

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-532425
(P2020-532425A)

(43) 公表日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B09B 3/00 (2006.01)	B09B 3/00 304	4D004
B09B 5/00 (2006.01)	B09B 5/00 ZABF	4K001
C22B 7/02 (2006.01)	B09B 3/00 304A	
	B09B 3/00 304C	
	B09B 3/00 304L	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-514245 (P2020-514245)
 (86) (22) 出願日 平成30年9月4日(2018.9.4)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年4月16日(2020.4.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/073761
 (87) 国際公開番号 W02019/043261
 (87) 国際公開日 平成31年3月7日(2019.3.7)
 (31) 優先権主張番号 17189174.0
 (32) 優先日 平成29年9月4日(2017.9.4)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)

(71) 出願人 520076141
 フェロ・デュオ・ゲーエムベーハー
 ドイツ・47053・デュイスブルク・ヴ
 ルカーンシュトラッセ・54
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (72) 発明者 アレクサンダー・ケーアマン
 ドイツ・48149・ミュンスター・シュ
 リューターシュトラッセ・11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩素を含む廃棄材料又は産業副産物の精製のための方法

(57) 【要約】

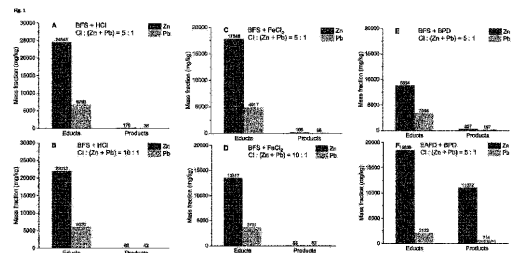
本出願は、廃棄材料又は産業副産物の精製のための方法であって、

a) 塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物を、重金属(HM)を含む1つ又は複数の材料とブレンドする又は混合することにより、組成物(C)を調製する工程

b) (C)の熱処理により(B)と(HM)とを反応させる工程

c) 蒸発した重金属塩化物化合物(HMCC)を分離する工程

d) 熱処理工程後に固体材料を得る工程を含む、方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物の精製のための方法であって、

- a) 塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物を、重金属 (H M) を含む 1 つ又は複数の材料とブレンドする又は混合することにより、組成物 (C) を調製する工程
- b) (C) の熱処理により (B) と (H M) とを反応させる工程
- c) 蒸発した重金属塩化物化合物 (H M C C) を分離する工程
- d) 熱処理工程後に固体材料を得る工程

を含む、方法。

【請求項 2】

熱処理工程後に得られた固体材料は工業プロセスに、好ましくはセメント製造プロセスに又は冶金プロセスにリサイクルされる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物は、セメント製造由来のダスト、好ましくはセメント製造由来のバイパスダストであり、1 ~ 30 質量%、好ましくは 2 ~ 20 質量%、より好ましくは 3 ~ 15 質量%の塩化物を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

重金属 (H M) を含む材料は、> 0.1 質量%、好ましくは > 0.5 質量%、より好ましくは > 2 質量%、最も好ましくは > 20 質量%の Z n 及び / 又は P b を含むことを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

重金属 (H M) を含む材料は、鉄鋼生産由来のダスト、好ましくは、鉄鋼生産由来のダストを分離することにより得られるスラッジ又はろ過ケーキ (「 G i c h t g a s s c h l a m m 」)、電気鋼製造から得られるダスト又は使用済み活性炭、を含む又はそれらからなることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物は、塩化物プロセスにしたがって T i O ₂ の製造から得られる廃金属塩化物、イルメナイト由来の合成ルチルの製造から得られる廃金属塩化物、鉄鋼の酸洗から得られる廃塩化鉄、又は好ましくは F e、Z n 及び / 又は P b のような金属を含む廃塩酸、である又はそれらを含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

重金属 (H M) を含む材料と塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物との比は、組成物 (C) の塩素含有量が、重金属 (H M) を含む材料中の重金属 (H M) の塩化物への化学量論的変換に必要な量の 100 から 150 % の間、好ましくは 100 から 130 % の間、最も好ましくは 100 から 110 % の間であるように選択されることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

重金属 (H M) を含む材料と塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物との比は、組成物 (C) の塩素含有量が、重金属 (H M) を含む材料中の亜鉛の塩化物への化学量論的変換に必要な量の 80 から 100 % の間、好ましくは 90 から 99 % の間、最も好ましくは 90 から 95 % の間であるように選択されることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

重金属 (H M) を含む材料及び塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物は、水の存在下で混合される又はブレンドされ、2 ~ 50 質量%、好ましくは 5 ~ 30 質量%、より好ましくは 10 ~ 20 質量%の水が全組成物 (C) 中に存在することを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

熱処理は500～900、好ましくは500～850、より好ましくは600～700の温度で実施されることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

熱処理は非酸化性雰囲気下で実施されることを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

非酸化性雰囲気下で、500～700、好ましくは600～680の温度で熱処理を行うことにより $ZnCl_2$ を蒸発させる、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

熱処理は、1000～1200の温度で、非酸化性雰囲気下で行われる、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は更に亜鉛を含み、

f. 塩化物、好ましくは HCl 又は $FeCl_2$ を含む溶液を供給する工程

g. 塩化物を含む溶液に高炉ガストを通流させることにより、高炉ガストの任意の画分、好ましくは微細画分を分離及び採取する工程

h. 液体相から固体を分離する工程

i. 固体材料を乾燥させ、これを $ZnCl_2$ の蒸発に十分な熱処理に供する工程

j. 熱処理から得られた材料を採取する工程、

を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

塩化亜鉛の融点超の温度で気相から塩化亜鉛を分離し、液体として塩化亜鉛を得る工程を特徴とする、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

金属Znへの電解変換のため、ZnS顔料の製造のため、ZnOの製造のため又は微量栄養素肥料の製造のための、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法により得られる $ZnCl_2$ の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱処理による塩素を含む廃棄材料又は産業副産物の精製方法及び前記精製材料の工業プロセスへのリサイクルに関する。塩素を含む廃棄材料又は産業副産物は、例えば、セメント生産由来のバイパスガストとすることができる。

【背景技術】

【0002】

セメント製造では、もう一度プロセスにリサイクルする必要がある大量のガストが発生する。しかし、ガストの生産プロセスへのリサイクルによって、望ましくない副作用、例えば工業プラントにおける塩化物の蓄積を起こし、結果として、セメントプラントにおける腐食及びセメント中の塩化物含有量の増加を招く可能性がある。

【0003】

セメント製造施設ではバイパスシステムを使用して、いくつかの問題、例えば、セメントの品質への有害な影響、キルン内堆積物の形成、又は予熱器の詰まりを引き起こす恐れのある塩素を除去してきた。バイパスによって、炉ガスがこれに含有されるガストと共に部分的に除去され、完全に又は部分的に凝縮した成分が予熱器に入る前に除去される。

【0004】

石油、亜炭及び褐炭、並びに天然ガスなどの化石燃料のコスト上昇は、セメント生産プラントなどの工業プラントの稼働においてますます重要な原価要素となっている。このような展開は、代替燃料(例えば、プラスチック廃棄物、分別廃棄物画分、動物粉、タイヤ、溶媒等の)の使用増加を招き、このことによって、燃料コストが削減する一方で、塩化

10

20

30

40

50

物などの望ましくない物質のインプットは増加するという結果がもたらされる。しかし、セメント生産のプロセスでは、最終セメント中の塩化物には0.1%の上限がある。したがって、塩化物の含有量が高いことは、セメント製造にとっては欠点である。

【0005】

代替燃料の使用増加により、塩素の量、及び発生する塩素含有のバイパスダストの量が増加してきた。セメントキルンの炉ガス流全体のバイパスガスの割合は、一般に3~15%である。

【0006】

バイパスダストの揮発性成分(1450)では、 Na_2O 、 K_2O 、硫黄酸化物、塩素又は塩化物、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩及び重炭酸塩、並びに塩化アンモニウムである。また、ZnやPbなどの一部の重金属が通常、バイパスダストに存在する。

10

【0007】

WO 2012/142638 A1には、セメント生産プロセス由来のバイパスダストの処理及び利用のための浸出プロセスが記載されている。バイパスダストの湿式処理から得られたブラインは、存在する重金属を分離し、それに続く分別結晶化のために適切に処理される。

【0008】

しかし、このプロセスは、高価であり、これには湿式処理の方式での挑戦的な更なるプロセス工程が関与する。

20

【0009】

バイパスダストにはいくつかの用途、例えばある特定の低品質セメントやセメント質材料の製造があるが、完全な材料へのアウトレットを見いだすことは常に挑戦的な課題である。したがって、バイパスダストを埋め立て地に捨てる(berlandfilled)必要がしばしばある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】WO 2012/142638 A1

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

こういった背景から、本発明は、塩化物の効率的除去による、塩素を含む廃棄材料又は産業副産物、特にセメント製造由来のバイパスダストの精製のための方法に関する。

【0012】

一般に、塩素含有の廃棄材料又は産業副産物を処理すると、コスト(エネルギー、設備、要員等)が生じる。処理に必要な材料と、この処理によって発生した廃棄物の処分には、追加コストが発生する場合がある。他方、処理によって発生した生成物には、ある程度の商業的価値が有り得る。

