

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7196630号

(P7196630)

(45)発行日 令和4年12月27日(2022.12.27)

(24)登録日 令和4年12月19日(2022.12.19)

(51)国際特許分類

F I

C 2 2 B 23/00 (2006.01)

C 2 2 B 23/00 1 0 2

C 2 2 B 3/08 (2006.01)

C 2 2 B 23/00 1 0 1

C 2 2 B 3/44 (2006.01)

C 2 2 B 3/08

C 0 1 G 51/00 (2006.01)

C 2 2 B 3/44 1 0 1 B

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 1 G 51/00 Z

請求項の数 4 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-8458(P2019-8458)
 (22)出願日 平成31年1月22日(2019.1.22)
 (65)公開番号 特開2020-117750(P2020-117750
 A)
 (43)公開日 令和2年8月6日(2020.8.6)
 審査請求日 令和3年9月29日(2021.9.29)

(73)特許権者 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目1番3号
 (74)代理人 100136825
 弁理士 辻川 典範
 (72)発明者 福家 知尚
 東京都港区新橋5-11-3 住友金属
 鉱山株式会社内
 (72)発明者 佐藤 勝輝
 東京都港区新橋5-11-3 住友金属
 鉱山株式会社内
 審査官 藤長 千香子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫酸水溶液からの有価金属の回収方法及び回収設備

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

加圧された硫化反応容器内において硫酸水溶液に硫化水素ガスを添加することで該硫酸水溶液に含まれるニッケル及びコバルトから硫化物を生成した後、該硫化物を固液分離により回収する有価金属の回収方法であって、該固液分離時に液相側に排出される溶存硫化水素を含んだ貧液を曝気し、該曝気により排出される硫化水素を含んだガスを苛性ソーダ水溶液で吸収し、得られた炭酸根を含む水硫化ナトリウム水溶液を種晶用のpH1～2の硫化物スラリーと混合して該炭酸根を除去した後に該硫化反応容器に供給することを特徴とする有価金属の回収方法。

【請求項2】

前記炭酸根を除去した後の前記水硫化ナトリウム水溶液をそのまま前記硫化反応容器に供給することを特徴とする、請求項1に記載の有価金属の回収方法。

【請求項3】

前記硫酸水溶液が、ニッケル酸化鉱石に硫酸を加えて高温高圧下で酸浸出処理することで生成される浸出液であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の有価金属の回収方法。

【請求項4】

加圧下において硫酸水溶液に硫化水素ガス、水硫化ナトリウム水溶液及び種晶を添加することで該硫酸水溶液に含まれるニッケル及びコバルトから硫化物を生成する硫化反応容器と、該硫化反応容器から排出される硫化物を含むスラリーを固液分離する固液分離装置

と、該固液分離装置から液相側として排出される溶存硫化水素を含んだ貧液を曝気する曝気設備と、該曝気設備から排出される硫化水素を含んだガスを苛性ソーダ水溶液で吸収させて炭酸根を含む水硫化ナトリウム水溶液を生成する吸収設備と、該水硫化ナトリウム水溶液を前記硫化物を含むpH1～2のスラリーの一部と混合して該炭酸根を除去することで前記硫化反応容器に添加する種晶及び水硫化ナトリウム水溶液を生成する混合槽とを有することを特徴とする有価金属の回収設備。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル等の有価金属を含む硫酸水溶液から該有価金属を回収する方法及び設備に関し、より詳しくは、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬により生成される有価金属を含む硫酸水溶液に対して、硫化水素及び水硫化ナトリウムを添加することによって該有価金属を硫化物として回収する方法及び設備に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ニッケル酸化鉱石を原料とするニッケル湿式製錬の分野においては、低ニッケル品位鉱石に対してHPAL法(High Pressure Acid Leaching)と称する高温高压酸浸出法を適用することにより、ニッケルなどの有価金属を高品位で回収する技術が実用化されている。このHPAL法は、ニッケル酸化鉱石を浸出処理することにより生成したニッケル等の有価金属を含む硫酸水溶液に対して、加圧下で硫化水素ガスなどの硫化剤を添加して硫化反応を生じさせることにより該有価金属を硫化物として回収するものである。

20

【0003】

この硫化反応の効率を高めるため、例えば特許文献1には、該硫化反応の反応温度、反応時間、反応溶液pH、種晶の添加などを調整する技術が開示されている。また、特許文献2には、該硫化反応により生成した硫化物の回収率を高めるため、反応容器に水硫化ナトリウム水溶液を添加する技術が開示されている。すなわち、この特許文献2の技術は、硫化反応を行う反応容器に硫化水素ガスを過剰に吹き込むと共に、該反応容器から排出される余剰の硫化水素ガスを苛性ソーダ水溶液で回収し、これにより生成される水硫化ナトリウム水溶液を該反応容器に戻すものであり、これにより硫化反応による反応液のpHの低下を抑制できるので、生成した硫化物の再溶解が抑えられ、よって反応終液中のニッケル及びコバルト濃度を低く維持できるので硫化反応効率を向上できると記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2005-350766号公報

