


(このページは自動生成されるので提出しません)

選択塩化法による電炉ダストからの亜鉛リサイクルプロセスの開発

Development of Zinc Recycling Process from EF Dust using Selective Chlorination Method

母里修司、武内喜則、若林信久、八馬進、庵崎雅章、太田辰夫、本庄昭郎、正木基身、(株式会社キノテック)

松浦宏行(東京大学)

鉄鋼製造プロセスの1手法である電気炉法においては、近年の亜鉛めっき鋼板の普及に伴い鉄源として亜鉛メッキ鋼板の使用が増えている。電気炉の操業においては、高温での溶解に伴いダストが発生し、その発生量は国内で年間約 40 万トン、全世界では年間約 800 万トンに達すると推計している。その電気炉ダストには亜鉛めっき鋼板に起因する 20~35%の亜鉛が含有されているが、多くはダスト処理業者により粗酸化亜鉛として分離し、その後亜鉛精錬メーカーによって金属亜鉛へと精錬される。著者らは、選択塩化法を用いることにより1プロセス3工程にて、極めて高い経済合理性が成り立ちかつ LME Grade (99.995%以上)を満たす高純度金属亜鉛へのリサイクルプロセスを開発したので報告する。

## 1. 緒言

亜鉛めっき鋼板を含むスクラップを主に使う鉄鋼製造プロセスの1手法である電気炉においては、国内で年間約 40 万トン、全世界では年間約 800 万トンのダストが発生する。近年防錆化の市場要求から亜鉛めっき鋼板の生産量が増えており、それに伴い亜鉛めっき鋼板のスクラップも増えている。したがって電気炉にて発生するダストには 20~35%の亜鉛が酸化物の形態にて含有しているが、多くはダスト処理業者により鉄と分離と同時に、粗酸化亜鉛として取り出し、その後亜鉛精錬メーカーによって金属亜鉛へと精錬される。我々は、選択塩化法を用いることにより1プロセス3工程にて、極めて高い経済合理性が成り立ちうる、金属亜鉛及び加炭材への回収プロセスを開発したので報告する。

## 2. プロセスの概要

### (1) 従来技術

現在、電炉ダストはウェルツキルン法などにより処理され、不純物を多く含む粗酸化亜鉛は亜鉛精錬会社へ、残渣(クリンカー)は産業廃棄物として埋立て処分されている。この炭素還元工程では電炉ダスト中の酸化亜鉛は一旦炭素還元されるが蒸発後再酸化され、最終的には亜鉛分がおよそ 60%程度の粗酸化亜鉛として回収される。その後亜鉛精錬会社にて金属亜鉛へと精錬される。

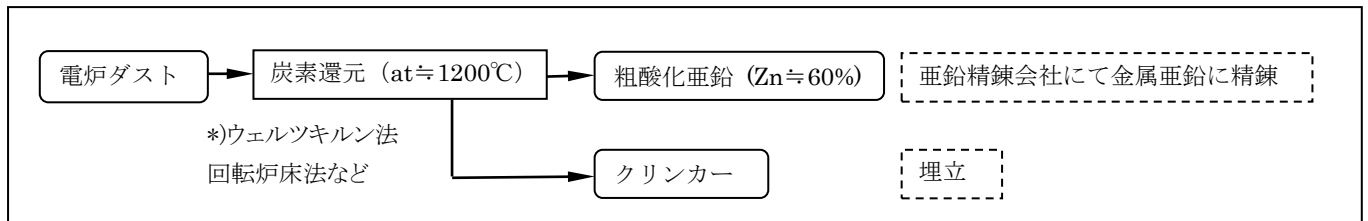


図 1. 従来法による電炉ダスト処理プロセス

### (2) 選択塩化法による本プロセス

本法では、選択塩化法を用いることにより電炉ダストにおける酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及びジンクフェライト (鉄亜鉛酸化物:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) 中の鉄は酸化鉄として残存させ、亜鉛のみ塩化させる。それによって、塩化亜鉛を後工程の電気分解によって金属亜鉛として回収することができる。一方、塩化工程残渣に残るダスト中の酸化鉄は還元工程を経て、加炭材として鉄鋼製造プロセス(電気炉等)に戻すことができる。