【0013】

40

バイパスダストの処理に関する先行技術を考慮して、塩素含有の廃棄材料又は産業副産物、例えばセメント製造由来のバイパスダストから、塩素の一部又は全部を除去するための技術的に実行可能で且つ費用効率の高い方法を見つけることが、問題であった。この方法は、最新の公知の方法の、すなわち湿式処理の欠点、かかる処理によって発生した材料の処分のためのコスト、セメントの品質に対する有害な影響及びセメントキルンのトラブルがない方法である。特に、大量の塩素含有の廃棄材料又は産業副産物に鑑みて(ドイツではセメント生産由来のバイパスダストは1年だけで数十万トンである)、適当な材料の有用性、技術的適合性及び物流基準は高度に重要である。

【課題を解決するための手段】

【0014】

50

この問題は、塩素（B）を含む廃棄材料又は産業副産物及び重金属（HM）の精製のための本発明の方法であって、

a) 塩素（B）を含む廃棄材料又は産業副産物を、重金属（HM）を含む1つ又は複数の材料とブレンドする又は混合することにより、組成物（C）を調製する工程

b) （C）の熱処理により（B）と（HM）とを反応させる工程

c) 蒸発した重金属塩化物化合物（HMCC）を分離する工程

d) 熱処理工程後に固体材料を得る工程

を含む、本発明の方法によって解決された。

【0015】

好ましくは、熱処理工程後に得られた固体材料は、工業プロセスに、好ましくはセメント製造プロセスにリサイクルされる。これは、セメントキルンにリサイクルすること又は特定のタイプのセメント又はセメント質材料の製造に固体材料を使用することを含み得る。

10

【0016】

塩素を含む廃棄材料又は産業副産物の熱処理に対するこの本発明の解決策は、技術要件を満たし、必要量で入手可能な適当な試薬、例えば製鉄由来のダストとして重金属を含む材料を特定することによって可能となる。特に、大量の塩素含有の廃棄材料又は産業副産物に鑑みて（セメント生産由来のバイパスダストだけでも1年当たり数十万トンである）、適当な材料の有用性、技術的適合性及び物流基準は高度に重要である。

【0017】

本発明の解決策によれば、最新の公知の方法の、すなわち湿式処理の欠点、かかる処理によって発生した材料の処分のためのコスト、バイパスダストの処分、バイパスダストで作られた低品質セメント質材料、セメントの品質に対する有害な影響及びセメントキルンのトラブル、が回避される。

20

【0018】

本文書において重金属とは、比重 $> 5 \text{ g / cm}^3$ を有する金属、例えば、Zn、Pb、Cd、Cu、Ti又はHgである。

【0019】

特に明記しない限り、すべての%データは質量%であり、すべてのppmデータは質量ベースによる質量に基づく。

30

【0020】

塩素（B）を含む廃棄材料又は産業副産物は、相当量の、好ましくは $> 0.5\%$ の塩素を有する任意の材料とすることができる。Bの特定の実施形態は、セメント製造由来のバイパスダストである。Bの別の実施形態は、ポリ塩化ビニル（PVC）又はPVCを含む廃棄物である。Bの別の実施形態は、廃塩酸、特にFe及び/又は他の重金属を含む廃塩酸である。他の例は、廃塩化鉄、好ましくは FeCl_2 、又は FeCl_2 若しくは FeCl_3 を含む材料、例えば、イルメナイトの浸出由来の廃金属塩化物、又はイルメナイトスラグ若しくはチタンスラグの塩素化由来の廃金属塩化物である。両方の反応パートナーではクロムの含有量がかなりあることから、これらの材料は、電気鋼ダストとの熱反応によって特に興味深い。

40

【0021】

塩素は、有機形態若しくは無機形態で、又は両方の組み合わせで存在できる。無機塩素は本文書の文脈では塩化物と同一である。

【0022】

重金属（HM）を含む材料は、Bとは異なる任意の材料とすることができ、塩化物への変換後に高温で揮発することができる少なくともいくつかの重金属を含む。（HM）の例は、製鉄所ダスト（「Gichtgassaub」）又はスラッジ又はフィルターケーキであり、これは、製鉄所ダスト又は重金属を含むその他のダストのガス洗浄から得られる。（HM）のその他の例は、電気鋼ダスト、顔料製造由来のスラッジ、転化スラッジ、ミルスケール若しくはミルスケールスラッジ、又はこれらの材料の1つ又は複数を含むあ

50

らゆる混合物である。その他の例は、重金属又は重金属化合物の中和から得られるスラッジを担持した活性炭である。

【0023】

本発明の一実施形態とは、最初は従来 of 熱処理により元素又は酸化物として Zn 及び / 又は Pb を揮発させること、それに続く塩素の存在下での熱処理である。この2段階のアプローチにより、元素又は酸化物の形態で一部の Zn 及び / 又は Pb を取り戻すこと、及び精製又はリサイクルのための確立された技術を利用すること (Waehlz 方法)、が可能となる。

【0024】

好ましくは、重金属 (HM) を含む材料は、スラッジ又はろ過ケーキの形態である。(HM) がダスト又は乾燥材料である場合、混合工程の前にいくらかの水又は湿潤材料を添加することが有利とすることができる。これにより、塩化物イオンが低揮発性化合物 (例えば KCl 又は $CaCl_2$ など) から離れる一助となる可能性があり、その結果、より揮発性の高い化合物 (例えば $ZnCl_2$ 又は $PbCl_2$ など) が発生する。実験データが提示するところは、いくらかの水の存在下で (B) と (HM) とを混合する場合 (熱処理前に続いて乾燥工程を伴う) の、重要な利点 (すなわち、熱処理中揮発した重金属がより多い) である。

10

【0025】

その反応性がより高いので、(B) 及び (HM) 用には微細な材料が好ましい。本発明の一実施形態には、熱処理の前に造粒工程が含まれる。

20

【0026】

(C) の熱処理による (B) と (HM) の反応は、特に炭素が組成物 (C) に存在する場合、還元雰囲気又は不活性雰囲気で実施することが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1A】出発材料 (エダクト (educts)) の Zn 濃度及び Pb 濃度に対して比較した、非酸化性条件下で 1000 で 180 分間熱処理された種々の材料 (生成物) の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。実験条件については Table 1 (表1) を参照。

【図1B】出発材料 (エダクト) の Zn 濃度及び Pb 濃度に対して比較した、非酸化性条件下で 1000 で 180 分間熱処理された種々の材料 (生成物) の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。実験条件については Table 1 (表1) を参照。

30

【図1C】出発材料 (エダクト) の Zn 濃度及び Pb 濃度に対して比較した、非酸化性条件下で 1000 で 180 分間熱処理された種々の材料 (生成物) の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。実験条件については Table 1 (表1) を参照。

【図1D】出発材料 (エダクト) の Zn 濃度及び Pb 濃度に対して比較した、非酸化性条件下で 1000 で 180 分間熱処理された種々の材料 (生成物) の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。実験条件については Table 1 (表1) を参照。

【図1E】出発材料 (エダクト) の Zn 濃度及び Pb 濃度に対して比較した、非酸化性条件下で 1000 で 180 分間熱処理された種々の材料 (生成物) の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。実験条件については Table 1 (表1) を参照。

40

【図1F】出発材料 (エダクト) の Zn 濃度及び Pb 濃度に対して比較した、非酸化性条件下で 1000 で 180 分間熱処理された種々の材料 (生成物) の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。実験条件については Table 1 (表1) を参照。

【図2】実施例2で観察された 1000 で空気中での熱処理前 (エダクト) 及び熱処理後 (生成物) の BF スラッジ中の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。

【図3】実施例3で観察された 1100 で N_2 雰囲気での熱処理前 (エダクト) 及び熱処理後 (生成物) の BF スラッジ中の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。

【図4】実施例4で観察された温度の関数として蒸発した Zn 及び Pb の量を指示する硝酸溶液中の Zn 濃度及び Pb 濃度を示す図である。Zn 及び Pb の (相対) 濃度は、Zn

50

及びPbの蒸発の(相対)強度を指示する。

【図5a】実施例4の熱処理中に採取した硝酸溶液中のZn及びPbの集積濃度を示す図である。集積データとは、指示された温度までのすべての増分画分を合計することを意味する。

【図5b】図5bは、図5aの部分の拡大であり、800 までの温度範囲を示す。

【発明を実施するための形態】

【0028】

更に好ましい実施形態

本発明の特定の且つ好ましい実施形態とは、セメント産業由来のバイパスダスト(B)と製鉄由来のダストから得られるスラッジ又はろ過ケーキ(HM) (「Gichtgas schlamme」)の混合物の熱処理である。(B)の典型的な塩素含有量は3~15%であり、(HM)のZnの典型的な含有量は1~5%であり、Pb=0.1~2%である。

