

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7201196号

(P7201196)

(45)発行日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(24)登録日 令和4年12月26日(2022.12.26)

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 C	1/16 (2006.01)	C 2 5 C	1/16	A
C 2 2 B	3/12 (2006.01)	C 2 2 B	3/12	
C 2 2 B	1/00 (2006.01)	C 2 2 B	1/00	6 0 1
C 2 2 B	3/44 (2006.01)	C 2 2 B	3/44	
C 2 2 B	19/20 (2006.01)	C 2 2 B	19/20	1 0 2

請求項の数 9 (全25頁)

(21)出願番号 特願2022-552400(P2022-552400)
 (86)(22)出願日 令和2年12月14日(2020.12.14)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/046569
 (87)国際公開番号 WO2022/130462
 (87)国際公開日 令和4年6月23日(2022.6.23)
 審査請求日 令和4年8月30日(2022.8.30)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 519355493
 日揮グローバル株式会社
 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目
 3番1号
 (73)特許権者 503107255
 株式会社キノテック
 東京都中央区日本橋2-1-21 第二
 東洋ビル5F 税理士法人フィールズ内
 100145023
 (74)代理人 弁理士 川本 学
 (72)発明者 左右田 賢三
 神奈川県横浜市西区みなとみらい二丁目
 3番1号 日揮グローバル株式会社内
 (72)発明者 庵崎 雅章
 東京都中央区日本橋二丁目1番21号
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 亜鉛の回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛を含有する原料を、温度100 以上のアルカリ流体で処理して、前記原料に含まれる亜鉛を溶解する溶解工程と、

前記溶解工程で前記原料から抽出された亜鉛を回収する回収工程と、
 を有し、

前記回収工程が、亜鉛を含有する液相から電気分解により金属亜鉛を得る電気分解工程を含み、

前記溶解工程に先立って、前記原料をアルカリ水溶液で洗浄して、可溶性のハロゲン化合物を除去するアルカリ洗浄工程を更に有し、

前記アルカリ洗浄工程で用いる前記アルカリ水溶液の濃度は、前記溶解工程で用いる前記アルカリ流体の濃度よりも低く設定され、

前記アルカリ洗浄工程において洗浄に用いられた後の前記アルカリ水溶液は、前記可溶性のハロゲン化合物を含むと共に、前記溶解工程及び前記電気分解工程に送られることなく系外に排出される一方で、前記アルカリ洗浄工程において前記アルカリ水溶液で前記可溶性のハロゲン化合物が除去された後の前記原料は、前記溶解工程に送られ、前記溶解工程において、前記原料に含まれる前記亜鉛が溶解した前記アルカリ流体が得られ、前記電気分解工程において、電解浴として用いる前記アルカリ流体由来の前記液相中の塩素濃度は1000ppm以下とされることを特徴とする亜鉛の回収方法。

【請求項2】

前記原料が鉄分を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の亜鉛の回収方法。

【請求項 3】

前記原料がジンクフェライトを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の亜鉛の回収方法。

【請求項 4】

前記溶解工程を、大気圧、温度 100 ~ 200 で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の亜鉛の回収方法。

【請求項 5】

前記溶解工程を、圧力が大気圧より 0.017 MPa ~ 2 MPa 高い加圧条件下、温度 105 ~ 220 で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の亜鉛の回収方法。

10

【請求項 6】

前記原料が有機ハロゲン化合物を含有し、

前記回収工程が、亜鉛を含有する液相から電気分解により金属亜鉛を得る電気分解工程を含み、

前記溶解工程において、前記アルカリ流体により前記有機ハロゲン化合物を分解し、前記電気分解工程に先立って、ハロゲンを系外に排出することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の亜鉛の回収方法。

【請求項 7】

前記回収工程が、前記原料に含まれる鉄分を含有する固相と、亜鉛を含有する液相とを分離する固液分離工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の亜鉛の回収方法。

20

【請求項 8】

前記回収工程において、亜鉛を亜鉛地金として回収することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の亜鉛の回収方法。

【請求項 9】

前記回収工程を経た残液に含まれるアルカリ金属塩を電気分解または濃縮によりアルカリ流体に再生する再生工程を有し、

前記再生工程で得られたアルカリ流体を前記溶解工程に供給することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の亜鉛の回収方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜鉛の回収方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鉄スクラップは、リサイクルのため、製鉄原料として処理されている。製鉄プロセスで生じる微粉末は、集塵機等の捕集装置により、製鋼ダストとして回収される。製鋼ダストは、高炉から回収されると高炉ダスト、電気炉から回収されると電気炉ダストと呼ばれる。亜鉛メッキが施された鉄スクラップ等に由来して、製鋼ダストには、高温で揮発性のある亜鉛、鉛等の金属が多く含まれている。このため、製鋼ダストは、資源として注目されている。

40

【0003】

非特許文献 1 には、20 ~ 80 の NaOH を用いた電気炉ダストのアルカリ浸出において、不溶性のジンクフェライト ($ZnFe_2O_4$) が存在するために Zn の回収率が低下することが記載されている。非特許文献 2 には、30 ~ 75 のアルカリ性溶液から亜鉛の電解採取 (EW) を行うことが記載されている。非特許文献 3 の 75 ~ 79 ページおよび 91 ~ 98 ページには 80 (353 K) または 90 (363 K) で NaOH を用いてジンクフェライトおよび電気炉ダストから亜鉛を浸出することが記載されている。

【0004】

50

従来技術として、90 以下の条件でジンクフェライトまたは電気炉ダストをアルカリ溶液にて溶解する方法が研究されている。しかし、従来技術では、亜鉛の溶解率が60～70%程度にとどまっている。また溶解のために、長い滞留時間を必要もあり、商業化されていない。

【0005】

一方、乾式法として、カルシウム(Ca)塩を含む添加剤と共にダストを800～1000 で高温焙焼して、ジンクフェライトからバイカルシウムフェライト($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)と酸化亜鉛(ZnO)を生成した後、アルカリに溶解しやすいZnOをアルカリ溶解させる方法が考えられている。しかし、この方法では、高温焙焼のエネルギーがかなりの運営コストとなる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【文献】H.Mordoganら、“Caustic Soda Leach of Electric Arc Furnace Dust”、Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences、1999年、第23巻、p.199-207

S.Afifiら、“On the Electrowinning of Zinc from Alkaline Zincate Solutions”、Journal of The Electrochemical Society、1991年、第138巻、p.1929-1933

Dan Kui Xia、“Recovery of Zinc from Zinc Ferrite and Electric Arc Furnace Dust”、Queen's University、1997年、博士論文

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、亜鉛を含有する原料がジンクフェライト等の難溶性の亜鉛化合物を含む場合であっても、効果的に亜鉛を溶解することができる亜鉛の回収方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第1の態様は、亜鉛を含有する原料を、温度100 以上のアルカリ流体で処理して、前記原料に含まれる亜鉛を溶解する溶解工程と、前記溶解工程で前記原料から抽出された亜鉛を回収する回収工程と、を有し、前記回収工程が、亜鉛を含有する液相から電気分解により金属亜鉛を得る電気分解工程を含み、前記溶解工程に先立って、前記原料をアルカリ水溶液で洗浄して、可溶性のハロゲン化合物を除去するアルカリ洗浄工程を更に有し、前記アルカリ洗浄工程で用いる前記アルカリ水溶液の濃度は、前記溶解工程で用いる前記アルカリ流体の濃度よりも低く設定され、前記アルカリ洗浄工程において洗浄に用いられた後の前記アルカリ水溶液は、前記可溶性のハロゲン化合物を含むと共に、前記溶解工程及び前記電気分解工程に送られることなく系外に排出される一方で、前記アルカリ洗浄工程において前記アルカリ水溶液で前記可溶性のハロゲン化合物が除去された後の前記原料は、前記溶解工程に送られ、前記溶解工程において、前記原料に含まれる前記亜鉛が溶解した前記アルカリ流体が得られ、前記電気分解工程において、電解浴として用いる前記アルカリ流体由来の前記液相中の塩素濃度は1000 ppm以下とされることを特徴とする亜鉛の回収方法である。

【0009】

本発明の第2の態様は、前記原料が鉄分を含有することを特徴とする第1の態様の亜鉛の回収方法である。

【0010】

本発明の第3の態様は、前記原料がジンクフェライトを含有することを特徴とする第1または第2の態様の亜鉛の回収方法である。

【0011】

本発明の第4の態様は、前記溶解工程を、大気圧、温度100～200 で行うことを

10

20

30

40

50

特徴とする第 1 ~ 3 のいずれか 1 の態様の亜鉛の回収方法である。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 5 の態様は、前記溶解工程を、圧力が大気圧より $0.017\text{ MPa} \sim 2\text{ MPa}$ 高い加圧条件下、温度 $105 \sim 220$ で行うことを特徴とする第 1 ~ 3 のいずれか 1 の態様の亜鉛の回収方法である。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 6 の態様は、前記原料が有機ハロゲン化合物を含有し、前記回収工程が、亜鉛を含有する液相から電気分解により金属亜鉛を得る電気分解工程を含み、前記溶解工程において、前記アルカリ流体により前記有機ハロゲン化合物を分解し、前記電気分解工程に先立って、ハロゲンを系外に排出することを特徴とする第 1 ~ 5 のいずれか 1 の態様の亜鉛の回収方法である。

10

【 0 0 1 5 】

本発明の第 7 の態様は、前記回収工程が、前記原料に含まれる鉄分を含有する固相と、亜鉛を含有する液相とを分離する固液分離工程を含むことを特徴とする第 1 ~ 6 のいずれか 1 の態様の亜鉛の回収方法である。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 8 の態様は、前記回収工程において、亜鉛を亜鉛地金として回収することを特徴とする第 1 ~ 7 のいずれか 1 の態様の亜鉛の回収方法である。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 9 の態様は、前記回収工程を経た残液に含まれるアルカリ金属塩を電気分解または濃縮によりアルカリ流体に再生する再生工程を有し、前記再生工程で得られたアルカリ流体を前記溶解工程に供給することを特徴とする第 1 ~ 8 のいずれか 1 の態様の亜鉛の回収方法である。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明の第 1 の態様によれば、亜鉛を含有する原料がジンクフェライト等の難溶性の亜鉛化合物を含む場合であっても、効果的に亜鉛を溶解して、回収することができると共に、製鋼ダスト等に不純物として含まれるハロゲン化物を除去して、電気分解におけるハロゲンの影響を抑制し、特に塩素の影響を抑制して、高品質の亜鉛地金を製造することができる。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の第 2 の態様によれば、高炉ダスト、電気炉ダスト等の製鋼ダスト、鉄スクラップ等を原料として用いることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の第 3 の態様によれば、高炉ダスト、電気炉ダスト等の製鋼ダストにおいて、酸化条件下で鉄分が亜鉛と反応してジンクフェライトが生成している原料にも適用することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明の第 4 の態様によれば、内部が大気開放される装置に適用することができ、設備をより簡易にすることができる。

