

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-128808

(P2017-128808A)

(43) 公開日 平成29年7月27日 (2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 19/30 (2006.01)	C 2 2 B 19/30	4 D 0 0 4
C 2 5 C 3/34 (2006.01)	C 2 5 C 3/34 A	4 K 0 0 1
C 2 2 B 7/02 (2006.01)	C 2 2 B 7/02 A	4 K 0 5 8
C 2 2 B 9/02 (2006.01)	C 2 2 B 9/02	
C 2 2 B 19/04 (2006.01)	C 2 2 B 19/04	
審査請求 未請求 請求項の数 9 書面 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-17960 (P2017-17960)
 (22) 出願日 平成29年1月17日 (2017.1.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-7123 (P2016-7123)
 (32) 優先日 平成28年1月18日 (2016.1.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 516017983
 佐藤 譲
 宮城県仙台市青葉区南吉成 1-4-9
 (72) 発明者 佐藤 譲
 宮城県仙台市青葉区南吉成 1-4-9
 Fターム (参考) 4D004 AA16 AA23 AA50 AB03 AC05
 BA05 CA22 CA34 CA40 CB32
 CC01 CC03 CC11 DA03 DA06
 4K001 AA30 BA08 BA14 CA06 DA07
 GA19
 4K058 AA21 BA25 BB05 CB03 DD01
 EA02 ED03 FA11

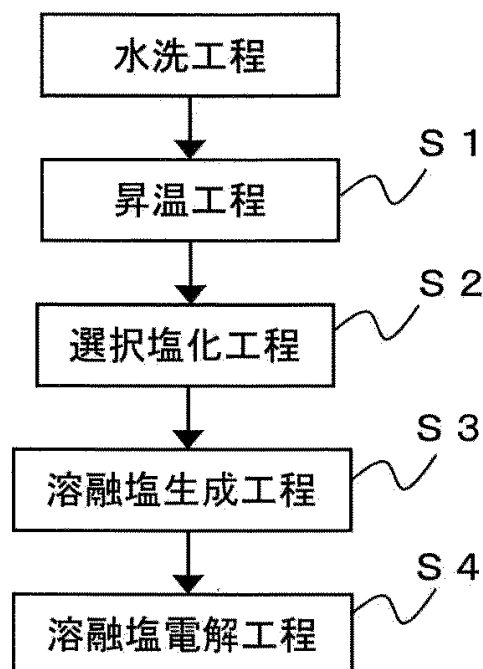
(54) 【発明の名称】 亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法

(57) 【要約】

【課題】多くの不純物を含む酸化物を主体とする複雑系である実際の電炉ダストや塩化亜鉛系廃棄物にも適用することができる、亜鉛を含有する廃棄物からの亜鉛の回収方法を提供する。

【解決手段】塩化ガスと前記廃棄物のそれぞれを所定の温度まで予め加熱する昇温工程 (S1) と、所定の温度まで昇温された前記塩化ガスと前記廃棄物とを反応させることにより、吸熱反応である亜鉛分の選択塩化反応を持続的に行わせて粗塩化亜鉛蒸気を生成する選択塩化工程 (S2) と、当該粗塩化亜鉛蒸気を凝縮して粗塩化亜鉛を得た後、当該粗塩化亜鉛を精製して溶融塩を得る溶融塩生成工程 (S3) と、前記溶融塩を電解浴として電解することにより亜鉛を析出させる溶融塩電解工程 (S4) とを備える。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛を含有する廃棄物から亜鉛を回収する方法であって、
塩化ガスと前記廃棄物のそれぞれを所定の温度まで予め加熱する昇温工程と、
所定の温度まで昇温された前記塩化ガスと前記廃棄物とを反応させることにより、吸熱反応である亜鉛分の選択塩化反応を持続的に行わせて粗塩化亜鉛蒸気を生成する選択塩化工程と、
当該粗塩化亜鉛蒸気を凝縮して粗塩化亜鉛を得た後、当該粗塩化亜鉛を精製して溶融塩を得る溶融塩生成工程と、

前記溶融塩を電解浴として電解することにより亜鉛を析出させる溶融塩電解工程とを備えることを特徴とする亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

10

【請求項 2】

前記昇温工程に先立って、前記廃棄物中に主として塩化物として含まれているアルカリ金属ならびに水溶性の他の化合物を水洗除去することを特徴とする請求項 1 記載の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

【請求項 3】

前記昇温工程は、前記塩化ガスを電熱で加熱することにより酸素分圧の低下を抑制しながら昇温することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

【請求項 4】

前記溶融塩電解工程は、電解浴としての溶融塩を収容する電解浴槽本体と、径の小さな貫通孔が複数設けられ当該電解浴槽本体の所定の高さ位置に略水平に組み込まれる絶縁性の仕切り板と、前記仕切り板の上面に傾斜して配置される複数のパイポラ型の電極板とを有する電解浴槽を用いるものとし、電解により析出された亜鉛を前記貫通孔を通過させて前記仕切り板の下側に溜めることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

20

【請求項 5】

前記昇温工程は、前記塩化ガスと前記廃棄物のそれぞれを選択塩化反応が生じる 700℃以上 1100℃以下の温度に達するまで昇温することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

30

【請求項 6】

前記溶融塩生成工程における粗塩化亜鉛の精製は、前記粗塩化亜鉛に対して支持塩を加えることにより前記粗塩化亜鉛の粘度を下げつつ導電率を高めたうえで、還元剤を加えることにより亜鉛よりも貴な金属を還元・除去することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

【請求項 7】

前記還元剤として亜鉛粉末を用いること、または、前記還元剤として亜鉛粉末とマグネシウム粉末とを適宜混合したものをを用いることを特徴とする請求項 6 記載の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

【請求項 8】

前記支持塩として塩化ナトリウム等のアルカリ塩化物あるいはアルカリ土類塩化物を用いること、特に、塩化ナトリウムを支持塩とする場合には当該塩化ナトリウムの含有量を質量比で 3～46%の組成範囲とし前記溶融塩電解工程における電解温度を 420～550℃の範囲とすることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

40

【請求項 9】

前記溶融塩電解工程が行われる電解浴槽と前記溶融塩生成工程で用いられる浴槽が高低差を設けて配置されている場合において、高位置側の浴槽と低位置側の浴槽とを結ぶ移送管の下端部側からガスを吹き込むことによって、低位置側の浴槽に収容された溶融塩を高位置側の浴槽に移送することを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の亜鉛含

50

有廃棄物からの亜鉛の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法に関し、特に、電炉ダストや塩化亜鉛系廃棄物などの亜鉛成分を含有する廃棄物からの亜鉛の回収方法に関する。

【背景技術】

【0002】

亜鉛は化学的活性の高い金属であり、酸素や塩素、硫黄、その他多くの物質と反応する。融点は419℃、沸点は906℃と何れも低く、溶融し易く蒸発し易い金属であり、鉱石としては硫化物が大部分を占める。

