

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635231号  
(P4635231)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F 1

C22B 19/20 (2006.01)  
C22B 3/04 (2006.01)C22B 19/20 1 O 1  
C22B 3/00 B

請求項の数 10 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2005-164799 (P2005-164799)  
 (22) 出願日 平成17年6月3日 (2005.6.3)  
 (65) 公開番号 特開2006-257540 (P2006-257540A)  
 (43) 公開日 平成18年9月28日 (2006.9.28)  
 審査請求日 平成20年3月24日 (2008.3.24)  
 (31) 優先権主張番号 特願2005-39072 (P2005-39072)  
 (32) 優先日 平成17年2月16日 (2005.2.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100091362  
 弁理士 阿仁屋 節雄  
 (74) 代理人 100105256  
 弁理士 清野 仁  
 (72) 発明者 藤田 哲雄  
 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同  
 和鉱業株式会社内

審査官 河口 展明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】亜鉛原料の処理方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

亜鉛原料から亜鉛を抽出する湿式亜鉛製錬工程において、  
 焙焼した亜鉛原料を硫酸酸性溶液を用いて浸出する際、ビスマス酸化物、チタン酸化物、アンチモン酸化物、錫酸化物、ガリウム酸化物、カドミニウム酸化物、リン酸カルシウム塩、酸化リン、弗化カルシウム、鉛酸化物、硫酸鉛、硫化鉛、パラジウム、銀酸化物、銀、鉄酸化物、マンガン酸化物から選択される1種以上の添加物質が添加された硫酸酸性溶液を用いて、浸出をおこなうことを特徴とする亜鉛原料の処理方法。

## 【請求項 2】

前記鉄酸化物として、前記湿式亜鉛製錬工程から産出するヘマタイトを用いることを特徴とする請求項1に記載の亜鉛原料の処理方法。 10

## 【請求項 3】

前記マンガン酸化物として、前記湿式亜鉛製錬工程から産出するMn濁物を用いることを特徴とする請求項1に記載の亜鉛原料の処理方法。

## 【請求項 4】

前記ビスマス酸化物および/または銀として、  
 鉛製錬工程から産出され、BiまたはAgを3wt%以上含有する、Bi密陀および/または  
 鉛電解スライムを用いることを特徴とする請求項1または2に記載の亜鉛原料の処理方法  
 。

## 【請求項 5】

前記添加物質の1種以上が添加され、当該添加物質を0.02g/L以上含有する硫酸酸性溶液を用いることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の亜鉛原料の処理方法。

**【請求項6】**

前記添加物質としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、前記硫酸酸性溶液中に4g/L以上添加することを特徴とする請求項1に記載の亜鉛原料の処理方法。

**【請求項7】**

前記添加物質として鉛製錬工程から産出するBi密陀を用い、前記硫酸酸性溶液中に4g/L以上添加することを特徴とする請求項1に記載の亜鉛原料の処理方法。

**【請求項8】**

前記添加物質として鉛製錬工程から産出する鉛電解スライムを用い、前記硫酸酸性溶液中に1g/L以上添加することを特徴とする請求項1に記載の亜鉛原料の処理方法。

**【請求項9】**

前記浸出前の前記硫酸酸性溶液のpHを、1.5以下とすることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の亜鉛原料の処理方法。

**【請求項10】**

前記亜鉛原料を浸出する時間を、10分間以上5時間以下とすることを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載の亜鉛原料の処理方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は湿式亜鉛製錬工程における亜鉛原料の湿式処理工程に関し、特に、前記亜鉛原料を硫酸酸性溶液で浸出した後に、シリカの沈降性・ろ過性を向上させる亜鉛原料の処理方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

従来、湿式亜鉛製錬は、ZnS(硫化亜鉛)を主成分とする鉱石を選鉱して亜鉛原料とし、当該亜鉛原料の焙焼物を硫酸酸性溶液を用いて浸出し、得られた浸出液を固液分離して亜鉛浸出残渣を除去した後、さらに浄液し、当該液体部分より電解採取を経て電気亜鉛を得ている。このとき前記鉱石に不純物が多く存在すると、亜鉛製錬工程の操業において様々な課題が発生する。

例えば、前記亜鉛原料に不純物としてFe(鉄)やSi(ケイ素)が多く含有されていると、焙焼物の浸出後に生成する亜鉛浸出残渣の沈降性が悪化する。特に、不純物がSi化合物であるシリカであると、その含有量が多くなるに従い当該シリカがゲル化し、前記亜鉛浸出残渣と絡み合うため、前記固液分離工程の沈降性・ろ過性が著しく悪くなる。そこで、前記固液分離工程における沈降性・ろ過性を向上させるため、特許文献1を始めとする提案がされている。

**【0003】**

**【特許文献1】特許第3464602号**

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0004】**

例えば、特許文献1は、前記固液分離工程における沈降性・ろ過性を向上させるため、浸出工程において、浸出を行う酸溶解槽内の組成物中のシリカの量に応じ、所定量以上の可溶性シリカ、またはシリカを含有する亜鉛浸出残渣を前記溶解槽へ供給することを提案している。

**【0005】**

しかし、本発明者らが検討したところ、当該浸出工程において酸溶解槽における組成物中のシリカの量に応じ、所定量以上の可溶性シリカを前記溶解槽へ供給しても、前記固液分離工程におけるシリカの沈降性・ろ過性の向上は、満足できる水準ではなかった。

10

20

30

40

50

## 【0006】

本発明は、上述の課題を解決するために成されたものであり、工程の複雑化や浸出時間の延長をもたらすことなく、固液分離工程においてシリカの沈降性・ろ過性を向上させる亜鉛原料の処理方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を続け試行錯誤の結果、前記浸出工程で用いる硫酸酸性溶液へ、亜鉛製錬工程で産出するPb(鉛)・Ag(銀)残渣を添加した後に当該浸出を行うと、固液分離工程においてシリカの沈降性・ろ過性が向上することを見出した。本発明者らは、この知見を出発点として研究を続け、Bi酸化物(ビスマス酸化物)を始めとする各種の物質を添加した硫酸酸性溶液を用いると、共沈作用、またはアンカー効果により固液分離工程においてシリカの沈降性・ろ過性が向上することを見出し本発明を完成した。10

## 【0008】

上述の課題を解決するための第1の手段は、

亜鉛原料から亜鉛を抽出する湿式亜鉛製錬工程において、

焙焼した亜鉛原料を硫酸酸性溶液を用いて浸出する際、ビスマス酸化物、チタン酸化物、アンチモン酸化物、錫酸化物、ガリウム酸化物、カドミニウム酸化物、リン酸カルシウム塩、酸化リン、弗化カルシウム、鉛酸化物、硫酸鉛、硫化鉛、パラジウム、銀酸化物、銀、鉄酸化物、マンガン酸化物、から選択される1種以上の添加物質が添加された硫酸酸性溶液を用いて、浸出をおこなうことを特徴とする亜鉛原料の処理方法である。20