40

【 0 0 2 3 】

本発明の第 5 の態様によれば、水分の沸騰を抑制して、高温のアルカリ流体を安定的に取り扱うことができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の第 6 の態様によれば、製鋼ダスト等に不純物として含まれる有機ハロゲン化物を分解するとともに、電気分解におけるハロゲンの影響を抑制しつつ、亜鉛地金を製造することができる。

【 0 0 2 6 】

本発明の第 7 の態様によれば、原料が鉄分を含有する場合に、鉄分と亜鉛の分離を容易に行うことができる。

50

【 0 0 2 7 】

本発明の第 8 の態様によれば、原料に含まれる亜鉛を亜鉛地金という市場価値の高い製品として回収することができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の第 9 の態様によれば、アルカリ流体に含まれるアルカリ金属塩を循環して、亜鉛の溶解工程に繰り返し使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 0 】

【図 1】第 1 実施形態の亜鉛の回収方法の概略を示す構成図である。

【図 2】溶解工程および固液分離工程を行うシステムを例示する構成図である。

10

【図 3】第 2 実施形態の亜鉛の回収方法の概略を示す構成図である。

【図 4】第 3 実施形態の亜鉛の回収方法の概略を示す構成図である。

【図 5】亜鉛を亜鉛地金として回収する方法の具体例を示す流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 1 】

本実施形態による亜鉛の回収方法は、亜鉛を含有する原料を、温度 1 0 0 以上のアルカリ流体で処理して、原料に含まれる亜鉛を溶解する溶解工程を有する。溶解工程により原料から亜鉛が抽出されるので、液相に含まれる亜鉛を回収工程により回収することができる。なお、本明細書において、亜鉛とは、金属亜鉛、亜鉛イオン、亜鉛化合物、亜鉛合金等に含まれる亜鉛 (Z n) を意味する。

20

【 0 0 3 2 】

図 1 に、第 1 実施形態として、原料 1 に含まれる亜鉛を亜鉛地金 7 として回収する回収システム 1 0 の概略を示す。

【 0 0 3 3 】

第 1 実施形態の亜鉛の回収方法は、概略として、原料 1 に含まれる亜鉛をアルカリ流体 2 に溶解する溶解工程 S 1 と、溶解工程 S 1 で得られた生成物 3 を固相 4 と液相 5 に分離する固液分離工程 S 2 と、液相 5 中の不純物 5 b を除去する不純物除去工程 S 3 と、不純物除去工程 S 3 を経た亜鉛を含む液相 6 を電気分解して亜鉛地金 7 を得る電気分解工程 S 4 とを有する。亜鉛の回収工程は、固液分離工程 S 2 、不純物除去工程 S 3 、電気分解工程 S 4 を含んでもよい。

30

【 0 0 3 4 】

亜鉛を含有する原料 1 としては、高炉ダスト、電気炉ダスト等の製鋼ダスト、鉄スクラップ、亜鉛化合物、亜鉛精鉱等が挙げられる。原料 1 に含まれる亜鉛の形態としては、亜鉛化合物、金属亜鉛、亜鉛合金等が挙げられる。製鋼ダスト、鉄スクラップ等の原料 1 は、鉄分に加えて、亜鉛メッキ等に由来する亜鉛を含有する。製鋼ダストでは、製鋼工程を経ることにより、鉄分および亜鉛が、酸化物、水酸化物、ジンクフェライト等に変化している場合がある。

【 0 0 3 5 】

原料 1 として使用可能な亜鉛化合物としては、酸化亜鉛 (亜鉛を含む酸化物) 、水酸化亜鉛 (亜鉛を含む水酸化物) 、炭酸亜鉛 (亜鉛を含む炭酸塩) 、塩化亜鉛 (亜鉛を含む塩化物) 等が挙げられる。原料 1 として使用可能な亜鉛精鉱としては、亜鉛の酸化鉱物、炭酸塩鉱物等から選鉱により亜鉛の品位を高めた鉱石が挙げられる。

40

【 0 0 3 6 】

上述したように、原料 1 が、鉄分を含有してもよい。原料 1 に含まれる鉄分の形態としては、酸化鉄、ジンクフェライト等の鉄化合物、金属鉄、鉄合金等が挙げられる。原料 1 中の亜鉛および鉄が、ジンクフェライト、複合酸化物等のように、金属として亜鉛および鉄を含む化合物を生成していてもよい。原料 1 がジンクフェライト以外の鉄分を含有してもよい。原料 1 に含まれる亜鉛の割合としては、例えば、1 0 ~ 4 0 重量 % 程度が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

50

原料 1 は、亜鉛から分離することが望まれる要分離成分として、亜鉛以外の金属または非金属成分を含有してもよい。亜鉛以外の金属としては、鉄 (Fe)、鉛 (Pb)、銅 (Cu)、カドミウム (Cd)、アルミニウム (Al)、シリコン (Si) 等が挙げられる。亜鉛以外の金属は、酸化物、水酸化物、ケイ酸塩等として原料 1 に含まれていてもよい。要分離成分は、亜鉛を原料 1 からアルカリ流体 2 に溶解させるとき、原料 1 に残留することが好ましい。また、要分離成分がアルカリ流体 2 に溶解した分は、亜鉛を回収する際に、亜鉛から分離することが好ましい。

【0038】

図 2 に、溶解工程 S 1 および固液分離工程 S 2 を行うシステムの一例を示す。原料 1 とアルカリ流体 2 を別々に溶解工程 S 1 に供給してもよい。原料 1 とアルカリ流体 2 をあらかじめ混合した状態で溶解工程 S 1 に供給してもよい。アルカリ流体 2 としては、アルカリ化合物の水溶液、粉体、分散液等が挙げられる。例えばアルカリ流体 2 中に含まれるアルカリ化合物の割合が 5 ~ 50 重量 % 程度の水溶液でもよく、50 ~ 80 重量 % 程度の分散物であってもよい。

10

【0039】

溶解工程 S 1 に用いられるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化カリウム (KOH) 等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3) 等のアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。アルカリ化合物が 1 種でもよく、2 種以上でもよい。水酸化物を用いる場合は、炭酸塩の生成を抑制するため、アルカリ流体 2 が接するガス (空気、水蒸気等) における二酸化炭素 (CO_2) を低減することが好ましい。

20

【0040】

原料 1 が粗大物を含む場合は、あらかじめ粉砕、篩分け等を経た細片、微粒子等を溶解工程 S 1 に供給することが好ましい。粉砕手段としては、特に限定されないが、ボールミル、ロッドミル、ハンマーミル、流体エネルギーミル、振動ミル等の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0041】

原料 1 の粒子表面が酸化物、ケイ酸塩等の被覆層で覆われている場合、または原料 1 がアルカリ流体 2 に接した際に粒子表面で被覆層が生成する場合は、被覆層を破壊することが好ましい。例えば、原料 1 およびアルカリ流体 2 を前処理装置 1 1 に供給して、アルカリ流体 2 の存在下で原料 1 を処理してもよい。前処理装置 1 1 としては、ボールミルを用いたメカノケミカル処理装置等、湿式粉砕機が挙げられる。前処理装置 1 1 における原料 1 およびアルカリ流体 2 の温度は 5 ~ 35 程度の常温でもよく、それ以上の温度に加熱されてもよい。

30

【0042】

前処理装置 1 1 により前処理された混合物 1 1 a は、原料 1 およびアルカリ流体 2 を含む。供給容器 1 2 中で混合物 1 1 a を均一に攪拌して得られたスラリー状の混合物 1 2 a は、ポンプ (図示せず) 等を用いて予備加熱装置 1 3 に圧送される。前処理装置 1 1 と供給容器 1 2 との間で、混合物 1 1 a にさらにアルカリ流体 2 を添加してもよい。また、前処理装置 1 1 を省略する場合は、原料 1 およびアルカリ流体 2 を直接、供給容器 1 2 に供給してもよい。

40

【0043】

予備加熱装置 1 3 では、混合物 1 2 a が水蒸気 1 5 a に接して加熱される。これにより、混合物 1 2 a が濃厚で高粘度でも、効率よく加熱することができる。混合物 1 2 a の加熱方法は特に限定されず、内燃機関、電力、太陽熱などを用いてもよい。

【0044】

予備加熱装置 1 3 により高温に加熱された混合物 1 3 a は、反応容器 1 4 に供給される。反応容器 1 4 では、モータ M を用いた攪拌装置等を用いて、反応中の混合物 1 4 b が攪拌される。固相の原料 1 に含まれる亜鉛を、高温のアルカリ流体 2 で処理することにより、亜鉛を液相中に溶解することができる。混合物 1 4 b の加熱方法は特に限定されず、水

50

蒸気、内燃機関、電力、太陽熱などを用いることができる。混合物 1 4 b に含まれるアルカリ化合物の濃度としては、例えば 5 ~ 8 0 重量 % 程度が挙げられる。溶解工程 S 1 に用いるアルカリ流体 2 の温度または反応中の混合物 1 4 b の温度としては、9 5 以上が好ましく、1 0 0 以上がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

亜鉛は両性金属であるため、原料 1 に含まれる亜鉛はアルカリ流体 2 に溶解する。鉄分のうち酸化鉄等はアルカリ流体 2 に対して難溶である。ジンクフェライトは、難溶解性として知られるが、高温のアルカリ流体 2 に接することで、容易に溶解する。これにより、原料 1 中の亜鉛を効果的に溶解することができる。アルミニウム (A l) も両性金属であるが、アルミナ (A l ₂ O ₃) は結晶性が高く、アルカリに侵されにくい。

10

【 0 0 4 6 】

溶解工程 S 1 を大気圧で行うことも可能である。この場合、内部が大気開放される装置に適用することができ、設備をより簡易にすることができる。大気圧で溶解工程 S 1 を行う場合の処理温度としては、例えば温度 1 0 0 ~ 2 0 0 が挙げられる。処理温度を大気圧における水の沸点 (1 0 0) より高くするには、反応中の混合物 1 4 b に含まれるアルカリ化合物の濃度を高くすることが好ましい。例えば、5 0 重量 % の N a O H 水溶液の沸点は 1 3 0 ~ 1 3 5 である。

