

(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2008-106348  
(P2008-106348A)

(43) 公開日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 B 19/30 (2006.01)</b>	C 2 2 B 19/30	4 K 0 0 1
<b>C 2 2 B 3/26 (2006.01)</b>	C 2 2 B 3/00	4 K 0 5 8
<b>C 2 5 C 1/16 (2006.01)</b>	C 2 5 C 1/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-88442 (P2007-88442)  
 (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007. 3. 29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-264795 (P2006-264795)  
 (32) 優先日 平成18年9月28日 (2006. 9. 28)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 591007860  
 日鉱金属株式会社  
 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号  
 (72) 発明者 小林 大祐  
 茨城県日立市白銀町1-1-2 日鉱金属  
 株式会社技術開発センター内  
 Fターム(参考) 4K001 AA30 BA24 CA05 DB31 DB34  
 4K058 AA21 BA25 BB04 CA04 FC05  
 FC14 FC19

(54) 【発明の名称】 亜鉛の分離回収方法

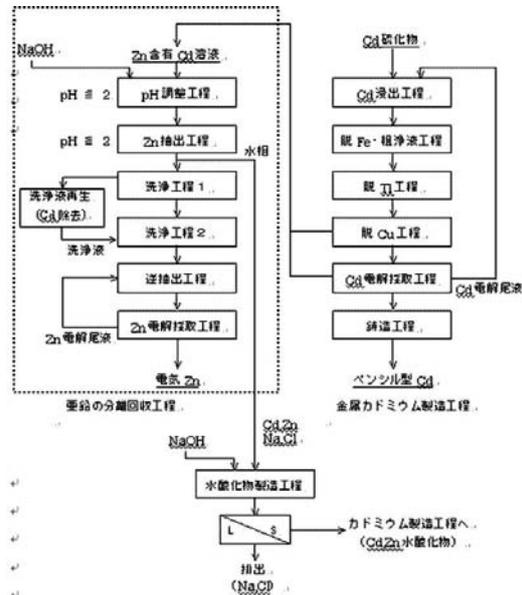
(57) 【要約】

【課題】 亜鉛を含むカドミウム溶液から亜鉛を分離し、高純度の金属亜鉛として回収する。

【解決手段】 少なくとも亜鉛とカドミウムを含む溶液を

第1工程としてアルカリ剤でpH調整し、  
 第2工程として得られたカドミウム溶液から2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステルによる溶媒抽出によって亜鉛を有機相中へ抽出し、  
 第3工程として得られた亜鉛を含む有機相を洗浄し、カドミウムなどの不純物を除去後、  
 第4工程として洗浄後の亜鉛を含む有機相を亜鉛電解液で亜鉛を逆抽出し、  
 第5工程で逆抽出後の溶液から電解採取によって金属亜鉛を得る亜鉛の分離回収方法。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも亜鉛を含むカドミウム溶液を

第 1 工程としてアルカリ剤で pH 調整し、

第 2 工程として得られたカドミウム溶液から 2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシルエステルによる溶媒抽出によって亜鉛を有機相中へ抽出し、

第 3 工程として得られた亜鉛を含む有機相を洗浄し、カドミウムなどの不純物を除去後、

第 4 工程として洗浄後の亜鉛を含む有機相を亜鉛電解液で亜鉛を逆抽出し、

第 5 工程で逆抽出後の溶液から電解採取によって金属亜鉛を得ることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

10

**【請求項 2】**

請求項 1 の第 1 工程において、亜鉛を含むカドミウム溶液をアルカリ剤で pH 調整する際の pH が 2 以下であることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 から請求項 2 の何れかにおいて、亜鉛を含むカドミウム溶液として、カドミウム電解尾液、または、カドミウム溶液から脱銅を行った後の溶液を用いることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 から請求項 3 の何れかにおいて、2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシルエステルで亜鉛を抽出する際の溶液の平衡 pH が 2 以下であることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

20

**【請求項 5】**

請求項 1 から請求項 4 の何れかにおいて、亜鉛抽出溶媒を洗浄する際に使用する洗浄液の pH が 1.5 - 2 であることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

**【請求項 6】**

請求項 1 から請求項 5 の何れかにおいて、亜鉛抽出溶媒を向流 2 段で洗浄を行い有機相中の不純物を洗浄除去することを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

**【請求項 7】**

請求項 1 から請求項 6 の何れかにおいて、得られた亜鉛抽出溶媒を逆抽出する際に使用する逆抽出液が亜鉛電解尾液であることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

