

塩化亜鉛を経由した電気炉ダストから高純度金属亜鉛を 生産する新奇リサイクルプロセスの開発

上村 源¹・松浦 宏行^{2*}

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (現: 東京大学生産技術研究所)

² 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

Development of a Novel Recycling Process to Produce High-purity Metallic Zinc from Electric Arc Furnace Dust via Zinc Chloride

Gen KAMIMURA¹ and Hiroyuki MATSUURA^{2*}

¹Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo
(Currently in Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

²Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

1. 緒 言

鉄鋼スクラップの溶解・精錬による鉄鋼材料製造法である電気炉プロセスは、鉱石還元プロセスを含まないため、鉄鉱石を原料とする高炉-転炉プロセスに比べてCO₂排出量が少なく、鉄鋼材料の再利用につながることから、世界における電気炉プロセスでの鉄鋼材料製造量は増加している。鉄鋼スクラップは貴重な鉄鋼製造資源であることから以前より商業的な取引が存在しており、さらに、近年では2015年に国連総会で採択された持続可能な開発目標 (SDGs) や2021年に開催された気候変動枠組条約締約国会議 (COP26) などを経て脱炭素社会確立への世界的な動きが加速していることから、今後は鉄鋼スクラップの世界的な争奪が生じることも予想される。

鉄鋼スクラップは一旦社会で使用された鉄鋼材料であるため、鉄以外に様々な元素が付随しており、これらの元素はその特性に応じて、電気炉での溶解・精錬過程でスラグ相や気相に除去され、もしくは、溶鋼中に溶解する。近年、自動車や家電製品の製造において、亜鉛めっき鋼板の使用比率が増え、その結果として鉄鋼スクラップ中の亜鉛濃度が増加している。亜鉛は電気炉プロセスで揮発するため、電気炉ダスト中に亜鉛は濃縮する。近年のスクラップ中亜鉛濃度の増加を受け、電気炉ダスト中の亜鉛濃度は40 mass%を超えつつある。

以前より、電気炉ダストは亜鉛の重要な二次資源として処理されており、ロータリーキルンを用いて炭材によりダスト中の酸化亜鉛を還元・揮発して粗酸化亜鉛を回収するWaelz法が世界的に主要なプロセスである。しかし、Waelz法は弱還元性雰囲気となるため、電気炉ダストに多く含まれる難還元性の亜鉛フェライト (ZnFe₂O₄) の還元には不利であり、亜鉛の回収率は高くない。さらに、生成物が粗酸化亜鉛であり、不純物として塩素等の忌避元素を含むことから湿式プロセスへの原料として直接利用できず、ISP等の乾式精錬プロセスを必要とするため効率的でない。その他、粗酸化亜鉛の純度や不純物の問題、反応残渣の処理の問題等、様々な課題を抱えているため、より高効率の亜鉛回収プロセスの開発が希求されている。

近年、電気炉ダストからの新たな亜鉛リサイクルプロセスとして、塩化亜鉛を経由した高純度金属亜鉛製造プロセスが考案されている¹。プロセスの概要をFig. 1に示す。このプロセスでは、電気炉ダストを1073 K前後でCl₂-O₂混合ガスと反応させ、電気炉ダストの主成分である鉄を酸化物のまま亜鉛やその他非鉄金属を選択的に塩化させる。反応生成物であるZnCl₂やPbCl₂は速やかに揮発して気相に移行するため、反応系外に亜鉛や鉛を塩化物として回収することが可能である。回収した粗ZnCl₂中には同じく塩化揮発した金属塩化物が含まれるため、次工程では773 K前後の熔融塩状態で不純物を分離して精製し、最終的に得られた精製ZnCl₂の熔融塩電解によって液体Znを生産する。

これまで当研究グループでは、(1) ZnO-ZnFe₂O₄-Fe₂O₃-

2022年6月3日 第140回学術講演会において発表
*e-mail: matsuura@material.t.u-tokyo.ac.jp

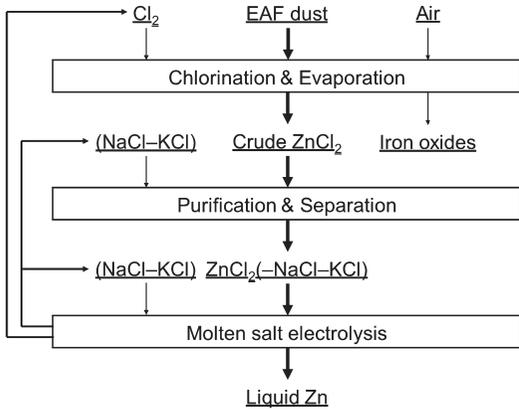


Fig. 1 Schematic process flow producing high-purity metallic zinc from electric arc furnace dust via zinc chloride.