10

【0029】

したがって、例えば、6.4%のClを含むバイパスダストと、2.3%のZn及び0.5%のPbを含む鉄鋼工業由来のダストとの43:57混合物は、組成物(C)に存在するかなりの部分の塩化物及び重金属を揮発させるのに十分である。

【0030】

Zn及びPbは、800~900 の温度で塩化物として効率的に揮発する。熱処理後に得られた固体材料は、約10%のFeと25%の炭素を含む。熱処理工程後に得られた固体材料をセメントキルンにリサイクルすることで、セメントの大切な原料としてFeを供給する、及びセメントキルンの燃料として炭素を使用する、という更なる利点がもたらされる。

20

【0031】

本発明の別の特定の且つ好ましい実施形態とは、セメント産業由来のバイパスダスト(B)と電気鋼製造由来のダスト(HM)との混合物の熱処理である。

【0032】

電気鋼製造由来のダストは通常、相当量の重金属を、例えば、最大30%のZn及び2%のPbを含有している。したがって、まったくほんのわずかの電気鋼ダスト(5~30%)で、バイパスダスト内のかなりの部分の塩化物を揮発させるのに十分とすることができる。

30

【0033】

重金属を揮発させるのに化学量論的に必要であるよりも多くの塩素を、例えば、10~20%化学量論的過剰の塩素を、ブレンド中に取り込むことができる。これにより、重金属の除去がより良好となるが、固体残留物中の塩素はより多いという結果になる。固体残留物がセメントプロセスに再びリサイクルされる場合、これは大きな問題を課すことはまったくない。

【0034】

固体残留物を製鉄プロセスにリサイクルしようとする場合、塩素含有量は可能な限り低くする必要がある。したがって、この場合、化学量論的に過剰な塩素が存在すべきではない。

40

【0035】

また、例えば建設用材料として、固体残留物の別の産業的使用を選択することもできる。こういった適用の要件に応じて、塩素の含有量が非常に低いこと、又はHMCCの含有量が非常に低いことに焦点を当てることもできる。

【0036】

塩素を含む複数の材料及び/又は重金属を含む複数の材料を使用することも可能である。熱処理後の揮発した重金属塩化物又は固体残留物のコスト、アベイラビリティ又は要件に応じて、複雑な混合物が、技術的及び/又は経済的な利点を有する場合もある。

【0037】

50

方法のパラメータは、工業プロセスにリサイクルされる固体材料の塩素含有量及び重金属含有量に関する要件によって異なってもよい。

【0038】

本発明の特定の実施形態

本発明の特定の実施形態は以下である：

[1] 塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物の精製のための方法であって、

e) 塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物を、重金属(HM)を含む1つ又は複数の材料とブレンドする又は混合することにより、組成物(C)を調製する工程

f) (C)の熱処理により(B)と(HM)とを反応させる工程

g) 蒸発した重金属塩化物化合物(HMCC)を分離する工程

h) 熱処理工程後に固体材料を得る工程

を含む、方法。

10

【0039】

[2] それによって、熱処理工程後に得られた固体材料は工業プロセスに、好ましくはセメント製造プロセスに又は冶金プロセスにリサイクルされる、[1]に記載の方法。

【0040】

別の可能性は、熱処理工程後に得られた固体材料を製鉄に、例えば、焼結プロセスにリサイクルすることである。

【0041】

[3] 塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は、セメント製造由来のダスト、好ましくはセメント製造由来のバイパスダストであり、1~30質量%、好ましくは2~20質量%、より好ましくは3~15質量%の塩化物を含むことを特徴とする、[1]又は[2]に記載の方法。

20

【0042】

[4] 重金属(HM)とは、以下の元素のセット：Zn、Pb、Hg、Cu、Cd、Tl、In、Sn、Ni、Coからの1つ又は複数であることを特徴とする、上記[1]から[3]のいずれか1つによる方法。

【0043】

[5] 組成物(C)中の重金属(HM)の含有量は、0.5から15質量%の間、好ましくは1から12質量%の間、最も好ましくは1.5から10質量%の間であることを特徴とする、上記[1]から[4]のいずれか1つに記載の方法。

30

【0044】

[6] 重金属(HM)の少なくとも一部は、1200未満、好ましくは1000未満、最も好ましくは900未満の温度で、>10ミリバール(10000Pa)の蒸気圧を有する塩化物を形成することができることを特徴とする、上記[1]から[5]のいずれか1つに記載の方法。

【0045】

[7] 重金属(HM)を含む材料は、>0.1質量%、好ましくは>0.5質量%、より好ましくは>2質量%、最も好ましくは>20質量%のZn及び/又はPbを含むことを特徴とする、上記[1]から[6]のいずれか1つに記載の方法。

40

【0046】

[8] 重金属(HM)を含む材料は、>50ppmのCu及び/又はCdを含むことを特徴とする、上記[1]から[7]のいずれか1つに記載の方法。

【0047】

原則として、本発明の方法はまた、含有量がより低い重金属を使用しても働くが、これは大量の材料を必要とし、このことにより、本発明の方法は商業的観点から魅力的でなくなる。

【0048】

[9] 重金属(HM)を含む材料とは、廃棄産物又は産業副産物であることを特徴とする、上記[1]から[8]のいずれか1つに記載の方法。

50

【0049】

これは、2種類の廃棄物を反応させて、本発明の方法を商業的観点から高度に魅力的にすることを意味する。本発明の方法は、工業プロセスにリサイクルするための固体材料を得るとともに、また蒸発及び分離された重金属塩化物化合物（HMCC）をリサイクルすることによっても、更に魅力的になるかもしれない。このことは、プロセスに入る材料の種類を適切に選択することによって、且つHMCC用の最適化された（分割化された）分離プロセスとによって達成できる。

【0050】

[10] 重金属（HM）を含む材料は、鉄鋼生産由来のダスト、好ましくは、鉄鋼生産由来のダストを分離することにより得られるスラッジ又はろ過ケーキ（「Gichtgasschlamm」）、電気鋼製造から得られるダスト又は使用済み活性炭を含む又はそれらからなることを特徴とする、上記[1]から[9]のいずれか1つに記載の方法。

10

【0051】

[11] 重金属（HM）を含む材料は、酸化物形態、水酸化物形態又は金属形態でFeを含むことを特徴とする、上記[1]から[10]のいずれか1つに記載の方法。

【0052】

塩化鉄の生成及び蒸発は、Feが酸化物形態又は水酸化物形態で変換されることにより防止される。

【0053】

[12] 重金属（HM）を含む材料は、塩化鉄を、例えば、塩化物プロセスにしたがってTiO₂の製造から得られる廃金属塩化物を、イルメナイト由来の合成ルチルの製造から得られる廃金属塩化物を、鉄鋼の酸洗から得られる廃塩化鉄を、又は好ましくはFe、Zn及び/又はPbのような金属を含む廃塩酸、を含むことを特徴とする、上記[1]から[11]のいずれか1つに記載の方法。

20

【0054】

塩化鉄を含む材料は、熱処理工程の温度で蒸気圧が低い状態でFeから塩化物を分離するために、及びFe化合物（高温で酸化鉄に変換する水酸化Fe）を生成するために、アルカリ性材料（OHイオンを含む）で処理する必要があるかもしれない。

【0055】

[13] 重金属（HM）を含む材料は、コークス、カーボンブラック又は石炭の形態で炭素を含むことを特徴とする、上記[1]から[12]のいずれか1つに記載の方法。これは、例えば、セメントキルンへのリサイクルの場合、熱処理後に得られた固体材料に付加価値をもたらすことができる。

30

【0056】

[14] 重金属（HM）の少なくとも一部は、900未満、好ましくは1000未満の温度で蒸発し得る塩化物を形成できない金属、例えば鉄であることを特徴とする、上記[1]から[13]のいずれか1つに記載の方法。

【0057】

[15] 塩素（B）を含む廃棄材料又は産業副産物の温度は、重金属（HM）を含む材料と混合する時点で、>100、好ましくは>150、最も好ましくは>200であることを特徴とする、上記[1]から[14]のいずれか1つに記載の方法。

40

【0058】

[16] 重金属（HM）を含む材料と塩素（B）を含む廃棄材料又は産業副産物との比は、組成物（C）の塩素含有量が、重金属（HM）を含む材料中の重金属（HM）の塩化物への化学量論的変換に必要な量の100から150%の間、好ましくは100から130%の間、最も好ましくは100から110%の間であるように選択されることを特徴とする、上記[1]から[15]のいずれか1つに記載の方法。

【0059】

[17] 重金属（HM）を含む材料と塩素（B）を含む廃棄材料又は産業副産物との比は、組成物（C）の塩素含有量が、重金属（HM）を含む材料中の亜鉛の塩化物への化学

50

量論的変換に必要である量の80から100%の間、好ましくは90から99%の間、最も好ましくは90から95%の間であるように選択されることを特徴とする、[1]から[15]のいずれか1つに記載の方法。

