Regular Article

Recovery of Zinc by Reaction between Electric Arc Furnace Dust and Calcium Chloride

Hiroshi SATO¹⁾ and Keiji OKUMURA^{2)*}

1) Graduate Student, Nagoya Institute of Technology

2) Nagoya Institute of Technology

Abstract: The chlorination and volatilization behavior of zinc was investigated by the reaction between ZnO, Zn-Fe₂O₄ and CaCl₂. Experiments were conducted in a nitrogen atmosphere by using horizontal electric furnace. As a result of changing the ratio of zinc oxide to zinc ferrite at 1000°C, it was expected that ZnO and ZnFe₂O₄ were chloride volatilized at the same time. In the kinetic study at 950°C-1030°C, Jander's equation showed the experimental result well in the reaction system of this study, and the activation energy was 237 ± 18 kJ / mol. It was also found that carbon influenced the reaction product determination. FeO and CaFe₂O₄ were formed in the presence of carbon, and Ca₂Fe₂O₅ was formed in the absence of carbon.

Keywords: EAF dust; chlorination; kinetics; calcium chloride; recycle.

Received on Mar. 31, 2020 ; Accepted on Jun. 3, 2020 ; J-STAGE Advance published on Jul. 1, 2020

* Corresponding author. E-mail : okumura@nitech.ac.jp, Address : Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555

© 2020 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

電気炉ダストと塩化カルシウムの反応による亜鉛の回収

佐藤 広志¹⁾・奥村 圭二^{2)*}

Recovery of Zinc by Reaction between Electric Arc Furnace Dust and Calcium Chloride

Hiroshi SATO and Keiji OKUMURA

1. 緒言

亜鉛は鉄、アルミニウム、銅に次いで消費量の多い金属である。日本国内では年間約40万トンの安定した亜鉛需要があり、電池の材料やダイカスト用合金など、様々な用途に用いられている。その中でもめっき材としての利用が最も多く、全体の約60%を占めている¹⁾。そのため、亜鉛リサイクルを考えた際に、高濃度の亜鉛スクラップを多量に収集し、再利用につなげることは困難である。

現行の亜鉛リサイクル法として、電気炉ダストを原料とした方法が挙げられる。めっき材に使用された亜鉛は鉄スクラップに付随して回収され、電気炉製鋼に組み込まれている。電気炉製鋼において不純物である亜鉛はダストに濃縮されており、ZnOやZnFe₂O₄として存在している。原料にも依存するが、電気炉ダスト中の亜鉛濃度は約30%にも上り、二次亜鉛の製造においては最も有用な資源である。めっき中の亜鉛を回収するには、このような製鋼ダストから回収する必要がある。その一例としてWaelz kiln法²⁾が挙げられる。Waelz kiln法では、ロータリーキルンを用いてダスト中の亜鉛を炭素熱還元によって金属蒸気にすることで分離している。しかし、現状では炭素還元により金属亜鉛まで還元された亜鉛は空気中で再酸化されており、最終的には粗酸化亜鉛として回収されている。すなわち、もともと酸化物であった亜鉛を金属亜鉛まで還元し、再び酸化させるといったエネルギー効率の悪いプロセスとなっている³⁾。

このような現状に対して、近年新たな亜鉛回収方法の研究が行われている。Itohら^{4,5)}は電気炉ダストにCaOを添加し、加熱したのちに磁場分離を施すLAMSプロセスを報告している。ダスト中のZnFe₂O₄をZnOとCa₂Fe₂O₅に分離してから磁場をかけることで亜鉛と鉄を分離することが可能となる。また、塩化揮発法についても様々な報告がある。塩化亜鉛は高い蒸気圧と低い沸点をもっており、気体とし