30

**【請求項 8】**

請求項 1 から請求項 7 の何れかにおいて、逆抽出によって得られた亜鉛溶液から亜鉛を電解採取する際に、酸化イリジウムを被覆した不溶性アノードを用いてアノードからの金属の溶出によるカソード電着物の汚染を未然に防止することを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

40

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

10

**【0001】**

本発明は、製錬中間処理物から有価物を回収する工程で生成する溶液から亜鉛を分離回収する方法に関するものであり、より詳しく述べるならば、製錬中間処理物から湿式処理によって金属カドミウムを製造する工程で、系内のカドミウム溶液中に蓄積してくる亜鉛を分離し、分離した亜鉛を高純度の金属亜鉛として回収する方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

一般的に亜鉛精鉱にはカドミウムが随伴しており、亜鉛製錬に付帯してカドミウムが製造されていることからわかるように、亜鉛とカドミウムは共存しやすい。このため、亜鉛を製造する過程ではカドミウムが主な不純物となり、カドミウムを製造する過程では亜鉛が主な不純物となる。

20

カドミウムの製造方法の1つとして特願2006-097724（特許文献1）に開示されている方法がある。この方法ではカドミウムを電解採取後の電解液を繰返し利用する仕組みとなっているため、浄液過程で除去できなかった不純物成分が系内のカドミウム溶液に蓄積してくる。蓄積してくる主な不純物成分は、原料の硫化物中に含有する亜鉛、ナトリウム、塩素などである。

カドミウムの製造工程中に亜鉛が蓄積してくると、カドミウムの電着状態が悪化していき、操業に支障をきたす。亜鉛はカドミウムの製造過程で除去していかなければならない不純物の一つである。

**【0003】**

30

亜鉛とカドミウムの溶液から亜鉛を分離する方法として、特開2006-89807（特許文献2）で開示されているように沈殿pH差を利用した分離方法がある。この方法は亜鉛がカドミウムよりも低いpHで沈殿することを利用して、亜鉛を優先的に沈殿させ、カドミウム溶液から分離する方法である。この方法は簡便な方法ではあるが亜鉛と同時にカドミウムも沈殿しやすく、亜鉛とカドミウムの分離効率は高いとは言えない。

**【0004】**

一方、亜鉛とカドミウムの溶液からカドミウムを沈殿させて分離する方法もある。特開平11-12667（特許文献3）に開示されているようにカドミウム溶液の精製は亜鉛末によるセメンテーション法が一般的である。これにより溶液中のカドミウムはスポンジ状の沈殿となり溶液中から分離される。

40

この方法を本発明が対象としているようなカドミウム濃度が高い溶液に適用すると、亜鉛末の消費量も多くなり、また、生成するスポンジ状カドミウムも多量となり、その処理に多大な労力を要する。

さらに亜鉛末の入手は亜鉛製錬に付随していれば調達は容易であるが、それ以外の場合は外部から購入する必要がある。

**【0005】**

一般的な亜鉛の溶媒抽出では多量のカドミウムが共存する溶液を想定しておらず、本発明のように高濃度のカドミウム溶液から亜鉛を分離するという状況には対応できない点がある。

**【0006】**

50

【特許文献1】特願2006-097724「カドミウムの製造方法」

【特許文献2】特開2006-89807「カドミウム浸出液の処理方法」

【特許文献3】特開平11-12667「カドミウム、亜鉛を含む液の処理方法及び回収方法」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記の欠点を解決したもので、亜鉛を含む高濃度のカドミウム溶液から高い分離効率で亜鉛を分離し、分離した亜鉛を純度99.99重量%以上の金属亜鉛として回収する方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

10

【0008】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、

(1) カドミウムを含む亜鉛溶液を

第1工程としてアルカリ剤でpH調整し、

第2工程として得られたカドミウム溶液から2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステルによる溶媒抽出によって亜鉛を有機相中へ抽出し、

第3工程として得られた亜鉛を含む有機相を洗浄し、カドミウムを除去後、

第4工程として洗浄後の亜鉛を含む有機相を亜鉛電解液で逆抽出し、

第5工程で金属亜鉛を得る亜鉛の分離回収方法。

(2) 上記(1)の第3工程の後、カドミウム溶液をアルカリ剤でpH調整する際のpHが2以下である亜鉛の分離回収方法。

20

(3) 上記(1)からの(2)の何れかにおいて、亜鉛を含むカドミウム溶液として、カドミウム電解尾液、または、カドミウム溶液から脱銅を行った後の溶液を用いることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

