水酸化亜鉛の沈降速度に及ぼす沈殿生成条件の影響

徳 光 直 樹・相 澤 里 佳*

Settling Velocity of Precipitated Zinc Hydroxide from Aqueous Solution

Naoki TOKUMITSU and Rika AIZAWA*

(2000年11月29日受理)

Effect of precipitation condition of zinc hydroxide on its settling velocity has been studied by laboratory scale experiments as a series of basic research on the new process to remove zinc components from dust generated in steelmaking plants. The zinc hydroxide precipitates formed by adding alkaline solution into the acidic solution dissolving zinc oxide or steelmaking dust were settled in measuring cylinder of 100 ml to measure the settling velocity. The following results have been obtained ; zinc hydroxide has settled in collective subsidence or phase subsidence mode depending on the zinc concentration in the solution according to Work-Kohler relationship, settling velocity has been dependent on the agitating time, acid-base combination and the amount of co-existent cation such as ferric ion or aluminum ion.

1．緒　言

製鉄プロセスから発生するダストは年間450～500万tと推定されている[1]。ダストには鉄分が多く含まれているため，有用な資源として歴史的にリサイクルされてきた。しかし，近年の製鉄ダスト中には0.5～数%の亜鉛が含まれており，0.1～0.2%程度まで亜鉛分を除去しない限り，リサイクルは困難になっている。

現在，実用化されている亜鉛除去法は高温還元により亜鉛を還元・蒸発除去するもので，ウェルツ法が代表的なプロセスである。しかし，高炉ダストや転炉ダストのような亜鉛分が少ないダストは，高温還元のエネルギー消費量が高いので，経済的に成立しない。著者らはこのようなダストから湿式法により亜鉛を選択溶解除去する技術の可能性を検討している。pHを制御した酸を用いた基礎研究の結果，ダストの種類によっては亜鉛が水溶液として選択的に溶解除去される見通しを得た[2,3]。溶解した亜鉛は溶液を塩基性にすることにより，水酸化亜鉛として沈殿させ回収する。

本研究の目的はそのときの水酸化亜鉛沈殿の生成条件と沈降速度の関係を調べて，沈降分離性が高い沈殿生成条件を見出すことである。そのために亜鉛を溶解する酸の種類，水酸化亜鉛を生成するアルカリの種類，亜鉛の濃度，凝集時間を変えて水酸化亜鉛沈殿の沈降試験を行い沈殿の沈降速度を測定した。また，ダスト溶解時の共存イオンの影響及び実際のダストを使用して試薬との差を調べた。

2．実験方法

2．1　沈殿作成方法と沈降速度測定方法

マグネチックスターラーで攪拌しながら，室温で200 mlの酸性溶液に酸化亜鉛（試薬特級）を溶解しpH 3とし，それにアルカリ溶液を加えて水酸化亜鉛沈殿を生成させた。沈殿はpH 8付近で生成し始める。沈殿終了とともにpHが上昇するので，そこでアルカリの滴下を止めた。その後，一定の攪拌強度で沈殿を凝集させ，100 mlのメスシリンダーに移して溶液中の沈殿の沈降速度を測定した。沈殿の界面を鮮明に観察するためにメスシリンダーの周囲を黒い紙で囲み，目盛を正確に読むためにタイム表示付きビデオカメラで水平を維持しつつ撮影し，再生画面から界面の位置を読みとった。

沈殿生成条件の組み合わせを表1に示す。酸，アルカリは塩酸と苛性ソーダの組み合わせを標準とし，安価な酸として硫酸を，安価なアルカリとして

* 秋田高専卒業生

表１　水酸化亜鉛の沈殿生成条件

亜鉛の濃度（ppm）	100, 200, 300, 500, 1000
酸化亜鉛を溶解する酸性溶液の種類	HCl ＊, H2SO4
水酸化亜鉛を生成するアルカリ性溶液の種類	NaOH ＊, Ca(OH) 2
共存イオン種と濃度（ppm）	Fe3+, Al3+, 10
凝集時間（min）	0, 10, 30, 60
測定時の初高（ml）	50, 75, 100 ＊

