

(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2010-504423

(P2010-504423A)

(43) 公表日 平成22年2月12日 (2010.2.12)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C25C 1/10 (2006.01)</b>	C 2 5 C 1/10 Z	4 K O 5 8
<b>C25C 3/26 (2006.01)</b>	C 2 5 C 3/26	
<b>C25C 7/02 (2006.01)</b>	C 2 5 C 7/02 3 0 3	
<b>C25C 7/04 (2006.01)</b>	C 2 5 C 7/02 3 0 6	
<b>C25C 7/06 (2006.01)</b>	C 2 5 C 7/04 3 0 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-528559 (P2009-528559)  
 (86) (22) 出願日 平成19年1月9日 (2007.1.9)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年3月10日 (2009.3.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2007/000026  
 (87) 国際公開番号 W02008/034212  
 (87) 国際公開日 平成20年3月27日 (2008.3.27)  
 (31) 優先権主張番号 2,560,407  
 (32) 優先日 平成18年9月21日 (2006.9.21)  
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)  
 (31) 優先権主張番号 60/826,453  
 (32) 優先日 平成18年9月21日 (2006.9.21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

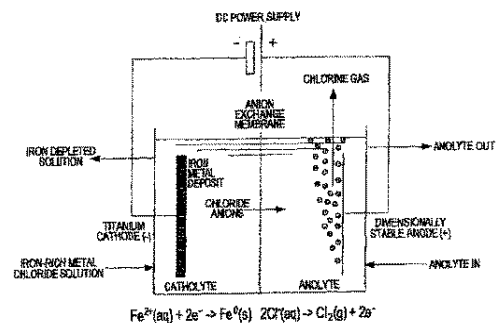
(71) 出願人 509069261  
 キュイターフェル エ チタン インコー  
 ポレイティド  
 カナダ国, ケベック ジ3エール 1エム  
 6, ソレル トレイシー, ルート マリー  
 -ピクトラン 1625  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄分の豊富な金属塩化物の廃棄物からの金属鉄および塩素価値の回収のための電気化学的方法

(57) 【要約】

鉄の水素過電圧より高い水素過電圧を有するカソードを備え、そして約2未満のpHを有するカソード液を含む、カソード区画と、アノードを備え、そしてアノード液を含むアノード区画と、陰イオンの通過を可能にするセパレーターと、を含む電解槽中で鉄分の豊富な金属塩化物の溶液中で電解すること、(この電解ステップは、電解槽の非アノード区画中で鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を循環させること、それによって鉄をカソードで電着させること、および塩素ガスをアノードで発生させること、そして鉄を使い果たした溶液を残すこと、を含む)を含む鉄分の豊富な金属塩化物の溶液からの金属鉄および塩素ガスの同時回収のための電気化学的方法。鉄分の豊富な金属塩化物の溶液は、炭塩素化の廃棄物、使用済みの酸の浸出液または酸洗い液に由来することができる。



**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

鉄分の豊富な金属塩化物の溶液からの金属鉄および塩素ガスの回収のための電気化学的方法、該方法は：

- a) 鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を用意すること；
- b) 鉄の水素過電圧より高い水素過電圧を有するカソードを備え、そして約2未満のpHを有するカソード液を含む、カソード区画と、アノードを備え、そしてアノード液を含む、アノード区画と、陰イオンの通過を可能にするセパレーターと、を含む、電解槽中で該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を電解すること、  
該電解ステップは、該電解槽の非アノード区画中で該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を循環させること、それによって該カソードに鉄を電着させること、および塩素ガスを該アノードで発生させること、そして鉄を使い果たした溶液を残すこと、を含む；  
および、
- c) 該電着された鉄および該塩素ガスを別々に回収すること；  
を含んで成る。

**【請求項2】**

鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を用意するステップa)が：

- a1) 熱水溶液で固体の炭塩素化廃棄物を浸出させること、それによって水性スラリーを生成させること；および
- a2) 該水性スラリーに、固体分離を受けさせること、それによって不溶性のケーキを生成させ、そして鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を単離すること、  
の各ステップを含む、請求項1に記載の電気化学的方法。

**【請求項3】**

該カソード液の該pHが、約0.3～約1.8、好ましくは、約0.6～約1.5、さらに好ましくは、約0.6～約1.1、最も好ましくは、約0.9～約1.1の範囲に調整される、請求項1または2に記載の電気化学的方法。

**【請求項4】**

該カソードが、 $200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HCl}$ で、約425mV超の過電圧を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

**【請求項5】**

該カソードが、チタン、チタン合金、ジルコニウム、ジルコニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、カドミウム、カドミウム合金、スズ、スズ合金、銅、銅合金、鉛、鉛合金、ニオブ、ニオブ合金、金、金合金、水銀および水銀を有する金属アマルガムからなる群から選択される材料で構成されるか、被覆されている、請求項4に記載の電気化学的方法。

**【請求項6】**

該材料が、チタンまたはチタン合金、好ましくは、チタンパラジウムASTMグレード7からなる請求項5に記載の電気化学的方法。

**【請求項7】**

該カソードが、該電解ステップの前に前処理され、好ましくは、フルオロ硝酸混合物に浸漬することによって化学エッチングされ、そして微量の酸を除去するために脱イオン水での洗浄を通る、

該フルオロ硝酸混合物は、好ましくは、約70vol%のconc.  $\text{HNO}_3$ 、  
約20vol%のconc.  $\text{HF}$ および約10vol%の $\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する、  
請求項1～6のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

