

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6511434号
(P6511434)

(45) 発行日 令和1年5月15日 (2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月12日 (2019.4.12)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 2 B 1/02 (2006.01)	C 2 2 B 1/02
C 2 2 B 15/00 (2006.01)	C 2 2 B 15/00
C 2 2 B 30/04 (2006.01)	C 2 2 B 30/04

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-511555 (P2016-511555)	(73) 特許権者	502362758
(86) (22) 出願日	平成27年3月23日 (2015.3.23)		J X 金属株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/058761		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02015/151903	(74) 代理人	110000523
(87) 国際公開日	平成27年10月8日 (2015.10.8)		アクシス国際特許業務法人
審査請求日	平成29年8月14日 (2017.8.14)	(72) 発明者	辰巳 良介
(31) 優先権主張番号	特願2014-73831 (P2014-73831)		茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属
(32) 優先日	平成26年3月31日 (2014.3.31)		株式会社技術開発センター内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	波多野 和浩
			茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属
			株式会社技術開発センター内
前置審査		審査官	酒井 英夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 砒素の処理方法及び砒素含有化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

砒素を含む銅鉱石を非酸化性雰囲気下において焙焼し、黄銅鉱と、砒素硫化物を含む揮発物とに分離させる焙焼工程と、

前記焙焼工程で得られた前記揮発物を非酸化性雰囲気下において熱処理し、前記揮発物中の砒素硫化物を溶融させる熱処理工程と、

前記熱処理工程後の前記揮発物を粉砕する粉砕工程と、

前記粉砕工程後の前記揮発物を非酸化性雰囲気下で加熱して再溶融させる再溶融工程とを含むことを特徴とする砒素の処理方法。

【請求項 2】

前記再溶融工程は、前記揮発物を 200 ~ 250 で加熱することを含む請求項 1 に記載の砒素の処理方法。

【請求項 3】

前記再溶融工程は、再溶融後の前記揮発物の密度が $1.5 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ となるように前記揮発物を加熱することを含む請求項 1 又は 2 に記載の砒素の処理方法。

【請求項 4】

前記熱処理工程において、硫黄を添加することを更に含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の砒素の処理方法。

【請求項 5】

前記熱処理工程において、前記揮発物中に含まれる硫黄の砒素に対する質量比 (S / A

10

20

s 質量比) が 1.2 以上となるように硫黄の含有量を調整することを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の砒素の処理方法。

【請求項 6】

前記熱処理工程において、老化防止剤を更に添加することを含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の砒素の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、砒素の処理方法に関し、特に、砒素を含む銅鉱石の処理に利用可能な砒素の処理方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、世界中で稼働している銅鉱山において、採取される銅鉱石は、初生硫化鉱主体となっており、鉄・硫黄、その他の不純物が増加し、銅品位は低下傾向にある。これは、乾式銅製錬向けの銅精鉱生産コストの増加を招く。

【0003】

銅鉱石中の不純物の中で、最も問題視されているのは砒素である。砒素は、その存在形態にもよるが、極めて有害であり、産業分野での用途も僅少であるため、大部分は、安定的な形態で廃棄または貯蔵する必要がある。

【0004】

20

そのため、買鉱乾式製錬所では、購入する銅精鉱中の砒素に対して、ある一定の制限(通常 < 0.3 mass % 程度)を付与している。鉱山側は、制限を超過した場合には、超過量に応じペナルティを製錬所側へ支払うことが一般的である。

【0005】

従って、鉱山にとってみれば、コスト低減、鉱山寿命延長のため、砒素を多く含む硫化鉱の効率的な処理方法は、重要な関心事である。一方、買鉱乾式製錬所側にとってても、良質な鉱石の枯渇、銅精鉱需給の逼迫により、将来的に砒素を多く含む銅精鉱への対応が必要となる可能性が高い。

【0006】

特開 2009 - 39666 号公報(特許文献 1)では、砒素含有化合物を水分が少なくコンパクトな結晶化合物粒子形態とした後、得られた結晶化合物を樹脂でコートする砒素の処理方法が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2009 - 39666 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献 1 に記載された方法では、樹脂でコートする砒素含有化合物を所定の形態に調整するための予備調整が複雑で、処理コストが高くなるという問題がある。砒素含有化合物の数年、数十年に渡る長期保存を考えた場合に、コートする樹脂自体も劣化して徐々に溶出が起る可能性も考えられる。