## 【0009】

第2の手段は、

前記鉄酸化物として、前記湿式亜鉛製錬工程から産出するヘマタイトを用いることを特徴とする第1の手段に記載の亜鉛原料の処理方法である。

## 【0010】

第3の手段は、

前記マンガン酸化物として、前記湿式亜鉛製錬工程から産出するMn澱物を用いることを特徴とする第1の手段に記載の亜鉛原料の処理方法である。

## 【0011】

第4の手段は、

前記酸化ビスマスおよび／または銀として、

鉛製錬工程から産出され、BiまたはAgを3wt%以上含有する、Bi密陀および／または鉛電解スライムを用いることを特徴とする第1または第2の手段に記載の亜鉛原料の処理方法である。30

## 【0012】

第5の手段は、

前記添加物質の1種以上が添加され、当該添加物質を0.02g/L以上含有する硫酸酸性溶液を用いることを特徴とする第1から第4の手段のいずれかに記載の亜鉛原料の処理方法である。40

## 【0013】

第6の手段は、

前記添加物質としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、前記硫酸酸性溶液中に4g/L以上添加することを特徴とする第1の手段に記載の亜鉛原料の処理方法である。

## 【0014】

第7の手段は、

前記添加物質として鉛製錬工程から産出するBi密陀を用い、前記硫酸酸性溶液中に4g/L以上添加することを特徴とする第1の手段に記載の亜鉛原料の処理方法である。

## 【0015】

第8の手段は、

50

前記添加物質として鉛製錬工程から産出する鉛電解スライムを用い、前記硫酸酸性溶液中に1g/L以上添加することを特徴とする第1の手段に記載の亜鉛原料の処理方法である。

#### 【0016】

第9の手段は、

前記浸出前の前記硫酸酸性溶液のpHを、1.5以下とすることを特徴とする第1から第8の手段のいずれかに記載の亜鉛原料の処理方法である。

#### 【0017】

第10の手段は、

前記亜鉛原料を浸出する時間を、10分間以上5時間以下とすることを特徴とする第1から第9の手段のいずれかに記載の亜鉛原料の処理方法である。 10

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

上述した第1～第10の手段のいずれかに記載の亜鉛原料の処理方法によれば、当該亜鉛原料を硫酸酸性溶液で浸出した後の固液分離工程において、前記亜鉛原料に含有されたシリカを含む固形成分が、液体成分より容易に分離して沈殿した。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

本発明の実施の形態を、湿式亜鉛製錬工程における亜鉛原料の処理フロー例である図1を参照しながら説明する。 20

図1に示すように、亜鉛鉱石等の亜鉛原料は、まず、焙焼・粉碎されるが、粉碎は浸出の前後で実施され粉碎物となる。この粉碎物へ、後述する電解尾液の液体部分や脱鉄后液の混合液を含む硫酸酸性の浸出液を加え、1次の浸出操作の後、固液分離工程を行って液体の浸出液と固体の亜鉛浸出残渣を得る。次に、当該浸出液を浄液操作の後に電解処理し、電気亜鉛と電解尾液を得る。当該電気亜鉛は亜鉛製錬の次工程へと送られるが、電解尾液は固液分離工程の後、液体部分は上述した浸出液として循環使用され、固体部分はMn濁物となる。

#### 【0020】

一方、上述の亜鉛浸出残渣は、例えばSO<sub>2</sub>(二酸化硫黄)を用いて2次浸出操作を行った後、固液分離操作を行い、液体の2次浸出液と固体のPb·Ag残渣を得る。この2次浸出液に炭酸カルシウムを加えて1段中和を行い固液分離工程の後、液体の1段中和液と固体の1段石膏を得る。この1段中和液に亜鉛末を加えて脱砒操作を行い、液体の脱砒液と固体のRT残渣を得る。尚、ここでRT残渣とはResidue Treatmentの略称で、Cu<sub>3</sub>Asを主成分とした銅・砒素化合物である。この脱砒液に炭酸カルシウムを加えて2段中和を行い固液分離工程の後、液体の2段中和液と固体の2段石膏を得る。この2段中和液にO<sub>2</sub>・蒸気を加えて脱鉄処理を行い、液体の脱鉄后液と固体のヘマタイトを得る。得られた脱鉄后液は、上述した電解尾液の液体部分と共に浸出液として循環使用する。 30

#### 【0021】

この時、当初の亜鉛原料中にSiO<sub>2</sub>(シリカ)が多量に含有されていると、当該SiO<sub>2</sub>が亜鉛焙焼物の浸出時にZnSiO<sub>3</sub>となって浸出液中に溶解し、当該浸出液のpHの上昇とともに析出してゲル化し、固液分離工程時における亜鉛浸出残渣の沈降性・ろ過性を悪くする。ここで、当該固液分離工程時における亜鉛浸出残渣の沈降性を良好に保持するには、当初の亜鉛原料中のSiO<sub>2</sub>品位が1%以下であることが好ましいのだが、それ以上になると亜鉛浸出残渣の沈降性不良・ろ過性不良が発生することとなる。しかし、当初の亜鉛原料中のSiO<sub>2</sub>含有量は多様であり、2%を超える場合もある。 40

#### 【0022】

このようなSiO<sub>2</sub>を多量に含有する亜鉛原料を用いた場合の、固液分離工程時における亜鉛浸出残渣の沈降性・ろ過性は悪く、例えば、後述する実施例1で行った沈降性評価結果によれば、1分間後の沈降距離で12mm、ろ過速度で1.75l/m<sup>2</sup>/minであった。ここで当該浸 50

出液へ、上述のPb・Ag残渣を10g/L(約10000ppm)添加したところ、1分間後の沈降距離が39mm、ろ過速度が3.13l/m<sup>2</sup>/minへと向上した。次に、当該浸出液へ、上述のMn濾物を10g/L添加したところ、1分間後の沈降距離が27mm、ろ過速度が6.45l/m<sup>2</sup>/minへと向上した。さらに当該浸出液へ、上述のヘマタイトを10g/L添加したところ、1分間後の沈降距離が22mm、ろ過速度が5.32l/m<sup>2</sup>/minへと向上した。これらの知見から、当該浸出液へ添加することで亜鉛浸出残渣の沈降性・ろ過性を向上させることの出来る物質を探査したところ、ビスマス酸化物(BiO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびそれらの混合物)、チタン酸化物(TiO<sub>2</sub>)、アンチモン酸化物(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、錫酸化物(SnO<sub>2</sub>)、ガリウム酸化物(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、カドミニウム酸化物(CdO)、リン酸カルシウム塩(Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、酸化リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、弗化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)、鉛酸化物(PbO<sub>2</sub>)、硫酸鉛(PbSO<sub>4</sub>)、硫化鉛(PbS)、パラジウム(Pb)粉、銀酸化物(AgO)、銀(Ag)粉、鉄酸化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、マンガン酸化物(MnO<sub>2</sub>)が見出された。そして、これらの物質から選択される1種以上の物質を、当該浸出液に添加してから亜鉛原料の浸出操作を行うことで、亜鉛浸出残渣の固液分離工程において亜鉛残渣の沈降性、ろ過性を向上させることが出来た。  
10