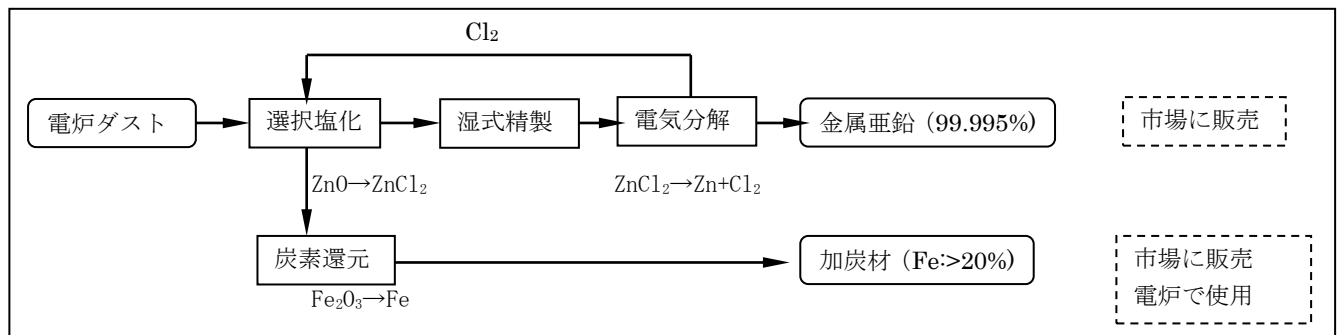
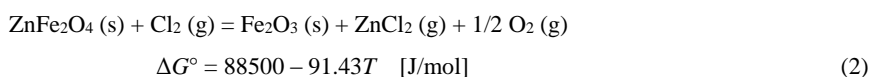
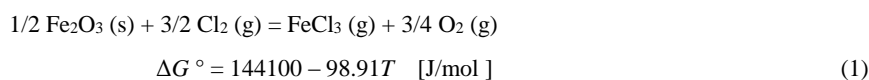


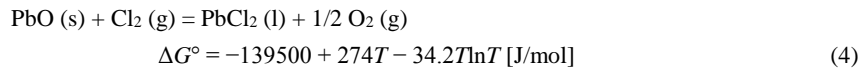
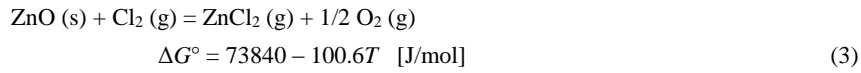
図 2. 選択塩化法を用いた電炉ダスト処理プロセス(キノテック法)

## 3. 実験の進捗状況

### (1) 選択塩化の原理

1023K 付近における各酸化物の塩化反応は下記のように考えられており、塩化反応の標準ギブズエネルギー変化から、1023 K 程度の温度において亜鉛と鉛の塩化反応は起こりやすい一方で、塩化鉄の生成は標準状態では難しい。





空気と塩素の分圧を図 3. の網掛けの領域に制御することにより、ダスト中に含有する酸化鉄の塩化を抑え酸化亜鉛の塩化を選択的に進めることができる。これにより酸化鉄を塩化させることなく、金属鉄に還元させることにより鉄鋼製造プロセス(電気炉)戻すことができる。また、次工程の精製工程における負荷を減らすことにもなる。この原理を元に塩化工程操業条件を決定し電炉ダストを粗塩化亜鉛と残渣に分離する。

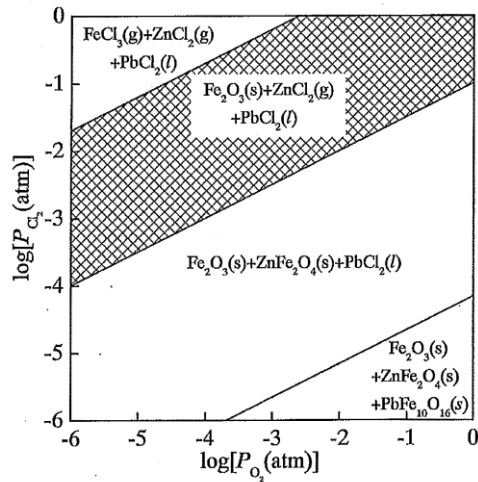


図 3. 1073K における Fe-Zn-Pb-O-Cl 系ポテンシャルダイアグラム (東京大学・松浦准教授による)

## (2) 塩化炉

実用炉においては流動床を用いることを検討しており、実験室にてバッチ式流動床にて実験を進めている。反応器に電炉ダストを入れ、予熱した空気とともに塩素ガスを吹き込み反応器内で流動させる。このとき塩素と空気は 1:9 に保ち、管状炉は 800℃ (1073K) に保つ。気化した塩化亜鉛は冷却され固体として回収し、残渣 (=ダストの残り) はガラスウールにて捕集する。この方式はバッチ炉であるが、ダストの供給を連続的に行う連続流動床を現在製作中である。