【 0 0 4 7 】

反応容器 1 4 にオートクレープ等を用いる場合、溶解工程 S 1 を加圧条件下で行うことも可能である。この場合、水分の沸騰を抑制して、高温のアルカリ流体を安定的に取り扱うことができる。加圧条件下で溶解工程 S 1 を行う場合の処理温度としては、例えば温度 1 0 5 ~ 2 2 0 が挙げられる。加圧条件下における圧力としては、大気圧より 0 . 0 1 7 M P a ~ 2 M P a 高いことが好ましい。

20

【 0 0 4 8 】

原料 1 がジンクフェライトを含有する場合、2 5 2 以上の温度ではジンクフェライトが変性するといわれている。このため、溶解工程 S 1 における処理温度は、2 5 2 以下の温度が好ましい。反応容器 1 4 内で原料 1 およびアルカリ流体 2 を含む混合物 1 4 b を一定時間滞留させることにより、混合物 1 4 b の温度が上記の処理温度に維持される。

【 0 0 4 9 】

反応容器 1 4 内で所定の反応条件を継続しながら反応中の混合物 1 4 b を滞留させるため、反応容器 1 4 が入口から出口に向けて、混合物 1 4 b を徐々に移動させてもよい。反応容器 1 4 の形状が、移動方向を横断する方向の寸法に比べて、移動方向に沿った寸法を大きくした形状であってもよい。混合物 1 4 b の移動速度を規制するため、移動方向に対して、移動を抑制または促進する機構を設置してもよい。移動を規制する機構としては、例えば、移動方向に対する断面積が減少または増大する箇所が挙げられる。

30

【 0 0 5 0 】

反応容器 1 4 内が大気圧より加圧されている場合は、反応容器 1 4 で溶解工程 S 1 を経た反応後の混合物 1 4 a が、フラッシュベッセル等の降圧装置 1 5 に移送される。1 0 0 以上の温度に加熱された混合物 1 4 a の圧力を降圧装置 1 5 で降下させると、混合物 1 4 a に含まれる水分が気化して水蒸気 1 5 a が生成する。降圧装置 1 5 内で水蒸気 1 5 a を生成物 3 から分離した後、生成物 3 は固液分離工程 S 2 に送られる。降圧装置 1 5 で分離された水蒸気 1 5 a は、予備加熱装置 1 3 の熱源として用いることも可能である。

40

【 0 0 5 1 】

溶解工程 S 1 の生成物 3 がスラリー状である場合、鉄分等が固相に含まれ、アルカリに溶解した亜鉛が液相に含まれる。このため、固相と液相を分離することにより、鉄分と亜鉛の分離を容易に行うことができる。固液分離の方式は特に限定されないが、濾過、遠心分離、沈降分離等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。濾過法において、濾過の方式は特に限定されず、重力濾過、減圧濾過、加圧濾過、遠心濾過、濾過助剤添加型濾過、圧搾絞り濾過等が挙げられる。濾過等による固液分離は、連続式でもよく、バッチ式でもよい。

【 0 0 5 2 】

50

固液分離工程 S 2 においては、例えば生成物 3 を沈殿槽 1 6 に移送し、沈殿剤 1 6 c を加えて攪拌した後、静置する等して、上澄み 1 6 a と沈殿物 1 6 b を分離することができる。鉄、クロム、マンガン等を含む沈殿物 1 6 b の析出を促進するため、生成物 3 に空気を吹き込むエアレーション工程を実施してもよい。酸素 (O_2) を用いた酸化反応により、生成物 3 のアルカリ性を維持したまま、沈殿物 1 6 b の分離を容易にすることができる。沈殿物 1 6 b に含まれる液相を分離するため、回転濾過機等の濾過装置 1 7 を用いてもよい。沈殿槽 1 6 で得られた上澄み 1 6 a と濾過装置 1 7 で得られた濾液 1 7 a を合わせた液相 5 は、亜鉛を含有する相として回収される。

【 0 0 5 3 】

沈殿槽 1 6 および濾過装置 1 7 により液相 5 から分離された固相 4 は、酸化鉄等の資源を含むことから、水などを用いて洗浄してもよい。洗浄槽 1 8 において洗浄水 1 8 b に固相 4 を分散させた後、得られたスラリー 1 8 a を脱水装置 1 9 に移送して、固相の残渣 1 9 a を水相 1 9 b から分離することができる。シリカ、アルミナ等は残渣 1 9 a として除去される。

【 0 0 5 4 】

水相 1 9 b はアルカリ性であるため、必要に応じて濃縮した後、アルカリ流体 2 に加えてもよい。残渣 1 9 a が酸化鉄等の鉄分を多く含む場合、電気炉等の製鉄材料にすることができる。洗浄水 1 8 b には、予備加熱装置 1 3 から回収された蒸気 1 3 b を凝縮させて得られる液体を用いてもよい。蒸気 1 3 b を凝縮させる際、復水器等の熱交換器を用いて、熱エネルギーを回収してもよい。

【 0 0 5 5 】

上述したように、固液分離工程 S 2 において、固相 4 から分離された液相 5 には、亜鉛が含まれている。このため、図 1 に示すように、電気分解工程 S 4 において、電解採取 (E W)、電解精製 (E R) 等の電気分解により金属亜鉛を析出させて亜鉛地金 7 を得ることができる。電気分解工程 S 4 に先立ち、不純物除去工程 S 3 として、液相 5 に除去剤 5 a を添加して不純物 5 b を除去すると、亜鉛地金 7 の品質を向上できるため、好ましい。

【 0 0 5 6 】

除去剤としては、不純物 5 b が鉛 (P b) イオン等の重金属を含む場合、硫化ナトリウム (Na_2S)、硫化水素ナトリウム ($NaSH$)、四硫化ナトリウム (Na_2S_4) 等の硫化剤を用いてもよい。これにより、鉛 (P b)、銅 (C u)、カドミウム (C d)、水銀 (H g) 等を硫化物として沈殿させることができる。

【 0 0 5 7 】

また、除去剤 5 a として金属亜鉛 (Z n) を液相 5 に添加することで、亜鉛よりイオン化傾向の小さい金属のイオンを還元して置換析出させることができる。置換析出により金属亜鉛 (Z n) から生成した亜鉛イオンは、原料に含まれる亜鉛と同じく液相 6 に溶解する。金属亜鉛を除去剤 5 a として用いるときの量は、不純物 5 b の量に応じた少量でよい。ため、電気分解工程 S 4 により回収した金属亜鉛の一部を、置換による除去剤 5 a として用いることもできる。

【 0 0 5 8 】

電気分解工程 S 4 では、不純物除去工程 S 3 を経た液相 6 を電解浴として電気分解することにより、亜鉛地金 7 を得ることができる。電気分解により金属亜鉛を採取または精製する場合は、陽極および陰極にステンレスを用いることが好ましい。これにより、電気分解の際に電解浴とされる液相 6 が強アルカリ性であっても、電極の腐食を抑制することができる。電極の形状は特に限定されないが、例えば平板状であってもよい。

【 0 0 5 9 】

液相 6 中に塩素 (C l) が共存すると、塩素 (C l) が Cl^- 、 ClO^- 等の陰イオンとなって、電極 (陰極) における金属亜鉛の析出を妨害する恐れがある。このため、液相 6 中の塩素濃度が低いことが好ましく、塩素濃度を 1 0 0 0 p p m 以下とすることが好ましい。これにより、電気分解における塩素の影響を抑制して、電極上で箔状、板状等となるように金属亜鉛を析出させ、高品質の亜鉛地金 7 を製造することができる。なお、p p

10

20

30

40

50

mは、mg / lで表示してもよい。

【0060】

また、平滑で高品質の地金を得るために、亜鉛の電解精製や電解採取や電気亜鉛鍍金において常用される添加剤を併用しても良い。アルカリ亜鉛鍍金浴はジンケート浴として公知であり、いわゆる光沢剤、抑制剤、促進剤などと称する鍍金用の添加剤を使うこともできる。添加剤としてチオ尿素、ポリアルキルアミンなどが例示できる。

【0061】

液相6中の塩素濃度を低減する方法としては、液相6に酸を加えて酸性にし、塩素ガス(Cl_2)を揮散させる方法、液相6に有機物を加えてクロロホルム(CHCl_3)等の揮発性有機塩素化合物を揮散させる方法、陰イオン交換樹脂により Cl^- を吸着して OH^- に置換する方法、硝酸銀等の銀塩を添加して塩化銀(AgCl)を沈殿させる方法等が挙げられる。

【0062】

原料1が有機ハロゲン化合物を含有する場合、溶解工程S1において、高温のアルカリ流体2により有機ハロゲン化合物を分解することができる。これにより、製鋼ダスト等に不純物として含まれる有機ハロゲン化合物を分解して無害化することができる。しかし、有機ハロゲン化合物の分解により生成した塩素、臭素等のハロゲンまたは無機ハロゲン化合物に由来するハロゲンは、アルカリ性条件では揮発しにくく、液相5, 6に残留しやすい。このため、電気分解工程S4に先立って、ハロゲンを系外に排出することが好ましい。これにより、電気分解におけるハロゲンの影響を抑制しながら、金属亜鉛を製造することができる。

【0063】

図3に、第2実施形態として、原料1に含まれる亜鉛を亜鉛地金7として回収する回収システム10Aにおいて、原料1からハロゲン化合物を除去するためのアルカリ洗浄工程S6を行う場合の概略を示す。第2実施形態の溶解工程S1、固液分離工程S2、不純物除去工程S3、電気分解工程S4および再生工程S5は、第1実施形態と同様な工程を実施することが可能である。

【0064】

溶解工程S1に先立って、ハロゲンを系外に排出する方法としては、アルカリ水溶液により原料1を洗浄するアルカリ洗浄工程S6が挙げられる。中性の水による洗浄では洗浄効果が不十分であるが、0.1~20重量%程度のアルカリ水溶液10aにより原料1を洗浄することで、十分なハロゲン除去効果が得られる。原料1中のハロゲン化合物が中性の水に溶けにくい理由は明らかではないが、例えば塩化アルミニウムや銅オキシクロリドのような無機ハロゲン化合物として存在しているため、と推定される。