て容易に分離することが可能である。回収された塩化亜鉛は電気分解によって金属亜鉛とした後に、亜鉛製品として利用されることを想定しており、残渣は鉄の濃度が高くなるため製鋼材料としての再利用が期待されている。塩素の供給源として塩素ガス⁶⁻¹¹⁾やPVC¹²⁻¹⁴⁾を用いた先行の研究がされているが、本研究ではより扱いが容易であり、安全性の高い塩化カルシウムを用いて電気炉ダスト中の亜鉛を分離回収する。Guoら¹⁵⁾はZnO, ZnFe₂O₄, CaCl₂試薬を用いて亜鉛の塩化揮発速度を調査している。窒素雰囲気下において反応温度(1173~1323 K)と初期亜鉛濃度が反応に及ぼす影響を一次反応の速度式を用いて解析している。この実験ではアルミナ製のつば(外径22 mm, 内径19 mm, 高さ28 mm)が採用されているが、本研究ではボート型の容器を採用し、反応系の違いにより律速段階が変化する可能性を示すとともに、これまで議論されてこなかった、Cが反応に及ぼす影響について調査を行った。

2. 熱力学的検討

Fig.1に本研究で用いる電気炉ダストのXRDパターンを、Table 1に組成を示す。電気炉ダスト中の亜鉛はZnOとZnFe₂O₄の2種類の化合物に分かれて存在していることがわかる。CaCl₂との反応の傾向を調べるために熱力学計算を行った。本研究で扱う塩化揮発法について、予想される反応の標準ギブズエネルギー変化を計算した¹⁶⁾。温度範囲は800-1500℃とし、以下の5つの反応について計算を行った。

2020年3月31日受付 2020年6月3日受理 2020年7月1日J-STAGE 早期公開 (Received on Mar. 31, 2020 ; Accepted on Jun. 3, 2020 ; J-STAGE Advance published on Jul. 1, 2020)

1) 名古屋工業大学工学研究科大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

2) 名古屋工業大学工学研究科 (Nagoya Institute of Technology)

* Corresponding author. E-mail : okumura@nitech.ac.jp, Address : Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555

© 2020 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

Fig.2に反応(1)–(3)の計算結果を、Fig.3に反応(4)、(5)における計算結果を示す。全ての反応において、標準ギブズエネルギー変化が正の値を示していた。このことから、今回設定した温度領域では密閉系の場合、反応は進行しないと考えられる。しかし、本実験は開放系であり、ガス生成物は系から即座に除去される。その結果、ガス生成物の

Table 1. Chemical composition of electric arc furnace dust.

Element	C	O	Si	Cl	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb	Others
mass%	2.6	29.9	1.3	4.4	2.0	1.6	22.5	30.5	1.6	3.60

Fig. 1. XRD patterns of electric arc furnace dust (EAF dust).

Fig. 2. Standard Gibbs energy variation at ZnFe_2O_4 reaction with CaCl_2 .

分圧が下がり、ギブズエネルギー変化が負になり反応は右に進むと考えられる。つまり、標準ギブズエネルギー変化が正の値を示していたとしても、ガス生成物の分圧が十分に低ければ反応が進行する可能性があると言える。また、亜鉛の塩化揮発反応の標準ギブズエネルギー変化は鉄の塩化揮発反応よりも小さかったため、亜鉛の塩化揮発反応が優先的に起こると予想される。

3. 実験

3・1 $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ 比の影響

ZnO と ZnFe_2O_4 の混合比率が反応に及ぼす影響を調査するために、以下の実験を行った。 ZnO 試薬(純度99.9%, 粒径1 μm)と ZnFe_2O_4 試薬(純度99.5%, 粒径180 μm)をTable 2に示す比率で混合し、それぞれの試料に対して亜鉛と等モル量の CaCl_2 (純度95.0%)を加え実験試料とした。Sample2はダスト中の Zn と Fe の比率に最も近い試料である。Fig.4に実験装置の概略図を示す。反応管はムライト製で外径50 mm, 内径40 mm, 長さ600 mmである。実験試料約1 gをムライト製燃焼ボート(長さ105 mm, 幅14 mm, 深さ11 mm)に装入し、反応管内で炉の中心部に設置する。 N_2 ガスを0.5 L/minで流し、10分間の炉内雰囲気ガスの置換を行う。その後昇温し、1000℃に達してから60分間反応

Table 2. Mixing ratio of samples (mass%).

	Sample1	Sample2	Sample3
ZnFe_2O_4	82	69	50
ZnO	18	31	50

Fig. 3. Standard Gibbs energy variation at Fe_2O_3 or ZnO reaction with CaCl_2 .

