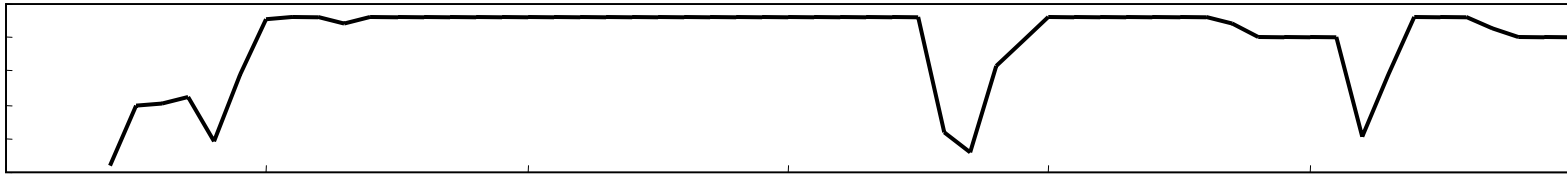


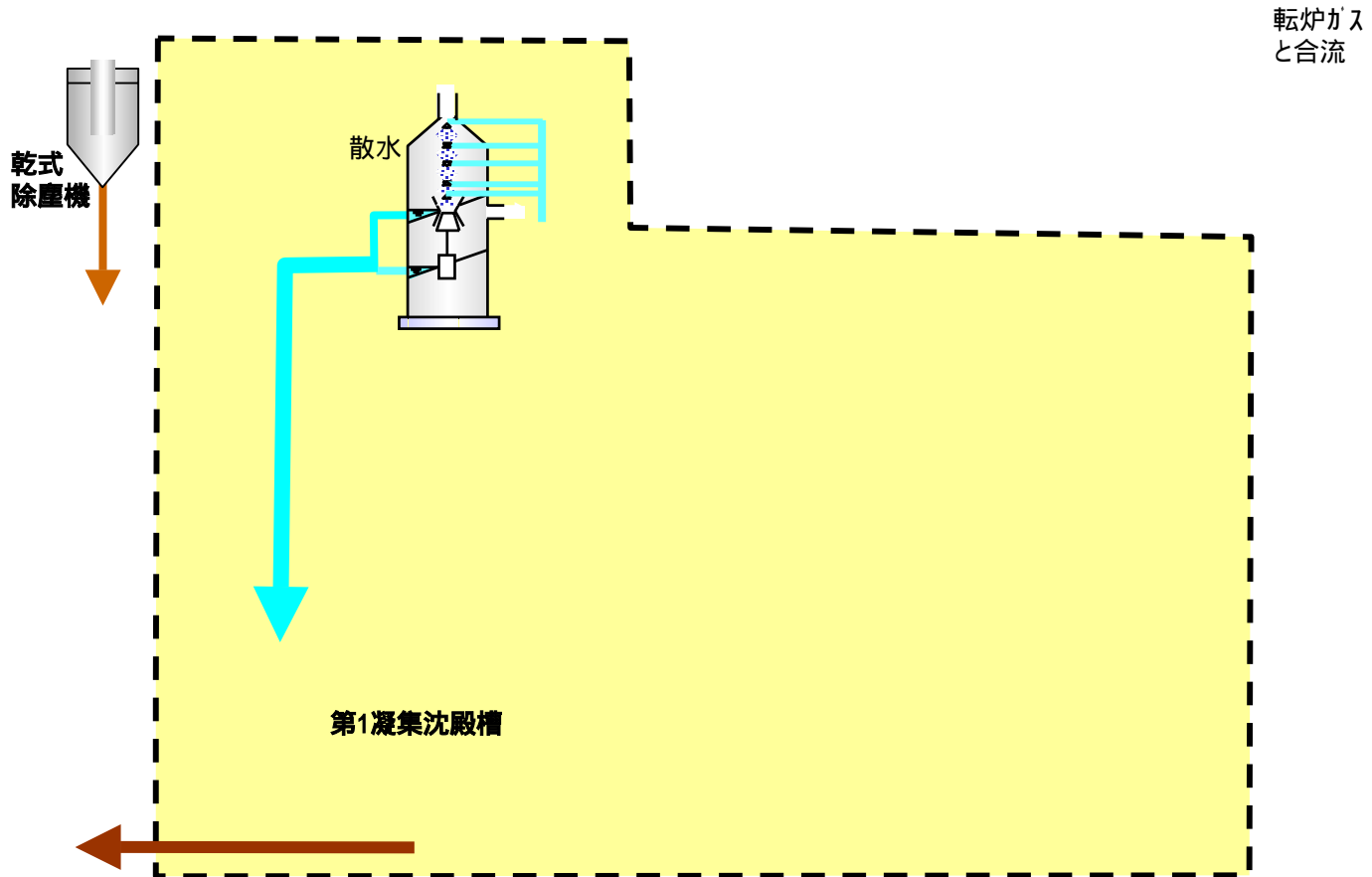
# 稼働後の水バランスと シアン化合物挙動の評価

# 内 容

- 1 . ダスト精錬炉シアン測定計画と測定方法
- 2 . ダスト精錬炉の水バランス
- 3 . ダスト精錬炉のシアンバランス
- 4 . 改造前後のシアン化合物挙動の解析
- 5 . 参考資料