【0065】

アルカリ洗浄工程S6では、原料1とアルカリ水溶液10aとを混合した後、アルカリ洗浄液10bを原料1Aと分離することにより、原料1中のハロゲン化合物がアルカリ洗浄液10b中に除去される。これにより、洗浄後の原料1A中のハロゲン濃度を低減することができる。アルカリ洗浄液10bは、アルカリ水溶液10aに由来するアルカリ分に加えて、原料1に由来するハロゲン化合物等の可溶成分を含有する。原料1の状態ではハロゲン化合物を洗浄し、除去することにより、電気分解工程S4におけるハロゲン化合物の影響を抑制することができる。

【0066】

アルカリ洗浄工程S6のアルカリ水溶液10aに用いられるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸カリウム(K_2CO_3)等のアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。アルカリ洗浄工程S6に用いるアルカリ水溶液10aの濃度は、溶解工程S1に用いるアルカリ流体2の濃度より低くてもよい。アルカリ水溶液10aの濃度が、例えば、10重量%以下、あるいは5重量%以下でもよい。また、アルカリ流体2の濃度が、例えば、5重量%以上、あるいは10重量%以上でもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

アルカリ洗浄工程 S 6 において、低濃度のアルカリ水溶液 1 0 a を用いることにより、アルカリ洗浄液 1 0 b への亜鉛の溶出を抑制することができる。なお、アルカリ洗浄液 1 0 b に溶解した亜鉛は、後述する炭酸化工程 S 7 により、炭酸亜鉛として回収することも可能である。

【 0 0 6 8 】

また、溶解工程 S 1 のアルカリ高温浸出の過程においても、ハロゲンの少なくとも一部を揮発させることができる。また、反応中の混合物 1 4 b に少量のアルコールのような有機物を共存させると、ハロゲンの揮発を促進することができる。理由は明らかでないが、原料 1 中の重金属が触媒的に機能して、低沸点、疎水性の揮発性有機塩素化合物を生成するため、と推定される。溶解工程 S 1 においてハロゲンを除去するには、反応中の混合物 1 4 b から遊離した揮発成分を反応容器 1 4 から系外に放出して除去する機構を設けてもよい。

10

【 0 0 6 9 】

図 1 に示す第 1 実施形態または図 3 に示す第 2 実施形態において、電気分解工程 S 4 を経た電解尾液等の残液 8 には、アルカリ金属塩が含まれる。残液 8 がアルカリ性の場合、アルカリ流体 2 として溶解工程 S 1 に用いることが可能である。残液 8 におけるアルカリ濃度が十分でない場合は、電気分解、濃縮等により、アルカリ濃度を高める再生工程 S 5 を実施することが好ましい。再生工程 S 5 により再生されたアルカリ流体 9 を、新たに供給されるアルカリ流体 2 と共に溶解工程 S 1 に供給することにより、アルカリ金属塩を循環して溶解工程 S 1 に繰り返し使用することができる。再生工程 S 5 において、電気分解および濃縮を併用してもよい。

20

【 0 0 7 0 】

再生工程 S 5 に電気分解を用いる場合は、イオン交換膜等の隔膜を陰極と陽極との間に配置し、電解槽を陰極側の陰極室と陽極側の陽極室とに区分することが好ましい。イオン交換膜の具体例としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸等の陰イオンを与える官能基を有する含フッ素高分子膜などの陽イオン交換膜が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

陽極室に残液 8 を供給して電気分解を進行させると、残液 8 中の不純物は金属水酸化物等として沈殿するか、錯陰イオンとして陽極室に滞留する。アルカリ金属は陽イオンのまま、陰極室に移動するため、陰極室に得られる陰極液は、不純物が少なく、高濃度のアルカリ金属水酸化物水溶液となる。このため、陰極液を再生アルカリ流体 9 として用いることができる。再生工程 S 5 において、電気分解を 2 回以上繰り返してもよい。

30

【 0 0 7 2 】

再生工程 S 5 に濃縮を用いる場合は、例えば、ヒーターの表面に残液 8 の液膜を形成する等して、残液 8 に含まれる水分を蒸発させることができる。これにより、アルカリ水溶液を濃縮して、再生アルカリ流体 9 として用いることができる。濃縮装置におけるヒーター等の素材には、高濃度のアルカリ水溶液に対する耐食性が高い金属として、ニッケル、ステンレス等を用いることが好ましい。再生工程 S 5 において、濃縮を 2 回以上繰り返してもよい。

40

【 0 0 7 3 】

次に、図 4 に示すように、第 3 実施形態として、原料 1 に含まれる亜鉛を炭酸亜鉛 2 2 または酸化亜鉛 2 3 として回収する回収システム 2 0 を説明する。

【 0 0 7 4 】

第 3 実施形態の亜鉛の回収方法は、概略として、原料 1 に含まれる亜鉛をアルカリ流体 2 に溶解する溶解工程 S 1 と、溶解工程 S 1 で得られた生成物 3 を固相 4 と液相 5 に分離する固液分離工程 S 2 と、液相 5 中の亜鉛を炭酸亜鉛 2 2 に変換する炭酸化工程 S 7 と、炭酸亜鉛 2 2 を酸化亜鉛 2 3 に変換する熱処理工程 S 8 とを有する。亜鉛の回収工程は、固液分離工程 S 2、炭酸化工程 S 7、熱処理工程 S 8 を含んでもよい。

【 0 0 7 5 】

50

溶解工程 S 1 および固液分離工程 S 2 は、第 1 実施形態において、図 2 を参照して説明したのと同様な工程を実施することが可能である。このため、重複する説明を省略する。

【 0 0 7 6 】

炭酸化工程 S 7 では、二酸化炭素 (CO_2) 等の炭酸化剤 2 1 を液相 5 に供給し、液相 5 中の亜鉛を炭酸亜鉛 2 2 として沈殿させる。また、第 3 実施形態でも、第 1 実施形態と同様に、不純物除去工程 S 3 を実施してもよい。この場合は、上述したように、不純物 5 b を除去した後の液相 6 に炭酸化剤 2 1 を加えることで、炭酸化工程 S 7 を実施することができる。炭酸化工程 S 7 で炭酸亜鉛 2 2 の沈殿を液相から分離する方法としては、特に限定されないが、濾過、遠心分離、沈降分離等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。炭酸亜鉛 2 2 は、正塩の炭酸亜鉛 (ZnCO_3) でもよく、 OH^- を含む塩基性炭酸亜鉛でもよい。

10

【 0 0 7 7 】

熱処理工程 S 8 において、炭酸亜鉛 2 2 を熱分解することにより、 CO_2 と共に酸化亜鉛 2 3 を得ることができる。炭酸亜鉛 2 2 の熱分解により生成した CO_2 は、炭酸化工程 S 7 の炭酸化剤 2 1 として再利用することができる。 CO_2 を回収する方法としては、特に限定されないが、塩基性の有機化合物であるアミン系の吸収剤を使用してもよい。アミン系溶液中に CO_2 を含むガスを通すと、 CO_2 がアミン系溶液に吸収される。 CO_2 を吸収したアミン系溶液を加熱すると、 CO_2 が気相中に放出される。

【 0 0 7 8 】

炭酸化工程 S 7 で炭酸亜鉛 2 2 から分離された残液 2 4 は、過剰な CO_2 を含有し、酸性を呈する場合がある。残液 2 4 をアルカリ流体 9 に再生するため、残液 2 4 にアルカリ化剤 2 5 を添加するアルカリ化工程 S 9 を実施してもよい。アルカリ化剤 2 5 としては、アルカリ土類金属の水산화物または酸化物、例えば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 等が挙げられる。これにより、過剰な CO_2 はアルカリ土類金属の炭酸塩等として沈殿する。炭酸塩沈殿 2 6 は、濾過、遠心分離、沈降分離等により、アルカリ性の液相から除去することができる。

20

【 0 0 7 9 】

炭酸化工程 S 7 で炭酸塩沈殿 2 6 を除去して再生されたアルカリ流体 9 は、溶解工程 S 1 に用いることが可能である。再生アルカリ流体 9 におけるアルカリ濃度が十分でない場合は、第 1 実施形態または第 2 実施形態と同様に、電気分解、濃縮等により、アルカリ濃度を高める再生工程 S 5 を実施してもよい。再生アルカリ流体 9 を、新たに供給されるアルカリ流体 2 と共に溶解工程 S 1 に供給することにより、アルカリ金属塩を循環して溶解工程 S 1 に繰り返し使用することができる。

30

【 0 0 8 0 】

実施形態の回収システム 1 0 , 1 0 A , 2 0 によれば、原料 1 に含まれる亜鉛を、亜鉛地金 7、酸化亜鉛 2 3 または炭酸亜鉛 2 2 のように、市場価値の高い製品として回収することができる。

【 0 0 8 1 】

好適な実施形態の具体例として、図 5 の流れ図に示すプロセスが挙げられる。

(1) 上述のアルカリ洗浄工程 S 6 :

40

電気炉ダスト 1 0 1 をアルカリ水溶液 1 0 2 で洗浄するアルカリ洗浄 1 0 3 により、ハロゲン化合物 1 0 4 を除去する。

(2) 上述の溶解工程 S 1 :

アルカリ洗浄 1 0 3 を経た電気炉ダスト 1 0 1 を高温のアルカリ流体 1 0 5 と接触させて高温溶解 1 0 6 を行う。高温溶解 1 0 6 では、亜鉛が選択的に溶解される。

(3) 上述の固液分離工程 S 2 :

高温溶解 1 0 6 の生成物を沈殿分離 1 0 7 により処理する。沈殿分離 1 0 7 は、沈降濃縮器 (シックナー) のように大部分の上澄み液を分離して、沈殿に少量の液が残留してもよい。沈殿分離 1 0 7 で得られた沈殿を水で洗浄し、濾過 1 0 8 により酸化鉄 1 0 9 の沈殿が得られる。酸化鉄 1 0 9 は製鉄原料として電気炉 1 1 0 に投入することができる。

50

(4) 上述の不純物除去工程 S 3 :

沈殿分離 1 0 7 で得られた液相および濾過 1 0 8 で得られた洗浄液を合わせ、金属亜鉛 1 1 1 を加えて鉛除去 (置換) 1 1 2 を行う。生じた沈殿物の濾過 1 1 3 により、鉛を含む残渣 1 1 4 が得られる。濾過 1 1 3 で得られる濾液には、アルカリ浸出により溶解した亜鉛が含まれる。

(5) 上述の電気分解工程 S 4 :