【0003】

通常の製錬工程においては、先ず硫化物の鉱石を焙焼して酸化物とし、これを硫酸に溶解させて硫酸亜鉛とし電解によって金属を得る水溶液電解法と、焙焼した酸化物を炭素還元して得た金属亜鉛蒸気を液体鉛のスプラッシュコンデンサーで急冷して液体の金属を得るISP (Imperial Smelting Process) 法がある。前者は電解前に水溶液中の不純物を徹底的に除去する必要がある。後者は製錬後の金属亜鉛に鉛やカドミウムを含むため、更なる精溜が必要であり、エネルギー多消費型で製品純度もやや劣る。

【0004】

亜鉛は、今のところ廉価な金属ではあるものの、地殻中の賦存量が銅やニッケルより少ない希少な資源である。まとまった量を産出する有力鉱山の閉山も予想されており、中長期的には量の不足と価格の高騰が予想されるため回収の重要性は高い。

【0005】

金属としての亜鉛は、ダイキャスト合金やアルミニウム合金の添加元素、電池の負極等としての用途があるものの、最大の用途は鋼製品の防錆メッキ用である。何れの用途においても金属のままの亜鉛の回収は行われておらず、回収率は他の金属と比較して非常に低い。これは鉄等の防錆のためには亜鉛が犠牲陽極として働き、環境中に拡散する運命にあることが大きな理由である。

【0006】

その中で殆ど唯一の回収ルートと言えるのは、鉄スクラップを溶解して鋼材を作る電炉から発生する電炉ダストである。電炉ダストは電炉で生産される鋼材の2%程度発生し、亜鉛を20～30%含む貴重な亜鉛資源である。これには鉄も同程度かそれ以上含まれ、さらに、塩素も数%含まれる上に鉛やカドミウム等の重金属も存在するため、有害産業廃棄物とされている。表1に蛍光X線分析による電炉ダストの組成分析の一例を示す。亜鉛と鉄の酸化物が主体であり塩素や鉛、アルカリ金属も含まれている。

【0007】

【表1】

元素(wt%)	O	Cl	Fe	Zn	Pb	K
	27.5	5.3	26.0	25.6	1.6	1.1

【0008】

この電炉ダスト中の亜鉛は殆どが酸化物の状態で含まれているが、その大部分が酸化鉄との化合物であるジंकフェライト (亜鉛酸鉄) という硫酸に溶解難い形態であり、しかも塩素を含むことから、そのままでは現行の製錬法である水溶液電解法を適用することができない。塩素が含まれ、鉄も多いことから、ISP法への適用も困難である。

【0009】

このため、電炉ダストを一旦ウェールズ法 (Waelz法) と呼ばれる、ロータリーキ

ルンで炭材と共に加熱して亜鉛も鉄も一旦炭素還元し、蒸気圧の差を利用して亜鉛を金属蒸気として蒸発させ、冷却時に再酸化された酸化亜鉛を回収する等によって粗酸化亜鉛を製造してから既存の亜鉛製錬工程に送る方法が一般的である。

【0010】

しかし、ウェールズ法では、塩素、鉛、カドミウム等も気相に移行するために、粗酸化亜鉛にはこれらがかなり含まれる。このため、鉱石処理の製錬工程にはない付加的な工程が必要となり、技術的な困難とコストの増加を招く。

【0011】

このように、電炉ダストは貴重な亜鉛資源であるにもかかわらず、塩素や重金属が含まれるため産業廃棄物として扱われ、現行ではほぼ唯一の処理設備であるウェールズ法も高コストであり増設される機運にない。このため発生した電炉ダストの全量処理は難しく、一定量が化学処理を施した上で埋立処分されている。

10

【0012】

このような状況下で、特許文献1は、従来法とは根本的に異なる電炉ダストを原料とする亜鉛製造方法を提唱した。この亜鉛製造方法は、電炉ダストを高温で塩化ガス（塩素あるいは塩素と酸素の混合ガスあるいは塩素と空気の混合ガス）と反応させることによって酸化亜鉛あるいはジンクフェライト中の亜鉛分を選択的に塩化し、塩化亜鉛として気体状で取り出すというものである。この際、遊離の酸化鉄およびジンクフェライト中の鉄分は大部分が酸化物残渣として分離される。次いで、得られた塩化亜鉛あるいはこれにアルカリ塩化物などを混合した熔融塩に還元剤を添加して亜鉛より貴な元素を還元・除去し、最後に、得られた熔融塩を電気分解して金属亜鉛と塩素を得るものである。尚、塩化亜鉛は融点320℃、沸点727℃の溶融し易く、蒸発し易い物質である。

20

【0013】

この熔融塩電解において金属を液体状態で得ようとする、通常は電解浴と陰極金属の界面が水平であるために、アルミニウム電解の例を引くまでもなく、膨大な面積を必要とする。これを回避するために電極を複数枚、縦に配置して個々の電極板の片側が正極、反対側が負極となるようにする工夫が行われ、これをバイポーラ電極と称する（電解槽全体としてはマルチポーラ電解槽とも称する。）。

【0014】

特許文献2には、熔融塩を塩化亜鉛とする電解槽の構造に関する技術が開示されているが、この技術は、前項で述べたバイポーラ型電極を用いる点に特徴がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】国際公開第2015/030235号

【特許文献2】特開2014-25134号公報

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】「塩化物を経由する電炉ダストからの亜鉛のリサイクリング」資源・素材2013（札幌）講演資料C5-3、p487-488

40

【非特許文献2】「選択塩化法による電炉ダストからの亜鉛回収法の開発」東北大学大学院工学研究科・プレスリリース、平成26年3月5日

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

金属によって酸化物と塩化物のどちらが安定であるかは、後述する図7の斜め線の位置で決まる。亜鉛は鉄よりも塩化物が安定であり、酸化亜鉛は酸化鉄よりも優先的に塩化される。これが選択塩化法の原理であるが、安定な化合物であるジンクフェライト中の酸化亜鉛に適用できるかどうかは必ずしも明確でなかった。

【0018】

50

そこで、非特許文献 1 に示すように、合成ジンクフェライトを用いて実験した結果、酸化亜鉛と酸化鉄の混合物と同様に、ジンクフェライトも塩化ガスとの反応によって塩化亜鉛を生成することが明らかとなり、亜鉛がジンクフェライトとして存在することは選択塩化法の妨げとはならないことが確認された。もっとも、特許文献 1 および非特許文献 1 に開示される技術は、ジンクフェライトが電炉ダストの主要成分でありかつ処理が困難である点に着目して、東北大学において合成された化学的・結晶学的にほぼ純粋な、単純系であるジンクフェライトのみを用いた実験室規模の装置による塩化実験結果に基づいて電炉ダストからの亜鉛の回収を考案したものである（非特許文献 1、特許文献 1 [0049] 等参照）。

