

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7372691号  
(P7372691)

(45)発行日 令和5年11月1日(2023.11.1)

(24)登録日 令和5年10月24日(2023.10.24)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 G	49/00	(2006.01)	C 0 1 G	49/00	A
C 0 2 F	1/62	(2023.01)	C 0 2 F	1/62	Z
C 0 2 F	1/64	(2023.01)	C 0 2 F	1/64	Z
C 2 2 B	7/00	(2006.01)	C 0 1 G	49/00	K
C 2 2 B	3/44	(2006.01)	C 2 2 B	7/00	G

請求項の数 9 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-537126(P2021-537126)  
 (86)(22)出願日 令和1年12月22日(2019.12.22)  
 (65)公表番号 特表2022-515438(P2022-515438 A)  
 (43)公表日 令和4年2月18日(2022.2.18)  
 (86)国際出願番号 PCT/IB2019/061255  
 (87)国際公開番号 WO2020/136543  
 (87)国際公開日 令和2年7月2日(2020.7.2)  
 審査請求日 令和4年12月12日(2022.12.12)  
 (31)優先権主張番号 62/784,628  
 (32)優先日 平成30年12月24日(2018.12.24)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 16/721,436  
 (32)優先日 令和1年12月19日(2019.12.19)

最終頁に続く

(73)特許権者 521276009  
 エコメタレス リミテッド  
 チリ, サンティアゴ, プロビデンシア,  
 ピソ 17,ヌエバ デリオン 72  
 (74)代理人 110000338  
 弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R  
 L D P A T E N T & T R A D E M A  
 R K  
 (72)発明者 アクニーヤ ゴイコレア, マルセロ グス  
 タボ  
 チリ, サンティアゴ, ラス コンデス,  
 デパラタメント 803,カルロス アル  
 パラド 5577  
 (72)発明者 ローマン エスピノザ, エンリケ アンセ  
 ルモ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヒ素含有量が多いスコロダイトを硫酸含有量が多い酸性溶液から得る方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヒ素含有量が1.5%よりも多いスコロダイトを含む鉱業または産業廃棄物を、酸の濃度が4.5g/Lより高く、銅、ヒ素および鉄、任意のアンチモンおよび/または任意のビスマスを含む強酸性溶液から得る方法であって、

(i) 酸の濃度が4.5g/Lより高く、銅、ヒ素および鉄、任意のアンチモンおよび/または任意のビスマスを含む第1の強酸性溶液を、得られる溶液の酸濃度が3.5~4.5g/Lとなるようにして、カルシウムをベースとする第1の中和剤スラリーと接触させて、ヒ素の濃度が7g/Lよりも高く鉄を含む第2の酸性溶液と、ヒ素含有量が低い石膏を含む第1の固体を得る工程、

(ii) ヒ素に富む第3の酸性溶液を得るために、前記ヒ素に富む第2の酸性溶液を、亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに酸化し同時に鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに酸化する過酸化水素と接触させる工程、

(iii) ヒ素に富む第4の酸性溶液を得るために、前記ヒ素に富む第3の酸性溶液を、亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに酸化し同時に鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに酸化する亜塩素酸ナトリウムと接触させる工程、

(iv) ヒ素に富む第5の酸性溶液を得るために、前記ヒ素に富む第4の酸性溶液中の鉄(III)イオン：ヒ酸イオンのモル比を、1.0~2.0に調節する工程であって、このモル比となるように鉄(III)イオンに富む溶液を添加する、工程、

(v) スコロダイトの第1のパルプ状物質を得るために、工程(x)から再循環された

、かつ30重量%のスコロダイトの一部からなる、ヒ素含有量が15%よりも多く、石膏の含有量が54%よりも少ない固体からなるスコロダイトのパルプ状物質の一部を、沈殿反応中のスコロダイトの核生成および粒径生長のベースとして、前記ヒ素に富む第5の酸性溶液に添加する工程、

(vi) 前記スコロダイトの第1のパルプ状物質を、50～90 に加熱する工程、

(vii) マグネシウム、カルシウム及び水をベースとする中和剤からなる第2の中和剤スラリーを添加し、遊離酸の濃度を5～33 g/Lとして、ヒ素に乏しい第6の酸性溶液、スコロダイトを含み、石膏の含有量が低いスコロダイトの第2のパルプ状物質を生成する工程、

(viii) 工程(vi)における前記温度において前記スコロダイトの第2のパルプ状物質を5～48時間維持する工程、

(ix) 前記スコロダイトの第2のパルプ状物質を固液分離工程に送り、ヒ素含有量が15%よりも多く、石膏の含有量が54%よりも少ない固体からなるスコロダイトのパルプ状物質と、ヒ素に乏しい第6の酸性溶液とを得る工程、および

(x) 前記ヒ素含有量が15%よりも多く、石膏の含有量が54%よりも少ない固体からなるスコロダイトのパルプ状物質の一部を、工程(v)に再循環させる工程、を含む、方法。

#### 【請求項2】

工程(i)の前記第1の中和剤スラリーが水酸化カルシウムスラリーおよび水からなることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項3】

前記第1の中和剤スラリーを室温で添加することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項4】

ヒ素に富む前記第2の酸性溶液中のヒ素の40%を酸化するように、工程(ii)の前記過酸化水素を添加することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項5】

ヒ素に富む前記第3の酸性溶液中のヒ素の60%を酸化するように、工程(iii)の前記亜塩素酸ナトリウムを添加することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項6】

工程(iv)において、鉄(III)イオン：ヒ酸イオンのモル比を1.2に設定することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項7】

鉄(III)イオン：ヒ酸イオンのモル比を、磁鉄鉱および/または赤鉄鉱の浸出溶液から得られた鉄(III)イオンに富む溶液で調整することを特徴とする、請求項6に記載の方法。

#### 【請求項8】

工程(vii)の前記第2の中和剤スラリーが、47重量%の炭酸カルシウムおよび53重量%の炭酸マグネシウムを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項9】

工程(vii)の前記第2の中和剤スラリーがドロマイト石灰岩であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、ヒ素含有量が多いスコロダイト(ヒ酸鉄水和物)を生成する方法に関する。本方法は、様々な種類の鉱業廃棄物を処理するための複数の工程から生じ得るヒ素含有量が多い廃水または水溶液の工業的処理に適用可能である。この廃水または水溶液から、分離および長期的な安定化の方法を必要とする主汚染物質として、溶液中のヒ素が得られる。本方法によって、ヒ素含有量が多いスコロダイト沈殿の生成による生産物とは別に、ヒ素に乏しい水溶液が得られる。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

チリ特許出願第201000202号は、高レベルのヒ素およびアンチモンを含む廃液および固体廃棄物の環境安定化のためのヒ素およびアンチモンの除去方法に関する。この方法は、鑄造ダストを浸出させる工程、浸出溶液中に存在するAs(III)を酸化してAs(V)とする工程、富液画分をFe(III)のAs(V)に対するモル比が1対2となるように調整する工程、Fe(III):As(V)の調整工程で得られた液体である両富液を、溶液のpHレベルを中和剤の添加により変化させる2つの攪拌リアクタによって沈殿反応に供し、その後、固-液分離の中間工程に移す工程を含む。この方法によって、ヒ素(As)を含まず電気的な生成手段となるCuに富んだ液流と、スコロダイトおよび石膏の形態で安定化された固体とが得られる。