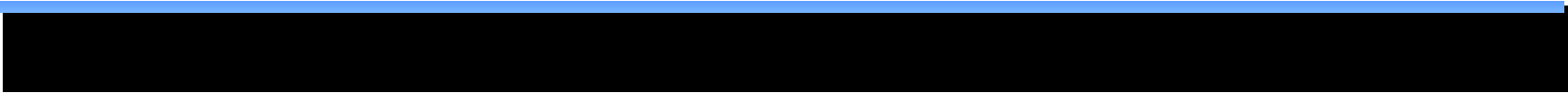


# サンプル採取位置



# 調査方法

循環



# ダスト精錬炉水バランス（設備改造前後の比較）

## 設備改造前水バランスまとめ（冬期）

	項目	水量 (m <sup>3</sup> /h)	
Input	炉頂装入物 持込水分	1.3	装入物量実測値 水分実測値
	補給水	1.5	補給水実績値
	製鋼回収ガス 凝縮水	0.9	タンク車実測値
	湿式除塵機内 洗浄水	2.0	カタログ値
	合計	5.7	
Output	脱水スラッジ 随伴	0.4	スラッジ量実績 水分実測値
	回収ガス持出	1.5	計算値
	凝集沈殿槽 蒸発量	0.5	計算値(凝集沈殿槽)
	冷却塔で蒸発	3.1	計算値
	ミスト飛散	0.2	計算値
	合計	5.7	

## 設備改造後水バランスまとめ（第1回）

	項目	水量 (m <sup>3</sup> /h)	
Input	炉頂装入物 持込水分	0.9	装入物量実測値 水分実測値
	補給水	5.2	補給水実績値
	合計	6.1	
Output	脱水スラッジ 随伴	0.7	スラッジ量実績 水分実測値
	回収ガス持出	0.9	実測値
	凝集沈殿槽 蒸発量	1.0	計算値(第1、2凝集 沈殿槽)
	ブロー水	3.3	ブロー水実測値
	保有水量差	0.2	Input合計との差
合計	6.1		

# ダスト精錬炉水バランス（設備改造後まとめ）





# ガス中シアン濃度の変動要因

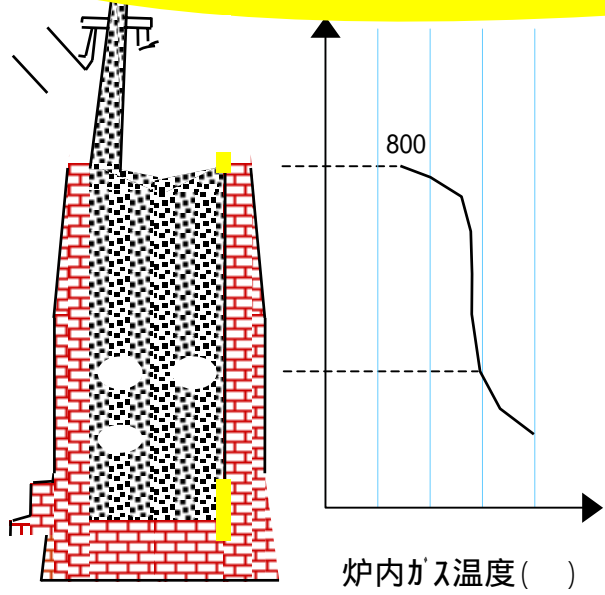
低シアン濃度のAグループに比べて、高シアン濃度のBグループの炉頂ガス温度が高く、CO<sub>2</sub>濃度が低い。



熱力学的には高温、低CO<sub>2</sub>の方が、シアン平衡濃度が高い。  
 このために、Bグループのシアン濃度が高いと考えられる。  
 1日内のCN濃度の変動もガス温度、CO<sub>2</sub>の変動の影響と考えられる。

表 日毎のガス中CN濃度と操業要因との関係

		炉頂ガス		ガス中CN濃度		参考	
		ガス温度 ( )	CO <sub>2</sub> (%)	炉頂ガス:G1 (ppm)	回収ガス:G2 (ppm)	温度 ( )	CO <sub>2</sub> (%)
Aグループ (低CN)	第1回	670	4.1	50	59	580-790	2.8-4.4
	第2回	592	3.9	55	86	540-670	3.1-5.3
	第4回	710	3.1	37 ± 7	38 ± 1	680-780	2.6-3.2
	第5回	657	2.9	80 ± 12	72 ± 8	620-750	2.5-4.1
Bグループ (高CN)	第3回	770	2.8	160 ± 35	93 ± 28	610-820	2.8-5.2
		対Aグループ		2.9倍	1.5倍		