【0019】

そのため、多くの不純物を含む複雑系である実際の電炉ダストに適用するためには、他に解決すべき課題が存在する。たとえば、塩化工程（特許文献 1）において行われる、電炉ダストに含まれるジンクフェライトあるいは酸化亜鉛を塩化ガスによって塩化亜鉛に転換する反応は（後述の（1）式において M が亜鉛の場合）吸熱反応であるため、反応速度の低下によって持続的な反応が維持できなくなってしまうという問題が生じる。この点、特許文献 1 に開示される技術は、少量の反応物（ジンクフェライトのみ）を大きな熱容量を持つ炉内で行わせる実験室レベルの実験結果に基づくものであったため、この反応停止の問題が全く考慮されていなかった。

【0020】

本発明は、特許文献 1 に記載された合成ジンクフェライトを用いた実験に基づく発明に基礎を置きながら、特許文献 1 では未解決であった課題を新たに見出してなされたもので、多くの不純物を含む複雑系である実際の電炉ダストや塩化亜鉛系廃棄物にも適用することができる、亜鉛を含有する廃棄物から亜鉛を回収する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明の亜鉛含有廃棄物からの亜鉛の回収方法は、亜鉛を含有する廃棄物から亜鉛を回収する方法であって、塩化ガスと前記廃棄物のそれぞれを所定の温度まで予め加熱する昇温工程と、所定の温度まで昇温された前記塩化ガスと前記廃棄物とを反応させることにより、吸熱反応である亜鉛分の選択塩化反応を持続的に行わせて粗塩化亜鉛蒸気を生成する選択塩化工程と、当該粗塩化亜鉛蒸気を凝縮して粗塩化亜鉛を得た後、当該粗塩化亜鉛を精製して溶融塩を得る溶融塩生成工程と、前記溶融塩を電解浴として電解することにより亜鉛を析出させる溶融塩電解工程とを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、多くの不純物を含む複雑系である実際の電炉ダストや塩化亜鉛系廃棄物にも適用することができ、亜鉛含有廃棄物から高純度の亜鉛を効率的に回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】本発明の一実施の形態を示す工程図である。

【図 2】本発明を適用して電炉ダストから亜鉛を回収する流れの一実施の形態を模式的に示した図である。

【図 3】塩化ガスの加熱装置の一例である電熱ヒーターの模式図であり、（a）は斜視図、（b）は b-b 断面図、（c）は c-c 断面図であり、図（a）（b）中の太矢印は塩化ガスの流れを示す。

【図 4】溶融塩電解工程を実現する電解浴槽の一例を示す模式図である。

【図 5】低位置側の浴槽に収容された電解浴としての溶融塩を高位置側の浴槽に移送するための装置の模式図である。

【図 6】加熱機能を備えた実験室的選択塩化装置の一例を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図 7】 1 2 0 0 K (9 2 7 ℃) における亜鉛および鉄の酸素—塩素ポテンシャル図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明は特許文献 1 に記載された合成ジンクフェライトを用いた実験に基づく発明に基礎を置きながら、実際の電炉ダストを用いた実験における諸現象を解析した結果等に基づいて考案された発明である。すなわち、特許文献 1 に開示される技術では実現困難な、多くの不純物を含む複雑系である実際の電炉ダストなどの廃棄物からの亜鉛の回収を実現する方法である。

【0025】

以下、本発明が前提とする選択塩化の熱力学的な原理に触れたうえで、本発明が回収対象とする廃棄物の 1 つである電炉ダストの特性や性状について述べ、その後、本発明の各工程 (S 1 ~ S 4) について説明する。

【0026】

図 7 は、1 2 0 0 K (9 2 7 ℃) における亜鉛および鉄の酸素—塩素ポテンシャル図である。図の縦軸は雰囲気中の酸素分圧の対数値であり、横軸は塩素分圧の対数値である。両者の値の組み合わせにより、金属元素が酸化物あるいは塩化物あるいは金属状態であるかが決定される。すなわち、酸素分圧が高く塩素分圧の低い領域 (図の左上側) では酸化物が安定であり、その逆の領域 (図の右下側) では塩化物が安定となる。両分圧が共に低い領域 (図の左下側) では金属状態となる。酸化物と塩化物の変換は (1) 式の化学反応式で示される。M は金属元素を表す。



【0027】

図 7 の中程にある、右上から斜めに左下に至る幅を持った領域では、亜鉛は塩化物、鉄は酸化物が安定である。雰囲気をこの領域に制御することによって酸化亜鉛は塩化亜鉛に転換される。すなわち、(1) 式において M が亜鉛の場合には反応は右側に進行する一方、鉄では逆に左側に進行するので酸化鉄は塩化されずにそのまま残る。これが選択塩化の原理である。図の右上の「田」印および「+」印は、それぞれガス全体の圧力を 1 気圧のまま、塩素に空気を 5 0 % および 8 0 % 混合した雰囲気であり、このように特段に精密な制御を行わずとも単純な混合による塩化ガスでも十分に選択塩化の範囲に入る。塩化ガスが純塩素であれば鉄の塩化も懸念されるが、(1) 式の M が亜鉛である反応によって酸素が副生されるので、選択塩化の範囲を外れることはない。また、塩素濃度が極端に低い (1 % 程度以下) 場合でなければ、反応は十分に進行する。

【0028】

他の金属についても上述の図 7 と同様な線が描け考察が可能である。アルミニウムや珪素、チタン等は鉄よりも更に酸化物が安定であり電炉ダスト中では酸化物として存在し、かつ塩化性の雰囲気でもそのまま酸化物として留まる。一方、亜鉛よりも塩化物が幾分安定な金属としては、鉛、カドミウム、カルシウム等があり、これらは塩化物としても酸化物としても存在する。極端なものはアルカリ金属であり、この場合は塩化物が極めて安定であり殆どが塩化物として存在する。すなわち、電炉ダストに元々含まれる塩素は優先的にアルカリ金属と結合しており、それでも余剰の塩素は、電炉ダストの種類に応じ、鉛、カドミウム、カルシウム等と結合している。

【0029】

図 1 は本発明の一実施の形態を示す工程図であり、図 2 は本発明を適用して電炉ダストから金属亜鉛を回収する流れの一実施の形態を模式的に示した図である。なお、以下では、主として電炉ダストを原材料とした場合の亜鉛を回収する方法の説明を行っているが、電炉ダスト以外の亜鉛含有廃棄物についても、同様の工程を適用することができる。

【0030】

< 水洗工程 > 前述のとおり、実際の電炉ダストにはナトリウムやカリウム等のアルカリ金属が塩化物として含まれているが、これらは塩化亜鉛の沸点以上の温度においても蒸発

10

20

30

40

50

せず、これを放置すると、後述する選択塩化工程（S2）で生成した塩化亜鉛を吸収し、低融点で蒸気圧の低い融体を形成する。融体は、粉末である電炉ダストを濡らして隙間を塞ぎ、塩化ガスの通気性を阻害して塩化亜鉛の収率を下げるのみならず、低温では凝固して残渣に固着するために、予め除去することが好ましい。

