

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4129499号
(P4129499)

(45) 発行日 平成20年8月6日(2008.8.6)

(24) 登録日 平成20年5月30日(2008.5.30)

(51) Int. Cl.		F 1	
C 0 1 B	17/027	(2006.01)	C O 1 B 17/027 A
C 2 2 B	3/44	(2006.01)	C 2 2 B 3/00 S
C 2 2 B	19/00	(2006.01)	C 2 2 B 19/22
C 2 2 B	7/00	(2006.01)	C 2 2 B 7/00 J
C 2 2 B	9/02	(2006.01)	C 2 2 B 9/02

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-239675 (P2000-239675)
 (22) 出願日 平成12年8月8日(2000.8.8)
 (65) 公開番号 特開2002-53310 (P2002-53310A)
 (43) 公開日 平成14年2月19日(2002.2.19)
 審査請求日 平成17年6月6日(2005.6.6)

(73) 特許権者 306039131
 DOWA メタルマイン株式会社
 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
 (74) 代理人 100076130
 弁理士 和田 憲治
 (74) 代理人 100129470
 弁理士 小松 高
 (72) 発明者 渡邊 嘉之
 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
 和鉱業株式会社内
 (72) 発明者 藤田 豊久
 秋田県秋田市広面字高田13番地4号
 (72) 発明者 猿田 薫
 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
 和鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉱物からの硫黄の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛精鉱の一部を酸化焙焼して得られた酸化亜鉛を主成分とする焼鉱を酸で浸出して亜鉛溶液を得る中性浸出工程と、該中性浸出工程で浸出されずに残るジंकフェライトを含む中性浸出残渣を酸でリパルプし、これに亜鉛精鉱を添加し、大気圧下、90 以上沸点以下の温度で亜鉛精鉱中の硫化亜鉛を浸出する亜鉛精鉱浸出工程と、該亜鉛精鉱浸出工程で生成される硫黄を含有する亜鉛精鉱浸出残渣を浮遊選鉱して該硫黄を濃縮した浮鉱を得る浮遊選鉱工程と、該浮鉱を硫黄の融点以上かつ沸点未満の温度に加熱し、発生する硫黄蒸気を含有する気体を硫黄の融点未満の温度に冷却して硫黄蒸気を凝縮させる工程を含むことを特徴とする硫黄の回収方法。

【請求項2】

亜鉛精鉱の一部を酸化焙焼して得られた酸化亜鉛を主成分とする焼鉱を製錬系内からの遊離硫酸を含む戻り酸で浸出して硫酸亜鉛溶液を得る中性浸出工程と、該中性浸出工程で浸出されずに残るジंकフェライトを含む中性浸出残渣を製錬系内からの戻り酸でリパルプし、これに亜鉛精鉱を添加し、大気圧下、90 以上沸点以下の温度で亜鉛精鉱中の硫化亜鉛を浸出する亜鉛精鉱浸出工程と、該亜鉛精鉱浸出工程で得られる浸出液に酸化剤を添加して浸出液中の第一鉄イオンを第二鉄イオンに酸化させかつ中和剤として焼鉱を添加することにより浸出液中の鉄分を鉄殿物として回収すると共に該鉄殿物の少なくとも一部を前記亜鉛精鉱浸出工程へ鉄源として補給しかつ中和後液を前記中性浸出工程へ繰り返す鉄酸化工程と、該鉄酸化工程からの鉄殿物を処理する残渣処理工程と、前記亜鉛精鉱浸出

工程で生成される硫黄を含有する亜鉛精鉱浸出残渣を浮遊選鉱して該硫黄を濃縮した浮鉱を得る浮遊選鉱工程と、該浮鉱を硫黄の融点以上かつ沸点未満の温度に加熱し、発生する硫黄蒸気を含有する気体を硫黄の融点未満の温度に冷却して硫黄蒸気を凝縮させる工程を含むことを特徴とする硫黄の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄含有物、特に、硫化亜鉛を濃縮した亜鉛精鉱から亜鉛を湿式法により採取する亜鉛製錬法の亜鉛精鉱浸出工程で生成した亜鉛精鉱浸出残渣を対象とし、含まれる単体硫黄（単に、硫黄という）を分離・回収する方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

