

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5334592号
(P5334592)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int. Cl. F I
C 2 2 B 58/00 (2006.01) C 2 2 B 58/00
C 2 2 B 3/04 (2006.01) C 2 2 B 3/00 B
C 2 2 B 3/44 (2006.01) C 2 2 B 3/00 Q
 C 2 2 B 3/00 T

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-547999 (P2008-547999)	(73) 特許権者	507221324
(86) (22) 出願日	平成18年12月27日(2006.12.27)		オウトテック オサケイティオ ユルキネン
(65) 公表番号	特表2009-522442 (P2009-522442A)		OUTOTEC OYJ
(43) 公表日	平成21年6月11日(2009.6.11)		フィンランド共和国 エフアイエヌーO2
(86) 国際出願番号	PCT/FI2006/000421		200 エスポー、 リイヒトントウンテ
(87) 国際公開番号	W02007/074207		イエ 7
(87) 国際公開日	平成19年7月5日(2007.7.5)	(74) 代理人	100079991
審査請求日	平成21年10月30日(2009.10.30)		弁理士 香取 孝雄
(31) 優先権主張番号	20051334	(72) 発明者	ラハティネン、 マルコ
(32) 優先日	平成17年12月29日(2005.12.29)		フィンランド共和国 エフアイーO234
(33) 優先権主張国	フィンランド(FI)		O エスポー、 フハタコウツク 16
			ジー 14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛浸出工程における希少金属回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫化亜鉛精鉱の浸出に伴ってインジウムおよび/またはガリウムなどの該硫化亜鉛精鉱中に含まれる少なくとも1つの希少金属を回収する方法において、前記硫化亜鉛精鉱の浸出に伴って生成され、鉄および希少金属を含む硫酸亜鉛溶液中の三価の鉄の量が該溶液中の鉄の量の5~10%に調節され、該三価の鉄の量は該溶液から共沈する少なくとも1つの希少金属を沈殿させるのに必要な量に相当し、該溶液は中和および沈殿過程にまわされ、該中和過程で該溶液はpHが2.5~3.5の範囲に中和されて、該溶液中の三価の鉄が沈殿し、少なくとも1つの希少金属が該鉄と共沈することを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、三価の鉄の量が調節された前記硫酸亜鉛溶液は前記中和および沈殿過程で酸化されて十分な量の三価の鉄を形成することを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法において、精鉱浸出から出る前記硫酸亜鉛溶液は、ウェルツ酸化物、カルサイン、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、およびアンモニアのうちの1つまたは複数の中和剤で中和されることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の方法において、前記希少金属はインジウムであることを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法において、三価の鉄および少なくとも 1 つの希少金属から生成される残渣が浸出過程にまわされ、該浸出過程では硫酸含有溶液による浸出が行われて前記希少金属が浸出されることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法において、前記三価の鉄および少なくとも 1 つの希少金属の残渣の浸出過程において、三価の鉄の一部が還元剤を用いて二価に還元され、該還元剤は硫化亜鉛精鉱、硫化水素、および硫化ナトリウムのうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載の方法において、前記三価の鉄および少なくとも 1 つの希少金属の沈殿物の浸出過程から得られた溶液が抽出処理にまわされて、少なくとも 1 つの希少金属が回収されることを特徴とする方法。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

硫化亜鉛精鉱は通常、インジウム、ガリウムなどの少量の希少金属も含有する。原材料中におけるこれらの金属の含有量が十分高ければ、その回収は経済的価値があるであろう。本発明による方法において、インジウムおよびその他所望の希少金属の回収は亜鉛浸出工程で行われ、この工程では硫化精鉱の少なくとも一部は焙焼によらず直接浸出される。

