(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2019-63781
(P2019-63781A)
(43)公開日　平成31年4月25日(2019.4.25)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C02F 1/62	(2006.01)	C02F	1/62	E	4D002
B01D 53/64	(2006.01)	B01D	53/64	ZAB	4D038
B01D 53/50	(2006.01)	B01D	53/50	290	4G047
B01D 53/78	(2006.01)	B01D	53/78		4G076
C02F 1/58	(2006.01)	C02F	1/62	C	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 8 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-195142 (P2017-195142)
(22)出願日　平成29年10月5日 (2017.10.5)

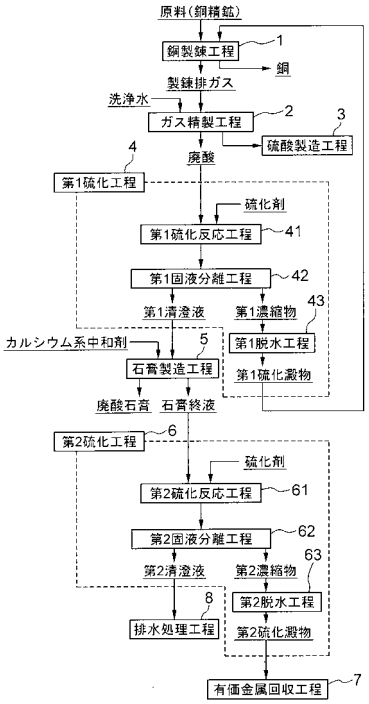
(71)出願人　000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋５丁目１１番３号
(74)代理人　100136825
弁理士　辻川　典範
(72)発明者　佐々井　茂
愛媛県新居浜市西原町３－５－３　住友金属鉱山株式会社　別子事業所内
(72)発明者　星野　陽介
愛媛県新居浜市西原町３－５－３　住友金属鉱山株式会社　別子事業所内

