(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-123778
(P2021-123778A)
(43)公開日　令和3年8月30日(2021.8.30)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C22B 19/34	(2006.01)	C22B 19/34		4D004
C22B 1/02	(2006.01)	C22B 1/02		4G047
C22B 7/02	(2006.01)	C22B 7/02		4K001
C22B 19/30	(2006.01)	C22B 19/30		
C01G 9/02	(2006.01)	C01G 9/02	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 12 頁）　最終頁に続く

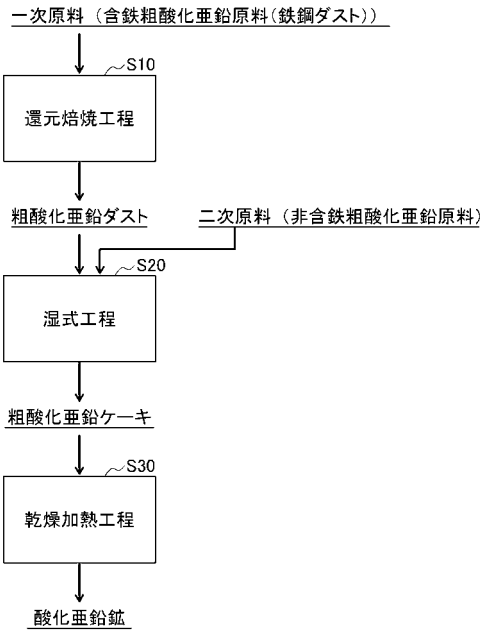
(21)出願番号　特願2020-19939(P2020-19939)
(22)出願日　令和2年2月7日(2020.2.7)

(71)出願人　000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋５丁目１１番３号
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(74)代理人　100120891
弁理士　林　一好
(72)発明者　鈴木　亨紀
宮崎県日向市船場町５番地　株式会社日向製錬所内
(72)発明者　桑原　太郎
愛媛県新居浜市西原町３－５－３　株式会社四阪製錬所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化亜鉛鉱の製造方法

(57)【要約】
【課題】湿式工程において、炭酸ナトリウムの使用を抑制しつつ塩素除去率を高めて、粗酸化亜鉛ケーキ中の塩素品位を低品位に維持することができる酸化亜鉛鉱の製造方法を提供すること。
【解決手段】還元焙焼工程Ｓ１０と、湿式工程Ｓ２０と、乾燥加熱工程Ｓ３０と、を含む酸化亜鉛鉱の製造プロセスにおいて、湿式工程Ｓ２０を行う前の何れかの段階で、粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量を見積る塩素量見積り処理を行い、湿式工程Ｓ２０においては、炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを、粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量に対応するｐＨとするｐＨ調整処理を行う、酸化亜鉛鉱の製造方法とする。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
塩素と鉄を含む含鉄粗酸化亜鉛原料である一次原料を、還元焙焼して、粗酸化亜鉛ダストを得る還元焙焼工程と、
前記粗酸化亜鉛ダストと、塩素を含み、鉄を含まない非含鉄粗酸化亜鉛原料である二次原料と、からなる、粗酸化亜鉛ケーキ原料を、炭酸ナトリウム水溶液にてレパルプ後、脱水することによって、粗酸化亜鉛ケーキを得る湿式工程と、
前記粗酸化亜鉛ケーキを焼成して、酸化亜鉛鉱を得る乾燥加熱工程と、を含む酸化亜鉛鉱の製造プロセスにおいて、
前記湿式工程を行う前の何れかの段階で、前記粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量を見積る塩素量見積り処理を行い、
前記湿式工程においては、前記炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを、前記粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量に対応するｐＨとするｐＨ調整処理を行う、酸化亜鉛鉱の製造方法。
【請求項２】
前記一次原料が鉄鋼ダストであって、
前記二次原料に含まれるナトリウム水溶液溶性塩素の含有量を前記粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量とみなして、前記塩素量見積り処理を行う、
請求項１に記載の酸化亜鉛鉱の製造方法。
【請求項３】
前記二次原料は、複数種の前記非含鉄粗酸化亜鉛原料の混合物であって、
前記ｐＨ調整処理を、個々の前記非含鉄粗酸化亜鉛原料に含まれるナトリウム水溶液溶性塩素含有率と、個々の前記非含鉄粗酸化亜鉛原料の使用量に応じて、前記炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを調整することによって行う、
請求項２に記載の酸化亜鉛鉱の製造方法。
【請求項４】
前記ｐＨ調整処理後の、前記炭酸ナトリウム水溶液のｐＨが６．０以上６．５以下である、
請求項１から３の何れかに記載の酸化亜鉛鉱の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、酸化亜鉛鉱の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、酸化亜鉛鉱の製造プロセスにおいて、原料鉱に含まれる塩素を、より低コストで、且つ、十分に高い除去率で除去することができる、酸化亜鉛鉱の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、亜鉛製錬所における亜鉛地金の原料として、粗酸化亜鉛等の亜鉛含有鉱から不純物を分離除去して得た酸化亜鉛鉱が広く用いられている。
【０００３】
鉄鋼の製造工程において発生する鉄鋼ダストには、鉄成分以外に比較的多くの亜鉛が含まれている。そのため、上記の亜鉛含有鉱として鉄鋼ダストが用いられ、これに含まれる亜鉛を、粗酸化亜鉛ダストとして回収し、酸化亜鉛鉱を製造することが広く行われている。
【０００４】
鉄鋼ダスト中の鉄と亜鉛を分離させて粗酸化亜鉛ダストを得る代表的な方法の一例として、ロータリーキルンを用いた還元培焼法（所謂ウェルツ法）を挙げることができる。この方法による場合、鉄鋼ダスト中の亜鉛はキルン炉内で還元され、金属亜鉛として揮発する。気体としてガス側に分離された金属亜鉛は、１０００℃以下に冷却されると速やかに周辺の酸素と反応して酸化亜鉛となって固形化するため、粉状の粗酸化亜鉛ダストとして