特開2010-126778号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

上記のように有価金属を含む硫酸水溶液に硫化剤を添加して硫化反応を生じさせ、これにより該有価金属を硫化物として回収する場合は、特許文献1や2に開示されている上記技術を用いることにより、該有価金属を効率よく回収できると考えられる。この硫化反応の反応効率を更に高めるため、従来、直列に接続した2基以上の反応容器を用いて滞留時間を稼ぐことが行われている。これら2基以上の反応容器に硫化剤として硫化水素ガス及び水硫化ナトリウム水溶液を添加する場合は、反応容器内で硫化剤が反応する機会を増やすため、硫化剤の全量を最も上流側に位置する反応容器に添加することが行われている。

【0006】

この最上流の反応容器に添加された硫化水素ガスのうち、未反応の硫化水素ガスは、少なくとも最も下流側に位置する反応容器から排出される。この少なくとも最下流の反応容

50

器から排出される未反応の硫化水素ガスは、一般的にはスクラバー等の気液接触装置に導入され、ここで苛性ソーダ水溶液（以下、水酸化ナトリウム水溶液とも称する）に吸収されて水硫化ナトリウムになる。この水硫化ナトリウムは水溶液の形態でスクラバーから排出されるので、上記の最上流の反応容器にそのまま供給することができる。しかしながら、硫酸水溶液に溶存した硫化水素は上記の設備では回収されないため、系外に排出されて作業環境上の問題を生ずるおそれがある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記した従来技術が抱える問題点に鑑みてなされたものであり、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬等により得られるニッケル及びコバルトを含有する硫酸水溶液に対して、加圧下で硫化水素ガスを過剰に添加することでこれらニッケル及びコバルトを硫化物として回収する硫化工程において、当該過剰に添加した硫化水素ガスのうち未反応のまま排出されるものを有効利用する方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するため、本発明の有価金属の回収方法は、加圧された硫化反応容器内において硫酸水溶液に硫化水素ガスを添加することで該硫酸水溶液に含まれるニッケル及びコバルトから硫化物を生成した後、該硫化物を固液分離により回収する有価金属の回収方法であって、該固液分離時に液相側に排出される溶存硫化水素を含んだ貧液を曝気し、該曝気により排出される硫化水素を含んだガスを苛性ソーダ水溶液で吸収し、得られた炭酸根を含む水硫化ナトリウム水溶液を種晶用の p H 1 ~ 2 の硫化物スラリーと混合して該炭酸根を除去した後に該硫化反応容器に供給することを特徴としている。

20

【 0 0 0 9 】

また、本発明の有価金属の回収設備は、加圧下において硫酸水溶液に硫化水素ガス、水硫化ナトリウム水溶液及び種晶を添加することで該硫酸水溶液に含まれるニッケル及びコバルトから硫化物を生成する硫化反応容器と、該硫化反応容器から排出される硫化物を含むスラリーを固液分離する固液分離装置と、該固液分離装置から液相側として排出される溶存硫化水素を含んだ貧液を曝気する曝気設備と、該曝気設備から排出される硫化水素を含んだガスを苛性ソーダ水溶液で吸収させて炭酸根を含む水硫化ナトリウム水溶液を生成する吸収設備と、該水硫化ナトリウム水溶液を前記硫化物を含む p H 1 ~ 2 のスラリーの一部と混合して該炭酸根を除去することで前記硫化反応容器に添加する種晶及び水硫化ナトリウム水溶液を生成する混合槽とを有することを特徴としている。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬法において行われる硫化工程において、過剰に添加した硫化水素ガスのうち未反応のものを有効利用できるもので、その工業的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明の有価金属の回収方法が好適に適用される H P A L 法のプロセスフロー図である。

40

【図 2】本発明の有価金属の回収設備の実施形態の模式的なフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

1 . H P A L 法

まず、本発明の有価金属の回収方法が好適に適用される H P A L 法について図 1 を参照しながら説明する。この図 1 に示す H P A L 法は、原料としてのニッケル酸化鉱石に対して粉碎及び篩別等の前処理を行って所定の粒度にすると共に、水を加えて所定の固形分濃度の鉱石スラリーに調製する前処理工程 S 1 と、該前処理工程 S 1 で調製された鉱石スラリーに硫酸を添加して高温高圧下で浸出処理を施す高温加圧酸浸出工程 S 2 と、該高温加圧酸浸出工程 S 2 で得た浸出スラリーを多段洗浄しながら浸出残渣を分離除去することで