【0060】

[18] 重金属(HM)を含む材料及び塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は、水の存在下で混合される又はブレンドされ、2~50質量%、好ましくは5~30質量%、より好ましくは10~20質量%の水が全組成物(C)中に存在することを特徴とする、上記[1]から[17]のいずれか1つに記載の方法。

【0061】

水は、組成物(C)を混合するとき、又は必要に応じていつでも添加してよい。

10

【0062】

[19] 重金属(HM)を含む材料及び塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は、 Ca^{2+} イオンを含む水、好ましくは $Ca(OH)_2$ 溶液の存在下で、組成物(C)中のCa/Sの合計比が >1.2 、好ましくは >2.0 、より好ましくは >5 であるような Ca^{2+} イオンを含む水の量で、混合される又はブレンドされることを特徴とする、上記[1]から[18]のいずれか1つに記載の方法。

【0063】

好ましい可能性とは、工程b)の熱処理の前に組成物(C)が乾燥される可能性である。

【0064】

[20] 熱処理は200~1500、好ましくは300~1500、より好ましくは300~1200、最も好ましくは500~900の温度で実施されることを特徴とする、上記[1]から[19]のいずれか1つに記載の方法。

20

【0065】

熱処理の更により好ましい温度は500~850、好ましくは600~700である。

【0066】

[21] 揮発した材料(水を除く)の量は、熱処理に入る全材料に対して、 >1 質量%、好ましくは >2 質量%、最も好ましくは >5 質量%であることを特徴とする、上記[1]から[20]のいずれか1つに記載の方法。

30

【0067】

揮発した材料の量の評価は、蒸発相から採取した材料の質量を決定することにより行うことができる。別のオプションは、熱処理前の乾燥質量と熱処理後の乾燥質量との差を決定することである。乾燥質量の測定のための乾燥は、105で1時間行われる。

【0068】

[22] 重金属(HM)を含む材料と塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物との質量比は、組成物(C)中のFe/Caのモル比が0.8~3、好ましくは0.9~1.8、最も好ましくは1.0~1.3であるように選択されることを特徴とする、上記[1]から[21]のいずれか1つに記載の方法。これにより、熱処理プロセス中にカルシウムフェライトを生成することが可能となり、熱処理後に得られた固体材料を鉄鋼工業にリサイクルするための門戸を開くことができる。

40

【0069】

[23] 熱処理は非酸化性雰囲気下で実施されることを特徴とする、上記[1]から[22]のいずれか1つに記載の方法。

【0070】

[24] 非酸化性雰囲気下で、500~700、好ましくは600~680の温度で熱処理を行うことにより $ZnCl_2$ を蒸発させる、上記[1]から[23]のいずれか1つに記載の方法。

【0071】

[25] 熱処理は、1000~1200の温度で、非酸化性雰囲気下で行われる、[

50

1] から [1 9] のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 7 2 】

[2 6] 塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物は更に亜鉛を含み、

- a . 塩化物、好ましくは HCl 又は $FeCl_2$ を含む溶液を供給する工程
- b . 塩化物を含む溶液に高炉ダストを通流させることにより、高炉ダストの任意の画分、好ましくは微細画分を分離及び採取する工程
- c . 液体相から固体を分離する工程
- d . 固体材料を乾燥させ、これを $ZnCl_2$ の蒸発に十分な熱処理に供する工程
- e . 熱処理から得られた材料を採取する工程、

を含む、[1] に記載の方法。

10

【 0 0 7 3 】

[2 7] 塩化亜鉛の融点超の温度で気相から塩化亜鉛を分離し、液体として塩化亜鉛を得る工程を特徴とする、上記 [1] から [2 6] のいずれか 1 つに記載の方法。

【 0 0 7 4 】

[2 8] 金属 Zn への電解変換のため、 ZnS 顔料の製造のため、 ZnO の製造のため又は微量栄養素肥料の製造のための、上記 [1] から [2 7] のいずれか 1 つに記載の方法により得られる $ZnCl_2$ の使用。

【 0 0 7 5 】

特許請求された本発明はまた、塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物を、重金属 (HM) を含む 1 つ又は複数の材料とブレンドする又は混合することにより得ることができる組成物 (C) であって、

20

- a) Cl 含有量は 0 . 5 ~ 1 5 質量 %、好ましくは 1 ~ 5 質量 %、最も好ましくは 1 . 5 ~ 3 . 5 質量 % である
- b) Zn の含有量は 0 . 2 ~ 1 2 質量 %、好ましくは 0 . 5 ~ 7 質量 %、最も好ましくは 1 ~ 3 質量 % である
- c) Pb の含有量は 0 . 0 5 ~ 3 質量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 2 質量 %、最も好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 7 質量 % である
- d) Ca の含有量 (CaO として) は > 1 0 質量 %、好ましくは > 1 5 質量 %、最も好ましくは > 2 0 質量 % である

組成物 (C) も提供する。

30

【 0 0 7 6 】

好ましい実施形態では、組成物 (C) の Fe の含有量は、> 1 . 5 質量 %、好ましくは > 3 . 5 質量 %、最も好ましくは > 6 質量 % であり、こうすると、熱処理後に得られた固体材料はより魅力的となるからである。

【 0 0 7 7 】

特許請求された本発明は、塩素 (B) を含む廃棄材料又は産業副産物を、重金属 (HM) を含む 1 つ又は複数の材料とブレンドし又は混合し、続いて熱処理を実施することにより得ることができる組成物 (C) の熱処理後の固体材料であって、

- a) Cl 含有量は 0 ~ 4 質量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 2 . 5 質量 %、最も好ましくは 0 . 2 ~ 1 質量 % である
- b) Zn の含有量は、0 ~ 1 . 2 質量 %、好ましくは 0 ~ 1 質量 %、最も好ましくは 0 ~ 0 . 5 質量 % である
- c) Pb の含有量は 0 ~ 0 . 6 質量 %、好ましくは 0 ~ 0 . 4 質量 %、最も好ましくは 0 ~ 0 . 2 質量 % である
- d) Ca の含有量 (CaO として) は > 1 0 質量 %、好ましくは > 1 5 質量 %、最も好ましくは > 2 0 質量 % である

40

固体材料を更に提供する。

【 0 0 7 8 】

本発明は、例えば、セメント製造において塩素含有量が上昇した安価な代替燃料の使用拡大を可能にする。

50

【0079】

本発明の利点：

- 廃棄材料又は産業副産物中の、例えばバイパスダスト中の塩素の大幅な低減
- 塩素のより多くのインプット、及び二次原料のコスト削減を可能とする塩素の低減
- 重金属塩化物化合物（HMCC）の熱蒸発後に得られた固体材料中の重金属の大幅な低減
- 産業的使用に実現可能である、熱処理後に得られた前記固体材料のリサイクル
- 更なる利点を提供することができる重金属（HM）を含む材料：熱処理後に得られた固体材料をリサイクルする際の、燃料として炭素の、原料としてFe（製鉄所ダストによってもたらされる）の利用
- 重金属塩化物化合物（HMCC）から重金属の実現可能な回収
- Pbの不純物をほとんど含まずZnを得るというオプションでの、ZnとPbとの熱分離

10

【0080】

Zn及び/又はPbと塩化物とを含むシステムの場合、本発明の技術の特徴は：

- ・ ZnCl₂の目に見える蒸発（すなわち、目に見える煙霧又は煙）は300 で開始する
- ・ およそ650 で：本質的に純粋なZnCl₂の蒸発（>99%Zn；<1%Pb）
- ・ およそ800 で：低レベルまでZn（及びPb）の除去
- ・ およそ1100 で：Zn及びPbのほぼ完全な除去
- ・ およそ1100 で得られた生成物（ミネラル化合物＝「MIC」）は、Zn及びPbを本質的に含まない
- ・ 還元剤は不要である！（酸化鉄は依然として酸化鉄のままである）
- ・ FeCl₂又はFeCl₃の多大な蒸発はない

20

【0081】

Waelz方法（「Walzprozess」）と比較して、本発明の方法は、還元、より低温を必要とせず、Zn及びPb含有量が大幅により低い固体生成物をもたらす。これにより、より良好な有用性のための門戸が開かれる。

【0082】

これらの特徴の結果として、特定の方法に対して様々なオプションが発生する：

- a) およそ800 の温度でほとんどのZnの除去：
残留固相中のZnの濃度は大幅に減少する（初期値の0.1～10%まで低下）；これは、製鉄プロセスへ戻しリサイクルのための門戸、又は望ましくない元素であるZnと共に使用するための門戸を開く。

30

【0083】

- b) およそ1000～1100 の温度でのほぼすべてのZn及び/又はPbの除去：

残留固相中のZn及び/又はPbの濃度は極低レベルに減少する（<<0.1%又は更には<200ppm）；これは、製鉄プロセスへ戻しリサイクルのための門戸、又は重要な元素であるZn及び/又はPbと共に使用するための門戸を開く。

40

例えば、スラッジの高炉（BF）ダストを1100 で塩化物で処理すると、結果としてZnおよそ100ppm及びPbおよそ20ppmの濃度の固体残留物をもたらすことができる（実施例3を参照されたい）；残留塩化物は、続く洗浄工程によって除去し得る。