、ロータリーキルンの排ガスから電気集塵機等によって捕集される。
【０００５】
還元焙焼工程で得た上記の粗酸化亜鉛ダストには、不純物として鉄鋼ダストに含まれる、フッ素、塩素等のハロゲンの一部が混入する。粗酸化亜鉛ダストからのハロゲンの分離除去処理としては、粗酸化亜鉛ダストをアルカリ洗浄する方法（特許文献１、２参照）がある。上記の粗酸化亜鉛ダストは、通常、ハロゲン成分を除去するために上記の洗浄を行う湿式工程に投入される。この際、多くの場合において、亜鉛や塩素を含む二次原料も上記の粗酸化亜鉛ダストとともにこの湿式工程に投入される。
【０００６】
ここで、上記の粗酸化亜鉛ダスト及び二次原料に含まれるハロゲン成分のうち、塩素については、最終的に酸化亜鉛焼鉱の製品規格値を満たすために、湿式工程において約８０％以上の除去率で除去することが求められる。湿式工程におけるアルカリ洗浄に用いるソーダ灰（炭酸ナトリウム）等の薬剤の使用量を増加させれば、塩素の除去率を９０％程度にまで高めることができる。しかしながら、一方では、酸化亜鉛鉱の製造コストを低減させるために、必要とされる塩素の除去率を維持したまま、炭酸ナトリウムの過剰使用を抑制することも求められていた。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００２－３３２５２９号公報
【特許文献２】特開２０１６－１４５４２３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は、炭酸ナトリウムの過剰使用を抑制しつつ、湿式工程における塩素の除去率を十分に高めて、同工程から得られる粗酸化亜鉛ケーキ中の塩素品位を適正な低品位に維持することができる酸化亜鉛鉱の製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らが、湿式工程に投入される様々な原料について、水及び炭酸ナトリウム水溶液による溶出試験を行ったところ、原料によって、含有する塩素のうちの大部分が水のみで溶ける塩素化合物（本明細書において「水溶性塩素化合物」と言う）である原料と、含有する塩素のうちの大部分が炭酸ナトリウム水溶液には溶けるが、水のみでは溶けない塩素化合物（本明細書において「ナトリウム水溶液溶性塩素化合物」と言う）である原料と、の２つに大別されることを見出した。この新たな知見に基づき、本発明者らは、湿式工程に投入される原料のうちの「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量のみに着目して、この含有量に対して、湿式工程を行う炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを最適化することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。尚、本明細書においては、「ナトリウム水溶液溶性塩素」とは、上記の「ナトリウム水溶液溶性塩素化合物」に含有される塩素であり、上記同様、その大部分が炭酸ナトリウム水溶液には溶けるが、非水溶性であって、水のみでは溶けない塩素のことを言うものとする。具体的には、本発明は以下のものを提供する。
【００１０】
（１）　塩素と鉄を含む含鉄粗酸化亜鉛原料である一次原料を、還元焙焼して、粗酸化亜鉛ダストを得る還元焙焼工程と、前記粗酸化亜鉛ダストと、塩素を含み、鉄を含まない非含鉄粗酸化亜鉛原料である二次原料と、からなる、粗酸化亜鉛ケーキ原料を、炭酸ナトリウム水溶液にてレパルプ後、脱水することによって、粗酸化亜鉛ケーキを得る湿式工程と、前記粗酸化亜鉛ケーキを焼成して、酸化亜鉛鉱を得る乾燥加熱工程と、を含む酸化亜鉛鉱の製造プロセスにおいて、前記湿式工程を行う前の何れかの段階で、前記粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量を見積る塩素量見積り処理を行い、前記

湿式工程においては、前記炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを、前記粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量に対応するｐＨとするｐＨ調整処理を行う、酸化亜鉛鉱の製造方法。

【００１１】

（２）　前記一次原料が鉄鋼ダストであって、前記二次原料に含まれるナトリウム水溶液溶性塩素の含有量を前記粗酸化亜鉛ケーキ原料のナトリウム水溶液溶性塩素の含有量とみなして、前記塩素量見積り処理を行う、（１）に記載の酸化亜鉛鉱の製造方法。