Ｆターム(参考)　4D002 AA02 AA28 AC10 BA02 DA35 EA13

最終頁に続く

(54)【発明の名称】銅製錬において発生する廃酸の処理方法

(57)【要約】
【課題】　製錬工程に繰り返されるカドミウム量を減らすと共に、持込水分量を減らして乾燥コストを抑えることが可能な廃酸の処理方法を提供する。
【解決手段】　重金属及び硫酸分を含む廃酸に硫化剤を添加して該重金属を硫化させた後、第１硫化澱物と第１清澄液とに固液分離する第１硫化工程と、前記第１清澄液にカルシウム系中和剤を添加して該硫酸分から石膏を生成させた後、石膏と石膏終液に固液分離する石膏製造工程と、該石膏終液に硫化剤を添加して残存する重金属を硫化させた後、カドミウムを含む第２硫化澱物と第２清澄液とに固液分離する第２硫化工程とを有し、該第２硫化澱物のカドミウム品位が４０質量%を下回る場合は該第２硫化工程で硫化剤の添加量を増加させ、該第２硫化澱物のカドミウム品位が５０質量%を上回る場合は該第２硫化工程で硫化剤の添加量を減少させる。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
銅製錬排ガスの水洗処理の際に排出される重金属及び硫酸分を含む廃酸に硫化剤を添加して該重金属を硫化させた後、得られたスラリーを第１硫化澱物と第１清澄液とに固液分離する第１硫化工程と、前記第１清澄液にカルシウム系中和剤を添加して前記硫酸分から石膏を生成させた後、この石膏を含むスラリーを石膏と石膏終液に固液分離する石膏製造工程と、前記石膏終液に硫化剤を添加して残存する重金属を硫化させた後、得られたスラリーをカドミウムを含む第２硫化澱物と第２清澄液とに固液分離する第２硫化工程とを有し、
前記第２硫化澱物のカドミウム品位が４０質量％を下回る場合は第２硫化工程で前記硫化剤の添加量を増加させ、前記第２硫化澱物のカドミウム品位が５０質量％を上回る場合は第２硫化工程で前記硫化剤の添加量を減少させることを特徴とする廃酸の処理方法。
【請求項２】
銅製錬排ガスの水洗処理の際に排出される重金属及び硫酸分を含む廃酸に硫化剤を添加して該重金属を硫化させた後、得られたスラリーを第１硫化澱物と第１清澄液とに固液分離する第１硫化工程と、前記第１清澄液にカルシウム系中和剤を添加して前記硫酸分から石膏を生成させた後、この石膏を含むスラリーを石膏と石膏終液に固液分離する石膏製造工程と、前記石膏終液に硫化剤を添加して残存する重金属を硫化させた後、得られたスラリーをカドミウムを含む第２硫化澱物と第２清澄液とに固液分離する第２硫化工程とを有し、
前記第２硫化工程における前記硫化剤の添加量によって前記第２硫化澱物の含水率を調整することを特徴とする廃酸の処理方法。
【請求項３】
前記酸化還元電位を銀－塩化銀電極基準において－１０ｍＶ以上＋１０ｍＶ以下に調整することを特徴とする、請求項１又は２に記載の廃酸の処理方法。
【請求項４】
前記第２硫化澱物は、カドミウム品位が４０～５０質量％であって且つ含水率が３０～４０質量％であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の廃酸の処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、銅製錬において発生する廃酸の処理方法に関し、特に銅製錬排ガスの水洗処理によって生じる廃酸から重金属を除去する際に発生する澱物のカドミウム品位及び水分を調整することが可能な廃酸の処理方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
銅製錬プロセスにおいて発生する銅製錬排ガスは亜硫酸ガス（SO_2）を含んでいるため、従来、硫酸の原料として硫酸工場に送り、そこで転化工程及び吸収工程により硫酸を製造することが行われている。この銅製錬排ガスは亜硫酸ガス以外に銅等の重金属（鉄よりも重い金属元素）の煙灰やヒュームを含んでおり、その除去のため上記転化工程の前工程のガス精製工程において洗浄水を用いて水洗処理した後、乾燥処理することが行われている。
【０００３】
上記ガス精製工程で使用した洗浄水は、重金属を含む洗浄排水として連続的又は定期的に排出される。この洗浄排水には、上記銅製錬排ガスにSO_2と共に含まれるSO_3に由来する硫酸分が含まれている。このため、かかる硫酸分を含む洗浄排水（以降、廃酸と称する）の処理では、これら硫酸分と重金属の処理が必要になる。上記のような廃酸の処理方法として、特許文献１には廃酸に炭酸カルシウムを添加して硫酸分を石膏として除去した後、水硫化ナトリウムを添加して重金属を硫化澱物として除去する技術が開示されてい