させる。反応後の試料を炉内で冷却した後、取り出す。使用した燃焼ボートは加熱によって質量変化しないことを確認してある。反応後の試料をXRDで分析し、反応生成物を調査した。

3・2 亜鉛の塩化揮発速度

亜鉛酸化物と塩化カルシウムの反応について、反応機構を解明するために反応速度を調査した。69 mass% ZnFe_2O_4 -31 mass% ZnO 混合試薬に亜鉛と等モル量の CaCl_2 を加え、実験試料とした。Fig.5に実験装置の概略図を示す。反応管はムライト製で外径50 mm、内径40 mm、長さ600 mmである。試料約1 gを燃焼ボートに装入し、試料の余熱温度が350℃となるように反応管内で炉の低温部に設置する。 N_2 ガスを0.5 L/minで流し、10分間の炉内雰囲気ガスの置換を行った。その後炉を加熱し、炉内が目的の温度に達してから試料を高温部に移動させた。目的の時間反応させてから試料を低温部分まで移動させ、冷却した。実験温度は950, 975, 1000, 1030℃であり、反応時間は0～90 minとした。反応後の残渣をXRD, SEM-EDXによって分析した。加熱前後の試料の重量変化と定量分析の結果から各元素の減少率を求め、これを反応率 α として反応性を評価した。 α の計算には次式を用いた。

$$\alpha = \frac{W_{\text{bef}} - W_{\text{aft}}}{W_{\text{bef}}} \quad (6)$$

ここで、 W_{bef} は反応前の各元素質量、 W_{aft} は反応後の各元素質量を表す。試料は乳鉢で粉碎した後、その粉末試料の一部を採取して分析に供した。試料内の元素ごとの質量は、EDXによる元素濃度の測定値と試料重量の積により求めた。

3・3 炭素の影響

3・1と3・2では試薬から調整した模擬ダストを用いて

Fig. 4. Experimental apparatus.

Fig. 5. Experimental apparatus in kinetics study.

実験を行ったが、実際の電気炉ダストには模擬ダストには含まれていない微量の炭素が存在しており、亜鉛酸化物の炭素還元が起こる可能性がある。そこで、亜鉛と塩化カルシウムの反応に対して炭素が及ぼす影響を調査した。実験試料として以下の4試料を準備した。

(1) 電気炉ダスト+ CaCl_2

電気炉ダスト中の亜鉛と CaCl_2 が等モル量になるように、ダストと CaCl_2 を混合した。

(2) 脱炭処理ダスト+ CaCl_2

Fig.4に示す横型電気炉を用いて電気炉ダストを空气中で600℃、1時間加熱した。これにより、ダスト中の炭素をガス化して取り除いた。脱炭処理前後で組成変化がないことをXRDで確認した。脱炭処理後のダストに亜鉛と等モル量の CaCl_2 を加え実験試料とした。

(3) ZnFe_2O_4 - ZnO - CaCl_2

69 mass% ZnFe_2O_4 -31 mass% ZnO 混合試薬に亜鉛と等モル量の CaCl_2 を加え実験試料とした。

(4) ZnFe_2O_4 - ZnO - CaCl_2 -C

上記の試料(3)に、亜鉛に対して8.5%の質量の黒鉛(粒径約30 μm)を炭素として加え、実験試料とした。黒鉛の比率はTable 1におけるCとZnの比率を参考に決定している。

以上の4試料に対して実験3・1と同様な方法で実験を行った。反応温度は1000℃のみとした。反応後の残渣をXRDによって分析し、反応生成物を調査した。また、反応後の残渣に対してSEM-EDXによる定量分析を行い、式(6)を用いて反応率を算出した。

4. 結果と考察

4・1 ZnO - ZnFe_2O_4 比の影響

Fig.6に反応後残渣のXRD解析結果を示す。いずれの試料についても CaCl_2 のピークが確認されなかったが、これは CaCl_2 の潮解性に起因するものと考えられる。測定中に CaCl_2 が潮解し、結晶性が失われたためにXRDでは観測できなかった。残渣には反応生成物として $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ が確認されたため、以下の反応が起きていると考えた。