【００１２】

（３）　前記二次原料は、複数種の前記非含鉄粗酸化亜鉛原料の混合物であって、前記ｐＨ調整処理を、個々の前記非含鉄粗酸化亜鉛原料に含まれるナトリウム水溶液溶性塩素含有率と、個々の前記非含鉄粗酸化亜鉛原料の使用量に応じて、前記炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを調整することによって行う、（２）に記載の酸化亜鉛鉱の製造方法。

【００１３】

（４）　前記ｐＨ調整処理後の、前記炭酸ナトリウム水溶液のｐＨが６．０以上６．５以下である、（１）から（３）の何れかに記載の酸化亜鉛鉱の製造方法。

【発明の効果】

【００１４】

本発明によれば、炭酸ナトリウムの過剰使用を抑制しつつ、湿式工程から得られる粗酸化亜鉛ケーキ中の塩素品位を低く適正に維持することができる酸化亜鉛鉱の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法の一例を示すフローチャート図である。

【図２】本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法の一工程である湿式工程を行う湿式処理設備の基本構成を示す模式図である。

【図３】湿式工程を行う沈降分離装置のｐＨと粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位の関係を、二次原料からの塩素負荷で層別した結果を示すグラフである。

【図４】本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法の湿式工程においてｐＨ調整処理を行うために用いる多次元マトリックス表の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

＜全体プロセス＞

図１は、本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法のフローチャートである。本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法は、鉄鋼ダスト等の一次原料を還元焙焼して、粗酸化亜鉛ダストを得る還元焙焼工程Ｓ１０、還元焙焼工程Ｓ１０で得た粗酸化亜鉛ダスト及び二次原料からフッ素や塩素等のハロゲン元素を処理液中に分離除去して、粗酸化亜鉛ケーキを得る湿式工程Ｓ２０、湿式工程Ｓ２０で得た粗酸化亜鉛ケーキを乾燥加熱して、酸化亜鉛鉱を得る乾燥加熱工程Ｓ３０を、必須の工程とする。

【００１７】

ここで、本明細書においては、亜鉛を含む原料鉱であって、酸化亜鉛鉱製造の全体プロセスにおいて、湿式工程Ｓ２０よりも上流側の工程である還元焙焼工程Ｓ１０に投入される原料のことを「一次原料」と言うものとする。又、本明細書においては、酸化亜鉛鉱製造の全体プロセスにおいて、上流側の工程を経ずに直接、湿式工程Ｓ２０に投入される亜鉛を含む原料鉱のことを「二次原料」と言うものとする。

【００１８】

そして、本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法は、還元焙焼工程Ｓ１０に投入する「一次原料」として、亜鉛の他に塩素及び鉄を含む原料である「含鉄粗酸化亜鉛原料」を用い、且つ、「二次原料」として、亜鉛の他に塩素を含み、鉄を含まない原料である「非含鉄粗酸化亜鉛原料」を用いる酸化亜鉛の製造に広く適用することができるプロセスである。そして、本発明の製造方法を実施する場合には、一次原料から得られた粗酸化亜鉛ダストと二次

原料とが併せて湿式工程Ｓ２０に投入される。

【００１９】

一次原料として用いられる上記の「含鉄粗酸化亜鉛原料」及び二次原料として用いられる「非含鉄粗酸化亜鉛原料」の塩素の含有量は、何れも１重量％以上であることが好ましい。又、上記の「含鉄粗酸化亜鉛原料」の鉄の含有量は、７重量％以上であることが好ましい。そして、「含鉄粗酸化亜鉛原料」は、鉄鋼ダストであることが更に好ましい。本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法は、上記のような組成範囲にある各原料を用いて行われるプロセスに特に好ましく適用することができる。

【００２０】

又、本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法を好ましく適用することができる酸化亜鉛鉱製造の全体プロセスは、上記の各工程の他、乾燥加熱工程Ｓ３０で発生した排ガスダストを洗浄して洗浄後の排ガスダストケーキを得る排ガス処理工程、及び、湿式工程Ｓ２０から排出される排出液を無害化する排水処理工程等が、併せて行われる全体プロセスである。これらの工程は従来公知の態様で適宜行われればよい。

【００２１】

そして、本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法は、上記の各工程のうち、特に湿式工程Ｓ２０において用いる炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを、粗酸化亜鉛ケーキ原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量に対応するｐＨとするｐＨ調整処理を行う点を主な特徴とする製造方法である。