【発明の背景】

20

【0002】

従来の硫化亜鉛精鉱の処理方法は精鉱焙焼であり、この方法では硫化精鉱は焙焼されて酸化亜鉛になり、精鉱中の鉄は主に亜鉛フェライトとなる。酸化亜鉛は極めて容易に溶解するため、第 1 段階ではカルサインが浸出に供され、これは中性浸出と呼ばれる。亜鉛フェライトは中性浸出においては溶解せず、この亜鉛をフェライトから回収するために強酸浸出がしばしば用いられる。亜鉛フェライト残渣には、中性浸出で沈殿した第二鉄残渣も含まれる。第二鉄残渣はその一部に、水酸化第二鉄の他に、共沈した水酸化アルミニウムとガリウムやインジウムなどの希少金属とを含んでいる。フェライト残渣もウェルツキルンに供給することができ、キルンで亜鉛は気化され、ついで酸化されて酸化亜鉛になり、浸出工程に戻される。インジウムなどの共沈金属を回収するため、ウェルツ酸化物も別の工程段階で処理することができる。

30

【0003】

最近では、硫化亜鉛精鉱の少なくとも一部は焙焼されずに浸出される工程が主流になってきている。これによって、不純物を含み粒子の細かい精鉱を処理することが可能である。硫化亜鉛精鉱の直接浸出工程は、大気圧浸出工程と加圧浸出工程との両方で実施可能である。硫化亜鉛の浸出で必要とされる酸濃度は、カルサインの中性浸出で用いる酸濃度よりはるかに高いが、元素態亜鉛の生成はほぼすべて電気分解で行われるため、電気分解で生じた廃酸を精鉱浸出で使用することができる。亜鉛フェライトの浸出で必要とされる酸濃度は、あらゆる浸出で最も高い。硫化精鉱浸出を、焙焼で生成されたフェライトの浸出を強酸浸出として行う工程と組み合わせることができ、したがってフェライトの浸出は精

40

鉱浸出に関連して行われる。その場合に向流浸出工程が用いられ、この工程では亜鉛フェライトの浸出が可能な強酸浸出段階に加えて、弱酸浸出段階も存在する。精鉱浸出のかなりの部分が、その一部である弱酸浸出段階でも行われる。この種の方法は、たとえば米国特許第 6,475,450 号、第 5,858,315 号および第 6,340,450 号、ならびに国際公開第 2004/076698 号に記載されている。

【0004】

亜鉛精鉱はインジウムやガリウムなどの希少金属を含有してよく、これらを回収することが望ましい。これらの金属の回収を行う一つの取り得る方法は、中性浸出による浸出物をウェルツキルンで処理してウェルツ酸化物とし、この酸化物を浸出し、それによって最終的に酸化物となる金属が溶液に戻され、さらに液 - 液抽出によって回収される。ウェル

50

ツ酸化物の浸出工程に関連したこの種のインジウムおよびガリウムの回収は従来技術において知られている。この工程は、これらの金属が中性浸出で水酸化第二鉄と共沈するため、既にウェルツ酸化物が豊富であるという事実助けられる。この方法に従って、有価金属を含む酸化亜鉛は硫酸によって浸出され、それによってこれらの金属および亜鉛は溶解し、鉛や銀、さらに酸化物中の他の不活性化化合物が残渣中に残る。溶液はインジウム抽出にまわされ、ここでインジウムは亜鉛から分離され、硫酸亜鉛溶液は中性浸出段階にまわされる。もし精鉱がガリウムを含んでいれば、その回収はおおむねインジウムの回収中に行われ、それによってインジウムとガリウムはそれぞれの相に分離される。

【発明の目的】

【0005】

精鉱の焙焼を行わない直接精鉱浸出を硫化精鉱からの亜鉛回収に少なくとも部分的に接続している場合、直接浸出に入る精鉱および結果として生ずる溶液からインジウムおよび他の所望の希少金属を回収する方法は現在のところ存在しない。これらの金属の回収における最大の問題は、直接浸出を出る希少金属を含む溶液の組成が実際にはこれら金属の従来の回収工程に不適当なことである。