【0031】

そこで、昇温工程（S1）に先立つ前処理として、電炉ダストなどの廃棄物中に主として塩化物として含まれているアルカリ金属、並びに、水溶性の他の化合物の水洗を行うことにより、選択塩化工程（S2）における低融点融体の生成の問題を解決する。これは選択塩化法で実際に起こる現象を考察して得られるものであり、特許文献1においては実際の電炉ダストではなく試薬級の合成ジンクフェライトを用いたために検討が及ばなかった点である。

10

【0032】

具体的には、電炉ダスト中に含まれ選択塩化の障害となる塩化ナトリウムや塩化カリウムが水溶性であることを利用し、電炉ダストに水を加えて洗浄することにより、これらの成分の一部ないし全部を溶解・除去する（水洗工程）。塩化鉛の水への溶解度は小さいが、アルカリ塩化物や塩化カルシウム、塩化カドミウムの溶解度は大きい。従って、これらは塩化物になっている限り、水洗によって除去することができる。このような水洗工程を経ることにより、選択塩化工程において低融点融体の形成を防止し、低融点融体によって塩化ガスの通気性を阻害するトラブルを未然に防止することが可能となる。また、処理すべき電炉ダストが数％減量するために、選択塩化工程の負荷を低減させる効果も得られる。

20

【0033】

ここで、水洗工程の実験例について述べる。実際の電炉ダストは幾分かの水分を含むので、水洗工程に先立って、この水分量を評価すべく乾燥処理を行った。実験で用いた電炉ダストの場合、150℃で乾燥すると約4％減量した。次いで、2～3倍量の水で水洗することによって、元の電炉ダストの約7％が減量した。この約7％分がアルカリ塩化物等の可溶性塩である。水洗に用いた洗浄水の溶質成分は大部分がアルカリ塩化物等であるが、洗浄後の洗浄水には、鉛やカドミウムが最大で50ppm程度含まれていた。

【0034】

そこで、鉛やカドミウムの塩類の溶解度積に関する考察に基づいて、洗浄水に炭酸ナトリウムおよび水酸化カルシウムを加えたpH=11～12程度の条件で処理することで、何れも0.1ppmの排水規制値以下まで低減させることができた。排水は弱アルカリ性である。これを、選択塩化工程（S2）の排ガスあるいは無機酸等で中和し、放流できるレベルになることを確認した。図2においては、これらの除染工程を実現する手段として除染装置12を記載している。

30

【0035】

図2においては、電炉ダストを水洗装置11により水洗し、この水洗装置11から排出されたアルカリ塩化物や塩化カルシウム等を含有する塩化物水溶液は、除染装置12において除染されて、放流されることが模式的に示されている。水洗された電炉ダストは、次の昇温工程（S1）を実現する加熱装置13に搬送される。

40

【0036】

<昇温工程（S1）> 通常の燃焼反応等は発熱反応であるために、低温の反応物を装入しても加熱され反応温度が維持されるが、後述の選択塩化工程（S2）において行われる亜鉛分の選択的な塩化反応、即ち、電炉ダストに含まれるジンクフェライトあるいは酸化亜鉛を塩化ガス（塩素あるいは塩素と酸素の混合ガスあるいは塩素と空気の混合ガス）によって塩化亜鉛に転換する反応は吸熱反応である。そのため、外部からの熱の補給がなければ温度が低下し、反応速度の低下によって持続的な反応が維持できなくなることから、反応物である電炉ダストおよび塩化ガスの両者を事前に加熱しておくことが必要となる。

【0037】

そこで、本発明においては、塩化ガスと前記廃棄物のそれぞれを所定の温度まで予め加

50

熱し、後述する選択塩化工程（S2）において、所定の温度まで昇温された前記塩化ガスと前記廃棄物とを反応させることにより、吸熱反応である亜鉛分の選択塩化反応を持続的に行わせて粗塩化亜鉛蒸気を生成することとしている。図2においては、電炉ダストを昇温する手段として加熱装置13を記載し、塩化ガスを昇温する手段として加熱装置14を記載している。

【0038】

この点、特許文献1に開示される技術は、少量の反応物を大きな熱容量を持つ炉内で行わせる実験室レベルの実験結果に基づくものであったため、この反応停止の問題が全く考慮されていなかった。そこで、本発明においては、塩化ガスおよび水洗した電炉ダストを所定の温度（例えば、後述する選択塩化反応が生じる反応温度）まで予め加熱することにより、選択塩化法の工業的利用を実現可能とするものである。

10

【0039】

しかしながら、加熱方法としてガスバーナー等の火炎を用いると、燃焼ガスは還元性であるために、図7の「田」印および「+」の位置は酸素ポテンシャルの低い下方に移動して、鉄も塩化物安定領域に入って塩化鉄となり、塩化亜鉛とともに蒸発するため、亜鉛と鉄の分離が困難になるという問題が生じてしまう。更に、そのような還元性ガスが塩素と反応することで、ダイオキシンが発生する可能性が高いという問題も生じてしまう。

【0040】

そこで、本発明においては、燃焼によらずに塩化ガスを加熱する方法として、例えば、図3に示すような電熱ヒーター15を塩化ガス気流中に設置して塩化ガスを直接加熱する方法を採ることができる。一般に、空気中で用いられる炭化珪素製又は金属製の電熱ヒーターは高温の塩化ガスに対する耐食性はないが、高温の塩化ガスに対する耐食性を有する石英16で被覆することにより、かかる電熱ヒーターを用いることができる。この石英被覆のヒーターは1000℃での使用にも十分に耐えることが実証されている。炭化珪素や金属のヒーターを石英等で保護した電熱ヒーターを加熱装置として用いることによって、反応における酸素分圧の低下を抑制しながら昇温することができ、さらにダイオキシンの発生も防止される。

20

【0041】

<選択塩化工程（S2）> 選択塩化工程（S2）においては、所定の温度まで昇温された塩化ガスと前記廃棄物とを反応させることにより、吸熱反応である酸化亜鉛の選択塩化反応（酸化亜鉛を選択的に塩化させる反応）を持続的に行わせて粗塩化亜鉛蒸気を生成する。図2においては、この選択塩化工程を実現する手段として、塩化炉17が模式的に記載されている。電炉ダストを高温で塩化ガスと反応させることによって、酸化亜鉛あるいはジンクフェライト中の亜鉛分を選択的に塩化・蒸発させ、塩化亜鉛（塩化物蒸気）として気体状で取り出す一方、鉄は Fe_2O_3 等の酸化物のままで残渣として固体状で残す。この Fe_2O_3 等酸化物は、鉄源として利用可能である。

30

【0042】

図6は加熱機能を備えた実験室的選択塩化装置の一例を示す模式図である。装置60は電炉ダスト61が収容される石英製反応容器62を有しており、反応容器62の周囲には加熱装置63が配置されている。図6に示す装置60を用いた本願発明者の実験によれば、粉体状の電炉ダスト61を反応容器62の多孔質板64の底部に5cm程度盛っておき、下から1000℃程度の反応ガス（塩素濃度を概ね20～50%程度、残りを空気としたもの）を通過させたところ、電炉ダスト61の下半分が反応した段階でも上部に抜けるガス中の塩素濃度は十分に低くなることが確認された。本実験により、明確な反応界面が存在するため、化学反応が律速段階ではないことが確認されたといえ、選択塩化を実用上十分な速度で行わせることが可能である。

