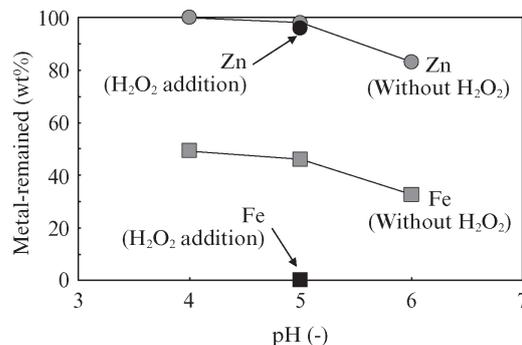


図 4 浸出液中の金属残留率に及ぼす pH の影響

Fig. 4 Effect of pH on percentage of Zn and Fe-remained in leachate

表3 亜鉛濃縮スラッジと高炉ダストの化学組成

Table 3 Chemical composition of Zn-concentrated sludge and BF dust

	Chemical composition (wt%)	
	Zn	Fe
Zn-concentrated sludge	42.6	0.03
BF dust (before treatment)	1.04	35.7

が低下する傾向が見られた。鉄を沈殿させるためには pH を高くする必要があり、亜鉛を極力沈殿させることなく鉄を選択的に沈殿・回収するのに好適な pH は pH 5.0 と分かった。

しかし、pH 5.0 でも鉄の 46 wt% が浸出液中に留まり回収できなかったことから、さらなる鉄の沈殿・回収の効率化が必要であると考えられた。

3.3.2 過酸化水素水の添加効果

3.3.2 項で述べたように、浸出液中の鉄は Fe^{2+} 、水酸化鉄中の鉄は Fe^{3+} と予想された。そこで、酸化剤である過酸化水素水で浸出液中の Fe^{2+} を酸化、 Fe^{3+} として沈殿させることにより、鉄の沈殿・回収効率向上を試みた。

鉄の選択的な沈殿に好適である pH 5.0 で、過酸化水素水を添加した際の浸出液中の亜鉛および鉄残留率を図 4 に同時に示す。過酸化水素水を添加することにより、鉄の残留率は 0 となり、亜鉛の 96 wt% を浸出液中に溶存させたまま、鉄のみを完全に沈殿・回収できることが分かった。

3.4 アルカリ沈殿法による亜鉛回収

3.3.2 項で得られた浸出液から、アルカリ沈殿法により亜鉛を回収した。得られた沈殿物ならびに供試ダストの亜鉛・鉄濃度を比較した結果を表 3 に示す。沈殿物中の亜鉛および鉄濃度は、それぞれ 42.6 wt%、0.03 wt% であり、供試ダスト中に 1.04 wt% 含有していた亜鉛を、42.6 wt% まで濃縮できることが分かった。

4. 考察

4.1 硫酸浸出処理における亜鉛の挙動

図 5 に亜鉛の電位-pH 図¹⁰⁾を示す。pH 2.0 においては Zn^{2+} として浸出するのが支配的であるが、3.2 節で述べたように、pH 2.0 における亜鉛浸出率は 68 wt% と完全な浸出には至っていない。ダスト中の亜鉛化合物の形態による浸出挙動を調査した結果、 ZnO は 90 wt% が浸出したが、 ZnS および $ZnFe_2O_4$ はほとんど浸出しなかった。この事実は ZnS および $ZnFe_2O_4$ が、 ZnO に比べ硫酸に浸出しづらいことを示唆している。pH 2.0 において、ダスト中の ZnO が選択的に浸出したことから、本研究における亜鉛浸出率はダスト中の ZnO の含有率により決定されると考えられる。