#### 【0023】

ここで、上述した物質についてさらに説明する。

Pb・Ag残渣とは、上述した1次の浸出操作で産出した固形分である亜鉛浸出残渣(ジンクフェライトというFeとZn(亜鉛)との化合物である。)を、さらにSiO<sub>2</sub>等により2次浸出した残渣のことである。主成分は、PbSO<sub>4</sub>とSiO<sub>2</sub>であり、他に、少量のSn・Sb化合物、極少量のAgが含有されている。これらの各成分は、当初の亜鉛原料において、Pbが少ないものはPbが少なくなるし、Agが極少量含まれれば、極少量のAgを含むこととなる。当社での操業におけるPbAg残渣の代表的な組成比率としては、SiO<sub>2</sub>が20%、Pbが20%その他、SO<sub>4</sub>などの塩類やSn・Sb化合物であり、Agは約2000ppmである。尤も、Ag濃度は鉱石ブレンドによって変動し、4000~5000ppmになることもある。  
20

#### 【0024】

当該Pb・Ag残渣を浸出液に添加した際、残渣中のSiO<sub>2</sub>は、上記2次浸出時に熱作用を受けるため結晶性のSiO<sub>2</sub>となっており浸出液に溶解しない。Pbも、PbSO<sub>4</sub>の形態で存在しているため硫酸にはほとんど溶解しない。この結果、当該Pb・Ag残渣を添加した浸出液で亜鉛原料の焙焼物を浸出する際、析出するシリカの沈降性・ろ過性向上の効果をもたらしたと考えられる。  
30

また、Agは、非酸化性の酸には溶解しないので、当該Agが析出するシリカの種晶として効果をもたらしていると考えられる。

#### 【0025】

さらに、当該Agが析出するシリカの種晶として効果をもたらす際、Agの絶対的存在量という観点から見ると、バルク時のAgを添加する場合よりも少ないAg量を含むAg・Pb残渣でも、沈降性・ろ過性に効果がある。これは、上述したPbSO<sub>4</sub>とSiO<sub>2</sub>との協働効果の他に、PbAg残渣中に含有されているAgが微細に分散しており、その表面積が大きいことも原因と考えられる。さらに、Agは、浸出液中に含まれる酸化性の酸(4価のMn)により極少量が浸出液に溶解するが、亜鉛原料の焙焼物が浸出されていくと同時に、浸出液の酸化還元電位(以下ORPと記載する。)が低下することで、一旦溶解したAgが析出するので、その際の共沈効果も考えられる。加えて、Agの形態は、必ずしも単体のAgである必要はなく、Ag<sub>2</sub>S、AgCuS等の硫化物であってもよい。これら硫化物によっても、単体と同様にSiO<sub>2</sub>の沈降性・ろ過性を改善する。  
40

#### 【0026】

Mn濾物は、亜鉛原料の鉱石中に含まれるMnより供給される濾物である。当該鉱石の種類により差はあるが、当該亜鉛原料中にしめるMnの含有率はおよそ1000ppm程度である。当該Mnは硫酸酸性溶液である浸出液により1次浸出され、2価のMnイオン(Mn<sup>2+</sup>)として浸出液中に存在することとなる。当該1次浸出液からZnを電解採取する  
50

際、アノードとしてPb板を用いることが一般的であるが（将来、他の材料を使うことも検討されている。）、当該電解採取を進めていくと、上述した浸出液中に含まれるMn<sup>2+</sup>が酸化されMn<sup>4+</sup>となる。このときMn<sup>4+</sup>は溶解度が小さいため、MnO<sub>2</sub>となりアノードにスケールとして析出・付着する。そのスケールを除去・収集したものがMn濁物と呼ばれ、主成分はMnO<sub>2</sub>であるが、その他PbO<sub>2</sub>やSrSO<sub>4</sub>（硫酸ストロンチウム）などが不純物として含まれている。

#### 【0027】

当該Mn濁物を浸出液に添加した場合、Mn濁物中の固形分はほとんど溶解しない。このため、浸出液からシリカが析出する際の種晶として作用し、当該シリカの沈降性・ろ過性向上の効果をもたらしていると考えられる。加えて、MnO<sub>2</sub>には、酸化還元電位を上昇させる効果があるため為、浸出液に添加されることで亜鉛原料の鉱石中に含まれるCuの浸出に役立ち、塩基性硫酸銅の析出防止にも役に立つことで、沈降性低下防止の効果を発揮していると考えられる。10

#### 【0028】

ヘマタイトは、上述した亜鉛浸出残渣を脱鉄処理する際に生成する-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。当該ヘマタイトを浸出液に添加した場合、溶解する傾向にはあるが僅かに固形分が残っており、当該固形分が種晶として、またはSiO<sub>2</sub>析出の際の共沈物として作用し、SiO<sub>2</sub>の沈降性向上、ろ過性向上の効果をもたらしていると考えられる。

#### 【0029】

これに対し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を浸出液に添加すると、ほぼ全量溶解するが、pHが0.5となつた時点でBi濃度は3000mg/Lとなり、浸出液中にて種晶として存在していると考えられる。20

この種晶として存在しているBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、一旦、再溶解したSiO<sub>2</sub>が再析出する際の種晶として作用していると考えられる。さらに、BiはPbと同様に、非常に重い元素である為、化合物自身の比重が重いことによるアンカー効果によって、SiO<sub>2</sub>の沈降性、ろ過性を改善していると考えられる。ここでBi濃度範囲を調整して浸出液に添加したところ、浸出液中のBi濃度の増加に伴い、シリカの沈降性・ろ過性向上の効果が現れるが、4g/L以上になると、該効果が顕著になることが判明した。

#### 【0030】

TiO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaF<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、Pd、PbSO<sub>4</sub>、PbS、AgO、Ag、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>の各化合物等を浸出液に添加した場合、浸出液に溶解するが、これらの物質は、浸出液に添加され溶解することで、当該浸出液の液性を変化させて沈降性・ろ過速度などを改善していると考えられる。30

#### 【0031】

以上説明した各物質は、当該物質粒子の表面に酸化物が存在することにより、SiO<sub>2</sub>の種晶になり得るという効果があると考えられる。さらに、当該種晶になり得る効果だけでなく、各物質自身の比重が重いことによるアンカー効果によって、SiO<sub>2</sub>の沈降性、ろ過性を改善していると考えられる。

#### 【0032】

一方、Pbの酸化物を浸出液に添加した場合、PbS、PbSO<sub>4</sub>、PbOに比較してPbO<sub>2</sub>であると、SiO<sub>2</sub>の沈降性、ろ過性を改善に非常に効果があることが判明した。これは、同じPb化合物ではあっても、当該粒子の表面性である酸化物の違いによると考えられる。40

#### 【0033】

また、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を浸出液に添加すると、SiO<sub>2</sub>の沈降性は却って低下したが、ろ過性は非常に良くなかった。この原因は詳しいところは不明であるが、当該Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と、上記他の種晶となる化合物とを組合させて使用することで、容易にSiO<sub>2</sub>の沈降性・ろ過性を改善することが出来る。以上説明した各物質は、浸出液にそれぞれ単独で添加しても効果を発揮するが、上述したCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を始めとして、他の物質と混合使用することも好ましい構成である。

