

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656171

研究課題名（和文） 電炉ダストからの金属亜鉛製造プロセス

研究課題名（英文） Production Process of Zinc Metal from Electric Arc Furnace Dust

研究代表者

長坂 徹也（NAGASAKA TETSUYA）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30180467

研究成果の概要（和文）：本研究では、申請者らが提案している石灰処理を施した電炉ダストを炭材または金属鉄によって還元し、電炉ダストから金属亜鉛を回収する方法について検討した。石灰処理ダストにグラファイトまたは金属鉄粉を ZnO とモル比で 1:1 に混合した試料 6 グラムを、1000～1100℃の温度で所定時間、アルゴン気流下または減圧条件下で保持した。実験後、装置内の冷却部の凝縮物を回収し、ICP および XRD にて組成と共存相を分析した。その結果、既存の Waeltz 法では、亜鉛回収物はハロゲン濃度が非常に高い粗 ZnO であるのに対し、石灰処理後のダストは基本的に鉛やハロゲンを含まないため、石灰処理ダストから、極めて純度が高い亜鉛を金属状態で回収することができた。金属鉄を還元材として用いた場合、冷却部の温度とガスの滞留時間を精密に制御することにより、高純度の金属亜鉛を液体で回収することは可能であると思われる。

研究成果の概要（英文）：Reduction of ZnO in EAF dust after the treatment with CaO by carbon or metallic iron was conducted as an optional technology for metallic Zn recovery from the dust. The specimens were six gram mixture of the reaction product from lime addition process and carbon at ZnO/C or ZnO/Fe= 1/1 in molar ratio. This mixture was heated for given period at 1000 to 1100℃ in Ar flow or vacuum. After heating, the condensed matters deposited on the cooling part in the apparatus was collected and analyzed by XRD and ICP. The experimental result of ZnO reduction process using the reaction products from lime addition process showed that pure metallic Zn was successfully obtained in the present work. In the Waelz process, the product is crude ZnO containing significant amount of halogens while the CaO treated dust is basically halogen-free. It may be possible to collect liquid pure zinc by the reduction of CaO treated dust with iron if the temperature of cooling part is precisely controlled.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	0	2,000,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	360,000	3,560,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：電気炉ダスト、亜鉛、リサイクル、Waeltz 法、廃棄物処理

1. 研究開始当初の背景

年間約 50 万トン発生すると推計されている電気炉ダストは、通常約 20%の亜鉛を含んでおり、ダストを介した年間排出亜鉛量は約 10 万トンと見積られる。現状ではこのうち約 6 万トンが主に Waelz 法によって回収されており、唯一無二の亜鉛リサイクルルートとして機能している。しかしながら、Waelz 法は炭素熱還元法でありながら、回収される亜鉛は酸化物 ZnO であり、ダスト中のハロゲン類が高濃度で混入するため、再加熱等の後処理が必要である。そのため、Waelz 法のエネルギー効率は劣悪であり、世界的に問題視されている。先進工業国を中心に多数の基礎研究がなされているが、未だ Waelz 法を凌駕するプロセスは見出されていない。

これに対して申請者は、電炉ダストに石灰を当量添加し、 $1000^{\circ}C$ 程度の空気中で加熱することによってダスト中主成分の $ZnFe_2O_4$ を ZnO と $Ca_2Fe_2O_5$ に転化できることを示した。すなわち、非炭素熱還元法でも ZnO を生成することができ、処理後に磁気分離操作によって ZnO を回収できることを示した。この研究過程において、ダストに石灰を加えて熱処理すると、 $ZnFe_2O_4$ と CaO との反応が進行すると同時に、ハロゲン類や鉛、カドミウム等の共存重金属が優先的に蒸発し、処理後にはほぼ ZnO と $Ca_2Fe_2O_5$ の 2 相のみからなる生成物が得られることが判明した。またこの生成物に炭材を混合して約 $1000^{\circ}C$ に加熱し、発生蒸気を直上に設置した水冷凝縮ゾーンを通過させたところ、純粋な金属亜鉛を回収することができた。この時の金属亜鉛は微粒子態であり、もし液体としてデポジットさせることができるならば、最終的に金属亜鉛インゴットとして回収できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が提案している電炉ダストの石灰処理生成物に炭素または金属鉄粉を加えて酸化亜鉛を還元・揮発し、生成ガスから適切な温度場で金属亜鉛をデポジットさせ、十分な純度の金属亜鉛を回収する。可能ならば、亜鉛を液体状態でデポジットさせ、亜鉛をインゴットの形で回収することを目指す。還元材として炭材を用いた場合には、冷却に伴って Zn/ZnO の平衡酸素分圧がガス中の平衡 CO/CO_2 比で決まる酸素分圧より小さくなるため、金属で回収することは難しくなるが、金属鉄で還元する場合はガス中の酸素分圧を制限する成分がないため、金属で回収することは比較的容易になる。電気炉ダストから亜鉛を金属として直接回収できた例はなく、本研究での実証実験が成功した場合、現状で唯一無二の亜鉛リサイクルルートと