PbO 系模擬電気炉ダストや実電気炉ダストからの亜鉛と鉛の選択塩化揮発における選択塩化効率や第三元素の影響などを明らかにし^{2,4}、さらに (2) Zn 添加セメンテーション^{5,6}、蒸留^{7,8}、電解⁹等による ZnCl₂ 系溶融塩中不純物の物理化学と除去プロセスの検討を行ってきた。

2. 電気炉ダスト中亜鉛の選択塩化揮発回収

Fig. 2 に熱力学データに基づいて計算された 1073 K での Fe-Zn-Pb-O-Cl 系化学ポテンシャル図を示す²。図中の高酸素分圧、高塩素分圧領域では、亜鉛や鉛は塩化物が安定であるのに対して、鉄は酸化物が安定であり、選択的な塩化反応が期待される。さらに ZnCl₂ の沸点が 1004 K、1073 K における PbCl₂ の蒸気圧が 0.164 atm であることから、生成した ZnCl₂ や PbCl₂ を反応系から気体として取り除き、適宜冷却することで、それらを回収することが可能であると予想される。

上記の熱力学的検討により明らかとなった亜鉛と鉛の選択的な塩化揮発回収の可能性をふまえ、模擬電気炉ダストや実電気炉ダストの選択塩化揮発挙動における各種プロセス因子の検討を行った。まず、試薬 ZnO、ZnFe₂O₄、PbO の塩化揮発挙動やそれらと試薬 Fe₂O₃ を混合して作製した模擬電気炉ダストからの亜鉛と鉛の選択塩化揮発に関して、各酸化物の塩化反応機構や亜鉛と鉛の選択塩化効率を測定した^{2,10-12}。1073 K 前後において、塩素を含む反応ガスを試料と反応させると、亜鉛と鉛が塩化揮発した。一例として、Fig. 3 に 2 g の Fe₂O₃-36.9 mass%ZnFe₂O₄-12.5 mass%ZnO-4.3 mass%PbO 試薬混合粉を入れたセラミックポートを 1073 K で炉内に静置し、600 cm³/min の Ar-10%Cl₂-O₂ 混合ガスを 25 分間流

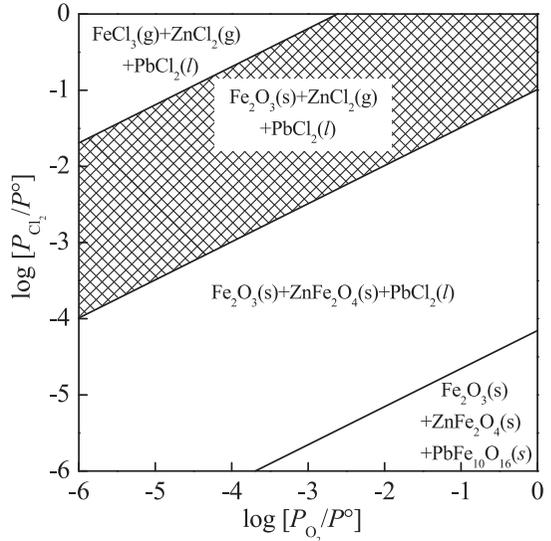


Fig. 2 Chemical potential diagram for the Fe-Zn-Pb-O-Cl system at 1073 K. Mole ratios are $X_{Zn}/(X_{Fe} + X_{Zn} + X_{Pb}) = 0.252$ and $X_{Pb}/(X_{Fe} + X_{Zn} + X_{Pb}) = 0.0159$. P_{Cl_2} and P_{O_2} are partial pressures of chlorine and oxygen, respectively. P^0 is the atmospheric pressure of 101325 Pa.²

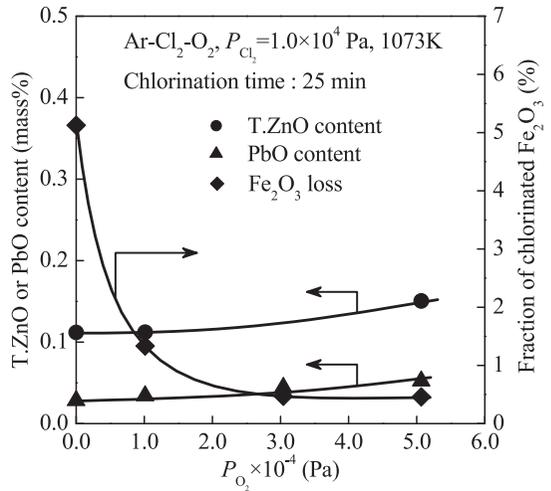


Fig. 3 Effect of oxygen partial pressure on the final contents of total ZnO and PbO of chlorinated residue and Fe₂O₃ loss for 25 min chlorination for Fe₂O₃-36.9 mass%ZnFe₂O₄-12.5 mass%ZnO-4.3 mass%PbO chlorination with Ar-Cl₂-O₂ gas of $P_{Cl_2} = 1.0 \times 10^4$ Pa at 1073 K.²