亜鉛製錬に関する技術は着実に改善改良が続けられてきており、その中でも特許公報第2856933号に開示された「硫化亜鉛含有原料を処理するための湿式冶金方法」は、亜鉛精鉱を酸化焙焼して得られた焼鉱中に含まれる鉄量に相当する亜鉛分を亜鉛精鉱から直接浸出して可溶性亜鉛として回収し、亜鉛生産量を増加させることができる方法であり、現有設備の酸化焙焼炉および硫酸製造設備の能力を増強しなくても電気亜鉛の生産量を増加できる優れた方法である。

しかし、現実問題としてこの方法のままでは、亜鉛精鉱中の硫化亜鉛を直接浸出するために不可欠な第二鉄イオン濃度が低く、従って亜鉛精鉱の直接浸出量が制限されるので、亜鉛生産量を大幅に増加させることはできないという問題があった。このため、本発明者等は、この問題に対処し、中性浸出残渣と系内の鉄殿物とのリパルプ浸出により、亜鉛精鉱の直接浸出量を大幅に増加することを可能にし、これによって現有設備の酸化焙焼炉および硫酸製造設備の能力を増強することなく亜鉛生産量を大幅に増加する方法を開発している（特願2000-021143号）。

20

【0003】

しかしながら、亜鉛精鉱には金属硫化物態硫黄と遊離態硫黄が存在しており、この発明の方法においては、亜鉛精鉱の直接浸出量の増大に伴って亜鉛精鉱浸出工程で遊離態硫黄の生成量がさらに増大するという問題があり、亜鉛精鉱浸出残渣からこの生成硫黄をより効率的に回収する方法が望まれていた。

30

一方、硫黄含有物から硫黄を分離・回収する方法としては、従来、次の二つの方法があった。すなわち、

(1) 硫化鉱を浸出した残渣を浮遊選鉱して硫黄が濃縮された浮鉱を得て、該浮鉱を硫黄の融点(119)以上に加熱して硫黄を溶融させて濾過することによって浮鉱から溶融硫黄を分離・回収する溶融方法、

(2) 浮鉱等硫黄含有物を硫黄の沸点(445)以上、好ましくは450~500に加熱して硫黄を蒸留することによって硫黄を分離・回収する蒸留方法があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

40

しかしながら、上記の亜鉛製錬法における硫黄回収に対して、上記の従来技術(1)(2)の分離・回収方法を適用するには、次のような問題点があった。すなわち、

(1)の溶融方法においては、浮鉱中の硫黄を溶融して濾過することにより得られる硫黄は、浮鉱全体の濾過の過程で浮鉱に含有されている不純物が溶融硫黄中に随伴しやすいため、得られる硫黄は一般の石油精製工程からの回収硫黄に比較して不純物が多く、高純度の硫黄にするためには再精製の必要があるという問題があった。また、温度管理を誤ると一旦溶融した硫黄が再度固化してしまい、濾過できなくなる等の運転上のトラブルが発生しやすいという問題があった。さらにまた、硫黄は常温では化合力が弱い、高温では非常に反応性に富み、金、白金を除く殆どすべての金属と化合して硫化物をつくり、多くの非金属元素とも化合するので、加熱された浮鉱を濾過して溶融硫黄を回収することは設備

50

維持費を含めコスト高になるという問題があった。

(2)の蒸留方法においては、浮鋳等硫黄含有物を450～500の高温に加熱するため多大の熱エネルギーを要し、前記の溶融方法よりもさらにコスト高となり、現実的に採用は困難であるという問題があった。また上記の溶融方法の場合に比べて硫黄の着火温度である630に近いという点からも、より安全な方法が望まれていた。

【0005】

したがって、本発明の目的は、上記の問題点を解決し、亜鉛精鋳浸出工程において生成される硫黄を含有する亜鉛精鋳浸出残渣等硫黄含有物から効率よくかつ高純度の硫黄を低コストで回収できる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、従来は硫黄を気化させて分離するために浮鋳等を硫黄の沸点(445)以上まで加熱してきたが、本発明者等は硫黄が融点付近の液相においてもその蒸気圧が意外に高いことを見出し、亜鉛精鋳浸出残渣等硫黄含有物から高純度の硫黄を沸点以下の温度域で効率よく回収できる発明をなすに至ったものである。