50

、ニッケル及びコバルトと共に不純物元素を含む粗硫酸ニッケル水溶液からなる浸出液を得る固液分離工程 S 3 と、該粗硫酸ニッケル水溶液に pH 調整剤を添加することで不純物元素を含む中和澱物を生成し、これを分離除去してニッケル及びコバルトと共に亜鉛を含む中和終液を得る中和工程 S 4 と、該中和終液に硫化剤を添加することで亜鉛硫化物を生成し、これを分離除去してニッケル及びコバルトを含む脱亜鉛終液を得る脱亜鉛工程 S 5 と、該脱亜鉛終液に硫化剤を添加することでニッケル及びコバルトを含む混合硫化物を生成した後、固液分離により該混合硫化物を回収する硫化工程 S 6 と、該硫化工程 S 6 から排出されるニッケル貧液及び上記固液分離工程 S 3 から排出される浸出残渣を無害化する無害化工程 S 7 とを有している。以下、これら工程の各々について説明する。

【 0 0 1 3 】

10

(1) 前処理工程

前処理工程 S 1 では、先ず原料としてのニッケル酸化鉱石に対して、必要に応じてジョークラッシャーなどの粉碎機に投入して粉碎し、好ましくは乾式分級により粗大な鉱石や夾雑物を除去した後、該粉碎された鉱石を所定の目開きを有するスクリーンに適量の水と共に導入することで湿式分級を行う。これにより、所定の粒度を有するニッケル酸化鉱石を鉱石スラリーの形態で篩下側に回収することができる。上記の湿式分級で得た鉱石スラリーは、一般に固形分濃度が 1 0 ~ 3 0 質量 % であり、そのまま後段の高温加圧酸浸出工程 S 2 で処理するのは非効率である。そこで、一般的には上記鉱石スラリーをシックナーに導入して重力沈降により鉱石スラリーを濃縮し、該シックナーの底部から抜き出される高濃度鉱石スラリーを次工程の高温加圧酸浸出工程 S 2 に移送することが行われている。

20

【 0 0 1 4 】

この前処理工程 S 1 で処理されるニッケル酸化鉱石としては、主としてリモナイト鉱及びサプロライト鉱等のいわゆるラテライト鉱である。ラテライト鉱のニッケル含有量は、一般に 0 . 8 ~ 2 . 5 質量 % であり、水酸化物又はケイ苦土（ケイ酸マグネシウム）鉱物として含まれている。このニッケル酸化鉱石は、鉄の含有量が 1 0 ~ 5 0 質量 % であり、これは主として 3 価の水酸化物（ゲーサイト）の形態を有しており、一部 2 価の鉄がケイ苦土鉱物に含まれている。前処理工程 S 1 の原料には、上記のラテライト鉱のほか、ニッケル、コバルト、マンガン、銅等の有価金属を含有する例えば深海底に賦存するマンガン瘤等の酸化鉱石が用いられることがある。

【 0 0 1 5 】

30

(2) 高温加圧酸浸出工程

高温加圧酸浸出工程 S 2 では、上記前処理工程 S 1 で調製された高濃度鉱石スラリーをオートクレーブと称する圧力容器に硫酸と共に装入し、該高濃度鉱石スラリーを攪拌すると共に、高圧蒸気を吹き込んで該圧力容器内を圧力 3 ~ 4 . 5 M P a G 程度、温度 2 2 0 ~ 2 8 0 程度の高温高圧条件下に維持することで酸浸出処理を行う。これにより、浸出反応及び高温熱加水分解反応が生じ、ニッケル、コバルト等の硫酸塩としての浸出と、浸出された硫酸鉄のヘマタイトとしての固定化が行われ、浸出液と浸出残渣とからなる浸出スラリーが生成される。

【 0 0 1 6 】

上記オートクレーブに装入する硫酸の添加量には特に限定はないが、上記原料鉱石中の鉄が好適に浸出されるように過剰に添加するのが好ましい。なお、高温加圧酸浸出工程 S 2 では、生成したヘマタイトを含む浸出残渣が後工程の固液分離工程 S 3 における固液分離性を低下させることがないように、浸出液の pH を 0 . 1 ~ 1 . 0 に調整することが好ましい。また、この高温加圧酸浸出工程 S 2 で得た浸出スラリーは、後工程の固液分離工程 S 3 で処理する前に、予備中和処理を行ってフリー硫酸（浸出反応に関与しなかった余剰の硫酸であり、遊離硫酸とも称する）を中和処理してもよい。

40

【 0 0 1 7 】

(3) 固液分離工程

固液分離工程 S 3 では、直列に連結した複数基のシックナーに上記浸出スラリーと洗浄液とを互いに向流になるように連続的に導入する向流洗浄法（C C D 法）により、浸出ス