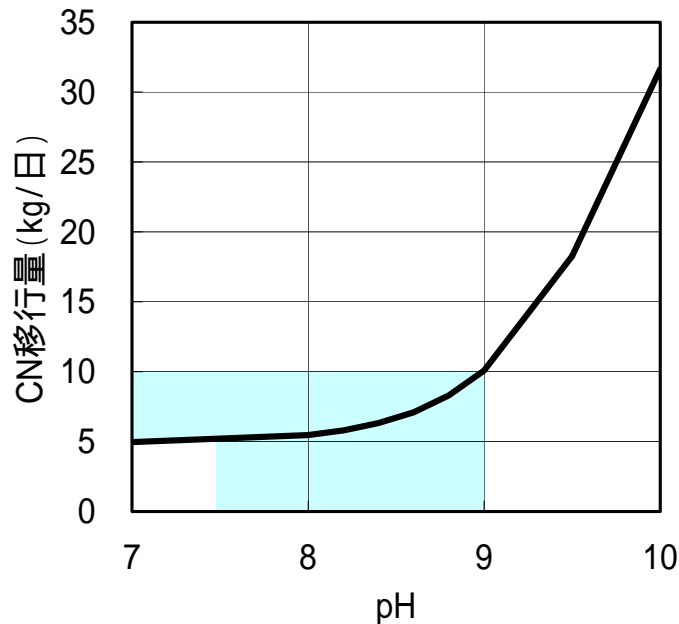
# ダスト精錬炉シアンバランス測定結果

炉頂ガスから循環水へのシアン移行量:

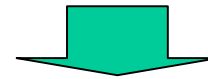
# ガスから循環水へのシアン移行量

ガス変動を把握した第3～5回の平均的なガス中CN濃度(92 ppm-dry、75 ppm-wet)、持込み水量(8.3 m<sup>3</sup>/h)を用いて、気液間のシアン平衡と液中のHCN解離平衡により、ガスから循環水へのシアン移行量を算出(第3回資料3-3による)。

CN移行量 = 持込み水量 × 回収ガスと平衡する水中CN濃度 ([HCN]+[CN<sup>-</sup>])<sub>e</sub>



平衡計算から、pH 7.5～9.0の循環水へのシアン移行量は、5～10 kg/日 (左図)



測定値から求めたシアン移行量  
5～8 kg/日は、平衡値の範囲内にあり、  
妥当な値と考えられる。

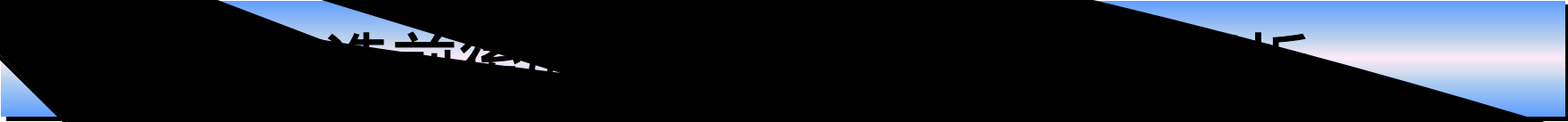
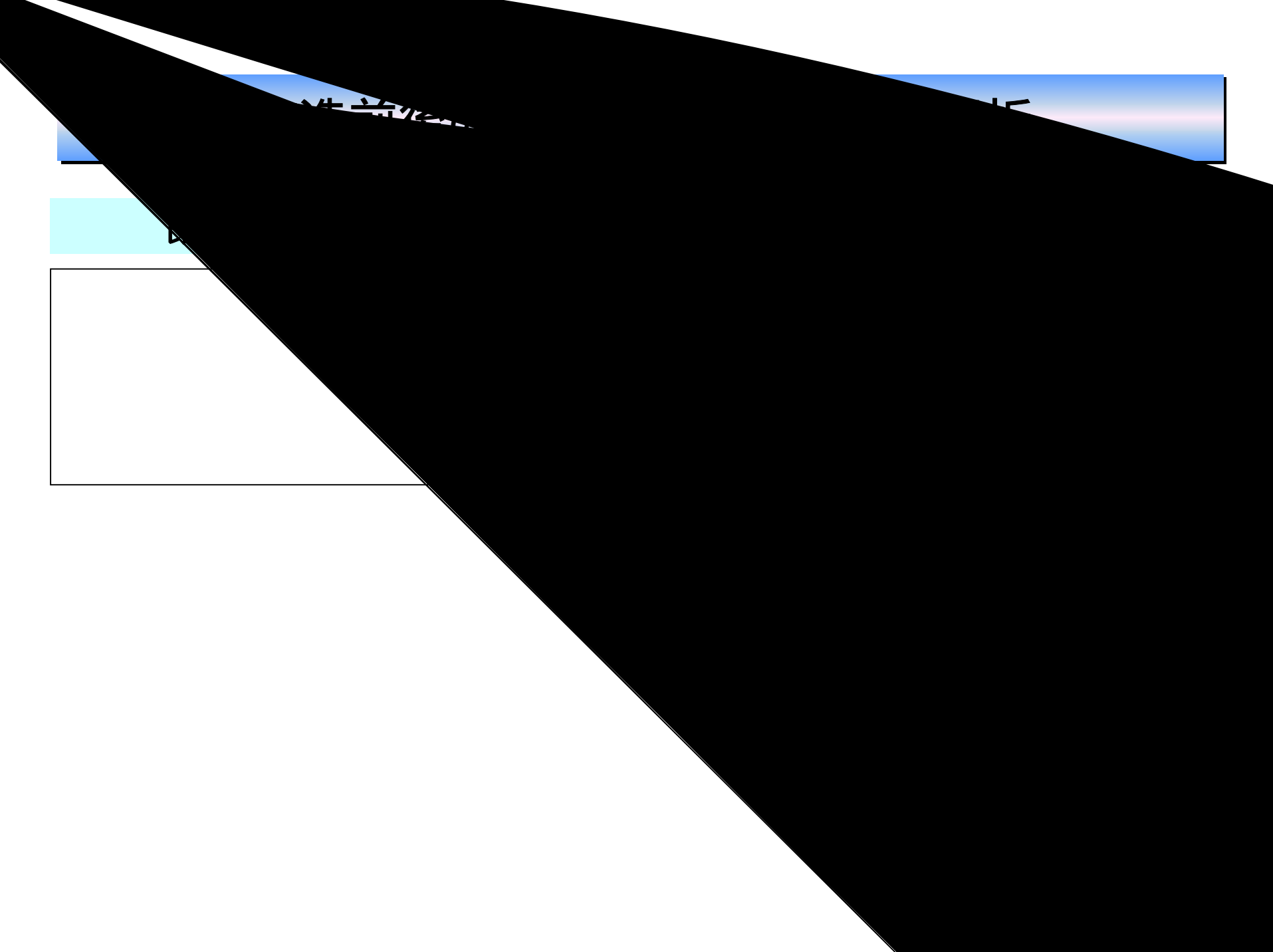
ガス中シアン濃度の変動とシアン平衡を加味すれば、シアンバランスは取れている。