【0006】

本発明による方法によって、インジウムおよびガリウムなどの精鉱中に含まれる少なくとも1つの希少金属の回収を、硫化亜鉛精鉱の直接浸出に関連して行うことができる。

【発明の概要】

【0007】

本発明の基本的な特徴は特許請求の範囲によって明らかになる。

【0008】

本発明は、インジウムおよび/またはガリウムなどの少なくとも1つの希少金属を、硫化亜鉛精鉱の浸出に関連して回収する方法に関するものである。精鉱浸出で生成された硫酸亜鉛溶液は、鉄および希少金属を含有し、中和および沈殿過程にまわされ、ここで溶液は2.5~3.5のpH域に中和されて三価の鉄を溶液に沈殿させるとともに少なくとも1つの希少金属を鉄と共沈させる。

【0009】

硫酸亜鉛溶液の三価の鉄の量は溶液中の鉄の量の5~10%に調整され、これは溶液から共沈する少なくとも1つの希少金属を沈殿させるのに必要な量に相当する。

【0010】

必要に応じて硫酸亜鉛溶液を中和および沈殿工程で酸化させ、十分な量の三価の鉄が生成する。溶液の中和は、ウェルツ酸化物、カルサイン、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、およびアンモニアからなる群から選択した少なくとも1つまたは複数の中和剤によって行われる。

【0011】

鉄および生成された少なくとも1つの希少金属の沈殿物は、希少金属を浸出する浸出過程および抽出による回収にまわされる。溶液の第二鉄含有量が抽出過程には多すぎるため、第二鉄のうちの一部を還元剤として働く何らかの物質によって二価に還元することが望ましく、還元剤は、硫化亜鉛精鉱、硫化水素、および硫化ナトリウムからなる群から選択した少なくとも1つの物質である。

【発明の詳細な説明】

【0012】

本発明は、少なくとも1つの希少金属を硫化亜鉛精鉱の浸出に関連して回収する方法に関するものである。硫化亜鉛精鉱で最も一般的な希少金属はインジウムである。ガリウムは浸出処理中概してインジウムと同様の挙動を示すため、もしガリウムが精鉱に含まれていれば、必要に応じてガリウムも同時に回収することができる。亜鉛原材料に3番目に含まれる可能性があるのはゲルマニウムであるが、ゲルマニウムはその酸化度の高さのために亜鉛の処理において部分的にガリウムおよびインジウムと異なる挙動をするため、独自の種類の処理を必要とする。

10

20

30

40

50

【0013】

本発明をフロー図1に示し、フロー図1には便宜上希少金属のうちインジウムだけを示しているが、本方法はガリウムなどの他の希少金属にも関するものである。硫化亜鉛精鉱1の浸出過程2は、一般的に10~50 g/lの硫酸の酸濃度で行われる。硫酸溶液は一般的には電気分解からの廃酸であり、必要に応じて硫酸で濃度を高める。さらに、空気、酸素富化空気、または酸素などの酸素含有気体を溶液に供給する。一部の精鉱が焙焼される場合、もし亜鉛の処理に中性浸出浸出残渣のための他の酸浸出過程がなければ、カルサイン中性浸出過程で溶解しなかったフェライト含有浸出残渣3も精鉱浸出過程に供給することができる。他の例はフェライト残渣をウェルツキルンに供給することである。これらのよく知られた過程では一部の精鉱は焙焼され、後に中性浸出段階にまわされるが、この過程は図中に詳しく示されていない。

10

【0014】

硫化精鉱浸出過程2は、一般的にいくつかの反応装置で行われ、同時浸出工程と呼ばれる工程に関係し、最初の反応装置で酸濃度が最も高く、後続の反応装置で減少するように浸出過程2を調節するのが好ましい。中性浸出からの浸出残渣も直接浸出工程に供給される場合は、向流浸出段階を用いるのがより有利であり、向流浸出段階は弱酸および強酸浸出段階を含む。

