

## 論文の内容の要旨

論文題目 溶融塩化亜鉛を介した亜鉛資源からの  
重金属除去に関する研究

氏 名 上村 源

本研究では、現行のZn製錬やリサイクルにおける問題を解決するために、Zn資源の塩化処理を用いたプロセスに着目した。高純度Zn製造のために必須となる $\text{ZnCl}_2$ の高効率高温精製プロセスの開発を目指し、 $\text{ZnCl}_2$ 溶融塩の精製プロセスに関する物理化学的研究を行った。本論文では第1章において研究背景と先行研究を総括したうえで本研究の目的を述べた。続く第2章では、これまでに報告されている熱力学データをもとに $\text{ZnCl}_2$ -Zn平衡に基づく熱力学計算を行い、Znセメンテーションの精製限界や高純度Zn電析のための要求精製レベルを計算した。これを達成するための新規高温精製プロセスとして、第3章では真空蒸留法、第4章ではFe還元処理と真空蒸留法を組み合わせたプロセス、第5章ではZnセメンテーション法に関する実験検討を行った。第6章に以上の研究結果をまとめて結論を述べ、今後の展望に言及した。各章の詳細は以下の通りである。

### 第1章 序論

現行のZn製造プロセスは、有害なガスの発生や電力エネルギーの大量消費、残渣の未利用などの問題を抱えている。一方、Zn資源の塩化反応を利用するプロセスは、それら問題を解決する代替プロセスとしての可能性を有している。100年以上前に、Cu-Pb-Zn系硫化鉱の塩化-湿式分離精製-溶融塩電解によるプロセスが考案され[1]、近年には電気炉ダストの塩化-乾式分離精製-溶融塩電解による金属Zn回収プロセスが開発された[2]。中盤で行われる $\text{ZnCl}_2$ の分離精製は、最終的に高純度のZnを得るために不可欠なプロセスであり、高温下における $\text{ZnCl}_2$ の精製法がいくつか考案されてきた[2-8]。当該特許[2]における $\text{ZnCl}_2$ の乾式分離精製プロセスは、蒸留とZnセメンテーションから構成されているが、実質的には後者が中心的な役目を果たす。しかしながら、Devileeら[6]は以下のようなZnセメンテーションの問題点を指摘している。溶融塩中に溶存し

ない酸化鉄は金属Znと反応せず、還元されない。また、 $\text{CdCl}_2$ の除去限界濃度が高く、1段階の反応では相当量の金属Znを要する。 $\text{MnCl}_2$ については、他のプロセスも含めて有効な除去法が開発されていない。このような背景から、粗 $\text{ZnCl}_2$ に存在する種々の不純物に対応可能な高効率高温精製プロセスの開発を本研究の目的とした。

## 第2章 $\text{ZnCl}_2$ 含有溶融塩–金属Zn平衡に関する熱力学的考察

最初に、 $\text{Cl}_2$ ガスによるZn精鉱や電気炉ダストの塩化反応を熱力学的に考察した。塩化反応の標準ギブスエネルギー変化によると、Zn資源の塩化处理により得られる $\text{ZnCl}_2$ には、FeやPb, Cu, Cd, Mnといった重金属やアルカリ金属、アルカリ土類金属からなる塩化物が混入する。このような粗 $\text{ZnCl}_2$ から金属Znを回収する上では、得られる金属Znへの不純物元素の混入が予想される。一方、Special High Grade (SHG) のZnにおいては、各元素の許容含有量が10–30 mass ppm程度と定められている。

次に、 $\text{ZnCl}_2$ 含有溶融塩–金属Zn共存状態に関する熱力学計算を実施した。 $\text{FeCl}_2$ や $\text{PbCl}_2$ については、 $\text{ZnCl}_2$ 活量が小さい溶融塩系であれば、金属Zn平衡における $\text{MCl}_m$ 濃度が低く、条件によっては、Znセメンテーションにより10 mol ppm程度まで低減可能である。 $\text{CuCl}$ については、やや平衡濃度（精製限界）が高く、 $\text{Cu}^+$ イオンが1価であるために $\text{ZnCl}_2$ 活量の影響が小さい。 $\text{CdCl}_2$ については、その活量係数にかかわらず平衡濃度が高く、Znセメンテーションにより除去しづらい。 $\text{MnCl}_2$ については、金属Znによりほとんど還元されない。