【００２２】

＜還元焙焼工程＞

鉄鋼ダスト等の一次原料から粗酸化亜鉛ダストを得る還元焙焼工程Ｓ１０を行う具体的な方法として、還元焙焼ロータリーキルン（ＲＲＫ）による還元焙焼法を用いることができる。一次原料として鉄鋼ダストを用い、これを還元焙焼ロータリーキルンによって還元焙焼する場合において、鉄鋼ダストは必要に応じて、予め、石炭、コークス等の炭素質還元剤と混合造粒され、大きさ５～１０ｍｍ程度のペレットに成形される。そして、このペレットと、混合造粒されていない鉄鋼ダストと、石炭、コークス等の炭素質還元剤と、融点調整剤としての石灰石（$CaCO_3$）等が、併せて還元焙焼ロータリーキルンに連続的に投入される。

【００２３】

還元焙焼工程Ｓ１０の実施時に、還元焙焼ロータリーキルンの炉内は、重油の燃焼と投入した炭素質還元剤の燃焼により、被処理物の最高温度が１１００～１２００℃程度になるように制御されている。この炉内で鉄鋼ダストは還元焙焼され、揮発した金属亜鉛は、１０００℃以下に冷却されると炉内で再酸化されて粉状の酸化亜鉛となり、粗酸化亜鉛ダストとして回収される。鉄鋼ダスト中に少量含まれる鉛については、酸化鉛の形態でダストとなり、粗酸化亜鉛ダストとして回収される。そして、一次原料由来のハロゲンの一部は、一部の亜鉛及び鉛と結合したハロゲン化合物として粗酸化亜鉛ダストに混入した状態で回収される。

【００２４】

＜湿式工程＞

湿式工程Ｓ２０は、湿式処理を行う工程である。湿式処理は、その上流側の工程である還元焙焼工程Ｓ１０に一次原料（含鉄粗酸化亜鉛原料）を投入して得た粗酸化亜鉛ダスト、及び、この湿式工程Ｓ２０に直接投入される二次原料（非含鉄粗酸化亜鉛原料）からなる「粗酸化亜鉛ケーキ原料」に含有される塩素等の不純物を、炭酸ナトリウム水溶液中に抽出し、更に固液分離処理を行うことによって、最終的に不純物を水洗浄法により除去して粗酸化亜鉛ケーキを得る処理である。尚、本明細書においては、粗酸化亜鉛ケーキを得るための原料として、湿式工程Ｓ２０に投入する上記の粗酸化亜鉛ダスト及び二次原料とを、併せて、「粗酸化亜鉛ケーキ原料」と言うものとする。

【００２５】

図２は、湿式工程Ｓ２０を行うことができる湿式処理設備１０の基本構成を示す模式図

である。湿式処理設備１０には、凝集槽１、沈降分離装置２が備えられている。又、沈降分離装置２には、ｐＨ測定装置３が更に備えられている。

【００２６】

湿式工程Ｓ２０においては、先ず、還元焙焼工程Ｓ１０で回収された粗酸化亜鉛ダストをレパルプしたスラリーと、二次原料を粉砕したスラリーと、からなる粗酸化亜鉛ケーキ原料が、凝集槽１へ投入される。又、凝集槽１へは、上記の粗酸化亜鉛ケーキ原料の他、ソーダ灰（炭酸ナトリウム）、及び、凝集剤も添加される。そして、凝集槽１内において、粗酸化亜鉛ケーキ原料中に含まれる塩素等の不純物を、炭酸ナトリウム水溶液中に抽出除去する処理が行われる。

【００２７】

上記のスラリーや各薬剤は凝集槽１内において撹拌・混合された後に、沈降分離装置２に送液される。沈降分離装置２としては、例えば、一般的なシックナーを好ましく用いることができる。沈降分離装置２にて沈降分離された固体は、沈降分離装置２の底部から抜き出されて濾過機にて脱水した後に、乾燥加熱工程Ｓ３０を行う乾燥加熱キルンに投入される。濾過機としては、真空吸引式等、脱水された粗酸化亜鉛ケーキを連続して供給可能な型式のものを用いることが好ましい。又、沈降分離装置２の上部からオーバーフローされる清澄液は排水処理工程に送液されるが、一部はプロセス水として再利用される。

【００２８】

ｐＨ測定装置３は、清澄液部分に設置されており、ｐＨ測定装置３の指示値が規定のｐＨとなるように炭酸ナトリウムの添加量を調整する。

【００２９】

尚、湿式工程Ｓ２０において、ソーダ灰（Na_2CO_3）は、水溶液中で以下に示す化学式（式１）のように電離する。そして、化学式（式２）の平衡式は、右側に偏っているため、水溶液の液性はアルカリ性を示す。又、粗酸化亜鉛ケーキ原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素化合物」として、例えば、塩化鉛（$PbCl_2$）、塩化フッ化鉛（ＰｂＦＣｌ）の形態が推定できる。そして、粗酸化亜鉛ケーキ原料からのハロゲンの抽出反応は、化学式（式３）（式４）に従うと推定される。化学式（式３）（式４）に示す脱ハロゲン反応により液中のCO_3^{2-}イオンが消費されると、化学式（式２）の平衡式が左側に移動し、OH^-イオンは減少しｐＨは低下する。故に、ｐＨ測定装置３で測定したｐＨを、脱ハロゲンの進行状態を確認する指標として使用することが可能であるから、ｐＨ測定装置３の指示値が規定のｐＨを維持するように炭酸ナトリウムの添加量を調整すればよい。更に、化学式（式２）によれば、塩化鉛（$PbCl_2$）、塩化フッ化鉛（ＰｂＦＣｌ）の量に応じてCO_3^{2-}の量の増減、すなわちOH^-の量の増減、すなわちｐＨの増減が必要であることが分かる。具体的には、塩化鉛（$PbCl_2$）、塩化フッ化鉛（ＰｂＦＣｌ）の量が増加すれば、設定ｐＨを上昇させてCO_3^{2-}の量を増やし、塩化鉛（$PbCl_2$）、塩化フッ化鉛（ＰｂＦＣｌ）の量が減少すれば、設定ｐＨを低下させてCO_3^{2-}の量を減らせばよい。