る。また、特許文献２には廃酸に２段階で水硫化ナトリウムを添加して重金属を硫化澱物として除去する技術が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００４－２７５８９５号公報
【特許文献２】特開２０１５－０２０１０３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
近年、銅製錬工場では夾雑物を多く含む様々な原料を処理することが多くなってきている。これに伴い、上記の硫化澱物には砒素やカドミウム、亜鉛といった銅以外の重金属の占める割合が増える傾向にある。硫化澱物は一般に銅製錬工程に繰り返して処理するため、特定の重金属については系内での循環量が増加することになり、現状の廃酸の処理装置の処理能力を超えることが懸念されている。更に、銅製錬工程に繰り返す際、硫化澱物に随伴して水分が持ち込まれるため、その乾燥に要するコストが上昇するおそれがある。
【０００６】
本発明は、上記した従来の廃酸の処理方法がかかえる問題点に鑑みてなされたものであり、廃酸に含まれる重金属のうちカドミウムを分離回収することで、製錬工程に繰り返されるカドミウムの量を減らして系内でのカドミウム循環量を低減すると共に、上記繰り返しの際に持ち込まれる水分量を減らして乾燥コストを抑えることが可能な廃酸の処理方法を提供することを目的としている。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、上記目的を達成するために検討を重ねた結果、廃酸に対して２回に分けて硫化剤を添加することで第１及び第２硫化澱物をそれぞれ生成すると共に、該第２硫化澱物を生成する硫化反応工程において硫化反応条件を調整することで、該第２硫化澱物のカドミウム品位及び水分を調整し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
すなわち、本発明に係る第１の廃酸の処理方法は、銅製錬排ガスの水洗処理の際に排出される重金属及び硫酸分を含む廃酸に硫化剤を添加して該重金属を硫化させた後、得られたスラリーを第１硫化澱物と第１清澄液とに固液分離する第１硫化工程と、前記第１清澄液にカルシウム系中和剤を添加して前記硫酸分から石膏を生成させた後、この石膏を含むスラリーを石膏と石膏終液に固液分離する石膏製造工程と、前記石膏終液に硫化剤を添加して残存する重金属を硫化させた後、得られたスラリーをカドミウムを含む第２硫化澱物と第２清澄液とに固液分離する第２硫化工程とを有し、前記第２硫化澱物のカドミウム品位が４０質量％を下回る場合は第２硫化工程で前記硫化剤の添加量を増加させ、前記第２硫化澱物のカドミウム品位が５０質量％を上回る場合は第２硫化工程で前記硫化剤の添加量を減少させることを特徴としている。
【０００９】
また、本発明に係る第２の廃酸の処理方法は、銅製錬排ガスの水洗処理の際に排出される重金属及び硫酸分を含む廃酸に硫化剤を添加して該重金属を硫化させた後、得られたスラリーを第１硫化澱物と第１清澄液とに固液分離する第１硫化工程と、前記第１清澄液にカルシウム系中和剤を添加して前記硫酸分から石膏を生成させた後、この石膏を含むスラリーを石膏と石膏終液に固液分離する石膏製造工程と、前記石膏終液に硫化剤を添加して残存する重金属を硫化させた後、得られたスラリーをカドミウムを含む第２硫化澱物と第２清澄液とに固液分離する第２硫化工程とを有し、前記第２硫化工程における前記硫化剤の添加量によって前記第２硫化澱物の含水率を調整することを特徴としている。
【発明の効果】
【００１０】

本発明によれば、廃酸に含まれるカドミウムを第２硫化澱物として系外に排出することができるので、銅製錬工程に繰り返されるカドミウムの量を減らすことができる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明に係る廃酸の処理方法の一具体例を示すブロックフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、本発明の廃酸の処理方法の一具体例について説明する。図１に示すように、銅製錬工場では原料の銅精鉱を処理して銅を生産する銅製錬工程１において、硫酸の原料となる亜硫酸ガスを含んだ銅製錬排ガスが発生するため、ガス精製工程２において銅製錬排ガスに洗浄水を接触させる水洗処理によって亜硫酸ガスを洗浄した後、硫酸製造工程３に送って硫酸の生産を行っている。

【００１３】

この銅製錬排ガスの水洗処理の際に排出される重金属及び硫酸分を含む廃酸に対して、先ず第１硫化工程４において硫化剤を添加して重金属から硫化澱物を生成させた後、固液分離により該硫化澱物の除去を行う。次に、上記第１硫化工程４で硫化澱物が除去された後の処理液に対して石膏製造工程５においてカルシウム系中和剤を添加して硫酸分を石膏として回収する。

【００１４】

次に、上記石膏製造工程５で石膏が回収された後の処理液に対して第２硫化工程６において再度硫化剤を添加して残存する重金属から硫化澱物を生成させた後、固液分離により硫化澱物の回収を行う。上記第２硫化工程６で回収した硫化澱物は、有価金属回収工程７で処理して有価金属であるカドミウムや亜鉛を回収し、第２硫化工程６で硫化澱物から分離された処理液は排水処理工程８で処理する。

【００１５】

上記の第１硫化工程４以降の各工程について、以下、具体的に説明する。第１硫化工程４では、先ず第１硫化反応工程４１において廃酸に硫化剤を添加して混合することで、銀－塩化銀電極基準における酸化還元電位（ＯＲＰ）が約８０ｍＶ以上１６０ｍＶ以下となる条件で硫化反応を行う。これにより、廃酸中に含まれる銅、砒素を選択的に硫化澱物にすることができる。上記硫化剤には、水硫化ナトリウム（硫化水素ナトリウム）ＮａＨＳ、硫化水素H_2S、硫化ナトリウムNa_2S等の一般的な硫化剤を使用することができる。これらの硫化剤の中では、水硫化ナトリウム及び硫化水素が、コスト面及び石膏製造に適した硫酸濃度を有する石膏始液が得られる点において特に好ましい。