通させた後の反応残渣組成および Fe₂O₃ 揮発損失率と O₂ 分圧の関係を示す²。酸素を含まない反応ガスを用いた場合、鉄の塩化揮発も同時に生じており、5% 前後の鉄が反応して選択的な塩化揮発が妨げられた。一方、酸素を混合した反応ガスを用いると、亜鉛・鉛の塩化揮発

率を維持したまま、鉄の塩化揮発を1%未満までに著しく抑制できることを明らかにした。次に実電気炉ダストを用いて同様の検討を行い、現実的なプロセス条件でも同様に高効率の選択塩化揮発回収が可能であることを実証した⁴。

3. 塩化亜鉛系溶融塩の精製

先に述べたように、選択塩化反応により得られる粗 $ZnCl_2$ 中には、不純物として鉛や鉄、銅、マンガン、カドミウム等の塩化物が含まれており、乾式精製法として、 Zn 添加セメンテーション^{5,6,13,14}、蒸留^{7,8}、電解⁹ 等により除去されることが期待される。

当研究グループでは、一例として、金属亜鉛添加による還元反応を利用するセメンテーションに関して、50 mol% $ZnCl_2$ -50 mol% KCl 融体からの $PbCl_2$ 除去⁵ や、 $ZnCl_2$ - KCl - $NaCl$ 系融体からの $CdCl_2$ の還元除去実験⁶ を行った。

耐熱ガラス容器に入れた数 g から数百 g の塩化物試料を所定の操作により乾燥させたのちに水分や酸素の影響を除去するために Ar あるいは Cl_2 雰囲気中で実験温度まで昇温した。試料を溶融状態でしばらく保持したのちに粉末状あるいは顆粒状の金属亜鉛を添加した。保持している最中に溶融塩サンプリングなどを適宜行った後、所定時間経過後にガラス容器を取り出し空冷した。得られた試料を ICP-OES、XRD、SEM-EDS 等により分析した。

例えば、673 K の 49.24 mol% $ZnCl_2$ -49.24 mol% KCl -1.52 mol% $PbCl_2$ 溶融塩に、不純物 ($PbCl_2$) 量に比べて大過剰量の金属亜鉛粉末を添加して長時間保持した場合、Fig. 4 に示すように反応時間 2 時間で以降で溶融塩中の鉛濃度は 89 massppm で一定となった⁵。実験後に金属試料

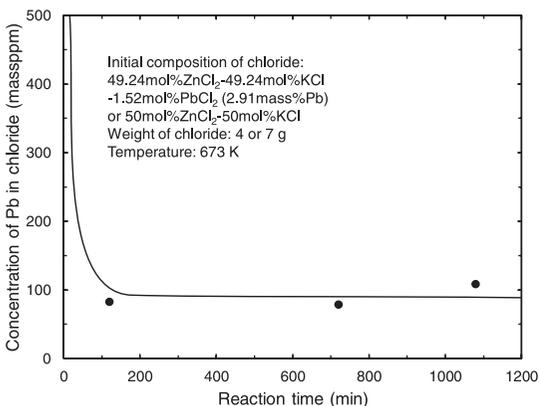


Fig. 4 Change of the concentration of lead in the chloride samples with reaction time.⁵

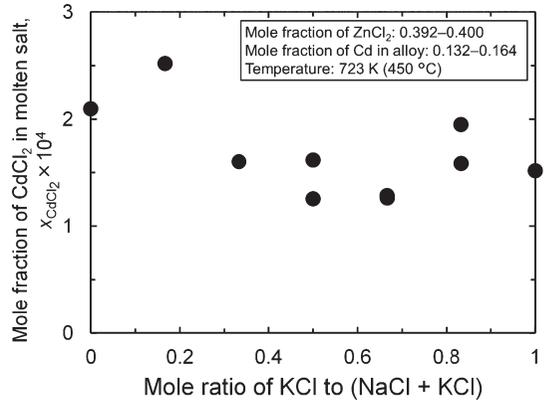


Fig. 5 Equilibrium mole fraction of $CdCl_2$ in 40 mol% $ZnCl_2$ - $NaCl$ - KCl coexisting with liquid Zn - Cd alloy at 723 K. Mole fraction of Cd in the alloy: between 0.132 and 0.164.⁶