【００３０】

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} \quad \cdots \quad (式１)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \quad \cdots \quad (式２)$$

$$PbCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3 + 2NaCl \quad \cdots \quad (式３)$$

$$PbFCl + Na_2CO_3 \rightarrow PbCO_3 + NaF + NaCl \quad \cdots \quad (式４)$$

【００３１】

ここで、一般的に、酸化亜鉛鉱の製造において製品である酸化亜鉛焼鉱の規格値を満たすためには、この湿式工程Ｓ２０において、粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位を基準値以下に抑えることが求められる。従来の酸化亜鉛鉱の製造においては、粗酸化亜鉛ケーキ中の塩素品位のばらつきが大きいことを考慮して、製品となる酸化亜鉛焼鉱の塩素品位異常のリスクを避けるために、沈降分離装置２のｐＨ設定を安全な一定の値（例えばｐＨ６．５）に固定して、これを保持するために必要な量の炭酸ナトリウムを大量に投入するという、いわば、過剰管理が行われていた。

【００３２】
これに対し、本発明の製造方法においては、粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位に係る上記の要求に応えるために、粗酸化亜鉛ケーキ原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量に応じて上記の炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを調整する「ｐＨ調整処理」を行う。
【００３３】
又、本発明の製造方法においては、上記の「ｐＨ調整処理」を行うために、湿式工程Ｓ２０を行う前の何れかの段階で、湿式工程Ｓ２０に投入される「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を見積る「塩素量見積り処理」を行う。以下、この２つの処理の実施方法について具体例を挙げながら説明する。
【００３４】
（塩素量見積り処理）
「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を見積る「塩素量見積り処理」は、例えば、下記段落に示す方法によって行うことができる。
【００３５】
「塩素量見積り処理」の一例においては、先ず、塩素量見積り処理を行う処理対象の「粗酸化亜鉛ケーキ原料」のサンプルに、重量比で１０倍の量の水を加えて撹拌し、撹拌後に濾別することで、上記の「粗酸化亜鉛ケーキ原料」から水溶性の塩素化合物が除去された状態の固体分を得る。そして、当該固体分に重量比で１０倍量のｐＨ８以上の炭酸ナトリウム水溶液を加えて撹拌し、撹拌後に濾別することで濾液分を得る。続いて、当該濾液分の塩素濃度を測定し、その塩素濃度に濾液分の体積を乗ずることで塩素量を求める。更に、当該塩素量を「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の重量で除することにより「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の塩素含有率を求める。このように溶出試験によって求めた塩素含有率に「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の湿式工程への投入量を乗ずることで、「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を見積ることができる。
【００３６】
上記の方法による、「塩素量見積り処理」は、塩素量見積り処理を行う処理対象の「粗酸化亜鉛ケーキ原料」を湿式工程Ｓ２０に投入する前の何れかの段階で行えばよい。一例としては、粗酸化亜鉛ダストについては、粗酸化亜鉛ダストのスラリーを採取して濾別することにより、サンプルを得ることができる。二次原料については、フレキシブルコンテナ等の荷姿で入荷したそれぞれの原料からサンプルを採取することができる。これらの各サンプル取得後、上記の方法で粗酸化亜鉛ダスト及び二次原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有率を求める。「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の湿式工程での処理量は、粗酸化亜鉛ダスト、二次原料によって変動する。従って、上記の粗酸化亜鉛ダスト及び二次原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有率をパラメーターにして、その値に、粗酸化亜鉛ダスト、二次原料の処理量を乗じて「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を求め、最後にそれぞれの「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を合計することで、粗酸化亜鉛ケーキ原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を見積ることができる。上記の方法を、「塩素量見積り処理」の好ましい実施態様の一例として挙げることができる。
【００３７】
又、上記の「塩素量見積り処理」の実施において、二次原料が複数種の非含鉄粗酸化亜鉛原料の混合物である場合には、個々の二次原料（非含鉄粗酸化亜鉛原料）に含まれる「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有率について「塩素含有率見積り処理」を個別に行い、個々の二次原料（非含鉄粗酸化亜鉛原料）の処理量を乗じることによって、「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を求める「塩素量見積り処理」を行うことができる。
【００３８】
又、本発明の酸化亜鉛鉱の製造方法は、還元焙焼工程Ｓ１０に投入する一次原料が鉄鋼ダストである場合には、「粗酸化亜鉛ケーキ原料」の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を見積る塩素量見積り処理を、二次原料に含まれる「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量を粗酸化亜鉛ケーキ原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量とみなして、塩