【0084】

- c) およそ650 の温度での本質的に純粋なZnCl₂（>99%Zn）の回収：
650 まで蒸発生成物中のPb濃度は非常に低く、結果としてZn/Pb比が高いことになる（図4、図5a及び図5bと共に実施例4を参照されたい）。
650 でZnCl₂を採取した後、固体残留物中のZn及びPbの濃度は、より高温で

50

の第2の工程で最小化できる。

これは、熱プロセスにより低濃度のPbを含むZnCl₂濃縮物を得るための門戸、及びPbをZnから分離するための湿式処理を回避するための門戸を開く。場合により、PbSO₄を沈殿させることにより、湿式処理で更にもっとPb濃度を最小限にすることができる。

固体残留物は、製鉄プロセスに戻りリサイクルすることができる。

例えば、電気アーク炉(EAF)ダストをFeCl₂又はHClと混合し、続いて650で熱処理することができる。蒸発した材料のPb濃度は<1%である(図5のデータから計算)。

【0085】

d) Clを含む材料、例えば酸洗液由来のClの除去：

鉄鋼の酸洗由来のFeCl₂溶液は、Zn又はPbを含む材料、例えばBFダスト又はスラッジ又はEAFダストと混合することにより利用できる。熱処理によりZnCl₂及びPbCl₂が蒸発し、固体残留物を製鉄プロセスに戻りリサイクルすることができる。

【0086】

本発明の好ましい実施形態及び利点は以下を含む：

- ・ 熱処理中の非酸化性雰囲気
- ・ 還元ガス雰囲気は必要でない：Fe酸化物の還元なしでZnを除去
- ・ 非酸化性雰囲気で500~700、好ましくは600~680の温度で熱処理を行うことで、ZnCl₂を特異的に蒸発させることによる、純粋なZnCl₂の生成(0.5~2.5時間、好ましくは1~2時間、標的溫度での処理時間)。

- ・ Clのわずかな過剰(又はClの過剰なし、又は更には化学量論の<100%)：モル比([Zn]+[Pb])/[Cl]<2、好ましくは<1.3

- ・ Zn及び/又はPbを含む材料の反応性に依りて、塩化物源を選択してもよい：FeCl₂によって、当該塩化物はそれほど消えやすいということではないという利点提供され、一方、HClによってより良好な反応性が提供される可能性がある；バイパスダストによって、セメント産業での適用のためにより良好な相溶性を備える固体材料(ミネラル化合物)がもたらされる可能性がある

- ・ 熱処理後の、Zn及び/又はPbの量の大幅な低減及び、同時にClを含まない材料の生成

- ・ 1000~1100の温度での非酸化性雰囲気で熱処理を行うことによる、Zn及びPbを含まない材料(Zn<200ppm；Pb<50ppm)の生成。

- ・ 特定の方法：

- a. 塩化物を含む溶液、例えばHCl溶液又はFeCl₂溶液にBFダストを通流させる工程、

- b. ろ過により過剰な水を除去する工程(改良BFスラッジをもたらす)、

- c. 場合により乾燥させる及び/又はペレット化する工程、

- d. 得られた材料を熱処理に供する工程、

によるBFダスト(高炉ダスト)由来のZn及びPbを除去する方法。

【0087】

熱処理の開始時に、すべてのZn又はPbがZnCl₂又はPbCl₂の形態で利用できるわけではないように思われる。800でのより長期の処理(すなわち、ZnCl₂の沸点超)の後でさえ、一部のZnが固体床に残存したままである。ZnをZnCl₂に完全に交換するには、明らかにTおよそ1000~1100の温度が必要である。

【0088】

本発明の別の実施形態は、(わずかに)化学量論的量を下回るClを含む混合物を調製する工程を包含する。かかる調製により、ZnCl₂として存在するほとんどのZnの蒸発が可能となり、同時に、塩化物の汚染なしで固体床材料が得られる。

【0089】

本発明の好ましい実施形態は、塩化物イオンの、特に水の存在下で塩化物イオンの形態

10

20

30

40

50

にある塩素を含む材料を使用する。水の存在下での塩化物イオンの重金属酸化物（特にZnO若しくはPbO、又はMeがZn以外の金属である場合の Me_xZnO_y 形態のより複雑な材料）との反応性は、HClガス又はCaCl₂などの結晶性塩化物と比較して、大幅に改善されている、と思われる。乾燥材料のブレンドの場合、熱処理中の重金属塩化物の収量を、熱処理前に少量の水を添加することにより、改善することができる。

【0090】

中間工程（又はある特定の時間の間）において水の存在下で塩化物イオンがあると、熱処理前に反応混合物を乾燥させた後でも、熱処理中の重金属塩化物の収量を改善することができる。

【0091】

気相から塩化亜鉛を分離する工程は、ZnCl₂粒子が非常に細かいので、難しい場合もある。水を通すパブリングでも、気相中に非分離のZnCl₂粒子の画分が残る。それ故、本発明の一実施形態は、塩化亜鉛の融点を超える温度で気相からZnCl₂を分離する工程、したがって、液体として塩化亜鉛を得る工程を包含する。

【0092】

得られたZnCl₂は、金属Znへの電解変換のために、ZnS顔料の製造のために、ZnOの製造のための電池の電解質として、又は微量栄養素肥料として、使用することができる。

【0093】

金属Znへの電解変換又は微量栄養素肥料としての使用の場合、硫酸との反応によるZnSO₄への変換が有利であるかもしれない。

【0094】

また、ZnCl₂を湿式処理すると、PbSO₄の沈殿と分離によりPb汚染の低減が可能になる。したがって、>10000のZn/Pb比を達成し得る。

【0095】

定義：

塩素を含む廃棄材料又は産業副産物：鉄鋼の酸洗由来又はTiO₂生産由来のFeCl₂溶液、副産物として得られるHCl、又は金属イオンを含むHCl、セメント産業由来のバイパスダスト、PVC（特に無機フィラー）、記載された材料のいずれかを含むあらゆる組成物。

【0096】

その他の生成物と組み合わせて得られるあらゆるHClが、上の定義による産業副産物である、すなわち、H₂とCl₂との反応によって得られていないあらゆるHClが、請求項1の意味で産業副産物又は廃棄材料である。

【0097】

重金属（HM）を含む材料：高炉ダスト（BFダスト）又はZn及び/又はPbを含むスラッジ、Zn及び/又はPbを含む電気アーク炉ダスト（EAFダスト）、重金属、特にZn及び/又はPbを含む吸収に使用される活性炭、重金属の中和から得られる、例えば廃水処理から得られるスラッジ、記載された材料のいずれかを含むあらゆる組成物。

【0098】

非酸化性雰囲気：酸素含有量<5質量%の雰囲気；当該雰囲気は、窒素、希ガス、CO₂、CO、H₂、又はこれらのいずれかの混合物からなることができる。

【0099】

酸化性雰囲気：>5%の酸素を含む雰囲気、例えば空気。

【実施例】

【0100】

（実施例1）

高炉由来のダストの分離から得られたBFスラッジ（“Gichtgasschlamm”）をセメント製造由来のバイパスダスト（BPD）と、製鉄所ダスト35%及びバイパスダスト65%の乾燥質量比で、混合した。マッフル炉での熱処理の前に、混合物を1

10

20

30

40

50

05 で5時間乾燥させた。

【0101】

バイパスダストの塩化物含有量は6.4%であり、製鉄所ダストのZn含有量及びPb含有量はそれぞれ2.3%及び0.5%であった。

【0102】

得られた組成物(C)をマッフル炉のるつぼで900 で90分間熱処理した。

【0103】

熱処理後、るつぼの上部に針状結晶が多数見られた。これとは対照的に、個々の材料は、すなわち、製鉄所ダスト及びセメント製造由来のバイパスダストは、同じ熱処理でのるつぼ内でなんら結晶形成を示さなかった。

10

【0104】

900 での熱処理に起因する組成物(C)の質量損失は16.66%であったが、一方、個々の成分(両方ともマッフル炉での熱処理前に105 で5時間乾燥させた)から算出された質量損失は10.79%(BFスラッジで24.10%、BPDで3.62%)であった。

【0105】

混合物の質量損失が5.87%であることについては「相乗効果」があり、これは、塩化物と重金属が接触すると蒸発が促進されることを指摘している。

【0106】

(実施例2)

20

マッフル炉を使用して一連の実験を行って、廃棄産物からの重金属除去の効率に対するプロセス温度及び酸化性/非酸化性条件の影響について研究した。この目的のため、BFスラッジ+HCl、BFスラッジ+FeCl₂、BFスラッジ+セメント製造由来のバイパスダスト(BPD)、及び電気アーク炉ダスト(EAFD)+BPDの混合物を、1:1、5:1、及び10:1のCl/(Zn+Pb)のモル比を使用してガラスピーカーで調製した(Table 1(表1))。次いで、ある特定量(4~17g)の混合物を、実験のために50mLコランダムるつぼ(精度±1mg)で計量した。