の XRD 測定を行い、固体亜鉛の残存が確認されたことから本実験条件におけるセメンテーション反応での鉛除去限界が明らかになった。

一方、 $CdCl_2$ の標準生成ギブズエネルギーが $ZnCl_2$ のそれと比較的近いため、他の元素に比べてカドミウムは除去しづらいと予想される。そこで、 $ZnCl_2$ と $CdCl_2$ の活量係数の観点から、 $CdCl_2$ の除去に好ましい溶融塩組成を調査することを目的とし、金属亜鉛添加による $ZnCl_2$ - KCl - $NaCl$ 系融体からの $CdCl_2$ の還元除去実験を行った⁶。

723 K において、塩化物中 $ZnCl_2$ 濃度を 40 mol% で固定した場合の KCl のモル比と $CdCl_2$ の平衡モル分率の関係を Fig. 5 に示す。平衡する Cd - Zn 金属相中のカドミウムのモル分率は 0.132 から 0.164 の範囲であった。723 K において Cd - Zn 二元系は全組成範囲で均一液相であることから、40 mol% $ZnCl_2$ -60 mol% KCl 二元系融体と 40 mol% $ZnCl_2$ -60 mol% $NaCl$ 二元系融体を用いた場合、 $ZnCl_2$ への KCl 添加は $NaCl$ 添加よりも $CdCl_2$ 除去にとって好ましいことが明らかになった。一方、 $ZnCl_2$ - KCl - $NaCl$ 系融体中に希薄に溶解した $CdCl_2$ の活量係数は報告されていないことから熱力学的検討の限界が明らかとなり、個々の塩化物の活量係数を決定する必要があることが指摘された。

4. 結 言

本研究では塩化亜鉛を経由した電気炉ダストから高純度金属亜鉛を生産する新奇リサイクルプロセスの開発を進めており、ダスト中亜鉛およびその他付随元素の選択塩化揮発挙動や、粗 $ZnCl_2$ 系溶融塩の精製として種々の

プロセスを検討したうえでプロセス設計に必要となる熱力学データの一部を測定してきた。今後の課題として、選択塩化揮発回収工程については効率的かつ塩素系高温ガスに耐久性のある気固反応装置の開発が求められており、また、熔融塩精製工程は高純度金属亜鉛製造の要であることから目標不純物濃度を達成する精製技術の開発との組み合わせが求められる。また、本稿で触れなかったが ZnCl_2 系熔融塩電解による液体金属亜鉛の製造工程についてもプロセス開発の観点からは種々の操業因子や装置開発が必要であり、今後の課題である。

References

1. (株) キノテックソーラーエナジー : WO 2015030235, 2015-03-05.
2. H. Matsuura, T. Hamano, F. Tsukihashi: ISIJ Int., **46**, 8, pp. 1113–1119 (2006)
3. 吉山恭平, 松浦宏行 : 資源・素材講演集, **3**, pp. 2410_1-3 (2016)
4. G. Sun, H. Matsuura, F. Tsukihashi: Mater. Trans., **58**, 1, pp. 59–64 (2017)
5. G. Kamimura and H. Matsuura: J. Sustain. Metall., **5**, 3, pp. 341–349 (2019)
6. G. Kamimura and H. Matsuura: Metall. Mater. Trans. B, **52B**, 1, pp. 156–162 (2021)
7. G. Kamimura and H. Matsuura: Metall. Mater. Trans. B, **51B**, 4, pp. 1395–1405 (2020)
8. G. Kamimura and H. Matsuura: Mater. Trans., **62**, 8, pp. 1141–1150 (2021)
9. 藤本大毅, 松浦宏行 : 資源・素材講演集, **9**, pp. 3K0301-06-03_1-5 (2022)
10. H. Matsuura and F. Tsukihashi: ISIJ Int., **45**, 12, pp. 1804–1812 (2005)
11. H. Matsuura and F. Tsukihashi: Metall. Mater. Trans. B, **37B**, 3, pp. 413–420 (2006)
12. H. Matsuura, T. Hamano, F. Tsukihashi: Mater. Trans., **47**, 10, pp. 2524–2532 (2006)
13. 佐藤譲, 竹田修, 星政義, 朱鴻民, 庵崎雅章: 資源・素材 2013 (札幌) 講演集, C5-3 (2013)
14. R.A. Devilee, A. Van Sandwijk, M.A. Reuter: Metall. Mater. Trans. B, **30B**, 4, pp. 607–611 (1999)