Zinc Smelting and its Recycling

by Takashi YOSHIDA¹

1. Mitsui Mining & Smelting Corp., Ageo-shi, Saitama 362

Zinc is one of the most important metal element for our living. It is no doubt that recycling is the most important issue for industry. Secondary zinc industry has been established based on economical situation. But still important problems on zinc recycling have been remained. In this report the outline of zinc recycling is discussed. The most important issue on zinc recycling is treatment of EAF dust from steel recycling system and fly ash of incineration process. Both materials include certain amount of halogen elements. They cause several problems on their treatment process. It would be emphasized that combination of steel making process and non-ferrous metal smelting process could give the solution not only on future zinc recycling but on the waste management in Japan.

KEY WORDS : Zinc, Smelting, Recycling, EAF Dust

1. はじめに

リサイクルは資源確保、環境問題、エネルギー問題等の観点から重要であるということはいまでもない。しかしながら、経済性の問題から必ずしも十分な対応はなされていないのが現状である。経済の原則に沿った形で進められてきたリサイクルには限界があることは容易に理解される。すなわち今求められていることは従来型の「経済性」を超えた新しいリサイクルシステムの確立であろう。従来経済的に困難であったリサイクルを可能とするような革新的な技術開発がなされればリサイクルは進むであろう。その意味から種々の技術開発が行われている。また、法規制の強化やコスト負担システムの検討もリサイクルを推進するために有効であろうと考えられている。しかしながら、革新的な技術開発は困難を伴い、特に工業的に実施されるためには時間が必要である。法規制の強化やコスト負担方法の検討もリサイクルに有効な反面、不法投棄の増加や、社会的なコンセンサスが得られるかといった問題も有している。本稿は、亜鉛製錬プロセス、亜鉛の需給関係、亜鉛リサイクルの技術課題等の幅広い観点から亜鉛を取りまく環境を概観し、亜鉛のリサイクルを更に推進するための方策を見い出す一助とするものである。

2. 亜鉛の消費量、生産量、用途、価格推移

亜鉛リサイクルを考える前提として、亜鉛の生産量、消費量、用途等の統計データを見てみよう。自由世界における亜鉛の生産量は年間 550 万 t 程度であり、消費量は 620 万 t に達している。自由世界における亜鉛の消費量および生産量の推移を予測値¹⁾も含めて Fig. 1, 2 に示した。1960 年代から 70 年代にかけて消費

量は急激に増大し 80 年代にはやや増大の速度は低下したものの、90 年代にはやはり急激な増加を示している。60 年から 70 年代の急激な増加は、日本をはじめ欧米各国の近代化によるものであり、70 年代後半から 80 年代における需要の減退はオイルショック等によるものと想定され、90 年代および今後の消費量の増大は、日本を除くアジアにおける急激な需要増を反映したものである。一方生産量については、当然ながら消費量とマクロ的にはほぼ同様の傾向を示しており、わが国においては特に消費量が急増した 60~70 年代にかけて、住友播磨製錬、八戸製錬、彦島製錬亜鉛電解工場、秋田製錬と大規模な亜鉛製錬所が相次いで建設され、60 年代前半には 20 万 t 程度であった生産量が 70 年代前半には 70 万 t に達している。

しかしながら円高基調の為替の影響や建値の不安定な変動から、閉鎖される亜鉛製錬所もあるのが現状である。Fig. 3 に亜鉛価格の推移 (LME 価格: \$/t, 国内建値: ¥/t) および為替 (¥/\$) の推移を示した。価格の変動は一次製錬への影響もさることながら、リサイクルへ与える影響も大きい。国内建値はここ 20 年間短期的には大きく変動しているが、現在の水準はほぼ 70 年代前半と同等のレベルである。一方 LME 価格はほぼ年代を経るに従って上昇している。国内建値の変動は為替レートの変動に負うところが大きく、価格の低迷は近年の円高基調の為替レートを反映したものと理解できる。このように、亜鉛の価格 (国内建値) が短期的に変動していることおよび長期的にはほとんど上昇していないことが亜鉛リサイクルの一層の促進を阻害している重要な要因であるといえる。

わが国において亜鉛の消費量は年間 70~80 万 t 程度であり、主として鉄の防錆用に使用されている。しかしながら、防錆用に使用された亜鉛は自身が溶出することにより鉄を錆びから防ぐため、亜鉛のリサイクルをより困難なものとしている。鉄の防錆用亜鉛の大半は連続メッキ用に使用されており、その他どぶ付けメッキといわれる、大型構造物や雑貨等のメッキにも使用されている。

* 1997 年 10 月 14 日受付 10 月 31 日受理

1. 正会員 三井金属鉱業(株)総合研究所

[著者連絡先] FAX 048-775-6373 (三井金属総研)

キーワード: 亜鉛, 製錬, リサイクル, 製鋼ダスト

Fig. 1 Trends of zinc production and its prediction in the world.