#### 【0034】

ここで、本発明者らは、ビスマス酸化物、チタン酸化物、アンチモン酸化物、錫酸化物、ガリウム酸化物、カドミニウム酸化物、リン酸カルシウム塩、酸化リン、弗化カルシウム、鉛酸化物、硫酸鉛、硫化鉛、パラジウム、銀酸化物、銀、鉄酸化物、マンガン酸化物から選択される1種以上の添加物質において、浸出液の沈降性・ろ過性改善効果を発揮する最小添加量についても検討した。その結果、対象とする亜鉛原料中の $\text{SiO}_2$ 品位が2.3%程度であったとしても、各物質の1種以上が当該浸出液中に0.02 g/L（約20 ppm）以上存在すれば効果があるが、作業性等の観点から、好ましくは4 g/L以上、さらに好ましくは10 g/L以上添加すれば良いことが判明した。また、添加する各物質は、当該浸出液中にて小さく分散していることが肝要であるが、純度の観点からは100%の純品である必要はない。

10

#### 【0035】

一方、本発明者らは、本発明を実施するためのコストを低減するために、ビスマス酸化物および/または銀の供給源として、鉛製錬工程で生成するBi密陀および/または鉛電解スライムに注目した。また、鉛電解スライムとは、鉛の電解精製において陽極に付着したスライムであり、その組成分析例は鉛が2~20 wt%、ビスマスが1~20 wt%、アンチモンが1~20 wt%、この他、金、銀も含まれる。ここで、Bi密陀とは、このスライムを酸化処理して、酸化鉛中にビスマスを濃縮させたものであり、その組成分析例は、鉛が1~10 wt%、ビスマスが50~90 wt%である。従って、Bi密陀および鉛電解スライムとも、多量のビスマス酸化物および銀を含有しており、ビスマス酸化物および/または銀の供給源として好適である。尚、ビスマス酸化物としては、 $\text{BiO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、および、それらの混合物がある。

20

#### 【0036】

そして、本発明者らが検討した結果、Bi密陀や鉛電解スライム中に、ビスマス酸化物または銀が3 wt%以上含有されている場合、上記ビスマス酸化物や銀と同様に使用することが出来、Bi密陀であれば4g/L以上、鉛電解スライムであれば1g/L以上を、浸出液に含有させることで、沈降性・ろ過性改善効果を発揮することが判明した。

#### 【0037】

好ましいことには、Bi密陀、鉛電解スライムとも、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ およびAgよりコストが安いので、これらを用いることにより、原料コストを削減することができる。さらに好ましいことに、浸出液へ該Bi密陀や鉛電解スライムを加えて、 $\text{SiO}_2$ を沈降・ろ過した後、2次浸出工程を経て得られた残渣を再び鉛製錬工程へ戻すことが出来る。当該構成を採ることで、原料コストを大きく削減することも出来る。

30

#### 【0038】

また、以上説明した物質を含む浸出前の前記硫酸酸性溶液のpHは1.5以下とすることが好ましい構成である。これは当該pH 1.5以下とすると、浸出液の酸濃度が確保されるため、化学工学でいうところの拡散・物質移動 ( $dC/dt = k \cdot A \cdot (C_L - C_s)$ ) の関係で、時間当たりの濃度変化は、物質移動係数k・抽出面積A(攪拌による接触回数の増加も含まれる)・および濃度差( $C_L - C_s$ )の効果により、亜鉛原料からの亜鉛が浸出され易くなるためである。この結果、浸出時間を短縮できるため、浸出槽を多く設置する等の工程複雑化を回避でき、亜鉛の浸出率が向上するからである。

40

#### 【0039】

さらに、以上説明した物質を含む浸出前の前記硫酸酸性溶液を用いて、前記亜鉛原料を浸出する際の時間は、10分間以上行えば $\text{SiO}_2$ の沈降性・ろ過性を改善することが出来るし、5時間以下であれば処理コストの増加にはつながらないので好ましい構成である。

#### 【実施例】

#### 【0040】

以下、実施例を参照しながら本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### 【0041】

(実施例1)

50

原料として用いた亜鉛原料の焙焼物の組成を表1に示し、浸出液として用いた電解尾液の液体部分および脱鉄后液の組成を表2に示す。

【表1】

	Zn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Pb (%)	Mn (%)	SiO2 (%)	重量 (g)	容積 (ml)
亜鉛原料	61.6	8.4	0.6	1.8	0.1	2.3	132	47

10

【表2】

	Zn (g/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Mn (g/L)	Si (mg/L)	重量 (g)	容積 (ml)
電解尾液	53.1	15	0	0	3.9	46	440	340
脱鉄后液	74.6	3605	14	0	4.9	22	272	214

電解尾液の液体部分440g、脱鉄后液272gを混合したものを浸出液とし、ビーカーにセットして温度を60℃に加温した。この時、当該浸出液のpHは、おおむね0.0を示し、ORP(Ag/AgCl電極)は、1150mVであった。

20

【0042】

次に、添加物質として、PbS、PbSO<sub>4</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、AgO、Ag粉、ヘマタイト、Mn濾物、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、Pd粉、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaF<sub>2</sub>を準備した。

ここで、AgO、Ag粉は、同和ハイテック(株)製のAgO(粒径約10ミクロン)、Ag粉(粒径約1ミクロン)、Pb・Ag残渣を準備した。

ヘマタイトは、上述した亜鉛製錬工程の脱鉄工程で発生するヘマタイト(純度90%以上)を乾燥し解碎したものを準備した。

Mn濾物は、上述した亜鉛錬工程の電解工程でアノードに付着する濾物を採取し、乾燥・解碎して準備した。

30

Pb・Ag残渣は、上述した亜鉛製錬工程における亜鉛残渣を2次浸出して採取されたものを乾燥・解碎して調整し準備した。

Pd粉は、小坂製錬(株)製のPd粉体(粒径約100ミクロン)を準備した。

その他の添加物は、市販の試薬を準備した。

【0043】

各添加物質を各々6.6g計量し、焼鉱添加に先立って、各々を前記浸出液へ添加し5分間攪拌した。尚、攪拌速度は300rpmである。この攪拌後の浸出液の液温、pH、ORPを測定し、さらに0.2ミクロンのフィルターでろ過し、液中の金属元素の分析を行った。その結果を表3に示す。

