

電炉処理ダスト中亜鉛化合物の形態別定量

藤本 京子*・志村 眞*・吉岡 啓一*

Determination of Zinc Compounds in the Recovered Dusts from the Electric Furnace Dusts

Kyoko FUJIMOTO, Makoto SHIMURA and Keiichi YOSHIOKA

Synopsis : The analytical methods for Zn compounds in the dust recovered from the electric furnace dust have been investigated.

The recovered dust contains metallic Zn, ZnO, ZnS and trace amount of Zn(OH)₂ as Zn compounds. The sample was dissolved in the FeCl₃-citric acid solution at room temperature. During the dissolution, metallic Zn reduced Fe(III) to Fe(II) quantitatively. The amount of Fe(II) was determined by the titration with potassium dichromate, and converted to the amount of metallic Zn. The ZnS contained in the residue was dissolved in HNO₃ (1+1), and the amount of Zn as ZnS was determined by ICP-AES. The amount of ZnO and Zn(OH)₂ was obtained by subtracting the amounts of metallic Zn and ZnS from the amount of total Zn.

The electric furnace dust contained ZnO and ZnFe₂O₄, and the FeCl₃-citric acid solution was used for the separation of ZnO from ZnFe₂O₄. Only ZnO was dissolved in the FeCl₃-citric acid solution, and ZnFe₂O₄ contained in the residue was determined by ICP-AES after alkali fusion and acid dissolution.

Key words: Zn compounds; electric furnace dust; recovered dust; oxidation-reduction reaction; ICP atomic emission spectrometry.

1. 緒 言

現在、年間約3000万トンの鋼材がスクラップ溶解で製造されており、その過程で約50万トンの電炉ダストが発生する。電炉各社ではこのダスト処理を専門の処理業者に委託して埋め立て等の処理を施しており、処理費として多額の経費を計上している。しかし見方を変えれば電炉ダストは有価金属である亜鉛を多量に含む資源であり、このような資源のリサイクルと環境への配慮から、電炉ダストからの亜鉛回収プロセス開発への取り組みが盛んに行われるようになってきた。これに伴い、そのプロセス評価および回収製品の評価のために、亜鉛回収を目的として電炉ダストを加熱処理して得られたダスト（以下、処理ダストと称する。）および原料である電炉ダスト中の亜鉛を形態別に定量する必要が生じてきた。

これまで用いられてきた代表的な亜鉛の形態別定量法としては、亜鉛焙焼鉱を対象としてマスプラット氏液と呼ばれる塩化アンモニウム-アンモニア溶液に酸化亜鉛を選択的に溶解し、残滓を酢酸、アルカリ、塩酸などにより分別溶解してケイ酸亜鉛(Zn₂SiO₄)、亜鉛フェライト(ZnFe₂O₄)、硫化亜鉛(ZnS)を求める方法¹⁾がある。しかしこの方法では処理ダストの主要成分である金属亜鉛と他の亜鉛化合物との分別ができない。また亜鉛末中の酸化亜鉛と金属亜鉛の分別には、塩化アンモニウム-アンモニア溶液に酸化亜鉛を選択的に溶解して溶出液中の亜鉛濃度を測定するとい

う方法²⁾が一般的に広く用いられているが、実際に処理ダストに適用すると、金属亜鉛も溶解して酸化亜鉛との分別はできなかった。金属亜鉛の溶解抑制のために溶液中に水銀を共存させて金属亜鉛をアマルガムとして固定したという報告³⁾もあるが、水銀の使用は環境上問題があり、残さとして残った化合物の分別定量の妨害にもなるため適当でない。

一方物理的な方法としては、粉末X線回折法により、試料中の酸化亜鉛と同じ半値幅を持つ回折ピークを示すように加熱・結晶化させた標準酸化亜鉛を用いて検量線を作成し、亜鉛末中の酸化亜鉛を定量したという報告⁴⁾があるが、試料組成および結晶化度が変動する実際試料に用いるのは困難である。

そこで、金属亜鉛と塩化鉄(III)の酸化還元反応を利用した間接滴定法と誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)を組合わせて電炉処理ダスト中の亜鉛化合物を形態別に定量する方法を検討・確立したので、以下に報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

溶解挙動検討のための亜鉛化合物には以下の試薬を用いた。

(1) 金属亜鉛：添川理化学製 99.999 mass% (100~200 mesh) および関東化学製、特級(min 90.0 mass%)

Table 1. Operating parameters of ICP-AES.