40

【0009】

上記課題を鑑み、本発明は、砒素を含む銅鉱石に含まれる砒素をより安易な方法で長期的な貯蔵及び保存に適した安定的な形態に処理可能な砒素の処理方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明者が鋭意検討したところ、砒素を含む銅鉱石を焙焼して銅鉱石から砒素を含む揮発物を抽出し、この揮発物に所定の処理を施した上で、更に

50

処理後の揮発物の密度を上げるための所定の処理を行ってより安定的な形態に処理することで、従来に比べて砒素の溶出をより長期的に抑制可能であることを見出した。

【 0 0 1 1 】

以上の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、砒素を含む銅鉱石を非酸化性雰囲気下において焙焼し、黄銅鉱と、砒素硫化物を含む揮発物とに分離させる焙焼工程と、焙焼工程で得られた揮発物を非酸化性雰囲気下において熱処理し、揮発物中の砒素硫化物を溶融させる熱処理工程と、熱処理工程後の揮発物を粉砕する粉砕工程と、粉砕工程後の揮発物を非酸化性雰囲気下で加熱して再溶融させる再溶融工程とを含む砒素の処理方法である。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る砒素の処理方法は一実施形態において、再溶融工程は、揮発物を 2 0 0 ~ 2 5 0 で加熱することを含む。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る砒素の処理方法は別の一実施形態において、再溶融工程は、再溶融後の揮発物の密度が $1.5 \sim 3.0 \text{ g / cm}^3$ となるように揮発物を加熱することを含む。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る砒素の処理方法は更に別の一実施形態において、熱処理工程において、硫黄を添加することを更に含む。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る砒素の処理方法は更に別の一実施形態において、熱処理工程において、揮発物中に含まれる硫黄の砒素に対する質量比 (S / A s 質量比) が 1 . 2 以上となるように硫黄の含有量を調整することを含む。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る砒素の処理方法は更に別の一実施形態において、熱処理工程において、老化防止剤を更に添加することを含む。

【 0 0 1 7 】

本発明は別の一側面において、砒素と硫黄からなる固体状の砒素含有化合物であって、砒素濃度が、 1 ~ 4 0 質量 %、密度が $1.5 \sim 3.0 \text{ g / cm}^3$ である砒素含有化合物である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、砒素を含む銅鉱石に含まれる砒素をより安易な方法で長期的な貯蔵及び保存に適した安定的な形態に処理可能な砒素の処理方法が提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態に係る砒素の処理方法を示すフローチャートである。

【 図 2 】 熱処理工程で得られた熱処理物の性状を表す顕微鏡写真の例である。

【 図 3 (a) 】 熱処理工程で処理された揮発物 (熱処理物) の外観を示す写真である。

【 図 3 (b) 】 熱処理工程で処理された揮発物 (熱処理物) の外観を示す写真である。

【 図 4 】 揮発、熱処理、再溶融処理によって得られる砒素含有化合物の A s 溶出量の評価結果を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

本発明の実施の形態に係る砒素の処理方法は、図 1 に示すように、砒素を含む銅鉱石を非酸化性雰囲気下において焙焼し、黄銅鉱と、砒素硫化物を含む揮発物とに分離させる焙焼工程 S 1 と、焙焼工程 S 1 で得られた揮発物を、非酸化性雰囲気下において熱処理し、揮発物中の砒素硫化物を溶融させる熱処理工程 S 2 と、熱処理工程 S 2 後の揮発物を粉砕する粉砕工程 S 3 と、粉砕工程 S 3 後の揮発物を加熱して再溶融させる再溶融工程 S 4 とを含む。

【 0 0 2 1 】

本実施形態の処理対象物は、砒素を含む銅鉱石である。具体的には、例えば、硫砒銅鉱 (Cu_3AsS_4)、四面砒銅鉱 ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)、または、これら砒素を含む銅鉱が混在する銅精鉱等が利用可能である。なお、これら銅鉱石の他にも、砒素を含む鉱石であって以下に示す二段階処理により処理可能な鉱石であれば、上記銅鉱石には限定されないことは勿論である。