注．＊印の組合せを標準条件とした。

消石灰を検討した。

共存イオンの影響を調べる実験は，実験のはじめに酸化亜鉛のほかに酸化第二鉄または塩化アルミニウムを Fe^{3+} または Al^{3+} が10 ppm になるよう加えて基本操作を行った。このときの亜鉛濃度は1,000 ppm，凝集時間は10分，初高はメスシリンダーの目盛り100 ml とした。

２．２　実際のダストを用いた沈降試験

Ａ社の製鉄所で発生したトーピードカー溶銑予備処理ダスト（亜鉛含有量10.34％）を用いて，亜鉛を酸溶出後，水酸化亜鉛を沈殿生成させて沈降速度を測定した。

ビーカーにダスト約５ｇと200 ml の蒸留水を入れ，室温でマグネチックスターラーにより攪拌しながら，少しずつ希塩酸を加えて40分間溶解した。溶解中 pH 2.5および3.5にそれぞれ調節した。吸引ろ過してダストを分離した後，苛性ソーダを加えて水酸化亜鉛沈殿を生成し，10分間攪拌凝集させた。沈降測定法は試薬の場合と同じである。

３．結果および考察

３．１　沈降様式および沈降曲線

沈殿の沈降様式は亜鉛の濃度によって典型的な自由沈降，成相沈降，集合沈降の３様式[4]が観察された。亜鉛濃度500，1,000 ppm の濃厚溶液では清澄液－懸濁液の界面が明瞭な集合沈降，100，200 ppm の希薄溶液では界面が不明瞭な自由沈降が観察された。また，成相沈降は下部に集合沈降のような濃厚な懸濁液があり，上部が自由沈降のような沈殿で，中間濃度300 ppm で観察された。したがって亜鉛濃度300，500，1,000 ppm の溶液についてはメスシリンダーで界面をほぼ正確に読むことができた。100，200 ppm では困難であったため，集合沈降あるいは成相沈降についてデータを解析した。