**【請求項8】**

該アノード液が、該電解槽の該アノード区画内を輪状に循環する、請求項1～7のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

**【請求項9】**

該アノード液が、好ましくは、約10～約37wt%、さらに好ましくは、約20%のHCl、好ましくは、1～約20wt%、さらに好ましくは、約16wt%のMgCl<sub>2</sub>、NaCl、LiCl、KCl、CaCl<sub>2</sub>およびそれらの混合物からなる群から選択された塩、および好ましくは、10～約12,000ppm wt、さらに好ましくは、約8000～約10000ppm wtの防蝕剤としてのFe(III)を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項10】

該アノードが、タイプ[M/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-A<sub>z</sub>O<sub>t</sub>]の寸法的に安定なアノード(式中、Mは、チタン、チタン合金、ジルコニウム、ジルコニウム合金、ハフニウム、ハフニウム合金、バナジウム、バナジウム合金、ニオブ、ニオブ合金、タンタルまたはタンタル合金を含む弁作用特性を有する耐熱性金属または合金であり、M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>は、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TaO<sub>2</sub>、またはTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含む該ベースメタルを保護する薄かつ不浸透性の層を生成するバルブ金属の金属酸化物であり、そしてA<sub>z</sub>O<sub>t</sub>は、貴金属の電解触媒金属酸化物、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>またはPtO<sub>x</sub>を含む該白金族金属の酸化物、またはSnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む金属酸化物である)である、請求項1～9のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項11】

該アノードが、一般式Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(式中nは、3以上の整数である)を有する準化学量論量の酸化チタン；スピネル構造AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(式中、Aは、Fe(II)、Mn(II)またはNi(II)であり、そしてBは、Al、Fe(III)、Cr(III)またはCo(III)である)を有する導電性酸化物；またはペロブスカイト構造ABO<sub>3</sub>(式中、Aは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)またはNi(II)であり、そしてBは、Ti(IV)である)を有するか、またはパイロクロア構造AB<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を有する導電性酸化物を含む、バルク電子導電性セラミックで構成される、請求項1～9のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項12】

該アノードが、グラファイト、不浸透性のグラファイト、またはガラス質炭素等の炭素系材料で構成されている、請求項1～9のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項13】

該セパレーターが、イオン交換膜、好ましくは、陰イオン交換膜であり、そして該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液が、輪状に該電解槽の該カソード区画内を循環し、該カソード液として働く2区画電解槽中で、該電解ステップが行われる、請求項1～12のいずれか一項に記載された電気化学的方法。

【請求項14】

該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液が、該電解ステップの前に、2未満、好ましくは、約0.3～約1.8、好ましくは、約0.6～約1.5、さらに好ましくは、約0.6～約1.1、最も好ましくは、約0.9～約1.1の範囲のpHに調整される、請求項13に記載の電気化学的方法。

【請求項15】

該アノードおよびカソード区画が、それぞれ陰イオンおよび陽イオン交換膜によって中央の区画から分離されており、そして該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液が、該電解槽の該中央の区画内を循環する、3区画電解槽中で、該電解ステップが行われる、請求項1～12のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項16】

該カソード液が、輪状に該カソード区画内を循環する、請求項15に記載の電気化学的方法。

【請求項17】

該カソード液が、約1～約450g/L、好ましくは、約335g/Lの塩化鉄(II)、約1～約350g/LのMgCl<sub>2</sub>もしくはCaCl<sub>2</sub>またはそれらの混合物、好ましくは、約250g/LのMgCl<sub>2</sub>、および0～約10g/Lの遊離HClを含む、請求項1

5または16に記載の電気化学的方法。

【請求項18】

アノード液およびカソード液の両者の体積流量が、約0.1L/分～約100L/分、好ましくは、約0.1L/分～約30L/分の範囲であり、そしてさらに好ましくは、約2L/分である、請求項1～17のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項19】

該電解ステップが、約50～約5000A/m<sup>2</sup>の範囲の電流密度で、一定の電流下で行われる、請求項1～18のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項20】

該電解ステップが、約50～約1000A/m<sup>2</sup>の範囲、好ましくは、約500A/m<sup>2</sup>の電流密度で、一定の電流下で行われ、それによって本質的にデンドライトのない滑らかな鉄の堆積を得る、請求項19に記載の電気化学的方法。

【請求項21】

該電解ステップが、一定の電流下で約3000～約5000A/m<sup>2</sup>の範囲、好ましくは、約4000A/m<sup>2</sup>での電流密度で行われ、それによって本質的に粉末化した鉄を得る、請求項19に記載の電気化学的方法。

【請求項22】

該電解ステップが、約40～約110℃、好ましくは約80℃～95℃の範囲、さらに好ましくは約85℃に等しい運転温度で行われる、請求項1～21のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項23】

該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液が、炭塩素化の廃棄物、使用済みの酸の浸出液または酸洗い液に由来する、請求項1に記載の電気化学的方法。

【請求項24】

該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液が、バナジウムを含み、該方法が、該電解ステップの前、間または後に、バナジウムの分離ステップを含む、請求項1～23のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項25】

該バナジウムの分離ステップが、該電解ステップの前に起こる、請求項24に記載の電気化学的方法。

【請求項26】

該バナジウムの分離ステップが、約0.5～約3.0の範囲にあるpHで共沈殿によってクロムと同時に、該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液からバナジウムを除去することにある、請求項25に記載の電気化学的方法。

