

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/187973 A1

(51) 国際特許分類:

C22B 7/02 (2006.01) C22B 5/10 (2006.01)
C21B 13/08 (2006.01) C22B 19/30 (2006.01)
C21B 13/12 (2006.01)

台 市 青 葉 区 片 平 二 丁 目 1 番 1 号 Miyagi (JP). 株式会社豊栄商会(HOEI SHOKAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4730932 愛知県豊田市堤町寺池66番地 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014868

(22) 国際出願日: 2017年4月11日(11.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

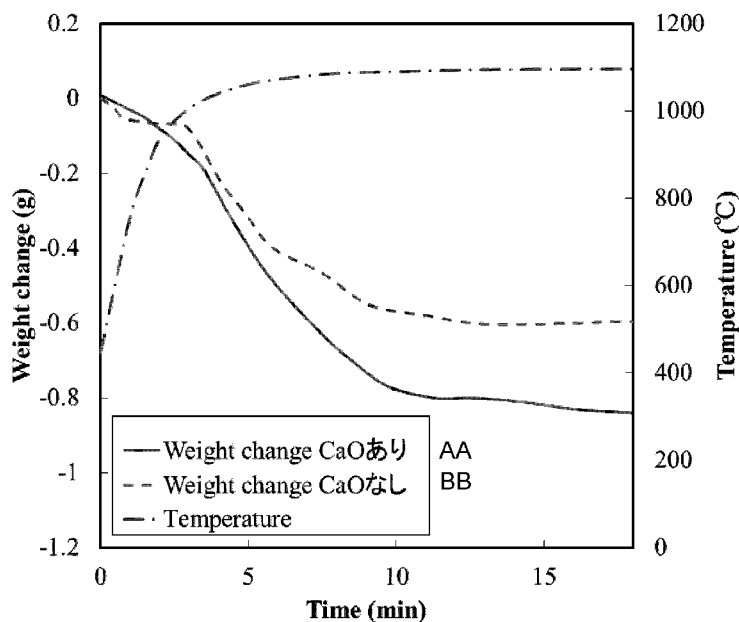
特願 2016-090336 2016年4月28日(28.04.2016) JP
特願 2016-176517 2016年9月9日(09.09.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙

(72) 発明者: 長 坂 徹 也 (NAGASAKA, Tetsuya); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 山口一良(YAMAGUCHI, Kazuyoshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 水野 等(MIZUNO, Hitoshi); 〒4730932 愛知県豊田市堤町寺池66番地 株式会社豊栄商会内 Aichi (JP). 小出 俊介(KOIDE, Shunsuke);

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING IRON AND STEEL DUST, METHOD FOR PRODUCING ZINC, METHOD FOR PRODUCING STARTING MATERIAL FOR IRON AND STEEL, AND STARTING MATERIAL FOR IRON AND STEEL

(54) 発明の名称: 鉄鋼ダストの処理方法、亜鉛の生産方法、鉄鋼原料の生産方法、及び鉄鋼原料



AA With CaO
BB Without CaO

(57) Abstract: [Problem] To provide: a method for processing iron and steel dust, which is more advantageous than a Waelz method in terms of energy and economy; a method for producing zinc; and a method for producing a staring material for iron and steel. [Solution] According to a method for processing iron and steel dust of one embodiment of the present invention, a calcium compound is added to iron and steel dust that contains zinc, said calcium compound

〒4730932 愛知県豊田市堤町寺池 6 6 番地
株式会社豊栄商会内 Aichi (JP).

(74) 代理人:大森 純一(OMORI, Junichi); 〒1070052
東京都港区赤坂 7 - 5 - 4 7 U & M
赤坂ビル 2 F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

containing an equivalent number of moles or more of Ca with respect to the number of moles of Fe in the iron and steel dust, and the iron and steel dust to which the calcium compound has been added is heated and reduced in a furnace. The ratio of the number of moles of Ca in the calcium compound to the number of moles of Fe in the iron and steel dust is adjusted to be 1.3 to 1.5 (inclusive).

(57) 要約: 【課題】W a e l z 法よりもエネルギー的、経済的に有利な鉄鋼ダストの処理方法、亜鉛の生産方法及び鉄鋼原料の生産方法を提供する。【解決手段】本発明の一形態に係る鉄鋼ダストの処理方法は、亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、上記鉄鋼ダスト中のF e のモル数と当量以上のモル数のC a を含むカルシウム化合物を添加し、上記カルシウム化合物が添加された上記鉄鋼ダストを炉内で加熱還元する。上記鉄鋼ダスト中のF e のモル数に対する上記カルシウム化合物中のC a のモル数の比率は、1.3以上1.5以下に調整される。

明 細 書

発明の名称：

鉄鋼ダストの処理方法、亜鉛の生産方法、鉄鋼原料の生産方法、及び鉄鋼原料

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、鉄鋼業において発生する電気炉製鋼ダスト等の処理方法、並びにこの方法を用いた亜鉛の生産方法及び鉄鋼原料の生産方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、日本における粗鋼生産量の約3割は、電気炉を用いた鉄スクラップの再溶解・精錬によるものであり、鉄スクラップ中に存在する亜鉛メッキ鋼板表面の亜鉛は、溶解中に揮発、再酸化され、酸化亜鉛を含む集塵ダストとして回収されている。日本全体のダスト発生量は、年間約50～60万トンにも達しており、自動車用メッキ鋼板スクラップ等の増加により今後とも増加の傾向にある。電気炉製鋼ダスト中には主として鉄と亜鉛の酸化物が含まれており、亜鉛形態としては $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 、 ZnO などから成り、いかに効率よく ZnO と Fe_2O_3 とを分離して、枯渇性希少資源である亜鉛分を回収できるかが重要である。

[0003] 現在、電気炉製鋼ダスト処理として国内外ともに採用されている主流の方法は、Waelz法である（例えば、特許文献1、非特許文献1参照）。Waelz法は、ロータリーキルンを用い、電気炉製鋼ダストに炭材を加え、重油バーナー等で1300℃程度まで加熱して酸化亜鉛を還元し、一旦亜鉛蒸気として揮発させるものである。生成された亜鉛蒸気は、雰囲気中の CO_2 、 O_2 によって再酸化されるため、亜鉛は最終的には粗酸化亜鉛の形で回収され、亜鉛製錬メーカーに供給されている。一方、亜鉛分が抽出された後の残渣は炉外に排出され、一部はクリンカーとして電気炉原料としてリサイクルされるものの、他の大半は路盤材やセメント原料、あるいは埋立て材として

処理されている。最近では、電気炉製鋼メーカーやW a e l z キルン事業者内に保管されるケースが多い。

[0004] W a e l z 法によって亜鉛分が抽出された後の残渣の利用が促進されない大きな理由は、残渣中に含まれる亜鉛の量が多いことによる。電気炉製鋼ダスト中の亜鉛含有量 15.9 ~ 37.4 重量%に対して、残渣中の亜鉛含有量は 0.24 ~ 6.0 重量%に及ぶ（例えば、非特許文献 1 参照）。残渣中の F e 分が多いためセメント原料としての利用は制限されるのは当然である。その他に、炭材由来の硫黄分、スラグ量増加に繋がる S i O₂ 分も利用制限に繋がるが、F e 分を多く含む残渣を鉄鋼原料として利用できないのは、主として亜鉛含有量が多いためである。亜鉛は鉄鋼業の高炉で循環するので、鉄鋼原料として許容される亜鉛含有量の上限値を、0.1 重量%程度としている。このため、W a e l z 法においては、亜鉛の還元を促進するために、炉内温度上昇、還元時間増加で対処しており、エネルギー的にも、経済的にも課題である。

[0005] 残渣中の亜鉛分が多い理由としては、Z n O · F e₂ O₃ が還元する過程で F e₃ O₄、F e O を経由するが、F e O 中に Z n O が固溶して安定化するため、Z n O の還元が進行せず、残渣中に亜鉛が残留しやすいことが主な原因である（非特許文献 2 参照）。熱力学的に認められているこの現象を解決する方法は現在無く、残渣の利用拡大は進んでいない。