【0015】

精鉱浸出によって硫酸亜鉛溶液4および浸出残渣沈殿堆積物5が生じ、堆積物には主にシリカ化合物、沈殿していてもよいいくつかの石膏、および硫黄元素に加えて鉛、銀、および精鉱中の他の貴金属が含まれる。硫酸亜鉛溶液4も、溶解した鉄およびインジウムやガリウムなどの精鉱の希少金属を含む。鉄は主に二価の形態であるが、浸出条件を調整して5~10%の鉄を三価すなわち第二鉄にして、その量が溶液から沈殿する少なくとも1つの希少金属の沈殿に必要な量に相当するようにする。しかし、目標は溶液中の第二鉄の量を最小化することである。なぜなら第二鉄はインジウムにくっついて純粋なインジウム産物の生産を妨げるからである。溶液の第二鉄濃度を調整することは浸出過程でも可能であるが、もし必要であれば、微調整を酸素、二酸化マンガ、および過マンガン酸カリウムなどの別の酸化剤を用いて第二鉄濃度を増加させることにより中和段階で行うことができる。

20

【0016】

硫化亜鉛精鉱浸出を出た硫酸亜鉛を含む溶液4は、本発明によって中和および沈殿過程6へまわされ、そこでは溶液に含まれる三価の鉄が沈殿し、これによって所望の希少金属も鉄と共沈する。溶液の中和はなんらかの適切な中和剤によって行われる。もし工程に精鉱焙焼が含まれていれば、中和をカルサインによって行うことができる。もし工程にウェルツキルンにおけるフェライト還元が含まれていれば、ウェルツ酸化物を中和に使用するのが特に有利である。なぜならフェライトはウェルツ酸化物に含まれていず、そのため亜鉛の損失が発生しないからである。もし工程が精鉱焙焼に連結していなければ、中和は完全に溶解するなんらかの種類の中和剤によって行うのが好ましい。これらはたとえば水酸化ナトリウムNaOHまたはアンモニアNH₃であり、また中和の少なくとも一部を酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムを用いて行うことができる。

30

40

【0017】

溶液のpHは中和によって2.5~3.5の範囲に上昇し、これによって三価の鉄が沈殿し、同様に他の所望の希少金属も沈殿する。pHは中和および沈殿過程において的確な範囲に調整されて、たとえば鉄などのインジウム処理にとっての不純物があまり多く沈殿しないようにすべきであり、亜鉛についても同様である。その目的は、三価の形の鉄だけを沈殿させ、残りの鉄は別の鉄沈殿段階で除去することである。もし溶液中の三価の鉄の量がインジウムおよび他の所望の希少金属を沈殿させるのに不十分であれば、溶液を酸化させて第二鉄を生成することができる。適切な酸化剤は、たとえば酸素、二酸化マンガ、および過マンガン酸カリウムなどのよく知られた上述の酸化剤である。

【0018】

50

中和および沈殿過程では沈積物7が生成され、沈積物7には鉄と共沈した精鉱中のインジウムおよび他の希少金属が含まれる。得られた沈積物は従来技術を用いて処理され、堆積物は硫酸を含む溶液を用いて浸出段階8で浸出処理される。溶液は硫酸溶液または電解廃酸でよい。得られた溶液9は、希少金属、第二鉄および少量の亜鉛を含み、液 - 液抽出10にまわされてインジウムおよび他の希少金属が不純物から分離される。もしこの溶液の第二鉄含有量が抽出過程の経済的な操業にとって多すぎれば、第二鉄をたとえば亜鉛精鉱、または硫化水素あるいは硫化ナトリウムなどの適切な還元剤を用いて還元することができる。抽出によって基本的に亜鉛を含まない溶液が生成され、この溶液からは、インジウム産物を形成するなんらかの本質的に既知の方法を用いて希少金属が回収される。浸出段階8で沈殿する浸出残渣にはいくらかの鉛および銀が含まれる。特に、もし中和および沈殿過程6で用いられる中和剤がウェルツ酸化物であれば、中和剤は鉛を含み、鉛は溶液から沈殿する。