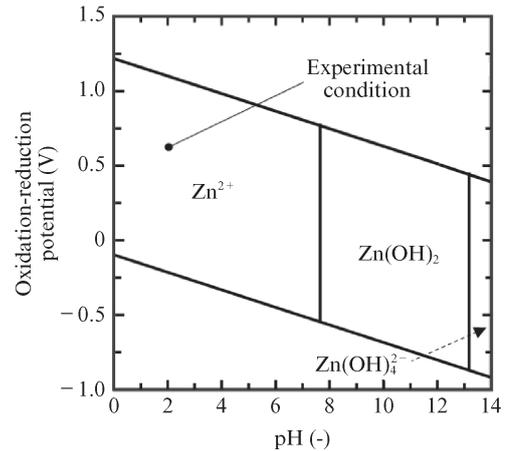


図 5 亜鉛の電位-pH 図¹⁰⁾

Fig. 5 Potential-pH diagram of Zn-water system¹⁰⁾

4.2 硫酸浸出液の精製工程における鉄の挙動

図 6 に Zn-Fe-O-H 系の電位-pH 図¹⁰⁾を示す。pH 5.0 で亜鉛は Zn^{2+} として溶液中に存在するのが支配的である一方、鉄は溶液の酸化還元電位により支配的な形態が異なる。pH 5.0 における酸化還元電位を ORP 計により測定したところ、過酸化水素水を添加しない系で 0.39 V、過酸化水素水を添加した系で 0.60 V であった。図 6 に示すように、過酸化水素水を添加しない系の酸化還元電位は、鉄が Fe^{2+} として溶存する領域と水酸化物として沈殿する領域の境界付近の値を示すため、鉄の形態は不安定であり、その結果 54 wt% しか沈殿・回収できなかったと考えられる。それに対し、過酸化水素水を添加した系では、溶液の酸化還元電位を鉄が水酸化物として沈殿する領域の電位まで上昇させることができた結果、pH 5.0 で鉄を完全に沈殿・回収できたと考えられる。

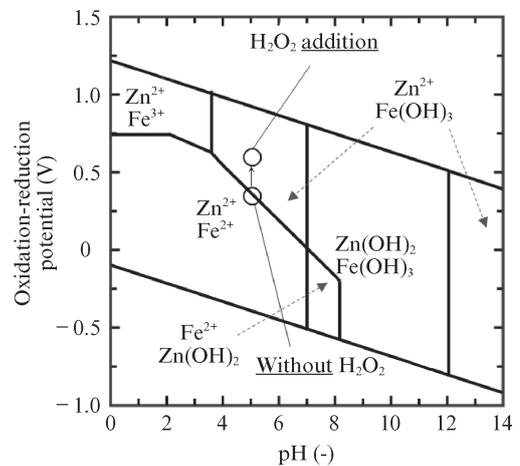


図 6 Zn-Fe-O-H 系の電位-pH 図¹⁰⁾

Fig. 6 Potential-pH diagram of Zn-Fe-O-H system¹⁰⁾

4.3 アルカリ沈殿法による亜鉛回収

図6より、pH 9.0の領域は亜鉛・鉄ともに水酸化物として沈殿する領域である。したがって、従来法のように酸浸出液にそのままアルカリ沈殿法を適用すると、浸出液中の残留鉄が水酸化鉄として沈殿し、同時に沈殿した水酸化亜鉛が希釈されるため、沈殿物（亜鉛濃縮スラッジ）中の亜鉛含有率が低位に留まったと考えられる。

それに対してアルカリ沈殿法による亜鉛回収の前段に、鉄を沈殿・回収する浸出液精製工程を導入することにより、鉄をあらかじめ回収することが可能になり、結果として鉄を0.03 wt%しか含まず、亜鉛を42.6 wt%含有した亜鉛濃縮スラッジが得られた。

5. 長期連続実験

前項までの知見に基づいて高炉ダストの処理を行う連続実験装置（処理能力：5 L/h）を設計・製作し、当社千葉地区で長期連続実験を行った。長期連続実験の処理フローを図7に示す。