ICP condition	
RF power	1.2 kW
Coolant gas flow rate	15.0 l/min
Auxiliary gas flow rate	1.5 l/min
Nebulizer gas flow rate	1.2 l/min
Wavelength	Zn 202.5 nm, Pb 220.3nm, S 180.7nm

Table 2. Chemical composition of zinc dusts. (mass%)

Sample	T.Zn	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	Cl	Pb	C
Electric furnace dust	25.4	31.1	2.70	2.01	2.47	1.30	0.25	1.91	4.35
Recovered dust	58.6	1.98	3.83	1.40	0.32	1.98	0.71	7.76	3.31

- (2) 酸化亜鉛(ZnO): 添川理化学製99.999 mass%
 (3) 硫化亜鉛(ZnS): 添川理化学製99.999 mass%
 (4) 亜鉛フェライト(ZnFe₂O₄): 添川理化学製99.9 mass%
 (5) 塩化鉄(III)(FeCl₃·6H₂O): 和光純薬製, 特級
 (6) クエン酸(C₆H₈O₇·H₂O): 関東化学製, 特級
 (7) ニクロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇): 和光純薬製容量分析用標準物質99.998 mass%

その他の試薬は, 試薬特級品および分析用試薬を用いた。

2.2 実験装置

溶液中の亜鉛, 鉛および硫黄濃度の測定には島津製作所製ICP発光分析装置ICPV-1015Wを使用した。測定条件はTable 1に示す通りである。

2.3 供試料

検討には2種類の処理ダスト(試料A, B)および電炉メーカーから入手した原料の電炉ダストを用いた。電炉ダストおよび処理ダストの代表的な成分組成をTable 2に示す。

試料は分析直前に105°Cで2時間乾燥して用いた。

2.4 分析方法

2.4.1 金属亜鉛の分析

(1) 密栓付き三角フラスコに1 mass%塩化鉄(III)溶液50 mlを入れ, クエン酸1 gと試料0.5 g(金属亜鉛含有率が10 mass%以上の場合は0.3 g)を加え, 栓をして流水中で10分間超音波撹拌した。

(2) 溶液を孔径0.2 μmのフィルターでろ過し, ろ液を三角フラスコに捕集した(残さは2.4.2の硫化亜鉛の定量に用いるために保存した)。

(3) ろ液に硫酸+リン酸(3+3+14) 30 mlと塩酸15 mlを加え, 水で約300 mlに希釈した。0.2 mass%ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液を指示薬として1/10Nニクロム酸カリウム標準溶液で滴定した(終点は緑から青緑に変色する点)。

(4) 試薬の金属粉末を段階的に秤取り, (1)~(3)の操作に従って検量線を作成した(検量線A)。さらに(1)で

Table 3. Analysis of zinc dusts by X-ray diffraction.

Sample	Zn compounds	others
Electric furnace dust	ZnFe ₂ O ₄ , ZnO ZnCl ₂ ·4Zn(OH) ₂ (tr.)	MgO, NaCl, Fe ₂ O ₃
Recovered dust (A)	ZnO, Zn, ZnS ZnCl ₂ ·4Zn(OH) ₂ (tr.)	CaSO ₄ , NaCl, PbS, C
Recovered dust (B)	Zn, ZnO, Zn(OH) ₂ , ZnS	Pb

クエン酸を添加しないで同様の操作を行い, 同様に検量線を作成した(検量線B)。両検量線の勾配の比(A/B)を算出し, 補正係数(F)とした。

(5) (4)で滴定に要したニクロム酸カリウム標準溶液量から次式に従い, 金属亜鉛含有量を求めた。

金属亜鉛含有量(g)

= ニクロム酸カリウム溶液消費量(ml)

× 0.0055847* / F (1)