10

## 【0003】

チリ特許出願第201000202号は、本発明の技術的課題を解決しない。前記特許出願はプラスターを形成する中和剤を使用するが、これは最終固体中のヒ素含有量を減少させるものである。特に、請求項15には、中和工程が、パルプ状物質を、第1リアクタ中ではpH1.0に、第2リアクタ中ではpH1.5に中和することを含むことが記載されている。このpH1.5は、パルプ状物質が多量に中和されることを示しており、これにより過剰な量の石膏が生成し、固体中のヒ素含有量が減少する。

## 【0004】

特許CN103553197Bには、金属スラグを用いたヒ素の除去方法が教示されている。特に、前記特許は、ヒ素およびアンチモンを含む溶液をスラグおよび酸化剤と接触させるが、スラグ中へのヒ素およびアンチモンの吸着を促進させるために、40~100の温度および1~3時間の滞留時間の条件で前記接触を行う。使用し得る酸化剤として、この文献には、次亜塩素酸塩、塩素酸塩、および二酸化塩素が特に挙げられている。続いて、pH6~9の中和工程があり、ここでは、とりわけ酸化マグネシウムまたは炭酸ナトリウムを使用することができる。

20

## 【0005】

特許CN103553197Bは、高濃度のヒ素を含むヒ素含有固体を生成しないため、本発明の技術的課題と同様の課題を解決しない。より興味深いことに、特許CN103553197Bは、ヒ素を安定化させる方法としてスコロダイトまたはヒ酸鉄(III)の生成を行わず鉄(II)鉱物を含むスラグにヒ素を吸着させているため、本発明から遠ざかっている。同様に、ヒ素およびアンチモンを表面に吸着させる吸着面としてスラグを添加するため、得られる固体のヒ素含有量は多くないことが示唆される。特に、本発明の技術により得られる固体のヒ素含有量は15%よりも多く、特許CN103553197Bにより生成されたものと比較して生成される固体の量は少ない。特許CN103553197Bは、塩素化酸化剤を使用しているが、当該文献では、ヒ素含有量が多いスコロダイトの形成を目的とするAs(III)およびFe(II)の酸化について教示されていない。加えて、酸性溶液の存在下で高い範囲のpHを使用することで、カルシウムベースの中和抗体による中和の場合において多量のプラスターを生成しており、これは、ヒ素含有量が多いスコロダイトを生成するという目的からも離れるものである。

30

40

## 【0006】

文献Jom.1997 Dec 1;49(12):52-5には、異なる複数の工程でヒ素を沈殿させることでスコロダイトを生成することが教示されている。この文献には、スコロダイトは、90の温度において酸化剤として過酸化水素を用いて亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに酸化することにより得ることができると示されている。そして、添加する中和剤の量を変えて異なるpHでヒ素を沈殿させる別の複数の工程でこの溶液を処理し、スコロダイトを生成する。この文献には、スコロダイトに含まれる沈殿中のヒ素含有量を最大化するために必要な条件が教示されていない。開示されている方法によれば、溶液は弱酸で処理されることが示されており、沈殿はpH0.5において開始し、pH4.0において中和が終了している。この発明では最終沈殿物中のヒ素含有量が示されていないが、pH1.5をpH4

50

． 0 に上昇させるために必要とされる多量のカルシウムまたは石灰の酸化物が用いられており、石膏が生成されるため最終沈殿物中のヒ素の量は少なくなる可能性が高い。一方、本発明には、亜ヒ酸イオンを同時に効率的に酸化可能な酸化剤を使用していることによる利点がある。これにより、提出した先行技術による報告よりも多い量の汚染成分を最終残留物中に含むヒ素沈殿を生成することができる。

【 0 0 0 7 】

文献 US 7 6 9 5 6 9 8 B 2 には、ヒ素イオンおよび二価の鉄イオンを含む水溶液に酸化剤を添加して、溶液を攪拌しながらヒ素 - 鉄化合物の析出反応を生じさせることからなる、ヒ素 - 鉄化合物の生成方法が報告されている。酸化剤（酸素または空気である）は連続的なもしくは断続的な注入もしくはバブリングによって溶液に添加され、ここで、析出反応は、室温において 5 0 ~ 1 0 0 の湯浴中で大気圧下の溶液の攪拌下で進行し、p H 0 ~ 1 2 の範囲内で終了する。文献 US 7 6 9 5 6 9 8 B 2 の析出開始時の p H および遊離酸度の範囲を検討すると、p H が 0 . 5 以下（酸性度は 3 4 . 5 g / L 超）である開始溶液について、析出後に得られた溶液のヒ素濃度は 1 . 2 ~ 7 . 0 2 g / L（表 6 の実施例 6 - 2、9、1 2、1 3、1 5、1 6 および 1 8 参照）であり、この値は、工業レベルでは高い濃度であることがわかる。p H 0 . 5 未満の開始溶液から得られた析出固体のヒ素含有量は、As 含有量 2 7 . 5 ~ 3 1 . 8 % であり、ヒ素の沈殿効率は、2 7 ~ 約 6 4 . 9 % の間で変動する。したがって、文献 US 7 6 9 5 6 9 8 B 2 の教示は、ヒ素濃度が 1 . 0 g / L 未満である溶液が生じる程度に高い効率でヒ素含有量が多いスコロダイトが沈殿するか定かではない。この文献には、p H が 1 . 0（遊離酸度 1 2 . 4 g / L）を超えるヒ素溶液について、ヒ素含有量が多いヒ酸鉄（III）を生成するためには温度と十分な反応時間のみが必要であって、ヒ素濃度が 1 . 0 g / L 未満である溶液が得られ、適切な量の鉄が提供されることが開示されている。一方、この発明では、ヒ素含有量が多いヒ酸鉄（III）を強酸性溶液からどのように得るかを教示している。ここでは、酸化剤と適切な中和剤との組み合わせの選択により、析出効率を犠牲とせず、つまり、ヒ素濃度が 1 . 0 g / L 未満の処理溶液を得つつ、そのような物質の析出物におけるヒ素含有量を最適化可能である。

【 0 0 0 8 】

文献 FI 1 1 8 8 0 2 B には、二酸化硫黄を含む溶液からヒ素を除去する方法が開示されている。この方法は、鉄、ヒ素および二酸化硫黄を含む水溶液を酸化リアクタに導入する工程と、水溶液中の鉄、ヒ素および二酸化硫黄を酸化する工程と、酸化した鉄、ヒ素および二酸化硫黄を含むその水溶液に中和した沈殿を播く工程と、この水溶液にカルシウムを含む塩基を播いて中和し、ヒ酸鉄（III）化合物を含む中和した沈殿を沈殿させる工程と、この中和した沈殿の一部を、前記の播く工程に再循環させる工程と、を含んでいる。鉄 / ヒ素のモル比は少なくとも 2 でなくてはならず、中和による p H は少なくとも 7 でなくてはならない。このような条件下では、カルシウムを含む塩基を用いた中和の機能によって、プaster が必然的に生成され、そのため固体沈殿中のヒ素含有量は極めて小さくなる。したがって、文献 FI 1 1 8 8 0 2 B 2 には、強酸性溶液からどのように安定なスコロダイトを沈殿させるかが教示されていない。