50

ラリーを多段洗浄しながら、凝集剤を用いて上記浸出残渣を重力沈降により分離除去するのが好ましい。これにより、最上流のシックナーのオーバーフロー口からはニッケル及びコバルトのほか亜鉛等の不純物元素を含む粗硫酸ニッケル水溶液からなる浸出液が得られ、最下流のシックナーの底部からは浸出残渣スラリーが抜き出される。この浸出残渣スラリーは、後述する無害化工程 S 7 において中和処理により重金属が除去された後、テーリングダムに移送される。なお、上記洗浄液には pH 1.0 ~ 3.0 程度の水溶液を用いることが好ましく、この条件を満たす後工程の硫化工程 S 6 から排出されるニッケル貧液を繰り返して利用するのが好ましい。

【 0 0 1 8 】

(4) 中和工程

中和工程 S 4 では、上記固液分離工程 S 3 において浸出残渣から分離された粗硫酸ニッケル水溶液に炭酸カルシウム等の pH 調整剤を添加し、これにより pH 調整することで遊離硫酸を中和すると共に、不純物元素から中和澱物を生成させる。この中和澱物を固液分離により除去することで、ニッケル及びコバルトのほか主に亜鉛からなる不純物元素を含む中和終液が得られる。この中和工程 S 4 では、中和終液の pH が 4.0 以下、好ましくは 3.0 ~ 3.5、より好ましくは 3.1 ~ 3.2 になるように上記 pH 調整を行うのが好ましく、これにより上記粗硫酸ニッケル水溶液中に残留する主に 3 価の鉄イオンやアルミニウムイオンを中和澱物として効果的に除去できる。

【 0 0 1 9 】

(5) 脱亜鉛工程

脱亜鉛工程 S 5 では、微加圧された反応槽内に上記中和工程 S 4 で不純物が除去された中和終液を導入し、該反応槽の気相中への硫化水素ガスの吹き込みなどによる硫化剤の添加により硫化処理を施す。これにより、ニッケル及びコバルトに対して亜鉛を選択的に硫化して亜鉛硫化物を生成させることができる。この亜鉛硫化物を分離除去することで、ニッケル及びコバルトを含む硫酸水溶液からなる脱亜鉛終液（ニッケル回収用母液）が得られる。

【 0 0 2 0 】

(6) 硫化工程

硫化工程 S 6 では、上記脱亜鉛工程 S 5 の反応槽よりも高い圧力に加圧された硫化反応容器に上記脱亜鉛終液を導入し、この脱亜鉛終液に対して水酸化ナトリウム水溶液と過剰の硫化水素ガスとを硫化剤として添加する。これにより、硫化反応を生じさせてニッケル及びコバルトを含む硫化物（ニッケルコバルト混合硫化物）を生成させる。このニッケルコバルト混合硫化物は、ろ過などの固液分離により回収することができ、その際、液相側にニッケル貧液が排出される。なお、この硫化工程 S 6 で処理される脱亜鉛終液には、Fe、Al、Mn 等の不純物金属イオンが各々数 g / L 程度含まれる場合があるが、これら不純物成分はニッケル及びコバルトに比べて硫化物としての安定性が低く、よって上記ニッケルコバルト混合硫化物にはほとんど分配されない。

【 0 0 2 1 】

(7) 無害化工程

無害化工程 S 7 では、上記硫化工程 S 6 から排出される鉄、アルミニウム、マンガン等の不純物金属イオン及び未反応の Ni イオンを含むニッケル貧液と、上記の固液分離工程 S 3 から排出される重金属を含む浸出残渣とに対して中和処理を施す。これにより、排出基準を満たす程度まで上記の金属イオンや重金属を除去することができる。この無害化工程 S 7 における中和処理は、石灰石を中和剤として用いる第 1 の中和処理と、消石灰を中和剤として用いる第 2 の中和処理とからなる 2 段階の中和処理が好ましく、これにより上記金属イオンの濃度を 1 mg / L 程度まで効率的に除去することができる。

【 0 0 2 2 】

2 . 硫化工程における硫酸水溶液からの有価金属の回収

上記の硫化工程 S 6 においては、有価金属の回収率を高めるため、直列に接続された 2 基以上の加圧した硫化反応容器が用いられ、それらのうち最上流に位置する硫化反応容器

10

20

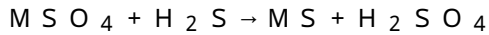
30

40

50

に、ニッケル及びコバルトを含有する硫酸水溶液（以下、硫化始液とも称する）が硫化剤としての水硫化ナトリウム水溶液及び純度 95 ～ 99 体積%の硫化水素ガスと共に供給される。この最上流に位置する硫化反応容器には、更に種晶として硫化工程 S 6 において生成したニッケルコバルト混合硫化物の一部が繰り返される。これにより、該硫化反応容器内では、下記式 1 で示される硫化水素による硫化反応と、下記式 2 で示される水硫化ナトリウムによる硫化反応が生じる（式中、M は Ni 及び Co を表す）。