*) 鉄の原子量(55.847)/10000

2.4.2 硫化亜鉛の分析

2.4.1(2)で保存した残さに硝酸(1+1) 20 mlを加えて加熱溶解し, 冷却後, 水で100 mlに希釈した。この溶液中の亜鉛をICP-AESで定量して硫化亜鉛量に換算した。

2.4.3 全亜鉛の分析

試料1 gに王水30 mlを加えて加熱分解後, 過塩素酸10 mlを加え, 白煙処理をしてけい酸を脱水・ろ別した。残さを灰化後, フッ化水素酸2~3 mlを加えてけい酸を除去し, 二硫酸カリウム2 gで融解した。融成物を塩酸で溶解し, 主液と合わせた。これを適量分液してICP-AESにより溶液中の亜鉛濃度を求め, 試料中全亜鉛量に換算した。

酸化亜鉛(水酸化亜鉛を含む)は全亜鉛量から金属亜鉛および硫化亜鉛量を差し引いて求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 X線回折法による亜鉛化合物の同定

分析法の検討を開始するにあたり, 試料中に存在する亜鉛化合物の形態を明確にするために, X線回折法により化合物の同定を行った。結果をTable 3に示す。

電炉ダストは亜鉛の主要化合物が亜鉛フェライトと酸化亜鉛であるのに対し, 処理ダストは主成分として酸化亜鉛と金属亜鉛, 少量成分として硫化亜鉛を含有することが確認された。なお処理ダストは水の中に浮遊したスラリーの状態での回収され, 乾燥後, 分析に供しているが, 水酸化亜鉛は乾燥温度を140~150°Cに上げるにより容易に酸化亜鉛に形態が変化することから, 今回の分別定量の対象には加えなかった。また塩化物と水酸化物の複合体も量が極少量であることと, 乾燥直後の試料には検出されず, 保管中に空気中の水分などを吸収して一部形態が変化して

生成したものと考えられることから、今回の検討には加えないことにした。

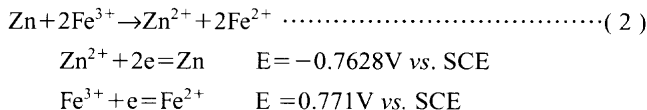
以上の結果より、処理ダスト中の亜鉛化合物としては酸化亜鉛と金属亜鉛および硫化亜鉛について、また電炉ダストについては亜鉛フェライトと酸化亜鉛の分別について検討を進めることにした。

3.2 処理ダストの分析

3.2.1 金属亜鉛定量方法の検討

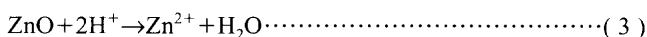
金属亜鉛と酸化亜鉛の分別に広く用いられている塩化アンモニウム-アンモニア溶液による酸化亜鉛の選択溶解法を処理ダストに適用したところ、残さ中には硫化亜鉛と硫化鉛、そして炭素のみが検出され、金属亜鉛も酸化亜鉛と同時に溶解した。処理ダストに水を加えて常温で攪拌しただけでも金属亜鉛は一部溶解していた。これは処理ダスト中に共存する塩化物（塩化ナトリウム等）等のために金属亜鉛の溶解が促進されたためと推定され、分別溶解によって金属亜鉛を酸化亜鉛と分別することは困難と判断した。

ところで金属亜鉛が溶液中の鉄(III)を鉄(II)に還元するという反応は、金属亜鉛の特徴的な還元作用を示す反応としてよく知られている。一方、酸化亜鉛の溶解は酸化還元反応を伴わない。そこで、この反応を利用して金属亜鉛と酸化亜鉛の分別定量が可能と考えた。すなわち次式のような反応により生成する鉄(II)を定量することにより間接的に金属亜鉛の量を求めようとするものである。



3.2.1.1 試料溶解方法の検討

試薬の金属亜鉛を用いて溶解条件の検討を行った。金属亜鉛0.1g（試料量0.5gとした場合には試料中20mass%相当）に、種々の濃度の塩化鉄(III)溶液50mlを加えて常温で超音波攪拌し、溶解状況を調べた。金属亜鉛は塩化鉄(III)1mass%（モル比で2.0倍）以上の溶液にはすみやかに溶解した。しかしこれに共存物質として酸化亜鉛を0.4g添加すると、ただちに水酸化鉄の沈殿を生じ、塩化鉄(III)濃度を10mass%まで増大させても同様であった。これは酸化亜鉛が溶解時に(3)式のように酸を消費し、溶液がアルカリ性に傾いたためと推定される。