【0107】

重金属の除去に対する酸化性条件/非酸化性条件の影響を、マッフル炉を空気(酸化性条件)又はアルゴン(非酸化性条件)のいずれかでおよそ320L/時の流量でフラッシュすることにより調査した。試料の挿入後、マッフル炉を1000 に加熱し、空気又はアルゴンのいずれかで連続的にフラッシュした。後者の場合、マッフル炉をアルゴンで室温で(すなわち、加熱前に)60分間フラッシュして、温度上昇前に非酸化性条件を確立した。保持時間180分の間1000 で熱処理後、ラン生成物を有するるつぼは連続ガス流下でマッフル炉内にあり、これをおよそ300 までそこで冷却した。次いで、大気雰囲気ですら取り出した後、試料を室温まで更に冷却した。

30

【0108】

重金属除去の効率に対するプロセス温度の影響について、特定の温度でマッフル炉から特定の試料を取り出す実験で調査した。この実験では、Cl/(Zn+Pb)のモル比が1であるBFスラッジ+HClの混合物8試料を室温から終了温度1200 まで同時に加熱した。500 から開始し、100 の段階で、次々に試料を連続的に炉から取り出し、空気中で冷却して、所定の温度段階で材料のバルク組成を固定した。アルゴン雰囲気を使用して同様の実験を行うことは実践的でないことが判明したので、実施例4に示すように、熱質量分析(TGA)を使用して同等の時間/温度系列を行った。

40

【0109】

各実験ランのるつぼを計量し、乳棒と乳鉢を使用してラン生成物を粉砕した。粉砕生成物、並びに各実験からの粉砕エダクトの元素質量分率は、マイクロ波アシスト全分解(HNO₃/HClO₄/HF)後の誘導結合プラズマ発光分析(ICP-OES)によって決定した。

【0110】

50

【表 1】

Table 1:非酸化性条件下及び酸化性条件下で1000°Cで熱処理された種々の材料混合物のZn及びPbの質量分率。

Zn/Pb 源	Cl 源	モル比 Cl/(Zn+Pb)	T ガス	t °C	t 分	エダクト		生成物		R除去効率	
						Zn mg/kg	Pb mg/kg	Zn %	Pb %	Zn %	Pb %
BFS	HCl	5:1	Ar	1000	180	24545	6793	176	38	99.3	99.4
BFS	HCl	10:1	Ar	1000	180	22013	6020	88	42	99.6	99.3
BFS	FeCl ₂	5:1	Ar	1000	180	17848	4917	196	66	98.9	98.7
BFS	FeCl ₂	10:1	Ar	1000	180	13517	3731	55	83	99.6	97.7
BFS	BPD	5:1	Ar	1000	180	8854	3398	327	197	96.3	94.2
EAFD	BPD	5:1	Ar	1000	180	18538	2123	11072	714	40.3	66.4
BFS	HCl	1.33:1	空気	1000	30	23636	6911	37104	1975	-57.0 [†]	71.4

BFS:BFスラッジ;EAFD:電気アーク炉ダスト;BDP:セメント製造由来のバイパスダスト。

T:プロセス温度;t:保持時間。

[†]Znの相対的な増加は、熱処理中の炭素の燃焼(すなわち除去)によるものである。

10

20

30

40

50

【0111】

図1A～図1Fに、出発材料(エダクト)のZn濃度及びPb濃度に対して比較した、非酸化性条件下で1000°Cで180分間熱処理された種々の材料混合物(生成物)のZn濃度及びPb濃度を示す。実験条件についてはTable 1(表1)を参照。

【0112】

図2では、酸化性条件下、すなわち空気中で、1000°Cで熱処理された、Cl/(Zn+Pb)のモル比が1であるBFスラッジ+HClの混合物のZn濃度及びPb濃度を、出発材料(エダクト)のZn濃度及びPb濃度に対して比較している。エダクトと比較した生成物中のZnの増加は、熱処理中の炭素の燃焼(すなわち除去)によるものであり、相対的濃縮が起こっていることに留意されたい。

【0113】

図1A～図1F、図2、及び図3によって視覚化されているように、ガス雰囲気の影響が際立って明白である。

【0114】

酸化性雰囲気(空気)では、プロセス温度に関係なく、ZnCl₂の著しい蒸発は検出されなかったが(図2; Table 1(表1))、一方、非酸化性雰囲気(アルゴン)では、ZnCl₂及びPbCl₂の著しい蒸発が検出された(図1A～図1F; Table 1(表1))。

【0115】

純粋なZnCl₂は安定しており、これらの温度で蒸発することになるので、ZnCl₂のZnOへの分解を開始する触媒効果が存在するのであろう。

【0116】

(実施例3):

高炉スラッジ(BFスラッジ、「Gichtgasschlamm」)のろ過ケーキ415.7gを塩酸(HCl 37%を含む)42.1gと混合した。より良好な混合挙動のために、水60mLを添加した。

【0117】

混合物を 1050 で 3 時間乾燥させ、得られた調製物（エダクト）を回転石英キルンで熱処理した。1100 までの加熱を 168 分で行い、1100 での加熱を 34 分間行った。

【0118】

非酸化性雰囲気、石英キルンに 400 L / 時の速度で N_2 を通流させることにより、熱処理の間維持した。 N_2 雰囲気を室温まで冷却する間（およそ 3 時間）、維持した。

【0119】

熱処理の前後の Zn 濃度及び Pb 濃度を図 3 に示す：図からわかるように、熱処理によって Zn 及び Pb の 99% 超が除去される。

【0120】

（実施例 4）：熱質量分析

気相の分析を伴う熱質量分析（TG）の調査を、炭化ケイ素炉を装備した Netzsch STA 443 F3 Jupiter 熱分析器を使用して実施した。BF スラッジと HCL の混合物（実施例 3 の「エダクト」）30 ~ 40 mg を、TG 試料ホルダーに充填し、酸化性条件には合成空気、又は非酸化性条件にはアルゴンでいずれかでフラッシュしてある熱分析器内に置いた。TG 試料ホルダー内の試料混合物を、炭化ケイ素炉内で速度 5 K / 分を使用して最大温度 1200 まで加熱した。試料の質量を、経時的に不活性材料（コランダム）に対して常に決定し、システムのオフガスは加熱移送ライン（160 に加熱）を通して洗浄フラスコ（10 mL 硝酸 10%）に連続的に導入したが、このフラスコは、温度の関数として亜鉛と鉛の除去を調査するために 10 分毎に（つまり、50 の温度間隔で）換えた。Pb 濃度及び Zn 濃度は、実施例 2 と同様の分析ルーチンを使用して、ICP-OES（誘導結合プラズマ発光分析）によって決定した。ある特定の温度に相応する溶液の濃度を、図 4 及び図 5 に提示する。

【0121】

図 4 に、硝酸溶液中の Zn 濃度及び Pb 濃度を示し、温度の関数として蒸発した Zn 及び Pb の量を指示する。Zn 及び Pb の（相対）濃度は、所定の温度での Zn 及び Pb の蒸発の（相対）強度を指示する。

【0122】

図 5 a に、熱処理中に採取された硝酸溶液中の Zn と Pb の集積濃度を示す。集積データとは、示された温度までのすべての増分画分を合計することを意味する。

【0123】

図 5 b は、図 5 a の部分の拡大であり、800 までの温度範囲を示す。

【0124】

図 5 a 及び図 5 b に描かれたデータからわかるように、< 650 の温度では、蒸発した材料中の $PbCl_2$ の画分は非常に低く、すなわち、蒸発した材料はほぼ純粋な $ZnCl_2$ からなる。

【0125】

実施例 5：

BF ダストは、Zn + Pb の総量が Cl の総量の 2 倍にほぼ等しくなるまで（モルベースで）、HCL 溶液又は $FeCl_2$ 溶液中に採取することができる。

【0126】

ろ過又は遠心分離（及び場合により乾燥）後、非酸化性雰囲気、1000 ~ 1100 の温度での熱処理は、99% 超の Zn 及び Pb を蒸発させるのに十分である。

【0127】

熱処理後に得られた固体材料（およそ 30% FeO 、およそ 40% C 、およそ 10% SiO_2 、及びいくらかの CaO 、 Al_2O_3 及び MgO を含む）は、製鉄プロセスにリサイクルしてもよく、鉄源及びセメントの生産用燃料として使用してもよい。