【0022】

例えば、本発明に利用可能な硫砒銅鉱を主体とする銅精鉱の品位は、共存する黄鉄鉱 (FeS_2) や脈石成分の品位によって異なるが、典型的には、銅を 15 ~ 35 質量%、砒素を 3 ~ 15 質量% 含む。

【0023】

本実施形態では、銅精鉱を、鉱物種及び品位が変化しない温度で、予備乾燥することが好ましい。通常、高温空気で銅精鉱を乾燥させる際には、乾燥機出口における銅精鉱の温度をおよそ 90 とし、銅精鉱の水分率を 0.5 質量% 以下とする。

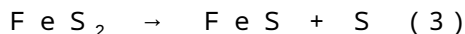
【0024】

- 焙焼工程 S1 -

乾燥した銅精鉱は、非酸化性雰囲気下で、550 ~ 700 において、10 ~ 60 分間焙焼する。装置内を非酸化性雰囲気にするために供給されるガスとしては、例えば窒素ガスが用いられる。なお、焙焼工程 S1 における処理温度、および雰囲気の制御は、硫砒銅鉱主体の銅精鉱を硫化砒素と黄銅鉱等に変換するのに必要な条件であり、反応時間は未反応硫砒銅鉱を残さないために必要な時間である。

【0025】

焙焼工程 S1 において、銅精鉱中の砒素硫化物の生成反応は、下記 (1) 式または (2) 式に従う。元の精鉱中に黄鉄鉱等が多く含まれていれば、(1) 式で添加する S は、(3) 式の通り、処理温度帯における黄鉄鉱の分解によって、生成する S により補填されるため不要となる。



【0026】

焙焼工程 S1 は、例えばロータリキルンなどを用いて行われる。上記 (1) ~ (3) 式に示すように、焙焼によって、砒素を含む硫化化合物が生成され、生成した砒素化合物は、温度に応じた蒸気圧で揮発し、原料銅精鉱中から除去される。

【0027】

この焙焼処理の結果、原料銅精鉱から、黄銅鉱とキューバ鉱を主体とする焼鉱と、揮発して回収される砒素化合物 (硫化砒素) と単体硫黄を含む揮発物とが得られる。焼鉱の黄銅鉱とキューバ鉱の比率は、550 ~ 700 の温度範囲では、反応前に含まれる黄銅鉱、輝銅鉱などの硫化銅鉱量と、反応前に含まれる黄鉄鉱量、及び添加される黄鉄鉱量により変化する。

【0028】

焙焼工程 S1 において揮発した As 硫化物および単体硫黄はガス形態であるため、非酸化性雰囲気下のまま冷却し、固化させて回収する。図 2 は、回収した揮発物の顕微鏡写真の例を示している。回収した揮発物は、直径約 10 ~ 15 μm 程度の粒状粒子を含み、As 品位の異なる内層 1 と外層 2 の二層構造を備える。

【0029】

揮発物粒子の内層 1 は砒素を約 30 mol%、硫黄を約 70 mol% 含む層で構成されている。揮発物粒子の外層 2 は砒素を約 5 mol%、硫黄を約 95 mol% 含む層で構成されている。即ち、焙焼工程 S1 で得られる粒状粒子からなる揮発物は、砒素を粒子内部に多く含む内層 1 の外側を硫黄を多く含む外層 2 で覆った二層構造を有している。

【0030】

10

20

30

40

50

- 熱処理工程 S 2 -

熱処理工程 S 2 では、図 2 に示す揮発物粒子に対して更に非酸化性雰囲気中で熱処理を行い、揮発物中の砒素硫化物（硫化砒素）を溶融させることで、揮発物の砒素溶出性をより低減させる。

【 0 0 3 1 】

熱処理系内を非酸化性雰囲気とするガスとしては例えば窒素ガスが用いられる。熱処理工程 S 2 の処理温度は、200 ~ 600 とすることが好ましく、より好ましくは250 ~ 400 である。処理温度が200 よりも低い場合には、揮発物中の砒素硫化物が十分に溶融せず、砒素溶出量の低減効果が十分に得られない場合がある。処理温度が600 よりも高い場合には、揮発物中の砒素硫化物として含まれる硫化水素がガス化して揮発するため、熱処理物が回収できない場合がある。