そこで鉄(III)のマスキング方法を検討した。マスキング剤としては鉄(III)との錯形成定数の大きいシュウ酸、クエン酸とEDTAを選択し、1mass%塩化鉄(III)溶液50mlにマスキング剤をそれぞれ0.5, 1, 2g添加後、金属亜鉛0.05gと酸化亜鉛0.45gを加え、超音波攪拌により溶解した。クエン酸は1g以上添加すれば水酸化鉄の生成もなく、金属亜鉛の迅速な溶解が可能であった。一方シュウ酸は、0.5g添

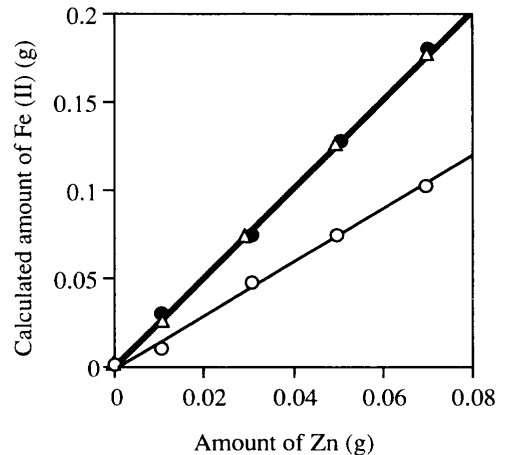


Fig. 1. Relationships between added amounts of Zn and calculated amounts of Fe(II).
○: without citric acid and ZnO
●: with 1 g of citric acid, without ZnO
△: with 1 g of citric acid and 0.45 g of ZnO

加時には水酸化鉄が沈殿し、1g以上添加すると、今度はシュウ酸亜鉛の白色沈殿が生成してマスキングの効果が得られなかった。またEDTAはナトリウム塩、アンモニウム塩のどちらを用いてもEDTA自体が塩化鉄(III)溶液に完全に溶解できないため適用できなかった。そこで鉄(III)のマスキング剤としてクエン酸を選択し、以下、本法の定量性について検討を行った。

3.2.1.2 鉄(II)定量方法の検討

鉄(II)の迅速定量法としては、1,10-フェナントロリンを用いた吸光度法⁵⁾が数多く報告されている。そこで前項の方法に従って一定量の金属亜鉛を溶解した試料溶液と、塩化鉄(III)とクエン酸のみの空試験溶液を1,10-フェナントロリン吸光度法により定量することを試みた。しかし両溶液とも吸光度が経時的に増大し、吸光度の安定時間は数分未満であることからこの方法の適用は断念した。

そこで鉄鉱石中酸化第一鉄の定量方法としてJISに規定されているニクロム酸カリウム滴定法⁶⁾の適用を検討した。滴定時の酸濃度および指示薬はJISに準拠した。金属亜鉛を溶解した塩化鉄(III)-クエン酸溶液を水で約300mlに希釈後、硫酸-リン酸-塩酸の混酸で酸濃度を調整した。これにジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として添加し、1/10Nニクロム酸カリウム標準溶液で滴定した。また同様に金属亜鉛に一定量(0.45g)の酸化亜鉛を添加し、溶解した溶液についても同様に鉄(II)の定量を行った。なお鉄(III)のマスキング剤として添加したクエン酸は鉄(III)を安定化させ、金属亜鉛との酸化還元反応を妨害する恐れもあるので、クエン酸を加えない塩化鉄(III)のみの溶液に金属亜鉛を溶解した溶液も同時に定量した。

この方法により作成した検量線をFig. 1に示す。クエン酸の有無によらず添加した金属亜鉛量と鉄(II)定量値には良好な相関が見られ、試料中の金属亜鉛含有率として20mass%程度まで（試料量0.5gの場合）直線性のよい検