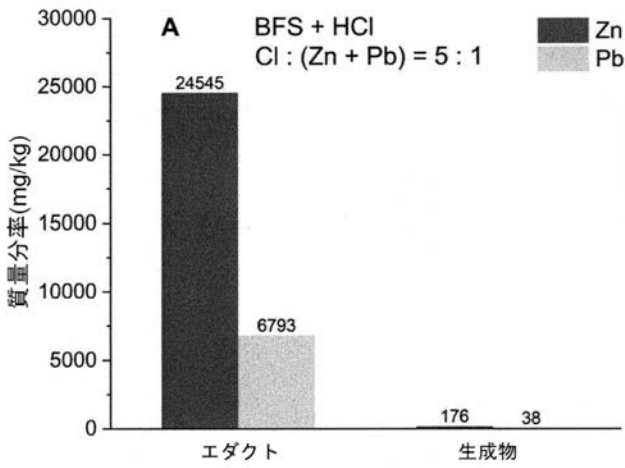
10

20

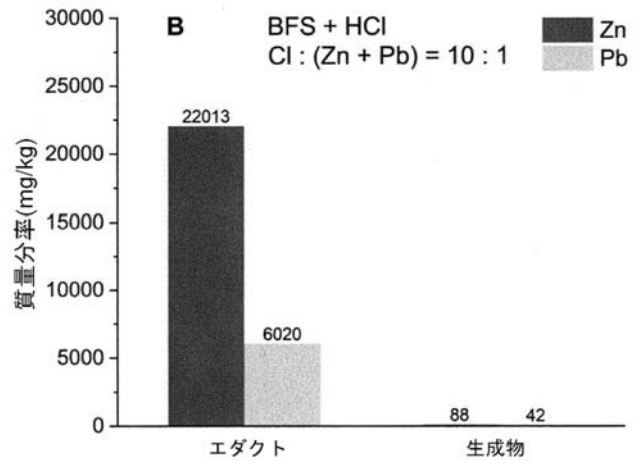
30

40

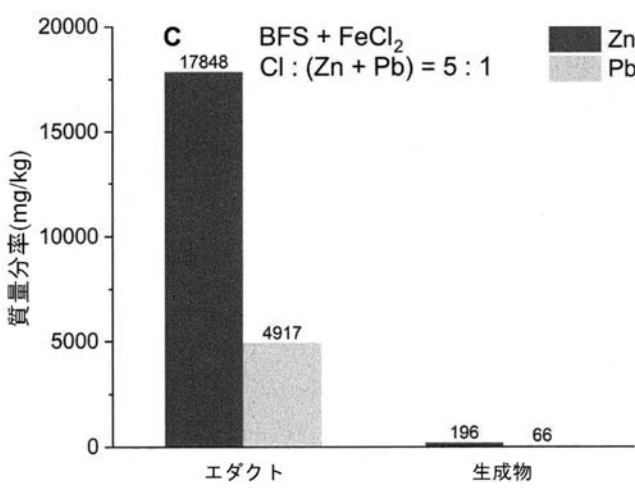
【 図 1 A 】



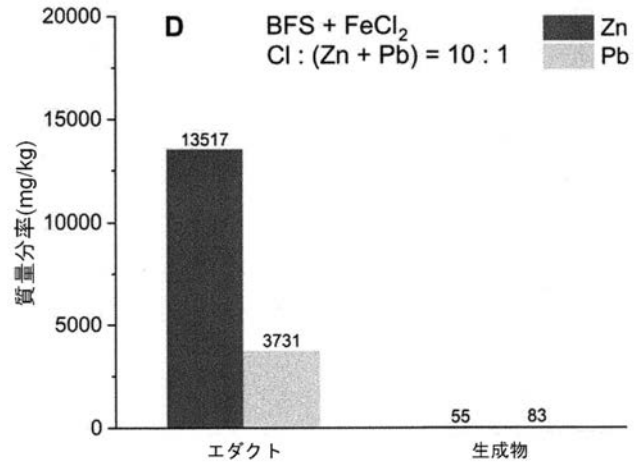
【 図 1 B 】



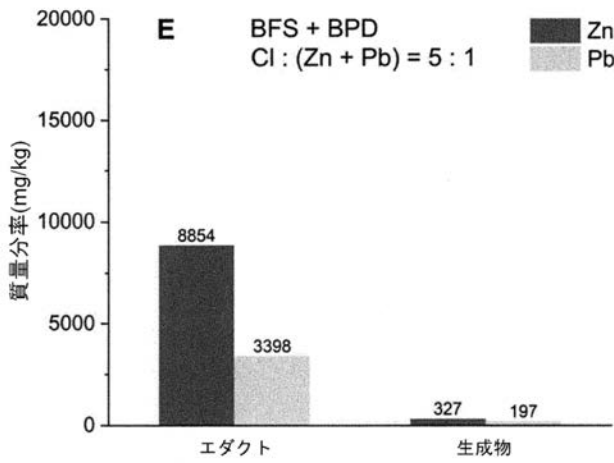
【 図 1 C 】



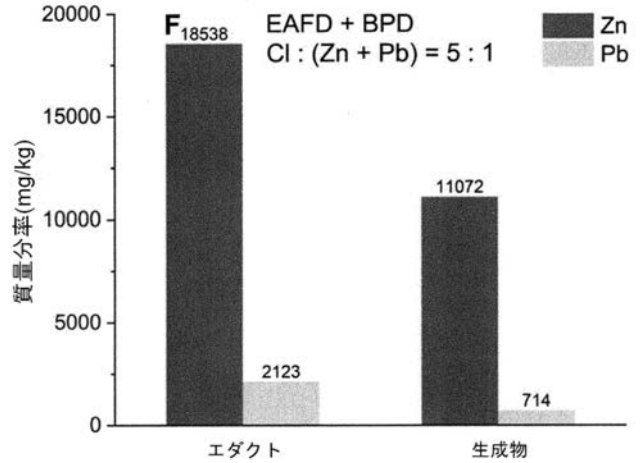
【 図 1 D 】



【 図 1 E 】

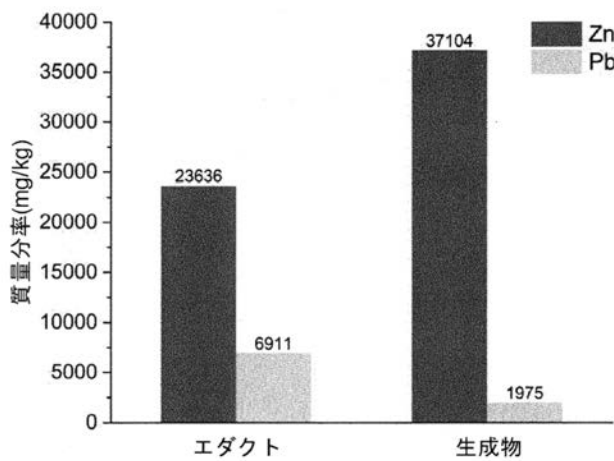


【 図 1 F 】



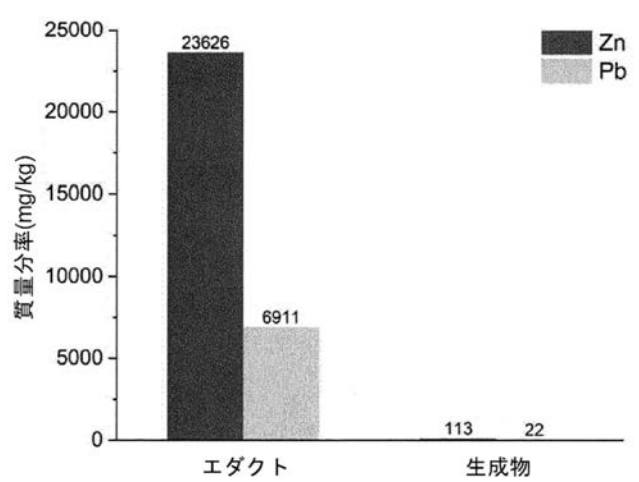
【 図 2 】

Fig. 2



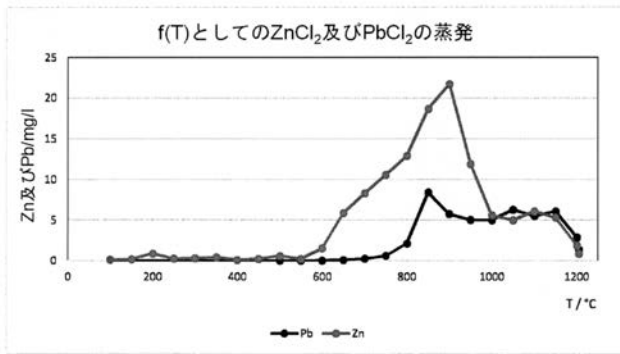
【 図 3 】

Fig. 3



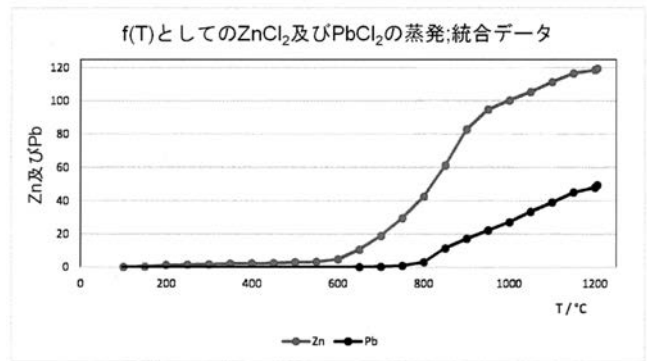
【 図 4 】

Fig. 4



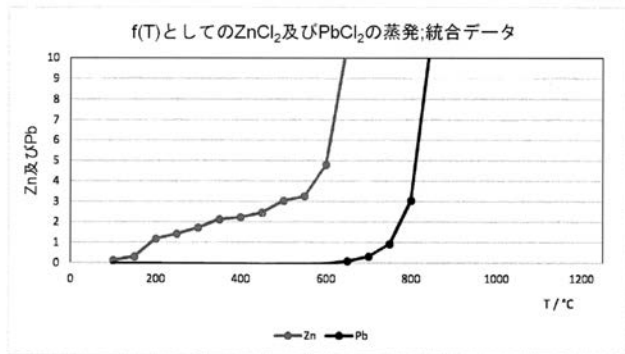
【 図 5 a 】

Fig. 5a



【 図 5 b 】

Fig. 5b



【手続補正書】

【提出日】令和1年10月9日(2019.10.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物の精製のための方法であって、