[0006] 上述した問題点を解決するために、本発明者らは、電気炉製鋼ダスト中の F e のモル数の 2 倍以上モル数の C a O 分をダストに添加し、空气中で 900℃以上、1000℃以下で、60時間以上、120時間以下に保持することにより、ダスト中の亜鉛主成分である Z n O · F e₂ O₃ を、Z n O と 2 C a O · F e₂ O₃ とに変化させ、生成された Z n O と 2 C a O · F e₂ O₃ とを、両者の磁氣的性質の違いを利用して、高磁場勾配によって磁気分離する方法を提案している（特許文献 2 参照）。しかしながらこの方法は、磁気分離工程に難があり、実用化には至っていない。

[0007] さらに本発明者らは、電気炉製鋼ダストと、その電気炉製鋼ダスト中の F

e のモル数と当量以上のモル数のCaを含むカルシウム化合物とを混合後、非還元性雰囲気中で960℃以上、1100℃以下で1～3時間熱処理して、ZnOと $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とを得る工程と、ZnOと $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とに、ZnOのモル数と当量以上のモル数の鉄粉末を混合し圧粉する工程と、得られた圧粉体を減圧容器の内部で加熱して亜鉛蒸気を発生させ、亜鉛蒸気を冷却凝固して固体の亜鉛片を得る工程等を有する亜鉛回収方法を提案している（特許文献3参照）。しかしながらこの方法は、亜鉛回収のために、熱処理後、さらに多くの工程を必要とする点で難があり、工程数の削減が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平9－268332号公報

特許文献2：特開2009－30121号公報

特許文献3：国際公開第2015／016086号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：「Assessment of chemical sensitivity of Waelz slag」, PERGAMON Waste Management 20 (2000) 115－124

非特許文献2：S.A.Degterov, E.Jak, P.C.Hayes, and A.D.Pelton, Experimental Study of Phase Equilibria and Thermodynamic Optimization of the Fe-Zn-O System, Metall.Mater.Trans.B, 2001, 32, 643－657

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 近年、亜鉛成分を効率よく回収することができる鉄鋼ダストの処理技術が求められている。しかしながら、現在主流のWaelz法は、上述のように

$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元過程で生成される FeO によって亜鉛成分の効率的な回収が阻害され、このため更なる回収効率の向上を実現することが困難であった。

[0011] 以上のような事情に鑑み、本発明の目的は、 Waelz 法よりも効率よく亜鉛成分を回収することができる鉄鋼ダストの処理方法、亜鉛の生産方法及び鉄鋼原料の生産方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成するため、本発明の一形態に係る鉄鋼ダストの処理方法は、亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、上記鉄鋼ダスト中の Fe のモル数と当量以上のモル数の Ca を含むカルシウム化合物を添加し、上記カルシウム化合物が添加された上記鉄鋼ダストを炉内で融液を生成させずに加熱還元する。

これにより、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元過程における FeO の生成を抑制して、鉄鋼ダストから効率よく亜鉛を除去することができる。

[0013] 上記カルシウム化合物は、生石灰(CaO)、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)及び炭酸カルシウム(CaCO_3)の少なくとも1つとすることができる。

[0014] 上記鉄鋼ダストに上記カルシウム化合物を添加する工程では、上記鉄鋼ダスト中の Fe のモル数に対する上記カルシウム化合物中の Ca のモル数の比率が1.3以上1.5以下に調整されてもよい。

[0015] 上記カルシウム化合物が添加された上記鉄鋼ダストを加熱還元する工程では、上記炉内の温度が1200℃未満に調整されてもよい。

[0016] 上記鉄鋼ダストと上記カルシウム化合物を添加する工程では、上記鉄鋼ダストに炭材がさらに添加されてもよい。

[0017] 上記カルシウム化合物が添加された上記鉄鋼ダストを加熱還元する工程では、上記炉内に還元ガスが添加されてもよい。

[0018] 上記炉は、ロータリーキルン、ロータリーハース又はシャフト炉であってもよい。

[0019] 本発明の一形態に係る亜鉛の生産方法は、亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、前記鉄鋼ダスト中の Fe のモル数と当量以上のモル数の Ca を含むカルシウ

ム化合物を添加し、前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを炉内で融液を生成させずに加熱還元することで、亜鉛成分を回収する。

これにより、鉄鋼ダストから効率よく亜鉛を回収し生産することができる。

[0020] 本発明の一形態に係る還元鉄の生産方法は、鉄鋼ダストから亜鉛を分離して還元鉄として回収する還元鉄の生産方法であって、亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、前記鉄鋼ダスト中のFeのモル数と当量以上のモル数のCaを含むカルシウム化合物を添加し、前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを炉内で加熱還元することで、前記鉄鋼ダストから亜鉛を除去する。

これにより、亜鉛含有量の少ない還元鉄を生産することができる。

発明の効果

[0021] 上記鉄鋼ダストの処理方法によれば、Waelz法よりも効率的に亜鉛を回収し、あるいは鉄鋼原料を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施形態において説明する一実験装置を示す模式図である。

[図2]上記実験装置を用いた反応実験後のサンプルのX線回折パターンである。

[図3]本発明の一実施形態において説明する他の実験装置を示す模式図である。

[図4]上記実験装置を用いた反応実験結果のうち、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 生成に及ぼすCa/Feと加熱時間の関係を示す図である。

[図5]上記実験装置を用いた反応実験結果のうち、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 生成に及ぼすCa/Feと加熱温度の関係を示す図である。

[図6]本発明の一実施形態において説明する更に他の実験装置を示す模式図である。

[図7]上記実験装置を用いた反応実験結果及び比較例の実験結果を示す図である。

[図8]図6に示す実験装置を用いた反応実験後の実施例に係るサンプルのX線

回折パターンである。

[図9]図6に示す実験装置を用いた反応実験後の比較例に係るサンプルのX線回折パターンである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。

[0024] 本発明の一実施形態に係る鉄鋼ダスト（電気炉製鋼ダスト）の処理方法、亜鉛の生産方法及び鉄鋼原料の生産方法は、

亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、上記鉄鋼ダスト中のFeのモル数と当量以上のモル数のCaを含むカルシウム化合物を添加する工程と、

上記カルシウム化合物が添加された上記鉄鋼ダストを炉内で加熱還元する工程と、を有する。

加熱還元する工程では、上記鉄鋼ダストを溶解させることなく、つまり融液を生成させることなく、鉄鋼ダストを加熱還元する。

[0025] 上記各方法において、ダスト中の亜鉛主成分であるジンクフェライト（ $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ）は、所定以上の量のカルシウム化合物の添加により、酸化亜鉛（ ZnO ）とダイカルシウムフェライト（ $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ）とに変化し、酸化亜鉛（ ZnO ）の還元により亜鉛が蒸発する。一方、 $ZnO \cdot Fe_2O_3$ から $2CaO \cdot Fe_2O_3$ への反応を経ることで、従来主流のWaelz法のように $ZnO \cdot Fe_2O_3$ を直接的に還元する場合と比較して、酸化鉄（II）（ FeO ）の生成が阻止され、あるいは FeO の生成が抑制される。その結果、Waelz法と比較して、 FeO 中へ固溶する ZnO の量が極力少なくなり、亜鉛回収量も向上する。

したがって本実施形態によれば、Waelz法よりも効率よく亜鉛を回収することができるとともに、亜鉛含有量が少ない残渣を回収することができる。

[0026] 鉄鋼ダストは、使用済みの鉄鋼製品などからの亜鉛の唯一のリサイクルルート of 担い手として機能している。この点、本発明の処理方法によれば、鉄鋼ダストから亜鉛をより多く回収できるため、鉄鋼ダストを亜鉛のリサイク

ル源として更に有効に活用することが可能となる。

[0027] また、本発明の処理方法によれば、鉄鋼ダストから亜鉛を多く回収することにより、残渣の亜鉛含有量を鉄鋼原料として許容される亜鉛含有量の上限値 0.1 重量%以下とすることができるため、残渣を鉄鋼原料として利用可能となる。したがって、鉄鋼ダストを、亜鉛のみならず鉄のリサイクル源としても活用できる。

[0028] つまり、高炉で生成された電気炉製鋼ダストに本発明の処理を行って得られる残渣を、鉄鋼原料として高炉投入することができる。したがって、本発明の処理方法を用いることによって、鉄鋼材料の循環利用が可能となり、鉄鋼材料における循環型のマテリアルフローを構築することが可能となる。