濾過 1 1 3 により鉛を除去した液相の電解精製 1 1 5 により亜鉛地金 1 1 6 を製造する。亜鉛地金 1 1 6 の一部は、鉛除去 (置換) 1 1 2 の金属亜鉛 1 1 1 に利用することができる。

(6) 上述の再生工程 S 5 :

電解精製 1 1 5 で得られた電解尾液を再生して、アルカリ流体 1 0 5 を得ることができる。

10

【 0 0 8 2 】

以上、本発明を好適な実施形態に基づいて説明してきたが、本発明は上述の実施形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。改変としては、各実施形態における構成要素の追加、置換、省略、その他の変更が挙げられる。また、異なる実施形態に用いられた構成要素を適宜組み合わせることも可能である。

【 0 0 8 3 】

例えば、第 3 実施形態の回収システム 2 0 を用いて回収された炭酸亜鉛 2 2 または酸化亜鉛 2 3 をアルカリ流体に溶解した液を、第 1 実施形態または第 2 実施形態の電気分解工程 S 4 の電解浴として用い、亜鉛地金 7 を製造することができる。炭酸亜鉛 2 2 または酸化亜鉛 2 3 として回収した後で電気分解を行うことにより、より高品質の亜鉛地金 7 を得ることができる。炭酸亜鉛 2 2 または酸化亜鉛 2 3 の溶解液を不純物除去工程 S 3 で処理した後に、電気分解工程 S 4 をしてもよい。

20

【実施例】

【 0 0 8 4 】

以下、実験例をもって、本発明をより具体的に説明する。

【 0 0 8 5 】

< 電気炉ダスト >

実験例 1 ~ 5 で用いた電気炉ダストに含まれる主な金属の割合 (重量 %) は次のとおりであった。

30

Na : ND、Mg : 0.544、Al : 0.180、K : 0.883、Ca : 16.985、Cr : 0.152、Mn : 1.081、Fe : 13.327、Ni : 0.014、Cu : 0.214、Cd : 0.115、Sn : ND、Pb : 0.096、Zn : 30.500

【 0 0 8 6 】

< 実験例 1 >

[亜鉛抽出工程]

炭酸カルシウム 4 4 1 g と電気炉ダスト 7 6 2 . 8 g を混合し、か焼して 8 7 0 g の二次ダスト (A 1 0) を得た。この二次ダスト (A 1 0) から 6 0 . 5 g を分取し、濃度 1 6 . 5 % の NaOH 水溶液と接触させた後、NaOH に溶解しない固形分 (A 1 1) を濾過により分離して 3 9 5 m l の亜鉛抽出液 (B 1 1) を得た。固形分 (A 1 1) 中に残った抽出可能な成分をさらに抽出する場合を想定して、固形分 (A 1 1) を 1 6 . 5 % の NaOH 水溶液 8 6 6 m l と接触させて、濾過により未洗浄の濾物 (A 1 2) および濾液 (B 1 2) を分離した。未洗浄の濾物 (A 1 2) を純水で洗浄した後、濾過して乾燥重量 4 3 . 3 g の残渣 (A 1 3) を得た。二次ダスト (A 1 0) および固形分 (A 1 1) を NaOH 水溶液に接触させる際、温度 9 5 、常圧、1 回ごとの接触時間を 8 時間とした。

40

【 0 0 8 7 】

[炭酸亜鉛分離工程]

亜鉛抽出液 (B 1 1) に CO₂ を吹き込み、炭酸亜鉛を含む沈殿物 (P 1 1) を析出させ、グラスファイバ / C 濾紙を濾材として使用した吸引濾過により沈殿物 (P 1 1) を濾

50

液（Ｑ１１）と分離した。得られた沈殿物（Ｐ１１）２２．１ｇを製品とした。

【００８８】

[補足]

残渣（Ａ１３）を純水で洗浄したときに濾液として得られる洗浄水（Ｂ１３）は、希釈水として繰り返し利用することも可能である。沈殿物（Ｐ１１）を濾別して得られた濾液（Ｑ１１）は、 Na_2CO_3 および NaHCO_3 を含むが、アルカリ性であるため、ダストから亜鉛を抽出させるためのアルカリ溶液として繰り返し利用することも可能である。この場合、濾液（Ｑ１１）に残渣（Ａ１３）を接触させると、残渣（Ａ１３）に含まれる CaO により Na_2CO_3 および NaHCO_3 を NaO に転換することができる。

【００８９】

[抽出液の分析]

亜鉛抽出液（Ｂ１１）に含まれる主な成分の濃度（ mg/l ）を分析した結果は次のとおりである。

Na : 80120、Mg : 0.1、Al : 122、K : 4750、Ca : 30、Cr : 398、Mn : 0.3未満、Fe : 3、Ni : 1未満、Cu : 10、Cd : 0.6未満、Sn : 15未満、Pb : 91、Zn : 43000

【００９０】

[残渣の分析]

残渣（Ａ１３）に含まれる主な成分の割合（重量％）を分析した結果は次のとおりである。

Na : 0.51、Mg : 0.76、Al : 0.15、Ca : 23.7、Cr : 0.04、Mn : 1.51、Fe : 18.61、Ni : 0.02、Cu : 0.25、Cd : 0.16、Zn : 3.37

【００９１】

[製品の分析]

製品とした沈殿物（Ｐ１１）に含まれる主な成分の割合（重量％）を分析した結果は次のとおりである。

Na : 2未満、Mg : 0.00086、Al : 0.2未満、K : 10未満、Ca : 0.71、Cr : 0.03未満、Mn : 0.03未満、Fe : 0.03未満、Ni : 0.05未満、Cu : 0.2未満、Cd : 0.05未満、Sn : 1未満、Pb : 0.05未満、Zn : 77.0

【００９２】

[抽出結果]

二次ダスト（Ａ１０）６０．５ｇに含まれるZnは約１８．４５ｇ、亜鉛抽出液（Ｂ１１）３９５mlに含まれるZnは約１６．９８ｇ、残渣（Ａ１３）４３．３ｇに含まれるZnは約１．４６ｇ、沈殿物（Ｐ１１）２２．１ｇに含まれるZnは約１７．０１ｇと算出された。亜鉛抽出液（Ｂ１１）に含まれるZnを略全量、炭酸亜鉛の沈殿物（Ｐ１１）として回収することができたと考えられる。

【００９３】

< 実験例 2 >

[亜鉛抽出工程]

炭酸カルシウム４４１ｇと電気炉ダスト７６２．８ｇを混合し、か焼して８７０ｇの二次ダスト（Ａ２０）を得た。この二次ダスト（Ａ２０）から６０．５ｇを分取し、濃度１６．５％の NaOH 水溶液１０００ｇと接触させた後、 NaOH に溶解しない固形分（Ａ２１）を濾過により分離した。さらに、浸出液の固形分比率を塩素濃度が４８０ mg/l となるように調節して、７７０mlの亜鉛抽出液（Ｂ２１）を得た。 NaOH 水溶液に溶解しない固形分（Ａ２１）は、純水で洗浄後濾過して乾燥重量４６．２ｇの残渣（Ａ２２）を得た。二次ダスト（Ａ２０）を NaOH 水溶液に接触させる際、温度９５℃、常圧、接触時間を８時間とした。

【００９４】

[電気分解工程]

亜鉛抽出液（Ｂ２１）を電気分解して８．７ｇの平滑な箔状の金属亜鉛（Ｐ２１）を得た。電気分解条件は、定電流１Ａ、電極は陰極、陽極ともに SUS304 （厚さ１mmの

10

20

30

40

50

平板、液中の寸法が幅 20 mm × 高さ 80 mm)、電極間距離 20 mm、幾何面積基準の電流密度 62.5 mA/cm²、電解時間 8.5 時間、Zn 析出電流効率は 84%であった。

【0095】

[補足]

電気分解工程により亜鉛抽出液(B21)から金属亜鉛(P21)を取り出した後に残る電解尾液(Q21)は、アルカリ性であるため、亜鉛抽出工程で繰り返し使用することも可能である。

【0096】

[抽出液の分析]

亜鉛抽出液(B21)に含まれる主な成分の濃度(mg/l)を分析した結果は次のとおりである。

Na: 82758、Mg: 0.1未満、Al: 51、K: 628、Ca: 17、Cr: 88、Mn: 0.5未満、Fe: 6、Ni: 1未満、Cu: 25未満、Cd: 1未満、Sn: 15未満、Pb: 68、Zn: 19961、Cl: 480

【0097】

[残渣の分析]

残渣(A22)に含まれる主な成分の割合(重量%)を分析した結果は次のとおりである。

Na: 0.1未満、Mg: 0.051、Al: 0.3、K: 0.6未満、Ca: 0.001未満、Cr: 0.08、Mn: 1.7、Fe: 22、Ni: 0.02、Cu: 0.1、Cd: 0.05、Sn: 0.5未満、Pb: 0.6、Zn: 6.9

【0098】

[抽出結果]

二次ダスト(A20)60.5gに含まれるZnは約18.45g、亜鉛抽出液(B21)770mlに含まれるZnは約15.37g、残渣(A22)46.2gに含まれるZnは約3.19g、電気分解で得られた金属亜鉛(P21)は8.7g、電解尾液(Q21)750mlに含まれるZnは約6.6gであった。電解尾液(Q21)のZn濃度は8850mg/lであった。

【0099】

<実験例3>

[二次ダスト(A30)]

電気炉ダストから得られた二次ダスト(A30)としては、実験例1の二次ダスト(A10)でも実験例2の二次ダスト(A20)でもよいが、二次ダスト(A30)に含まれる主な成分の割合(重量%)を分析した結果は次のとおりである。

Na: 0.22、Mg: 2.29、Al: 0.32、K: 500未満、Ca: 1.55、Cr: 3未満、Mn: 0.59、Fe: 0.13、Ni: 0.51、Cu: 0.77、Cd: 0.03、Sn: 50未満、Pb: 0.14、Zn: 29.05、Cl: 4.91

【0100】

[浸出工程]

二次ダスト(A30)100gをビーカ中の濃度16.5%NaOH水溶液に加えて攪拌後全量濾過し、固形分(A31)と抽出液(B31)を得た。固形分(A31)を新しい16.5%NaOH水溶液に加えてリパルプした後、全量を濾過して亜鉛抽出液(B32)と残渣(A32)を得た。濾液である亜鉛抽出液(B32)にさらに二次ダスト(A30)を加えて浸出を繰り返した。最終的に得られた浸出液(B33)に含まれる主な成分の濃度(mg/l)を分析した結果は次のとおりである。