図 気液間のシアン平衡から算出した循環水へのCN移行量

【参考】  $\text{HCN}(\text{in gas}) = \text{HCN}(\text{in liquid}) \quad K_1$   
 $\text{HCN} = \text{H}^+ + \text{CN}^- \quad (\text{in liquid}) \quad K_2$

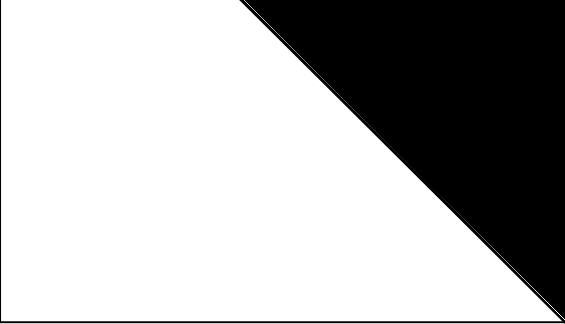
$([\text{HCN}] + [\text{CN}^-])_e = K_1 P_{\text{HCN}} (1 + K_2 / [\text{H}^+])$





生 命 火 花

五



スラジ含有シアン量は5～7kg/日

スラジの全CN濃度 200mg湿/kg程度

スラジの発生量 30t/日

スラジ含有CN量;  $200\text{mg/kg} \times 30\text{t/日} = 6\text{kg/日}$

## 改造前

排水量は、スラジ随伴水(0.4m<sup>3</sup>/h)とミスト(0.2m<sup>3</sup>/h)の0.6m<sup>3</sup>/h。

循環水の全シアン濃度は、69～278mg/lの高濃度を予想。

実際には、操業条件により、数100mg/lになったことも予想。

## 改造後

排水量は、スラジ随伴水とブロー水の2.4～4.4

図 ブロー水量と循環水の全シアン濃度