素量算出処理を行うことによって、より簡便に実施することができる。

【００３９】

尚、鉄鋼ダストを還元焙焼した粗酸化亜鉛ダストには、「ナトリウム水溶液溶性塩素」はほとんど含有されておらず、含有される塩素の大部分が「水溶性塩素」であるという知見は本願発明者らが上述の溶出試験時に得た独自知見であり、上記の実施態様はこの独自知見に基づくものである。鉄鋼ダストは、製鉄業の電気炉、高炉において、鉄スクラップを溶解したときに発生したダストであり、鉛含有率が低い。よって、鉄鋼ダストを還元焙焼した粗酸化亜鉛ダストの、塩化鉛（$PbCl_2$）、塩化フッ化鉛（ＰｂＦＣｌ）の含有率も低いものと推定される。

【００４０】

（ｐＨ調整処理）

湿式工程Ｓ２０において用いる炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを、上述の「塩素量見積り処理」によって見積った粗酸化亜鉛ケーキ原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量に応じて調整するｐＨ調整処理は、一例として、以下のようにして行う。

【００４１】

ｐＨ調整処理は、湿式工程Ｓ２０で得られる粗酸化亜鉛ケーキ中の塩素品位の管理目標値に応じて行われる。例えば、酸化亜鉛鉱の塩素品位の製品規格値を満たすためには湿式工程Ｓ２０で得られる粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位を約１．２％以下に調整する必要がある。

【００４２】

ここで、一次原料として鉄鋼ダストを用いる場合において、沈降分離装置２のｐＨと、粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位の関係を、二次原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量で層別した結果、これらの間には、図３に示すような負の相関があることが確認されている。図３によれば、粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位を約１．２％以下に調整するためには、二次原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有量が１日当たり６．０～８．０ｔのときは炭酸ナトリウム水溶液のｐＨを６．５に、４．０～６．０ｔのときはｐＨを６．３に、２．０～４．０ｔのときはｐＨを６．２に、調整すればよいことが分かる。

【００４３】

そこで、例えば、一次原料としては鉄鋼ダストを用い、二次原料としては、「ナトリウム水溶液溶性塩素」を約１３％含有する二次原料Ａと「ナトリウム水溶液溶性塩素」を約３％含有する二次原料Ｂを用いる場合においてであれば、図３に示される相関に基づいて、各二次原料の湿式工程Ｓ２０への投入量（日当たりの処理量）と、粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位を好ましい範囲内に保持することが可能となるｐＨ設定値を、ｐＨ６．０以上６．５以下の範囲において柔軟に変動させながら随時最適な値として規定することができる。ｐＨ６．０未満では、炭酸ナトリウムが添加されなくなるので、「ナトリウム水溶液溶性塩素」の負荷量の変動を考慮すると、粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位が管理目標値を超える恐れがある。ｐＨを高くすると、不純物であるカドミウムが水酸化物を形成して、粗酸化亜鉛ケーキに混入することになる。カドミウムは、ｐＨが低いほど液中に抽出除去することができる。又、本発明の課題である炭酸ナトリウムの使用量削減という観点から、ｐＨは低い方が良い。従って、ｐＨの上限値は６．５とすることが好ましい。

【００４４】

そして、そのようにして規定されたｐＨ設定値に応じて、炭酸ナトリウムの使用量を管理することにより、炭酸ナトリウムの使用量を従来よりも削減しつつ、粗酸化亜鉛ケーキの塩素品位を適正に維持することができる。

【００４５】

又、各二次原料の湿式工程Ｓ２０への投入量の組合せと、これに対応する沈降分離装置２の最適なｐＨ値を示す多次元マトリックス表（図４参照）、又は、多次元グラフ等を予め作成しておき、これらを随時、人手により、或いは、情報処理装置によって自動的に参照しながら、上記のｐＨ値の設定を行うことにより、更に効率よくｐＨ調整処理を行うことができる。