【0007】

すなわち、本発明は、第1に、硫黄含有物を硫黄の融点以上かつ沸点未満の温度に加熱し、発生する硫黄蒸気を含有する気体を硫黄の融点未満の温度に冷却して硫黄蒸気を凝縮させることを特徴とする硫黄含有物からの硫黄の回収方法であり、第2に、前記硫黄含有物が、亜鉛製錬法の亜鉛精鋳浸出工程において生成した硫黄を含有する亜鉛精鋳浸出残渣を浮遊選鋳して硫黄を濃縮した浮鋳であることを特徴とする前記第1に記載の硫黄含有物からの硫黄の回収方法であり、第3に、前記亜鉛製錬法が、亜鉛精鋳の一部を酸化焙焼して得られた酸化亜鉛を主成分とする焼鋳を製錬系内からの遊離硫酸を含む戻り酸で浸出して硫酸亜鉛溶液を得る中性浸出工程と、該中性浸出工程で浸出されずに残るジンクフェライトを含む中性浸出残渣を製錬系内からの戻り酸でリパルプし、これに亜鉛精鋳を添加し、大気圧下、90以上沸点以下の温度で亜鉛精鋳中の硫化亜鉛を浸出する亜鉛精鋳浸出工程と、該亜鉛精鋳浸出工程で得られる浸出液に酸化剤を添加して浸出液中の第一鉄イオンを第二鉄イオンに酸化させかつ中和剤として焼鋳を添加することにより浸出液中の鉄分を鉄殿物として回収すると共に該鉄殿物の少なくとも一部を前記亜鉛精鋳浸出工程へ鉄源として補給しかつ中和後液を前記中性浸出工程へ繰り返す鉄酸化工程と、該鉄酸化工程からの鉄殿物を処理する残渣処理工程と、前記亜鉛精鋳浸出工程で生成される硫黄を含有する亜鉛精鋳浸出残渣を浮遊選鋳する浮遊選鋳工程とを含むことを特徴とする前記第2に記載の硫黄含有物からの硫黄の回収方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の方法を、実施例による図1に示すフローシートによって説明する。なお、図中の符号(L)は溶液を、(S)は固体を表す。

本発明の方法は、このようなフローシートに示される亜鉛製錬法における亜鉛精鋳浸出残渣に好適に適用できるものであるが、それに限定されるものではない。

亜鉛精鋳を酸化焙焼して得られる焼鋳(酸化亜鉛)を、中性浸出工程において、製錬系内の電解採取工程で発生する遊離硫酸を含む戻り酸(電解尾液)および後記の脱鉄工程からの戻り酸(脱鉄後液)により浸出して、中性浸出液(硫酸亜鉛溶液)を得、得られた中性浸出液を浄液工程を経て電解採取工程に供給することにより、亜鉛を回収できる。

【0009】

中性浸出工程で溶けきれなかったジンクフェライトを含む中性浸出残渣は、後記の鉄酸化工程から補給される鉄殿物の一部と共に亜鉛精鋳浸出工程に供給する。この亜鉛精鋳浸出工程では、上記の中性浸出残渣と鉄殿物を電解採取工程と脱鉄工程からの戻り酸によってリパルプし、さらに亜鉛精鋳を添加して大気圧下で亜鉛精鋳中の硫化亜鉛を浸出する。浸出温度は90～沸点、浸出時間は2～3時間である。この時、ジンクフェライト中の鉄

10

20

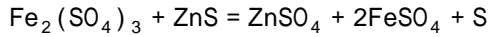
30

40

50

と鉄殿物中の鉄は溶解して3価の第二鉄イオンとなり、この第二鉄イオンはさらに亜鉛精鉱によって還元されて2価の第一鉄イオンとなる。亜鉛精鉱中の硫化亜鉛の亜鉛分は大部分が硫酸亜鉛溶液として溶出し、硫化亜鉛の硫黄分は大部分が単体の硫黄となって分離する。

この反応は次式で表される。



この亜鉛精鉱浸出工程で添加される亜鉛精鉱 (ZnS) の量は、化学量論的量の約1～1.2倍である。

【0010】

亜鉛精鉱浸出工程で中性浸出残渣と鉄殿物と亜鉛精鉱を浸出した際の不溶解物である亜鉛精鉱浸出残渣は浮遊選鉱工程において浮遊選鉱され、硫黄および硫化物は浮鉱に、硫酸鉛、酸化珪素、硫酸バリウム等は尾鉱にそれぞれ分離・回収される。この亜鉛精鉱浸出残渣は微細粒子状であってハンドリング性がよく、硫黄を気化させやすいし、大規模な粉碎工程を要することもないので、有利に浮遊選鉱に供することができる。