Na: 101000、Mg: 1未満、Al: 32、K: 232、Ca: 2、Cr: 10未満、Mn: 10未満、Fe: 20未満、Ni: 20未満、Cu: 951、Cd: 10未満、Sn: 50未満、Pb: 3750、Zn: 45800

【0101】

[浸出残渣の分析]

浸出液（B 3 3）から分離して得られた浸出残渣（A 3 3）に含まれる主な成分の割合（重量％）を分析した結果は次のとおりである。

Na：0.08未満、Mg：2.12、Al：0.23、K：0.6未満、Ca：1.32、Cr：0.001、Mn：0.53、Fe：0.13、Ni：0.49、Cu：0.20、Cd：0.03、Sn：0.008未満、Pb：0.09、Zn：0.88

【0102】

[置換工程]

浸出工程の結果から、浸出液（B 3 3）にはZnだけではなく、Pb，Cuもかなりの割合で浸出されることが分かった。このため、浸出液（B 3 3）に平均粒径5mmの金属亜鉛粒子を添加して、置換（セメンテーション）をした後、全量濾過した。セメンテーションにより金属粉が得られたことから、Cu，Pbを分別回収できることが分かった。セメンテーション後の浸出液（B 3 4）に含まれる主な成分の濃度（mg/l）を分析した結果は次のとおりである。

Na：100857、Mg：0.1未満、Al：24、K：120未満、Ca：2、Cr：0.5未満、Mn：1、Fe：2未満、Ni：2未満、Cu：4未満、Cd：1未満、Sn：10未満、Pb：2未満、Zn：51514、Cl：9400

【0103】

[炭酸亜鉛分離工程]

セメンテーション後の浸出液（B 3 4）にCO₂ガスを吹き込み、炭酸亜鉛（P 3 1）を析出させ、濾別により採取した。得られた炭酸亜鉛（P 3 1）に含まれる主な成分の割合（重量％）を分析した結果は次のとおりである。

Na：0.49、Mg：0.00016、Al：0.0003未満、K：0.02未満、Ca：0.0025未満、Cr：0.00007、Mn：0.00005、Fe：0.0002未満、Ni：0.0002未満、Cu：0.0004未満、Cd：0.00001未満、Sn：0.001未満、Pb：0.0002、Zn：59.9、Cl：0.29

【0104】

[炭酸亜鉛を採取した後の浸出液の分析]

炭酸亜鉛（P 3 1）を採取した後の浸出液（B 3 5）に含まれる主な成分の濃度（mg/l）を分析した結果は次のとおりである。

Na：102462、Mg：1未満、Al：20未満、K：1172、Ca：2、Cr：2未満、Mn：0.7未満、Fe：10未満、Ni：7未満、Cu：20未満、Cd：0.2未満、Sn：30未満、Pb：14、Zn：6978

【0105】

[補足]

セメンテーションによりCu，Pbを除去した後で炭酸亜鉛（P 3 1）を析出させることにより、純度の高い炭酸亜鉛を得ることができる。CO₂ガス吹き込み後の浸出液（B 3 5）に副生するNa₂CO₃およびNaHCO₃は、二次ダスト（A 3 0）に含まれるCa(OH)₂を主成分とする残渣（A 3 2）と接触させることにより、NaOHを再生することができる。炭酸亜鉛分離工程に用いるCO₂は炭酸亜鉛分解工程においてCO₂ガスを捕集することができる。Na分およびCO₂については、理論上薬品の消費なく再利用することができる。浸出工程における不溶解残渣（A 3 2）のNiを陰極で、Mnを陽極で電解回収できる。電気分解工程を採用すれば、塩素をpH調整により塩素ガスとして、または有機物を共存させてクロロホルムなどの揮発性有機塩素化合物として揮散させ、循環アルカリ溶液中の塩化物イオン濃度を調整することもできる。炭酸亜鉛を回収した後の浸出液（B 3 5）はイオン交換法によりNaOHとして再生しても良い。また、炭酸ナトリウムを結晶化して分離回収しても良い。

【0106】

<実験例4>

[繰り返しの亜鉛抽出]

実験例2で生じた電解尾液（Q 2 1）を亜鉛抽出工程のアルカリ溶液として繰り返し使用した結果、200mlの亜鉛抽出液（B 4 1）が得られた。亜鉛抽出液（B 4 1）に含

10

20

30

40

50

まれる主な成分の濃度 (mg / l) を分析した結果は次のとおりである。

Na : 87240、Mg : 0.1未満、Al : 63、K : 725、Ca : 20、Cr : 102、Mn : 0.5未満、Fe : 6、Ni : 1未満、Cu : 17、Cd : 1未満、Sn : 15未満、Pb : 68、Zn : 25457未満、Cl : 1500

【0107】

[塩素除去工程]

塩素濃度が1500mg / lである亜鉛抽出液 (B41) に塩素除去剤として硝酸銀を添加し、析出したAgClを塩素化合物 (A41) として濾過により除去した。これにより、AgClを除去した後に濾液として得られる亜鉛抽出液 (B42) の塩素濃度を240mg / lに低減することができた。

10

【0108】

[置換工程]

塩素除去工程を経た亜鉛抽出液 (B42) に金属亜鉛粒子を接触させ、亜鉛抽出液 (B42) に残留する銀塩を金属銀として析出させて濾別し、濾液として銀が亜鉛に置換された亜鉛抽出液 (B43) を得た。

【0109】

[電気分解工程]

置換工程を経た亜鉛抽出液 (B43) を電解浴として電気分解し、金属亜鉛3.7gを採取した。電気分解条件は、定電流375mA、電極SUS304 (厚さ1mmの平板、液中の寸法が幅20mm×高さ30mm)、電極間距離20mm、幾何面積基準の電流密度62.5mA / cm²、電解時間10時間とした。得られた金属Znは平滑な箔で、Zn析出の電流効率は81%、極間電圧の平均値は2.4Vであった。

20

【0110】

[補足]

銀イオン源に硝酸銀を使ったが、電解浴中に残留するNO₃⁻は電解還元されてNH₄⁺となり爆発性の窒化銀を生成する恐れがある。このため、銀イオン源は硝酸銀以外の方が好ましい。電気分解後の浸出液 (電解尾液) は再び亜鉛抽出工程におけるアルカリ溶液として循環的に使用することができる。

【0111】

<実験例5>

30

[1回目の亜鉛抽出工程]

Znを含有する原料として、実験例3と同じ二次ダスト (A30) を用いた。濃度16.5%のNaOH水溶液に二次ダスト (A30) 100gを加えて攪拌後全量濾過し、固形分 (A51) とアルカリ浸出液 (B51) を得た。アルカリ浸出液 (B51) に含まれる主な成分の濃度 (mg / l) を分析した結果は次のとおりである。

Na : 119000、Mg : 0.1未満、Al : 113、K : 400未満、Ca : 20、Cr : 1、Mn : 0、Fe : 2、Ni : 2未満、Cu : 246、Cd : 0、Sn : 12、Pb : 545、Zn : 29518

【0112】

[2回目の亜鉛抽出工程]

1回目の亜鉛抽出工程で得られた固形分 (A51) を新しい16.5% NaOH水溶液に加えてさらにZn抽出をし、全量濾過し、残渣 (A52) とアルカリ浸出液 (B52) を得た。残渣 (A52) に含まれる主な成分の割合 (重量%) を分析した結果は次のとおりである。

40

Na : 7.2、Mg : 6.0、Al : 0.7、K : 0.5未満、Ca : 1.2、Cr : 0.001未満、Mn : 0.2、Fe : 0.2、Ni : 1.1、Cu : 0.4、Cd : 2.0、Sn : 0.1、Pb : 0.01、Zn : 2.0

【0113】

[1回目の置換工程]

1回目の亜鉛抽出工程で得られたアルカリ浸出液 (B51) に新しい金属亜鉛粒子を添加し、置換 (セメンテーション) をした後、全量濾過し、セメンテーション後の浸出液 (B53) を得た。浸出液 (B53) に含まれる主な成分の濃度 (mg / l) を分析した結

50

果は次のとおりである。

Na : 117612、Mg : 1未満、Al : 13、K : 300未満、Ca : 21、Cr : 1未満、Mn : 1未満、Fe : 5未満、Ni : 5未満、Cu : 5未満、Cd : 1未満、Sn : 10未満、Pb : 5未満、Zn : 29943、Cl : 2000

【 0 1 1 4 】

[1 回目の電気分解工程]

1 回目の置換工程で得られた浸出液 (B 5 3) をそのまま電解浴として、電気分解により金属亜鉛粉末 (P 5 1) 2 . 6 g (純度 9 2 % 、粒径約 5 0 0 μ m) を採取した。電気分解条件は、定電流 2 5 0 m A 、電極 S U S 3 0 4 (厚さ 1 m m の平板、液中の寸法が幅 2 0 m m \times 高さ 2 0 m m) 、電極間距離 2 0 m m 、幾何面積基準の電流密度 6 2 . 5 m A / c m ² 、電解時間 8 時間とした。銀塩等の塩素除去剤を使用せずに、C l ⁻ 濃度が 2 0 0 0 m g / l である浸出液 (B 5 3) をそのまま電気分解した。Z n 析出の電流効率は 9 7 . 7 % 、極間電圧の平均値は 2 . 3 5 V であった。

10

【 0 1 1 5 】

[金属亜鉛粉末 (P 5 1) の分析]

金属亜鉛粉末 (P 5 1) に含まれる主な成分の割合 (重量 %) を分析した結果は次のとおりである。

Na : 5未満、Mg : 0.01未満、Al : 0.1未満、K : 8、Ca : 0.08、Cr : 0.02、Mn : 0.01未満、Fe : 0.1未満、Ni : 0.1未満、Cu : 0.1未満、Cd : 0.01未満、Sn : 1未満、Pb : 0.1未満、Zn : 92

20

【 0 1 1 6 】

[1 回目の電気分解工程後の電解浴の分析]

1 回目の電気分解工程により金属亜鉛粉末 (P 5 1) を採取した後に残った電解浴 (Q 5 1) に含まれる主な成分の濃度 (m g / l) を分析した結果は次のとおりである。

Na : 117750、Mg : 1未満、Al : 13.0、K : 300未満、Ca : 24、Cr : 1未満、Mn : 1未満、Fe : 5未満、Ni : 5未満、Cu : 5未満、Cd : 1未満、Sn : 10未満、Pb : 5未満、Zn : 18402

【 0 1 1 7 】

[2 回目の置換工程]