40

【表3】

添加剤	添加量 (g/L)	液温 (°C)	pH	ORP (mV)	Zn (g/L)	Fe (g/L)	Cu (g/L)	Pb (g/L)	Mn (g/L)	Si (g/L)	Na (g/L)	K (g/L)	Mg (g/L)	Ca (g/L)	Al (g/L)	In (g/L)	Sn (g/L)	Sb (g/L)	As (g/L)	Ag (g/L)	Bi (g/L)	Ti (g/L)	Ga (g/L)	Cd (g/L)	Pd (g/L)	(mg/L)	
PbS	10	51.9	0.7	402	63.6	2054	7	11	5500	55	632	222	11.5	290	60	10	6	tr	tr								
PbSO <sub>4</sub>	10	51.0	0.6	818	63.3	2041	6	6	5500	54	644	207	11.5	289	59	7	4	tr	tr								
PbO	10	52.7	0.6	949	60.3	1936	7	23	5100	56	635	200	11.5	269	60	7	2	tr	tr								
PbO <sub>2</sub>	10	63.1	0.3	1212	61.6	1273	8	19	2700	47	637	145	11.6	282	59	8	1	tr	tr								
AgO	10	61.5	0.1	1167	61.3	1243	7	tr	4300	61	659	167	11.7	284	57	8	tr	5356									
Ag粉	10	62.3	0.2	462	62.4	1273	7	tr	4500	59	687	152	11.7	293	59	9	tr	2314									
ヘマタイト	10	63.3	0.2	1160	61.3	1372	7	tr	4400	50	652	166	11.4	326	57	9	1	tr	tr								
Mn酸物	10	61.4	0.1	1136	61.6	1315	7	3	4400	45	636	155	11.6	321	60	9	2	tr	tr								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	60.3	0.1	1169	61.3	1316	7	tr	4400	42	624	149	11.5	306	60	8	1	tr	tr								
TiO <sub>2</sub>	10	60.9	0.1	1162	61.0	1316	6	tr	4400	40	644	154	11.5	308	60	9	tr										
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	62.9	0.3	674	62.1	1341	7	tr	4400	45	644	160	11.6	307	61	9	1	2516	tr	tr							
SnO <sub>2</sub>	10	59.4	0.3	1155	61.1	1320	8	2	4400	37	632	157	11.6	299	60	9	2	tr	tr								
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	62.9	0.2	1170	62.1	1350	6	tr	4400	42	680	157	11.7	295	59	10	tr										
CdO	10	60.2	0.2	1167	61.8	1316	7	tr	4400	29	635	150	11.6	300	60	9	tr										
Pd粉	10	64.9	0.3	583	63.2	1566	7	tr	4400	25	632	167	11.7	283	60	8	tr										
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	61.2	0.1	1151	61.9	1348	7	tr	4500	47	654	218	11.7	581	62	9	2	0	0	0	0	0	0	0	0		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	62.5	0.1	1160	61.6	1313	7	tr	4400	43	659	162	11.4	312	58	9	1	0	0	0	0	0	0	0	0		
CaF <sub>2</sub>	10	63.9	1.1	1113	62.0	1375	7	tr	4400	505	673	176	11.7	799	72	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
無添加	0	60.0	0.2	985	61.1	1285	7	tr	4400	49	642	175	11.4	307	58	9	1	tr	tr								
PbAg残渣	10	64.1	0.3	609	61.6	1431	37	11	4400	52	649	170	11.5	366	65	12	11	10	9	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
																										8650	
																										39	

【0044】

次に、亜鉛原料の焙焼物を132gずつ計量し、各々の添加物質が添加された浸出液中に一気に投入した。浸出液の液温は直ちに80以上にまで上昇し、5分後のpHは4.0から4.2となった。焙焼物添加後の浸出液のpHを4.2に保持する為、若干量の浸出液を添加して調整し、加温しながら30分攪拌を継続し、亜鉛原料の焙焼物を浸出した。尚、当該浸出の際、浸出液の温度は80に制御した。このとき浸出液のpHは4.1~4.2、ORPは170~620mVであった。

#### 【0045】

浸出完了後、浸出液の液温、pH、ORPを測定し、さらに0.2ミクロンのフィルターでろ過し、金属元素の分析を行った。その結果を表4に示す。

【表4】

添加剤	添加量 (g/L)	液温 (°C)	pH	ORP (mV)	Zn (g/L)	(mg/L)																	
						Fe	Cu	Pb	Mn	Si	Na	K	Mg	Ca	Al	In	Sn	Sb	As	Ag	Bi	Ti	Ga
PbS	10	80.0	4.2	184	151.6	39	450	27	5.2	139	671	367	11.2	396	3	4	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
PbSO <sub>4</sub>	10	82.6	4.1	192	147.2	33	540	23	5.1	136	678	358	11.2	388	3	2	3	tr	tr	tr	tr	tr	tr
PbO	10	80.7	4.1	172	141.0	58	514	29	4.9	138	686	316	11.2	365	3	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
PbO <sub>2</sub>	10	80.2	4.1	618	151.4	4	443	28	2.3	93	678	409	11.3	396	2	1	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
AgO	10	80.0	4.1	457	148.0	4	488	27	4.1	103	686	451	11.2	379	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Ag粉	10	81.6	4.2	235	151.7	30	512	28	4.2	91	678	360	11.3	381	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
ヘマタイト	10	82.0	4.2	198	151.3	36	478	31	4.2	96	698	412	11.2	405	4	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Mn濾物	10	85.3	4.1	389	152.1	5	451	24	4.2	80	678	339	11.4	389	4	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	81.8	4.1	272	154.7	5	492	56	4.3	69	690	331	11.5	399	3	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
TiO <sub>2</sub>	10	82.0	4.1	280	152.2	6	484	28	4.2	72	687	385	11.3	400	2	1	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	81.3	4.2	231	149.3	18	514	30	4.2	46	693	389	11.2	401	3	2	2	138	tr	tr	tr	tr	tr
SnO <sub>2</sub>	10	82.5	4.1	267	154.4	12	518	27	4.2	78	671	330	11.3	396	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	82.0	4.1	273	162.5	26	586	28	4.4	95	709	329	12.1	417	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
CdO	10	81.1	4.1	291	147.1	18	501	27	4.2	78	656	324	11.3	392	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Pd粉	10	90.6	4.0	232	152.8	23	542	37	4.2	98	677	405	11.1	384	3	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	80.0	4.1	220	149.3	48	510	33	4.3	81	696	528	11.4	530	3	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	84.5	4.1	291	152.2	7	486	32	4.2	80	675	339	11.2	395	4	2	3	tr	tr	tr	tr	tr	tr
CaF <sub>2</sub>	10	85.0	4.2	240	147.7	15	542	34	4.1	135	718	450	10.2	605	10	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
無添加	0	79.7	4.1	246	152.9	32	517	26	4.2	83	674	548	11.2	410	3	3	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
PbAg残渣	10	81.2	4.1	206	150.0	48	446	19	4.2	89	678	472	11.1	417	3	2	2	tr	tr	tr	tr	tr	tr

【0046】

また、浸出完了後の浸出液からのSiO<sub>2</sub>等の沈降性評価を行うため、各々の浸出液へ凝集剤として三洋化成（株）製のサンポリ－A511を15ppm添加した。具体的には、サンポリ－1gを1Lの純水に希釈し、当該希釈液を内容量9mlの注射器で計量して添加した。凝集剤の添加後、さらに10秒間手攪拌した後、当該浸出液を1Lのメスシリンダーに移して30分間の沈降性を評価した。当該評価は目視とストップウォッチとでおこなった。この沈降性評価結果の一覧を表5に示し、併せて、時間毎の当該沈降性評価結果を図2に縦軸を沈降距離、横軸を時間としたグラフで示し、1分間後の沈降性評価結果を棒グラフで図3に示し、同様に30分間後の沈降性評価結果を図4に示した。