40

【0043】

このように未反応電炉ダストを少量でも残した状態で反応を行った場合には、生成ガス中の塩素濃度は十分に低いことから、反応終了後の排ガス、粗塩化亜鉛の蒸気、固体残渣の顕熱を、反応前の電炉ダストおよび塩化ガスの加熱に用いることも十分に可能であり、

50

省エネルギーのためにも好ましい。

【0044】

選択塩化工程（S2）においては、塩化ガスとして塩素と酸素の混合物あるいは塩素と空気の混合物が利用可能であり、その許容濃度範囲も広いことを考慮すれば、安全のために塩化反応容器の内圧を外部の大気圧よりも僅かに低くして塩化ガスが外部に漏れないようにすることができる。なぜなら、外気が僅かに反応容器内に侵入して塩素濃度が少々変わっても、（1）式の反応への影響は非常に小さいからである。

【0045】

＜溶融塩生成工程（S3）＞ 本工程（S3）においては、選択塩化工程により生成された粗塩化亜鉛蒸気を凝縮して粗塩化亜鉛を得た後、当該粗塩化亜鉛を精製して電解浴としての溶融塩（精製溶融塩）を得る。粗塩化亜鉛と排ガスを分離するための凝縮は凝縮槽18で行われ、精製は浄液槽19で行われる。選択塩化工程（S2）により生成された粗塩化亜鉛蒸気には僅かながら、鉄、鉛、カドミウム、その他の亜鉛より貴な金属が主に塩化物の形で含まれており、これらは溶融塩電解工程（S4）において亜鉛より優先的に還元・析出し亜鉛の純度を下げってしまうために、電解の前に徹底的に除去する必要がある。そこで、本工程（S3）の浄液槽19においては、粗塩化亜鉛に対して、塩化ナトリウム等の支持塩を混合した溶融塩に還元剤を加えて、亜鉛よりも貴な金属を還元・除去して溶融塩を精製する。

【0046】

この点、特許文献1には、選択塩化法で得られた粗塩化亜鉛中の鉄や鉛やカドミウム等を塩化亜鉛から除去するための方法として還元精製工程と蒸留精製工程とが開示されているが、本願発明者が追加検討したところによれば、後者の蒸留精製工程は、そのまま電解工程に導入できるほど塩化亜鉛の純度を高められるものではなく、不純物が大量に含まれる場合に適用されるべき粗い分離であるため省略することもできる。

【0047】

還元除去に用いる還元剤としては、亜鉛粉末の使用を基本とするが、亜鉛とマグネシウムの粉末を適宜、混合して用いることがより望ましい。第1の理由として、亜鉛粉末のみを還元剤として用いた場合、亜鉛より貴な金属の塩化物だけを還元する点では都合が良いが、亜鉛粉末が溶融・凝集しないように還元温度を亜鉛の融点419℃以下に設定しなければならず、塩の溶融を維持するためには概ね350℃以上の温度が必要である。この温度の範囲では鉄は固体だが鉛やカドミウムが液体となり、還元物を濾過・除去する際に目詰まりを起しやすく不利であるからである。

【0048】

また、第2の理由として、固体亜鉛粉末に鉛やカドミウムが固溶すればよいが、鉛やカドミウムが液体として亜鉛粉末の表面を覆ってしまうと、亜鉛との接触が阻まれ、還元反応が進行しなくなる恐れがあるからである。特に、鉛は、亜鉛に対して殆ど固溶せず、亜鉛を少量溶かした液体となって表面を覆うことが予想され、鉛を多く含む電解浴では鉛を十分に除去できない恐れがある。

【0049】

そこで別の還元剤として活性なマグネシウムに注目すると、これは鉛とは共晶型の状態図を示し固溶範囲も広いので、還元剤としては亜鉛とマグネシウムの粉末を適宜、混合して用いることが望ましいといえる。なお、マグネシウムが溶融塩中に塩化物として溶け込んでも、亜鉛よりも卑なので電解に影響を与えることはない。このように、選択塩化工程で得られる粗塩化亜鉛を混合した溶融塩から貴な不純物金属を除く還元剤としてマグネシウム粉末を併用することによって、精製の効率が向上し、不純物濃度の一層の低減と工程の迅速化が実現され、電解によって得られる亜鉛の純度も向上する。

【0050】

還元剤を用いて精製する際には、塩化亜鉛の性質が問題となる。すなわち、塩化亜鉛は、溶融状態において溶融石英等と同様に原子レベルで網目状構造と言われる特異な性質を示し、低温においては、水飴のように粘度が高くねっとりとしており、流動性も導電性も

10

20

30

40

50

低く、一方では蒸発し易い等、他の塩化物と大きく異なる。他方、温度を高くすれば、流動性や導電性はかなり改善されるが、それでも金属亜鉛の融点 419℃でも水の 200 倍程度の粘度を示す。不純物を除去するための還元は前述のとおり、亜鉛の融点以下で行われるので、高粘度のために還元剤の金属粉末との混合が良好に行われない。

【0051】

塩化亜鉛の高粘度の問題を解決する方法は、支持塩（一般にはアルカリ塩化物やアルカリ土類塩化物）との混合である。混合によって、前記の網目状構造は分断され、粘度は大幅に低下する。

【0052】

ところで、特許文献 1 では電解浴として、塩化亜鉛だけの場合とアルカリ塩化物またはアルカリ土類塩化物の支持塩を加えた混合塩の場合を候補としているが（特許文献 1 [0061] 参照）、混合塩の組成が示されていないため支持塩を加えた場合の最適条件を探索する必要がある。

【0053】

この点、本願発明者の実験によれば、塩化ナトリウムを質量比で 15% 程度混合すれば、380℃で塩化亜鉛の粘度の約 1/30 程度まで低下して、還元剤との良好な混合と反応の促進が実現できることが確認された。塩化ナトリウムを加えるのであれば、塩化亜鉛—塩化ナトリウム系の状態図より明らかな溶融温度、文献値による混合溶融塩の粘度、導電率、金属亜鉛の融点等から、塩化ナトリウムの含有量が質量比で 3～46% の組成範囲が好適であり、電解温度は 420～550℃の範囲が好適である。

【0054】

電解浴としての溶融塩（塩化亜鉛）に支持塩を混合することの効果は、後述の溶融塩電解工程（S4）における導電率にも及ぶ。支持塩としての塩化ナトリウムを電解浴中に質量比で 15% 程度混合すれば、電解温度と想定される 450℃において、導電率は単味の塩化亜鉛の数十倍となる。さらに粘度も水よりやや高い程度にまで低下させ得る。これにより、電解時の電解浴抵抗は大幅に低下するために大電流を流すことが可能となって、生産性が大幅に向上する。当然ながら省エネルギー効果も大きく、更に陽極から発生する塩素ガスの泡切れの改善等の効果もあって、効率的な電解が可能となる。