10

【0011】

浮鉱は、硫黄気化・凝縮工程で加熱される。浮鉱内の硫黄は非晶質の微粒子となっており、融点以上の温度に加熱されれば気化しやすい。加熱時は、窒素等不活性ガスをキャリアガスとして使用する。浮鉱は含水状態でまたは乾燥してから、硫黄の融点(119)以上かつ沸点(445)未満、好ましくは200以下、さらに好ましくは160以下の温度に加熱する。160を超えると液体硫黄が変態して粘性を増し、気化速度が鈍る傾向を示す。200を超えると気化速度の上昇率が鈍化しかつ所要熱エネルギーが増加し、また硫黄の活性化により設備が劣化しやすくなるし、硫黄が浮鉱中の物質と反応する傾向を示す。

20

【0012】

次いで、発生する気化硫黄を含有する気体を冷却して硫黄を凝縮させる。冷却温度は硫黄の融点(119)未満の温度、好ましくは常温である。冷却方式は、硫黄蒸気を水等の冷却媒体と直接に接触させてもよいし、水ジャケット等により間接的に冷却してもよい。

【0013】

この硫黄の沸点以下の熔融状態において気化硫黄を吸引し、この蒸気を冷却する本発明の硫黄回収方法によれば、ほぼ100%の高純度の硫黄が得られ、浮鉱中からの硫黄回収率は85%以上である。また、本発明の目的は大気圧でも達成できるが、浮鉱の加熱雰囲気

30

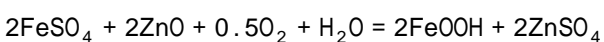
【0014】

を減圧状態とすることにより、より低い温度において浮鉱からの硫黄の気化速度をより向上させることができ、エネルギーコストの低下等が促進できる。

【0015】

なお、工業的に浮鉱を処理して硫黄を回収するには、原料鉱(浮鉱)をベルトにより加熱炉内を搬送して処理するベルト搬送処理方式、原料鉱を加熱炉内の回転円盤に供給して処理する円盤処理方式、あるいは、原料鉱を円筒状回転炉に供給して処理する回転炉処理方式等により、連続的に加熱処理し、気化による硫黄蒸気を炉内から吸引して回収する方法がある。

40

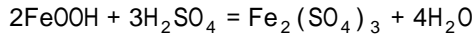


この反応において、pHが3未満では酸化速度が遅くなり、逆に4を超える場合は酸化亜鉛の浸出が進まない。また温度が80未満では、酸化速度および酸化亜鉛の浸出速度が遅くなる。この鉄殿物中には焼鉱から持ち込まれた金、銀、鉛等の不溶解物も含まれ、これらも鉄と一緒に沈殿回収される。鉄を加水分解させるために添加した焼鉱(酸化亜鉛)によって亜鉛濃度が急に高くなった溶液は中性浸出工程に戻される。

【0016】

50

鉄殿物の一部は、前記のように、亜鉛精鉱浸出工程へ補給的に戻され、硫酸によって溶解されて次式のように硫酸第二鉄を生成する。



この硫酸第二鉄は、前記のように、亜鉛精鉱をさらに可溶性塩に変えるので亜鉛精鉱の直接浸出量を高めるのに利用され、同時に硫黄生成量を高めるものである。この亜鉛精鉱浸出工程へ戻される鉄殿物の量は、中性浸出工程からのジंकフェライト中の鉄とこの鉄殿物中の鉄との合計が亜鉛精鉱浸出工程でのパルプ中鉄濃度において30 g/L以上、好ましくは30～60 g/Lになるように設定される。鉄濃度が30 g/L未満では亜鉛の浸出率が不十分であり、60 g/Lを超えてもそれ以上の効果が期待できないからである。