【 0 0 0 9 】

特許出願 CA 2 9 2 7 0 3 3 A 1 には、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いてスコロダイトを生成する、ヒ素の安定化方法が報告されている。しかし、この出願には、ヒ素の単位質量比あたりどちらが酸化剤を消費するか、および、次亜塩素酸ナトリウム溶液に添加した後の溶液中の亜ヒ酸イオン濃度の残りがいくらであったかは教示されていない。そして、同段落 2 0 には、酸化した溶液内において、Fe / As のモル関係を 2 . 0 に調整し、この溶液の p H を水酸化ナトリウムの添加により 5 . 0 まで上昇させて、ヒ酸鉄（III）を沈殿させると記載されている。この文献には、どのくらいの時間でどのような温度でヒ酸鉄（III）が沈殿するのか、スコロダイトの形成について保護を請求する際に関連する条件が言及されていない。スコロダイトは、Fe / As のモル比が 1 に近く、5 0 を超えると沈殿する。加えて、スコロダイトの形成は、室温では反応速度が極めて遅く、

10

20

30

40

50

そのため滞留時間が長く、その結果、大きなサイズの装置が必要になる。反応速度を上げて48時間未満の時間でスコロダイトを沈殿させるには、沈殿温度を50よりも高くする必要がある。

【0010】

特許出願US20170145540A1には、銅濃縮物のアルカリ浸出の方法であって、ヒ素およびアンチモンを含む浸出溶液を調製し、銅を固体中に残留させる方法が教示されている。そして、ヒ素およびアンチモンを含む浸出溶液を、沈殿工程に供し、ここで、ヒ素およびアンチモンを除去して、新たな銅濃縮物の浸出のためにアルカリ溶液浸出剤を回収する。特許出願US20170145540A1は、ヒ素が銅濃縮物中に存在し、ヒ素およびアンチモンを浸出するためにアルカリ浸出工程を行い、このような条件の下でこれらの元素が除去されるという点で、本発明と相違する。

10

【発明の概要】

【0011】

〔技術的課題〕

技術的課題は、今日、遊離酸度が30g/Lを超える、または、pHが1.0を下回る強酸性溶液からヒ素含有量が多い(15%を超える)安定化スコロダイトを含む最終残留物を得る方法が存在しないという事実にある。

【0012】

本発明の利点は、第一には、生成した沈殿中にヒ素含量が多いスコロダイトの沈殿が生成することである。そして第二に、銅を含有する強酸性溶液の存在下で、亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに効果的に酸化し得る反応性酸化を使用することである。

20

【0013】

本技術状態が提供する溶液によって、カルシウムをベースにした中和剤(例えば、石灰および石灰岩など)を使用したスコロダイトの沈殿が可能になる。この中和剤は、酸を中和して石膏を生成する。石膏は、酸性条件下で不溶であり、ヒ酸鉄(III)と共沈してヒ素含有量が少なく体積が大きな沈殿を生成し、この最終残留物は、輸送と専用埋立地での処分の費用に大きく影響する。

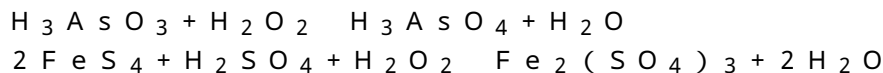
【0014】

一方、ヒ素含有量が大きい酸性溶液中で、または化学平衡にあるときの酸塩素酸化化学種(例えば、亜塩素酸塩、塩素酸塩および二酸化塩素)を含む水酸化ナトリウムで安定化された溶液(分子状態の塩素を含まない溶液)中で、直接的に亜塩素酸ナトリウムを用いた酸化は、従来技術により提供された技術的解決手段よりも効率的に、亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに酸化可能であり、また同時に、ヒ素を含有する溶液や廃水を中和可能である。

30

【0015】

過酸化水素による酸化は、次の化学反応により起こる。



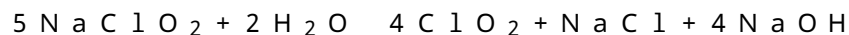
【0016】

これらの関係式のモル効率により、過酸化水素の各モル当たり2モルの鉄(II)イオンおよび1モルの亜ヒ酸イオンが酸化されることが示されている。

40

【0017】

亜塩素酸ナトリウムの場合、この試薬は、過剰な塩素イオンの存在下で次の反応により二酸化塩素を生成する。

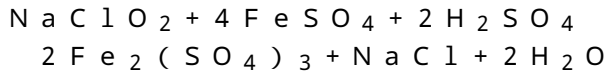


【0018】

この反応によれば、亜塩素酸ナトリウムを添加すると溶液の中和効果が生じてソーダ(ナトリウム化合物)が生成されることが明らかである。これは結果として、わずかに高いpHで行う必要のあるスコロダイトの沈殿反応に有利である。この反応において、二酸化塩素はヒ素および鉄の化学種の酸化剤であり、これは次の酸化還元反応によって起こる。



50



【0019】

特に、亜塩素酸ナトリウムイオン：亜ヒ酸イオンのモル比1.41によって、溶液中に存在する亜ヒ酸イオンの81%を酸化可能であり、一方、過酸化水素：亜ヒ酸イオンのモル比1.2によって、亜ヒ酸イオンの78%を酸化可能である。鉄(II)イオンの酸化の場合、この状況は、亜塩素酸ナトリウムに一段と有利であり、亜塩素酸ナトリウム：鉄(II)イオンのモル比0.25によって、鉄(II)イオンの75パーセントを酸化可能であり、一方、過酸化水素：鉄(II)イオンのモル比2.84によって、鉄(II)イオンの83パーセントを酸化可能である。結果として、亜塩素酸ナトリウムは、過酸化水素と比較してより効果的な酸化剤である。当業者であれば、気体(溶解度の低い二酸化硫黄および酸素、等)による酸化では、亜塩素酸ナトリウムと比較して必要モル数がとても大きくなる

10

【0020】

湿式冶金溶液中において過酸化水素が亜塩素酸ナトリウムよりも酸化剤として非効率である理由は、溶液中の硫酸銅の存在によるものであり、これが触媒となって過酸化水素が分解されるため、先に挙げた化学反応に示すように消費量が大きいために化学量論量に影響が生じるからである。

【0021】

要約すると、本発明による新規性および進歩性を有する態様は、以下の通りである。

20

【0022】

(1) 処理する酸性溶液の中和を同時に行う、三価のヒ素と鉄(II)イオンの酸化。これは、塩基性媒体である酸塩素酸塩化学種(二酸化塩素)を含み遊離塩素を含まない *in situ* で調製した試薬によって行う。この方法により、ヒ素含有量が多く、体積が小さく、安定化された最終残留物を得ることが可能になる。