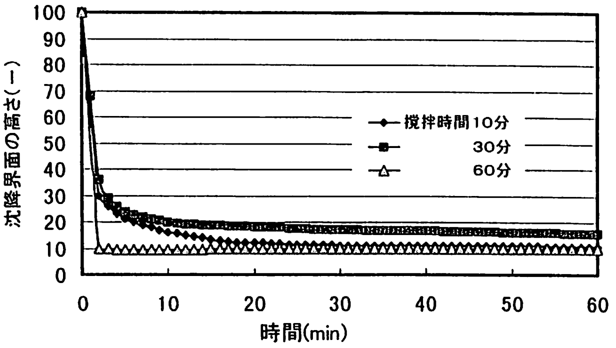

図１　水酸化亜鉛沈降界面の時間変化
（Zn：300 ppm）

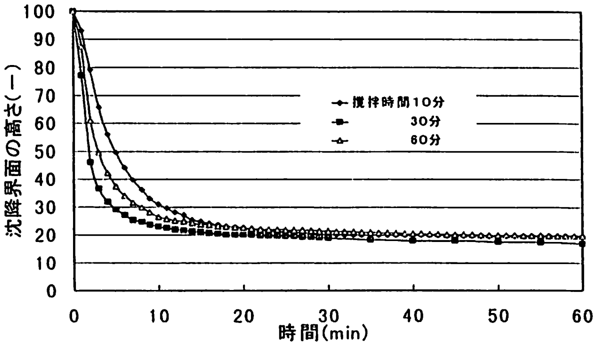

図２　水酸化亜鉛沈降界面の時間変化
（Zn：500 ppm）

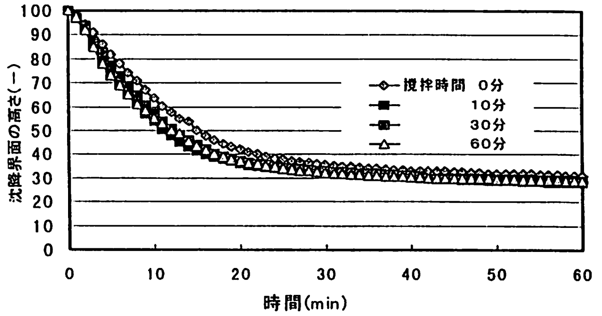

図３　水酸化亜鉛沈降界面の時間変化
（Zn：1000 ppm）

標準条件である塩酸で溶解し苛性ソーダで沈殿生成させたときの清澄液と懸濁液の界面高さと時間の関係を図１～３に示す。図からわかるように，集合沈降，成相沈降とも沈降速度は大別して二段階になっており，初期は沈降速度が大きく，その後減速して一定値に達した。

3．2　亜鉛濃度と凝集時間の影響

図1～3から明らかなように亜鉛濃度以外の条件が同じ時には濃度が低いほど沈降速度が大きくなった。また，60分後一定に達したときの界面高さは300，500，1000 ppm に対して最も低い場合，それぞれ10，17，28であり，ほぼ沈殿の量に比例している。これから本実験程度の高さでは沈殿相の圧縮脱水はなかったものとみられる。

攪拌凝集時間はある時間までは長いほうが沈降速度が大きくなる。しかし，図1，2では攪拌時間60分ではかえって30分よりも沈降速度が小さくなっている。攪拌により最初は粒子が凝集成長して個々の粒子の沈降速度が大きくなり，集合沈降速度も大きくなる。しかし，凝集が進むと粒子数が少なくなって，相互に衝突干渉しながら沈降していく頻度が減少するので，沈殿相全体としての沈降速度は小さくなるのではないかと考えられる。

3．3　酸及びアルカリの種類の影響

亜鉛を溶解する酸として塩酸と硫酸を，水酸化亜鉛生成のアルカリとして苛性ソーダまたは消石灰を用いたときの沈降界高さの時間変化を図4に示す。反応条件は亜鉛濃度1000 ppm，凝集時間10分である。図から沈降速度は酸，アルカリの組み合わせによって大幅に変わり，塩酸と苛性ソーダの組み合わせが最も大きかった。硫酸と消石灰の組み合わせでは集合沈降ではあるものの，沈降速度は非常に小さく測定時間60分では一定高さに達しなかった。

また，一定値に達したときの界面高さは塩酸と苛性ソーダの組み合わせが最も小さく，その他の組み合わせでは約2倍の高さになった。

硫酸と消石灰の組み合わせにより生成した沈殿の沈降速度が小さい理由は，$CaSO_4$の溶解度が小さいため，水酸化亜鉛の沈殿生成に先立って$CaSO_4$が多数生成し，これを核として多数の微細な水酸化亜鉛が晶出したためと考えられる。

今後，条件を変えた実験と溶解度に基づく沈殿生成の定量的な解析が必要である。

3．4　共存イオンの影響

Fe^{3+}またはAl^{3+}イオンが共存したときの沈降界面の時間変化を図5に示す。Zn^{2+}イオンのみのときよりも，Fe^{3+}またはAl^{3+}イオンを加えたほうが沈降速度が大きい結果となった。また，沈降界面の到達高さもイオンが共存する場合には共存しないときの半分以下にまで下がった。

これら3価のイオンは水処理における浮遊性沈殿物の凝集剤として知られており[5]，イオンの微小粒子凝集メカニズムが都合よく作用したものであろう。即ち，水酸化亜鉛の懸濁粒子の表面が負に帯電しており，表面電荷と反対のこれらのイオンを加えることにより，水酸化亜鉛の凝集が促進されて沈降速度が大きくなったためと考えられる。