量線が得られた。また酸化亜鉛の共存は定量には影響を及ぼさないことも確認できた。

一方、クエン酸の共存は検量線勾配を大きく増大させた。そこでクエン酸添加量を変化させ、ニクロム酸カリウム消費量への影響を調査した。結果をFig. 2に示す。クエン酸添加量が0~0.1gまでは、クエン酸添加量の増大に伴ってニクロム酸カリウム消費量はほぼ直線的に増大し、添加したクエン酸量に対してモル比で1/3のクロム(VI)が過剰に消費された。またクエン酸添加量が0.3g(鉄(II)生成量とほぼ等モル)以上になるとニクロム酸消費量はほぼ一定になった。本実験で用いた常温での反応条件下ではクエン酸単独および金属亜鉛を添加しない塩化鉄(III)-クエン酸溶液はニクロム酸カリウムを消費しない。またFig. 2に示すように金属亜鉛とともに多量の酸化亜鉛を溶解した溶液でもニクロム酸消費量は、金属亜鉛だけを溶解したものと変わらないことから、亜鉛(II)の共存はニクロム酸カリウム

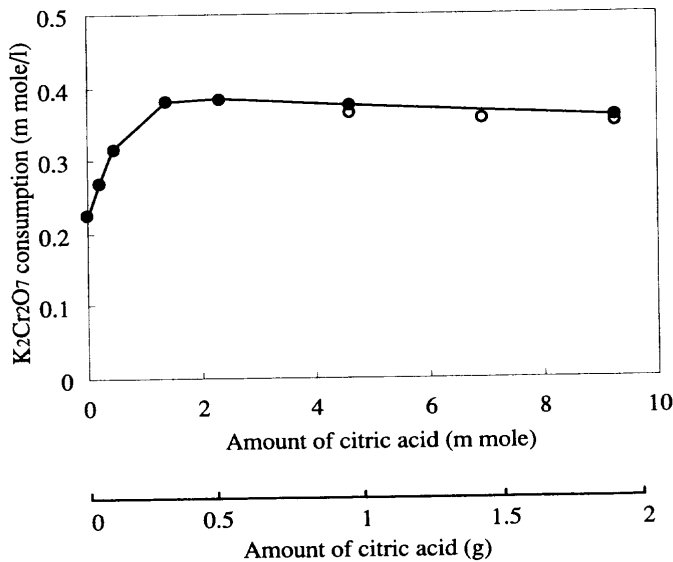


Fig. 2. Effect of citric acid to the consumed amounts of dichromate.

●: Zn 0.05g added, ○: Zn 0.05g and ZnO 0.45g added

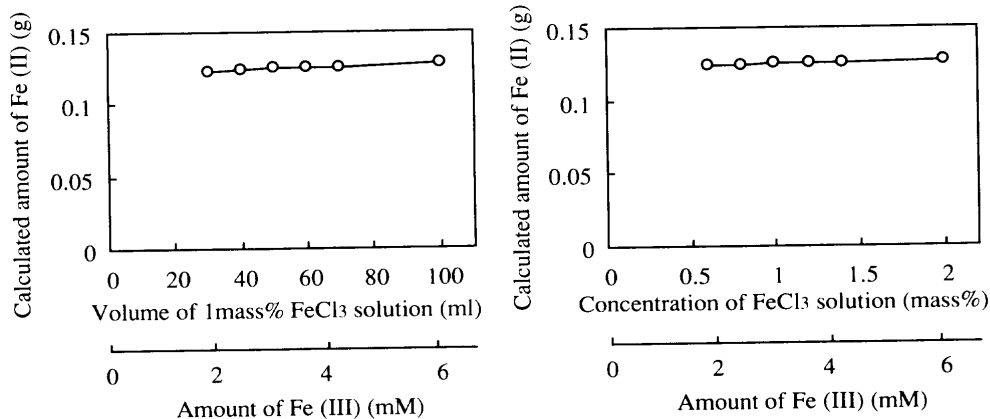


Fig. 3. Effect of volume and concentration of FeCl₃ solution on calculated Fe(II). Zn: 0.05 g (0.76 mmole), ZnO: 0.45 g (5.53 mmole), Citric acid: 1 g