10

【 0 0 1 9 】

中和および沈殿過程6の溶液は鉄含有硫酸亜鉛溶液11であり、溶液11から鉄が自身の沈殿段階12において適切な方法、代表的にはジャロサイト、ゲータイト、またはヘマタイトとして沈殿し、得られた硫酸亜鉛溶液は中性浸出過程にまわされる。インジウム抽出から出る硫酸塩溶液は、亜鉛を含有していて、中性浸出および精製を経て亜鉛の電解回収にまわされるが、それは溶液の鉄含有量が非常に小さく、鉄除去段階を経由して供給する必要がないからである。

【 0 0 2 0 】

20

本発明を以下の実施例を用いてさらに説明する。

【実施例 1】**【 0 0 2 1 】**

インジウム回収試験は、2つの過程、すなわち亜鉛精鉱浸出試験において生成された硫酸亜鉛溶液からのインジウムの沈殿と沈殿した沈積物の浸出とに分けられた。浸出過程の目的は、液 - 液抽出を用いてさらにインジウムを回収するための良好な溶液を生成することである。この方法の実施については後述の実施例によって明らかになる。

【 0 0 2 2 】**インジウムの沈殿**

インジウムを含む硫酸亜鉛溶液1リットルをガラス製の攪拌反応装置で75 の温度に加熱した。反応装置の混合速度は、試験の間中固形物が動いているように調整した。試験開始時の溶液のpHは約1.3、第二鉄濃度は2.3 g/lであった。この後、pH値はウェルツ酸化物を添加(25.01 g添加)して3.0に上昇し、その結果インジウムおよび不純物(Al, Fe, Zn)が沈殿し始めた。少量のウェルツ酸化物を添加(試験全体を通しての添加量 26.30 g)してpHを一定に保って試験を6 h 継続し、スラリーのサンプルを0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h および 6 h後に採取した。

30

【 0 0 2 3 】

サンプルをろ過し、溶液のインジウム含有量を分析した。これらの結果および溶液の当初の組成を下記表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

40

【表 1】

試験溶液の当初組成および沈殿試験の各時間におけるインジウム濃度

時間 [h]	In [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]	Zn [mg/l]
0	83	543	36300	112000
0.5	14			
1	13			
2	9			
3	10			
4	8			
6	9			

10

【0025】

結果は、試験の始期においてさえインジウムが効率的かつ敏速に沈殿することを示している。試験終了時の沈殿総重量は17.72 gであった。0.47 gの沈殿物を試験中にサンプル

20

とともに取り出した。

【0026】

試験開始時には溶液中に存在するインジウムの量は83 mgであり、これは試験終了時には約5 mgとなった。すなわち、サンプルとともに取り出されたインジウムを考慮に入れると沈殿率は約93 %であった。

【0027】

インジウム含有沈殿物の浸出

前の過程で沈殿した沈殿物を硫酸溶液を用いて浸出したが、これは濃縮インジウム溶液を生成して液 - 液抽出によってインジウムを回収するためである。残渣浸出試験では、前の沈殿過程からの16.76 gのインジウム含有沈殿物 (In濃度0.67%) を希薄硫酸溶液 (pH1.0、温度95 の溶液0.5 l) に攪拌反応装置で混合した。

30

【0028】

ガラス製攪拌反応装置での混合速度は、全試験期間を通じて、固形物が動いているように調整した。試験は8 h継続し、2 hの時点で酸濃度を約38 g/lまで上昇させ、その後3 時間一定に保った。スラリーの硫酸濃度を5 hの時点で50 g/lまで再度上昇させ、その後3 時間一定に保った。スラリーのサンプルを 1 h、2 h、5 h および 8 h後に採取した。