\*スラジの含有シアン量を6kg/日と仮定

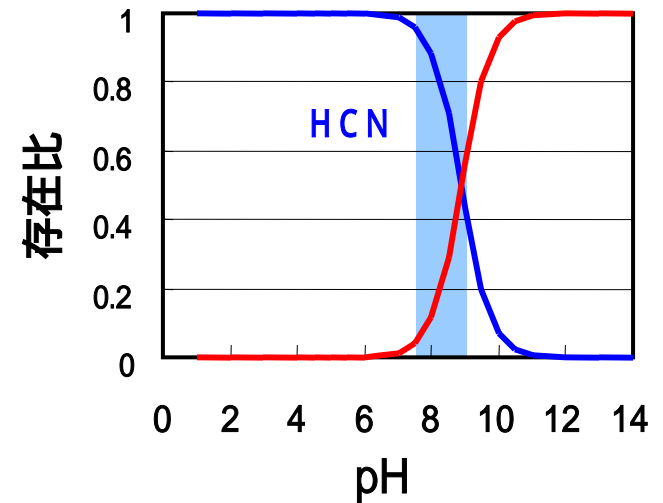
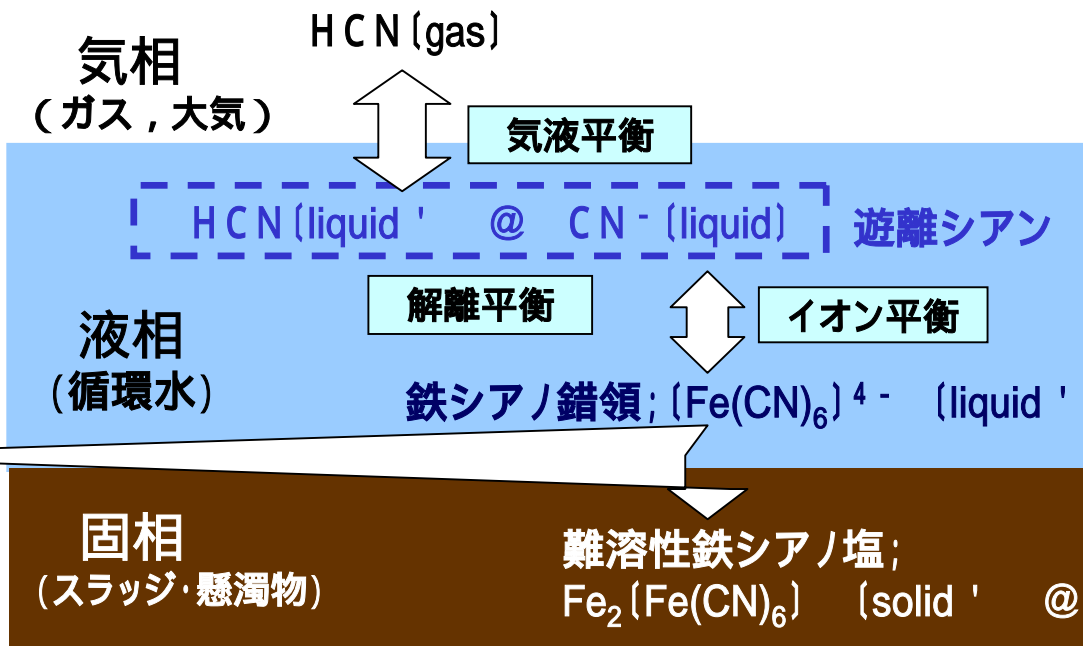


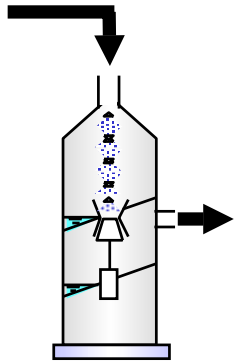
# シアン物の化学形態と平衡関係

水相のpHが高くなると、 $\text{CN}^-$ 、鉄シアノ錯体が増える。

\* 鉄シアノ錯体  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  は、pH7.7~10で生成、9.0~9.5で最大濃度(平衡計算結果)

鉄シアノ錯体  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  は、pHが低下すると、難溶性シアノ塩  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  で析出





**図 湿式除塵機内の気液平衡計算結果**

\* 平衡計算ソフトPRO

# 全シアン濃度の推定

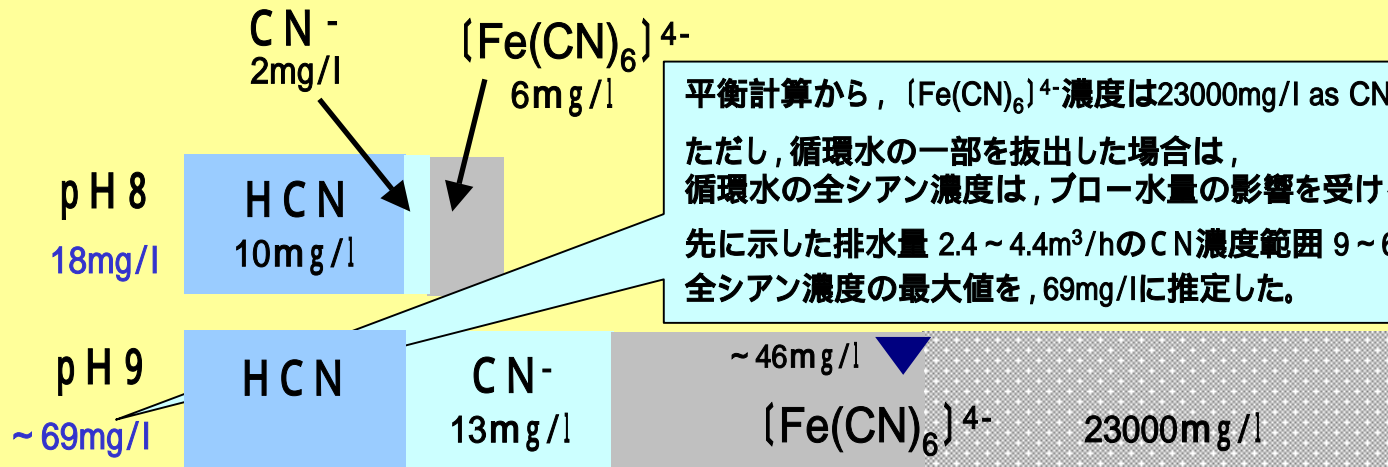
全シアンは、遊離シアン(HCN, CN<sup>-</sup>) と 鉄シアノ錯体 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>