【0055】

<溶融塩電解工程（S4）> 精製された溶融塩を電解浴として、パイポーラ型電極を有する電解槽 20 を用いて、電解により亜鉛を析出させて、亜鉛を液体状態で得る。

【0056】

図 4 は溶融塩電解工程を実現する電解槽 20 の一例を示す模式図である。電解槽 20 は、液体亜鉛の汲み出し口 21 が設けられた絶縁性の電解槽本体 22 と、塩素の排出口 23 が設けられ電解槽本体 22 に組み付けられる上蓋 24 とを有する。排出口 23 には通気管 25 が取り付けられている。電解槽本体 22 には、所定の高さ位置に、絶縁性（セラミックス製等）の仕切り板 26 が略水平方向に組み込まれており、仕切り板 26 の上面には所定角傾けた状態の複数の電極板 28 が所定の間隔で配置されている。電解槽 20 は、所定の高さ位置まで、電解浴としての溶融塩で満たされている。仕切り板 26 の下側には液体亜鉛のメタルプール 29 が形成されている。

【0057】

仕切り板 26 には複数の径の小さな貫通孔 27 が設けられており、仕切り板 26 の上側で溶融塩の電解が行われ、これにより生成された塩素 33（正極での発生塩素）は上昇して上方の排出口 23 から通気管 25 を通じて捕集され、液体亜鉛 32（負極での液体析出亜鉛）は仕切り板 26 に形成された貫通孔 27 を通じてメタルプール 29 に溜まり、汲み出し口 21 から随時液体状態で汲み取られる構成となっている。図示しないが、電解槽 20 には溶融塩電解液の供給口が設けられており、溶融塩生成工程（S3）の処理を経た溶融塩が、随時供給されるようになっている。

【0058】

電極板 28 は、黒鉛製のパイポーラ型の電極である。パイポーラ型の電極とは、通常は

正負の 2 枚で構成される電解槽の正負一組の電極の間に 1 枚以上挟み込まれた導電性の板であり、本来の正の電極に向かった面が負極となり、本来の負の電極に向かった面が正極となるものであって、電極として機能するものである。このため、特に析出する金属が液体の場合に大きな効果を発揮し生産性の大幅な向上が実現できる。

【0059】

これらの電極板 28 を仕切り板 26 のうえに所定角および所定の間隔で配置するために、電解槽本体 22 の側壁内側には、所定角および所定の間隔おきに凹状の取付け溝（図示しない）が形成されている。これらの取付け溝に板状の電極板 28 を差し込むことにより、各電極板 28 は、所定角および所定の間隔で配置される。最も端に配置される電極板 28 a、28 b には導電線 30 a、30 b が接続されており、図示する場合にあっては、左端の電極板 28 a が黒鉛正極、右端の電極板 28 b が黒鉛負極となっている。

10

【0060】

これらの電極板 28 は何枚配置しても良いが、相互に一定の距離を空けて配置するのが望ましい。相互の距離が接近し過ぎると、各電極板 28 の負極側で析出した液体亜鉛 32 と、各電極板 28 の正極側で発生した塩素 33 とが再反応を起こしてしまうからである。負極側で析出した液体亜鉛 32 を効率的に回収すべく、各電極板 28 の負極面側の下方に径の小さな貫通孔 27 が形成されており、仕切り板 26 には、この貫通孔 27 を中心とする窪みが形成されており、負極面上に析出した液体亜鉛 32 を貫通孔 27 に向けて集寄せ、貫通孔 27 から電解槽 20 下部のメタルプール 29 に流下させる構成となっている。

【0061】

20

ところで、バイポーラ電極では、電極板の両側で電極反応を起こすためには、隣り合った電極板の間に電解電圧に相当する電圧（例えば、塩化亜鉛の電解では 450℃で約 1.6 V）が必要となる。ここで、電解槽底部に液体金属のメタルプールが形成されれば、金属の抵抗は溶融塩よりも桁違いに小さいため、メタルプールを通過する漏洩電極が発生してしまう。この漏洩電流は、電解浴の導電率が高く抵抗が小さくなるほど増大する。

【0062】

しかしながら、特許文献 2 に開示されるような電解槽を、特許文献 1 に開示される亜鉛の回収方法に用いることは困難である。特許文献 2 のように電極板間の距離が接近し過ぎていると、電極板の負極側で析出した液体亜鉛と電極板の正極側で発生した塩素とが再反応を起こしてしまうという問題が生じ易いからである。さらに電極反応の起こるべき厚い黒鉛電極を回避して電解浴中を流れる漏洩電流が大きくなって電流効率が低下する。かかる問題は、本願発明のように、生産性を向上すべく支持塩を加えて電解浴の抵抗を小さくした場合には、尚のこと顕在化する。

30

【0063】

そこで、本実施の形態においては、電極板 28 の上端を電解浴に沈めないか沈める深さを最小とし、また、電極下端部に絶縁性のセラミックス等の仕切り板 26 を設置し、電流の流れる溶融塩の経路を可能な限り狭めることにより、電極板 28 を回避して通過しようとする漏洩電流の発生を極小化するものとした。設備の小型化と低コスト化を図るために用いるバイポーラ型の電極板 28 を有する電解槽 20 に、絶縁性の仕切り板 26 を採用することによって、電極板 28 の下側を通過する漏洩電流は大きく減少する。仕切り板 26 に設けられるのは貫通孔 27 であり、これは亜鉛の小液滴を通過させるに足るだけの小径であるから、電解槽 20 底部に形成されるメタルプール 29 を通る漏洩電流も極小化される。このため、電流効率を低下させることなく一電解槽あたりの電極枚数を増やせるために、設備の小型化と高い生産性を得ることができる。

40

【0064】

電解によって正極に発生した塩素 33 は、電解槽 20 の上蓋 24 に設けた通気管 25 を通じて捕集され、選択塩化工程（S2）において再利用することができる。この際、安全のため電解槽 20 内部の圧力は大気圧よりも僅かに低くしておくことが望ましい。なお、外気が僅かに電解槽 20 内に侵入して塩素濃度が少々変わっても、前述のとおり、選択塩化工程における塩素の許容濃度範囲が広いため、（1）式の反応への影響は非常に小さく

50

、選択塩化工程に影響を与えることは殆どない。

【0065】

溶融塩電解工程（S4）を経て塩化亜鉛濃度の低下した電解浴（電解尾液）は、電解により回収された亜鉛を補給するため吸収槽35に移送され、粗塩化亜鉛の溶解に用いられる。その後、浄液槽19において精製され、再度、電解槽20に供給される。このように、溶融塩は、電解槽20と浄液槽19との間を循環するが、溶融塩は高温のため、既往の亜鉛製錬所の水溶液電解浴に用いるような通常のポンプの使用は極めて困難である。なお、特許文献2の電解槽は高純度塩化亜鉛を対象としており、電解によって消費された塩化亜鉛は補充するだけであって、精製を考慮していないものと思われる。