(4) 上記(1)からの(3)の何れかにおいて、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステルで亜鉛を抽出する際の溶液のpHが2以下である亜鉛の分離回収方法。

(5) 上記(1)から(4)の何れかにおいて、亜鉛抽出溶媒を洗浄する際に使用する洗浄液のpHが1.5-2である亜鉛の分離回収方法。

(6) 上記(1)から(5)の何れかにおいて、亜鉛抽出溶媒を2段で洗浄を行い、有機相中のカドミウムなどの不純物を洗浄除去する亜鉛の分離回収方法。

30

(7) 上記(1)から(6)の何れかにおいて、得られた亜鉛抽出溶媒を逆抽出する際に使用する逆抽出液が亜鉛電解尾液であることを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

(8) 上記(1)から(7)の何れかにおいて、逆抽出によって得られた亜鉛溶液から亜鉛を電解採取する際に、酸化イリジウムを被覆した不溶性アノードを用いてアノードからの金属の溶出によるカソード電着物の汚染を未然に防止することを特徴とする亜鉛の分離回収方法。

である。

【発明の効果】

【0009】

40

上記の亜鉛の分離回収方法を実施することにより、

(1) 溶媒抽出によって高濃度のカドミウム溶液から亜鉛を効率よく分離することができる。

(2) 分離した亜鉛を含む有機相を水洗することによって簡単に有機相中の不純物を洗浄除去できる。

(3) 亜鉛の電解尾液を用いて、逆抽出することによって高純度の亜鉛溶液を得ることができる。

(4) 逆抽出によって得られた亜鉛溶液から電解採取によって高純度の金属亜鉛として亜鉛を回収ことができる。

(5) 上記(4)において、電解採取時にPbアノードの代わりに、金属が溶出しない不

50

溶性アノードを用いることによって、さらに高純度の金属亜鉛を得ることができる。  
という効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下本発明について、詳細に説明する。

本発明の処理対象溶液は、非鉄乾式製錬で発生するダスト等の処理工程で生成する硫化物から、湿式処理により金属カドミウムを製造する過程でのカドミウム溶液である。このカドミウム溶液には操業を重ねるにつれて原料の硫化物に含まれる亜鉛、ナトリウム、塩素などが蓄積してくる。これらの不純物が一定の濃度以上に蓄積してくると金属カドミウム製造工程に悪影響を及ぼすので系外に排出する仕組みが必要である。

10

上記のようなカドミウム溶液から亜鉛を分離して金属亜鉛を製造し、なおかつナトリウム、塩素を系外に排出するプロセスの一態様を図1に示す。

【0011】

第1工程（pH調整工程）

亜鉛を含むカドミウム溶液の酸濃度が高い場合（例えば、金属カドミウム製造工程におけるカドミウム電解尾液）は、溶媒抽出を行う前に、まず上記のカドミウム溶液にアルカリ剤（例えば水酸化ナトリウム溶液）を加え、溶液のpHを2程度に調整する。これは次工程で溶媒抽出時の溶液のpHを1.5-2で行う必要があるためである。

このpH調整工程ではpHを2以上にすると、亜鉛やカドミウムの水酸化物の沈殿が生じてくる。この沈殿は溶けにくいいためpHを2以上にすることは好ましくない。

20

使用するアルカリ剤は水に溶けやすいものであれば利用できる。水酸化ナトリウム溶液が入手しやすく適当である。

カドミウム溶液の酸濃度が低い場合（例えば、図1の金属カドミウム製造工程における脱銅後液）は、このpH調整工程は必要ない。この溶液を用いる場合は、前処理なしに直接、亜鉛溶媒抽出工程に導入することができる。

【0012】

第2工程（亜鉛溶媒抽出工程）

亜鉛の抽出剤として2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステルを用いる。この抽出剤をケロシンで希釈して調製した溶媒と、第1工程においてpH調整をした亜鉛を含むカドミウム溶液を混合し亜鉛の溶媒抽出を行う。または、酸濃度が低いカドミウム溶液（例えば、図1の金属カドミウム製造工程における脱銅後液）と混合し亜鉛の溶媒抽出を行う。

30

亜鉛の抽出剤としてジ（2-エチルヘキシル）リン酸なども使用できるが、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステルの方がカドミウムと亜鉛の分離性が高い。