2 回目の亜鉛抽出工程で得られたアルカリ浸出液 (B 5 2) に、1 回目の電気分解工程で得られた金属亜鉛粉末 (P 5 1) を添加し、置換 (セメンテーション) をした。全量濾過により、セメンテーション後の濾液 (B 5 4) を得た。

30

【 0 1 1 8 】

[2 回目の電気分解工程]

セメンテーション後の濾液 (B 5 4) をそのまま電解浴 (塩素濃度 2 5 0 m g / l) として、電気分解により平滑な金属亜鉛 (箔) を採取した。

【 0 1 1 9 】

< 実験例 6 >

[1 回目のアルカリ浸出工程]

電気炉ダスト 1 0 0 g を濃度 4 5 % の N a O H 水溶液 5 0 0 m l に接触させ、最高温度を 1 8 0 $^{\circ}$ C として 4 時間浸出し、固形分 5 1 . 3 g と、洗浄水を含む濾液 1 2 3 1 m l を得た。

40

【 0 1 2 0 】

[2 回目のアルカリ浸出工程]

1 回目のアルカリ浸出工程で得られた固形分を新たに濃度 4 5 % の N a O H 水溶液 5 0 0 m l に接触させ、最高温度を 1 8 0 $^{\circ}$ C として 4 時間浸出し、残渣 3 1 . 6 g と、洗浄水を含む濾液 1 3 3 7 m l を得た。I C P 分析法により、残渣に含まれる主な成分の割合 (重量 %) を分析した結果は次のとおりである。

Na : 9、Mg : 1.1、Al : 0.3、K : 3未満、Ca : 3.7、Cr : 0.98、Mn : 5.5、Fe : 32、Cu : 0.2、Zn : 8、Cd : 0.12、Sn : 0.2未満、Pb : 0.1

50

【 0 1 2 1 】

< 実験例 7 >

電気炉ダスト 4 g と固形 NaOH 6 . 8 g と脱塩水 2 9 g とを混合してアルミナ製のるつぼ (1 0 0 m l) に収容した。るつぼ内の混合物 (NaOH 濃度 1 7 w t %) が沸騰するように 3 0 分間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。グラスファイバ / C 濾紙を濾材として使用した吸引濾過により、希釈後の混合物を固形分および浸出液に分離した後、濾材上に脱塩水を加えて固形分を洗浄した。濾材上に残った固形分を残渣、濾材を通過した脱塩水を洗浄水とした。この場合、Zn 浸出率は、9 4 . 2 w t % であった。

【 0 1 2 2 】

< 実験例 8 >

電気炉ダスト 4 g と固形 NaOH 6 . 8 g と脱塩水 2 9 g とを混合してガラス製のピーカ (1 0 0 m l) に収容した。ピーカ内の混合物 (NaOH 濃度 1 7 w t %) を 8 0 で約半日加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。希釈後の混合物を実験例 7 と同様に処理して、浸出液、残渣および洗浄水を得た。この場合、Zn 浸出率は、6 7 . 0 w t % であった。

【 0 1 2 3 】

< 実験例 9 >

電気炉ダスト 4 g と固形 NaOH 6 . 8 g と脱塩水 2 9 g とを混合してポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 製の密閉容器 (1 0 0 m l) に収容した。密閉容器内で内圧の計算値が最高で 0 . 0 1 7 M P a となるように、密閉容器内の混合物 (NaOH 濃度 1 7 w t %) を 3 0 分間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。希釈後の混合物を実験例 7 と同様に処理して、浸出液、残渣および洗浄水を得た。この場合、Zn 浸出率は、8 2 . 5 w t % であった。

【 0 1 2 4 】

< 実験例 1 0 >

電気炉ダスト 4 g と固形 NaOH 6 . 8 g と脱塩水 2 9 g とを混合してニッケル製のるつぼ (1 0 0 m l) に収容した。るつぼ内の混合物 (NaOH 濃度 1 7 w t %) を大気圧の下、1 0 0 で加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。希釈後の混合物を実験例 7 と同様に処理して、浸出液、残渣および洗浄水を得た。この場合、Zn 浸出率は、8 2 . 0 w t % であった。

【 0 1 2 5 】

< 実験例 7 ~ 1 0 の分析結果の詳細 >

表 1 に、実験例 7 ~ 1 0 で得られた浸出液、残渣および洗浄水の分析結果の詳細を示す。なお、Zn 浸出率 (w t %) は、Zn の合計量 (g) に対して、液相 (浸出液および洗浄水) に浸出された Zn の量 (g) が占める割合である。各試料中の Zn および Fe の定量は、溶液 (浸出液、残渣の 3 5 % 塩酸溶液または洗浄水) の I C P 分析により実施した。

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実験例7	実験例8	実験例9	実験例10
浸出液の量 (ml)	47	48	38	38
洗浄水の量 (ml)	88	85	100	100
残渣の量 (g)	0.9	1.9	2.3	1.8
浸出液中のZn (g)	0.788	1.124	1.441	1.241
洗浄水中のZn (g)	0.073	0.025	0.038	0.144
残渣中のZn (g)	0.053	0.566	0.313	0.303
Znの合計量 (g)	0.914	1.715	1.792	1.688
残渣中のZn (wt%)	5.8	30	14	17
残渣中のFe (wt%)	26.3	21.6	22	25
Zn浸出率 (wt%)	94.2	67.0	82.5	82.0

10

【0127】

< 実験例 11 >

電気炉ダスト 10 g と固形 NaOH 17 g と脱塩水 73 g とを混合してポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の密閉容器 (100 ml) に収容した。この場合、固形 NaOH と脱塩水を合わせて得られる溶液の NaOH 濃度は 18 wt% である。密閉容器内の混合物 (NaOH 濃度 17 wt%) を 15 分間で炉内空間温度を 220 °C まで昇温し、その後 220 °C を保持して 5.75 時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。グラスファイバ/ C 濾紙を濾材として使用した吸引濾過により、希釈後の混合物を固形分および浸出液に分離した後、濾材上に NaOH 水溶液 (濃度 16.25%) を加えて固形分を一次洗浄し、さらに脱塩水を加えて固形分を二次洗浄した。濾材上に残った固形分を残渣、濾材を通過した NaOH 水溶液を洗浄液、濾材を通過した脱塩水を洗浄水とした。この場合、Zn の浸出率は、61.2% であった。

20

【0128】

< 実験例 12 >

電気炉ダスト 10 g と固形 NaOH 17 g と脱塩水 73 g とを混合してアルミナ製のるつぼ (200 ml) に収容し、ホットプレート上で加熱した。るつぼ内の混合物 (NaOH 濃度 17 wt%) を約 100 °C で沸騰させた後 138 °C に達するまで 4 時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。一次洗浄に用いる NaOH 水溶液の濃度を 11.24% としたこと以外は、希釈後の混合物を実験例 11 と同様に処理して、浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水を得た。この場合、Zn の浸出率は、84.3% であった。

30

【0129】

< 実験例 13 >

電気炉ダスト 10 g と固形 NaOH 17 g と脱塩水 87 g とを混合してポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の密閉容器 (100 ml) に収容した。この場合、固形 NaOH と脱塩水を合わせて得られる溶液の NaOH 濃度は 16 wt% である。密閉容器内の混合物 (NaOH 濃度 15 wt%) を、15 分間で炉内空間温度を 220 °C まで昇温し、その後 220 °C を保持して 5.25 時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。一次洗浄に用いる NaOH 水溶液の濃度を 17.72% としたこと以外は、希釈後の混合物を実験例 11 と同様に処理して、浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水を得た。この場合、Zn の浸出率は、69.0% であった。

40

【0130】

< 実験例 14 >

電気炉ダスト 10 g と固形 NaOH 17 g と脱塩水 135 g とを混合してアルミナ製のるつぼ (200 ml) に収容した。この場合、固形 NaOH と脱塩水を合わせて得られる

50

溶液のNaOH濃度は11.2wt%である。るつぼ内の混合物(NaOH濃度10.5wt%)をホットプレート上で加熱し、約100 で沸騰させた後180 に達するまで2.75時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。一次洗浄に用いるNaOH水溶液の濃度を17%としたこと以外は、希釈後の混合物を実験例11と同様に処理して、浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水を得た。この場合、Znの浸出率は、71.3%であった。

【0131】

<実験例15>

電気炉ダスト10gと固形NaOH67.4gと脱塩水76gとを混合してアルミナ製のるつぼ(200ml)に収容した。この場合、固形NaOHと脱塩水を合わせて得られる溶液のNaOH濃度は47wt%である。るつぼ内の混合物(NaOH濃度44wt%)をホットプレート上で加熱し、約132 で沸騰させた後180 に達するまで8時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。一次洗浄に用いるNaOH水溶液の濃度を46.94%としたこと以外は、希釈後の混合物を実験例11と同様に処理して、浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水を得た。この場合、Znの浸出率は、98.6%であった。

【0132】

<実験例16>

電気炉ダスト10gと固形NaOH17gと脱塩水100gとを混合してアルミナ製のるつぼ(200ml)に収容した。この場合、固形NaOHと脱塩水を合わせて得られる溶液のNaOH濃度は14.5wt%である。るつぼ内の混合物(NaOH濃度13.4wt%)をホットプレート上で加熱し、約100 で沸騰させた後210 に達するまで4時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。一次洗浄に用いるNaOH水溶液の濃度を17.65%としたこと以外は、希釈後の混合物を実験例11と同様に処理して、浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水を得た。この場合、Znの浸出率は、97.0%であった。

【0133】

<実験例17>

実験例12の残渣から分取した3.3gと固形NaOH17gと脱塩水100gとを混合してアルミナ製のるつぼ(200ml)に収容した。この場合、固形NaOHと脱塩水を合わせて得られる溶液のNaOH濃度は14.5wt%である。るつぼ内の混合物(NaOH濃度14.1wt%)をホットプレート上で加熱し、約100 で沸騰させた後180 に達するまで2.26時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。一次洗浄に用いるNaOH水溶液の濃度を17.03%としたこと以外は、希釈後の混合物を実験例11と同様に処理して、浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水を得た。この場合、Znの浸出率は、98.2%であった。