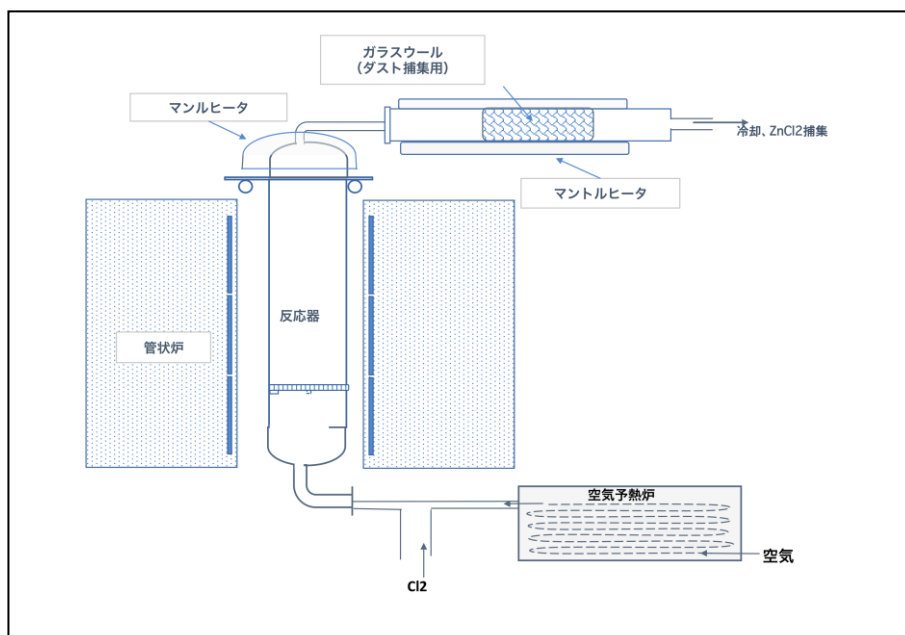


図 4. 流動床実験装置

### (3) 湿式精製

塩化工程で得た粗塩化亜鉛は、選択塩化とはいえ 1%未満の塩化鉄並びに塩化鉛等不純物を含む。高純度の金属亜鉛を得るためには、粗塩化亜鉛の段階にて精製することが必要である。当初は、沸点差を用いて塩化亜鉛を精製分離すべく実験を行っていた。しかし、熔融塩化亜鉛の取り扱いが困難で連続安定操業の支障になる可能性がある。そこで、工業化が容易な湿式による方法にて精製することにした。

湿式精製は、粗塩化亜鉛を水溶液とし、順次薬品を加えて沈殿させ濾別して精製塩化亜鉛を得る。

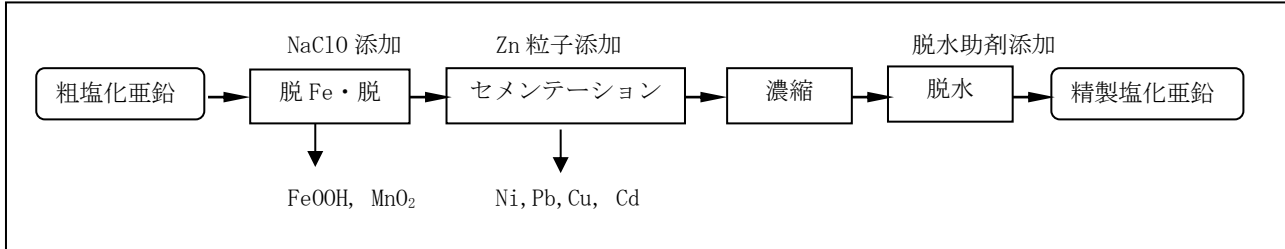


図 5.湿式精製実験

表 1. 湿式精製試料分析値

	粗塩化亜鉛水溶液[mg/l]	脱鉄脱 Mn 濾液 [mg/l]	精製塩化亜鉛 [wt%]
Na	<4700	6512	4.1
Mg	3	1	0.0019
Al	<300	<30	<0.002
K	<6700	<700	0.28
Ca	21	3	0.0053
Cr	<70	<10	<0.0004
Mn	200	<3	<0.0001
Fe	480	<3	<0.0001
Ni	<80	<8	<0.0005
Cu	<460	<50	<0.003
Cd	98	73	<0.0004
Sn	<290	95	<0.02
Pb	<410	<40	<0.003
Zn	77900	60420	41.6