[0029] また、本発明の処理方法では上記の工程を経るため、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量（重量%）が FeO の含有量（重量%）よりも多いという特徴的な組成の残渣が得られる。この残渣を鉄鋼原料として利用する際には、残渣に含まれる $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量に応じて、高炉に投入するカルシウム化合物の添加量を少なくすることができる。

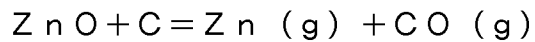
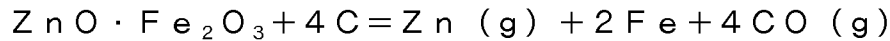
[0030] 表 1 は、本発明の鉄鋼材料の組成と従来の Waelz 法のクリンカーの組成の一例を示している。表 1 中の数値の単位は「重量%」である。本発明の鉄鋼原料では、亜鉛の含有量が少なく、 FeO が実質的に含まれておらず、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が含まれている。また、 CaO は、 SiO_2 や Al_2O_3 等と化合した状態で存在している。一方、従来の Waelz 法のクリンカーでは、亜鉛及び FeO の含有量が多く、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が実質的に含まれていない。

[0031] [表1]

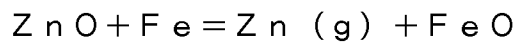
	Zn	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	MFe	CaO
本発明の鉄鋼原料	0.07	52.6	—	—	17.2
従来ウェルツ法クリンカー	1.25	—	19.3	30.0	10.0

[0032] 従来主流の Waelz 法では、 Ca 分を添加しないか、添加量が少ないため、炭材を用いて還元する場合、ダスト中の $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 ZnO 、 F

Fe_2O_3 は、炭材中のカーボン（C）と下記の反応を起こす。



[0033] Waelz法における1200～1300℃の温度範囲では、 Fe_2O_3 の還元反応が速く、Feが生成する。その結果、このFeとZnOが下記の反応を起こし、FeOが生成する。



[0034] このFeO中に、還元される前のZnOが固溶し、ZnOの還元を阻害する。従って、Waelz法では、前述したように残渣中のZnが0.24～6.0重量%含まれることになる。これが原因で、Waelz法の残渣を例えば鉄鋼原料として再利用することは難しい。発明者らは、従来のWaelz法の課題を明確にするために、本発明の方法に対する比較例として実験を行った。これに関しては後述する。

[0035] [カルシウム化合物の添加工程]

本実施形態では、ダストに上記所定量のCaを含むカルシウム化合物を添加することにより、加熱還元工程において $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ をZnOと $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変化させる。すなわち本実施形態の基本的な考え方は、 Fe_2O_3 の還元反応によるFeOの生成を抑制するために、ダスト中に存在する $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_2O_3 を、全量 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換させるために十分な量のCaを含むカルシウム化合物を添加することにある。

[0036] 本発明者らはまず、当該加熱還元工程における $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ からのFeOの生成の有無を図1に示す自製の実験装置1を用いて確認した。実験装置1は、電气管状炉で構成される。図1において符号2は、炉内に還元ガス（水素とアルゴンの混合ガス）の気流を形成するための石英管、符号4は、炉内にサンプル3をセットするためのアルミナポート、符号5は、炉内温度を検出する熱電対である。なお発熱体の図示は省略している。

[0037] サンプルとして、試薬で合成した $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と試薬のZnOとを

モル比 1 : 1 で混合したサンプルを加圧して直径 10 mm、高さ 10 ~ 15 mm のブリケットを作製した。続いて、このサンプルを炉内にセットし、水素ガス気流中で 600℃、1 時間の還元を行った。

- [0038] 還元後のサンプルの X 線回折結果を図 2 に示す。2 CaO · Fe₂O₃ から直接 Fe が生成しており、FeO を経由しないことが分かる。即ち、Waelz 法において課題であった ZnO が固溶して安定化してしまう FeO が生成することではなく、残渣中の亜鉛が大幅に減少すると期待される。また同時に、亜鉛の回収効率の向上が図れると期待される。
- [0039] カルシウム化合物は、上述のようにダスト中に存在する ZnO · Fe₂O₃ と Fe₂O₃ を全量 2 CaO · Fe₂O₃ に変換させるために十分な量の Ca を含む必要がある。一方、混合される Ca 分は、2 CaO · Fe₂O₃ の生成だけに利用されるわけではなく、ダスト中に含有される SiO₂ や Al₂O₃ 等との化合物の生成にも消費される。
- [0040] ダスト中の Fe 分が全量 2 CaO · Fe₂O₃ に変換されるのに必要な Fe 分のモル数に対する Ca 分のモル数の比率を 1.0 とした場合、SiO₂ 及び Al₂O₃ がゼロならば、理論的にはこの 1.0 の数値で目的が達成できるはずである。しかし、SiO₂ 及び Al₂O₃ が存在すれば、CaO · SiO₂ 及び CaO · Al₂O₃ 等の化合物生成のために Ca 分が余分に必要である。
- [0041] 表 2 に代表的な電気炉製鋼ダストの化学組成例を示す。ダスト種類 A ~ E から、CaO · SiO₂ 及び CaO · Al₂O₃ の化合物生成のために必要な Ca 分を計算すると、2 CaO · Fe₂O₃ に変換するのに必要な Ca 分の比率 1.0 に対して、0.05 ~ 0.10 余分に Ca 分が必要である。さらに、2 CaO · SiO₂ 及び 3 CaO · Al₂O₃ の化合物生成のために必要な Ca 分の余分は、0.11 ~ 0.23 となる。従って、2 CaO · Fe₂O₃ に変換するのに必要な Ca 分の比率は、上述した余分の最大値を加算して 1.23 となる。

[0042]

[表2]

ダスト種類	Zn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
A	22.7	35.8	4.62	2.32
B	43.3	20.9	3.59	1.81
C	24.9	31.1	3.87	1.95
D	39.4	20.6	1.99	1.00
E	35.7	28.3	2.35	1.18

(単位: 重量%)

[0043] しかし、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換するのに必要なCa分の比率1.0 (SiO_2 及び Al_2O_3 に消費されるCa分を加算すると1.23)の値は、あくまでも化学当量の値であり、ダスト中に混合されたCa分とダスト中の $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_2O_3 の接触機会等を考慮すると、この値よりさらに大きくなることが予想される。

[0044] そこで本発明者らは、図3に示す実験装置6を用いて、ダスト中の $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_2O_3 を、全量 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換させるために必要なCaを含むカルシウム化合物の添加量について検討した。実験装置6は電気炉で構成される。図3において符号7は、炉内を加熱する発熱体、符号8は、炉内温度を検出する熱電対、符号9は、サンプル10を収容するアルミナルツボである。

[0045] サンプル10として、 $\text{Zn}=22.4$ 重量%、 $\text{Fe}=26.5$ 重量%、 $\text{SiO}_2=4.70$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3=2.36$ 重量%の電気炉製鋼ダストに、試薬のCaOを添加し、加圧した直径10mm、高さ約10mmのブリケットを作製した。続いて、このサンプルを炉内にセットし、大気開放の雰囲気中で700～1100℃、1～7時間の加熱を行い、ダスト中の全亜鉛に対するZnOの比率の変化を測定した。また、ダスト中Fe分のモル数に対する添加するCa分のモル数を1.0～1.4まで変更した。

[0046] 加熱後の分析結果を図4及び図5に示す。図4は、加熱温度1000℃におけるダスト中の全亜鉛に対するZnOの比率と反応時間との関係を示し、図5は、反応時間5時間におけるダスト中の全亜鉛に対するZnOの比率と加熱温度との関係を示している。加熱前におけるサンプル中の全亜鉛に対す

る ZnO の比率は、0.337 であった。

[0047] なお、 ZnO の比率測定方法には3種類の溶解法を用いた。その溶解法は、イオン交換水による浸出、10ミリリットルの酢酸アンモニウムと5gの塩化アンモニウムと25ミリリットルの水とを混合した溶液による浸出、及びアルカリ熔融法である。イオン交換水は ZnCl_2 のみを溶かし、上記溶液は ZnO と ZnCl_2 を溶かす。そしてアルカリ熔融は全ての亜鉛化合物を溶かすため、これらの溶液による浸出結果を用いることで ZnO の濃度を求め、比率に換算した。