【請求項27】

該カソード液の該pHが、約0.3～約0.5の範囲にあり、バナジウムを、鉄の電着と共に該カソードで沈殿させ、そして該バナジウムの分離ステップが、該電解ステップの後で生じる、請求項24に記載の電気化学的方法。

【請求項28】

該カソード液の該pHが、約0.6～約1.8の範囲にあり、鉄が該カソードに電着される間に、バナジウムを該循環する鉄分の豊富な金属塩化物の溶液内に本質的に残らせ、そして該バナジウムの分離ステップが該電解ステップの間にかかることによって、バナジウムが、その後該電解槽から出る該鉄を使い果たした溶液から回収される、請求項24に記載の電気化学的方法。

【請求項29】

該アノードから回収された塩素ガスが、さらに乾燥され、そして液化される、請求項1～28のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項30】

該電解槽から出た該鉄を使い果たした溶液が回収され、そしてカルシウムおよび放射能を除くために、硫酸の追加によってさらに処理され、それによってマグネシウムおよびア

ルミニウムに富んだ塩水を生成する、請求項1～29のいずれか一項に記載の電気化学的方法。

【請求項31】

流動床熱加水分解器での該マグネシウムおよびアルミニウムに富んだ塩水の熱加水分解のステップをさらに含み、それによって共沸性塩酸およびスピネルビーズを生成する、請求項30に記載の方法。

【請求項32】

搬出のために、該共沸性塩酸の回収をさらに含む、請求項31に記載の方法。

【請求項33】

浸出が、熱処理水、熱希薄塩酸、熱い使用済みの浸出酸または使用済みの酸洗い液で行われる、請求項2に記載の方法。

【請求項34】

該固体分離ステップが、物理的な分離方法によって、好ましくは、デカンテーション、ろ過または遠心分離によって行われる、請求項2に記載の方法。

【請求項35】

鉄分の豊富な金属塩化物の溶液からの金属鉄および塩素ガスの回収のための電気化学的方法、該方法は：

- a) 鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を用意すること；
- b) 鉄の水素過電圧より高い水素過電圧を有するカソードを備えたカソード区画と、アノードを備え、そしてアノード液を含む、アノード区画と、を含む、2区画の電解槽中で該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を電解すること、該カソードおよびアノード区画は、陰イオン交換膜によって分離されており、該電解ステップは、該電解槽の該カソード区画中で、カソード液として2未満のpHに調整された該鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を循環させること、それによって鉄を該カソードに電着させること、および塩素ガス該アノードで発生させること、そして鉄を使い果たした溶液を残すこと、を含む；および
- c) 該電着された鉄および該塩素ガスを別々に回収すること、を含んで成る。

【請求項36】

ステップc)において、鉄を回収することが、該カソードに電着した該鉄を物理的に剥離することによって行われ、そして塩素を回収することが、該アノード区画の上で塩素ガスを吸引することによって行われる、請求項35に記載の電気化学的方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉄分の豊富な金属塩化物の廃棄物からの、金属鉄および塩素価値の回収のための電気化学的方法に関する。さらに具体的に言うと、本発明は、炭塩素化(carbo-chlorination)の廃棄物、使用済みの酸の浸出液、酸洗い液、または任意の他の鉄分の豊富な金属塩化物の液体または溶液等の、鉄分の豊富な金属塩化物の廃棄物からの金属鉄および塩素価値の回収のための電気化学的方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化学産業では、塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )は、最も広く使用される無機薬品の1つである。例えば、ポリウレタン、ハロゲン化炭化水素および白色二酸化チタン顔料は、普通、塩素ガスを使用する方法で製造される。

【0003】

白色二酸化チタン顔料製造の後者の場合では、原料は、塩素ガスで塩素化される。塩素化種は、還元されて、塩化水素( $\text{HCl}_{\text{気体}}$ )、塩酸( $\text{HCl}_{\text{水溶液}}$ )または無機金属塩化物(例えば、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ )等の副生成物を廃棄する。

【0004】

特に、四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )が、チタン鉱石原料(例えば、風化したチタン鉄鉱

、チタンスラグまたは合成ルチル)の炭塩素化によって調製される場合、かなりの量の鉄および金属塩化物種が、副生成物として生成される。これらの副生成物は、塩素化器の反応条件によって、塩化第一鉄もしくは塩化第二鉄のいずれか、またはそれらの組み合わせを含むことができる。実際の副生成物は、未反応のチタン原料、石油コークス、シリカおよびシリケート、および他の金属塩化物で汚染された微粒子塩化鉄のブレンドで本質的にできた塩素化廃棄物から成るものとして、実際、さらに複雑である。チタンスラグのみで運転される塩素化器の、サイクロンから集められた金属酸化物のおおよその化学的組成を下の表1に示す。

【0005】

表1 無水塩として表した塩素化器の粉塵中の金属塩化物の平均組成の範囲(wt%)

【表1】

金属塩化物	化学式	%
塩化鉄(II)	FeCl <sub>2</sub>	30-70
塩化アルミニウム(III)	AlCl <sub>3</sub>	5-15
塩化マグネシウム(II)	MgCl <sub>2</sub>	5-20
塩化マンガン(II)	MnCl <sub>2</sub>	4-15
塩化ナトリウム	NaCl	1-8
オキシ塩化バナジウム(V)	VOCl <sub>2</sub>	1-6
塩化クロム(III)	CrCl <sub>3</sub>	0.5-6
塩化チタン(III)	TiCl <sub>3</sub>	0.1-3