【0017】

残りの鉄殿物は次工程の残渣処理工程、例えばSO₂浸出、HAL(Hot Acid Leaching)工程に送り、戻り酸(電解尾液)を利用して浸出し、硫酸鉛、金、銀等の不溶解残渣を分離する。次いで、鉄を含む溶液を脱鉄工程に移して処理し、鉄分をヘマタイト、ジャロサイトまたはゲーサイト態として分離し、分離後の脱鉄後液は前記のように、戻り酸として中性浸出工程および亜鉛精鉱浸出工程において循環利用する。

【0018】

【実施例1】

図1のフローシートに従って得られた亜鉛精鉱浸出残渣を元鉱として硫黄の分離における浮選効果を調べた。

元鉱70.72gを水でリパルプし、10分間の一次浮選を行い、39.95gの浮鉱Iと30.77gの尾鉱Iを得た。この一次浮選では、液調整を行っていない。

元鉱の品位、物量、分配率を表1に示し、得られた浮鉱Iと尾鉱Iの品位、物量、分配率を、それぞれ表2および表3に示した。

【0019】

【表1】

元鉱(亜鉛精鉱浸出残渣) 70.72g

	Zn	Fe	Cu	Pb	SiO ₂	S
品位(%)	1.7	9.1	0.4	13.8	8.9	44.5
物量(g)	1.23	6.46	0.26	9.77	6.27	31.47
分配率(%)	100	100	100	100	100	100

【0020】

【表2】

浮鉱I 39.95g

	Zn	Fe	Cu	Pb	SiO ₂	S
品位(%)	1.2	10.8	0.4	2.5	2.4	64.7
物量(g)	0.48	4.30	0.17	1.00	0.97	25.84
分配率(%)	39	67	66	10	15	82

【0021】

【表3】

尾鉱I 30.77g

	Zn	Fe	Cu	Pb	SiO ₂	S
品位(%)	2.4	7.0	0.3	28.5	17.2	18.3
物量(g)	0.75	2.16	0.09	8.77	5.30	5.63
分配率(%)	61	33	34	90	85	18

【0022】

次に、上記尾鉱 I を対象に、調整剤として高分子重合化合物（リグニン）20g/t と起泡剤 200g/t を使用し、pH 3.1 に調整して二次浮選を行い、8.40g の浮鉱 II と 22.37g の尾鉱 II を得た。この時の粒径は平均 50 μm 程度であった。

得られた浮鉱 II と尾鉱 II の品位、物量、分配率をそれぞれ、表 4 および表 5 に示した。以上の結果から、硫黄分については、浮選を 2 回繰り返すことにより、ほぼその全量を浮鉱中に集めることができることがわかる。

【0023】

【表 4】

浮鉱 II 8.40g

	Zn	Fe	Cu	Pb	SiO ₂	S
品位 (%)	3.1	11.9	0.4	3.1	2.5	65.7
物量 (g)	0.26	1.00	0.03	0.26	0.21	5.52
分配率 (%)	21	15	12	3	3	18

10

【0024】

【表 5】

尾鉱 II 22.37g

	Zn	Fe	Cu	Pb	SiO ₂	S
品位 (%)	2.2	5.2	0.3	38.0	22.7	0.5
物量 (g)	0.49	1.16	0.06	8.50	5.09	0.12
分配率 (%)	40	18	22	87	81	0

20

【0025】

【実施例 2】

49.84% Zn、8.35% Fe、0.67% 単体 S、28.20% 全 S、1.08 % Cu、0.54% Pb の亜鉛精鉱を反応温度 95 °C、初期第二鉄イオン濃度 60 g/L、攪拌速度 1000 rpm の条件下で 3 時間の浸出処理を行い、1.39% Zn、6.27% Fe、66.73% 単体 S、69.38% 全 S の亜鉛精鉱浸出残渣を得た。

30

次いで、この亜鉛精鉱浸出残渣を浮遊選鉱することによって浮鉱を得た。

浮選にあたっては調整剤として高分子重合化合物（リグニン）を 20g/t、起泡剤を 200g/t 使用した。

浮鉱は濾過した後、80 °C で乾燥し、水分 1% 以下とした。浮鉱の金属成分の分析結果は、表 6 の通りであった。

【0026】

【表 6】

元素	Zn	Fe	Cu	Pb
浮 鉱 (%)	1.54	10.95	0.42	2.61
回収硫黄 (ppm)	< 1	9	< 1	< 1

40

【0027】

次に、図 2 に示すように、この浮鉱 a を加熱反応容器 1 に装入して、冷却水 b で水封した三角フラスコ 2 内へ導く配管 3 を接続した。気化した硫黄を三角フラスコ内の冷却水へと運ぶためのキャリアーガスとして窒素 (N₂) を用いた。加熱反応容器 1 内で浮鉱 a をヒーター 4 により 140 °C まで加熱し、2 時間保持した。浮鉱 a から気化した硫黄はキャリアーガスに随伴されて三角フラスコ 2 内に導かれ、20 °C の水封冷却水によって冷却されてキャッチされ、固体硫黄 c として沈殿した。回収された硫黄について回収率および分析を行