【0029】

サンプルをろ過し、インジウム含有量および主な不純物の含有量を求めるために溶液を分析した。これらの結果および異なる時点における溶液の組成を次の表 2 に示す。浸出後、最終残渣の質量は10.63 g、In濃度は0.13 %であった。沈殿物分析およびそれらの質量によると、インジウムの浸出率は約 88 %であった。この場合、全インジウム回収工程のインジウムの浸出率は約82 %に達する。

40

【0030】

【表 2】

浸出試験の各時点における試験溶液の組成およびインジウム濃度

時間 [h]	In [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]	Zn [mg/l]
0	0	0	0	0
1	69	81	1870	1240
2	70	81	1930	1270
5	79	88	2140	1420
8	92	103	2600	1670

10

【0031】

結果は、溶液のpHが1である場合、大部分のインジウムが最初の2時間で溶解することを示している。酸含有量を増やすことによってインジウムの回収がさらに改善される。さらに、沈殿試験の初期の溶液と浸出試験の終期の溶液の Al、Fe、および Zn の濃度とインジウムの濃度とを比較すると、インジウムに関してはかなり濃縮していることもわかる。

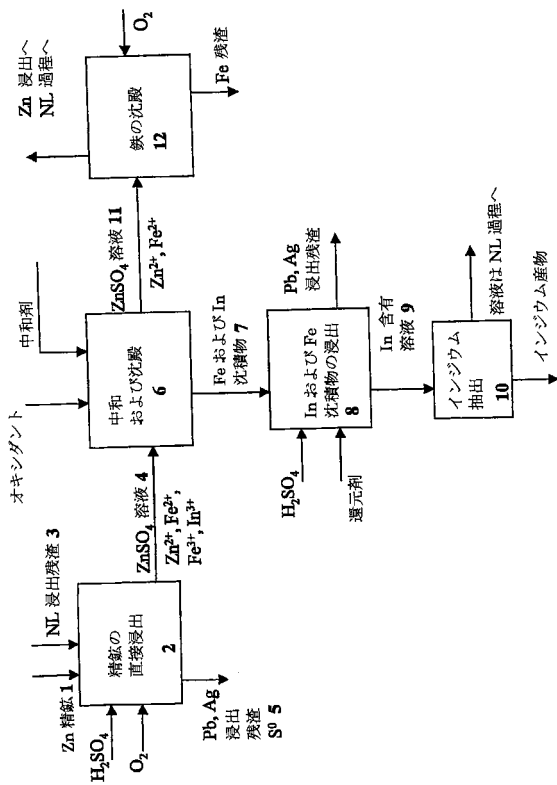
20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】本発明による方法を示すフロー図である。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ルオナラ、 ミッコ
フィンランド共和国 エフアイ - 0 2 4 6 0 カントビク、 パユクヤ 6
- (72)発明者 スヴェンス、 クルト
フィンランド共和国 エフアイ - 0 2 2 0 0 エスポー、 パロランティエ 9 シー
- (72)発明者 フルデン、 スティグ - ゴラン
フィンランド共和国 エフアイ - 2 0 4 5 0 トウルク、 ヴァルヴェクヤ 4
- (72)発明者 フグレベルグ、 シグムンド
フィンランド共和国 エフアイ - 2 0 1 0 0 トウルク、 エエリキンカトゥ 2 0 ビー 3 7

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開平06 - 2 1 2 3 0 4 (J P , A)
特開昭51 - 0 5 4 8 2 5 (J P , A)
特開昭48 - 0 7 6 7 1 2 (J P , A)
特開昭53 - 0 2 1 0 0 6 (J P , A)
特開2000 - 2 0 4 4 2 3 (J P , A)
特開2001 - 0 9 7 7 1 6 (J P , A)
特表2004 - 5 1 5 4 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0