81 mass% ZnFe_2O_4 の試料において ZnO は全て反応しており、残渣中には残っておらず、50 mass% ZnFe_2O_4 については ZnFe_2O_4 のピークがほとんど確認されなかったため、 ZnFe_2O_4 は概ね反応していると言える。31 mass% ZnO -69 mass% ZnFe_2O_4 は実験試料の中で ZnO と ZnFe_2O_4 のモル比が最も1:1に近く、反応後残渣に ZnO と ZnFe_2O_4 がどちらも含まれていた。そのため、 ZnO と ZnFe_2O_4 は同時に塩化揮発していると考えられる。

4・2 亜鉛の塩化揮発速度

Fig.7に各温度における試料重量の経時変化を示す。図中の破線は試料中の亜鉛がすべて塩化亜鉛として揮発した際の残渣重量を表している。全ての温度において反応時間と共に試料重量が減少しており、揮発反応が起きていた。また、高温になるほど重量の減少速度が速くなっており、揮発速度が上昇していると考えられる。Figs.8, 9に亜鉛重量と亜鉛の反応率の経時変化を示す。反応時間が進むにしたがって亜鉛重量が減少し、亜鉛反応率が上昇している。また、反応温度が高いほど反応率の上昇速度が大きくなっており、反応速度が上昇していると考えられる。1030℃においては40 minで反応率90%を達成したが、それ以降は反応率がほぼ一定となった。

得られた亜鉛反応率の経時変化に対して反応速度式を当

Fig. 6. XRD patterns of reacted samples ((a): 81 mass%ZnFe₂O₄-19 mass%ZnO, (b): 69 mass%ZnFe₂O₄-31 mass%ZnO, (c): 50 mass%ZnFe₂O₄-50 mass%ZnO).

てはめた。今回採用した速度式は固体反応においてよく用いられるJanderの式¹⁷⁾である(式(8))。この速度式では球状粒子表面から反応が進み、相変化が起こる場合を想定している。粒子表面に反応生成物層が形成され、その生成物層中を反応物が粒子内部へ向かって拡散し、未反応粒子表面に到達する過程を律速段階と考えている。

$$\left\{1-(1-\alpha)^{1/3}\right\}^2 = \frac{Kt}{r_0^2} \quad \text{..... (8)}$$

ここで、 α は反応率、 K は速度定数、 t は時間、 r_0 は反応前の反応物粒子径を示す。式(8)の左辺を縦軸に、時間 t を横軸にとって実験データをプロットする。このデータ点に対し

Fig. 7. Effect of temperature on change of sample mass with time.

Fig. 8. Effect of temperature on change of zinc mass in sample with time.

て回帰直線を引き、その傾きから反応前の粒子径を含んだ速度定数 $k (=K/r_0^2)$ を求める。実験データを式 (8) にあてはめた結果を Fig.10 に示す。温度上昇と共に回帰直線の傾きが大きくなっていることがわかる。つまり、温度上昇とともに速度定数が大きくなっており、反応速度が上昇していると確認された。回帰直線の傾きから得られた速度定数 k の値を Table 3 に示す。

得られた速度定数と温度の関係をアレニウスの式 (式 (9)) に従ってプロットした。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

ここで、 k は速度定数、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、

Fig. 9. Effect of temperature on change of zinc reaction ratio with time.

Fig. 10. Plot of reaction ratio according to Eq.(9).

ギー、 R は気体定数、 T は温度を表す。 $\ln(k)$ を縦軸に、 $1/T$ を横軸にとり、実験から得られた速度定数と温度の関係をプロットしたものを Fig.11 に示す。このデータ点に対して回帰直線を引き、その傾きから活性化エネルギー E を求めた。その結果、今回の反応系における活性化エネルギーは $237 \pm 18 \text{ kJ/mol}$ となった。

Fig.12 に 1030°C で反応させた試料についての XRD パターンを示す。 CaCl_2 のピークが確認されなかったが、これは $4 \cdot 1$ と同様に CaCl_2 の潮解性が原因である。反応時間が大きくなるにつれて $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の強度が大きくなっており、反応 (7) が起きていることがわかる。また、50 min 反応させた試料においても未反応の亜鉛酸化物のピークが確認さ

Table 3. Rate constant at different temperature.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	Rate constant $k (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$
950	1.65 ± 0.06
975	2.57 ± 0.08
1000	3.65 ± 0.03
1030	7.10 ± 0.25

Fig. 11. Arrhenius plot of rate constant.