【0023】

(2) 炭酸マグネシウムまたはマグネサイトもしくはドロマイトの鉱物などの中和剤を添加することによる、所定のモル比  $\text{Fe} : \text{As}$  で規定の pH で添加された、酸化したヒ素および鉄(III)イオンの沈殿。この方法により、スコロダイトまたはヒ酸鉄(III)として長期的に安定化されたヒ素の最終残留物が得られる。このような残留物は、従来技術により確立された方法と比較してヒ素含有量が多く体積が小さいことを特徴とする。

30

【0024】

(3) この発明において規定する方法は、ヒ酸鉄(III)またはスコロダイトとして、高効率なヒ素の沈殿を達成し、従来技術に記載された方法と比較してヒ素含有量が多く体積が小さいことを特徴とする長期的に安定な最終残留物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】 亜ヒ酸イオンの質量単位あたりの亜塩素酸ナトリウムの添加 (g/g) に基づいて、亜ヒ酸イオンの酸化性能をパーセンテージで示している。

【図2】 鉄(II)イオンの質量単位あたりの亜塩素酸ナトリウムの添加 (g/g) に基づいて、鉄(II)イオンの酸化性能をパーセンテージで示している。

40

【図3】 実施例4の試験における、亜ヒ酸イオン濃度 1.33 g/L である PLS の酸化を、亜塩素酸ナトリウム(丸)および過酸化水素(三角)について示している。

【図4】 実施例4の試験における、亜ヒ酸イオン濃度 2.61 g/L である PLS の酸化を、亜塩素酸ナトリウム(丸)および過酸化水素(三角)について示している。

【図5】 実施例4の試験における、亜ヒ酸イオン濃度 3.96 g/L である PLS の酸化を、亜塩素酸ナトリウム(丸)および過酸化水素(三角)について示している。

【図6】 実施例31の証拠に基づいて、鉄(II)イオン濃度 42.9 g/L である磁鉄鉱の浸出溶液の、亜塩素酸ナトリウムを用いた酸化を示している。実験データ(白抜き丸)、理論計算(黒丸)。

50

【図 7】実施例 3 2 の証拠に基づいて、鉄 (II) イオン濃度 12.4 g/L および亜ヒ酸イオン 0.95 g/L である磁鉄鉱の浸出溶液中の亜ヒ酸イオンの、亜塩素酸ナトリウムを用いた酸化を示している。

【図 8】実施例 3 2 の証拠に基づいて、鉄 (II) イオン濃度 12.4 g/L および亜ヒ酸イオン 0.95 g/L である磁鉄鉱の浸出溶液中の鉄 (II) イオンの、亜塩素酸ナトリウムを用いた酸化を示している。実験データ (白抜き丸)、理論計算 (黒丸)。

【図 9】本発明の方法により得られたヒ素沈殿の SEM モフォロジーを示している。1 は、スコロダイトの結晶を示し、2 は、石膏結晶を示している。

【図 10】ヒ素沈殿の X 線回折スペクトルを示している。

【図 11】ヒ素沈殿のラマンスペクトルを示している。

10

【発明を実施するための形態】

【0026】

〔本発明の定義〕

本発明は、ヒ素含有量が多いヒ酸鉄 (III) および / またはスコロダイトを含む鉱業または産業廃棄物を、酸の濃度が 45 g/L より高く、ヒ素および任意の銅、鉄、アンチモンおよび / またはビスマスを含む強酸性溶液から得る方法を開示する。ここで、ヒ素に富む溶液とは、濃度が 7 g/L よりも高い溶液であり、本方法は、以下の工程を含む：

(i) ヒ素に富み任意で鉄を含む強酸性溶液を、前記溶液の酸濃度が少なくとも 35 ~ 45 g/L となるようにして、中和剤であるパルプ状物質と接触させて、ヒ素に富み任意で鉄を含む酸除去溶液と、ヒ素含有量が低いプラスターを含む固体を得る工程、

20

(ii) 前記ヒ素に富み任意で鉄を含む酸除去溶液を、亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに酸化し同時に鉄 (II) イオンを鉄 (III) イオンに酸化する酸化剤と接触させる工程、

(iii) ヒ素に富み任意で鉄を含む強酸性溶液を、亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに酸化し同時に鉄 (II) イオンを鉄 (III) イオンに酸化する第 2 の酸化剤と接触させる工程、

(iv) 前記強酸性溶液中の鉄 (III) イオン：ヒ酸イオンのモル比を、1.0 ~ 2.0 に調節する工程であって、このモル比となるような鉄 (III) イオンの溶液 (例えば、鉄を含む物質の浸出溶液) の量を添加する、工程、

(v) 30% のヒ酸鉄 (III) および / またはスコロダイトの一部を、ヒ酸鉄 (III) の核生成および粒径生長ならびに / または沈殿反応中のスコロダイトのベースとして、前記酸除去溶液に添加する工程、

30

(vi) 前記強酸性溶液を、50 ~ 90 に加熱する工程、

(vii) 遊離酸の濃度が 5 ~ 33 g/L となるまで、マグネシウムおよびカルシウムをベースとする中和剤スラリーを添加し、中和された強酸性溶液、ヒ酸鉄 (III) および / またはスコロダイトを含み、石膏の含有量が低い (例えば、石膏が 54% 未満である) パルプ状物質を生成する工程、

(viii) 工程 (iv) に示す前記温度において前記パルプ状物質を 5 ~ 48 時間維持する工程、

(ix) 前記パルプ状物質を固液分離工程に送り、ヒ酸鉄 (III) および / またはスコロダイトを含み、ヒ素含有量が 15% よりも多く、プラスターの含有量が 54% よりも少ない固体の第 1 のストリーム (流れ、stream) と、前記中和された強酸性溶液を含みヒ素に乏しい第 2 のストリームとを得る工程、および、

40

(x) ヒ酸鉄 (III) および / またはスコロダイトを含む前記固体の一部を、工程 (iii) に再循環させる工程。

【0027】

好ましい選択肢としては、工程 (i) の中和剤であるパルプ状物質は水酸化カルシウムスラリーからなる。

【0028】

さらに好ましい選択肢としては、中和剤であるパルプ状物質を室温で添加する。

【0029】

好ましい選択肢としては、工程 (ii) で使用する酸化剤は過酸化水素である。

50

## 【0030】

好ましい選択肢としては、工程(iii)で使用する酸化剤は亜塩素酸ナトリウムである。

## 【0031】

さらに好ましい選択肢としては、ヒ素に富む酸除去溶液中のヒ素の0.1~40%を酸化するように、工程(ii)において過酸化水素を添加する。

## 【0032】

さらに好ましい選択肢としては、ヒ素に富む酸除去溶液中のヒ素の60%~99.9%を酸化するように、工程(iii)において亜塩素酸ナトリウムを添加する。

## 【0033】

好ましい選択肢としては、工程(iv)において、鉄(III)イオン：ヒ酸イオンの比を1.2に設定する。

## 【0034】

さらに好ましい選択肢としては、鉄(III)イオン：ヒ酸イオンの比を、磁鉄鉱および/または赤鉄鉱の浸出溶液由来の鉄(III)イオンに富む溶液で調整する。

## 【0035】

好ましい選択肢としては、工程(vii)のスラリーは、0.1~47重量%の炭酸カルシウムおよび53~99.9重量%の炭酸マグネシウムを含む。

## 【0036】

さらに好ましい選択肢としては、工程(vii)のスラリーがドロマイト石灰岩である。

## 【実施例】

## 【0037】

以下の実施例は、本発明の実施形態であると解されるべきものであり、どのような場合にあっても本発明を限定するものとして解されるべきではなく、本発明の様々な変形例は、本発明により保護を請求する主題の範囲内に含まれるものである。