【００１６】

この第１硫化反応工程４１の酸化還元電位が８０ｍＶ未満になると、廃酸中のカドミウムの硫化反応が進み、上記の第１硫化反応工程４１で生成される硫化澱物のカドミウム品位が上昇し、結果的に後述する第２硫化反応工程で生成される硫化澱物のカドミウム品位が低下する。逆に酸化還元電位が１６０ｍＶを超えると、廃酸中に残存する砒素の量が多くなりすぎ、後工程の石膏製造工程５にて生成する石膏の砒素品位が上昇する。

【００１７】

次に第１固液分離工程４２において、上記第１硫化反応工程４１で得た硫化澱物を含む第１スラリーに対してシックナーなどの固液分離手段で固液分離することによって、硫化澱物に富む第１濃縮物と第１清澄液とを得る。この第１固液分離工程４２で得た硫化澱物を含む第１濃縮物には銅が含まれるため、第１脱水工程４３において含水率を低減した後、第１硫化澱物として銅製錬工程１に繰り返す。上記の第１脱水工程４３では、フィルタープレス、真空式ろ過機、ベルトプレス、遠心分離機等の一般的な脱水装置を使用することで良好に脱水することができる。

【００１８】

一方、上記第１固液分離工程４３で得た第１清澄液は、石膏始液として石膏製造工程５で処理される。石膏製造工程５では例えば中和槽に受け入れた石膏始液にカルシウム系中

和剤を添加することで中和反応を行い、これにより石膏始液に含まれる硫酸分を石膏として析出させることができる。この石膏を含むスラリーをフィルタープレス、遠心分離機などの固液分離手段で固液分離することで石膏を回収することができる。上記のカルシウム系中和剤としては、炭酸カルシウム（石灰石）、水酸化カルシウム、酸化カルシウムなどを粉砕したものを用いるのがコスト的な観点から好ましい。

【００１９】

上記の石膏製造工程５の固液分離により硫酸分が除かれた石膏終液は、次に第２硫化工程６で処理される。この第２硫化工程６では、第２硫化反応工程６１、第２固液分離工程６２及び第２脱水工程６３の順に石膏終液が処理される。具体的には、第２硫化反応工程６１において石膏終液に対して硫化剤として水硫化ナトリウム又は硫化水素を添加して混合し、銀－塩化銀電極基準における酸化還元電位が約－１０ｍＶ以上＋１０ｍＶ以下となる条件で、より好ましくは０ｍＶ以上＋１０ｍＶ以下となる条件で硫化反応を行って硫化澱物を含む第２スラリーを得る。

【００２０】

上記の酸化還元電位が－１０ｍＶ未満では、上記の第２硫化反応工程６１で生成される硫化澱物中の亜鉛品位が増加する可能性があり、その結果、該硫化澱物中のカドミウム品位が低下するので好ましくない。特に上記の酸化還元電位が０ｍＶ未満では、硫化剤の添加量が多くなるのでコストが増加する。逆にこの酸化還元電位が＋１０ｍＶを超えると、石膏終液中のカドミウムが硫化されにくくなり、結果的に一部のカドミウムが除去されずに第２清澄液に含まれ、後工程の排水処理工程８の処理負荷が増すので好ましくない。すなわち、硫化剤の添加量により硫化澱物のカドミウム品位を調整することができる。本発明では、このカドミウム品位の調整において、後述する第２硫化澱物のカドミウム品位が４０質量％を下回る場合は第２硫化工程６で硫化剤の添加量を増加させ、逆に第２硫化澱物のカドミウム品位が５０質量％を上回る場合は第２硫化工程６で硫化剤の添加量を減少させている。なお、本発明でいうカドミウム品位及び亜鉛品位は、乾燥状態における質量を１００％とおいた乾物基準の質量である。