[0048] 電気炉製鋼ダスト中の $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が、 CaO を添加することにより $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と ZnO に変換される。図4及び図5の縦軸に示すように、所定時間以上あるいは所定温度以上で、ダスト中の全亜鉛に対する ZnO の比率がほぼ1.0に近い値で一定となっている。このことは、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が全量 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換されていることを表している。なお、縦軸が1.0にならないのは、ダスト中に亜鉛のその他の形態（例えば ZnCl_2 ）が含まれているからであると推定される。

[0049] 図4によると、1.0時間で反応はほぼ終了している。図5によると、温度が高くなるほど全量 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換されるCa分とFe分のモル比（図中 Ca/Fe ）が高くなり、1100℃では $\text{Ca}/\text{Fe} = 1.3$ 以上で全量 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変換されることが分かる。

[0050] 上述のように、Feのモル数に対するCaのモル数の比率（図中 Ca/Fe ）を1.3以上とすることで、ダイカルシウムフェライト（ $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）をより効率よく生成することができる。Fe分に対するCa分のモル比の上限は特に限定されないが、あまり多量のCa分を添加すると、炉内の装入物量が増加して加熱に要するエネルギーが大となる。このような観点から、Fe分に対するCa分のモル比は、1.5以下であることが好ましく、1.4以下であることが更に好ましい。Fe分に対するCa分のモル比は、勿論この値に限定されることはなく、ダスト中に含まれる SiO_2 や Al_2O_3 の量等に応じて、適宜変更することが可能である。

[0051] 上記カルシウム化合物には、例えば、生石灰 (CaO)、消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、炭酸カルシウム (CaCO_3) 等を単独で、又はこれらを組み合わせて、用いることができる。これらのカルシウム化合物は、比較的入手性に優れるため、コスト的に有利である。

[0052] 消石灰は 517°C で分解して CaO を生成し、炭酸カルシウムは 885°C で分解して CaO を生成する。図5に示すように、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 700°C では既にかんりの量が生成し、 900°C ではほぼ生成を完了するほど反応が速くなるので、 Ca を含むカルシウム化合物の種類によらない。

[0053] なお図3～図5に示す実験例において加熱雰囲気を大気としたのは、 ZnO の還元を阻止してダスト中の全亜鉛に対する ZnO の比率を測定するためである。還元加熱下においても上記の各 Ca 比率における $\text{ZnO} / 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成効率と反応時間及び加熱温度との関係については図4及び図5と同様の結果が得られることが、本発明者らによって確認されている。

[0054] [加熱還元工程]

ダスト中の $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が ZnO と $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とに分離された後、炉内で加熱還元される。これによりダスト中の亜鉛成分が蒸発する。したがって別途の還元工程を必要とすることなく、亜鉛を回収することができる。同時に、亜鉛成分が減少した残渣（鉄鋼原料）を得ることができる。

[0055] カルシウム化合物が添加されたダストを加熱還元する方法は特に限定されず、ダストに炭材がさらに混合されてもよいし、炉内に還元ガスが添加されてもよい。炭材としては、典型的には、石炭、グラファイト、コークス等の炭素質材料が挙げられる。還元ガスとしては、典型的には、水素のほか、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素が挙げられる。

[0056] 加熱還元炉も特に限定されず、典型的には、ロータリーキルン、ロータリーハースが用いられるが、シャフト炉が用いられてもよい。炉内の圧力は大気圧でもよいし、減圧雰囲気であってもよい。

[0057] 還元加熱工程における炉内温度は、 1200°C 未満が好ましい。図5に示すように、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 700°C では既にかんりの量が生成し、 9

00℃でほぼ生成を完了する（Ca／Feが1.3以上の場合）。従って温度が高いほど生成速度は速くなることから高温の方が好ましい。一方、CaOとFe₂O₃の間には、1205℃で融液を生成する組成があり、この融液を起点として、炉内に付着物が生成される。そこで本実施形態では、炉内に温度分布があることを考慮して、炉内温度を1200℃未満、好ましくは1100℃程度に調整する。

[0058] 一例として、株式会社豊栄商会製のロータリーキルンに、電気炉製鋼ダストに対してCa／Fe＝1.4となるように消石灰（Ca(OH)₂）を混合し、ブリケット（約10mm×30mm）状に成形したサンプルを装入した。炉内温度1230℃の運転条件で、キルン内レンガ面の温度が最大1129℃に達した状態では、運転終了冷却後、キルン内レンガ面に黒色の強固な付着物が生成していた。また、炉内温度1195℃の運転条件で、キルン内レンガ面の温度を最大1096℃に調整したときは付着物が生成していなかった。

[0059] 回収される亜鉛成分は、典型的には金属亜鉛であるが、酸化亜鉛等の亜鉛化合物であってもよい。回収方法は特に限定されず、例えば、炉内又は炉外に設置した低温体（冷却パイプ、冷却パネル等）に、ダストから揮発した亜鉛蒸気を接触、凝縮させる方法が挙げられる。

[0060] 本実施形態におけるダストの加熱還元処理は、上述のようにダストを還元性雰囲気中で加熱し、あるいは炭材の共存下で加熱することで、ダスト中の酸化亜鉛を還元し、ダストから亜鉛を揮発させる。これにより亜鉛成分の少ない高品位の残渣を得ることができる。また本実施形態によれば、ダストから効率よく亜鉛成分を回収することができる。

[0061] 以上のように本実施形態によれば、Waelz法で課題であった残渣中の亜鉛を大幅に低減でき、電気炉製鋼ダストの残渣をスクラップと混合せずに鉄鋼原料として再利用することが可能となる、電気炉製鋼ダスト等の亜鉛含有ダストからの亜鉛回収方法を提供することができる。さらに、Waelz法で課題であった、炉内温度上昇を抑制でき、かつ還元時間も著しく短縮で

きるので、エネルギー的、経済的にも効率的な亜鉛回収方法を提供できる。

実施例

[0062] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0063] サンプルとして、 $Zn = 22.4$ 重量%、 $Fe = 26.5$ 重量%、 $SiO_2 = 4.70$ 重量%、 $Al_2O_3 = 2.36$ 重量%、塩素 = 3.75 重量%の電気炉製鋼ダストに、炭材として黒鉛粉末を添加し、さらに試薬の CaO を添加したサンプルを加圧して直径 10 mm 、高さ約 10 mm のブリケットを製作した。ダスト中 Fe 分のモル数に対する添加する Ca 分のモル数の比率を 1.4 とした。

[0064] 続いて上記サンプルを本発明者等が自製した図 6 に示す実験装置 11 を用い、窒素気流中で 1100°C 、15 分の加熱を行った。比較例として、 CaO を含まない実験も実施した。実施例及び比較例における黒鉛粉末及び CaO の配合量を表 3 に示す。

[0065] [表3]

	配合		
	製鋼ダスト	黒鉛粉末	生石灰
実施例	1.37	0.12	0.51
比較例	1.37	0.12	—

(単位:g)

[0066] 図 6 に示すように実験装置 11 は、内部に炉室を形成する石英管 12 と、石英管 12 の周囲が配置された発熱体 13 と、サンプル 14 を支持するアルミナボート 15 と、石英管 12 の直上位置において炉内にセットされたアルミナボート 15 をワイヤーで懸吊支持しつつサンプル 13 の重量変化を検出する歪ゲージ 16 とを有する。なお符号 17 は熱遮蔽板、18 は熱電対、19 は耐火レンガである。

[0067] 実験装置内のサンプルの加熱時における重量減少の経時変化を図 7 に示す。図中、実線は実施例に係るサンプルの重量変化を、破線は比較例に係るサンプルの重量変化を、そして一点鎖線は熱電対 18 で測定された炉内温度を

それぞれ示している。

[0068] 実施例に係るサンプル（CaOあり）は、比較例（CaOなし）に比べて重量減少速度が速い。これは、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成により分離したZnOが、比較例における $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ よりも還元速度が速いためである。このことから本発明は、Waelz法よりも低温でかつ短時間でZnOを還元することができるため、エネルギー的にも経済的にも有利であることが確認される。