## 【0038】

## 〔実施例1〕

硫酸55g/Lを含み、pHが0.49であり、鉄(II)イオン濃度が9.27g/Lであり、亜ヒ酸イオン濃度が1.93g/Lであり、銅濃度が45g/Lである酸性溶液300mLを500mL容ビーカーに入れた。そして、300rpmにおいて室温で攪拌し、一定量の亜塩素酸ナトリウムを添加した。得られた混合物を30分間一定の攪拌状態に維持し、その後、溶液中の亜ヒ酸イオン濃度および鉄(II)イオン濃度を、メルクの0.1N酒石酸セリウム(IV)四水和物の硫酸塩を用いて容量分析で測定した。

## 【0039】

各種試験の結果を表1に示す。

## 【0040】

10

20

30

40

50

【表 1】

NaClO <sub>2</sub> /As(III) 比, g/g	濃度, ppm		酸化効率, %		最終 pH
	As <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	As <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	
0.48	1.26	7.18	35%	23%	0.52
0.62	1.14	6.95	41%	25%	0.55
0.73	0.96	6.77	50%	27%	0.58
0.90	0.57	5.57	70%	40%	0.67
1.36	0.37	4.74	81%	49%	0.76
1.51	0.37	4.03	91%	57%	0.77
1.66	0.13	2.94	93%	68%	0.75
1.81	0.09	2.35	95%	75%	0.76
1.96	0.04	1.46	98%	84%	0.66
2.11	0.04	1.06	98%	89%	0.81
2.27	0.04	0.55	98%	94%	0.76
3.01	0.05	0.55	97%	94%	0.75

## 【0041】

## 〔実施例2〕

硫酸55g/Lを含み、pHが0.49であり、鉄(II)イオン濃度が9.27g/Lであり、亜ヒ酸イオン濃度が1.93g/Lであり、銅濃度が45g/Lである酸性溶液300mLを500mL容ビーカーに入れた。そして、300rpmにおいて室温で攪拌し、一定量の亜塩素酸ナトリウムを添加した。得られた混合物を30分間一定の攪拌状態に維持し、その後、溶液中の亜ヒ酸イオン濃度および鉄(II)イオン濃度を、メルクの0.1N酒石酸セリウム(IV)四水和物の硫酸塩を用いて容量分析で測定した。

## 【0042】

各種試験の結果を表2に示す。

## 【0043】

10

20

30

40

50

【表 2】

NaClO <sub>2</sub> /As(III) 比 g/g	濃度, ppm	酸化効率, %
	As <sup>3+</sup>	As <sup>3+</sup>
0.08	8.68	11%
0.30	6.74	31%
0.60	4.73	52%
0.75	3.47	64%
0.92	3.19	67%
1.51	0.46	95%
2.26	0.44	95%
3.02	0.52	95%

10

【0044】

〔実施例 3〕

硫酸 500 ppm 未満を含み、pH が 2.85 であり、鉄(II)イオン濃度が 0.55 g/L であり、亜ヒ酸イオン濃度が 9.76 g/L であり、銅濃度が 200 ppm である酸性溶液 300 mL を 500 mL 容びーカーに入れた。そして、300 rpm において室温で攪拌し、一定量の亜塩素酸ナトリウムを添加した。得られた混合物を 30 分間一定の攪拌状態に維持し、その後、溶液中の亜ヒ酸イオン濃度および鉄(II)イオン濃度を、メルクの 0.1 N 酒石酸セリウム(IV)四水和物の硫酸塩を用いて容量分析で測定した。

【0045】

各種試験の結果を表 2 に示す。

【0046】

【表 3】

NaClO <sub>2</sub> /As(III) 比 g/g	濃度, ppm	酸化効率, %
	As <sup>3+</sup>	As <sup>3+</sup>
0.21	5.97	26%
0.43	4.24	48%
0.66	2.64	67%
0.89	0.80	90%

30

40

【0047】

〔実施例 4〕

PLS 酸化について 6 種の試験を、濃度を可変としたヒ素および鉄ならびに濃度を一定とした銅(35 g/L に等しい)を用いて行った。ヒ素に対する酸化性能を比較するため、亜塩素酸ナトリウムおよび過酸化水素を変化させて添加して試験を行った。

【0048】

50

## 【表 4】

表 1. 亜塩素酸ナトリウムおよび過酸化水素による P L S 酸化の試験条件

試験	単位	P01	P02	P03	P04	P05	P06
As(III) 濃度	g/L	1.32	2.45	3.98	1.32	2.45	3.98
Fe(II) 濃度	g/L	6.68	5.49	3.93	6.68	5.49	3.93
Cu 濃度	g/L	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
酸性度	g/L	45	45	45	45	45	45
亜塩素酸 ナトリウム	g	14.8	28.8	39.5	-	-	-
過酸化水素	mL	-	-	-	21	65	107

10

## 【 0 0 4 9 】

20

その結果、亜塩素酸ナトリウムによる酸化は、酸化範囲を通して直線的であったが、過酸化水素の場合は、亜ヒ酸イオンがより高濃度であるときに漸近的なプロファイルが観察されて亜ヒ酸イオンの酸化効率が失われた。

## 【 0 0 5 0 】

## 〔実施例 5〕

硫酸濃度が 60 g / L であり、ヒ素総量が 18.55 g / L であり、亜ヒ酸イオンが 0.02 g / L 未満であり、鉄総量が 15.45 g / L であり、鉄(II)イオンが 0.17 g / L である酸性溶液 3.76 L を、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が 1.12 mol : mol となるように 5 L 容リアクタに入れ、400 rpm において 90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質の pH を 2.2 とするために、蒸留水 100 mL あたり中和剤が 15 g となる割合で調製した炭酸カルシウムスラリー 1,779 mL を添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に 5 時間維持した。その後、パルプ状物質を 16 時間デカンテーションしておき、これを 80 g / m<sup>2</sup> のろ紙を用いて K i t a s a t o 式ろ過器 (Kitasato system filter) でろ過した。ヒ素含有量が 8.63 % であり、鉄 7.02 % および銅 2.64 % である乾燥固体 806 g が得られた。一方、得られた溶液は、銅 20 g / L、ヒ素総量 110 ppm、および鉄総量 430 ppm を含んでいた。