Fig. 12. XRD patterns of $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-CaCl}_2$ after testing at 1030°C .

れた。

以上から、次のような反応機構によって亜鉛の塩化揮発が起きていると考えた。まず、反応 (7) によって亜鉛酸化物表面に反応生成物である $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の層が形成される。生成物層内を反応生成ガスと液体の CaCl_2 の相互方向の拡散速度の違いにより律速段階が決まっている。本実験は窒素ガス流通下であるため、試料表面の反応生成ガス分圧は非常に小さくなり、反応生成物層内の分圧勾配が大きくなる。そのため、生成ガスの生成物層内の拡散は非常に速くなると思われる。よって、反応物である CaCl_2 が $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 層中を移動し、未反応の亜鉛酸化物表面に到達する過程が反応の律速段階となっていると考える。また、反応後期では CaCl_2 が減少し、未反応粒子と接触しなくなることで未反応粒子が CaCl_2 から孤立し、反応が進行しなくなる。溶融した CaCl_2 の一部は燃焼ポート底に広がってしまい、反応に関与できなくなっているといえる。今回の実験では 1030°C において反応率90%で頭打ちとなった。反応をさらに進めるためには、動的な反応系で粒子を動かすことによって CaCl_2 と再接触させることや、粒子を粉碎することで新たな反応界面を露出させるなどの工夫が必要であると考えられる。

Guo ら¹⁵⁾ は $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2$ の反応について速度論的調査を行っている。その際に、本研究とは異なる一次反応の速度式を用いており、活性化エネルギーを $110\text{--}175\text{ kJ/mol}$ と求めている。これは反応系の違いが影響していると思われる。本実験ではポート型の容器で反応させているのに対し、Guo らはるつぼ型の容器を採用している。この違いにより、律速段階に差が生じていると考えられる。

今回の実験において、反応後に反応管出口付近に付着していた物質を回収し、EDX分析を行った結果を Table 4 に、XRD解析の結果を Fig.13 に示す。Table 4 から、高い亜鉛濃度、塩素濃度が確認された。そのため、試料中の亜鉛が塩化揮発していると確認された。また、微量の Fe も確認されたが、今回の回収物は様々な実験条件で揮発した物質が集積したものであるため、どの段階で発生したかは不明であ

Fig. 13. XRD pattern of recovered sample.

る。 ZnFe_2O_4 中の鉄が一部塩化揮発していると言えるが、低濃度であるため、反応条件によっては Zn と Fe の分離が可能であると考えられる。また、Fig.13 からは ZnCl_2 のピークは確認されなかった。 ZnCl_2 は潮解性を持っているため、 CaCl_2 と同様な理由で検出されなかった。 ZnO のピークが支配的であったが、今回の回収物は炉内に長期間放置されており、その間に複数回の実験を行ったことにより徐々に酸化が進んでいたと考えられる。

4・3 炭素の影響

Fig.14 に脱炭処理前後のダストの XRD 解析の結果を示す。処理前後で回折パターンに大きな変化はなく、ダストの組成に変化がないことを確認した。炭素を含んでいる 2 試料について、反応後残渣の XRD 回折パターンを Fig.15 に示す。 $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-CaCl}_2\text{-C}$ と dust-CaCl_2 では互いに CaFe_2O_4 が反応生成物として確認されたため、反応 (3) が起きていると言える。この 2 試料について近い回折パター

Table 4. Chemical composition of recovered sample.

Elements	Concentration (at.%)	Concentration (mass%)
O	27.02	10.89
Cl	40.06	35.62
Fe	1.95	2.74
Zn	30.96	50.75

Fig. 14. XRD patterns of EAF dust before and after decarbonization.

Fig. 15. XRD patterns of samples including carbon after testing.