【００２１】

上記の第２スラリーは、次に第２固液分離工程６２において固液分離することで、硫化澱物に富む第２濃縮物と第２清澄液とを得る。この第２濃縮物は、第２脱水工程６３において含水率を低減した後、第２硫化澱物として回収する。一方、上記の第２固液分離工程６２で得た第２清澄液は、排水処理工程８において活性汚泥などの一般的な水処理方法で処理する。なお、上記の第２固液分離工程６２及び第２脱水工程６３では、それぞれ前述した第１固液分離工程４２及び第１脱水工程４３と同様の固液分離手段を使用することができる。

【００２２】

上記の第２脱水工程６３で得た第２硫化澱物は有価金属であるカドミウムを含んでいるため、有価金属回収工程７において公知の精製法を用いてカドミウムの回収を行うことができる。この有価金属回収工程７では、第２硫化澱物のカドミウム品位が高く且つ水分が低い程、精製コストを抑えることができる。このため、本発明の一具体例の廃酸の処理方法では、前述したように上記の第２硫化工程６の第２硫化反応工程６２において酸化還元電位の調整を行っている。すなわち、第２硫化工程６の始液にあたる石膏終液には銅、砒素、及び硫酸分はほとんど含まれておらず、カドミウム及び亜鉛が残存している状態にあるため、第２硫化反応工程６２では硫化反応条件のうち酸化還元電位を適宜調整することにより、第２硫化澱物のカドミウム品位を調整することができる。

【００２３】

その際、第２硫化澱物はカドミウム品位が高くなれば当該第２硫化澱物の水分の割合が低くなるという相関関係がある。この相関関係は、第２硫化澱物においてカドミウムの脱水性が他の硫化物より高いことに起因すると考えている。この相関関係を利用して、第２硫化澱物のカドミウム品位を高めに調整することにより結果として第２硫化澱物の含水率を低めに調整することが可能になる。これは、硫化剤の添加量によって第２硫化澱物の含

水率を調整することを意味している。具体的には、前述したように第２硫化工程６において硫化剤の添加量の調整により第２硫化澱物のカドミウム品位を４０～５０質量％（乾物基準）程度の比較的高品位にすることで、フィルタープレスなどの圧搾法による固液分離で得た第２硫化澱物の含水率を３０～４０質量％（湿潤基準）程度の比較的低めな値に間接的に調整することができる。

【実施例】

【００２４】

銅製錬プラントから排出された重金属及び硫酸を含むｐＨ０の廃酸を、図１に示すフローに沿って処理した。具体的には、該廃酸を３００Ｌ／分の流量で反応槽に供給し、ここに濃度２５質量％の水硫化ソーダを酸化還元電位が１５０ｍＶ（銀－塩化銀電極基準）となるように添加することにより第１硫化澱物を含む第１スラリーを得た（第１硫化反応工程４１）。この第１スラリーをシックナーに導入して固液分離し、上部から第１清澄液をオーバーフローさせながら沈降濃縮した第１濃縮物を底部から抜き出した（第１固液分離工程４２）。この第１濃縮物をフィルタープレスで固液分離することにより第１硫化澱物を回収した（第１脱水工程４３）。上記の第１清澄液に炭酸カルシウムを添加してｐＨ２.３に調整し、石膏を析出させた（石膏製造工程５）。この石膏を含むスラリーを石膏と石膏終液とに固液分離した。

【００２５】

上記の石膏終液を反応槽に受け入れ、ここに水硫化ソーダを添加することで第２硫化澱物を含む第２スラリーを得た（第２硫化反応工程６１）。第２スラリーの酸化還元電位は＋２０～＋３０ｍＶ（銀－塩化銀電極基準）であった。この第２スラリーをシックナーに導入して固液分離し、上部から第２清澄液をオーバーフローさせながら沈降濃縮した第２濃縮物を底部から抜き出した（第２固液分離工程６２）。この第２濃縮物をフィルタープレスで固液分離することで試料１の第２硫化澱物を回収した（第２脱水工程６３）。

【００２６】

更に、水硫化ソーダを増量することにより、第２硫化反応工程６１の酸化還元電位を低下させた以外は上記試料１の場合と同様にして試料２～４の第２硫化澱物を回収した。水硫化ソーダを増量するにつれ、試料２、３、４と酸化還元電位は徐々に低下した。なお、第２スラリーの酸化還元電位を＋１０ｍＶ（銀－塩化銀電極基準）で安定させたときに得られたのが試料２である。