30

## 【 0 0 5 1 】

## 〔実施例 6〕

硫酸濃度が 60 g / L であり、ヒ素総量が 18.55 g / L であり、亜ヒ酸イオンが 0.02 g / L 未満であり、鉄総量が 15.45 g / L であり、鉄(II)イオン 0.17 g / L である酸性溶液 3.76 L を、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が 1.12 mol : mol となるように 5 L 容リアクタに入れ、400 rpm において 90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質の pH を 2.2 とするために、蒸留水 100 mL あたり中和剤が 15 g となる割合で調製した炭酸マグネシウムスラリー 1,779 mL を添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に 5 時間維持した。その後、パルプ状物質を 16 時間デカンテーションしておき、これを 2,5 μm のろ紙を用いて K i t a s a t o 式ろ過器でろ過した。ヒ素 26.3 %、鉄 18.2 %、銅 1.47 %、およびマグネシウム 0.24 % を含有する乾燥固体 274 g が得られた。一方、得られた溶液は、銅 26 g / L、ヒ素総量 60 ppm、および鉄総量 480 ppm を含んでいた。

40

## 【 0 0 5 2 】

50

## 〔実施例 7〕

硫酸濃度が 55.7 g/L であり、銅含有量が 31.8 g/L であり、ヒ素総量が 19.3 g/L であり、亜ヒ酸イオンが 0.02 g/L 未満であり、鉄総量が 18.0 g/L であり、鉄(II)イオンが 340 ppm である酸性溶液 3.76 L を、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が 1.25 mol : mol となるように 5 L 容リアクタに入れ、400 rpm において 90 で攪拌した。この温度に達したら、52 重量%の炭酸カルシウムと 48 重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とする中和スラリー 1,640 mL を添加した。このスラリーは、前記酸性溶液を含有するパルプ状物質の pH を 2.2 とするために蒸留水 100 mL あたり中和剤が 15 g となる割合で調製した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に 5 時間維持した。その後、パルプ状物質を 16 時間デカンテーションしておき、これを 2.5 μm のろ紙を用いて Kitasato 式ろ過器でろ過した。ヒ素 15.2%、鉄 14.0%、銅 0.61%、およびマグネシウム 0.01% を含有する乾燥固体 475 g が得られた。一方、得られた溶液は、銅 26.6 g/L、ヒ素総量 110 ppm、および鉄総量 200 ppm を含んでいた。

10

## 【0053】

## 〔実施例 8〕

硫酸濃度が 55.7 g/L であり、銅含有量が 32.5 g/L であり、ヒ素総量が 20.4 g/L であり、亜ヒ酸イオンが 0.02 g/L 未満であり、鉄総量が 18.9 g/L であり、鉄(II)イオンが 110 ppm である酸性溶液 3.76 L を、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が 1.24 mol : mol となるように 5 L 容リアクタに入れ、400 rpm において 50 で攪拌した。この温度に達したら、52 重量%の炭酸カルシウムと 48 重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とする中和スラリー 1,630 mL を添加した。このスラリーは、前記酸性溶液を含有するパルプ状物質の pH を 2.2 とするために蒸留水 100 mL あたり中和剤が 15 g となる割合で調製した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に 5 時間維持した。その後、パルプ状物質を 16 時間デカンテーションしておき、これを 2.5 μm のろ紙を用いて Kitasato 式ろ過器でろ過した。ヒ素 16.4%、鉄 12.6%、銅 0.32%、およびマグネシウム 0.02% を含有する乾燥固体 471 g が得られた。一方、得られた溶液は、銅 25.8 g/L、ヒ素総量 40 ppm、および鉄総量 230 ppm を含んでいた。

20

## 【0054】

## 〔実施例 9〕

硫酸濃度が 49.5 g/L であり、銅含有量が 32.9 g/L であり、ヒ素総量が 20.0 g/L であり、亜ヒ酸イオンが 0.02 g/L 未満であり、鉄総量が 10.04 g/L であり、鉄(II)イオンが 0.17 g/L である酸性溶液 3.5 L を 5 L 容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が 1.22 mol : mol となるように、硫酸 34.1 g/L、鉄 111.5 g/L、および鉄(II)イオン 2.65 g/L である磁鉄鉱浸出溶液 256 mL を添加した。リアクタを 400 rpm において 90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質の pH を 1.2 とするために、蒸留水 100 mL あたり中和剤が 15 g となる割合で調製した炭酸マグネシウムスラリー 1,115 mL を添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に 5 時間維持した。その後、パルプ状物質を 16 時間デカンテーションしておき、これを 2.5 μm のろ紙を用いて Kitasato 式ろ過器でろ過した。ヒ素 27.3%、鉄 21.5%、銅 0.56%、およびマグネシウム 0.02% を含有する乾燥固体 220 g が得られた。一方、得られた溶液は、銅 24.2 g/L、ヒ素総量 1,230 ppm、および鉄総量 1,460 ppm を含んでいた。

30

40

## 【0055】

## 〔実施例 10〕

硫酸濃度が 49.5 g/L であり、銅含有量が 32.9 g/L であり、ヒ素総量が 20.0 g/L であり、亜ヒ酸イオンが 0.02 g/L 未満であり、鉄総量が 10.04 g/L であり、鉄(II)イオンが 0.17 g/L である酸性溶液 3.5 L を 5 L 容攪拌リアク

50

タに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.22 mol: molとなるように、硫酸34.1 g/lであり、鉄111.5 g/Lおよび鉄(II)イオン2.65 g/Lである磁鉄鉱浸出溶液256 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを1.5とするために、蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した炭酸マグネシウムスラリー1,295 mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素25.7%、鉄20.7%、銅0.68%、およびマグネシウム0.12%を含有する乾燥固体266 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅22.5 g/L、ヒ素総量300 ppm、および鉄総量920 ppmを含んでいた。

10

## 【0056】

## 〔実施例11〕

硫酸濃度が49.5 g/Lであり、銅含有量が32.9 g/Lであり、ヒ素総量が20.0 g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.02 g/L未満であり、鉄総量が10.04 g/Lであり、鉄(II)イオンが0.17 g/Lである酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.22 mol: molとなるように、硫酸34.1 g/l、鉄111.5 g/L、および鉄(II)イオン2.65 g/Lである磁鉄鉱浸出溶液256 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、52重量%の炭酸カルシウムと48重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とするスラリー1,245 mLを添加した。このスラリーは、パルプ状物質のpHを1.2とするために蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素16.8%、鉄12.9%、銅0.26%、カルシウム13.4%、およびマグネシウム0.01%を含有する乾燥固体393 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅25.4 g/L、ヒ素総量1,010 ppm、および鉄総量3,100 ppmを含んでいた。