10

【 0 0 3 2 】

熱処理工程 S 2 の処理時間は、処理温度によっても異なるが、完全に反応を進めるために、少なくとも30分以上、より好ましくは50分以上行うことが、熱処理物の A s 溶出量低減の効果の面からは好ましい。

【 0 0 3 3 】

熱処理工程 S 2 に際し、揮発物に対して硫黄を添加することが好ましい。熱処理工程 S 2 の処理温度が高くなるにつれて、硫黄の揮発量が増加して揮発物中の砒素濃度が高くなることで、硫黄が砒素と反応することによる砒素の溶出抑制効果が小さくなるからである。例えば、S / A s 質量比 3 . 0 の揮発物を 400 で処理した場合には、揮発物中の S 分が揮発して S / A s 質量比が 2 . 4 程度に低下し、500 で処理した場合には S 分が揮発して S / A s 質量比が 1 . 2 程度にまで低下する場合がある。添加する硫黄源としては単体硫黄が取り扱いの面からみて好ましい。硫黄の添加は、熱処理工程前に行ってもよいし、熱処理工程中に添加してもよい。

20

【 0 0 3 4 】

熱処理工程 S 2 においては、揮発物中に含まれる硫黄の砒素に対する質量比（S / A s 質量比）が 1 . 2 以上、より好ましくは 2 . 3 以上、更に好ましくは 3 以上となるように、必要に応じて硫黄を添加することにより揮発物中の硫黄と砒素の濃度を調整することが好ましい。S / A s 質量比が 1 . 2 よりも小さくなると、熱処理の処理時間を長くしても、砒素の溶出低減効果が十分に得られない場合がある。

30

【 0 0 3 5 】

なお、S / A s 質量比の上限に特に制限はないが、S / A s 質量比が高ければ高いほど、短時間の熱処理で A s 溶出抑制効果が得られる。一方で、S / A s 質量比を高くするために硫黄の添加量を増加させすぎても、A s 溶出抑制効果は大きく変わらず、むしろ硫黄が砒素に対して過剰となるために過剰な硫黄分の後処理が必要となりコスト上昇を招く場合がある。よって、S / A s 質量比の上限は 6 程度とすることができる。

【 0 0 3 6 】

熱処理工程 S 2 においては、単体硫黄の他に、ゴムの老化防止剤を添加してもよい。これにより、より長期間に渡って砒素を含む揮発物から砒素が溶出することを抑制できる。ゴムの老化防止剤としては、例えば、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系から選択されるいずれか 1 種類以上の老化防止剤が利用可能である。老化防止剤の添加量は 0 . 2 mol / m³ 以上、より好ましくは 0 . 4 mol / m³ 以上供給することが好ましく、より具体的には 0 . 2 ~ 2 . 0 mol / m³ である。

40

【 0 0 3 7 】

図 3 (a) は、熱処理工程 S 2 で処理された揮発物（熱処理物）の外観を示す写真である。熱処理物は、外観上は嵩張った柱状物質として採取される。この熱処理物の砒素品位は 12 ~ 15 mol % で、その密度は、約 0 . 6 ~ 1 . 5 g / cm³ 程度である。熱処理工程 S 2 によって試料が膨張するため、この熱処理物は、純物質の硫化砒素の密度と比べると半分程度となる。この熱処理物をそのまま保存することも可能であるが、密度が低いと比表面積が大きくなるため、熱処理物の外部の雰囲気（例えば空気や液体）との接触面

50

積が大きくなり、溶出が起こりやすくなる場合がある。

【 0 0 3 8 】

- 粉碎工程 S 3、再熔融工程 S 4 -

そこで本実施形態では、熱処理工程 S 2 で処理された熱処理物を粉碎して、粉碎された熱処理物を再び加熱して再熔融させることで、熱処理物の密度を上げる。再熔融物の一例を図 3 (b) に示す。粉碎工程 S 3 における粉碎方法は特定の方法に限定されるものではなく、従来から知られる公知の方法で実施可能である。例えば、所定の用具を用いて操作者が粉碎しても良いし、粉碎機を用いてもよい。