抽出剤の希釈剤としてケロシン以外の希釈剤も使用できるが、ケロシンが安価で入手しやすい。

亜鉛抽出時の溶液のpHは1.5-2程度が好ましい。これよりpHが高いと亜鉛と同時に有機相へ抽出されるカドミウムの量が増えてしまう。また、これよりpHが低いとカドミウムの有機相中への抽出は低く抑えられるが、亜鉛の抽出量も低下してしまうからである。

40

亜鉛抽出時は抽出剤からプロトンが放出されるので、溶液のpHは低下してくる。このため水酸化ナトリウム溶液などのアルカリ剤を添加しpHを保持しながら亜鉛抽出を行う。

【0013】

第3工程（洗浄工程）

亜鉛を抽出後の有機相には微量の不純物が含まれており、これらを有機相から洗浄除去する必要がある。硫酸でpHを調整した水溶液を有機相とともに攪拌して、有機相中の不純物を水相へ除去する。この時用いる洗浄液のpHは1.5-2が好ましい。これよりpHが低いと不純物とともに有機相中の亜鉛が水相中へ失われる量が増える。またpHが高いと不純物の除去効率が低下する。実際には洗浄液として亜鉛電解尾液を水で希釈した溶液を用いるのが好都合である。

50

この洗浄を2回繰り返すことが好ましい。1回の洗浄では、一般的に販売されている亜鉛地金のカドミウム品位に匹敵する電着亜鉛が得られないからである。

洗浄を2段で行う場合は洗浄液を向流で使用して洗浄液量を削減することができる。

【0014】

第4工程（逆抽出工程）

この工程では洗浄後の亜鉛を含む有機相を硫酸溶液で逆抽出し、亜鉛を有機相から水相中へ逆抽出する。この際、逆抽出液として亜鉛電解尾液を用いると好都合である。亜鉛を逆抽出した後の有機相は第2工程（亜鉛溶媒抽出工程）へ戻して繰返し使用する。

【0015】

第5工程（亜鉛電解採取工程）

この工程では逆抽出で得られた亜鉛溶液から電解採取により金属亜鉛を得る。この時、不溶性アノードを使用することによって、アノードからの溶出物による電着亜鉛の汚染を防ぐことができる。亜鉛電解採取で生成した電解尾液は、本発明の第4工程で、亜鉛を含む有機相からの亜鉛の逆抽出液に供される。

【0016】

本発明の第3工程で使用した洗浄後の溶液には、有機相中に混入していたカドミウムが含まれている。このカドミウムは自家生産した電着亜鉛板を溶液中へ浸漬して攪拌することで、置換反応により除去される。カドミウム除去後の洗浄液は繰返し使用する。

【0017】

本発明の第2工程で亜鉛抽出後の溶液にはカドミウムと抽出されずに残った亜鉛溶液である。この溶液には金属カドミウム製造工程で蓄積したナトリウムや塩素が含まれる。この溶液にアルカリ剤を添加し、カドミウムと抽出されずに残った亜鉛を水酸化物として沈殿させ回収する。回収した水酸化物は金属カドミウム製造工程へカドミウム原料として供給される。

カドミウムを回収した後の溶液にはナトリウムイオン、塩素イオンが含まれているので、これらを系外に排出すれば、金属カドミウム製造工程に蓄積した亜鉛を回収しつつ、ナトリウム、塩素も排出できることになる。

亜鉛抽出後の溶液中のナトリウム、塩素濃度が高くなければ、アルカリ剤を加えずにそのまま金属カドミウム製造工程へ戻すことも可能である。

【実施例】

【0018】

（実施例1）

処理対象溶液の一つである金属カドミウム製造工程におけるカドミウム電解尾液と脱銅後液の組成を表1に示す。この溶液はすでに図1に示す金属カドミウム製造工程で精製されているため、大部分の不純物は除去されている。表1において脱銅後液とは、図1に示す金属カドミウム製造工程における脱銅工程後の溶液のことであり、この溶液は、Cd電解採取工程へ電解中に供給される溶液である。したがって、Cd濃度が高い溶液となっている。

【0019】

【表1】

	Cd (g/L)	Zn (g/L)	f.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)
Cd電解尾液	30-60	7-40	90
脱銅後液	130-160	30-40	<5

【0020】

表1に示す組成のカドミウム電解尾液を水酸化ナトリウムでpH 2付近に調整した後、ケロシンで33vol%に希釈調製した2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル溶媒と混合し、表2の条件でそれぞれの平衡pHにおいて亜鉛を抽出した。