20

## 【0057】

## 〔実施例12〕

硫酸濃度が49.5 g/Lであり、銅含有量が32.9 g/Lであり、ヒ素総量が20.0 g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.02 g/L未満であり、鉄総量が10.04 g/Lであり、鉄(II)イオンが0.17 g/Lである酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.22 mol: molとなるように、硫酸34.1 g/l、鉄111.5 g/L、および鉄(II)イオン2.65 g/Lである磁鉄鉱浸出溶液256 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、52重量%の炭酸カルシウムと48重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とするスラリー1,460 mLを添加した。このスラリーは、パルプ状物質のpHを1.5とするために蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素15.6%、鉄13.1%、銅0.36%、カルシウム14.9%、およびマグネシウム0.01%を含有する乾燥固体456 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅24.5 g/L、ヒ素総量160 ppm、および鉄総量870 ppmを含んでいた。

30

40

## 【0058】

## 〔実施例13〕

硫酸濃度が49.5 g/Lであり、銅含有量が32.9 g/Lであり、ヒ素総量が20.0 g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.02 g/L未満であり、鉄総量が10.04 g/Lであり、鉄(II)イオンが0.17 g/Lである酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアク

50

タに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.22 mol : molとなるように、硫酸34.1 g / l、鉄111.5 g / L、および鉄(II)イオン2.65 g / Lである磁鉄鉱浸出溶液256 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを1.2とするために、蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した炭酸カルシウムスラリー1,385 mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素10.0%、鉄8.9%、銅0.23%、カルシウム17.8%、およびマグネシウム0.02%を含有する乾燥固体640 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅27.9 g / L、ヒ素総量1,380 ppm、および鉄総量1,640 ppmを含んでいた。

10

【0059】

〔実施例14〕

硫酸濃度が49.5 g / Lであり、銅含有量が32.9 g / Lであり、ヒ素総量が20.0 g / Lであり、亜ヒ酸イオンが0.02 g / L未満であり、鉄総量が10.04 g / Lであり、および鉄(II)イオンが0.17 g / Lである酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.22 mol : molとなるように、硫酸34.1 g / l、鉄111.5 g / L、および鉄(II)イオン2.65 g / Lである磁鉄鉱浸出溶液256 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを1.5とするために、蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した炭酸カルシウムスラリー1,699 mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素8.5%、鉄7.8%、銅0.28%、カルシウム17.6%、およびマグネシウム0.02%を含有する乾燥固体810 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅25.6 g / L、ヒ素総量190 ppm、および鉄総量990 ppmを含んでいた。

20

【0060】

〔実施例15〕

硫酸濃度が49.5 g / Lであり、銅含有量が32.9 g / Lであり、ヒ素総量が20.0 g / Lであり、亜ヒ酸イオンが0.02 g / L未満であり、鉄総量が10.04 g / Lであり、および鉄(II)イオンが0.17 g / Lである酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.22 mol : molとなるように、硫酸34.1 g / l、鉄111.5 g / L、および鉄(II)イオン2.65 g / Lである磁鉄鉱浸出溶液256 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて50 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを1.5とするために、蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した炭酸マグネシウムスラリー1,295 mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素33.1%、鉄28.7%、銅0.72%、およびマグネシウム0.13%を含有する乾燥固体175 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅25.9 g / L、ヒ素総量1,120 ppm、および鉄総量1,430 ppmを含んでいた。

30

40

【0061】

〔実施例16〕

硫酸濃度が45.2 g / Lであり、銅含有量が32.1 g / Lであり、ヒ素総量が20.0 g / lであり、亜ヒ酸イオンが0.04 g / L未満であり、鉄総量が18.2 g / Lであり、鉄(II)イオンが0.08 g / Lである酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.20 mol : molとなるように、硫酸59.6 g / l、鉄総量145.6 g / L、および鉄(II)イオン0.

50

11 g / Lである磁鉄鉱浸出溶液143 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて50 で攪拌した。この温度に達したら、52重量%の炭酸カルシウムと48重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とするスラリー1,210 mLを添加した。このスラリーは、パルプ状物質のpHを1.5とするために蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素18.0%、鉄15.3%、銅0.17%、カルシウム9.9%、およびマグネシウム0.02%を含有する乾燥固体332 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅26.1 g / L、ヒ素総量850 ppm、および鉄総量1,300 ppmを含んでいた。

10

## 【0062】

## 〔実施例17〕

硫酸濃度が49.5 g / Lであり、銅含有量が32.9 g / Lであり、ヒ素総量が20.0 g / Lであり、亜ヒ酸イオンが0.02 g / L未満であり、鉄総量が10.04 g / Lであり、鉄(II)イオンが0.17 g / Lである酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.20 mol : molとなるように、硫酸59.6 g / L、鉄総量145.6 g / L、および鉄(II)イオン0.11 g / Lである磁鉄鉱浸出溶液143 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて50 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを1.5とするために、蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した炭酸カルシウムスラリー1,295 mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素13.0%、鉄11.6%、銅0.31%、カルシウム10.7%、マグネシウム0.02%を含有する乾燥固体454 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅25.6 g / L、ヒ素総量990 ppm、および鉄総量1,000 ppmを含んでいた。

20

## 【0063】

## 〔実施例18〕

硫酸濃度が54.5 g / Lであり、銅含有量が59.0 g / Lであり、総量が12.2 g / Lであり、亜ヒ酸イオンが0.37 g / L未満であり、鉄総量が13.4 g / Lであり、鉄(II)イオンが0.56 g / L未満である酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.63 mol : molとなるように、硫酸59.6 g / L、鉄総量145.6 g / L、および鉄(II)イオン0.11 g / Lである磁鉄鉱浸出溶液37 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを遊離酸度30 g / Lとするために、蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した炭酸カルシウムスラリー580 mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に5時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5 μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素16.8%、鉄12.5%、銅0.78%、カルシウム12.1%、およびマグネシウム0.01%を含有する乾燥固体229 gが得られた。一方、得られた溶液は、銅49.5 g / L、ヒ素総量1,060 ppm、および鉄総量5,560 ppmを含んでいた。

30

40

## 【0064】

## 〔実施例19〕

硫酸濃度が54.5 g / Lであり、銅含有量が59.0 g / Lであり、総量が12.2 g / Lであり、亜ヒ酸イオンが0.37 g / L未満であり、鉄総量が13.4 g / Lであり、鉄(II)イオンが0.56 g / L未満である酸性溶液3.5 Lを5 L容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.63 mol : molとなるように、硫酸59.6 g / L、鉄総量145.6 g / L、および鉄(II)イオン0.11 g / Lである磁鉄鉱浸出溶液37 mLを添加した。リアクタを400 rpmにおい

50

て90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを遊離酸度30g/Lとするために、蒸留水100mLあたり中和剤が15gとなる割合で調製した炭酸カルシウムスラリー530mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に44時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素19.5%、鉄14.5%、銅0.74%、カルシウム8.9%、およびマグネシウム0.01%を含有する乾燥固体218gが得られた。一方、得られた溶液は、銅52.2g/L、ヒ素総量130ppm、および鉄総量5,140ppmを含んでいた。