消費量の増大には関与していない。これらの事実より、クエン酸共存下で金属亜鉛を鉄(III)で溶解した溶液にクロム(VI)を加えた時に、クロム(VI)の消費量が増大する事実を説明するものとして以下のような可能性が考えられる。ひとつはクロム(VI)によるクエン酸の酸化に鉄(II)が関与するというもの、もうひとつはクエン酸の共存により、クロム(VI)の鉄(II)によるクロム(III)までの酸化が妨害されるというものである。いずれにせよクロム(VI)がクロム(III)に還元される際には、クロム(V)およびクロム(IV)を経ることが知られており⁷⁾、反応機構は単純ではないと考えられ、今後の検討を要する。

クエン酸をさらに多量に(5g程度)添加していくと、ニクロム酸消費量はむしろ若干減少する傾向が見られた。これは多量に共存するクエン酸が酸として働いて金属亜鉛を溶解するため、鉄(III)と金属亜鉛との定量的な酸化還元反応を阻害したものと考えられる。

従ってクエン酸を0.3~1g程度添加した場合には添加量による滴定値の変動はなく、さらに検量線勾配が増大して分析感度も向上することから、定量法として問題ないといえる。

なお鉄(III)-クエン酸溶液は長時間放置すると、光還元されて鉄(II)-クエン酸錯体となるので、クエン酸は反応時に試料と同時に添加することにした。

また金属亜鉛溶解時に、超音波攪拌によって溶液の温度が上昇すると、金属亜鉛がクエン酸によって水素を発生しながら溶解する現象が見られたので、超音波攪拌は流水中で溶液を冷却しながら行った。

3.2.1.3 分析条件の最適化

金属亜鉛溶解に用いる塩化鉄(III)溶液の濃度および量の影響を調査した。結果をFig. 3に示す。

金属亜鉛量に対して過剰量の鉄(III)が共存していれば、濃度、溶液量は分析値には影響しないことが確認できた。そこで滴定のしやすさなどから1mass%塩化鉄(III)溶液50mlに試料0.5gを加えて反応させることとした。

クエン酸の添加量は3.2.1.1および3.2.1.2の検討結

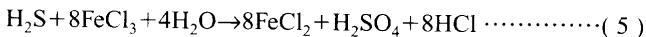
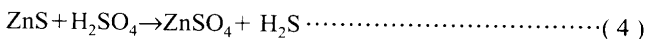
果から1gとした。

3.2.1.4 共存元素の影響調査および抑制方法の検討

X線回折で存在が認められた金属亜鉛以外の元素および化合物についてその影響を調査した。

亜鉛化合物のうちでは、前述のように、酸化亜鉛の共存は反応溶液のpHを上昇させて水酸化鉄の沈殿を生成させるが、クエン酸の添加により抑制でき、Fig. 1, 2にも見られるように酸化亜鉛0.5g(試料中100mass%相当)の共存まで定量値への影響は見られなかった。

一方、硫化亜鉛の共存は亜鉛定量値を大きく増大させた。硫化亜鉛は塩化鉄(III)-クエン酸溶液とは反応しないので、酸化還元に影響するとは考えられない。おそらくニクロム酸カリウム滴定のための酸濃度調整時に添加した酸により、次式のような反応によって塩化鉄(III)を還元して高値を与えたものと推測される。



そこで硫化亜鉛の溶解度が小さい([Zn][S]= 6.88×10^{-4} : Wurtzite、 6.46×10^{-5} : Sphalerite)こと⁸⁾を利用して滴定前にもろ別することにした。実際の処理ダストでは硫化亜鉛以外にも遊離炭素等の不溶解成分が多量に存在するので滴定時の終点判定を容易にするためにも、滴定前にもろ過が必要である。このろ過操作により硫化亜鉛の影響も合わせて除去できることになり、実際に試薬の硫化亜鉛を0.2g(試料中40mass%相当)まで添加しても金属亜鉛の定量値には影響はないことが確認できた。