平衡pHの調整は水酸化ナトリウム溶液を用いた。図2に各平衡pHにおける有機相中へ抽出

10

20

30

40

50

された亜鉛とカドミウムの抽出率を示す。この結果からカドミウムの抽出を抑えながら、高い亜鉛抽出率を得るには抽出時の平衡pHを2以下で行うのが適当であることがわかる。

【表2】

工程 <sup>○</sup>	温度 <sup>○</sup>	液量比 <sup>○</sup> (有機相/水相) <sup>○</sup>	反応時間 <sup>○</sup> (分) <sup>○</sup>	分離時間 <sup>○</sup> (分) <sup>○</sup>
抽出 <sup>○</sup> (実施例1) <sup>○</sup>	室温 <sup>○</sup>	1/1 <sup>○</sup>	30 <sup>○</sup>	30 <sup>○</sup>
洗浄 <sup>○</sup> (実施例2) <sup>○</sup>	室温 <sup>○</sup>	1/1 <sup>○</sup>	30 <sup>○</sup>	30 <sup>○</sup>
洗浄 <sup>○</sup> (実施例3) <sup>○</sup>	室温 <sup>○</sup>	1/1 <sup>○</sup>	30 <sup>○</sup>	30 <sup>○</sup>

【0021】

(実施例2)

硫酸でpH 1-5に調整した水溶液を亜鉛抽出後の有機相と混合し、各pHの洗浄液による有機相の洗浄効果をそれぞれ調べた。供試した有機相は、実施例1の条件で平衡pH 2.5で亜鉛を抽出した有機相を用いた。その他の洗浄条件は表2に示す。

図3のグラフは各pHの洗浄液で未洗浄の有機相を1回洗浄した時の洗浄液中の亜鉛とカドミウムの濃度を表したものである。この結果から、pH

2より高い洗浄液では、有機相中のカドミウム除去効果はあまり得られなかった。pH 1.5より低い洗浄液ではカドミウム除去効果は高いが、同時に目的成分である亜鉛が洗浄液水相へ逆抽出される量が増大した。

以上の結果から、亜鉛が洗浄液水相へ抽出される量を抑えつつ、カドミウムの除去効果を得るには、洗浄液のpHは1.5 - 2が適当であることがわかる。

【0022】

(実施例3)

洗浄回数による有機相中の不純物除去効果について結果を図4に示す。ここで、洗浄回数0回とは未洗浄のことである。

硫酸でpH 1.5に調整した水溶液を亜鉛抽出後の有機相と混合し、有機相中のCd濃度が0.1mg/Lより低くするには何回洗浄が必要か調べた。供試した有機相は抽出剤濃度25vol%、平衡pH

2.0、液量比(有機相/水相) = 1/2の条件で亜鉛を抽出した有機相を用いた。その他の洗浄条件は表2に示す。この結果、2回以上洗浄すると、有機相中のCd濃度が0.1mg/Lより低くなった。

一般的に販売されている純度99.99重量%の亜鉛地金に含まれるCd品位は1ppm程度であり、これらに匹敵する亜鉛を得るには亜鉛抽出後の有機相中のCd濃度を0.1mg/Lより低くすることが求められる。

以上の結果から、洗浄回数は2回以上必要であることがわかる。

【0023】

(実施例4)

図1の亜鉛溶媒抽出工程で得た亜鉛溶液から、電解採取によって板状の電着亜鉛として亜鉛を回収した。この電着亜鉛中の不純物組成を表3に示す。表3中のZn抽出原液の種類とは、図1中の金属カドミウム製造工程のうち、どの工程の溶液から亜鉛を回収したかを意味する。それぞれの溶液の組成は表1に示した通りである。

Cd電解尾液、または、Cd電解尾液よりもさらにCd濃度が高い脱銅後液(図1の金属Cd製造工程における脱銅工程後の溶液)からCd含有量が3 - 5ppm程度の電着亜鉛を得ることができた。このように本特許では、カドミウム濃度が非常に高い溶液からも、低Cd含有量の電着亜鉛を得ることができる。

下記の表3は、以下の条件で行った。

電流密度：500A/m<sup>2</sup> 電解時間：24時間

使用アノード：酸化イリジウムを被覆した不溶性アノード

10

20

30

40

【表 3】

Zn 抽出原液の種類	電流効率 (%)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)
Cd 電解尾液	>90	3	<1	1	<1
脱銅後液	>90	5	<1	<1	<1