【００２７】

続いて、試料４よりも水硫化ソーダの添加を控えめにして、第２スラリーの酸化還元電位を０ｍＶ（銀－塩化銀電極基準）で安定させた以外は上記試料４の場合と同様にして試料５の第２硫化澱物を回収した。これら試料１～５の第２硫化澱物のカドミウム品位及び水分をそれぞれＩＣＰ発光分光法及び乾燥減量法に基づいて測定した。その結果を下記表１に示す。

【００２８】

【表１】

試料	第２硫化反応 ORP(mV)	第２硫化澱物 カドミウム品位(質量%)	第２硫化澱物 水分(質量%)
1	+20～+30	33	49
2	+10	40	40
3	(0～+10)	43	37
4	(負の値)	52	26
5	0	50	34

【００２９】

上記表１から分かるように、第二硫化反応工程において、硫化剤の添加量を増やして酸化還元電位を低下させることによりカドミウム品位を高めると共に含水率を低下させるこ

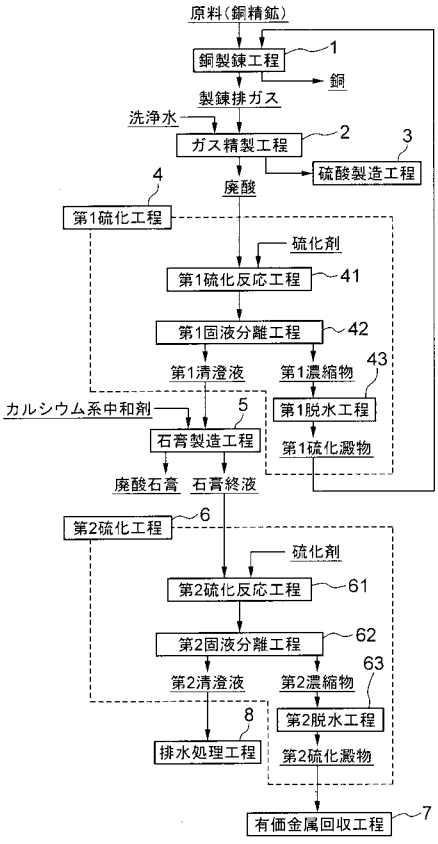
とができ、逆に硫化剤の添加量を減らして酸化還元電位を上昇させることによりカドミウム品位を低下させると共に含水率を高めることができる。すなわち、第２硫化反応工程において硫化剤の添加量を調整することにより、第２硫化澱物のカドミウム品位及び水分を所望の範囲内に間接的に調整できること分かる。また、第２硫化澱物のカドミウム品位を４０～５０質量％程度にすることで、その含水率を３０～４０質量％程度に抑え得ることが分かる。

【符号の説明】

【００３０】

１　銅製錬工程
２　ガス精製工程
３　硫酸製造工程
４　第１硫化工程
５　石膏製造工程
６　第２硫化工程
７　有価金属回収工程
８　排水処理工程
４１　第１硫化反応工程
４２　第１固液分離工程
４３　第１脱水工程
６１　第２硫化反応工程
６２　第２固液分離工程
６３　第２脱水工程

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
Ｃ０１Ｇ	*11/02*	*(2006.01)*	Ｃ０２Ｆ	1/62	Ｚ	
Ｃ０１Ｆ	*11/46*	*(2006.01)*	Ｃ０２Ｆ	1/58	Ｑ	
Ｃ０１Ｂ	*17/20*	*(2006.01)*	Ｃ０１Ｇ	11/02		
			Ｃ０１Ｆ	11/46	Ｚ	
			Ｃ０１Ｂ	17/20		

Ｆターム(参考) 4D038 AA08 AB36 AB68 AB70 AB71 AB80 BA02 BA04 BA06 BB17
BB20
4G047 BA01 BB01
4G076 AA14 AB09 AB27 AC10 BA13 BC02 BC07 BD06 BE11