Tank 1は（1）硫酸による浸出工程である。25%硫酸水溶液で、スラリーのpHは2に制御された。Tank 2（槽容量：5 L）は、（2）浸出液中の鉄の回収工程である。10%水酸化カルシウムスラリーによりスラリーのpHは5に制御され、同時に35%過酸化水素水によりスラリーの酸化還元電位は0.55 V以上に制御された。続いて固液分離装置（アイオン社製PCセパレータA型）でスラリーの固液分離を行った。固液分離後の残渣（以下、亜鉛低減ダスト）は恒温乾燥機で105℃、24時間乾燥後、分析に供された。ろ液はローラーポンプで5 L/hでTank 3へと送液した。

Tank 3（槽容量：5 L）は（3）亜鉛回収工程である。30%水酸化ナトリウム水溶液により、ろ液のpHは9に制御された。その後、固液分離槽（槽容量：20 L）で、重力沈降法に

よる固液分離が行われ、残渣は恒温乾燥機で105℃、24時間乾燥した後分析に供された。

処理前高炉ダストおよび亜鉛低減ダストを定期的にサンプリングし、式（2）に基づいてZn除去率を算出した。

$$z = \left(1 - \frac{Zn_{out}}{Zn_{in}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

Zn_{in}: 処理前高炉ダスト中亜鉛濃度 (wt%)

Zn_{out}: 亜鉛低減ダスト中亜鉛濃度 (wt%)

z: Zn除去率 (wt%)

5.1 長期連続実験結果

図8に長期連続実験結果を示す。処理後に得られる亜鉛低減ダスト中の亜鉛濃度はいずれも1 wt%以下まで低下した。

式（2）に基づき、長期連続実験における平均亜鉛除去率を求めたところ約66 wt%であり、3.2節で得られた亜鉛浸出率とほぼ同等の値を示すことが分かった。また、亜鉛濃縮スラッジ中の平均亜鉛濃度および鉄濃度は、それぞれ41.0 wt%、0.03 wt%であり、3.4節と同等の亜鉛濃縮スラッジが得られた。

以上の結果より、高炉ダストに図7に示す（1）硫酸による浸出工程、（2）浸出液中の鉄の回収工程、（3）亜鉛回収工程を施すことにより、高炉ダスト中亜鉛の安定した除去が行えることが示唆された。