亜鉛化合物以外の塩化ナトリウムおよび硫酸カルシウムはともに0.2g(試料中40mass%相当)まで共存しても影響はなかった。

金属鉛は酸化還元電位が金属亜鉛に近く(-0.126V vs. SCE)、化学的性質も亜鉛と類似していることから、その影響が懸念されたが、実際には塩化鉄(III)溶液にはほとんど溶解せず、0.1g(試料中20mass%相当)の共存まで影響のないことが確認できた。しかし、金属鉛の微粉末が共存すると超音波攪拌時に試料が凝集しやすく分析値のばらつきが増大する傾向が見られたので、反応時間を従来の5分から10分に延長して反応が完全に終了するようにした。

なお酸化還元反応後にもろ過を行うことによって、大気との接触時間、接触面積が増し、生成した鉄(II)が空気酸化されることが懸念された。そこで反応後の溶液を密栓せずに放置し、鉄(II)定量値の変動を調べたところ、120分まで放置しても定量値の変動は見られなかった。

3.2.1.5 分析精度

高純度試薬の金属亜鉛および実際試料(試料A)を用いて本法の分析精度を調査した。結果をTable 4に示す。

高純度試薬(99.999mass% up)はアンプル開封後、デシケーター中で約1日保管したものをを用いたため、実際の秤取

Table 4. Analytical precision of metallic Zn.

(1) Metallic Zn (99.999%)

(n = 5, mg)

Added amounts of Zn	30	50
Average	29.3	48.7
precision (σ)	0.518	0.497
RSD (%)	1.77	1.02

(2) Recovered dust sample

(n = 5)

	Analytical value of metallic Zn (mg)	Fraction of metallic Zn (mass%)
Average	35.1	7.01
precision (σ)	0.11	0.22
RSD (%)	3.14	3.14

Table 5. Analytical results of ZnS in the recovered dust sample (Sample A).

(n = 6, mass%)

	Zn as ZnS	Pb	S	Calculated S*
Average	1.11	0.12	0.606	0.561
precision (σ)	0.068	0.014	0.0459	
RSD (%)	6.09	13.7	7.59	

*: S value calculated from contents of Zn and Pb (assuming that Zn and Pb exist as ZnS and PbS)

量よりもやや低値を示したが、相対標準偏差1%程度の良好な精度で分析できることが確認できた。

実際試料では試薬に比べて若干ばらつきが大きいものの試料内の偏析などを考えると充分な分析精度が得られた。

3.2.2 硫化亜鉛定量方法の検討

前述のように硫化亜鉛は塩化鉄(III)-クエン酸溶液とは反応せずにもろ別・回収できる。試薬の硫化亜鉛0.05g(試料中10mass%相当)を用いて2.4.1(1)~(2)の方法で処理後、残さを硝酸(1+1)で加熱溶解して、回収率を調査した。繰返し5回の回収率は $96 \pm 2\%$ とほぼ全量が回収できることが確認できた。

また、処理ダスト(試料A)から回収した残さ中の化合物形態をX線回折で調べたところ、炭素、硫化亜鉛および硫化鉛が検出された。そこで実際試料にも試薬と同様の処理をし、溶液中の亜鉛、鉛および硫黄を定量した結果をTable 5に示す。試料中1~2mass%相当の硫化亜鉛が相対標準偏差6%程度で分析できた。なお定量された亜鉛と鉛がすべて硫化物を形成しているとして計算した硫黄の値を実際に定量された硫黄分析値と比較した。実際の定量値のほうがやや高めではあるが、実際試料中にはX線回折では検出されなかった少量の硫化鉄や硫化カルシウムが含まれている可能性があることから両者はほぼ一致していると考えられ、残さ中の酸可溶性亜鉛を定量することにより、硫化亜鉛が定量できることが確認できた。

Table 6. Analytical results of Zn compounds in the recovered dusts.