【0006】

廃棄物は、処分のために処理されることが好ましいので、これらの塩素化器の廃棄物の生成は、全体的な工程において厳しい経済的および環境的意味を有する。通常、副生成物の塩化鉄は、大規模な深い井戸もしくは海の埋め立て地に捨てられるか、または廃棄水流中に単に放出される。そうした廃棄は、環境的な問題および塩素種の経済的な価値の完全な損失の両者を含む。環境的に受け入れられないにもかかわらず、これらの慣習は、世界中の多くの工場所在地で、依然広く行われている。

【0007】

廃棄水の処理における凝集剤として、または酸洗浴中のエッチング剤として、これらの副金属塩化生成物の商業化への試みがなされたが、これらの試みは、これらの副生成物の低い市場価値によって、妨げられる。さらに、副生成物は、通常、水溶液の形態であるので、運送費が非常に高い。

【0008】

これらの理由から、塩素の回収について多数の研究がなされ、そして過去40年間にわたって、二酸化チタン顔料産業において、塩化鉄から塩素価値を回収するための種々の試みがなされてきた。

【0009】

さらに、1998年の、高圧塩酸浸出によるチタンスラグの改良の導入以来、使用済みの酸から塩素化金属価値を回収することへの関心が高まってきた。現在、使用済みの酸は、熱加水分解されて、採鉱残留物として埋め立てられる不活性な金属酸化物を残す、塩酸の共沸性溶液を再生する。使用済みの酸の平均組成範囲を下の表2に示す。

【0010】

表2 使用済みの酸の平均組成範囲

【表2】

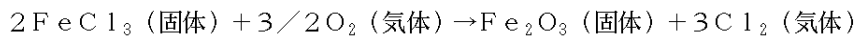
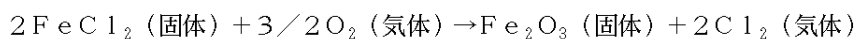
カチオンまたは 化学薬品	濃度 (c/g. dm <sup>-3</sup> )
HCl (遊離)	40-70
Fe (合計)	30-60
Fe (II)	20-45
Mg (II)	10-30
Al (III)	4-12
Fe (III)	4-12
Ca (II)	0.5-2
V (III)	0.5-2
Mn (II)	0.5-3
Cr (III)	0.3-2
Ti (IV)	0.1-1

## 【0011】

今日まで、塩化鉄から元素状の塩素を回収する満足な工業的方法がなかった。使用された塩化物から塩素を回収する主な従来技術の経路は、過剰の酸素中での塩化鉄の熱化学的酸化である。

## 【0012】

従って、以下の化学反応が含まれる塩化鉄の酸化を中心として、いくつかの試みがなされてきた：



## 【0013】

しかし、今日まで、上記の式中に例示された反応を組み込んだ満足な工業的方法を開発することは非常に難しいことが証明されてきた。Harrisら（非特許文献1）によって示された等の気相中で反応を行うことにより付随する困難性を克服するための多くの努力がなされてきた。Harrisは、流動床反応器中で、蒸気相の酸素で塩化第二鉄を処理できることを示唆した。この方法は、チタン鉄鉱またはルチル塩素化プロセスヘリサイクルできる塩素ガス、および可溶性塩化物の廃棄物よりむしろ酸化鉄の副生成物を生成する。

## 【0014】

英国特許第1、407、034号明細書（特許文献1）は、塩化第一鉄の凝縮を避けるために、十分に高い温度で、過剰の酸素を用いたガス状塩化第一鉄の酸化を開示する。

## 【0015】

RZMLtd.、の米国特許第3、865、920号明細書（特許文献2）は、980°C～1110°Cで塩化第一鉄を予熱し、そして次に純粋な酸素を通すことによって酸化して、その混合物がその後冷却され、そして残留する塩化鉄が、酸化鉄と塩素に転化される。塩化鉄、酸化鉄、酸素および塩素の混合物を生成させる方法を開示する。

## 【0016】

$\text{FeCl}_2$ または $\text{FeCl}_3$ のいずれかの酸化鉄と塩素への完全酸化に関する主な問題は、熱力学が、塩化第二鉄の酸化に有利に平衡を移動させるために、低温、すなわち、通常400°C未満を必要とすることである。しかし、反応が実用的な速度で進行するより高い温度におけるどころか、熱力学によって課せられた低温では、反応速度が遅くなりすぎて、反応が完結するところではない。

## 【0017】

酸化鉄等の触媒の利用が、より低温での反応を加速することが、その後見出された。このように、酸化鉄の流動床反応器の使用は、反応温度をより低くするために提案された。実際、Columbia Southern Chemical Corp.の米国特許第2、954、274号明細書(特許文献3)では、400℃~1000℃の温度で、塩化鉄および任意選択的に酸化鉄の流動床中で、空気または酸素によって、塩化第一鉄を酸化することが提案された。後に、E. I. DuPont de Nemoursの米国特許第3、793、444号明細書(特許文献4)では、ガス状塩化鉄の酸化が、塩化鉄および酸素の混合物を、壁で細かく分割された幾つかの重複した区画を、再生された不活性固体粒子(例えば、シリカ砂)の存在下で、通すことによって行われた。この工程の間、塩化第一鉄( $\text{FeCl}_2$ )は、一段階で最初に塩化第二鉄( $\text{FeCl}_3$ )に、そして次に酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )に連続して酸化される。その後、E. I. DuPont de Nemours、Reeves and Hackの米国特許第4、144、316号明細書(特許文献5)は、再循環する流動床反応器、例えば、米国特許第4、282、185号明細書(特許文献6)に示されたタイプ中で脱塩素化反応を行うことによって、方法を改善した。