〔式 1〕



〔式 2〕



10

【0023】

この硫化工程 S 6 においては、該ニッケルコバルト混合硫化物の回収率をより一層高めるため、ニッケル及びコバルトから硫化物を生成するのに必要な化学量論量よりも過剰の硫化水素ガスが添加される。そのため、有価金属であるこれらニッケルやコバルトの硫化反応に寄与しなかった余剰の硫化水素は、少なくとも最下流に位置する硫化反応容器から高濃度の未反応硫化水素ガスとして排出される。この硫化反応容器から排出される硫化水素ガスはスクラバーに吸引され、ここで水酸化ナトリウム水溶液と気液接触することでガス吸収され、水硫化ナトリウムが生成する。この水硫化ナトリウムは高濃度水溶液の形態で該スクラバーから排出されるので、前述したように、硫化剤として全量が最上流の硫化反応容器に繰り返される。

20

【0024】

ところで、上記の余剰の硫化水素のうち、少なくとも最下流の硫化反応容器の気相部からガスの形態で排出されなかったものは、硫化反応後の水溶液に溶存した状態でニッケルコバルト混合硫化物と共に最下流の硫化反応容器の底部から排出される。この最下流の硫化反応容器の底部から排出されるニッケルコバルト混合硫化物を含むスラリーは、必要に応じて脱気槽等を経由させることで硫化水素ガスのある程度放出させた後、ろ過器やシックナーなどの固液分離装置に導入され、ここで固形分の該混合硫化物が回収されると共に、該固形分が除かれた後の液相としてニッケル貧液が排出される。

【0025】

このニッケル貧液には、前述したように硫化水素が溶存しているので、処理を行わずにそのまま後工程に移送した場合、当該後工程において温度が上昇したり圧力が下がったりすると、平衡条件により一部が硫化水素ガスとして水溶液中から放出され、作業環境上等の問題を引き起こすおそれがある。そこで、本発明の実施形態の有価金属の回収方法においては、このニッケル貧液を硫化水素除去槽に導入し、ここでブローを用いて該ニッケル貧液に曝気処理を行うことで該溶存硫化水素を該ニッケル貧液から放出させた後、この放出された硫化水素ガスを苛性ソーダ水溶液でガス吸収している。

30

【0026】

図 2 を参照しながら具体的に説明すると、硫化始液の硫化処理によるニッケルコバルト混合硫化物の生成を直列に接続された 4 基の硫化反応容器である第 1 反応容器 1 ～ 第 4 反応容器 4 内で行う場合、これら 4 基の硫化反応容器のうち、最下流及びその 1 つ上流側に位置する第 3 反応容器 3 及び第 4 反応容器 4 の気相側から排出される余剰の硫化水素ガスを第 1 スクラバー 5 の塔底に導入し、ここでその頂部から供給した苛性ソーダ水溶液と向流気液接触させる。これにより、苛性ソーダ水溶液に硫化水素をガス吸収させ、水硫化ナトリウム水溶液を生成させる。

40

【0027】

この生成した水硫化ナトリウム水溶液は第 1 スクラバー 5 の底部から抜き出された後、第 1 スクラバーポンプ 6 で昇圧されて第 1 反応容器 1 に硫化剤として供給される。この第 1 スクラバー 5 にて吸収される硫化水素ガスは高濃度であるため、上記苛性ソーダ水溶液との気液接触により、不純物をほとんど含まない高濃度の水硫化ナトリウム水溶液（以降、高濃度水硫化ナトリウム水溶液とも称する）が得られる。従って、そのまま第 1 反応容

50

器 1 に添加することが可能である。なお、上記第 1 スクラバー 5 に供給する苛性ソーダ水溶液の供給量は、第 1 反応容器 1 に供給する硫化始液の流量に基づいて D C S（分散制御システム）により流量制御するのが好ましい。また、この流量制御では、該硫化始液の N i 濃度を定期的に分析してその分析結果を流量制御のパラメータに適宜反映させるのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

第 4 反応容器 4 の底部から排出されるニッケルコバルト混合硫化物及び溶存する余剰の硫化水素を含む硫化物スラリーは、脱気槽 7 を経由させて溶存する硫化水素ガスをある程度放出させた後、シックナーなどの固液分離装置 8 に導入する。この固液分離装置 8 にシックナーを用いる場合は、重力沈降分離によりニッケルコバルト混合硫化物が濃縮スラリーの形態で回収されると共に、固形分が除去された清澄液として上記溶存硫化水素を含んだニッケル貧液がオーバーフローにより排出される。なお、上記の脱気槽 7 で放出された硫化水素ガスは、真空ポンプ 9 及びコンプレッサー 1 0 で昇圧された後、第 1 反応容器 1 に繰り返される。