Fig. 2 Trends of zinc consumption and its prediction in the world.

Fig. 3 Trends of zinc price (LME & Domestic price) and exchange rate (¥/\$).

Fig. 4 Trends of annual zinc consumption in each applications and production of automobiles in Japan.

連続メッキ鋼板は主として自動車および家電製品に使用されるが、これらの最終製品の輸出比率が高いことも亜鉛のリサイクル率が低い原因となっている。メッキ以外の亜鉛の用途としてダイカストおよび伸銅品がある。特にダイカストは亜鉛をメタル状（亜鉛基合金）で単独に使用する数少ない例である。亜鉛ダイカストは主として自動車用部品として使用されてきたが、自動車の軽量化によりプラスチック等への代替が進み、消費量は減少している。このように亜鉛は用途や使用される形態から他の金属材料に比較

して、本質的にリサイクルが困難な要素を有しているといえる。Fig. 4 にわが国における亜鉛の用途別消費量の推移²⁾を示した。1980年代から90年代中ごろの消費量の変化は、自動車生産台数とほぼ対応した動きを示しており、亜鉛の消費構造を反映したものとなっている。

3. 亜鉛資源

亜鉛鉱石の国内自給率は10%程度で原料の大部分を国外に依

Fig. 5 Zinc mine in the world and annual production.

存している。Fig. 5 に自由世界における代表的な亜鉛鉱山およびその生産量の分布³⁾を示した。カナダ、オーストラリアにおける生産量が大きく米国、ペルーがその半分となっている。亜鉛資源に関しては西山の詳細な検討がある⁴⁾⁵⁾。ここでは、その検討をもとに概要を示す。亜鉛の資源学的にみた可採年数は約 20 年程度といわれており、資源的にも大きな問題を抱えている。楽観的な耐用年数といわれる埋蔵量/生産量で得られる静的耐用年数は、亜鉛においては 1970 年には 23 年であり、1990 年には 20 年となっている。また、成長率を考慮した動的耐用年数は 1970 年に 17 年、1985 年には 20 年となっている。いずれもほぼ 20 年という耐用年数がここ 20 年間変動していない。このことは、生産量に見合った新しい鉱床が発見されたことを意味している。しかしながらこの耐用年数 20 年という期間は主要な金属の中では比較的短い（主要金属の動的耐用年数/Sn : 14 年, Ag : 16 年, Au : 21 年, Pb : 22 年, Cu : 27 年）ものである。資源の枯渇については必ずしも明確な指標はない。成長の限界に示された耐用年数をすでに過ぎてなお 20 年という耐用年数を有する金の例もある。新しい鉱床が発見される可能性はもちろんある。しかしながら、西山も指摘しているように新しい鉱石が発見されるという理論的な根拠もないことも事実である。耐用年数というより、新鉱床発見の理論的根拠の欠如ということがより重要な意味をもつと考えるべきであろう。

4. 亜鉛の製錬

亜鉛の製錬法は湿式法と乾式法に大別される。工業的な亜鉛製錬の主流は湿式法（電解採取法）であり、世界の亜鉛生産量の 75 % が湿式法によっている。亜鉛原料（鉱石）はほとんどが硫化亜鉛（ZnS）であり、湿式法においては、焙焼して得られた焼亜鉛を硫酸で浸出し、不純物を除去した後電解採取法によって高純度亜鉛として回収している。一方乾式法は ISP 法とよばれる溶鉱炉法が主流となっている。ISP 法は亜鉛・鉛の同時製錬法として世界的に工業規模で実施されており、わが国においても 2 工場が稼働している。ISP 法は湿式法においては処理が困難である複雑硫化亜鉛の処理に適しており、不純物への対応力が大きいことが特徴である。しかしながら得られる亜鉛純度が 98.5 % 程度であり、需要の大きい連続メッキ用の高純度亜鉛とするためには更に精留法により不純物を除去する必要がある。亜鉛リサイクル、特に後述する電気炉ダスト（EAF ダスト）のリサイクルについては乾式亜鉛製錬法が重要な位置を占めているので、やや詳細に解説する。ISP 法も湿式法と同様に原料は主として硫化亜鉛（ZnS）であ