【0134】

<実験例18>

電気炉ダスト10gと固形NaOH67.4gと脱塩水76gとを混合してアルミナ製のるつぼ(200ml)に収容した。この場合、固形NaOHと脱塩水を合わせて得られる溶液のNaOH濃度は47wt%である。るつぼ内の混合物(NaOH濃度44wt%)をホットプレート上で加熱し、約132 で沸騰させた後180 に達するまで2.67時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。一次洗浄に用いるNaOH水溶液の濃度を40.12%としたこと以外は、希釈後の混合物を実験例11と同様に処理して、浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水を得た。この場合、Znの浸出率は、94.6%であった。

【0135】

<実験例11～18の分析結果の詳細>

表2に、実験例11～18で得られた浸出液、残渣、洗浄液および洗浄水の分析結果の詳細を示す。なお、Zn浸出率(wt%)は、Znの合計量(g)に対して、液相(浸出

10

20

30

40

50

液、洗浄液および洗浄水)に浸出されたZnの量(g)が占める割合である。各試料中のZnおよびFeの定量は、溶液(浸出液、残渣の35%塩酸溶液、洗浄液または洗浄水)のICP分析により実施した。

【0136】

【表2】

	実験例11	実験例12	実験例13	実験例14	実験例15	実験例16	実験例17	実験例18
浸出液の量(ml)	79	65	90	100	150	80	63	135
洗浄液の量(ml)	95	140	82	80	100	79	86	95
洗浄水の量(ml)	150	240	170	114	345	148	100	227
残渣の量(g)	4.5	3.6	5.9	3.8	4.1	4.2	3.5	6.6
浸出液中のZn(g)	1.791	2.742	1.757	2.993	3.730	4.107	0.720	2.589
洗浄液中のZn(g)	0.038	0.056	0.0	0.765	0.451	0.634	0.067	0.147
洗浄水中のZn(g)	0.013	0.114	0.134	0.087	0.064	0.044	0.005	0.011
残渣中のZn(g)	1.167	0.541	0.849	1.548	0.061	0.149	0.014	0.158
Znの合計量(g)	3.009	3.453	2.740	5.393	4.306	4.934	0.806	2.905
残渣中のZn(wt%)	26	15	14	41	1	4	0.41	2.4
残渣中のFe(wt%)	26	31	30	18	29	31	25	33
Zn浸出率(wt%)	61.2	84.3	69.0	71.3	98.6	97.0	98.2	94.6

【0137】

<実験例19>

[電気炉ダスト]

実験例19で用いた電気炉ダストに含まれる主な成分の割合(重量%)は次のとおりであった。

10

20

30

40

50

Na : 1.49、Mg : 0.55、Al : 0.37、K : 3.13、Ca : 1.38、Cr : 0.56、Mn : 2.15、Fe : 12.3、Ni : 0.03、Cu : 0.16、Cd : 0.06、Sn : 0.02、Pb : 1.78、Zn : 40.59、Si : 1.41、Cl : 4.97

【 0 1 3 8 】

[アルカリ洗浄および亜鉛抽出工程]

電気炉ダスト 1 0 0 g と 0 . 8 重量 % NaOH 水溶液 7 3 0 m l とを 1 0 0 0 m l のビーカーに入れて攪拌洗浄した後、濾過した。得られた洗浄後の電気炉ダストと固形 NaOH 3 3 3 g と脱塩水 4 0 7 g とを混合してアルミナ製のるつぼ (2 0 0 0 m l) に収容し、るつぼ内の混合物を攪拌しながらホットプレート上で加熱し、約 1 3 2 で沸騰させた後 1 8 0 に達するまで 4 時間加熱した。加熱後の混合物に脱塩水を加えて希釈した。ガラスファイバ / C 濾紙を濾材として使用した吸引濾過により、希釈後の混合物を固形分および浸出液に分離した。この場合、Zn の浸出率は、9 4 . 1 % であった。得られた未洗浄の固形分を純水で洗浄した後、濾過して乾燥重量 3 3 . 3 g の残渣を得た。

10

【 0 1 3 9 】

[エアレーション工程]

分取した浸出液に空気を吹き込み、鉄、クロム、およびマンガンを含む沈殿物を析出させ、ガラスファイバ / C 濾紙を濾材として使用した吸引濾過により沈殿物を濾液と分離した。

【 0 1 4 0 】

[置換工程]

エアレーション工程を経た浸出液に金属亜鉛粒子を接触させ、浸出液に残留する鉛などの重金属を析出させて濾別し、濾液として鉛などの重金属が亜鉛に置換された浸出液を得た。

20

【 0 1 4 1 】

[電気分解工程]

置換工程を経た浸出液を分取し、電解浴として電気分解し、金属亜鉛 3 . 7 g を採取した。電気分解条件は、定電流 3 7 5 m A 、電極 SUS 3 0 4 (厚さ 1 m m の平板、液中の寸法が幅 2 0 m m × 高さ 3 0 m m) 、電極間距離 2 0 m m 、幾何面積基準の電流密度 6 2 . 5 m A / c m ² 、電解時間 1 0 時間とした。得られた金属 Zn は平滑な箔で、Zn 析出の電流効率は 9 8 . 4 % 、極間電圧の平均値は 2 . 4 V であった。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 4 2 】

本発明は、電気炉ダスト等の亜鉛を含む原料から亜鉛を回収し、亜鉛地金、酸化亜鉛、炭酸亜鉛等の製品を製造することができる。

【 符号の説明 】

【 0 1 4 3 】

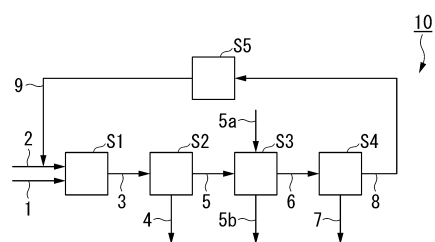
M ... モータ、S 1 ... 溶解工程、S 2 ... 固液分離工程、S 3 ... 不純物除去工程、S 4 ... 電気分解工程、S 5 ... 再生工程、S 6 ... アルカリ洗浄工程、S 7 ... 炭酸化工程、S 8 ... 熱処理工程、S 9 ... アルカリ化工程、1 , 1 A ... 原料、2 ... アルカリ流体、3 ... 生成物、4 ... 固相、5 , 6 ... 液相、5 a ... 除去剤、5 b ... 不純物、7 ... 亜鉛地金、8 ... 電気分解工程の残液、9 ... 再生されたアルカリ流体、1 0 , 1 0 A , 2 0 ... 回収システム、1 0 a ... アルカリ水溶液、1 0 b ... アルカリ洗浄液、1 1 ... 前処理装置、1 1 a ... 前処理された混合物、1 2 ... 供給容器、1 2 a ... スラリー状の混合物、1 3 ... 予備加熱装置、1 3 a ... 加熱された混合物、1 3 b ... 蒸気、1 4 ... 反応容器、1 4 a ... 反応後の混合物、1 4 b ... 反応中の混合物、1 5 ... 降圧装置、1 5 a ... 水蒸気、1 6 ... 沈殿槽、1 6 a ... 上澄み、1 6 b ... 沈殿物、1 6 c ... 沈殿剤、1 7 ... 濾過装置、1 7 a ... 濾液、1 8 ... 洗浄槽、1 8 a ... スラリー、1 8 b ... 洗浄水、1 9 ... 脱水装置、1 9 a ... 残渣、1 9 b ... 水相、2 1 ... 炭酸化剤、2 2 ... 炭酸亜鉛、2 3 ... 酸化亜鉛、2 4 ... 炭酸化工程の残液、2 5 ... アルカリ化剤、2 6 ... 炭酸塩沈殿。

40

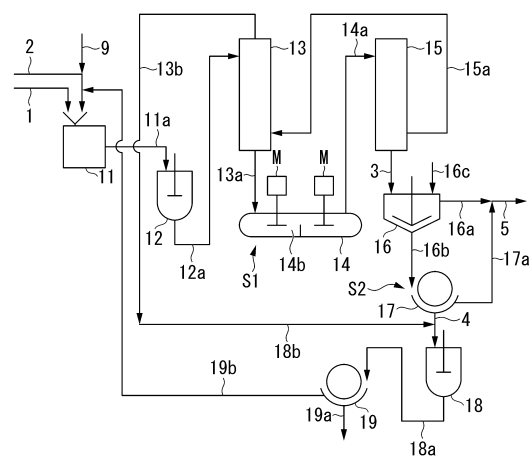
50

【図面】

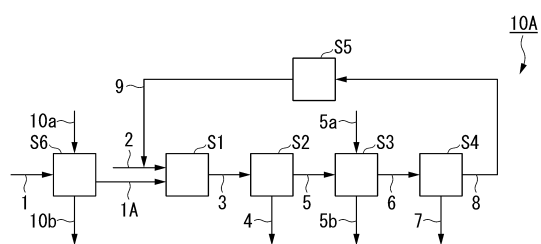
【 図 1 】



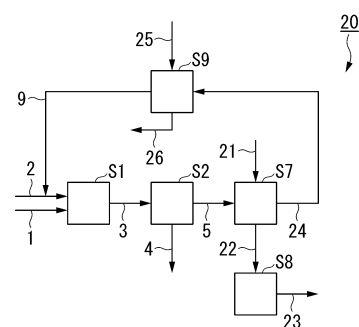
【 図 2 】



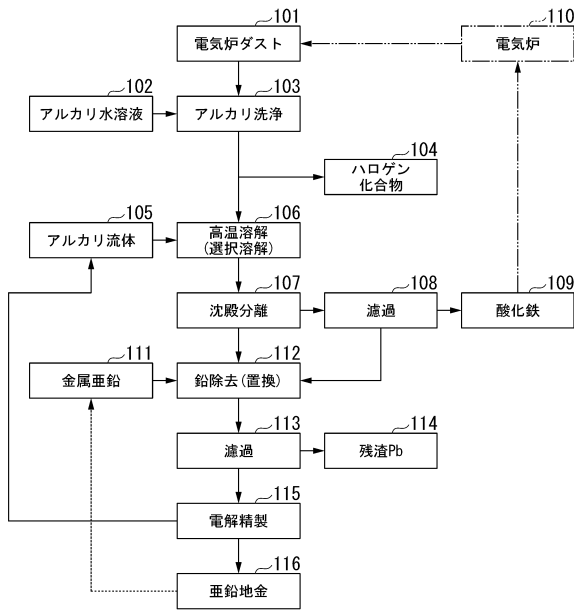
【 図 3 】



【圖 4】



【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

第二東洋ビル5 F 税理士法人フィールズ内

審査官 瀧口 博史

- (56)参考文献 特表昭57-501384(JP,A)
特表2014-526614(JP,A)
特開昭59-133337(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25C 1/16
C22B 19/20