最後に、 $\text{ZnCl}_2$ 含有溶融塩の電解における不純物塩化物含有量と電析Zn純度の関係を、電気化学反応平衡と物質収支に基づいて検討し、高純度金属Znを電析するための要求精製レベルを推算した。 $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ については、比較的大きい過電圧下において、SHGのZnを製造するために要求される溶融塩中濃度は10 mol ppm程度と計算された。 $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ に対しては、Znセメンテーションの精製限界が十分である可能性が示唆された。 $\text{CdCl}_2$ に対しては、追加の分離プロセスが必要である。 $\text{MnCl}_2$ は、ある程度高濃度で存在すると、電析Znに混入する可能性がある。

## 第3章 低蒸気圧成分を含有した粗 $\text{ZnCl}_2$ 融体の真空蒸留

多くの塩化物に比べて、 $\text{ZnCl}_2$ の蒸気圧は高い。そこで本章では、真空蒸留法による精製を検討した。真空蒸留において、粗 $\text{ZnCl}_2$ 中の $\text{ZnCl}_2$ のみを選択的に蒸発させ、低温域において $\text{ZnCl}_2$ を凝縮・固化堆積させることで、高純度 $\text{ZnCl}_2$ の回収が期待できる。

不純物として $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ といった比較的蒸気圧の小さい重金属塩化物を含有し粗 $\text{ZnCl}_2$  (5 g) を真空蒸留実験に供した。蒸留温度を700 Kあるいは800 K、蒸留時間を5–240分間、内圧を2–6 Paとした。

$\text{CuCl}$ を除く不純物塩化物には、純物質としての蒸気圧が低いほど $\text{ZnCl}_2$ との分離性が良い傾向が見られ、真空蒸留法は特に $\text{FeCl}_2$ と $\text{MnCl}_2$ との分離に効果的であった。800 K

の真空蒸留においては、Feの一部が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に転換してつばに残留しており、真空蒸留法が $\text{ZnCl}_2$ と酸化物の分離にも効果的であることが示された。 $\text{PbCl}_2$ と $\text{CdCl}_2$ についての精製結果は不十分であったが、Znセメンテーションプロセスの前の予備精製法として機能する。

比較的蒸気圧の高いCuClについては、想定されるほど $\text{ZnCl}_2$ に混入せず、一部はつばに残留した。そこで、分離されつばにそれぞれ $\text{ZnCl}_2$ とCuClを入れた状態で800 Kで30分間真空蒸留を行ったところ、両者を混合した場合よりも分離性が悪化した。CuClの主な蒸発種が三量体 $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ であることから、三次元的な $\text{ZnCl}_4$ -四面体網目構造を有した $\text{ZnCl}_2$ 融体の中では、比較的低濃度のCuCl同士が遭遇しづらく、CuClの重合反応ひいては蒸発自体が遅滞したと考えられる。

#### 第4章 $\text{ZnCl}_2$ 融体中揮発性不純物のFe還元と真空蒸留挙動への影響

高 $\text{Cl}_2$ ポテンシャルを利用するZn資源の塩化反応においては、蒸気圧の高い $\text{FeCl}_3$ や $\text{CuCl}_2$ が生成し得る。これらは、 $\text{ZnCl}_2$ の蒸発を目的とする真空蒸留において、回収 $\text{ZnCl}_2$ を汚染する。そこで本章では、金属Feにより $\text{ZnCl}_2$ 融体中に存在する $\text{FeCl}_3$ と $\text{CuCl}_2$ を、それぞれ低蒸気圧の $\text{FeCl}_2$ とCuCl/Cuまで還元した後に真空蒸留を行うことを提案した。

Fe還元実験では、5 gの $\text{ZnCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ (- $\text{CuCl}_2$ )とFe粉もしくはFe線を、Ar雰囲気下、600 Kもしくは700 Kで反応させた。真空蒸留実験では、600 KのFe還元後に700 Kまで昇温し、真空蒸留を実施した。

$\text{FeCl}_3$ のFe還元においては、熔融塩中Fe濃度は $\text{Fe}^{2+}$ として増加する。種々の条件でFe還元を行った結果、Fe粉を添加した場合に熔融塩中Fe濃度の増加が見られた。一方、Fe線を添加した場合には、熔融塩中Fe濃度が低下した。これは、実験中における未反応 $\text{FeCl}_3$ の揮発損失や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ への酸化損失などが原因である。SEM観察とEDS分析によりFe線がZn濃化層で被覆されていることが確認され、これにより還元反応が遅滞したことが重なって、熔融塩中Fe濃度が低下したと考えられる。 $\text{CuCl}_2$ のFe還元においては、熔融塩中Cu濃度が低下し、金属Cuが生成した。