3．5　初高の影響

沈降界面高さと初高の関係としては，次式で表される Work-Kohler の関係が知られている[6]。

$$H/H_0 = f(t/H_0)$$

ここに　H：時間 t における沈降界面の高さ
H_0：最初の高さ（初高）
t：沈降時間　　である。f は関数を表す。

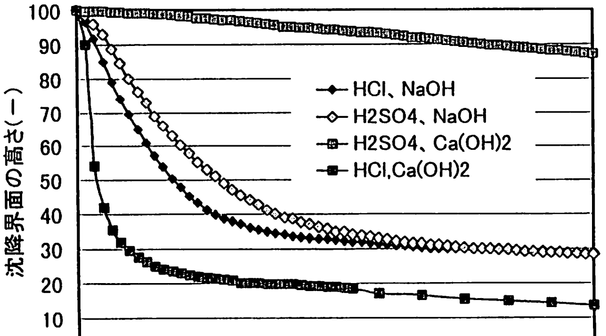

図4　酸，塩基の組合せによる沈降界高さの時間変化

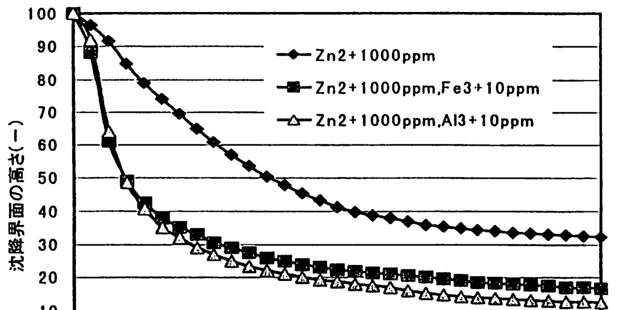

図5　Fe^{3+}，Al^{3+}イオン共存時の沈降界面の時間変化

本研究の水酸化亜鉛沈殿に対してこの Work-Kohler の関係が成立するかどうか検討するために，同一の沈殿を初高を変えて，内径が等しい３つのメスシリンダーに同時に注入して沈降速度を測定した。測定結果を図６に示す。初期の定速沈降期間においてはほぼ同じ速度で沈降していることが分かる。

この結果を Work-Kohler の関係にしたがって，H/H_0とt/H_0の関係として整理した結果を図７に示す。初高が異なる３本の曲線がほぼ１本にまとまった。このことから３つの実験はいずれも同じ関数関係にあること，即ち本研究の水酸化亜鉛沈殿に対しては Work-Kohler の関係が成立することがわかった。これにより，初高が大きい大規模な装置での沈降速度や沈降時間についても予測可能であることがわかった。

３．６　実際のダストを用いた沈降試験

実際のダストを試料として沈降試験を行い，試薬を用いた純粋系と比較した。

苛性ソーダを加えた際に生成した懸濁液は，純粋系のときは白色だったのに対し，実際のダストを用いた実験では黄褐色であった。これより水酸化亜鉛以外の沈殿，おそらく鉄の水酸化物が生成したと考えられる。沈殿状況は，清澄液と懸濁液の境界がかなり明瞭な集合沈降であった。実際のダストを用いた沈降試験結果を図８に示す。実際のダストからの水酸化亜鉛沈殿は試薬を用いた純粋系に比べて著しく沈降速度が小さくなった。

pH 2.5でダストを溶解した実験では，純粋系と同じく低濃度のほうが速く沈降した。しかし沈降速度は純粋系より小さかった。そこで酸性溶液で pH 3.5 とした結果，溶解物が少なく pH 2.5のときよりも速く沈降した。沈降速度が小さくなるのは，粒径が小さくなったためと考えられる。純粋系よりも沈降速度が小さいのもこのためで，工業的適用のためには，ダストの成分や反応条件についてさらに詳しい研究が必要である。

４．結　　論

湿式法による製鉄ダストからの亜鉛の選択溶解除去法の可能性について研究している。本研究では亜鉛を溶解した酸性溶液を中和して水酸化亜鉛を沈殿させ，水酸化亜鉛の沈降分離を図るプロセスについて，水酸化亜鉛の沈降特性と沈殿生成条件の関係を基礎的に調べ，以下の結論を得た。