**【0018】**

しかし、熱酸化の間に、さらなる問題、すなわち、固体の堆積、厚くかつ硬い酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の酸化膜、が生じる。この酸化膜は、反応器壁および関連した装置に堆積し、そして強固に付着する厳しい傾向を有し、効率的な運転および反応器のメンテナンスにおいて問題を生じる。実際、短時間で出口が完全に詰まる場合があり、そして酸化膜を除くために、運転をしばしば止めることが好ましい高価な運転停止となる程度で、上記の床レベルにおいて酸化膜が生じることを示した。さらに、この反応のための工業的スケールへ、流動床反応器のサイズを大きくすると、重大な問題に直面した。

**【0019】**

ほかの提案は、 $\text{NaCl}$ の融解塩浴を使用するより低い温度で酸化プロセスを稼働させて、塩複合物または鉄( $\text{NaCl-FeCl}_3$ )化合物を有する共晶混合物を生成させるか、または塩化第二鉄の液化を行うのに十分な圧力下で、酸化を行うことにある。しかし、これらの方法は、一般的に複雑な装置の使用および稼働条件での非常に注意深い制御の使用を必要とする。さらに、反応器からの、および微粒子床材料に付着した副生成酸化鉄の除去で困難に直面したようである。

**【0020】**

熱酸化法の別の欠点は、概して塩化第二鉄および他の揮発性不純物で汚染され、そしてまた、未反応の酸素(11 vol%の $\text{O}_2$ )および二酸化炭素(7.5 vol%の $\text{CO}_2$ )で非常に希薄化されるので、一般的に生成されたガス状塩素の乏しい品質、すなわち、約75 vol%の $\text{Cl}_2$ にあるようである。それ故に、これは、比較的乏しい商業的価値を示す。さらに、塩素化器に直ちにリサイクルすること、および希薄な塩素を濃縮する努力は、大きなさらなる出費を含む。

**【0021】**

さらに、熱酸化による効率的な塩素の回収は、原料として純粋な塩化第一鉄を本質的に必要とする。しかし、塩素化器の粉塵中の主な汚染物質(すなわち、コークス)からの微粒子の塩化第一鉄の機械的な分離は、困難な仕事である。実際、純粋でない塩化第一鉄の熱酸化が、800℃超の温度で行われる場合、粉塵中に存在するコークスは燃え上がり、それによって反応器に高温点を作り出して、壁上への酸化物の堆積を伴う酸化鉄の焼結となり、次に短時間での目詰まりとなる。

**【0022】**

熱酸化のためにE. I. DuPont de Nemoursによって、不成功なパイロットおよび商業前段階の試行がなされた後で、SCM Chemicals Ltd(特許文献7)、Kronos Titan GmbH(特許文献8)および最近ではTioxide(特許文献9)等の他の二酸化チタン顔料製造業者が、この技術を調査した。



## 【0023】

別の経路、すなわち、電解経路が塩素および鉄価値の両者の回収のために考慮された。

## 【0024】

18世紀後半から、従来技術では、鉄を含有する溶液からの金属鉄の電着で努力が、なされてきたようである。実際、金属鉄の電解採取、電気めっき、または電気精錬のための種々の方法が公知である。通常、これらの方法の目的は、高純度を有する電解鉄、およびより少ない程度で純粋な鉄粉末を調製することである。通常、最も一般的な電解質は、硫酸第一鉄およびより少ない程度で塩化鉄に基づいていた。

## 【0025】

公知の電気化学的方法の大部分は、アノード反応が、通常、純粋でない鉄でできた可溶性アノードのアノード溶解にある一方で、カソードで鉄を電着させるために元々設計された。そうした方法では、消耗できるタイプのアノードの使用は、腐食性の発生期の酸素または危険な塩素ガスの望ましくない発生を、一般的に避けることができたようである。

## 【0026】

アノード側では、塩水または副生成した塩酸からの電解による塩素の回収は、一部で電解法を有する多くの世界中で操業している工場において、十分に文献化された技術である。しかし鉄含有塩化物の廃棄物から鉄および塩素の両者を直接回収する2つの原理を合わせた工業的規模の電気化学的方法は、存在しないようである。

## 【0027】

最初の十分に文献化された試行は、恐らくLEVY（特許文献10）の特許で1928年にさかのぼる。発明者は、純粋な塩化第一鉄の溶液から発生期の塩素および純粋な電解鉄の両者を回収するための単純な電気化学的方法を開示した。この電解槽は、生成物の混合を防止するために、多孔質の素焼きの粘土でできたセパレーターとしての隔膜で分けられている。電解を、90～100℃で、110～270 A・m<sup>-2</sup>の電流密度と2.3～3.0 Vの平均槽電圧下で行った。ファラデー電流効率は、90～100%であった。アノード液は濃縮された塩化物溶液（例えば、CaCl<sub>2</sub>、NaCl）であったが、一方、カソード液は、20wt%のFeCl<sub>2</sub>を含有する水溶液であった。アノードは、炭素系であったが、一方、カソードは、薄板、マンドレルまたは他の好適な物であった。