【００４６】
＜乾燥加熱工程＞
湿式工程Ｓ２０で得た粗酸化亜鉛ケーキを、乾燥加熱ロータリーキルン（ＤＲＫ）等の加熱炉に投入して焼成・造粒する乾燥加熱工程Ｓ３０により、フッ素濃度を更に低減させて、酸化亜鉛鉱を製造することができる。乾燥加熱工程Ｓ３０における焼成温度は、１０００℃以上１２００℃以下であることが好ましい。
【００４７】
＜その他の工程＞
酸化亜鉛鉱を製造する全体プロセスにおいては、乾燥加熱工程Ｓ３０で発生した排ガスダストを洗浄して洗浄後の排ガスダストケーキを得るための排ガスダスト洗浄工程が行われる。この工程を行うための洗浄設備は、洗浄塔、湿式電気集塵機の組合せとすることができる。又、同プロセスにおいては、湿式工程Ｓ２０において粗酸化亜鉛ケーキ原料から分離されたフッ素やカドミウムを高濃度で含有する廃液から、フッ素及びカドミウムを除去し、更に、廃液中に微量に含まれる重金属を中和処理により沈澱除去し、最終的にｐＨを調整して無害の排水とする排水処理工程も行われる。
【実施例】
【００４８】
以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。
【００４９】
（実施例）
一次原料としては鉄鋼ダストを用い、二次原料としては、「高鉛ウェルツキルンダスト」（二次原料Ａ）及び「ＲＨＦ（Ｒｏｔａｒｙ　Ｈｅａｒｔｈ　Ｆｕｒｎａｃｅ）で回収された粗酸化亜鉛」（二次原料Ｂ）を用いて、本発明の製造方法による酸化亜鉛鉱の製造を試験的に行った。
【００５０】
上記の一次原料を還元焙焼して得た粗酸化亜鉛ダストと、上記の各二次原料とを、湿式工程に投入した。粗酸化亜鉛ダスト、二次原料Ａ、二次原料Ｂのそれぞれの投入量は、乾燥量基準の１日当たりの重量で、１００～２００ｔ、０～４８ｔ、０～７５ｔとした。
【００５１】
尚、二次原料Ａ、二次原料Ｂについて、それぞれ上述の方法で、予め「塩素含有率見積り処理」を行ったとところ、二次原料Ａについては、「ナトリウム水溶液溶性塩素」の含有率は、乾燥量基準で１２～１３重量％、二次原料Ｂについては、同含有量が、乾燥量基準で２～３重量％であった。
【００５２】
そして、予め用意した各二次原料の湿式工程Ｓ２０への投入量の組合せと、これに対応する沈降分離装置の最適なｐＨ値を示す多次元マトリックス表（図４参照）に基づいて、沈降分離装置内の処理液のｐＨ設定値を６．０～６．５として、このｐＨ値に見合う量の炭酸ナトリウム（ソーダ灰）を凝集槽に添加するようにした。
【００５３】
この実施例においては、結果的に炭酸ナトリウム（ソーダ灰）の添加量は、１９．４ｋｇ／ｔ（ソーダ灰原単位（酸化亜鉛鉱１ｔ当たりのソーダ灰の使用量））となり、又、乾燥加熱工程を経て得られた酸化亜鉛鉱の塩素品位は、０．７６重量％であった。
【００５４】
（比較例）
固液分離装置内の処理液のｐＨ設定値を、粗酸化亜鉛ケーキ原料の「ナトリウム水溶液溶性塩素」含有量に関わらず、６．５に固定して、このｐＨ値に見合う量の炭酸ナトリウム（ソーダ灰）を、凝集槽に添加するようにした他は、実施例と同一条件で製造を行った。
【００５５】

この比較例においては、結果的に炭酸ナトリウム（ソーダ灰）の添加量は、４３．５ｋｇ／ｔ（ソーダ灰原単位（酸化亜鉛鉱１ｔ当たりのソーダ灰の使用量））となり、又、乾燥加熱工程を経て得られた酸化亜鉛鉱の塩素品位は、０．５５重量％であった。

【００５６】

実施例では、比較例と比べて酸化亜鉛鉱の塩素品位が若干上昇したものの、十分に許容できる範囲である。一方で、実施例では、比較例と比べてソーダ灰原単位が半分以下となり、十分な効果が得られた。

【００５７】

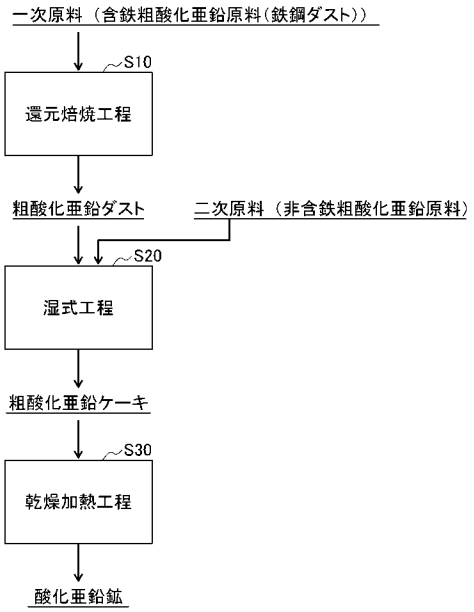
上記の実施例、及び比較例より、本発明の製造方法によれば、炭酸ナトリウムの過剰使用を抑制しつつ、湿式工程から得られる粗酸化亜鉛ケーキ中の塩素品位を低く適正に維持することができることが分る。