6. おわりに

高炉ダストの亜鉛分離プロセスに関して実験的検討を行い以下の知見を得た。

（1）硫酸によるダスト中亜鉛の浸出

製鉄所から発生する高炉ダストを用い、硫酸処理でpHが亜鉛・鉄の浸出に及ぼす影響を調査した。その結果、

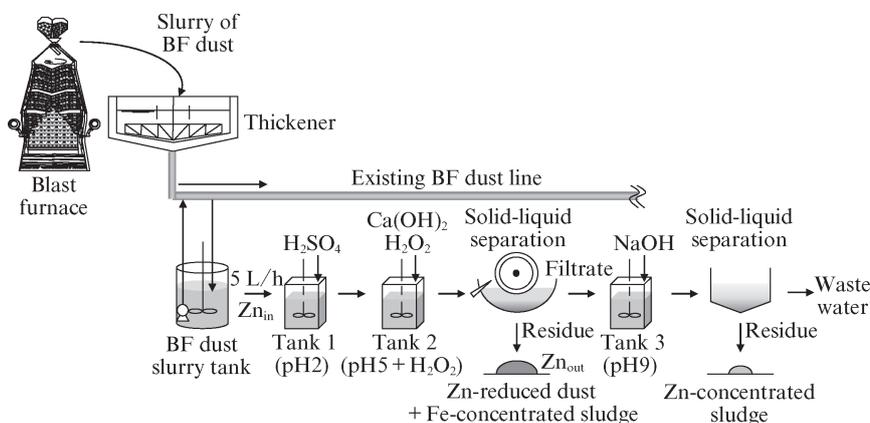


図7 長期連続実験装置

Fig. 7 Experimental apparatus for the long-term continuous test

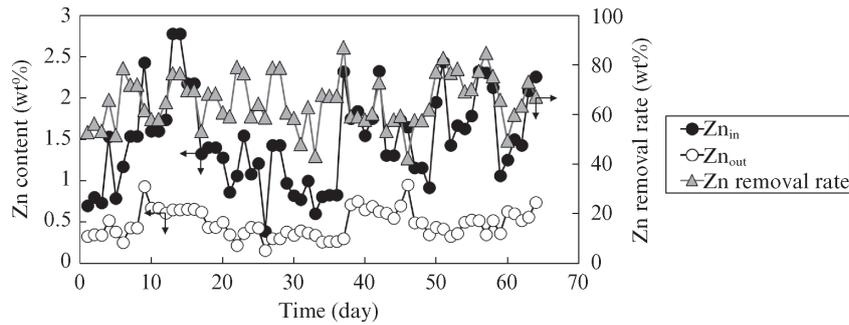


図 8 長期連続実験結果

Fig. 8 Results of the long-term continuous test at Chiba Works

pH 2.0 で高炉ダスト中の亜鉛の 68 wt% が浸出し、鉄と分離できた。

一方、鉄の浸出率は 6.4 wt% に留まり、過去の研究よりも穏和な処理条件で亜鉛を優先的に浸出できた。

(2) 硫酸浸出液の精製（鉄の回収）

浸出液中の鉄を選択的に沈殿させる工程を導入した。pH 5.0 とし、過酸化水素水の添加で溶液の酸化還元電位を高電位側にすることにより、亜鉛の 96 wt% を浸出液中に溶存させたまま、鉄を全量沈殿・回収できた。

(3) アルカリ沈殿法による亜鉛回収

浸出液の pH を 9.0 とし、浸出液中の亜鉛を水酸化物沈殿として回収した。その結果、鉄をほとんど含まず、亜鉛含有率が 42.6 wt% の亜鉛濃縮スラッジが得られた。

(4) 連続実験による検証

当社千葉地区で (1) 硫酸による浸出工程、(2) 浸出液中の鉄の回収工程、(3) 亜鉛回収工程からなるプロセスで連続実験を行い、高炉ダスト中亜鉛を安定除去可能なことを実証した。

参考文献

- 1) 田中英年. ダスト・スラッジの再資源化. 第 205・206 回西山記念技術講座. 2011, p. 113-145.
- 2) 前田孝太郎, 江頭秀起, 山本雅章. 高炉炉口部付着物の操業影響. 材料とプロセス (CAMP-ISIJ). 2007, vol. 20, no. 4, p. 741.
- 3) 永井克彦, 松本康弘, 渡邊弘志. 四阪工場における製鋼煙灰処理. 資源・素材学会誌. 2007, vol. 123, no. 12, p. 726-729.
- 4) Hara, Y.; Ishiwata, N.; Itaya, H.; Matsumoto, T. Smelting Reduction Process with a Coke Packed Bed for Steelmaking Dust Recycling. ISIJ Int., 2000, vol. 40, no. 3, p. 231-237.
- 5) Havlik, T.; Kukurugya, F.; Orac, D.; Parilak, L. Acidic Leaching of EAF Steelmaking Dust. World Metall. Erzmetall. 2012, vol. 65, no. 1, p. 48-56.
- 6) Zhang, D.; Zhang, X.; Yang, T.; Rao, S.; Hu, W.; Liu, W.; Chen, L. Selective leaching of zinc from blast furnace dust with mono-ligand and mixed-ligand complex leaching systems. Hydrometallurgy. 2017, vol. 169, p. 219-228.
- 7) Steer, M. J.; Griffiths, J. A. Investigation of carboxylic acids and non-aqueous solvents for the selective leaching of zinc from blast furnace dust slurry. Hydrometallurgy. 2013, vol. 140, p. 34-41.
- 8) 藤本京子, 志村真, 吉岡啓一. 電炉処理ダスト中亜鉛化合物の形態別定量. 鉄と鋼. 1999, vol. 85, no. 20, p. 108-113.
- 9) 千谷利三. 新版無機化学 (下巻). 産業図書. 1983, 101 p.
- 10) Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria. Pergamon Press, 1966, 644 p.