[0069] また、実験終了後の残渣の亜鉛分を分析した結果を表4に示す。本実施例では0.07重量%（脱亜鉛率99.7%）であり、比較例の4.61重量%（脱亜鉛率87.8%）と対比すると、顕著な亜鉛残留量の減少が認められ、本発明の優れた効果が実証されている。

さらに、実験終了後の残渣の塩素の分析結果によると、本発明による実施例では0.05重量%（脱塩素率98.8%）であり、比較例の1.65重量%（脱塩素率74.1%）と対比すると、顕著な塩素含有量の減少が認められた。つまり本発明によれば、亜鉛だけでなく塩素の除去率も高いことが確認された。

[0070] [表4]

	残 渣	
	亜 鉛	塩 素
実施例	0.07wt%（脱亜鉛率99.7%）	0.05wt%（脱塩素率98.8%）
比較例	4.61wt%（脱亜鉛率87.8%）	1.65wt%（脱塩素率74.1%）

[0071] さらに、残渣のFe分、Ca分の分析値より、Caのモル数と、電気炉製鋼ダスト中のFeのモル数の比率（Ca/Fe）を計算したところ、表5が得られた。表5におけるFe及びCaOの数値の単位は「重量%」である。表5から、本実施例（CaOあり）に係る（Ca/Fe）の値は、比較例（CaOなし）のそれよりも高いことが分かる。

[0072] [表5]

	Fe	CaO	Ca/Fe
実施例	31.10	49.30	1.58
比較例	45.49	8.99	0.20

[0073] 図8は、実施例における還元後のサンプルのX線回折パターンであり、図9は、比較例における還元後のサンプルのX線回折パターンである。

[0074] 図8に示すように、カルシウム化合物を混合した電気炉製鋼ダストを加熱還元した場合、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成が優先して起こり、 FeO の生成はわずかであった。この FeO 中に ZnO が固溶されていないことは、前述したように、残渣の亜鉛分の分析（0.07重量%しか含まれていない）で確認されている。

[0075] 一方、図9に示すように、カルシウム化合物を混合しない比較例については、検出されたのは Fe と FeO のみである。 FeO の回折パターンは、他成分の固溶によると思われるピークシフトを示しており、前述した残渣の亜鉛分の分析で確認された4.61重量%という高い値の亜鉛分は、 ZnO として存在せず FeO 中に固溶していると推定される。

[0076] ここで、実施例（図8）において比較例（図9）よりも FeO の生成量が少ない理由は、 CaO と $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ との反応が進む分、 FeO の生成が抑制されるためであると考えられる（図2を参照して説明した実験例参照）。

また、実施例において FeO が生成する理由は、 CaO と $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ との反応の完了前に、一部の Fe_2O_3 による FeO への還元が進行するためであると推定される。

さらに、微量ながらも生成された FeO に ZnO が固溶しにくい理由は、比較例における $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ から ZnO が生成される速度よりも、実施例における ZnO と $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成される速度の方が、速いからであると考えられる。

[0077] 以上のように、本実施例によれば、鉄鋼原料として許容される亜鉛含有量の上限值0.1重量%以下となるため、鉄鋼原料としての大幅利用が期待される。また、操業温度の低下、還元時間の著しい短縮にも繋がり、エネルギー的にも、経済的にも効率的な亜鉛回収方法として、拡大することが期待できる。

[0078] また、本発明によって亜鉛とFeとを良好に分離できることを確認するための実験を行った。

株式会社豊栄商会製のロータリーキルンに、電気炉製鋼ダストに対して $\text{Ca}/\text{Fe} = 1.4$ となるように消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)を混合し、ブリケット(約 $10\text{mm} \times 30\text{mm}$)状に成形したサンプルを装入した。キルン内レンガ面の温度が最大 1120°C に達した状態から6時間後に運転を停止し、冷却後の各物質の分析を行ったところ、表6に示すように、ブリケットは揮発凝縮物とキルン内残渣に分離され、揮発凝縮物に亜鉛が、キルン内残渣にFeが濃縮し、亜鉛とFeが極めて良好に分離された結果を得た。なお、表6中の数値の単位は「重量%」である。

[0079] [表6]

	Zn	Fe	Pb	Cl	F
製鋼ダスト	20.48	21.43	1.56	2.70	0.95
揮発凝縮物	55.10	0.47	6.56	15.38	1.29
キルン内残渣	0.98	21.60	0.01	0.02	0.11

[0080] [参考例]

なおWaelz法においては、ロータリーキルン内の付着物生成の抑制等を目的として、電気炉製鋼ダストにCa分を添加する技術が提案されている。例えば、特公平2-47529号公報には、付着物生成抑制、電気炉製鋼ダスト中のフッ素等のハロゲン分の除去率向上を目的として、 CaO/SiO_2 が重量比で2.5以上とする例(以下、技術1)が開示されており、特開2003-342649号公報には、ZnOの還元促進を目的として、 $\text{CaO}/\text{炭材}$ を質量比で0.03以上、好ましくは0.13以上とする例(以下、技術2)が開示されており、さらに特開2013-159797号公報には、付着物生成抑制のため、 CaO/SiO_2 を重量比で1.5以上とし、かつCaO源の粒度を、 -0.2mm 比率が80質量%以上となるように調整する例が開示されている。

[0081] しかしながら、これら技術で提案されているCa分の添加量は、本発明に比べてかなり少ない。一例として、上記技術1, 2におけるダスト中のFe

分、Ca分のデータから、Caのモル数と、電気炉製鋼ダスト中のFeのモル数の比率を計算すると表7のとおりとなる。表7において「ウェルツ」のデータは上記非特許文献1に記載のデータであり、「四阪」のデータは、「四阪工場における製鋼煙灰処理」(Journal of MMIJ, Vol. 123 (2007) No. 12 726-729)に記載のデータである。表7におけるCa/Fe以外の数値の単位は「重量%」である。表7に示すように、Waelz法におけるCa分の添加量は、Ca/Feの比率で0.19から0.63あり、本発明と比較して著しく低い値であることが明らかである。

[0082] [表7]

	ウェルツ					四阪	技術1	技術2	
CaO	7.58	15.3	7.7	13.1	23.5	10	10.3	7.7	5.9
T.Fe	—	—	—	—	—	50	26.8	12.1	31.1
M.Fe	17.2	24.9	23.2	23.3	6.21	30	—	—	—
FeO	6.62	3.47	6.75	21.5	39.7	—	—	—	—
Ca/Fe	0.34	0.55	0.27	0.33	0.63	0.20	0.38	0.63	0.19

符号の説明

[0083] 1, 6, 11…実験装置

請求の範囲

- [請求項1] 亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、前記鉄鋼ダスト中のFeのモル数と当量以上のモル数のCaを含むカルシウム化合物を添加し、
前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを炉内で融液を生成させずに加熱還元する
鉄鋼ダストの処理方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の鉄鋼ダストの処理方法であって、
前記カルシウム化合物は、生石灰(CaO)、消石灰(Ca(OH)₂)及び炭酸カルシウム(CaCO₃)の少なくとも1つを含む
鉄鋼ダストの処理方法。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の鉄鋼ダストの処理方法であって、
前記鉄鋼ダストに前記カルシウム化合物を添加する工程では、前記鉄鋼ダスト中のFeのモル数に対する前記カルシウム化合物中のCaのモル数の比率が1.3以上1.5以下に調整される
鉄鋼ダストの処理方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1つに記載の鉄鋼ダストの処理方法であって、
前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを加熱還元する工程では、前記炉内の温度が1200℃未満に調整される
鉄鋼ダストの処理方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1つに記載の鉄鋼ダストの処理方法であって、
前記鉄鋼ダストに前記カルシウム化合物を添加する工程では、前記鉄鋼ダストに炭材がさらに添加される
鉄鋼ダストの処理方法。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか1つに記載の鉄鋼ダストの処理方法であって、
前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを加熱還元する

工程では、前記炉内に還元ガスが添加される
鉄鋼ダストの処理方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1つに記載の鉄鋼ダストの処理方法であって、

前記炉は、ロータリーキルン、ロータリーハース又はシャフト炉である

鉄鋼ダストの処理方法。

[請求項8] 亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、前記鉄鋼ダスト中のFeのモル数と当量以上のモル数のCaを含むカルシウム化合物を添加し、