## 【0028】

最近になって、1990年に、Osaka Titanium Co. Ltd（今日のToho）（特許文献11）のOgasawaraらが、特許出願中で、3区画電解槽と連動した陰イオンおよび陽イオン交換膜の使用による塩化鉄含有水溶液（鋼の酸洗いから、または四塩化チタンまたは鉄を含まないチタン鉱石の生産工程から、生じる排水）の電解を通した鉄および塩素を生成させるための電解法を開示した。この工程において、Ogasawaraが例示したように、高純度の塩化第一鉄でできていて、そしてアンモニアで3～5のpHに絶えず調整されたカソード液、および塩化ナトリウムでできたアノード液は、それらのそれぞれの区画内で、輪状に再循環され、一方、電解される鉄分の豊富な塩化物含有溶液は、中央の区画、すなわち、2つのイオン交換膜の間にある隙間を通過して循環する。使用されるカソードは、好ましくは鉄であるが、また、ステンレス鋼、チタンまたはチタン合金であることができ、そして、使用されるアノードは、不溶性のグラファイトでできている。発明者らによると、この3区画工程は、恐らく、2区画の電解法を使用した方法と対照的に、金属酸化物等の埋め込まれた不純物によって、生じる電気結晶化した(electro-crystallized)鉄を汚染することを避けることができる。さらに、カソード液のpHを3～5に保つことは、カソードでの水素発生を避けることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0042】

【図1】図1は、2区画電解槽に基づき、そしてpHを調整した鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を用いて電解を行う本発明の第1の態様による全ての電気化学的方法の種々のステップを具体的に示す工程図であり；

【図2】図2は、2区画電解槽に基づき、そしてバナジウムがカソード区画に導入される前に、沈殿によって除かれたpHを調整した鉄分の豊富な金属塩化物の溶液を用いて電解する本発明の第2の態様による全ての電気化学的方法の種々のステップを示す工程図である；

【図3】図3は、3区画電解槽を使用し、そして非調整の鉄分の豊富な金属塩化物の溶液で電解を行う本発明の第3の態様による全電気化学的方法の種々のステップを具体的に示す工程図であり；

【図4】図4は、それぞれの電極で起こる主な電気化学反応を用いた本発明のいくつかの態様において使用される2区画電解槽の図式の具体的な説明であり；

【図5】図5は、それぞれの電極で起こる主な電気化学反応を用いた本発明のいくつかの態様で使用される3区画電解槽の図式の具体的な説明であり；

【図6】図6は、例2aで得られた鉄およびバナジウム共堆積の概観を示す走査電子顕微鏡(SEM)によって得られた写真であり；

【図7】図7は、例2aで得られた鉄および五酸化バナジウムの共堆積の詳細図を示す走査電子顕微鏡(SEM)によって得られた写真であり；

【図8】図8は、例2bで得られた少量のバナジウムを用いて電着された滑らかな鉄を示す写真であり；

【図9】図9は、電着された例5中で得られた金属鉄の薄平板を示す写真であり；

【図10】図10は、例6で得られた金属鉄の堆積板を示す写真であり；

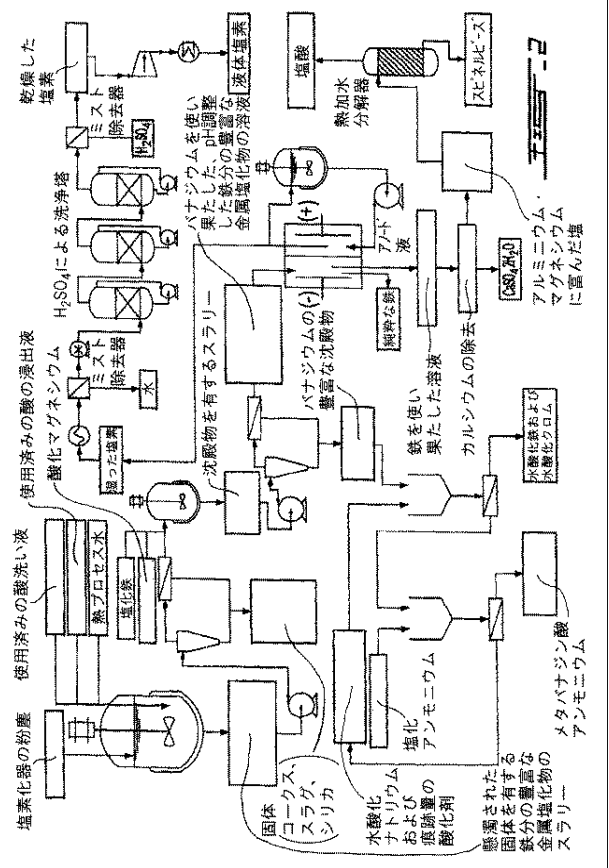
【図11】図11は、例8(カソード材料の選択)で得られた分極曲線を示す図式的な説明であり；