【表5】

添加剤	添加量 (g/L)	沈降距離(mm) / 時間(min)										ろ過速度 (L/m <sup>2</sup> ・min)	
		0min	0.5min	1min	2min	3min	4min	5min	10min	15min	20min	25min	
PbS	10	0	7	14	26	38	47	54	77	89	95	99	102
PbSO <sub>4</sub>	10	0	4	9	19	27	35	42	71	85	93	98	101
PbO	10	0	6	13	23	33	42	50	79	93	100	104	107
PbO <sub>2</sub>	10	0	62	81	92	98	101	105	113	115	116	117	117
AgO	10	0	20	35	62	75	83	89	99	103	105	107	107
Ag粉	10	0	41	65	87	95	101	104	111	113	115	116	116
ヘマタイト	10	0	12	22	40	60	68	75	92	98	101	103	105
Mn濫物	10	0	15	27	51	63	72	77	89	93	96	98	99
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0	104	110	114	116	118	119	120	121	123	123	123
TiO <sub>2</sub>	10	0	11	24	41	56	67	74	89	94	98	99	101
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0	17	32	56	71	79	84	96	100	102	103	105
SnO <sub>2</sub>	10	0	12	24	50	62	73	79	94	98	101	103	104
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0	8	15	30	45	58	66	86	93	96	98	100
CdO	10	0	11	20	38	56	68	77	96	104	107	109	110
Pd粉	10	0	12	23	42	59	71	77	93	99	104	106	107
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	0	2	3	8	11	16	20	36	45	51	55	57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	0	18	32	54	66	73	77	87	92	93	95	96
CaF <sub>2</sub>	10	0	6	14	26	39	50	59	83	92	96	99	100
無添加	0	0	6	12	22	32	42	52	83	93	98	102	104
PbAg残渣	10	0	18	39	69	84	92	97	107	110	113	113	114

## 【0047】

ここで、1分間後の沈降性評価結果より、1次浸出後の固液分離工程における固形分の沈降速度の速さを評価することができる。また、30分間後の沈降性評価結果より、後工程におけるスラリー密度の評価を行うことが出来る。即ち、後工程におけるアンダーフローのスラリーは、フィルタープレス等により固液分離され、得られた固形分は、2次浸出工程で処理される。このとき30分間後の沈降性評価結果が小さいと、当該スラリー密

度が低くなり、フィルタープレス等にかけられるスラリーのケーキ密度も低くなるという相関がある。当該ケーキ密度が低いとフィルタープレス等の開板作業が増え、生産性が低下するという問題が生じる。また、30分間後の沈降性評価結果が小さいと、ろ過速度も遅くなる傾向があり、これも生産性低下という問題を生じる。

#### 【0048】

前記30分間の評価後、メスシリンダー内に沈降したスラリーを、116mm直径、3ミクロンPTFEろ紙が設置された加圧ろ過器に入れて4kgf/cm<sup>2</sup>で加圧ろ過し、全量排出となる時間を計測してろ過速度を測定し、各スラリーのろ過性評価をおこなった。このろ過性評価結果の一覧を表5に示し、併せて、各添加物質毎のろ過速度を図5に棒グラフで示した。この時、浸出液は若干冷めており、液温は60から45となっていた。

10

#### 【0049】

##### (比較例1)

原料、浸出液は、実施例1と同様のものを用いるが、浸出液へ添加物質を加えることなく実施例1と同様の操作をおこなった。

まず、各添加物質を添加しない浸出液の液温を60とし、pH、ORPを測定し、さらに0.2ミクロンのフィルターでろ過し、金属元素の分析を行った。その結果も表3に示す。

#### 【0050】

次に、亜鉛原料の焙焼物を132g計量し、浸出液中に一気に投入した。浸出液の液温は直ちに約80にまで上昇し、5分後のpHは4.1となった。その結果も表4に示す。焙焼物添加後の浸出液のpHを4.2に保持する為、若干量の浸出液を添加して調整し、加温しながら30分攪拌を継続し、亜鉛原料の焙焼物を浸出した。尚、当該浸出中の時、温度は80に制御した。

20

#### 【0051】

浸出完了後、浸出液の液温、pH、ORPを測定し、さらに0.2ミクロンのフィルターでろ過し、金属元素の分析を行った。その結果を表4に示す。

実施例1と同様に浸出液へ凝集剤を15ppm添加し、さらに10秒間手攪拌した後、30分間の沈降性を評価した。この沈降性評価結果の一覧も表5に示し、併せて、当該沈降性評価結果を、図4に縦軸を沈降距離、横軸を時間としたグラフで示し、1分間後の沈降性評価結果を棒グラフで図2に示し、同様に30分間後の沈降性評価結果を図3に示した。

30

さらに実施例1と同様にスラリーのろ過性評価をおこなった。このろ過性評価結果の一覧も表5に示し、併せて、ろ過速度を図5に棒グラフで示した。この時、浸出液は若干冷めており液温は60となっていた。

#### 【0052】

##### (実施例1、比較例1のまとめ)

表3～5に示した試験結果より、種晶となる各物質を添加する実施例1と、添加しない比較例1とを比較した。すると表3より、いずれの物質を添加した場合であっても、無添加の場合より沈降性またはろ過性の少なくとも一方で向上が見られた。そして、PbO<sub>2</sub>、AgO、Ag粉、ヘマタイト、Mn濁物、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、Pd、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaF<sub>2</sub>を添加した場合は、無添加の場合より沈降性およびろ過性で向上が見られた。さらに、PbO<sub>2</sub>、Ag粉、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>を添加した場合は、PbAg残渣を添加した場合以上のろ過性改善の効果があることが判明した。

40

#### 【0053】

また、表4の結果より以下のことが考えられた。

前記浸出液にPbO<sub>2</sub>を添加しても、それほどPb濃度は上がらないが、Mn濃度が下がる。この時、MnがMnO<sub>2</sub>となって析出しているのが観察される。つまり、PbO<sub>2</sub>の大半が種晶となつていると推測される。

AgO添加では、ほぼ全量が溶解し、浸出後も溶解したままであった。それにも拘わらず、比較例1と比較して沈降性が改善されているのは、液性の変化によると考えられる。

Ag粉添加では、約半分が溶解したが、pHの上昇と共に析出した為、液中には残ってい

50

ない。つまりAgは、共沈による効果と種晶としての効果との両方の効果を発現した可能性が考えられる。

ヘマタイト添加では、若干Fe濃度が上昇していることから、一部溶解したと考えられるが、大部分は種晶として残ることで効果を発揮したと考えられる。

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では、浸出前に、ほぼ全量溶解している。そして、浸出後はBiが液中に存在しないことから、共沈による効果と種晶としての効果との両方の効果を発現した可能性が考えられる。

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では、一部が溶解し、一部が未溶解であることから共沈による効果と種晶としての効果との両方の効果を発現した可能性が考えられる。

SnO<sub>2</sub>およびGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加では、ほとんど未溶解であることから種晶として効果を発揮したと考えられる。