10

【 0 0 2 9 】

上記のニッケル貧液は硫化水素除去槽 1 1 に導入され、その底部からブロー 1 2 によって吹き込まれる空気により曝気処理されることで、該溶存硫化水素がニッケル貧液から放出される。上記硫化水素除去槽 1 1 で曝気処理が施された後のニッケル貧液は、貧液ポンプ 1 3 により前述した無害化工程 S 7 に移送される。このようにして曝気処理されたニッケル貧液は溶存硫化水素をほとんど含まないので、無害化工程 S 7 において作業環境上の問題等を生じることなく処理することができる。

20

【 0 0 3 0 】

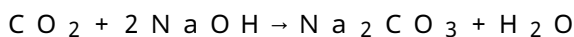
上記の硫化水素除去槽 1 1 における曝気処理により硫化水素ガスを伴って放出される空気は、前述したシックナーなどの固液分離装置 8 において放出される硫化水素ガスと共に吸引ファン 1 4 を介して第 2 スクラバー 1 5 の塔底に導入され、ここで上記の第 1 スクラバー 5 と同様に苛性ソーダ水溶液との向流気液接触によりガス吸収が行われる。なお、上記の第 2 スクラバー 1 5 に供給する苛性ソーダ水溶液の供給量は、上記の第 1 スクラバー 5 と同様に、第 1 反応容器 1 に供給する硫化始液の流量に基づいて D C S により流量制御するのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

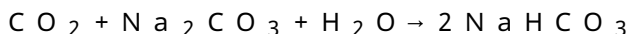
30

ところで、上記の第 2 スクラバー 1 5 におけるガス吸収の際、硫化水素ガスに加えて硫化水素除去槽 1 1 にブロー 1 2 から導入した空気に含まれる二酸化炭素等の炭酸根を含むガス（以降、炭酸ガスと称する）も同時に吸収されるため、得られる水硫化ナトリウム水溶液は、上記の第 1 スクラバー 5 で得られるものと比較すると硫黄分は低濃度になる（以降、低濃度水硫化ナトリウム水溶液と称する）。すなわち、空気中に含まれる二酸化炭素は下記式 3 及び式 4 で示される反応により水酸化ナトリウムと反応する。

[式 3]



[式 4]



40

【 0 0 3 2 】

この炭酸根を含む低濃度水硫化ナトリウム水溶液を、上記の高濃度水硫化ナトリウム水溶液と同様に第 1 反応容器 1 に供給すると、加圧雰囲気下の第 1 ～ 第 4 反応容器 1 ～ 4 内で炭酸ガスが発生する。その結果、これら第 1 ～ 第 4 反応容器 1 ～ 4 の気相部の硫化水素ガス分圧が低下して硫化反応が抑制されたり、これら第 1 ～ 第 4 反応容器 1 ～ 4 内の圧力が炭酸ガスの発生により過度に昇圧することで液面レベルが低下して滞留時間が減少したりすることで、硫化反応の進行が不十分になる。

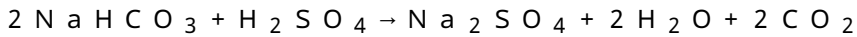
【 0 0 3 3 】

すなわち、ニッケル及びコバルトの硫化反応は p H 1 ～ 2 程度の硫酸酸性下で行われることから、上記低濃度水硫化ナトリウム水溶液を第 1 反応容器 1 に直接添加すると、下記

50

式 5 の反応が起こり、二酸化炭素が該第 1 ~ 第 4 反応容器 1 ~ 4 内で発生する。

[式 5]



【 0 0 3 4 】

この問題を抑えるため、本発明の実施形態の有価金属の回収方法においては、上記の第 2 スクラバー 1 5 の底部から第 2 スクラバーポンプ 1 6 を介して抜き出される低濃度水硫化ナトリウム水溶液を、第 1 反応容器 1 に供給する前に種晶貯槽 1 7 に導入し、ここで種晶用のニッケルコバルト混合硫化物粒子を含んだ硫化物スラリーと混合する。この種晶用の硫化物スラリーには、固液分離装置 8 から濃縮スラリーポンプ 1 8 を介して濃縮スラリーの形態で排出される pH 1 ~ 2 程度の硫化物スラリーを一部抜き取ったものを用いる。これにより、種晶貯槽 1 7 において、上記の低濃度水硫化ナトリウム水溶液から炭酸ガスを積極的に放出させて除去することが可能になる。なお、上記の固液分離装置 8 から排出される硫化物スラリーは、上記の種晶として一部抜き取ったもの以外は、スラリー貯槽 1 9 に一旦貯留された後、硫化物スラリーポンプ 2 0 を介して後段のろ過器等に移送される。