Fe粉を用いて600 Kで6時間還元した後に、700 Kで2時間真空蒸留を行ったところ、低Fe濃度かつ極低Cu濃度の精製 $\text{ZnCl}_2$ の回収に成功した。Fe還元をせずに真空蒸留を行った場合にも精製 $\text{ZnCl}_2$ は得られたが、低温域へ移動したFe量は増加した。残渣中に生成した金属Cuは、多角形の粒が線状に焼結する形で存在していた。

#### 第5章 $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 熔融塩中 $\text{CdCl}_2$ のZn還元反応の熱力学

$\text{ZnCl}_2$ 含有熔融塩中の $\text{CdCl}_2$ に対するZnセメンテーションの精製限界は100 mol ppm Cdオーダーと高いことが実験的にわかっている[7]。本章では、Znセメンテーションプロセスの最適化を目指して、723 Kにおいて40mol% $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 熔融塩における $\text{CdCl}_2$ のZn還元反応の熱力学を調査した。

Ar雰囲気下、723 Kにおいて、 $\text{CdCl}_2$ を含有した6もしくは10 gの40mol% $\text{ZnCl}_2$ – $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$ 熔融塩にZn粒を添加し、予備決定した平衡時間である18時間以上保持することでZn–Cd合金と平衡した熔融塩試料を得た。また、平衡後に金属相を分離した塩化物を再度Zn還元に供することで、2段階セメンテーションプロセスを模擬し、精製限界の低減を試みた。

本実験条件において、熔融塩中 $\text{CdCl}_2$ 濃度は100 mol ppmレベルまで低下した。実験結果を用いて、熔融塩中 $\text{CdCl}_2$ のRaoult基準の無限希薄活量係数（標準状態：液体 $\text{CdCl}_2$ ）を計算したところ、1より小さい値であった。また、熔融塩中KClの増加に伴い、 $\text{CdCl}_2$ の活量係数は低下した。

精製限界を低下させるためには、膨大な量のZnを添加する必要がある。Zn添加量を削減しながら精製限界を低下させるために、Znセメンテーションと熔融塩相–金属相間の分離を繰り返す、多段階セメンテーションプロセスを検討した。本実験結果を用いて、多段階プロセスをシミュレーションし、1段階のみの場合に比べて、大幅なZn添加量の削減が見込まれた。2段階のセメンテーション実験を行ったところ、熔融塩中 $\text{CdCl}_2$ 濃度は約10 mol ppmまで低下した。

## 第6章 総括

本章では総括として、本研究により得られた知見をまとめ、今後の展望に言及した。

以上、本研究では、粗 $\text{ZnCl}_2$ の高効率高温精製プロセスの開発を目指し、 $\text{ZnCl}_2$ 熔融塩と金属Znとの平衡を熱力学的に考察し、これに基づいて考案した真空蒸留法やFe還元–真空蒸留の組合せプロセス、Znセメンテーション法の実験的検討を行った。精製プロセスを実現する上で不明な点や解決すべき課題は多いが、本研究を通じて得られた知見は、粗 $\text{ZnCl}_2$ の高効率高温精製プロセスの開発に寄与するものと考えられる。

## 文献

[1] 例えば、S.A. Ionides: *Min. Sci. Press*, 1916, vol. 112, pp. 781–787. [2] Kinotech Solar Energy Corporation: WO 2015/030235 A1, 5 March 2015. [3] H. Monk and D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 1973, vol. 82, pp. C161–163. [4] J. Iwanec and B.J. Welch: *Aust. J. Chem.*, 1969, vol. 22, pp. 1783–1784. [5] H. Monk and D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 1973, vol. 82, pp. C240–242. [6] M.C. Campbell and G.M. Ritcey: *Extraction Metallurgy*, '81, IMM, London, 1981. [7] R.A. Devilee, A.V. Sandwijk, and M.A. Reuter: *Metall. Mater. Trans. B*, 1999, vol. 30B, pp. 607–11. [8] C. Wang, X. Hu, H. Matsuura, and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, 2007, vol. 47, pp. 370–376.