50

った。

その結果、硫黄の回収率は85%であり、また、回収硫黄中の不純物の含有量は表6に示した通りであった。すなわち、ほぼ純度100%の高純度硫黄を回収率85%以上の高率で得ることができた。

【0028】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、硫黄含有物、あるいは亜鉛精鉱浸出残渣を浮遊選鉱することにより硫黄を濃縮した浮鉱から硫黄を安定して気化・分離させることができ、従来の運転上の問題が解決され、かつ再精製を不要とする高純度の硫黄を得ることができるという効果を奏し、さらに、従来の蒸留法にくらべ本発明は加熱温度がはるかに低く少ない熱エネルギーによって、したがって、低コストで高純度硫黄を回収できるという効果を奏する。

10

またさらに、本発明は、第二鉄イオンを製錬系内から循環的に補給することにより亜鉛精鉱の直接浸出を可能とし亜鉛生産量を増大させる亜鉛製錬法において、同時に増大する硫黄生成量に容易に対処できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を示す亜鉛製錬法のフローシートである。

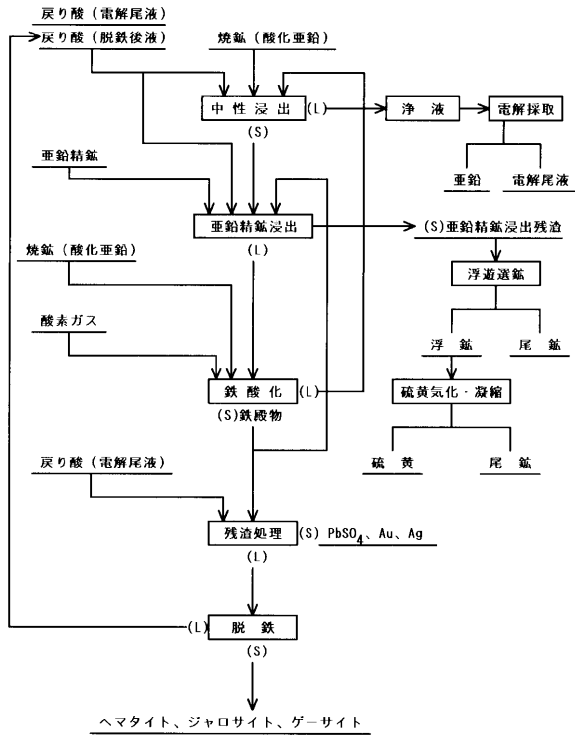
【図2】本発明の実施例における、浮鉱を加熱して硫黄を回収する装置である。

【符号の説明】

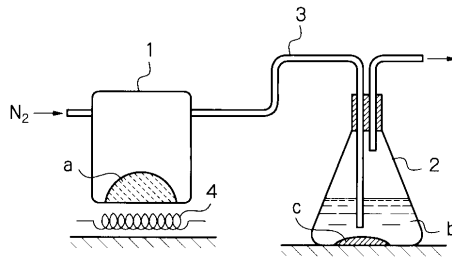
- 1 加熱容器
- 2 三角フラスコ
- 3 配管
- 4 ヒーター
- a 浮鉱
- b 冷却水
- c 固体硫黄

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平08-224438(JP,A)
特開昭50-061392(JP,A)
特開昭56-169105(JP,A)
特開平06-171909(JP,A)
特開平05-171310(JP,A)
特開平07-090404(JP,A)
特開昭52-106317(JP,A)
特開昭53-142316(JP,A)
特表平09-501986(JP,A)
特開2001-214224(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 17/027

C22B 3/44

C22B 19/00

C22B 7/00

C22B 9/02

CA(STN)

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)