【符号の説明】

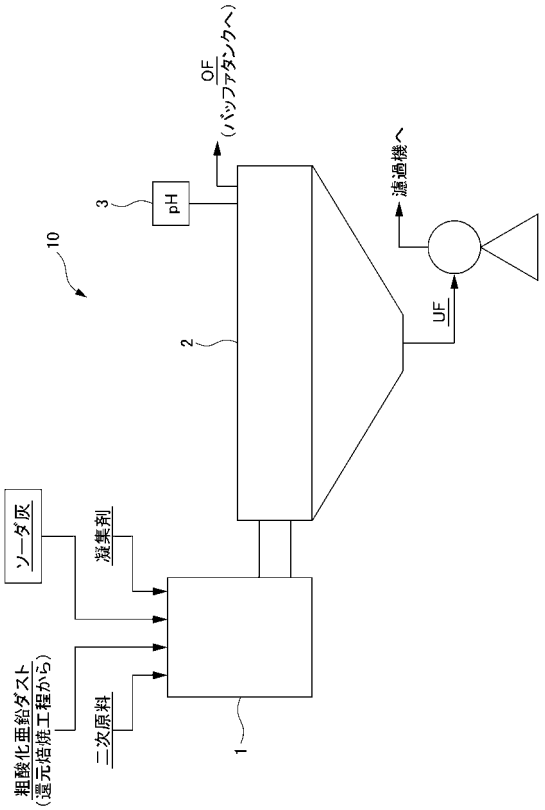
【００５８】

１	凝集槽
２	沈降分離装置（シックナー）
３	ｐＨ測定装置
１０	湿式処理設備
Ｓ１０	還元焙焼工程
Ｓ２０	湿式工程
Ｓ３０	乾燥加熱工程

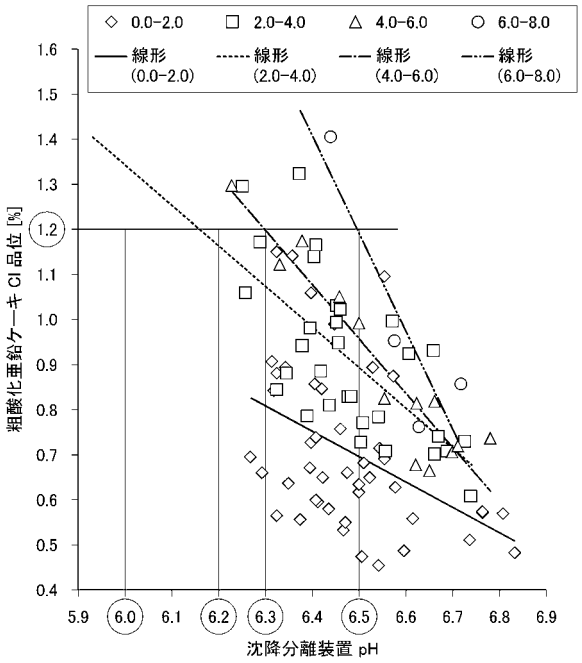
【図１】



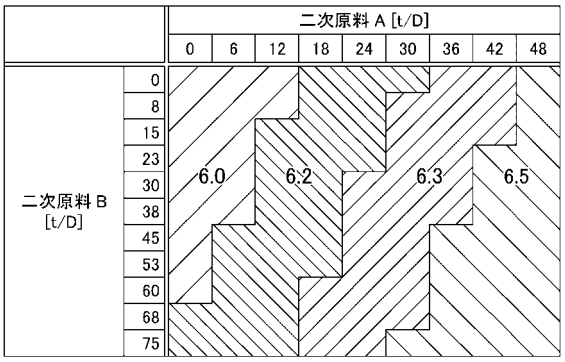
【図２】



【図３】


◇ 0.0−2.0
□ 2.0−4.0
△ 4.0−6.0
○ 6.0−8.0
線形 (0.0−2.0)
線形 (2.0−4.0)
線形 (4.0−6.0)
線形 (6.0−8.0)
粗酸化亜鉛ケーキ CI 品位 [%]
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
5.9
6.0
6.1
6.2
6.3
6.4
6.5
6.6
6.7
6.8
6.9
沈降分離装置 pH

【図４】


二次原料 A [t/D]
0
6
12
18
24
30
36
42
48
二次原料 B [t/D]
0
8
15
23
30
38
45
53
60
68
75
6.0
6.2
6.3
6.5

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
Ｂ０９Ｂ 3/00	*(2006.01)*	Ｂ０９Ｂ	3/00	３０３Ａ	
		Ｂ０９Ｂ	3/00	３０４Ｊ	

(72)発明者 高谷 悟
愛媛県新居浜市西原町３－５－３ 株式会社四阪製錬所内
(72)発明者 高橋 武史
愛媛県新居浜市西原町３－５－３ 株式会社四阪製錬所内

Ｆターム(参考) 4D004 AA43 AC04 BA05 CA13 CA30 CA34 CA35 CA42 CC11
4G047 AA02 AB02
4K001 BA05 BA14 CA03 CA08 CA09 CA16 CA25 GA07 GB09