前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを炉内で融液を生成させずに加熱還元することで、亜鉛成分を回収する

亜鉛の生産方法。

[請求項9] 請求項8に記載の亜鉛の生産方法であって、

前記鉄鋼ダストに前記カルシウム化合物を添加する工程では、前記鉄鋼ダスト中のFeのモル数に対する前記カルシウム化合物中のCaのモル数の比率が1.3以上1.5以下に調整される

亜鉛の生産方法。

[請求項10] 請求項8又は9に記載の亜鉛の生産方法であって、

前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを加熱還元する工程では、前記炉内の温度が1200℃未満に調整される

亜鉛の生産方法。

[請求項11] 鉄鋼ダストから亜鉛を分離して鉄鋼原料として回収する鉄鋼原料の生産方法であって、

亜鉛を含有する鉄鋼ダストに、前記鉄鋼ダスト中のFeのモル数と当量以上のモル数のCaを含むカルシウム化合物を添加し、

前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを炉内で融液を生成させずに加熱還元することで、前記鉄鋼ダストから亜鉛を除去する

鉄鋼原料の生産方法。

[請求項12]

請求項11に記載の鉄鋼原料の生産方法であって、

前記鉄鋼ダストに前記カルシウム化合物を添加する工程では、前記鉄鋼ダスト中のFeのモル数に対する前記カルシウム化合物中のCaのモル数の比率が1.3以上1.5以下に調整される

鉄鋼原料の生産方法。

[請求項13]

請求項11又は12に記載の鉄鋼原料の生産方法であって、

前記カルシウム化合物が添加された前記鉄鋼ダストを加熱還元する工程では、前記炉内の温度が1200℃未満に調整される

鉄鋼原料の生産方法。

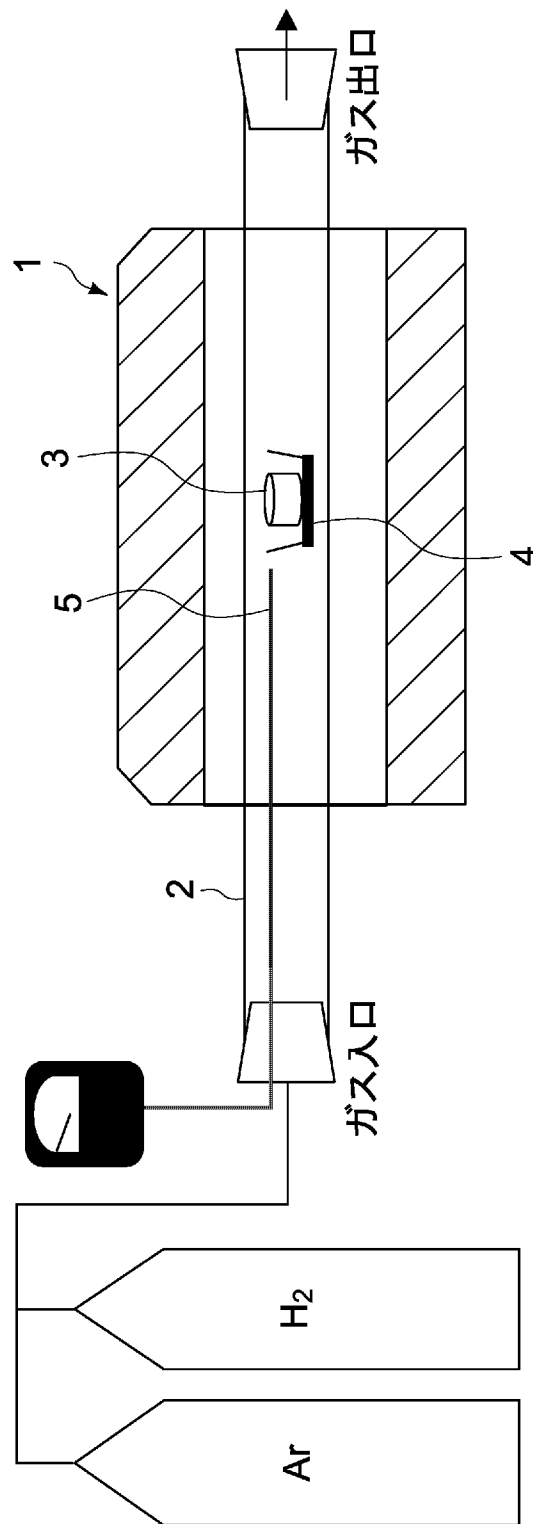
[請求項14]

亜鉛の含有量が0.1重量%以下であり、

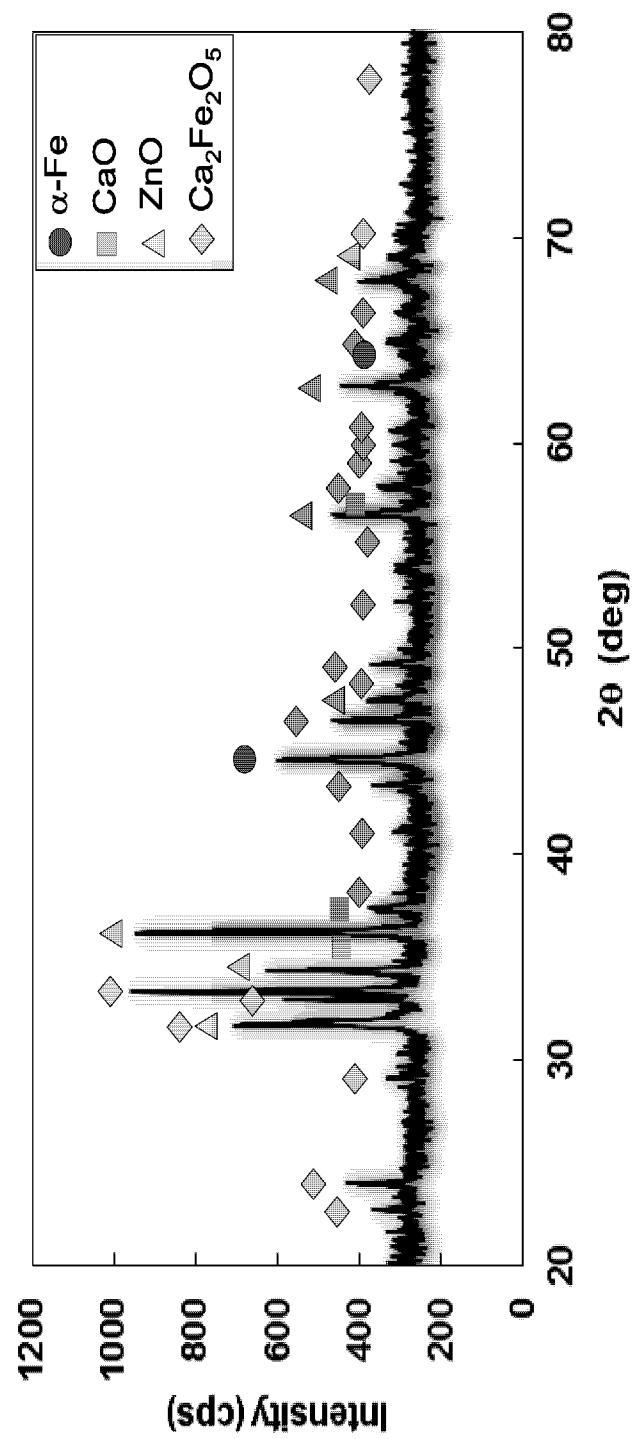
ダイカルシウムフェライト($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)の含有量(重量%)が多く、酸化鉄(II)(FeO)の含有量(重量%)が少ない