して機能している電気炉ダスト処理プロセスを根底から変革させる可能性がある画期的な提案である。

石灰処理法における反応機構の解明、最適操業条件の絞り込み、反応機設計等は申請者の先行研究で実施されている。他方、本研究で提案する金属亜鉛の製造法は、先行研究の提案段階で全く想定していなかったものである。そのため、本研究では石灰処理ダストを炭素還元して発生する蒸気から液体亜鉛をデポジットさせることができるかどうかの 1 点に絞って研究を行う。液体亜鉛の製造が可能であることを実証できた時点で本研究は大成功である。

3. 研究の方法

本実験で用いた実験装置を Fig. 1 に示す。反応管は石英製であり、横型の電気炉に挿入して用いた。石灰処理ダストと還元材を所定量混合した試料をペレット状に圧粉成形し、タンマン管内部に設置した。反応管は真空ポンプと接続しており、実験時に反応管内を減圧することができる。加熱により生じた亜鉛蒸気は、図の矢印の向きに沿って移動し、冷却部で急冷され、金属亜鉛として析出する。

実験は、加熱温度を 1000 から $1200^{\circ}C$ の目的温度に設定し、加熱時間、石灰処理ダストに混合させる還元材の量を変化させて行った。また、試料の質量は、石灰処理ダスト 2g を基本量とし、これに化学量論比のグラファイト、金属鉄粉を混合して用いた。一部の実験では、 ZnO/Fe 比を変えて還元を行った。

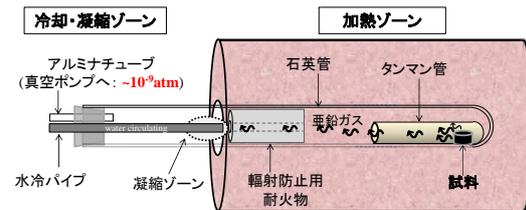


Fig. 1 実験装置図

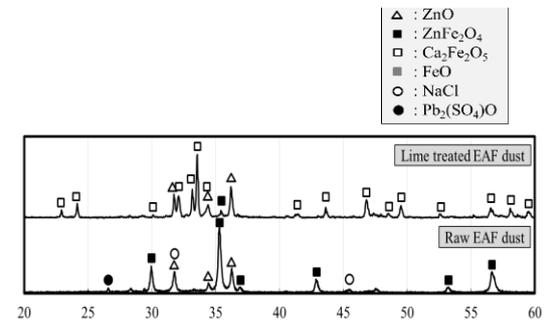


Fig. 2 石灰処理前後のダストの XRD パターン

Fig. 2 に実験に用いたダストの石灰処理前後における XRD パターンを示す。特徴的なことは、石灰処理によってダスト中の $ZnFe_2O_4$ が消失しており、代わって $Ca_2Fe_2O_5$ が生成していることと、 ZnO の回折強度が強くなっていることである。また、石灰処理によってハロゲン類が揮発除去されていることがわかる。従って、この石灰処理ダストを還元すれば、高純度の亜鉛が回収できるものと期待される。実験に用いた現場ダストの組成を Table 1 に示す。