鉄シアノ錯体 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>は、pHが9.0～9.5で高濃度に生成

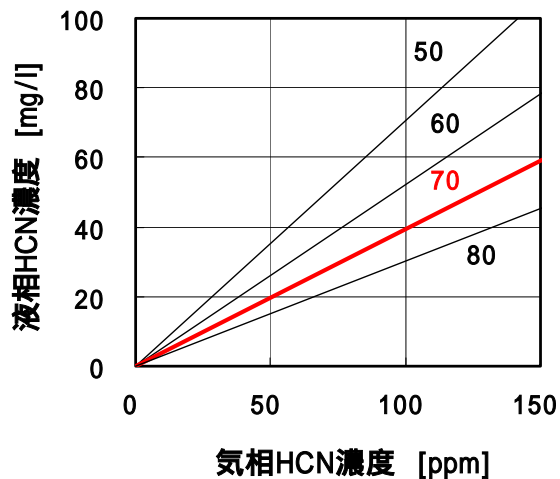
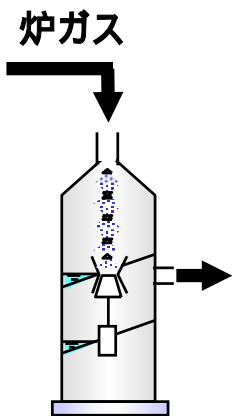
$$* \text{安定化定数 } K_6 = 10^{24} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}$$

第4回測定(2月17日)結果, 回収ガスのHCN濃度38ppm-dryにおける  
全シアン濃度の計算結果

## 溶解性全シアン濃度の構成 (as CN)



平衡計算から, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>濃度は23000mg/l as CNと算出。  
ただし, 循環水の一部を抽出した場合は,  
循環水の全シアン濃度は, プロー水量の影響を受ける。  
先に示した排水量 2.4～4.4m<sup>3</sup>/hのCN濃度範囲 9～69mg/l から  
全シアン濃度の最大値を, 69mg/lに推定した。



図A 湿式除塵機内の気液平衡計算結果

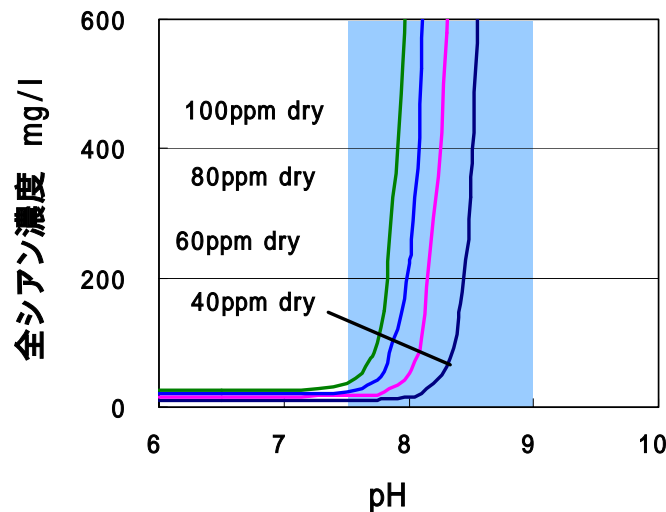
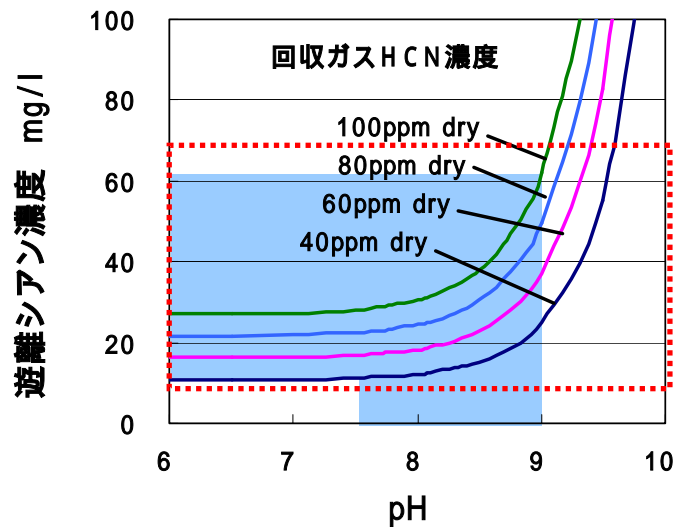
\* 平衡計算ソフトPRO