CdO添加では全量が溶解し、pHが上昇しても溶解したままであった。それにも拘わらず、比較例1と比較して沈降性が改善されているのは、液性の変化によると考えられる。

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>およびCaF<sub>2</sub>添加では、亜鉛原料の焙焼物添加前における浸出液のCa濃度が若干上昇していることから、ごく僅かは溶解していると考えられるが、ほとんど未溶解であることから種晶として効果を発揮したと考えられる。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>添加では、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 3 H<sub>2</sub>O → 2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の反応により、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>となり浸出液に入れると同時に溶解している。

#### 【0054】

##### (実施例2)

原料として、実施例1で説明したものと同様の亜鉛原料の焙焼物、浸出液として電解尾液の液体部分および脱鉄后液を準備した。実施例1と同様に、電解尾液の液体部分440g、脱鉄后液272gを混合したものを浸出液とした。

#### 【0055】

市販のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備し、これを前記浸出液へ添加し5分間攪拌して、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が0g/L(0wt%)、1g/L(0.5wt%)、2g/L(1wt%)、4g/L(2wt%)、8g/L(4wt%)の各試料を調製した。尚、攪拌速度は300rpmである。

#### 【0056】

次に、亜鉛原料の焙焼物を132gずつ計量し、各試料液中に一気に投入したのち、実施例1と同様の処理を行い、浸出完了後、pH、ORPを測定し、さらに0.2ミクロンのフィルターでろ過し、金属元素の分析を行った。その結果を表6に示す。

#### 【0057】

10

20

30

【表 6】

添加剤 (wt%)	添加量 (g/L)	pH	ORP (mV)	Zn (g/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Mn (g/L)	Si (g/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Al (mg/L)	As (mg/L)	Cd (mg/L)	S (mg/L)	Sn (mg/L)	Sb (mg/L)	Ag (mg/L)	Bi (mg/L)	沈降性(mm)		沈降速度 (L/m <sup>2</sup> ·min)	
																						2min	30min		
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	8	4.01	165	153.4	6.377	468.3	62.86	4.724	81.99					1.822	0	546.6	93.49	0.911	0	9.11	88.37	119	128	22.11
	2	4	4.06	141	152.1	23.5	475.9	38.61	4.679	73.02					0.839	0	540.5	90.25	0.839	0	6.715	26.02	97	123	4.276
	1	2	4.11	142	153.5	15.55	417.7	37.31	4.697	69.44					2.073	0	555.5	91.39	2.073	0	7.255	9.328	41	101	5.068
	0.5	1	4.09	149	151.4	33.8	497.6	39.71	4.674	85.33					2.535	0	543.3	90.66	1.69	0	7.604	0.845	56	109	3.648
	0	0	4.16	165	152.9	10.74	523.6	29.54	4.789	86.83	664.2	303.4	11.79	357.1	0	0	560.3	92.12	0.895	0	6.266	0	47	99	2.528
	0	0	5.8																						

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

また、実施例 1 と同様に浸出完了後の浸出液からの  $\text{SiO}_2$  等の沈降性評価を行った。該沈降性評価結果を時間毎の沈降性評価結果として、縦軸を沈降距離、横軸を時間としたグラフを用いて図 6 に示す。さらに、ろ過速度を図 7 に示す。尚、図 7 において縦軸はろ過速度、横軸は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の添加量である。

#### 【0059】

図 6、図 7 の結果より、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の浸出液へ添加により、沈降距離およびろ過速度とも向上していることが判明した。そして、この添加効果は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の添加量が 4g/L ( 2 wt % ) 以上となると顕著になった。

#### 【0060】

##### (実施例 3)

10

実施例 1、2 と同様に浸出液を準備した。実施例 2 で説明した  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に加えて、市販の A g、鉛製錬工程から採取した Bi 密陀、および Pb 電解スライムを準備した。これらを前記浸出液へ 10g/L ( 5 wt % ) 添加し、各試料を調製した。尚、攪拌速度は 300 rpm である。

尚、該 Bi 密陀、および Pb 電解スライムの分析結果を表 7 に示す。表 8 より、該 Bi 密陀、および Pb 電解スライムとも、3 wt % 以上の Bi および Ag を含有していることが判明した。

#### 【0061】

##### 【表 7】

	Cu	Pb	As	Bi	Sn	Sb	Se	Te	Tl	F	Au	Ag
	(wt%)										(ppm)	
Bi 密陀	12.65	41.86	0.06	12.26	—	0.08	0.02	15.84	—	—	12	32124
Pb 電解スライム	1.31	1177	1.25	17.51	—	36.16	0.09	1.69	0.05	3.34	462	83178

20

#### 【0062】

次に、実施例 1 2 と同様に、亜鉛原料の焙焼物を計量し、各試料液中に一気に投入したのち、実施例 1、2 と同様の処理を行い、浸出完了後、pH、ORP を測定し、さらに 0.2 ミクロンのフィルターでろ過し、金属元素の分析を行った。その結果を表 8 に示す。

#### 【0063】

【表 8】

添加剤	添加量 (wt%)	pH	ORP (mV)	Zn (g/L)	Fe (mg/L)	Cu (g/L)	Pb (g/L)	Mn (g/L)	Si (mg/L)	In (mg/L)	Sn (mg/L)	Sb (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Al (mg/L)	As (mg/L)	沈降性 (mm)		沈降速度 (L/m <sup>2</sup> ·min)
																			2min	30min	
無添加	0	4.13	246	152.9	31.89	517.3	25.69	4.225	83.27	2.657	1.772	0	674.1	548.3	11.2	410.1	2.657	0	23	96	3.505
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4.11	272	154.7	4.776	491.9	56.4	4.337	68.78	1.91	1.91	0	689.7	331.5	11.48	399.3	2.866	0	114	123	13.14
Ag	5	4.16	235	151.7	30.36	512	28.33	4.189	91.07	1.012	0	0	677.9	360.2	11.29	381.5	2.024	0	87	116	9.032
Bi密陀	5	4.11	139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	122	140	28.94
Pb電解アーラ	5	4.05	75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	131	140	40.38

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

また、実施例 1、2 と同様に浸出完了後の浸出液からの  $\text{SiO}_2$  等の沈降性評価を行った。該沈降性評価結果を時間毎の沈降性評価結果として、縦軸を沈降距離、横軸を時間としたグラフを用いて図 8 に示す。さらに、各試料のろ過速度を図 9 に、沈降性試験結果（2 分間後）を図 10 に、沈降性試験結果（30 分間後）を図 11 に示す。

【0065】

図 8～図 11 の結果より、Bi 密陀、および Pb 電解スライムの浸出液へ添加により、沈降距離およびろ過速度とも、顕著に向上了していることが判明した。そして、この添加効果は、同量の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  および銀の添加効果に勝ることも判明した。

【図面の簡単な説明】

【0066】

10

【図 1】本発明の実施の形態に係る亜鉛原料の処理フロー例である。

【図 2】本発明の実施例 1 および比較例に係る各添加物質を添加したときの時間毎の沈降性評価結果を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施例 1 および比較例に係る各添加物質を添加したときの 1 分間後の沈降性評価結果示した棒グラフである。

【図 4】本発明の実施例 1 および比較例に係る各添加物質を添加したときの 30 分間後の沈降性評価結果示した棒グラフである。

【図 5】本発明の実施例 1 および比較例に係る各添加物質を添加したときのろ過性評価結果を示す棒グラフである。

【図 6】本発明の実施例 2 に係る  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を添加したときの時間毎の沈降性評価結果を示すグラフである。