Table 1 実験に用いた現場ダスト（石灰処理前）

Concentration(mass%)	Fe	Zn	Mn	Pb	Cd	Cl ⁻	F ⁻
Dust A	26.83	21.56	2.21	1.57	0.02	5.78	0.39

4. 研究成果

(1). 炭素還元実験の結果

減圧下で $1000^{\circ}C$ にて $ZnO/C=1/1$ の試料について還元実験を行ったところ、亜鉛の還元率は 4 時間の保持時間で約 30% 程度であった。すなわち、炭素熱還元速度は遅く、 $1200^{\circ}C$ においても同一条件で還元率は約 40% まで上昇したに過ぎなかった。また、冷却ゾーンでの析出物は、温度を変化させても大部分が ZnO であり、冷却水流量を大きくして冷却ゾーンを広くし、ガスの冷却速度を大きくした場合のみ金属亜鉛が析出した。これは、Fig. 3 に示す $Zn-Fe-C-O$ 系ポテンシャル図が示唆するように、炭素還元の場合は $CO-CO_2$ ガスが亜鉛ガスと共存するため、金属亜鉛を安定相として回収するためには、極めて限られた温度帯にガスを保持してデポジットさせるか、もしくは迅速に室温付近まで急冷しなくてはならない。そのため、以後は還元材として金属鉄を用いて実験を行った。

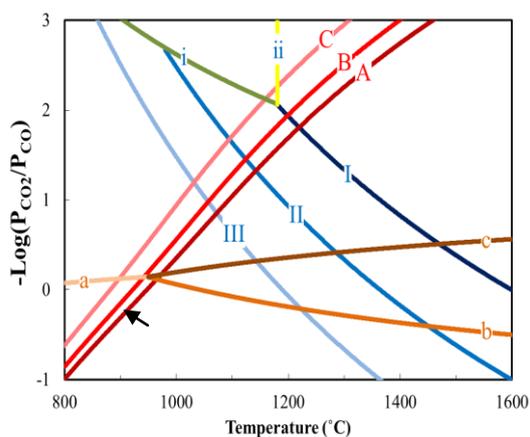


Fig. 3 Zn-Fe-C-O 系ポテンシャル図

(2). 鉄還元実験の結果

$1000^{\circ}C$ にて $ZnO/Fe=1:1$ の混合比で石灰処理ダストに金属鉄粉を混合した試料の還元

実験結果を Fig. 4 に示す。ダスト中の亜鉛は 40 分程度でほぼ全量還元され、揮発除去されていた。石灰処理を行わない生ダストの場合でも還元は進行するが、還元速度は石灰処理ダストの場合より遅く、還元率は約 80% で頭打ちとなっていた。これは生ダスト中の $ZnFe_2O_4$ が難還元性であることによると思われる。

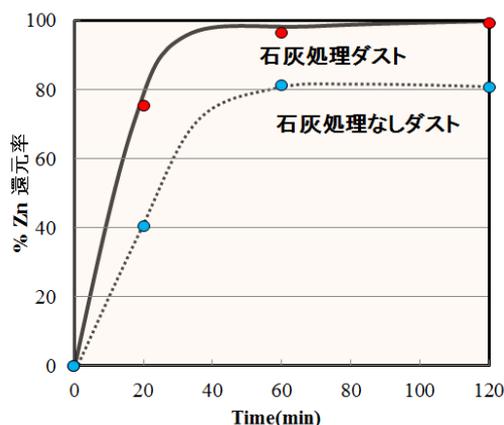


Fig. 4 ダスト中亜鉛の鉄還元揮発率に及ぼす石灰処理の影響 ($1000^{\circ}C$)