HCN ; 40 ~ 100 ppm-dry , 70 , pH7.5 ~ 9.0



遊離シアン濃度 11 ~ 62mg/l  
全シアン濃度 11 ~ 69mg/l

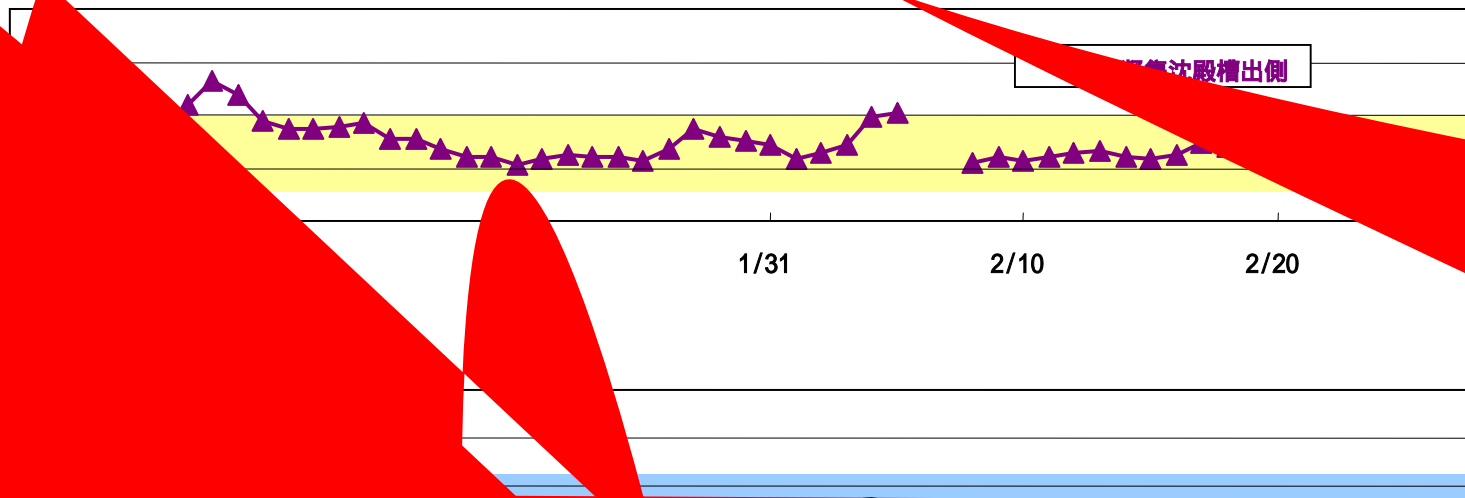
遊離シアン濃度 5 ~ 10mg/l  
全シアン濃度 15 ~ 60mg/l



フロー水量  
2 ~ 4m<sup>3</sup>/h  
における  
シアン濃度の  
範囲  
9 ~ 69mg/l

図B 循環水のシアン濃度の計算結果

# 循環水のpHとシアン濃度・鉄濃度



循環水

沈殿槽出側











# ダスト精錬炉シアン調査結果まとめ

## 1. ダスト精錬炉シアン測定

総合的なサンプリングを5回実施。循環水中シアン濃度は改造前に比べて大幅に低減した。炉頂ガス中シアン濃度は、日内、日間の変動が大きく、炉頂ガスの温度とCO<sub>2</sub>濃度の変動によるものと考えられる。

## 2. ダスト精錬炉の水バランス

間接冷却設備設置後、ダスト精錬炉の水バランスは取れている。

## 3. ダスト精錬炉のシアンバランス

ガス中シアン濃度変動範囲と気液のシアン平衡を加味すれば、ダスト精錬炉のシアンバランスは取れている。

## 4. 改造前後のシアン挙動の解析

改造前に比べて、循環水のシアン濃度が大幅に低減した理由

- ・循環水の一部抜出しによる循環水系内におけるシアン濃縮の回避
- ・凝集沈殿槽の増設による懸濁物濃度の低減による鉄シアノ錯体の生成抑制



## 5 . 參考資料

# 測定結果一覧(ガス、ダスト)

# 測定結果一覧(循環水)

第2、3回のSSを高めた操業でも、循環水中T-CNは低い。

名称	記号	種類	分析項目	単位	第1回 (1/18)	第2回 (1/27)	第3回 (2/14)	第4回 (2/17)	第5回 (2/28)
第1凝沈槽 出側	W2	懸濁 水	T-CN/F-CN	mg/l	60 / 9.5	30 / 9.0	23 / 8.0	15 / 9.5	
			pH/温度	(-)/	8.9 / -	7.9 / 53	7.5 / 59	7.5 / 56	
			Fe/Zn	mg/l	124 / 5.5	1300 / 92	411 / 19	1600 / 75	
			SS	mg/l	4700	5300	5000	4500	
			T-CN/F-CN	mg/l	60 / 9.0	29 / 9.0	19 / 8.0	14 / 6.5	
			Fe/Zn	mg/l	25 / <0.05	9.4 / <0.05	6.3 / <0.05	7.5 / <0.05	
			SS	mg/l	180	76	980	540	
			T-CN/F-CN	mg/l	60 / 9.5	30 / 8.5	19 / 8.5	15 / 6.5	
			pH/温度	(-)/	8.1 / -	8.4 / 41	8.2 / 51	8.1 / 53	
			Fe/Zn	mg/l	23 / <0.05	190 / 9.6	210 / 11	8.6 / 0.23	
			SS	mg/l	3.7	670	1300	17	
			T-CN/F-CN	mg/l	55 / 9.0	29 / 8.5	15 / 8.5	15 / 6.5	
			Fe/Zn	mg/l	22 / <0.05	9.5 / <0.05	4.5 / 0.06	3.6 / <0.05	
			T-CN/F-CN	mg/l	55 / 9.0	28 / 9.0	18 / 7.5	14 / 6.0	
			pH/温度	(-)/	8.5 / -	9.1 / 34	8.4 / 39	8.6 / 38	
			Fe/Zn	mg/l	23 / <0.05	21 / 0.57	66 / 3.1	15 / 0.49	
SS	mg/l	1.3	63	400	49				
T-CN/F-CN	mg/l	55 / 8.0	28 / 8.0	17 / 7.5	14 / 5.0				
Fe/Zn	mg/l	23 / <0.05	9.5 / <0.05	4.2 / 0.06	3.5 / <0.055				