1)　水酸化亜鉛沈殿は亜鉛濃度が300 ppm 以上で集合沈降または成相沈降する。
2)　沈降速度が最も大きくなる最適な凝集時間が存在する。

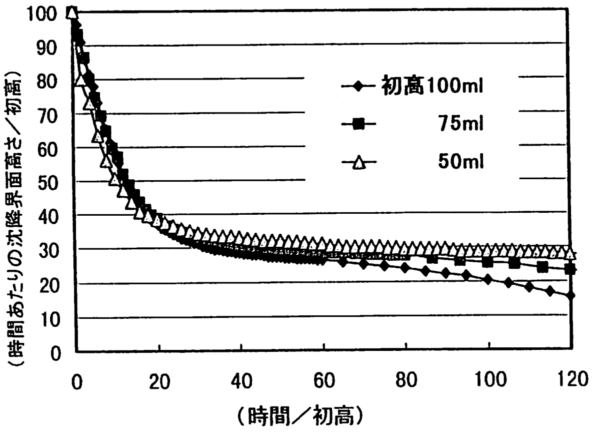

図７　Work-Kohler の関係よるプロット

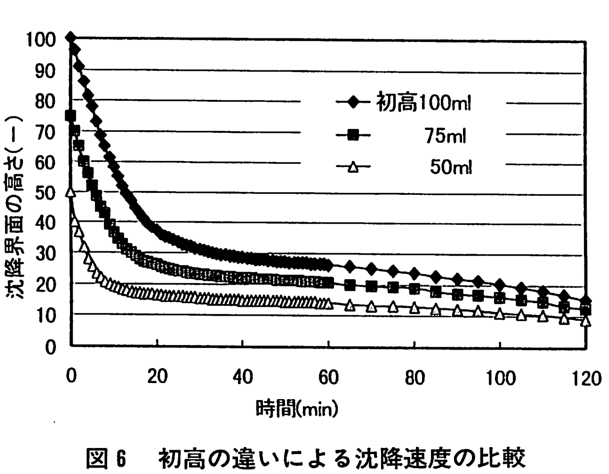

図６　初高の違いによる沈降速度の比較

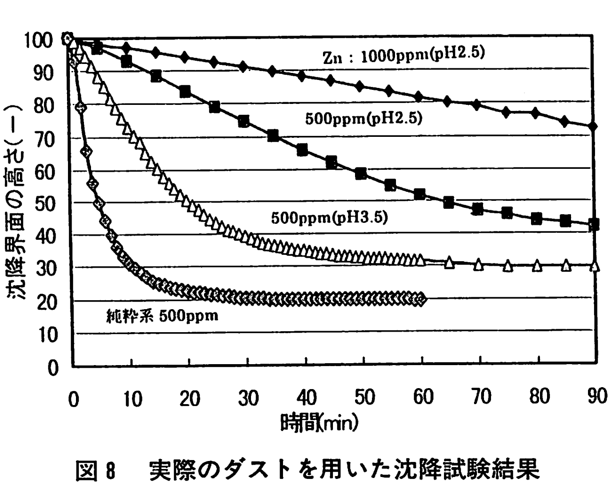

図８　実際のダストを用いた沈降試験結果

3) 亜鉛の溶解に使用する酸と水酸化亜鉛生成に使用するアルカリの種類により沈降速度が異なる。
4) Fe^{3+}またはAl^{3+}の共存は水酸化亜鉛沈殿の凝集に有効に働く。
5) 水酸化亜鉛沈殿の沈降に対してはWork-Kohlerの関係が成立する。

文　献

1) 鉄と鋼, 81, No. 4, 80周年記念特集号, 鉄鋼技術10年の軌跡, 1995, pp. 306
2) 戸嶋知穂, 徳光直樹, 第34回秋田化学技術協会研究技術発表会講演要旨集, 2000. 3, pp. 50～51
3) 戸嶋知穂, 徳光直樹, 第5回高専シンポジウム講演要旨集, 2000. 1, pp. 5
4) 化学工学便覧　改訂5版, 化学工学会編, 1988, 丸善, pp. 736
5) 用水廃水ハンドブック(1)　第3版, 1976, 産業用水調査会, pp. 487
6) Work, L.T. and Kohler, A. S., Ind. Eng. Chem., 32, 1940, pp. 1329