ンが得られたため、混合試薬に炭素を加えることでダストとCaCl₂で起こる反応に近い反応を再現できると考えられる。dust-CaCl₂については残渣にFeOが含まれていることから、炭素による鉄の還元反応も起きている。また、ZnOのピークが消失していることから、反応(5)も同時に起きているが、反応生成物であるCaOが確認されなかった。つまり、ZnOはCaCl₂ではなくCによって還元されており、金属亜鉛が発生していると言える。炭素を含んでいない2試料について反応後残渣のXRD解析の結果をFig.16に示す。炭素を含まない2試料についても近い回折パターンが確認され、互いに反応生成物としてCa₂Fe₂O₅が確認された。そのため反応(7)が起きていると考えられる。以上から、Cの存在下では反応(3)と酸化鉄の炭素熱還元反応によってCaFe₂O₄やFeOが生成し、Cを含まない場合では反応(7)によってCa₂Fe₂O₅が生成することがわかった。そのため、ダスト中の反応を正確に調査するためには炭素を含んだ系を考えることが望ましいと思われる。

反応後の残渣についてEDX分析の結果をTable 5に示す。一部の元素が増加しているものがあったが、試料内の成分の偏りや測定誤差によるものと考えられる。ダストとCaCl₂の混合試料では、Znの反応率に対してClの反応率が低かった。これはダスト中の炭素によって亜鉛酸化物が還元され、金属亜鉛として揮発していることが原因であると思われる。Znが金属亜鉛として揮発したことにより、未反応のCaCl₂が残渣中に残っているため、Clの反応率が低くなったと考えられる。一方、Feに関しても質量の減少が確認されたが、これはZnと反応しなかったCaCl₂がFeと反応し、Feが塩化揮発している。同様な傾向がZnO-ZnFe₂O₄-CaCl₂-Cでも確認された。Znは全て反応しているのに対し、Clは50%程度の反応率を示していた。つまり、除去された亜鉛のうち、およそ半分が炭素還元によるものであり、残りの半分が塩化揮発によるものと言える。先ほどと同様にFeの減少が確認され、Feの塩化揮発反応が起きていると考えられる。一方、脱炭処理を施したダストとCaCl₂の混合試料、ZnO-ZnFe₂O₄-CaCl₂ではZnとClがともに高い値を示

Fig. 16. XRD patterns of decarbonization samples after testing.

しており、Feの減少は確認されなかった。そのため、Znの塩化揮発反応がスムーズに起きており、Feの塩化揮発反応を抑制できていると考えられる。

以上から、Cの存在下ではZnの一部が炭素還元によって金属亜鉛として揮発し、その結果塩化揮発反応は抑制される。その代わりにFeの塩素化反応が起こり、揮発すると考えられる。Cを含まない系ではFeの塩素化反応はほとんど起こらず、Znの塩化揮発反応が支配的である。

ダストにはもともとCが含まれており、これがZnの分離に活用できる。そこで、従来法の炭素熱還元法と本研究の塩化揮発法を組み合わせた処理プロセスを考える。ダストにあらかじめ含まれているCによって亜鉛酸化物を還元し、そこで還元しきれなかった亜鉛酸化物をCaCl₂によって塩化揮発させる方法である。この方法について新たに実験を行った。電気炉ダストとCaCl₂について、ダスト中のZnとCaCl₂のモル比が1:0.515になるように混合し、N₂雰囲気下において1000℃で1時間加熱した。実験装置はFig.4に示す横型電気炉を用いた。加熱後の残渣をSEM-EDXによって定量分析した結果をTable 6に示す。ZnとClの反応率はともに約95%と高い値となっており、未反応のClが

Table 5. Chemical composition and reaction ratio of residue.

Elements		Weight before testing (g)	Weight after testing (g)	Reaction ratio α (-)
dust-CaCl ₂	C	0.018	0	-
	Cl	0.264	0.130	0.51
	Ca	0.145	0.153	-
	Fe	0.158	0.129	0.18
	Zn	0.214	0.009	0.96
ZnO-ZnFe ₂ O ₄ -CaCl ₂ -C	C	0.021	0	-
	Cl	0.271	0.132	0.51
	Ca	0.153	0.105	-
	Fe	0.184	0.150	0.18
	Zn	0.251	0	1.00
decarbonization dust-CaCl ₂	Cl	0.257	0.042	0.84
	Ca	0.142	0.129	-
	Fe	0.155	0.205	-
	Zn	0.209	0.023	0.89
ZnO-ZnFe ₂ O ₄ -CaCl ₂	Cl	0.275	0.01	0.96
	Ca	0.155	0.153	-
	Fe	0.186	0.189	-
	Zn	0.254	0.044	0.83

Table 6. Chemical composition of residue and reaction ratio in carbochlorination process.