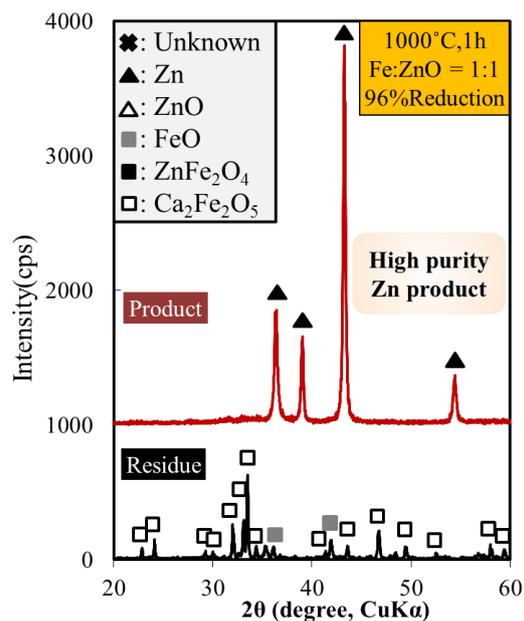


Fig. 5 亜鉛回収物と還元残渣の XRD パターン ($1000^{\circ}C$ 、 $ZnO/Fe=1/1$)

Fig. 5 は、 $1000^{\circ}C$ 、 $ZnO/Fe=1/1$ の条件で 1 時間還元した時に得られた亜鉛と残渣の XRD パターンである。図に見られるように、高純度の亜鉛が回収できた。ICP による組成分析でも、亜鉛中からは鉛、カドミウム、ハロゲン等の電炉ダスト由来の揮発物は検出できず、亜鉛回収率もほぼ 100% であった。加えて、残渣はほぼ $Ca_2Fe_2O_5$ と FeO よりなる混合物

であり、亜鉛の残留は認められなかった。従って、石灰処理ダストの鉄還元揮発によって、金属亜鉛が回収できると共に、残渣は当初の狙い通り、高炉原料、あるいは脱リンフラックス原料として製鋼工程に全量リサイクルできるものと思われる。

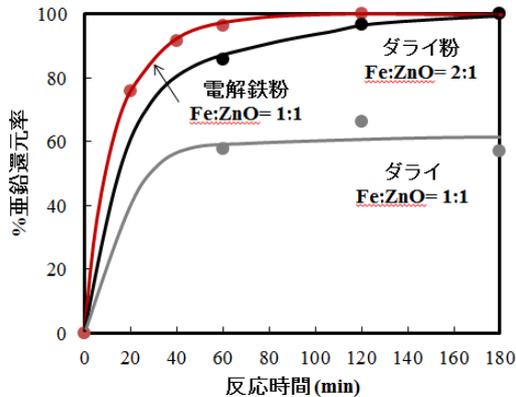


Fig. 6 ダライ粉による石灰処理ダストの還元実験結果

工業的な応用を考えた場合、還元材として高価な電解鉄粉を用いることは現実的ではない。他方、電炉メーカーでは、日常的にスクラップ原料として「ドライ粉」と呼ばれる粉上の切削屑を用いている。そこで次に、還元材としてスクラップ市場で流通しているドライ粉を用いて還元実験を行った。結果をFig. 6 に示す。化学量論的な混合比では、ドライ粉とダストの接触面積が十分確保できないため、還元率は60%程度で停滞してしまうが、ドライ粉を2倍量添加することで、化学量論的に電解鉄粉を混合した場合とほぼ同等の還元率を達成することが出来た。過剰の鉄は残渣に残るので、残渣を高炉原料に加えることで、鉄分は溶銑として回収することができる。