(n=5, mass%)

Sample		Metallic Zn	Zn as ZnS	Zn as [ZnO+Zn(OH) ₂]	Total Zn
(1)-A	Ave. σ	37.0 0.18	2.3 0.03	14.7 -	54.0 -
(1)-B	Ave. σ	6.4 0.02	0.6 0.01	12.7 -	19.7 -
(2)-A	Ave. σ	12.0 0.61	0.1 0.05	45.6 -	58.6 -
(2)-B	Ave. σ	2.1 0.21	0.9 0.04	53.5 -	56.5 -

なお酸溶解後の残さをX線回折により同定し、硫化亜鉛と硫化鉛のシグナルは消失して炭素のみが残っていることを確認した。

3.3 電炉ダストの分析

Table 3に示したように、電炉ダスト中の亜鉛化合物は主として亜鉛フェライトと酸化亜鉛である。そこでこの両者の分別にマスプラット氏液による分別溶解法の適用を検討した。しかし常温で約3時間攪拌後の残さ中にもかなり多量の酸化亜鉛の残存が認められ(X線回折法で確認)、この方法では酸化亜鉛の溶解にかなり長時間が必要なことがわかった。そこで処理ダストの分析に用いた塩化鉄(III)-クエン酸溶液による酸化亜鉛の溶解を試みたところ、10分間の超音波攪拌で酸化亜鉛は完全に溶解し、X線回折では亜鉛フェライトのシグナルのみが検出された。

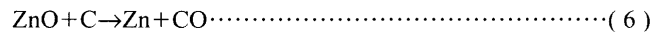
亜鉛フェライトはアルカリ融解により容易に溶液化できることは知られているので¹⁾、全亜鉛量は別途定量し、塩化鉄(III)-クエン酸溶液により溶解した溶液中の酸化亜鉛をICP-AESで直接定量するか、または溶解残さをアルカリ融解後、溶液化してICP-AESで亜鉛フェライトを求めることにより両者の分別が可能であることがわかった。なお試薬0.3g(試料中60mass%相当)を用いて塩化鉄(III)-クエン酸溶液と反応後の亜鉛フェライトの回収率を調査したところ、繰返し5回分析で99±5%と良好な結果が得られた。

3.4 実際試料(処理ダスト)分析への適用

本法を実際試料の分析に適用した。分析結果の一例を

Table 6に示す。試料は異なった2通りの処理条件下で、それぞれ採取場所を変えて2試料ずつを採取したものをを用いた。

全亜鉛、金属亜鉛ともかなり含有率の異なる試料であるが、金属亜鉛では数mass%~数10mass%まで、硫化亜鉛では0.1~数mass%まで良好な精度で分析できた。なお試料(1)は(2)に比べて金属亜鉛の割合が大きいが、試料(1)回収時の炉頂温度は(2)回収時に比べて約100°C高かったことが確認されており、これによって



のような反応が進んだことが考えられ、状態図から予想される結果とも一致した。

4. 結言

以上、電炉処理ダスト中亜鉛化合物の形態別定量法を検討し、金属亜鉛は塩化鉄(III)との酸化還元反応を利用した間接滴定法、硫化亜鉛は不溶解残さを酸溶解してICP-AESにより定量する方法を確立した。

なお酸化亜鉛と水酸化亜鉛は含量にして求めているが、水酸化亜鉛は大気中では140~150°Cで分解すること⁹⁾が報告されていることから、示差熱分析法などを用いて加熱による水酸化亜鉛の脱水状態を調査し、加熱・重量測定法等によって両者を分別することを検討中である。

文 献

- 1) S.Ito and T.Azakami: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **104** (1988), 543.
- 2) H.Imai: *Nippon Kagaku Kaishi*, **74** (1953), 834.
- 3) M.Yoshida and M.Arata: *Bunseki Kagaku*, **15** (1966), 441.
- 4) T.Nakamura and H.Sasuga: *Bunseki Kagaku*, **29** (1980), 825.
- 5) Y.Ohkura: *Bunseki Kagaku*, **27** (1978), 477.
- 6) JIS M 8213: 鉄鉱石中酸化第一鉄定量方法, 日本規格協会, 東京.
- 7) E.S.Gould: *Acc. Chem. Res.*, **19** (1986), 66.
- 8) 新実験化学講座15巻, 日本化学会編, 丸善, (1976), 113.
- 9) P.Lashchenko and D.Kompanski: *J. Appl. Chem., USSR*, **8** (1935), 628.