Elements	Weight before testing (g)	Weight after testing (g)	Reaction ratio α (-)
C	0.021	0	-
Cl	0.178	0.007	0.959
Ca	0.097	0.115	-
Fe	0.180	0.201	-
Zn	0.243	0.013	0.946

無いことが確認された。また、Feが減少していないことから、Znのみが選択的に塩化揮発していることが分かった。つまりCの存在下であっても、 CaCl_2 量を調整することによってFeの塩化揮発を抑えることが可能であり、ZnとFeの分離が実現できることが確認された。この実験から、Znに対してモル比で半分量の CaCl_2 でも亜鉛除去は充分に行えることが確認でき、残渣中に塩素を残すことなくZnを除去できると判明した。炭素還元によって発生した金属亜鉛と塩化揮発した塩化亜鉛の分離や、金属亜鉛の空気中での再酸化などの問題を抱えているが、Znを高効率で回収できる可能性をもつプロセスと考えられる。

5. 結言

本研究では電気炉ダストの新たな処理プロセスとして、 CaCl_2 を用いたZnの塩化揮発法に着目し、亜鉛の塩化揮発挙動を調査した。その結果を以下に示す。

- (1) ZnO と ZnFe_2O_4 の塩化揮発反応は同時に起きている可能性が高い。
- (2) ZnFe_2O_4 - ZnO - CaCl_2 において反応速度解析を行った結果、今回の反応系ではJanderの式が実験結果をよく表しており、活性化エネルギーは $237 \pm 18 \text{ kJ/mol}$ であった。回収物から高い亜鉛濃度、塩素濃度が確認され、亜鉛の選択的な塩化揮発が可能であると確認された。
- (3) Cの存在下では CaFe_2O_4 や FeO が生成し、Cの非存在下では $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ が生成した。
- (4) 実ダストでは炭素が含まれており、加熱により炭素熱還元と塩化揮発が起きていると考えられる。そこで、炭素熱還元と塩化揮発法を組み合わせたプロセスを提

案し、ダスト中のZnに対してモル比でおおよそ半分量の CaCl_2 に加え、 1000°C で加熱することでZnとClの除去率が共に約95%となった。

文 献

- 1) Agency for Natural Resources and Energy, Ministry of Economy, Trade and Industry: Non-Ferrous Metals Supply and Demand Statistics Survey 2018, (2019), https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm002/pdf/2018/h30nenpou.pdf, (in Japanese), (accessed 2020-3-30).
- 2) H.Sugimoto, H.Takizawa and H.Ueda: *J. MMIJ*, **123**(2007), 723 (in Japanese).
- 3) T.Yoshida: *J. MMIJ*, **113**(1997), 967 (in Japanese).
- 4) S.Itoh, A.Tsubone, K.Matsubae-Yokoyama, K.Nakajima and T.Nagasaka: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1339.
- 5) K.Nakajima, K.Matsubae-Yokoyama, S.Nakamura, S.Itoh and T.Nagasaka: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1478.
- 6) F.Santos, E.Brocchi, V.Araújo and R.Souza: *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(2015), 1729.
- 7) H.Matsuura, T.Hanano and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 1113.
- 8) H.Matsuura, T.Hanano and F.Tsukihashi: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 2524.
- 9) H.Matsuura and F.Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **37**(2006), 413.
- 10) G.Sun, H.Matsuura and F.Tsukihashi: *Mater. Trans.*, **58**(2017), 59.
- 11) C.A.Pickles: *J. Hazard. Mater.*, **166**(2009), 1030.
- 12) B.Zhang, X.Y.Yan, K.Shibata, T.Uda, M.Tada and M.Hirasawa: *Mater. Trans.*, **41**(2000), 1342.
- 13) N.Menad and B.Bjorkman: *Resour. Conserv. Recycl.*, **24**(1998), 257.
- 14) G.-S.Lee and Y.J.Song: *Miner. Eng.*, **20**(2007), 739.
- 15) T.Guo, X.Hu, H.Matsuura, F.Tsukihashi and G.Zhou: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 1084.
- 16) A.Roic: Outokumpu HSC Chemistry for Windows Ver.5.1, Outokumpu Research Oy, Finland, (2002).
- 17) W.Jander: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **163**(1927), 1 (in German).