【0066】

10

そこで、高温の溶融塩を循環させる、できるだけ低コストの方法の一例として、図5に示すようなガスによるリフトアップ方法を考案した。図5は、低位置側の浴槽に収容された電解浴としての溶融塩を高位置側の浴槽に移送するための装置の模式図である。溶融塩移送装置40は、低い位置にある浴槽45から高い位置にある浴槽46に液体状の溶融塩を移送するための装置であり、浴槽45、46間には移送管43が配置されている。低い位置にある浴槽45には溶融塩が収容されており、この溶融塩に浸るように移送管43の下端が配置されている。また、この浴槽45には、移送管43の下端にガスを吹き込むためのガス吹き込み管41が配置されている。ガス吹き込み管41から吐出されたガス（気泡）47は、移送管43を通して浮上する。移送管43の上端は、高い位置にある浴槽46内に向けて配置され、浴槽46に溶融塩を注ぎ込むことができるようになっている。

20

【0067】

溶融塩移送装置40は、移送管43の下端からガスを吹き込むことによって、ガス（気泡）47が浮上する際に液体を押し上げる現象を利用したものであり、日常生活では金魚の水槽等に簡易な水循環装置として使われるものと同じ原理である。上方から下方への移送は重力による自然流下により、下方から上方への移送はガスによるリフトアップという簡易かつ低コストな方法による。溶融塩電解工程（S4）が行われる電解浴槽と溶融塩生成工程（S3）で用いられる浴槽が高低差を設けて配置されている場合において、高位置側の浴槽と低位置側の浴槽との間における溶融塩の循環を可能にするものである。なお、本発明の適用において、溶融塩の循環方法が図5に示される方法に限られないことは言うまでもない。

30

【0068】

ここで、選択塩化工程（S2）から溶融塩電解工程（S4）までの実験例について述べる。図6に示す石英製の装置62の石英製多孔質板64上に100g程度の水洗後の電炉ダスト61を装入し、空気を流しながら昇温したところ、温度が1000℃に達しても特段の変化は見られなかったが、流す空気に塩素ガスを50%程度混合したところ、直後から顕著な変化が現れた。すなわち、電炉ダスト61から煙のようなものが立ち上ることが確認され、この煙状のものは反応容器62の上部の低温部に液体となって反応容器62の内側に液滴として付着する。液滴がある程度の量になると石英製の冷却凝集管65に流れていき、そこで凝固する。未反応の電炉ダストが十分にある状態では、排気には塩素は殆ど検出されない。冷却凝集管65に捕集されたものは、黄褐色に着色した粗塩化亜鉛である。着色の原因は、不純物である塩化鉄の色と考えられる。一方、多孔質板64上に残った残渣は、本来の電炉ダストの色である茶褐色から黒色に近い色に変化した。

40

【0069】

ところで、特許文献1はジンクフェライトを用いての800℃の実験のみに基づいているが、この温度が最適とは限らないので適当な反応温度を探索する必要がある。そこで、温度を変えて塩化実験を行ったところ、700℃未満では反応速度が不十分で未反応物が残った。反応速度は温度を高くするほど速くなるが、1000℃を超えると頭打ちになり、1100℃以上では反応管の保温が困難になり、耐火物の耐久性も低下する。本塩化反応は吸熱性であるために部分的には最適温度を超える温度が求められることもあるので、本発明を産業上利用する際には、反応温度は700～1100℃の間が望ましい。実験的

50

な検討によれば、700～1100℃の範囲であれば、それらのバランスの範囲にあり、装置や操業の条件に応じて選択することができる。

【0070】

得られた粗塩化亜鉛を分析したところ、鉄が約0.5%含まれている外に鉛やカドミウムが最大3%程度含まれていた。一方、残渣は大部分が酸化鉄である。亜鉛が0.5%程度含まれていたが、鉛やカドミウムは検出されなかった。残りの成分は珪素やアルミニウム等の土壌構成元素であり、鉄が50%以上含まれる酸化物なので、鉄鉱石よりはやや品位が低いものの無償であれば電炉等の鉄源として活用できる。

【0071】

実験により得られた黄褐色の粗塩化亜鉛に塩化ナトリウムを質量比で10%程度混合・溶融した溶融塩に400℃以下の温度で亜鉛粉末を加えて攪拌することにより、黒色の沈澱が生じ、溶融塩は無色透明になった。黒色沈澱には鉛とカドミウムが含まれていた。この無色透明な溶融塩を電解浴として、石英製の電解装置の中で黒鉛電極を用いて約450℃で電解することにより99.9%を超える純度の金属亜鉛を得た。尚、電解浴の精製を十分に行えば99.99%以上の純度の金属亜鉛が得られることが確認されている。

【0072】

本発明は、電炉ダストのみに限られることなく、(ア)亜鉛を塩化物として含む廃棄物、(イ)化学産業で塩素有機化合物からの脱塩素工程で排出される塩化亜鉛を含有する廃棄物、(ウ)亜鉛を酸化物として含む廃棄物にも適用することができる。とくに、(ウ)については選択塩化工程から適用することもできる。

【0073】

溶融塩電解工程(S3)については、選択塩化工程(S2)で得られた塩化物に替えて、他の工業プロセスから排出される亜鉛を主として塩化物の形で含む廃棄物を用いてもよい。塩化物系廃棄物を溶融塩電解法に適用することによって、選択塩化工程で不足する塩素を補う効果も得られる。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明は、多くの不純物を含む複雑系である実際の電炉ダストや塩化亜鉛系廃棄物などの亜鉛を含有する廃棄物に適用することができ、当該廃棄物から高純度の金属亜鉛を回収することができる。

【符号の説明】

【0075】

- 11 水洗装置
- 12 排気口
- 13 加熱装置
- 14 加熱装置(電熱加熱)
- 15 電熱ヒーター
- 16 石英
- 17 塩化炉
- 18 凝縮槽
- 19 浄液槽
- 20 電解槽
- 21 汲み出し口
- 22 電解槽本体
- 23 排出口
- 24 上蓋
- 25 通気管
- 26 仕切り板
- 27 貫通孔
- 28 電極板