【 0 0 3 9 】

再熔融工程 S 4 において、粉碎後の熱処理物（揮発物）は、窒素などを用いた非酸化性雰囲気下で加熱し、熱処理物中の砒素硫化物を溶融させる。熱処理物は、再熔融後の熱処理物の密度が $1.5 \sim 3.0 \text{ g / cm}^3$ となるように加熱することが好ましい。再熔融工程 S 4 における熱処理物の処理温度は $200 \sim 250$ とするのが好ましく、より好ましくは $220 \sim 250$ 程度である。処理温度が 200 よりも低いと熱処理物が十分に溶融しない場合がある。処理温度が 250 よりも高いと、原料に含まれる硫黄の一部が揮発して試料を膨張させるため、密度が上がらない場合がある。

【 0 0 4 0 】

再熔融工程 S 4 により得られた再熔融物（硫黄含有化合物）は、砒素と硫黄からなる固体状の砒素含有化合物であって、砒素濃度が、 $1 \sim 40$ 質量%、密度が $1.5 \sim 3.0 \text{ g / cm}^3$ である。この再熔融物を、好ましくは水中で保存することにより、砒素を含む銅鉱石に含まれる砒素を安定的な形態で、長期的に貯蔵及び保存できる。

【実施例】

【 0 0 4 1 】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

（実施例 1）

原料銅精鉱として、Cu 品位 $21 \text{ mass \%}$ 、Fe 品位 $23 \text{ mass \%}$ 、S 品位 $38 \text{ mass \%}$ 、As 品位 $6.8 \text{ mass \%}$ の高 As 品位銅精鉱を使用した。この高 As 品位銅精鉱に対して X 線回折 (XRD) 及び電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて特性された主な鉱物組成は、黄銅鉱 (CuFeS_2) $11 \text{ mass \%}$ 、黄鉄鉱 (FeS_2) $42 \text{ mass \%}$ 、硫砒銅鉱 (Cu_3AsS_4) $36 \text{ mass \%}$ 、脈石成分 (SiO_2 等) $11 \text{ mass \%}$ であった。

【 0 0 4 3 】

この砒素を含む銅精鉱 100 g を予備乾燥した後、窒素ガス雰囲気中において 650 の処理温度で焙焼したところ、表 1 に示すように、砒素をほとんど含まない黄銅鉱を含む精鉱（焙焼精鉱）と、砒素を 33 質量%、硫黄を 64 質量% 含む揮発物とに分離できた。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

	品位(質量%)			
	As	S	Cu	Fe
元鉱石	6.8	38	21	23
焙焼精鉱	0.3	31	29	31
揮発物	33	64	—	—

【 0 0 4 5 】

焙焼工程で得られた揮発物を冷却、固化して回収したところ、揮発物の S / As 質量比は 2.3 であった。この揮発物を、非酸化性雰囲気下で熱処理温度 280 、熱処理時間 30 分で熱処理して、熱処理物を得た。得られた熱処理物を粉碎し、粉碎物を非酸化性雰

10

20

30

40

50

雰囲気下で240℃で10分間加熱して再熔融物を得た。

【0046】

(実施例2)

実施例1の焙焼工程で得られた揮発物(S/A s質量比2.3)に揮発物中のS/A s質量比が4.1となるように単体硫黄を加え、更にモノフェノール系老化防止剤(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)を0.5mol/m³を添加し、窒素ガス雰囲気下で処理温度280℃、熱処理時間30分で熱処理した。得られた熱処理物を粉碎し、粉碎物を240℃で10分間加熱して再熔融物を得た。

【0047】

(溶出結果)

10

実施例1及び実施例2の各工程で得られた揮発物、熱処理物及び再熔融物に対し、米国環境保護庁(EPA)における土壌汚染物質の溶出分析(TCLP)によりA s溶出量を評価した。この溶出分析では、揮発物、溶出物及び再熔融物をそれぞれ破碎して、粒径9.5mm未満(0.5~5mm)とした試料に対し、溶出溶媒として脱イオン水、酢酸または酢酸緩衝液を使用し、pHを2.88とし、液固比20、温度22.3℃、振とう方法は回転振とうで30rpm、振とう時間を18時間で、固液分離を加圧ろ過(0.6~0.8μm GFFフィルタ使用)として溶出分析を行った。結果を図4に示す。