【図12】図12は、例9(陰イオン交換膜の選択)で得られた分極曲線を示す図式的な説明であり；そして、

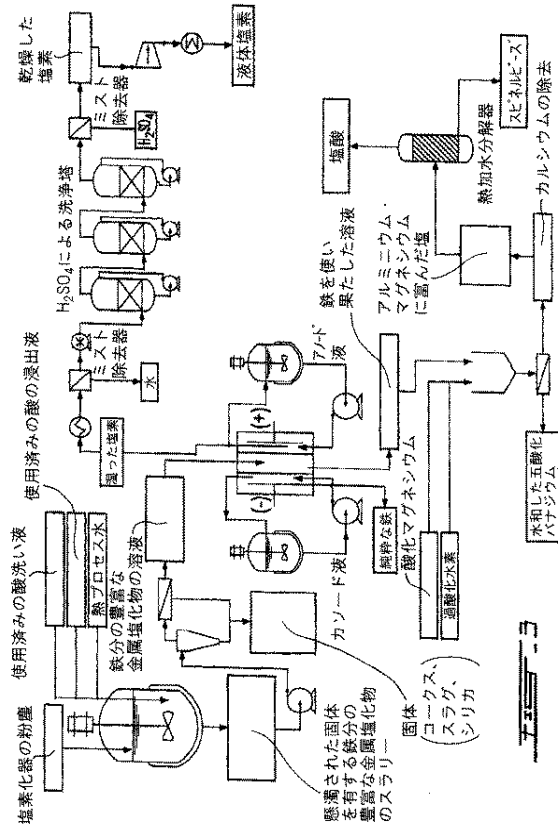
【図13】図13は、例10(アノード液の選択)で得られた分極曲線を示す図式的な説明である。



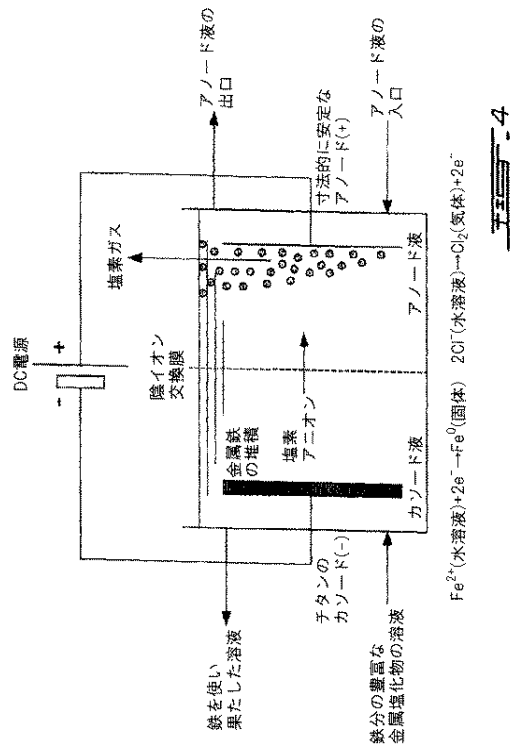
【図2】



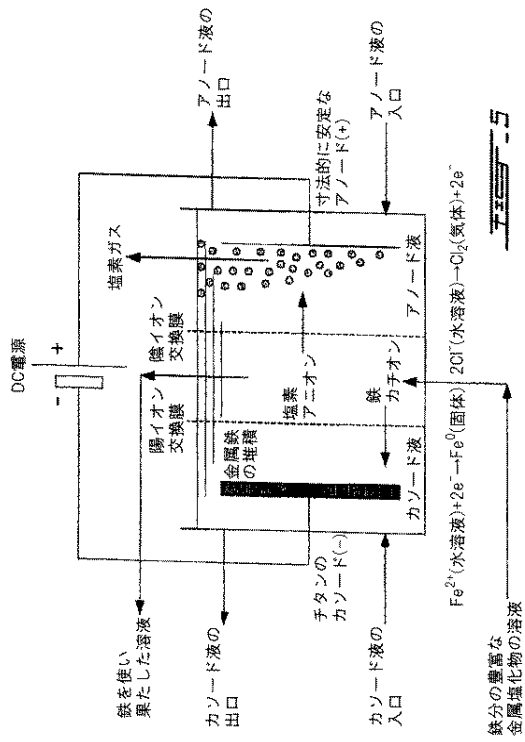
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