10

【 0 0 3 5 】

上記のように、種晶貯槽 1 7 において、上記の種晶用の硫化物スラリーを低濃度水硫化ナトリウム水溶液と混合することによって上記式 5 の反応を予め生じさせ、第 1 ~ 第 4 反応容器 1 ~ 4 では上記式 5 の反応が生じないようにする。この発生した炭酸ガスは該種晶貯槽 1 7 の上部から排出することで、低濃度水硫化ナトリウム水溶液を第 1 反応容器 1 に繰り返す前に炭酸根を除去することが可能になる。なお、種晶貯槽 1 7 から排出される炭酸ガスはそのまま大気放出してもよいが、硫化水素ガスが含まれる場合があるので、上記のスラリー貯槽 1 9 から排出されるガスと共に第 2 スクラバー 1 5 に導入するのが好ましい。

20

【 0 0 3 6 】

上記の種晶貯槽 1 7 において種晶用の硫化物スラリーが混合された低濃度水硫化ナトリウム水溶液は、炭酸ガスの放出後は水硫化ナトリウム水溶液と種晶とを分離する必要はなく、種晶ポンプ 2 1 で昇圧した後、そのまま第 1 反応容器 1 に添加することができる。なお、この種晶貯槽 1 7 に導入する種晶用の硫化物スラリーの供給量は、硫化始液に含まれるニッケルの物質質量 1 モルに対して、該種晶用の硫化物スラリーに含まれる硫化物の物質質量が 0.7 ~ 1.0 モルになるように調整するのが好ましい。また、第 1 反応容器 1 に供給する高濃度水硫化ナトリウム水溶液の供給量に対して、第 1 反応容器 1 に供給する低濃度水硫化ナトリウム水溶液の供給量は、体積基準で約 3 分の 1 程度であるのが好ましく、そのため、低濃度水硫化ナトリウム水溶液の該供給量を適宜調整するのが好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

上記の方法により、炭酸根が溶存するために硫黄分を低濃度で含有する水硫化ナトリウムについては、該溶存炭酸根を除去したうえで硫化反応容器に供給することが可能になるため、該硫化反応容器内の気相部の硫化水素ガス分圧の低下や該硫化反応容器の液面レベルの低下等の問題を生じさせることなく、該硫化反応容器から排出されるニッケル貧液に含まれる溶存硫化水素をより多く回収することができる。次に、本発明を実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例等によって限定されるものではない。

40

【実施例】

【 0 0 3 8 】

[実施例]

図 1 に示す H P A L 法のプロセスフローに沿ってニッケル酸化鉱石を湿式処理してニッケルコバルト混合硫化物を作製した。その際、図 2 に示すような設備を用いて、脱亜鉛工程 S 5 によって得た硫化始液としての硫酸水溶液から有価金属としてのニッケル及びコバルトを回収した。具体的には、直列に接続した第 1 ~ 第 4 反応容器 1 ~ 4 には、各々容量約 7 5 0 m³ の硫化反応槽を用い、それらのうちの第 1 反応容器 1 に連続的に硫化始液を導入し、順に後段の反応容器に移送することで硫化反応を進行させ、ニッケルコバルト混合硫化物を生成させた。

50

【 0 0 3 9 】

この第 1 反応容器 1 に導入した硫化始液はニッケル濃度が $3.2 \sim 3.8 \text{ g/L}$ であり、流量 $1,300 \sim 1,500 \text{ m}^3/\text{Hr}$ で給液した。更に、第 1 反応容器 1 に純度 99 体積 % の硫化水素ガスを流量 $2,000 \sim 2,300 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$ で吹き込んだ。第 3 反応容器 3 及び第 4 反応容器 4 の気相部から排出された硫化水素ガスは第 1 スクラバー 5 に導入し、ここで向流気液接触により濃度 24 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液に吸収させて高濃度水硫化ナトリウム水溶液を生成した。この第 1 スクラバー 5 に供給する水酸化ナトリウム水溶液の供給量は、上記硫化始液に含まれるニッケル 1 モルに対して、水酸化ナトリウムが $0.24 \sim 0.27$ モル供給されるように調整した。このようにして生成した高濃度水硫化ナトリウム水溶液を第 1 スクラバー 5 の底部から抜き出して硫化反応容器の第 1 反応容器 1 に供給した。