【0048】

図4に示すように、焙焼、熱処理工程、再熔融工程を行うほどA sの溶出量は減少した。また、実施例1及び2のいずれにおいても、最終的に得られる再熔融物では、A sの溶出量を1mg/L以下に低減できた。

20

【0049】

(密度)

実施例1の熱処理物と再熔融物についてそれぞれ密度を測定したところ、熱処理物の密度は1.0g/cm³であったのに対し、再熔融物の密度は2.5g/cm³であった。添加剤を加えた実施例2の熱処理物と再熔融物の密度についても測定した結果、熱処理物の密度は1.0g/cm³であったのに対し、再熔融物の密度は2.4g/cm³であった。即ち、再熔融により密度を上げて塊状(ブロック状)とすることで、A s溶出性の低いより安定的な形態にすることができた。

【符号の説明】

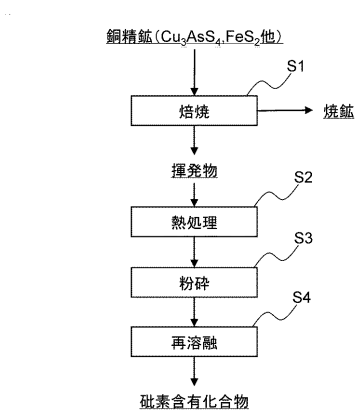
30

【0050】

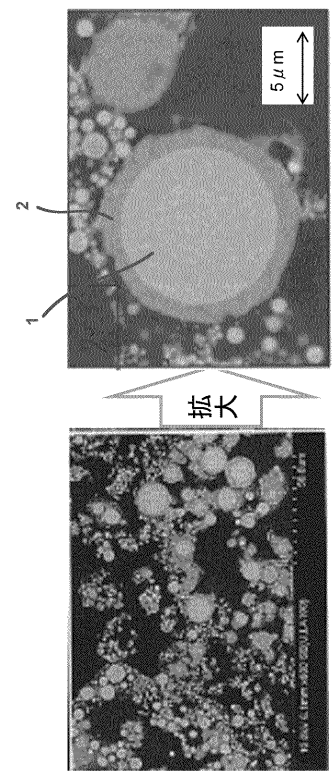
1：内層

2：外層

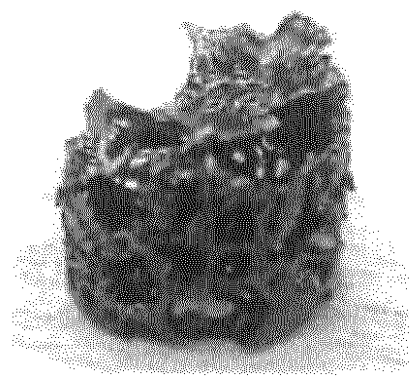
【図 1】



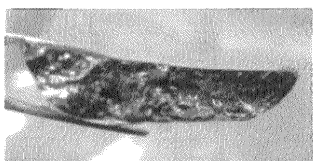
【図 2】



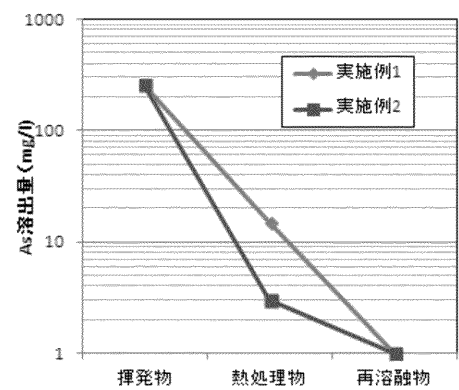
【図 3 (a)】



【図 3 (b)】



【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭51-084773(JP,A)
特開2012-087400(JP,A)
特開昭51-095997(JP,A)
特開昭56-059627(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22B 1/00-61/00,
C01G 28/00-28/02