

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
北海道大学 大学院工学研究院	特任助教	望月 友貴

研究テーマ

カーボンリサイクル可能な有価物併産型電気炉ダストのリサイクル法の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

日本の粗鋼生産は約 3 割 (約 3000 万t/年) が電気炉法、残りの 7割 (約 21000 万t/年) が高炉法によるものである。今後の人口減少等により我が国の粗鋼生産量は減少していくものと予測されるが、近年の世界的な低炭素化の流れから将来、製鉄法は高炉法よりも CO₂ 排出量が小さい電気炉法が支流と予想される。電気炉法では鉄スクラップを再溶解する必要があるが、現在稼働している国内の電気炉からは電気炉ダストと呼ばれる微粒子物質が粗鋼生産 1t あたり 16-17kg、年間約 40 万t 発生している。このダストは特別管理産業廃棄物に指定されているものの通常、亜鉛が約 20-30%、鉄が約 30-45% 含まれる。国内の亜鉛需要の約 80%、鉄鉱石のほぼ 100% を海外からの輸入に依存する日本にとってダストは重要な二次資源である。しかし、ダストは Zn, Fe の含有率が低く、有害元素も含まれていることから亜鉛製錬業や鉄鋼メーカーでは受け入れられず、多くは特別管理産業廃棄物の中間処理業者に処理費を払ってリサイクルするもしくは最終処理業者において埋立て処理されているのが現状である。ダスト中の亜鉛は ZnO (50~80%) と ZnFe₂O₄ (20~50%) で存在すると言われており、後者の様な難溶解性種の存在が湿式法で分離が困難である所以である。ダストからの乾式法による Zn, Fe の回収法ではその多くが 800-1000°C 以上の高温が必須で CO₂ 排出が避けられず、回収する Zn や Fe 種に不純物が幾ばくか含まれ、クリンカ・スラグの処理が問題となる。

本研究ではカーボンリサイクル可能な有価物併産型電気炉ダストの処理プロセスの開発のための原理基盤の構築を目標に掲げ、ダスト中の亜鉛フェライト (ZnFe₂O₄) からの Zn, Fe の分離回収とアルカリ処理によるカーボンリサイクルならびに高収率有価物 (有機酸, H₂) 製造のための手法の検討ならびに最適条件の提示と反応機構の解明を行うことを主な目的とし、種々の検討を行なった。その結果、① ZnFe₂O₄ からの Zn と Fe 種の分離回収、② バイオマス/アルカリ処理による有価物と還元鉄製造、③ 還元鉄を用いた CO₂ の資源化の 3 ステップからなるダストリサイクル法の提唱に至った。

2. 研究成果および考察

まず初めに電気炉ダストに多く含まれる ZnFe₂O₄ 中の Zn と Fe の選択的分離回収法の検討を行なった。実験では市販の ZnFe₂O₄ を Cl₂ ガス中 300-900°C まで加熱処理した。加熱後の固相中の Fe, Zn 含有量の温度変化を Fig.1 に示す。Zn は 700°C 以上から揮発し始め、800°C では 95% 以上が揮発した。Zn の揮発は塩素ガスとの反応により ZnCl₂ として生じているものと考えられる。加熱後の試料に水処理を行なうことで生成している塩化 Zn 種の割合を調べた結果、固相中には水可溶分種は存在していなかった。このことから上記 ZnFe₂O₄ からの Zn の塩化揮発反応速度は非常に大きいと言える。一方、Fe の揮発は 800°C では認められず、900°C での揮発率は 10% となった。また、熱処理後の固相を XRD 分析に供したところ、700°C で認められた ZnFe₂O₄ に帰属するピークは 800°C までに消失し、Fe₂O₃ に由来する回折ピークが検出された。そのため、800°C までの加熱過程で ZnFe₂O₄ + Cl₂ (g) → ZnCl₂ (g) + Fe₂O₃ + 1/2O₂ (g) に従う反応が生じているものと考えられた。これらの結果から、ZnFe₂O₄ を Cl₂ 中で 800°C まで熱処理することで Zn を揮発させ、Fe は固相中に濃縮分離させることが可能であることが見いだされた。熱力学的に揮発させた ZnCl₂ は水蒸気加熱で ZnO に変換可能 ($\Delta G_{900-1000\text{C}} = -1 \sim -2 \text{ kcal/mol}$) で Zn 源として再利用可能である。