### (4) 電気分解

電炉ダストから選択塩化し、湿式精製することによって得た精製塩化亜鉛を用い電解実験を行った。温度 550℃、電流密度 0.55A/cm<sup>2</sup>の電流条件で電解電圧約 13V で安定した電解が行われた。この電解電圧にはグラファイト電極棒による電圧降下分約 10V を含む。540g の精製塩化亜鉛から、34g の金属亜鉛を回収した。理論電解亜鉛量に対しての比率（電流効率）は 67.0%、分解電圧は 1.4V、液抵抗は 5Ω cm であった。

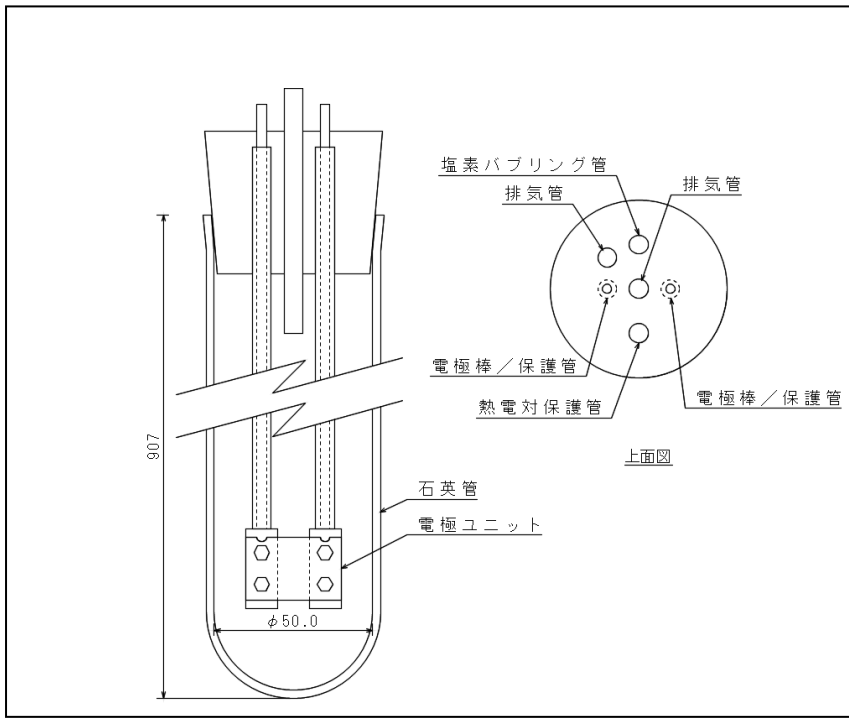


図 6. 電気分解実験装置



図 7. 電気分解によって得た高純度金属亜鉛

(5) 化学成分の推移

上記プロセスにおける化学成分の推移を表 2. にまとめる。本プロセスにより回収した金属亜鉛の化学成分値は ASTM B6 にて規定される LME Grade を満たしている。

表 2. ダストから金属亜鉛までの化学分析値[mass%]

元素	ダスト*1) (主に酸化物)	粗塩化亜鉛*2) (主に塩化物)	湿式精製塩化亜鉛*3) (主に塩化物)	金属亜鉛*4) (主に固溶元素)	LME Grade (ASTM B6-13)
Zn	31.8	49.6	41.6	99.995	99.995
Al	0.37	-	<0.002	<0.0002	0.001 max
Mn	1.51	0.02	<0.0001	<0.0001	-
Fe	22.2	0.05	<0.0001	0.0012	0.002 max
Cu	0.21	0.07	<0.003	<0.0003	0.001 max
Cd	0.11	0.10	<0.0004	0.0002	0.003 max
Sn	0.05	-	<0.02	<0.002	0.001 max
Pb	1.44	0.26	<0.003	<0.002	0.003 max
残部	酸素	塩素	≒0	≒0	Total non zinc 0.005max

分析方法: \*1)蛍光 X 線、\*2), \*3), \*4)ICP

(6) 残渣からの金属鉄回収

選択塩化の利点である残渣に残存した酸化鉄を金属鉄に炭素還元し有効利用する実験を行なった。炭素還元後の残渣を XRD にて解析したところ、Fe の強いピークを確認し、金属鉄に還元されていることを確認した。炭素還元後所定量の炭素を加え、加炭材として市場への販売が可能となる(電炉で使用)。加炭材としての評価は前記 XRD 法による評価の他、臭素メタノール法(ISO5416)により定量した炭素還元残渣+炭素(加炭材)中全金属鉄量 52%、LECO 法による酸素量は還元前試料中 28.6% が還元後 16% となり加炭材としての品質の裏付けとなる結果を得た。