a) 塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物を、重金属(HM)を含む1つ又は複数の材料とブレンドする又は混合することにより、組成物(C)を調製する工程

b) (C)の熱処理により(B)と(HM)とを反応させる工程

c) 蒸発した重金属塩化物化合物(HMCC)を分離する工程

d) 熱処理工程後に固体材料を得る工程

を含み、

重金属(HM)は以下の元素のセット：Zn、Pb、Hg、Cu、Cd、Tl、In、Sn、Ni、Coからの1つ又は複数であり、

熱処理は、500～1200の温度で、非酸化性雰囲気下で実施され、

重金属(HM)を含む材料及び塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は、水の存在下で混合され又はブレンドされ、2～50質量%、好ましくは5～30質量%、より好ましくは10～20質量%の水が全組成物(C)中に存在し、並びに

重金属(HM)を含む材料と塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物との比は、組成物(C)の塩素含有量が、重金属(HM)を含む材料中の重金属(HM)の塩化物への化学量論的変換に必要な量の100から150%の間、好ましくは100から130%の間、最も好ましくは100から110%の間であるように選択され、或いは

重金属(HM)を含む材料と塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物との比は、組成物(C)の塩素含有量が、重金属(HM)を含む材料中の亜鉛の塩化物への化学量論的変換に必要な量の、80から100%の間、好ましくは90から99%の間、最も好ましくは90から95%の間であるように選択される、

方法。

【請求項2】

熱処理工程後に得られた固体材料は工業プロセスに、好ましくはセメント製造プロセスに又は冶金プロセスにリサイクルされる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は、セメント製造由来のダスト、好ましくはセメント製造由来のバイパスダストであり、1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～15質量%の塩化物を含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

重金属(HM)を含む材料は、>0.1質量%、好ましくは>0.5質量%、より好ましくは>2質量%、最も好ましくは>20質量%のZn及び/又はPbを含むことを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

重金属(HM)を含む材料は、鉄鋼生産由来のダスト、好ましくは、鉄鋼生産由来のダストを分離することにより得られるスラッジ又はろ過ケーキ(「Gichtgasschlamm」)、電気鋼製造から得られるダスト又は使用済み活性炭、を含む又はそれらからなることを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は、塩化物プロセスにしたがってTiO₂の

製造から得られる廃金属塩化物、イルメナイト由来の合成ルチルの製造から得られる廃金属塩化物、鉄鋼の酸洗から得られる廃塩化鉄、又は好ましくはFe、Zn及び/又はPbのような金属を含む廃塩酸、である又はそれらを含むことを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

熱処理は500～900、好ましくは500～850、より好ましくは600～700の温度で実施されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

500～700、好ましくは600～680の温度で熱処理を行うことによりZnCl₂を蒸発させる、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

熱処理は、1000～1200の温度で行われる、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

塩素(B)を含む廃棄材料又は産業副産物は更に亜鉛を含み、

a. 塩化物、好ましくはHCl又はFeCl₂を含む溶液を供給する工程

b. 塩化物を含む溶液に高炉ダストを通流させることにより、高炉ダストの任意の画分、好ましくは微細画分を分離及び採取する工程

c. 液体相から固体を分離する工程

d. 固体材料を乾燥させ、これをZnCl₂の蒸発に十分な熱処理に供する工程

e. 熱処理から得られた材料を採取する工程、

を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

塩化亜鉛の融点超の温度で気相から塩化亜鉛を分離し、液体として塩化亜鉛を得る工程を特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

金属Znへの電解変換のため、ZnS顔料の製造のため、ZnOの製造のため又は微量栄養素肥料の製造のための、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法により得られるZnCl₂の使用。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2018/073761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C04B7/36	C04B7/60	C22B5/16
C22B1/00	C22B1/08	C21C5/56
ADD.	C22B7/02	C21B15/00
	C22B13/02	C22B19/30
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B C22B C21B C21C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 698 759 A (FRAY DEREK [GB]) 16 December 1997 (1997-12-16)	1,2,4-16
A	claims 1-6; figures 1,2 -----	3
X	JP 2000 301103 A (SHINSEI DENTAL LAB KK) 31 October 2000 (2000-10-31)	1,2,4-16
A	abstract -----	3
X	JP 2005 029836 A (SUMITOMO METAL IND) 3 February 2005 (2005-02-03)	1,2,4-16
A	abstract -----	3
X	JP H06 174383 A (TECHNO TORIITO KK) 24 June 1994 (1994-06-24)	1,2,4-16
A	abstract -----	3
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 October 2018		Date of mailing of the international search report 30/10/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Catana, Cosmin

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2018/073761

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JONATHAN FORINTON: "Recycling kiln bypass dust into valuable materials", CEMENT INDUSTRY TECHNICAL CONFERENCE (CIC), 2013 IEEE-IAS/PCA, IEEE, 11 April 2013 (2013-04-11), pages 1-6, XP032418751, DOI: 10.1109/CITCON.2013.6525279 ISBN: 978-1-4673-5552-0 abstract; figures 1-4 -----	1-16
A	PICKLES ET AL: "Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 166, no. 2-3, 30 July 2009 (2009-07-30), pages 1030-1042, XP026109582, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.110 [retrieved on 2008-12-06] abstract; figures 1-18; table 1 -----	1-16
A	HIROYUKI MATSUURA ET AL: "Removal of Zn and Pb from Fe ₂ O ₃ -ZnFe ₂ O ₄ -ZnO-PbO Mixture by Selective Chlorination and Evaporation Reactions", ISIJ INTERNATIONAL, vol. 46, no. 8, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 1113-1119, XP055269349, JP ISSN: 0915-1559, DOI: 10.2355/isijinternational.46.1113 abstract; figures 1-10; tables 1,2 -----	1-16
A	EP 1 064 982 A1 (CT UMWELTECHNIK AG [CH]) 3 January 2001 (2001-01-03) claims 1-10; figures 1-8 -----	1-16
A	US 2002/011133 A1 (HORNE DEANE A [US] ET AL) 31 January 2002 (2002-01-31) claims 1-16; table 1 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/073761

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5698759	A	16-12-1997	CA 2140262 A1 03-02-1994 DE 69307515 D1 27-02-1997 DE 69307515 T2 13-11-1997 EP 0650384 A1 03-05-1995 GB 2269164 A 02-02-1994 US 5698759 A 16-12-1997 WO 9402210 A1 03-02-1994
JP 2000301103	A	31-10-2000	NONE
JP 2005029836	A	03-02-2005	JP 4525009 B2 18-08-2010 JP 2005029836 A 03-02-2005
JP H06174383	A	24-06-1994	NONE
EP 1064982	A1	03-01-2001	NONE
US 2002011133	A1	31-01-2002	AU 7295201 A 02-01-2002 DE 60109159 D1 07-04-2005 EP 1292716 A2 19-03-2003 JP 5224490 B2 03-07-2013 JP 2004521998 A 22-07-2004 KR 20030031004 A 18-04-2003 US 2002011133 A1 31-01-2002 WO 0198547 A2 27-12-2001

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 2 2 B 7/02 A

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 ヤン・ホールマン

ドイツ・4 6 1 4 7・オーバーハウゼン・シュマハテンドルファー・シュトラッセ・7 9

(72)発明者 カルステン・ナス

ドイツ・4 7 5 4 6・カルカー・レーサー・シュトラッセ・1 2 7

(72)発明者 ゲルハルト・アウアー

ドイツ・4 7 8 0 0・クレーフェルト・ボーデルシュヴィングシュトラッセ・2 7

(72)発明者 クリスティアン・アダム

ドイツ・1 3 4 6 7・ベルリン・ルントリングシュタイク・7

(72)発明者 クリストファー・ハーマン

ドイツ・1 3 4 0 7・ベルリン・クレンツェプファット・5 5

(72)発明者 デルク・シュトレ

ドイツ・1 2 3 0 5・ベルリン・ハイニプツヴェーク・1 4

Fターム(参考) 4D004 AA07 AA33 AA43 AA50 AB03 AB06 AC04 BA02 BA04 BA06

CA22 CA27

4K001 AA20 AA30 BA14 CA09 DA07