る。この硫化亜鉛を焼結プロセスにおいて脱硫・焼結し、コークス（C）とともに溶鉱炉に装入し羽口より熱風を送り還元する。還元された亜鉛は蒸気圧が高いという亜鉛の性質から蒸気として炉上部より回収され、コンデンサーにおいて溶融鉛スプラッシュコンデンサーで急冷され、溶融亜鉛として回収される。亜鉛を含んだ鉛はクーリングロンドーにて冷却され溶解度の差の亜鉛が析出し回収される。亜鉛は鉛の溶解度を有しているため溶解度相当の鉛が含有されることになる。これが ISP 法により生産される亜鉛の純度が 98.5 % 程度となる理由である。

溶鉱炉における亜鉛の炭素還元反応は以下の反応で示される。

亜鉛の還元において重要なことは原料中に共存する鉄の挙動である。ISP 法においては、炉底部より溶融状態で鉛、スラグをタッピングするため鉄の還元は極力抑える必要がある。(1)式において ZnO は CO ガスによって還元されガスとなるが、比較的低温では逆反応により、亜鉛の酸化が起こる。それを防止するため、ISP 法においては炉上部にトップエアを挿入し温度を維持している。また、還元に必要な CO ガスは(2)式の Boudouard 反応により供給される。炉上部より回収される亜鉛蒸気を効率よく溶体とするために、コンデンサーには多くの工夫がなされている。

5. 亜鉛のリサイクル

5・1 亜鉛リサイクルの現状

次に亜鉛リサイクルの現状および課題について考えてみる。Fig. 6 に亜鉛の用途、消費量、リサイクルの状況を模式的に示した。亜鉛地金の生産に占めるリサイクルの比率は 20～25 % 程度⁶⁾と推定される。これは他の非鉄金属に比較して低い値となっているがその原因は、すでに述べたように用途や使用される形態によるものである。単体の亜鉛基合金として使用されるダイカストやどぼ浸けメッキの際に発生するドロスと総称される金属亜鉛を含有した廃棄物については、比較的早くからリサイクルシステムが確立されており、再生亜鉛・二次亜鉛として回収され市場に流通しており、経済原理に立脚したリサイクルが行われている。

現在廃棄物処理や、資源確保の観点から重要な亜鉛含有廃棄物は電炉ダストおよび一般廃棄物の焼却プロセスより発生するいわゆる飛灰である。また、製鉄・製鋼プロセスで発生する種々のダストもある程度の亜鉛を含有しており、製鋼プロセス自身の問題もあり、その処理は今後の課題であるといえる。

電炉ダストは鉄スクラップの電炉（Electric Arc Furnace :

Fig. 6 Material flow diagram of zinc in Japan – Production, Consumption & Recycle. –

Table 1 Chemical composition of EAF dust.

	Zn	Fe	Pb	Cl	F
EAF Dust 1	19.03	33.60	2.35	2.1	0.09
EAF Dust 2	12.01	30.27	0.47	5.0	2.20
EAF Dust 3	20.23	34.02	2.14	3.9	0.14
EAF Dust 4	22.55	33.62	1.44	4.4	0.06

Table 2 Chemical composition of fly ash and secondary fly ash from municipal waste combustion.

	Zn	Pb	Cu	Fe	Si	Al
Fly ash	1.13	0.27	0.13	0.97	6.97	5.11
Secondary fly ash 1	4.09	2.18	0.34	0.93	0.06	0.037
Secondary fly ash 2	7.07	3.83	1.38	1.60	0.82	0.32

EAF) によるリサイクルに伴って発生し、鉄、亜鉛を主成分とする。電炉ダストの発生量は 15 kg/t-steel といわれており、現在粗鋼生産量の 1/3 が鉄スクラップの電炉によるリサイクルプロセスにより生産されている。したがって、電炉ダスト発生量は年間 50 万 t 程度と想定される。自動車用メッキ鋼板スクラップの増加等により電炉ダストの発生量は今後とも増加する傾向にあると考えられる。電炉ダストは 15~30 mass % の亜鉛を含有しており、電炉ダストに含まれる亜鉛は 10 万 t/年となり、亜鉛製錬所の 1 年間の亜鉛生産量に相当する。電炉ダストの処理は 60~65 % が何らかの方法で亜鉛回収されており、30 % が安定化処理して埋め立てられ一部はセメント用に使用されている。