10

20

30

40

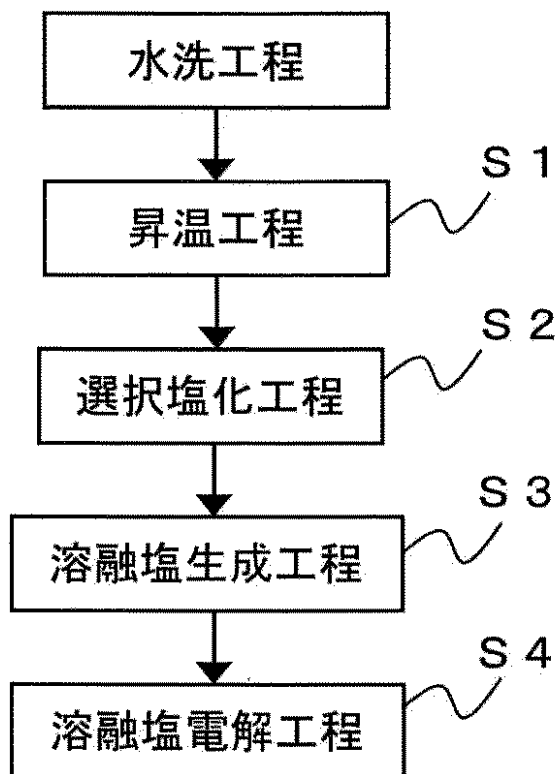
50

- 28 a 左端に配置される電極板
- 28 b 右端に配置される電極板
- 29 メタルプール
- 30 a 黒鉛正極への導電線
- 30 b 黒鉛負極への導電線
- 31 塩化亜鉛を含む熔融塩電解浴
- 32 液体亜鉛
- 33 塩素
- 35 吸収槽
- 40 熔融塩移送装置
- 41 ガス吹き込み管
- 42 気泡
- 43 移送管
- 44 吐出された熔融塩
- 45 低位置にある浴槽
- 46 高位置にある浴槽
- 47 ガス（気泡）
- 60 装置
- 61 電炉ダスト
- 62 石英製反応容器
- 63 加熱装置
- 64 石英製多孔質板
- 65 石英製冷却凝集管

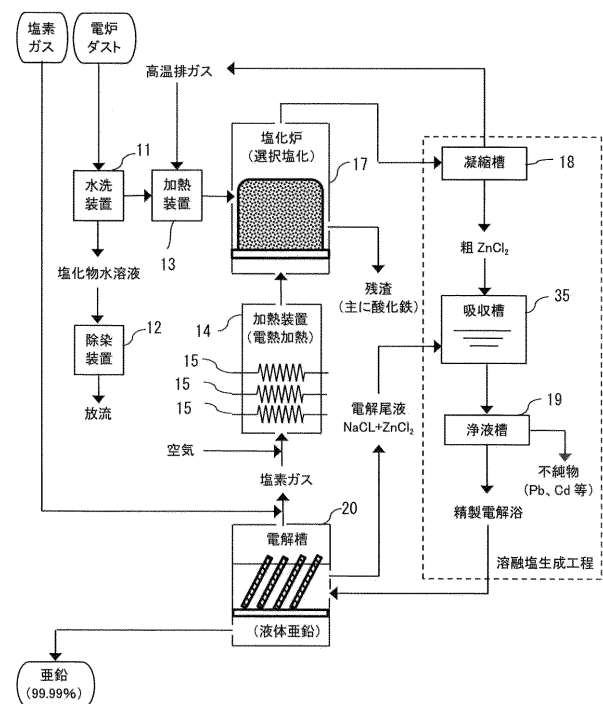
10

20

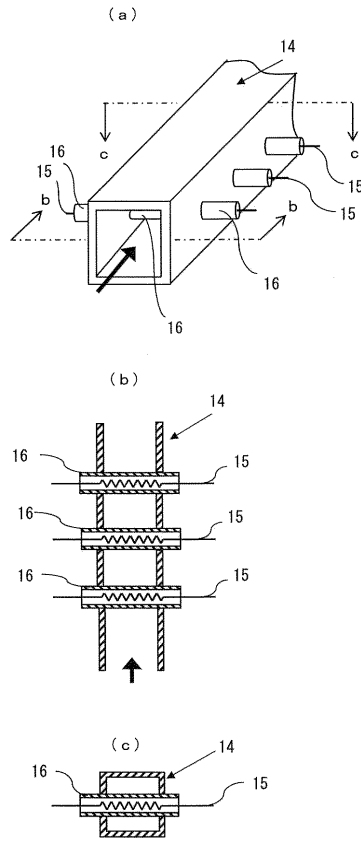
【図 1】



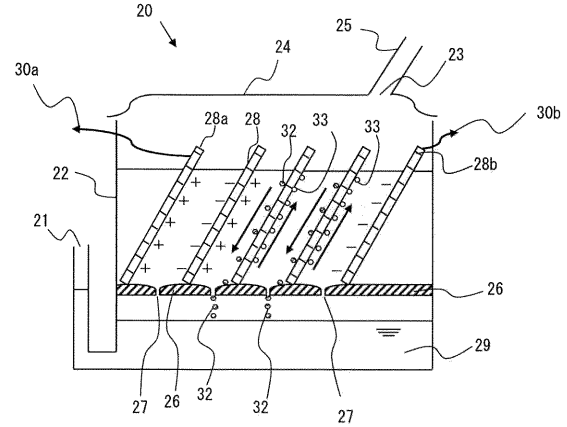
【図 2】



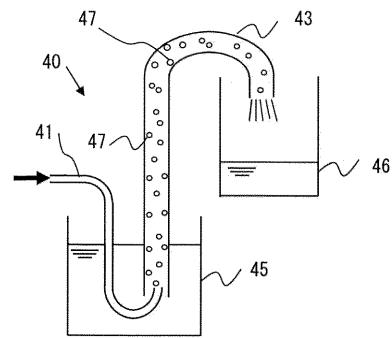
【図 3】



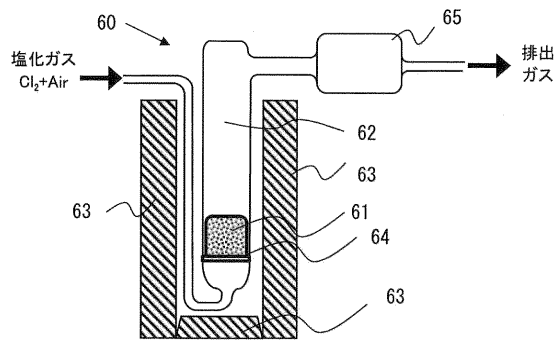
【図 4】



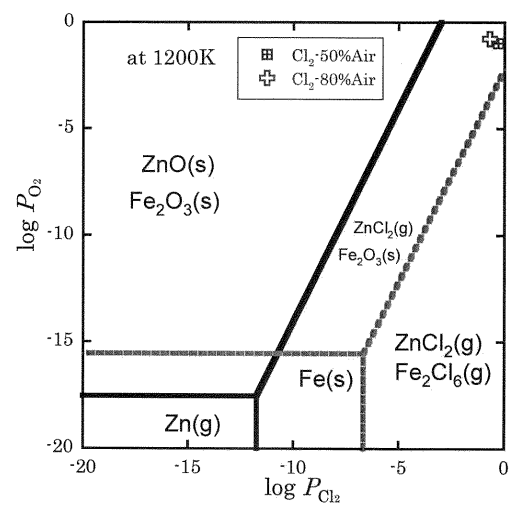
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 4 G
			B 0 9 B	3/00	Z A B
			B 0 9 B	3/00	3 0 4 J