# 測定結果一覧(回収ガス凝縮水)

名称	記号	分析項目	単位	第1回 (1/18)	第2回 (1/27)	第3回 (2/14)	第4回 (2/17)	第5回 (2/28)
湿式除塵機出側	GD1	T-CN	mg/l	50	29	22	15	25
ゴックル弁手前	GD2	T-CN	mg/l	21	19	8.5	6.5	-
転炉ガス合流直前	GD3	T-CN	mg/l	4.0	15	13	4.0	5.7
転炉ガス合流後	GD4	T-CN	mg/l	2.0	8.0	17	1.0	1.0
熱風発生炉	GD5	<del>T-CN</del>	mg/l	<del>2.0</del>	<del>7.0</del>	3.2	<del>4.0</del>	<del>2.2</del>
No.1スプレッドライナー	GD6	T-CN	mg/l	6.0	7.0	6.0	5.0	8.4
No.2スプレッドライナー	GD7	T-CN	mg/l	6.5				

# ダスト精錬炉水バランス (第2回、第3回)

設備改造後水バランスまとめ (第2回-1/27)

設備改造後水バランスまとめ (第3回-2/14)

項目

Input	炉頂装入物 持込水分	1.0	装入物量実測値 水分実測値
	補給水	11.9	補給水実績値
	合計	12.9	
	脱水スラッジ 随伴	0.7	スラッジ量実績 水分実測値
	回収ガス持出	0.7	
Output	プロセス水	1.0	
	プロセス水	7.7	
	合計	12.9	

ウ & タ



# ダスト精錬炉水バランス (第4回、第5回)

設備改造後水バランスまとめ (第4回-2/17)

設備改造後水バランスまとめ (第5回-2/28)

	項目	水量 (m <sup>3</sup> /h)	
Input	炉頂装入物 持込水分		装入物量実測値 水分実測値
	補給水		補給水実績値
	合 計		
Output	脱水スラッジ随伴		スラッジ量実績 水分実測値
	回収ガス持出		実測値
	ブロー水		ブロー水実測値
			Inp
	合 計		





# ダスト精錬炉シアンバランス 第3回 ( 2006/2/14 )

	項目	採取場所	CN量 (kg-CN/日)	CN濃度 分析値	流量	サンプリング時刻
Input	炉頂ガス	湿式除塵機 入側:G1	87 ~ 130	130、170、200 (ppm)	24 kNm <sup>3</sup> /h	13:41 ~ 14:28
	回収ガス 凝縮水	凝縮水配管: GD1 ~ GD7	2.1	22 mg/l (平均値)	3.9 m <sup>3</sup> /h	14:32 ~ 16:10
	Input合計		89 ~ 130			
Output	回収ガス	湿式除塵機 出側 : G2	43 ~ 80	65、120、120 (ppm)	24 kNm <sup>3</sup> /h	15:46 ~ 16:25
	脱水スラッジ	脱水スラッジ: D1	7.2	460 mg/kg (乾へ-ス)	0.65 dry-t/h	19:00
	シアン水処理 設備へ拔出	湿式除塵機 入側 :W4	3.3	18 mg/l	7.7 m <sup>3</sup> /h	14:56
	Output合計		53 ~ 90			

バランスをとるためには、炉頂ガスCN量 - 回収ガスCN量 = 8.4(kg/日)  
(ガス中シアン濃度差で 991腎 h.は争獄)

# ダスト精錬炉シアンバランス 第4回 ( 2006/2/17 )

Input

Output

# ダスト精錬炉シアンバランス 第5回 ( 2006/2/28 )

Input=Output とするためには、炉頂ガスから循環水へのシアン移行量(炉頂ガス-回収ガス) = 5.1 kg/日 ←— 脱水スラジ5.6kg/d + 抜き出し1.4kg/d - 凝縮水1.9kg/d (ガス中シアン濃度差で 7 ppm に相当し、ガス中CN濃度の変動内に収まる)

	項目	採取場所	CN量 (kg-CN/日)	CN濃度 分析値	流量	サンプリング時刻
Input	炉頂ガス	湿式除塵機 入側:G1	45 ~ 61	68、73、91 (ppm)	24 kNm <sup>3</sup> /h	13:36 ~ 14:11
	回収ガス 凝縮水	凝縮水配管: GD1 ~ GD7	1.9	20 mg/L (平均値)	4.0 m <sup>3</sup> /h	11:30 ~ 16:20
	Input合計		47 ~ 63			
Output	回収ガス	湿式除塵機 出側 : G2	43 ~ 53	64、78、80 (ppm)	24 kNm <sup>3</sup> /h	15:00 ~ 15:40
	脱水スラジ	脱水スラジ: D1	5.6	290 mg/kg (乾へ-ス)	0.80 dry-t/h	15:00
	シアン水処理 設備へ抜出	湿式除塵機 入側 :W4	1.4	27 mg/L	2.2 m <sup>3</sup> /h	15:30
	Output合計		50 ~ 60			