鉄鋼原料。

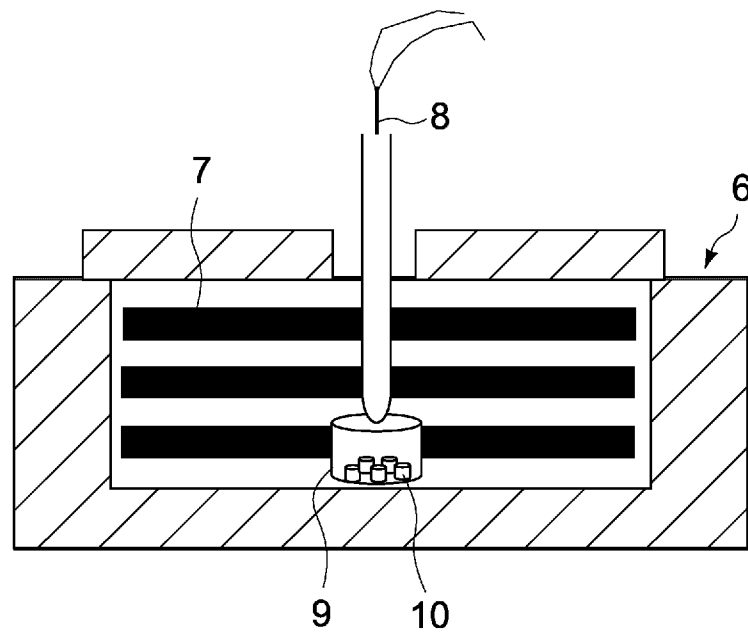
[図1]



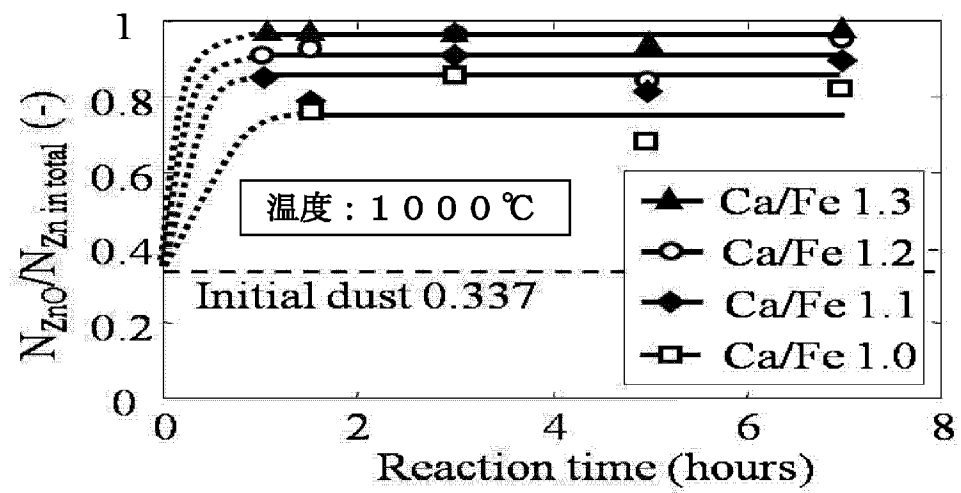
[図2]



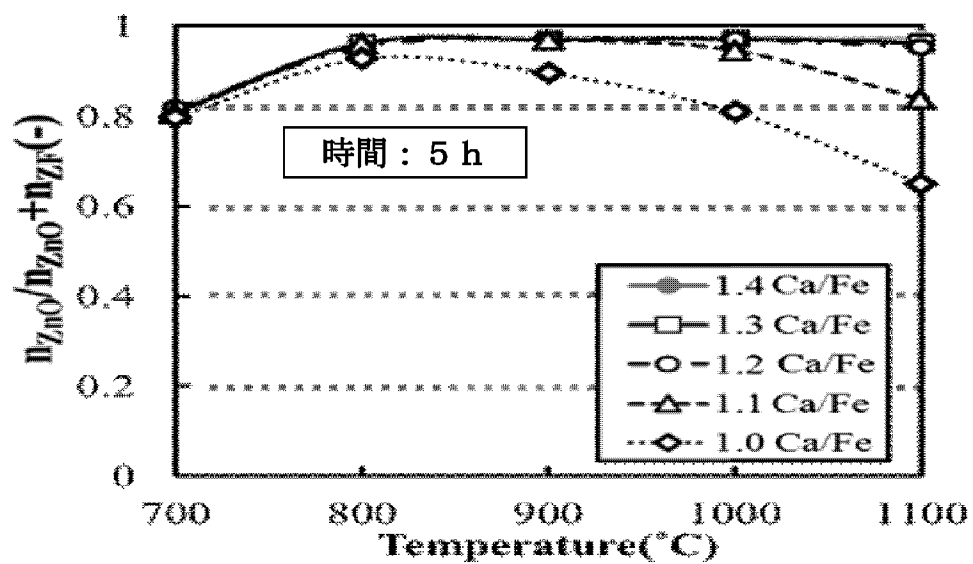
[図3]



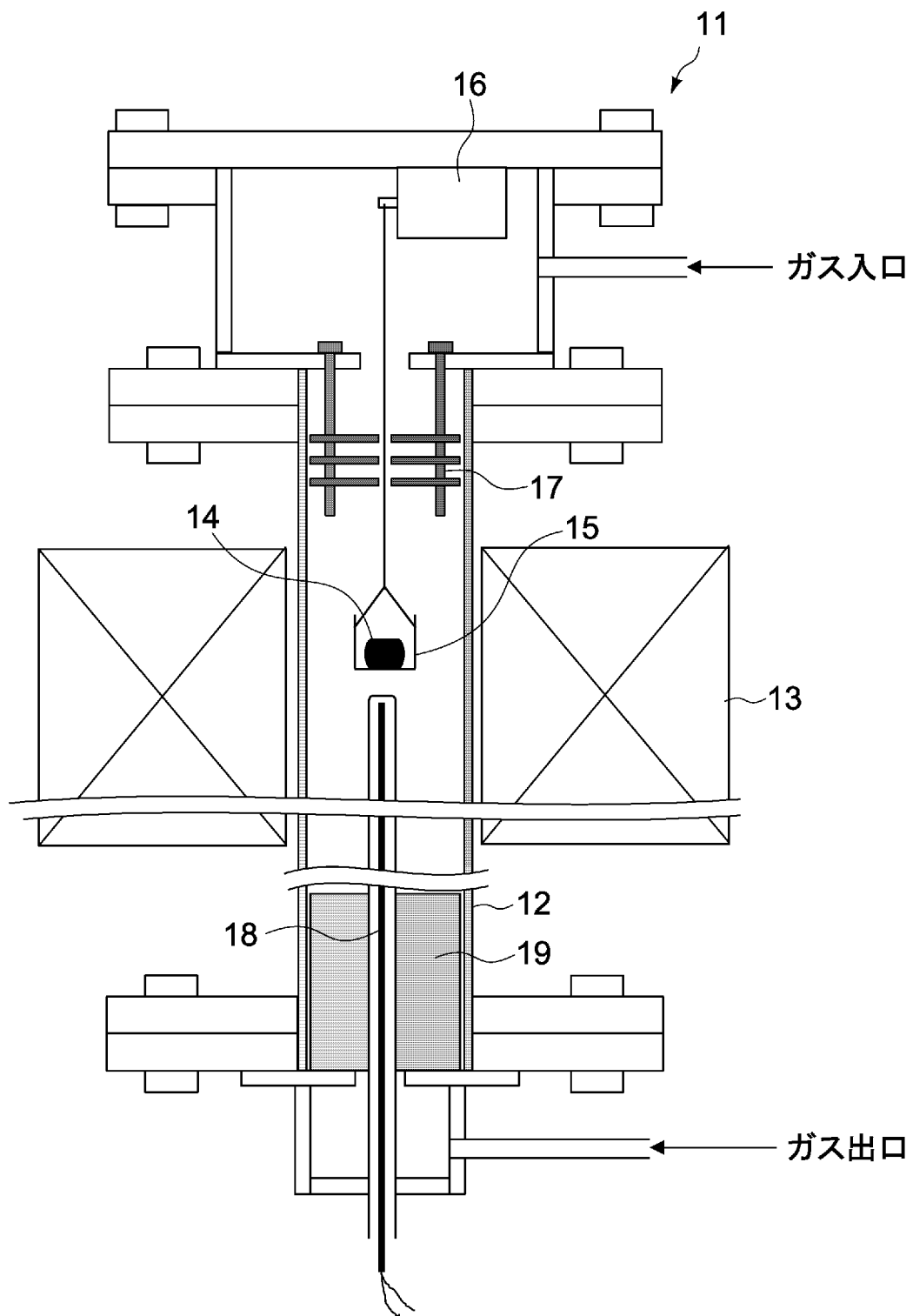
[図4]