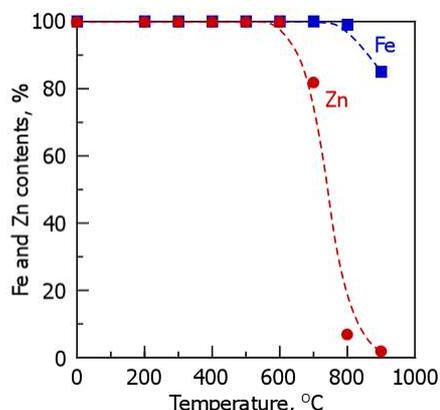


Fig. 1 ZnFe₂O₄ 塩素化時の固相中の Zn と Fe 量の温度変化

上記処理により ZnFe_2O_4 中の Zn は ZnCl_2 、Fe は Fe_2O_3 として分離可能であったことから、試薬の Fe_2O_3 、 NaOH 、 glycerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) 混合物の加熱による還元鉄製造を検討した。尚、 $\text{NaOH}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ はバイオディーゼル製造時に副生するアルカリ (Na, K) を含む未利用バイオマスのモデルとして使用した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 混合比、加熱温度 (200-250°C)、保持時間 (0-120min) を変化させた検討を行った結果、 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ は温度と保持時間の増加で分解が進行し、その際の生成ガスは 90% 以上が H_2 (1-15mmol) であった。また、 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3 + 2\text{H}_2$ (g) の反応に従い、30-80mol%-C の乳酸塩 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$) が生成し、それは温度増加で増す傾向にあった。Fig. 2 は各温度での処理後の固相中の鉄形態を調べた結果を示す。230°C では 30min までに固相中の酸化鉄種は金属 Fe に完全に還元したものの、その後時間増加で大きく減少した。一方、240, 250°C 保持では金属鉄は 60% 程度まで増加するものの保持時間の増加で減少し、 Fe_3O_4 の割合が増加した。つまり、 Fe_2O_3 から金属 Fe 還元には最適保持時間が存在した。 Fe_2O_3 の還元は上記した $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ と NaOH との反応で生成する H_2 により $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ に従い進行すると考えられる。一方で、生成した Fe と H_2O の反応による再酸化 ($3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ (g)) も生じることから、還元 Fe 量の減少 (Fe_3O_4 生成) が生じたものと考えられた。そこで同条件下での金属 Fe のアルカリ水熱処理と金属 $\text{Fe}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{NaOH}$ の熱処理を行なった結果、いずれの試験においても Fe_3O_4 の生成が観測された。以上の結果から $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ のアルカリ改質時に Fe_2O_3 を共存させることで $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 、 H_2 、金属 Fe を製造可能であり、本試験での最適条件は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{NaOH} = 0.1\text{g}/2.52\text{g}/1.1\text{g}$ 、230°C、15min であることが見いだされた。

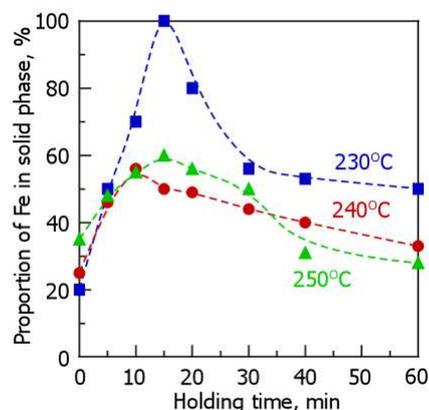


Fig. 2 酸化鉄のバイオマス/アルカリ熱処理時の金属 Fe 割合の変化

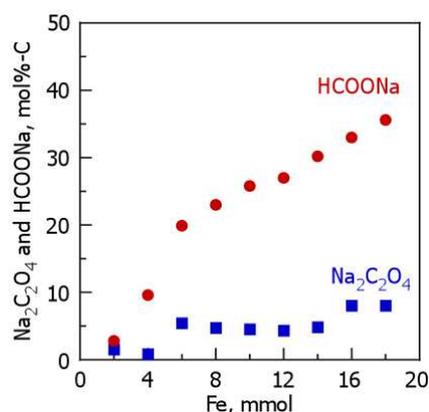


Fig. 3 金属 Fe の 300°C、2h での NaHCO_3 水熱処理時の有機酸生成量

次に、上記で得られた金属 Fe の水熱処理による CO_2 からの有機酸製造の検討を行なった。実験では CO_2 源として NaHCO_3 (1-10mmol)、金属 Fe (2-18mmol) を加圧容器内で所定温度 (200-300°C)/時間 (0-120min) 熱処理し、この時に発生するガス、液相中の生成物を分析した。Fig. 3 は水への NaHCO_3 添加量を 1mmol 一定とし、Fe 添加量を 2-18mmol に変化させた時のシュウ酸塩 (HCOONa) とギ酸塩 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 生成量を示す。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 量は 5% 前後と小さかったに対して、 HCOONa 量は Fe 添加 6mmol までに大きく増大した。この時の H_2 、 CO_2 生成量はそれぞれ 1-11mmol、10-50mol%-C の間にあり、前者では Fe 量の増加で大きくなったが、後者は影響を受けなかった。1 or 6mmol NaHCO_3 を含む水溶液を同条件で熱処理した場合、 H_2 は殆ど生成せず、 CO_2 生成量は 10mol%-C 前後であったことから、Fe の存在が H_2 発生に寄与しているのは疑いの余地はなく、 NaHCO_3 から一部 CO_2 が発生していると言える。また、 HCOONa 量は温度増加で大きくなり、保持時間 40min までほぼ一定となった。一方で NaHCO_3 濃度を増大させると HCOONa 生成量は減少傾向にあった。加熱後の固体を XRD 分析に供しところ金属 Fe は Fe_3O_4 に酸化していた。これらの結果から総括反応として $3\text{Fe} + 4\text{NaHCO}_3 + \rightarrow 4\text{HCOONa} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ で反応が生じているものと考えられ、最適な反応条件は 1mmol NaHCO_3 、 $\geq 6\text{mmol-Fe}$ 、処理温度 300°C、保持時間 40min であることが明らかになった。

3. 将来展望

電炉法で排出されるダスト中の亜鉛フェライトの塩素化処理で Zn と Fe 種を分離可能でバイオマス資源を用いて還元 Fe と有機物を製造できるとともに還元 Fe を CO_2 還元処理に使用できることから廃棄物や未利用資源を出発原料としたカーボンリサイクル型資源回収法の創成に繋がるものと期待される。実用化に向けて、種々の組成から成る実際の電気炉ダストを用いた検討が必要であり、今後実施していく予定である。本成果は、現在鉄鋼業が直面している資源、エネルギー、環境の三大問題の解決に貢献し得る技術であると考えており、関連企業との連携・共同研究の可能性を模索しながら今後の展開を図っていく予定である。

4. 研究発表

現時点での研究発表実績はなし。
上記成果の一部を 2023、2024 年度にて関連学会で発表する予定である。