一般廃棄物の発生量は年間 5,000 万 t といわれており、その約 3/4 が焼却処分され 5 % の焼却飛灰が発生する⁷⁾といわれている。電炉ダストおよび一般廃棄物の焼却飛灰の代表的な化学組成を Table 1, 2 に示す。

5・2 電炉ダストからの亜鉛回収

電炉ダストからの亜鉛の回収について、最近ではオンサイト型のプロセス開発が盛んに実施されている。工業的に従来から実施されている方法は主として乾式法によっており、ウエルツキルン法、MF 法が代表的である。これらの方法は亜鉛を酸化亜鉛として回収し、更に製錬プロセス (ISP 法) において高純度亜鉛として回収し、更に製錬プロセス (ISP 法) において高純度亜鉛として回収する。高純度 ZnO として回収する方法⁸⁾も行われている。電炉ダスト中の亜鉛は ZnO および ZnFe₂O₄ (ジंकフェライト) として存在しており、ウエルツ法や MF 法においてはカーボン還元により亜鉛を蒸気とした後、再酸化により ZnO として回収している。乾式法によりジंकフェライトとして存在している亜鉛を、カーボン還元し更に再酸化により ZnO として回収する場合、亜鉛は ZnFe₂O₄ → Zn(g) → ZnO という経路を経ることとなるが、この反応は下記の総括反応式⁹⁾で示される。

すなわち、カーボン還元により一旦金属亜鉛とするものの、単純に言えば、ジंकフェライトを分解しているにすぎず、ジंकフェ

ライとの分解のために大きなエネルギーが消費されているものと理解される。

電炉ダスト処理の大きなポイントの一つはダスト中に含まれる F, Cl に起因する問題点を解決することである。都市ごみ焼却炉より発生する飛灰の処理においては Cl 含有率が高く、問題は更に深刻である。乾式法によって電炉ダストを処理する場合、蒸気圧の高いハロゲン化合物が揮発し回収された酸化亜鉛中に含まれるため、製錬原料として製錬プロセスで処理する場合に問題となる。Fig. 7 に八戸製錬における亜鉛、鉛、硫酸生産量と原料に占める酸化物共用比率の推移¹⁰⁾を示したが、80 年代に急速に酸化物原料の比率が増加している。これは硫酸生産量を増加することなく、亜鉛・鉛の生産量が増加したことを意味する。一方、酸化物原料の共用量増加に伴う種々の工程上のトラブルが報告¹¹⁾¹²⁾されている。これらのトラブルは主として電炉ダスト処理プロセスより回収された粗 ZnO に含有されると想定されるハロゲン元素 (F, Cl) に起因するものである。電炉ダスト処理プロセスより回収された粗 ZnO に含まれるハロゲン元素は高蒸気圧・低融点の化合物を形成し特に焼結プロセスにおいて、通気性阻害による脱硫率の低下、焼結鉱強度の低下、ダストの発生量の増大等の原因

Fig. 7 Annual production (Zn, Pb & H₂SO₄) and oxide material ratio in raw material at Hachinohe ISP complex.

Table 3 Comparison of EAF dust treatment process.

Process	Recovered Zn	Scale	Energy
Waeltz kiln	Crude ZnO	Industrial scale	Coke,Coal,Oil
Mitsui Furnace	Crude ZnO	Industrial scale	Coke,Oil
St. Joseph	ZnO	Industrial scale	Electricity
Plasma dust	Crude ZnO, Crude Zn	Pilot/Industrial	Coke
Coke bed	Crude ZnO	Pilot/Industrial	Electricity
Iron reduction	Crude Zn	Pilot/Industrial	Coke

となり、電炉ダスト処理におけるハロゲン元素の挙動の重要性を示している。山口らは電炉ダスト処理に伴うハロゲン元素の問題点について、熱力学的な検討結果から種々の提言⁹⁾を行っている。ハロゲン元素に起因する問題点は、一般廃棄物焼却プロセスより発生する飛灰の処理を考える場合により重要な問題となろう。