10

【 0 0 4 0 】

一方、第 4 反応容器 4 の底部から排出されるニッケルコバルト混合硫化物を含む硫化物スラリーは、脱気槽 7 を経由させることで一部の溶存硫化水素ガスを放出させた後、固液分離装置 8 としてフィルターに導入して該混合硫化物を回収した。このフィルターから液相分として排出されるニッケル貧液を硫化水素除去槽 11 に導入し、ここで下部に設けたスパージャーから空気を吹き込むことで該ニッケル貧液に溶存している硫化水素を放出させた。この放出した硫化水素ガスを含む空気を第 2 スクラバー 15 に導入し、濃度 24 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液に吸収させて低濃度水硫化ナトリウム水溶液を生成した。この第 2 スクラバー 15 に供給する水酸化ナトリウム水溶液の供給量は、上記硫化始液に含まれるニッケル 1 モルに対して水酸化ナトリウムが $0.03 \sim 0.04$ モル供給されるように調整した。

20

【 0 0 4 1 】

このようにして作成した低濃度水硫化ナトリウム水溶液を、第 2 スクラバー 15 の底部から抜き出して、一般的なプロペラ型攪拌翼を有する種晶貯槽 17 に導入した。この種晶貯槽 17 には、更に上記固液分離装置 8 で固液分離することで得た硫化物スラリーを一部抜き出したものを供給して該低濃度水硫化ナトリウム水溶液と混合し、炭酸ガスを放出させた。なお、この種晶貯槽 17 に導入する種晶用の硫化物スラリーの供給量は、硫化始液に含まれるニッケルの物質質量 1 モルに対して、該種晶用の硫化物スラリーに含まれる硫化物の物質質量が 0.85 モルになるように調整した。このようにして炭酸根を除去処理した後の低濃度水硫化ナトリウム水溶液を第 1 反応容器 1 に供給した。このとき、第 1 反応容器 1 に供給する高濃度水硫化ナトリウム水溶液の供給量に対して、第 1 反応容器 1 に供給する低濃度水硫化ナトリウム水溶液の供給量は体積基準で約 3 分の 1 になった。

30

【 0 0 4 2 】

この条件で 24 時間に亘って連続運転を行い、その間の 4 基の反応容器 1 ~ 4 の液面レベルの変動幅を 1 時間ごとの測定値の標準偏差で評価すると共に、硫化反応前後の水溶液中のニッケル濃度を測定して下記式 6 でニッケル回収率 N を評価した。その結果、4 基の反応容器の液面レベル指示値の標準偏差は 0.44% 、ニッケル回収率は 99% であった。なお、金属の分析方法には ICP 発光分析法を用い、液面レベルの測定は一般的なマイクロウェーブ式レベル計を用いた。

40

[式 6]

$$N = (\text{硫化始液体積供給量} \times \text{硫化始液ニッケル濃度} - \text{硫化後液体積排出量} \times \text{硫化後液ニッケル濃度}) \div (\text{硫化始液体積供給量} \times \text{硫化始液ニッケル濃度})$$

【 0 0 4 3 】

[比較例]

低濃度水硫化ナトリウム水溶液と種晶用の硫化物スラリーとを種晶貯槽 17 で混合せず、別々に第 1 反応容器 1 に添加した以外は上記実施例と同様に運転した。その結果、4 基の反応容器の液面レベル指示値の標準偏差は 3.58% まで増加し、ニッケル回収率は 96% まで低下した。

【 符号の説明 】

50

【 0 0 4 4 】

S 1	前処理工程	
S 2	高温加圧酸浸出工程	
S 3	固液分離工程	
S 4	中和工程	
S 5	脱亜鉛工程	
S 6	硫化工程	
S 7	無害化工程	
1	第 1 反応容器	
2	第 2 反応容器	10
3	第 3 反応容器	
4	第 4 反応容器	
5	第 1 スクラバー	
6	第 1 スクラバーポンプ	
7	脱気槽	
8	固液分離装置	
9	真空ポンプ	
1 0	コンプレッサー	
1 1	硫化水素除去槽	
1 2	ブロー	20
1 3	貧液ポンプ	
1 4	吸引ファン	
1 5	第 2 スクラバー	
1 6	第 2 スクラバーポンプ	
1 7	種晶貯槽	
1 8	濃縮スラリーポンプ	
1 9	スラリー貯槽	
2 0	硫化物スラリーポンプ	
2 1	種晶ポンプ	

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
C 0 1 G 53/11 (2006.01)	C 0 1 G	53/00	B
	C 0 1 G	53/11	
(56)参考文献	特開 2 0 1 0 - 1 2 6 7 7 8 (J P , A)		
	特開 2 0 1 7 - 1 4 1 4 9 9 (J P , A)		
	特開 2 0 1 6 - 0 1 4 1 9 3 (J P , A)		
	特開 2 0 1 5 - 1 2 7 0 5 3 (J P , A)		
(58)調査した分野	(Int.Cl. , D B 名)		
	C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0		
	C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0 ,		
	4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0		