(3). 亜鉛蒸気の析出挙動

本研究では、当初目的に従って、壺薬ゾーンの温度を変化させて、金属亜鉛を液体で回収することを試みた。

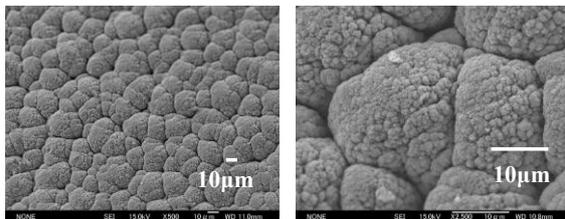


Fig. 7 冷却ゾーンで析出させた亜鉛のマイクロ組織

Fig. 7 は、冷却ゾーンに析出した亜鉛のマイクロ組織写真である。亜鉛は冷却面からカラム状に成長しており、抜熱速度の影響を受けていることは明らかである。

実験の結果、冷却ゾーンの温度を亜鉛の融点以上に保持することで、液体亜鉛を回収することができることがわかった。しかしながら、亜鉛蒸気からの抜熱効率、すなわち亜鉛の回収量と冷却ゾーンの温度は反比例関係にある。従って、液体亜鉛回収率を向上させるためには、更に装置をスケールアップして亜鉛ガスの滞留時間を確保する必要がある。しかしながら、石灰処理ダストを鉄還元すれば、原理的に液体亜鉛の回収は可能であり、今後スケールアップ試験を電炉メーカーとの共同研究として実施したいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- 1). A. Tsubone, T. Momiyama, M. Inoue, R. Chairaksa, K. Matsubae and T. Nagasaka: Dust Injection Technology for Reducing Dust Treatment Burden, *Iron&Steel Technology*, 9, in press, 2012 【査読有】
- 2). H.W. Ma, K. Matsubae, K. Nakajima, M.S. Tsai, K.H. Shao, P.C. Chen, C.H. Lee and T. Nagasaka: Domestic Substance Flow of Zinc and Present Status of EAF Dust Management for Zinc Recovery in Taiwan, *Resource Conservation and Recycling*, 56 134-140, 2011 【査読有】
- 3). R. Chairaksa, Y. Inoue, K. Matsubae-Yokoyama, T. Hiraki and T. Nagasaka: New Zinc Recovery Process from EAF Dust by Lime Addition, *Proceedings of Association of Iron and Steel Technology*, 1, 271-281, 2010 【査読有】
- 4). K. Matsubae, K. Nakajima, H.-W. Ma, Y.-S. Jeong, J.-J. Pak and T. Nagasaka: Present Status of EAF Dust Treatment in Eastern Asia (Keynote Lecture), *Proceedings of the 7th Japan-Korea Workshop on Science and Technology of Ironmaking and Steelmaking*, -, 1-10, 2011 【査読有】

[学会発表] (計8件)

- 1). K. Matsubae and T. Nagasaka: Present Status of EAF Dust Treatment in Japan, *International Symposium on EAF Dust Treatment*, 2012, 3.30, Tokyo
- 2). R. Chairaksa, K. Matsubae and T. Nagasaka: New Zinc Recovery Process from EAF Dust by CaO Addition, *International Symposium on EAF Dust*

- Treatment, 2012, 3.30, Tokyo
- 3). R. Chairaksa, K. Matsubae and T. Nagasaka: “Reduction of ZnO in CaO Treated EAF dust with Metallic Iron Powder Under Vacuum” The 2nd International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials, 2011, 12.1, Sendai
 - 4). T. Nagasaka: EAF Dust, as the most important secondary resource of zinc, Workshop on metal resource recycling, National Taiwan University, 2011, 10.31, Taipei, Taiwan
 - 5). R. Chairaksa, K. Matsubae and T. Nagasaka: Reduction of ZnO in Lime Treated EAF dust with Solid Iron Powder, 162th annual meeting of the Iron and Steel Institute of Japan, 2011, 9.20, Osaka
 - 6). R. Chairaksa, K. Matsubae and T. Nagasaka: Scenario Analysis on the Introduction of the Zinc Recovery Technology and Zinc Flow in Thailand, The 9th International Conference on Ecobalance, 2010, 11.11, Tokyo
 - 7). R. Chairaksa, Y. Inoue, S. Kashiwakura, K. Matsubae and T. Nagasaka: Evaporation Behavior of Components from CaO Treated EAF Dust under Wet Air Stream, 160th annual meeting of the Iron and Steel Institute of Japan, 2010, 9.26, Sapporo
 - 8). R. Chairaksa, K. Maruyama and T. Nagasaka: Alkaline Leaching of Zinc from CaO Treated EAF Dust, 160th annual meeting of the Iron and Steel Institute of Japan, 2010, 9.26, Sapporo

[図書] (計1件)

- 1). K. Matsubae and T. Nagasaka: Proceedings of International Symposium on EAF Dust Treatment, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 1-171, 2012

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

長坂 徹也 (NAGASAKA TETSUYA)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30180467

(2)研究分担者

松八重 一代 (MATSUBAE KAZUYO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50374997

平木 岳人 (HIRAKI TAKEHITO)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60550069

(3)連携研究者

なし