Table 3に現在提案されている代表的な乾式法による電炉ダスト処理法¹³⁾についてまとめて示した。現在の電炉ダストの処理法は大量に処理することで、経済性を確保するという観点から進められてきた。今後は、ダスト運搬が内包する問題点や、処理プロセスより発生する残渣の処理の観点から、電炉に隣接して建設する電炉ダスト発生量に応じた小型のオンサイト型処理プロセスも有効であると考えられる。湿式法による処理法も種々の提案¹⁴⁾がされている。湿式法は電解採取法の採用により一つのプロセスで高純度金属亜鉛が回収できるメリットがあるが、ダスト中のジंकフェライトとして存在する亜鉛の浸出には高温、高酸等のより厳しい条件すなわち、コスト上昇要因となる条件が必要となるデメリットもある。また、プロセスより発生する鉄を主体とした残渣の処理も重要なポイントとなろう。

5・3 今後の課題

電炉ダスト処理による亜鉛リサイクルについては種々の検討がなされていることはすでに述べたが、最終的に問題となるのは亜鉛の回収形態と、発生する残渣の処理に集約される。すなわち、現在工業的に行われている乾式法においては、高純度の金属亜鉛として回収することは困難であり製錬原料として回収せざるを得ない。高純度金属亜鉛として回収することは非鉄金属製錬の範疇である。一方発生する残渣は鉄の酸化物が主体である。この残渣の処理を考える場合、鉄源として鉄を回収することが、環境保護の面から有効である。これは鉄鋼製錬の範疇であろう。すなわち、強還元雰囲気下で鉄を還元回収する（回収された鉄の用途の問題は残るが）。しかしながらこの際、残渣に含有されていた亜鉛・鉛を主体とする「二次ダスト」が発生する。この二次ダストの処理は非鉄金属製錬の守備範囲となる。要は鉄鋼製錬と非鉄製錬を有機的に機能させることが根本的な解決策となると考えられる。

Fig. 8 にダスト処理における鉄鋼製錬と非鉄製錬のシステム結合の概念図を示した。要は非鉄金属製錬で発生する鉄を主体とした残渣は鉄源と位置付け、鉄鋼製錬で処理する。電炉ダストや、製鋼プロセスで発生する残渣は非鉄製錬プロセスで処理するという「プロセス間リンク」を目指すものである。しかしながら従来のコスト概念からは、このような考え方は非常に不利な状況にある。単に亜鉛、鉄を回収するという観点ではなく、これらの残渣が廃棄されたときの環境に与える影響を加味した「環境コスト」という概念の導入が不可欠であろう。いずれにしても、鉄鋼製錬と非鉄製錬を有機的に結びつけたシステムを実効あるものとして

Fig. 8 Combined system of steel making process and non-ferrous metal smelting.

機能させることが、ダスト処理についての根本的な解決策となるのではないだろうか。

6. おわりに

亜鉛のリサイクルについて、亜鉛の消費・価格の推移・資源問題・製錬技術・リサイクル技術等の幅広い観点から概観した。地球環境問題や、資源問題からリサイクルの重要性が叫ばれて久しいが、根本的な解決には至っていないのが現状である。鉄鋼製造プロセスと非鉄金属製錬の有機的な結合が重要である点を述べたが、この考え方はリサイクルという観点からだけではなく、わが国における廃棄物処理問題の解決や非鉄金属・鉄鋼製錬プロセスそのものについても重要なキーワードとなる。

引用文献

- 1) 笠松 裕：亜鉛ダイカスト年間大会，p. 1-9，（1996）
- 2) 資源統計年報，機械統計年報等
- 3) （財）通商産業調査会：鉱業便覧，平成 8 年版，（1996）
- 4) 西山 孝・安達 毅：鉱物資源枯渇と耐用年数，資源と素材，Vol. 109，p. 473-477，（1993）
- 5) 西山 孝：資源経済学のすすめ，中公新書（1993）
- 6) 島 政雄ら：資源と素材，Vol. 107，p. 85-94，（1991）
- 7) 泉川千秋：資源処理技術，Vol. 43，p. 35-41，（1996）
- 8) 伊藤右橋：資源と素材，Vol. 112，p. 670-674，（1996）
- 9) 山口 周：CAMP-ISIJ，Vol. 10，p. 10-13，（1997）
- 10) 吉田卓司：CAMP-ISIJ，Vol. 10，p. 64-67，（1997）
- 11) 末次政雄・薮野利治：全国地下資源関係学協会合同秋季大会，Vol. 1986，No. R，p. 5-8，（1986）
- 12) 吉田卓司：日本鉱業会誌，Vol. 98，No. 1130，p. 373-379，（1982）
- 13) 中村 崇・吉田卓司：CAMP-ISIJ，Vol. 10，p. 6-9，（1997）
- 14) 梅津良昭：資源・素材'95（秋季大会），N 5，p. 14-17，（1995）