【 0 0 2 4 】

( 比較例 1 )

実施例 4 と同様の条件で、Pb アノードを用いて亜鉛電解採取を行うと Pb アノードから溶出した鉛によって電着亜鉛が汚染され、通常、電着亜鉛中の鉛含有量は 10-20ppm になる。酸化イリジウムを被覆した不溶性アノードを用いれば、電着亜鉛が鉛に汚染されることはなく、表 3 に示すように Pb <1ppm の電着亜鉛を得ることができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 5 】

【 図 1 】 亜鉛の分離回収工程とカドミウム製造工程のフロー

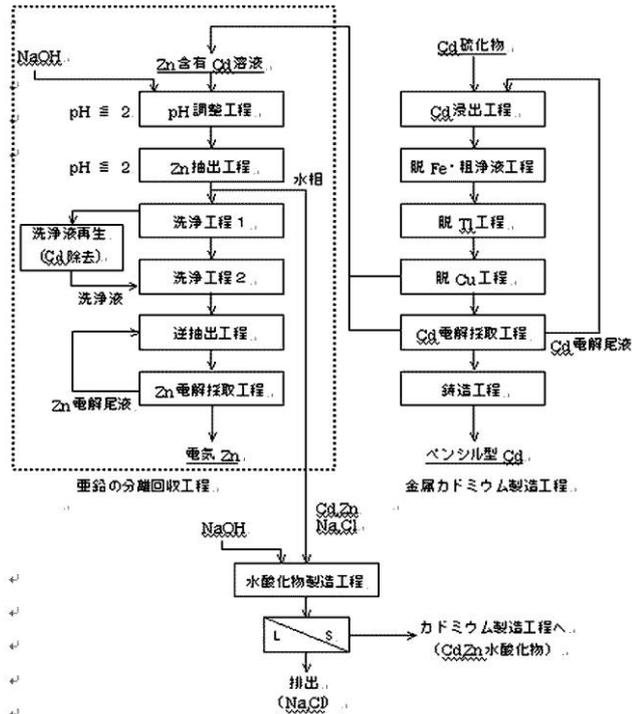
【 図 2 】 2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシルエステルによる Zn と Cd の抽出曲線。

【 図 3 】 各 pH の洗浄液による亜鉛抽出後の有機相中の不純物除去効果とその時の洗浄液中への亜鉛損失量。

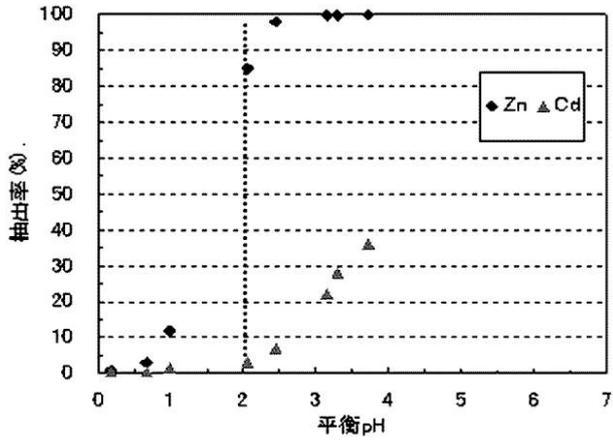
【 図 4 】 洗浄回数による亜鉛抽出後の有機相中の不純物除去効果。

20

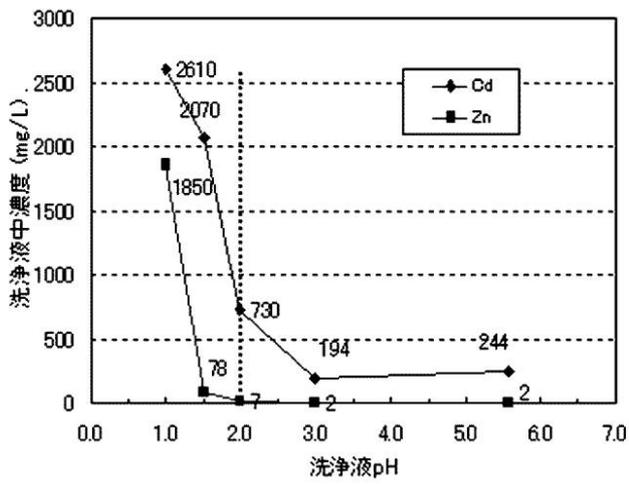
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