20

【図 7】本発明の実施例 2 に係る  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を添加したときのろ過速度を示すグラフである。

【図 8】本発明の実施例 3 に係る各添加物質を添加したときの時間毎の沈降性評価結果を示すグラフである。

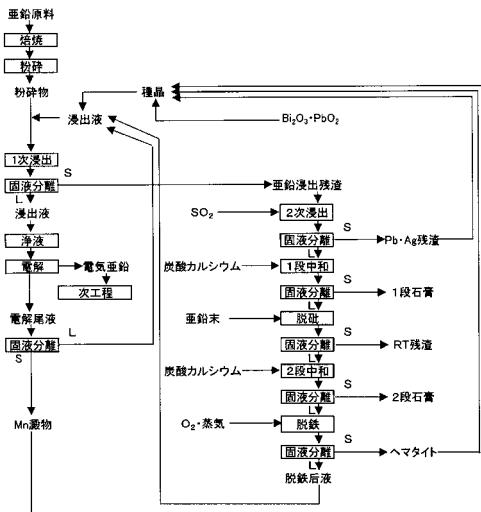
【図 9】本発明の実施例 3 に係る各添加物質を添加したときのろ過速度を示す棒グラフである。

【図 10】本発明の実施例 3 に係る各添加物質を添加したときの 2 分間後の沈降性評価結果示した棒グラフである。

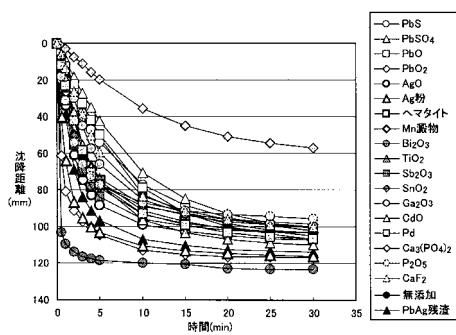
【図 11】本発明の実施例 3 に係る各添加物質を添加したときの 30 分間後の沈降性評価結果示した棒グラフである。

30

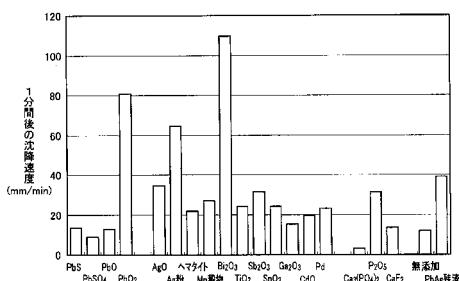
【図1】



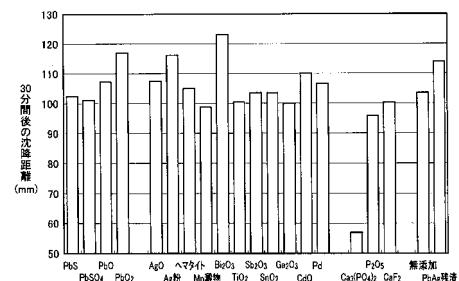
【図2】



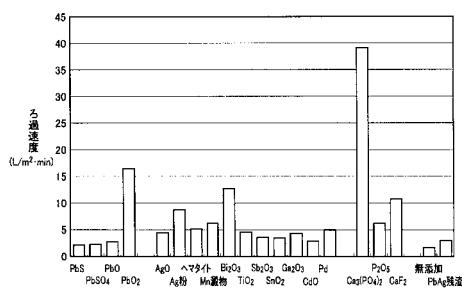
【図3】



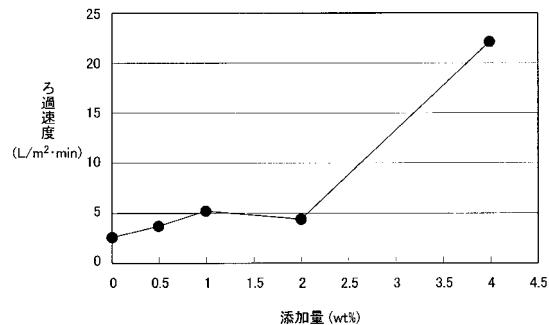
【図4】



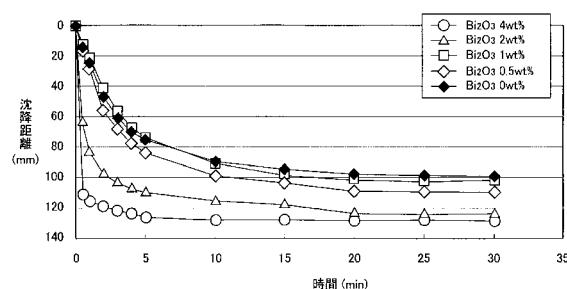
【図5】



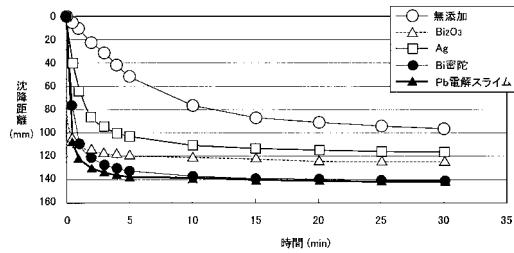
【図7】



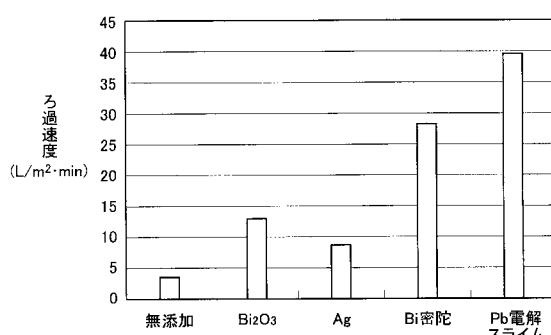
【図6】



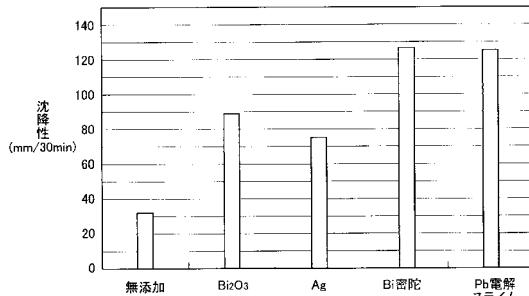
【図8】



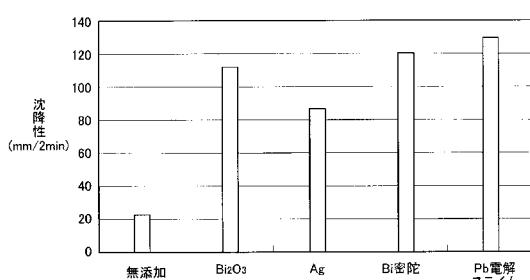
【図9】



【図11】



【図10】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-053310(JP,A)  
特開平06-212304(JP,A)  
特開2001-214224(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 22 B 1 / 00 - 61 / 00