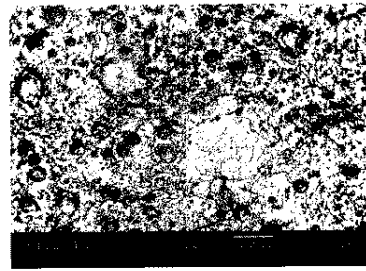


Fig. 6



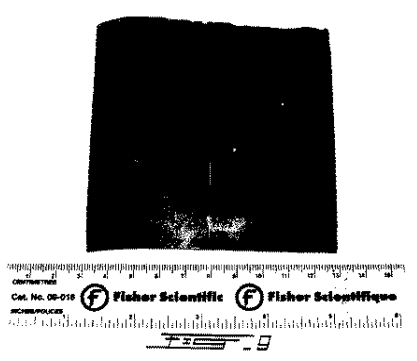
【図7】



— 7 —



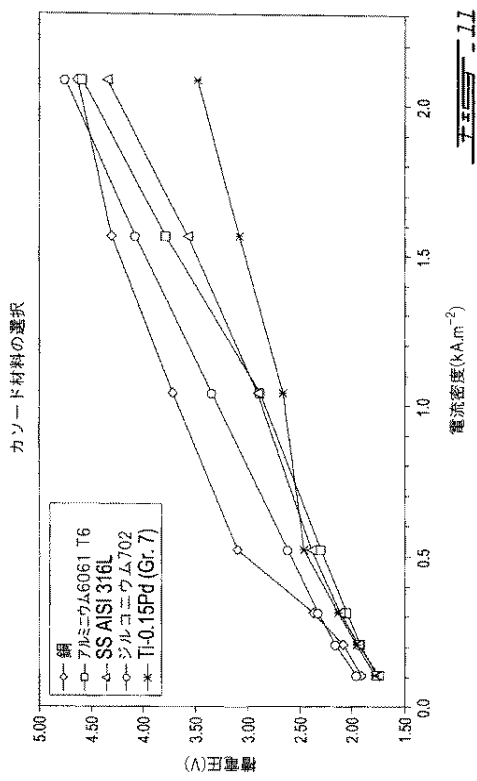
【図9】



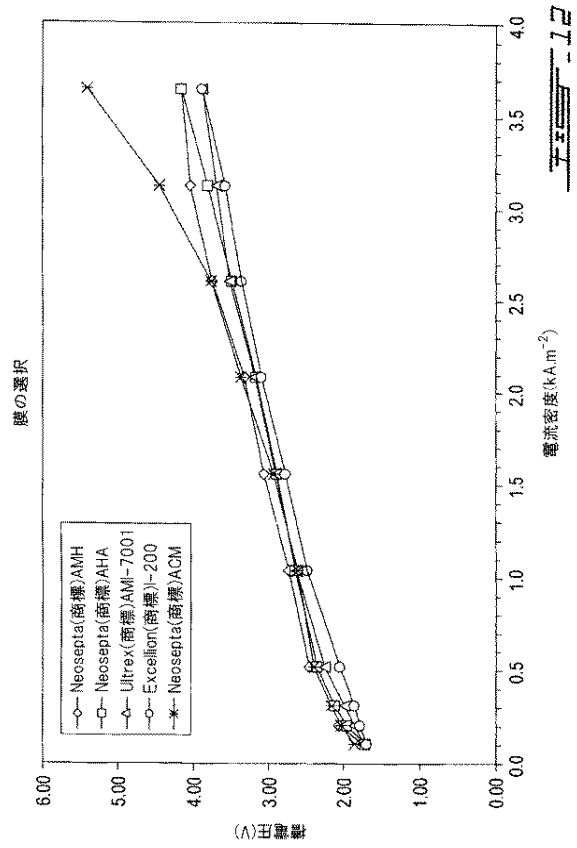
【図10】



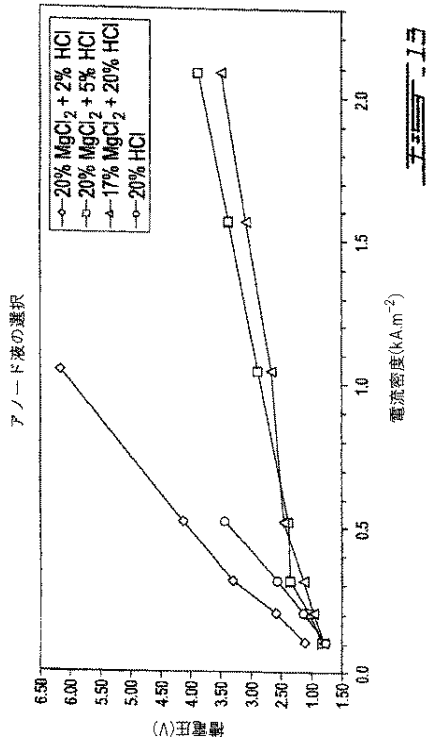
【図11】



【図12】



【図13】



【国際調査報告】



【図13】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/CA2007/000026
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC: <i>C25C 1/06</i> (2006.01) , <i>C25B 1/26</i> (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C25C & C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Canadian patent database, Delphion, Esp@cenet, USPTO, Google & Scopus. Keywords: "iron", "chlorine", "ph", "anode", "cathode", "electrolyser", "overpotential", "recovery" & "waste".		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95/23880 8 September, 1995 (08-09-1995)	1-36
A	CA 1044641 19 December, 1978 (19-12-1978)	1-36
A	JP 2015187 18 January, 1990 (18-01-1990)	1-36
A	US 5954854 21 September, 1999 (21-09-1999)	1-36
<input 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 13 June 2007 (13-06-2007)		Date of mailing of the international search report 26 June 2007 (26-06-2007)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer  <b>Randall Menard 819- 997-2760</b>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CA2007/000026

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
WO9523880	08-09-1995	AU1885595 A AUPM424894D D0	18-09-1995 31-03-1994
CA1044641	19-12-1978	AU506969B B2 AU8155075 A BE829602 A1 DE2523117 A1 DK237575 A ES437948 A1 FR2273082 A1 GB1513553 A IT1038521 B JP51006881 A NL7506208 A NO751842 A SE7506042 A US4058441 A	31-01-1980 02-12-1976 28-11-1975 04-12-1975 29-11-1975 16-04-1977 26-12-1975 07-06-1978 30-11-1979 20-01-1976 02-12-1975 01-12-1975 30-01-1976 15-11-1977
JP2015187	18-01-1990	NONE	
US5954854	21-09-1999	CN1178261 A JP3489942B2 B2 JP3840291B2 B2 JP10072691 A TW416995B B	08-04-1998 26-01-2004 01-11-2006 17-03-1998 01-01-2001

(51)Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
 C O 1 B 7/03 (2006.01) C 2 5 C 7/06 3 0 1 B  
 C O 1 B 7/03 A

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

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 カルダレッリ, フランソワ

カナダ国, ケベック ジ6ベ 1エム2, テルボンヌ, リュ デ カルージェ 230

Fターム(参考) 4K058 AA22 BA12 BA18 BB04 CA05 CA10 CA12 CA17 CA25 EB13

ED03 FA02 FA08 FA11 FA17 FC05 FC07 FC12