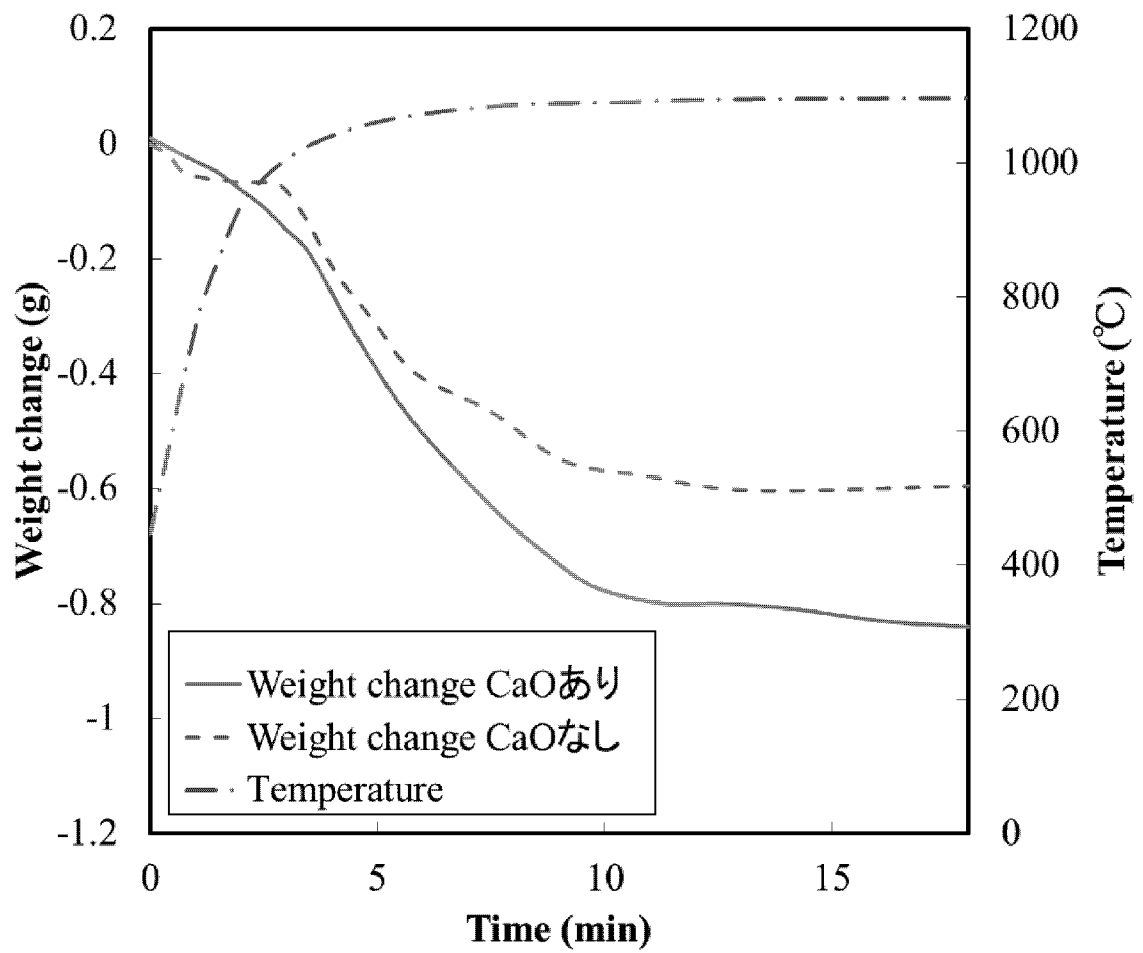
[図5]



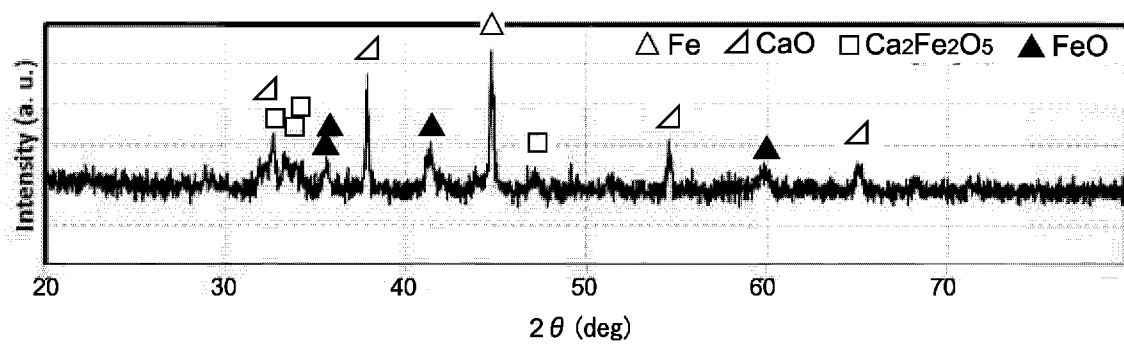
[図6]



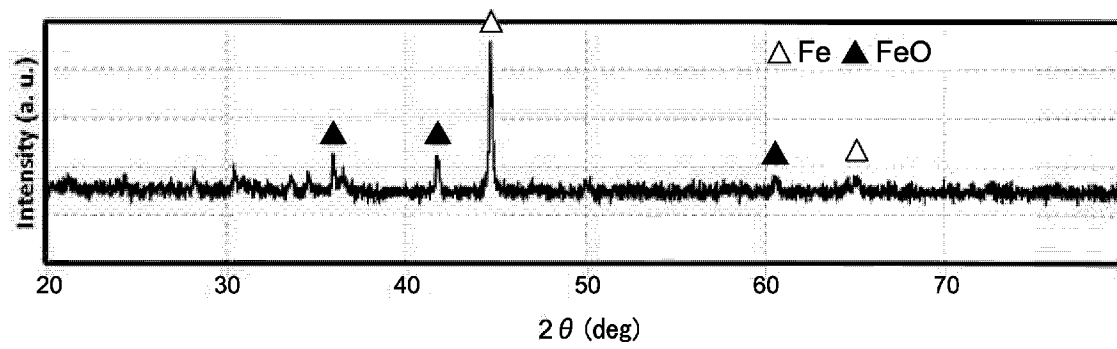
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B7/02(2006.01)i, C21B13/08(2006.01)i, C21B13/12(2006.01)i, C22B5/10(2006.01)i, C22B19/30(2006.01)i

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)

C22B7/02, C21B13/08, C21B13/12, C22B5/10, C22B19/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2015/016086 A1 (Tohoku University), 05 February 2015 (05.02.2015), claims; paragraphs [0041], [0051] & US 2016/0177416 A claims; paragraphs [0046], [0058] & EP 3029166 A & KR 10-2016-0034927 A	14 1-13
A	CHAIRAKSA Romchat et al., New Zinc Recovery Process from EAF Dust by Lime Addition, Iron & Steel Technology Conference Proceedings, 2010. 05.03, vol.1, pp271-281	1-14
A	JP 2003-27155 A (Topy Industries Ltd.), 29 January 2003 (29.01.2003), claims; paragraphs [0019], [0024], [0032] (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
29 May 2017 (29.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22B7/02(2006.01)i, C21B13/08(2006.01)i, C21B13/12(2006.01)i, C22B5/10(2006.01)i, C22B19/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22B7/02, C21B13/08, C21B13/12, C22B5/10, C22B19/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2015/016086 A1 (国立大学法人東北大学) 2015.02.05, 特許請求の範囲, [0041], [0051] & US 2016/0177416 A, Claims, [0046], [0058] & EP 3029166 A & KR 10-2016-0034927 A	14 1-13
A	CHAIRAKSA Romchat et al., New Zinc Recovery Process from EAF Dust by Lime Addition, Iron & Steel Technology Conference Proceedings, 2010.05.03, vol.1, pp271-281	1-14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

9537

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-27155 A (トピー工業株式会社) 2003.01.29, 特許請求の範囲, [0019], [0024], [0032] (ファミリーなし)	1-14