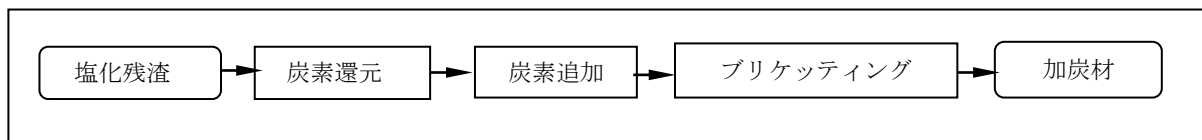


図 8. 実験結果に基づく加炭材製造工程

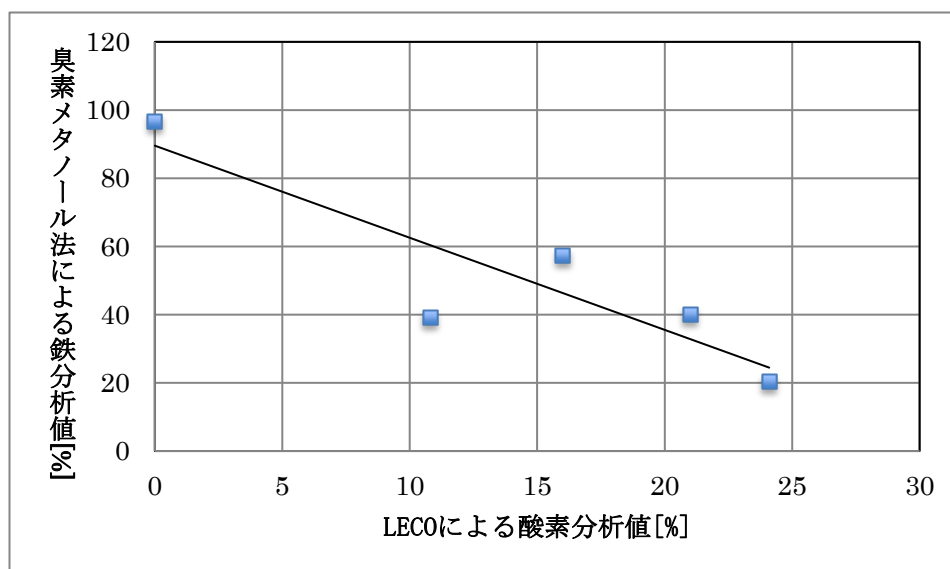


図 9. 残渣の炭素還元後酸素分析値と臭素メタノール法による鉄分値の関係

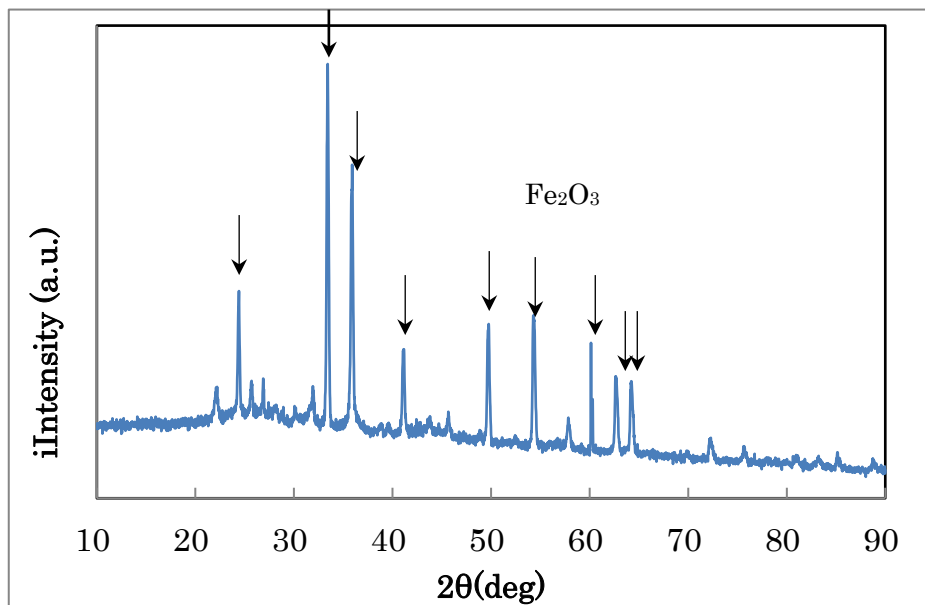


図 10. 炭素還元前残渣の XRD スペクトル

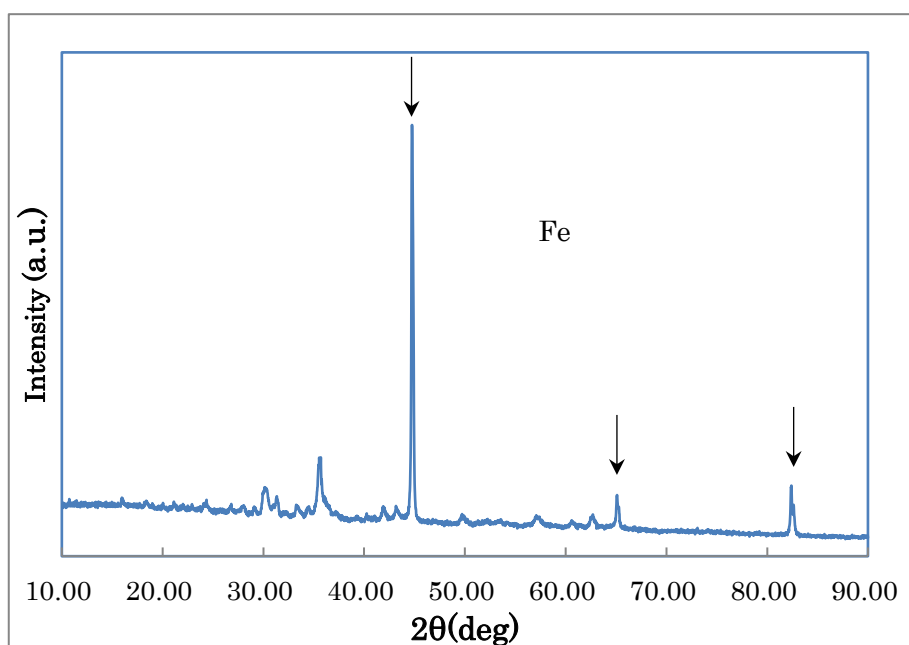


図 11. 炭素還元後残渣の XRD スペクトル

#### 4. 結論

まとめると表. 3 のように電炉ダスト中の亜鉛と鉄は、金属亜鉛と残渣に分離し、電炉ダスト中の有価資源を有効にリサイクルすることができることを確認した。

表 3. 電炉ダストからの亜鉛と鉄の推移 [mass%]

	電炉ダスト	精製塩化亜鉛	電解金属亜鉛	残渣
Zn	31.8	41.6	99.9987	0.24
Fe	22.2	<0.0001	0.0012	43.4

## 5. 今後の展開

実験室にて選択塩化から、電解までの一貫プロセスにおいて高純度亜鉛を得られたことを確認した。来年度からは実プラントに向けて、プラント建設費用算出、製造コストの検討、プラント操業条件の検討を進めていく。

2018年～2020年:実証実験とパイロットプラント設計

2021年以降:パイロットプラント運転

### (参考文献)

1. 松浦宏行、博士論文「金属酸化物の選択的塩化揮発反応の物理化学」
2. F. Tailoka and D. J. Fray: Trans. Instn Min. Metall. C, 1998, vol.107, pp.C60-C64
3. F. Tailoka and D. J. Fray: Trans. Instn Min. Metall. C, 1997, vol.106, pp.C115-C122
4. D. J. Fray: Trans. Inst. Min. Metall. C, 1986, vol.95, pp.C55-C57
5. O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Springer-Verlag, Berlin, 1991), 464, 677, 690, 1493, 1545, 1559, 2340, 2342, 2348 and 2364.
6. 第205・206回西山記念技術講座、「スラグ・ダストの利材化と新しい展開」、社団法人日本鉄鋼協会、平成23年(2011年)6月
7. 経済産業省:「電炉ダスト等からのベースメタルリサイクル事業化可能性調査 報告書」、平成24年(2012年)2月
8. 社団法人日本鉄鋼連盟、「鉄鋼業の副産物の活用」、2005年11月
9. 産業構造審議会 環境部会 廃棄物・リサイクル小委員会 第4回基本政策WG  
「鉄鋼業における資源有効利用の取組み」、2007年4月20日、社団法人日本鉄鋼連盟
10. 織田博史他、「回転炉床法によるダストリサイクル技術」、新日鉄技報 第376号、2002年