【0065】

〔実施例20〕

硫酸濃度が54.5g/Lであり、銅含有量が59.0g/Lであり、総量が12.2g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.37g/L未満であり、鉄総量が13.4g/Lであり、鉄(II)イオンが0.56g/L未満である酸性溶液3.5Lを5L1容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.62mol:molとなるように、硫酸59.6g/L、鉄総量145.6g/L、および鉄(II)イオン0.11g/Lである磁鉄鉱浸出溶液40mLを添加した。リアクタを400rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを遊離酸度30g/Lとするために、蒸留水100mLあたり中和剤が15gとなる割合で調製した炭酸マグネシウムスラリー530mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に48時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素29.4%、鉄26.0%、銅0.84%、カルシウム0.07%、およびマグネシウム0.01%を含有する乾燥固体218gが得られた。一方、得られた溶液は、銅57.4g/L、ヒ素総量150ppm、および鉄総量5,280ppmを含んでいた。

【0066】

〔実施例21〕

硫酸濃度が54.5g/Lであり、銅含有量が59.0g/Lであり、総量が12.2g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.37g/L未満であり、鉄総量が13.4g/Lであり、鉄(II)イオンが0.56g/L未満である酸性溶液3.5Lを5L1容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.62mol:molとなるように、硫酸59.6g/L、鉄総量145.6g/L、および鉄(II)イオン0.11g/Lである磁鉄鉱浸出溶液40mLを添加した。リアクタを400rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを遊離酸度30g/Lとするために、蒸留水100mLあたり中和剤が15gとなる割合で調製した炭酸マグネシウムスラリー530mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に48時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素23.0%、鉄18.9%、銅0.67%、カルシウム4.9%、およびマグネシウム0.02%を含有する乾燥固体218gが得られた。一方、得られた溶液は、銅53.4g/L、ヒ素総量160ppm、および鉄総量4,860ppmを含んでいた。

【0067】

〔実施例22〕

硫酸濃度が54.5g/Lであり、銅含有量が59.0g/Lであり、総量が12.2g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.37g/L未満であり、鉄総量が13.4g/Lであり、鉄(II)イオンが0.56g/L未満である酸性溶液3.5Lを5L1容攪拌リアクタに入れた。そして、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.62mol:molとなるように、硫酸59.6g/L、鉄総量145.6g/L、および鉄(II)イオン0.11g/Lである磁鉄鉱浸出溶液40mLを添加した。リアクタを400rpmにおいて90 で攪拌した。この温度に達したら、52重量%の炭酸カルシウムと48重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とするスラリー530mLを添加した。このスラリ

10

20

30

40

50

一は、パルプ状物質のpHを遊離酸度30g/Lとするために蒸留水100mLあたり中和剤が15gとなる割合で調製した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に48時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素23.0%、鉄18.9%、銅0.67%、カルシウム4.9%、およびマグネシウム0.02%を含有する乾燥固体218gが得られた。一方、得られた溶液は、銅53.4g/L、ヒ素総量160ppm、および鉄総量4,860ppmを含んでいた。

【0068】

〔実施例23〕

硫酸濃度が41.1g/Lであり、銅含有量が50.9g/Lであり、総量が12.1g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.37g/L未満であり、鉄総量が13.4g/Lであり、鉄(II)イオンが5.7g/Lである酸性溶液3.5Lを5L容攪拌リアクタに入れた。この酸化溶液は、水酸化ナトリウムによってpH12で安定化させた亜塩素酸ナトリウム溶液63g/Lであらかじめ酸化した。この酸化溶液に、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.1mol:molとなるように、硫酸59.6g/L、鉄総量145.6g/L、および鉄(II)イオン0.11g/Lである磁鉄鉱浸出溶液42mLを添加した。リアクタを400rpmにおいて90°で攪拌した。この温度に達したら、パルプ状物質のpHを遊離酸度30g/Lとするために、蒸留水100mLあたり中和剤が15gとなる割合で調製した炭酸カルシウムスラリー286mLを添加した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に48時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素24.9%、鉄17.1%、銅1.34%、カルシウム5.9%、およびマグネシウム0.03%を含有する乾燥固体162gが得られた。一方、得られた溶液は、銅57.2g/L、ヒ素総量480ppm、および鉄総量7,000ppmを含んでいた。

【0069】

〔実施例24〕

硫酸濃度が41.1g/Lであり、銅含有量が50.9g/Lであり、総量が12.1g/Lであり、亜ヒ酸イオンが0.37g/L未満であり、鉄総量が13.4g/Lであり、鉄(II)イオンが5.7g/Lである酸性溶液3.5Lを5L容攪拌リアクタに入れた。この酸化溶液は、水酸化ナトリウムによってpH12で安定化させた亜塩素酸ナトリウム溶液63g/Lであらかじめ酸化した。この酸化溶液に、鉄(III)イオンとヒ酸イオンとのモル比が1.1mol:molとなるように、硫酸59.6g/L、鉄総量145.6g/L、および鉄(II)イオン0.11g/Lである磁鉄鉱浸出溶液42mLを添加した。リアクタを400rpmにおいて90°で攪拌した。この温度に達したら、52重量%の炭酸カルシウムと48重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とするスラリー253mLを添加した。このスラリーは、パルプ状物質のpHを遊離酸度30g/Lとするために蒸留水100mLあたり中和剤が15gとなる割合で調製した。パルプ状物質を一定の攪拌状態に48時間維持した。その後、パルプ状物質を16時間デカンテーションしておき、これを2.5μmのろ紙を用いてKitasato式ろ過器でろ過した。ヒ素27.5%、鉄18.3%、銅2.21%、カルシウム4.5%、およびマグネシウム0.03%を含有する乾燥固体147gが得られた。一方、得られた溶液は、銅58.6g/L、ヒ素総量520ppm、および鉄総量7,300ppmを含んでいた。

【0070】

〔実施例25〕

スコロダイトの連続酸化および沈殿試験を、ヒ素総量8.0g/L、亜ヒ酸イオン1.4g/L、および鉄総量10.0g/Lを含む酸性溶液に対して10日間行った。この酸性溶液を、ヒ酸イオン1gあたり2.1gの亜塩素酸ナトリウムで酸化した。これによりヒ酸イオン濃度は370ppmを下回った。この酸性溶液における鉄(III)イオンのヒ酸イオンに対するモル比は1.69mol:molであり、磁鉄鉱浸出溶液で調整する必要はなかった。このシステムには、直列に接続されて700rpmで攪拌する2つの2

10

20

30

40

50

0 L容リアクタを配置した。各リアクタあたりの滞留時間は24時間とした。52重量%の炭酸カルシウムと48重量%の炭酸マグネシウムとを含むことを特徴とするスラリーを供給した。このスラリーは、パルプ状物質のpHが第1リアクタにおいては遊離酸度35 g/Lとなるように、第2リアクタにおいても35 g/Lとなるように、蒸留水100 mLあたり中和剤が15 gとなる割合で調製した。このシステムは、オンライン方式のデカンテーションとろ過に接続した。ここから、濃縮したパルプ状物質の30パーセントをリアクタ1に再循環させて、スコロダイトの結晶生成のための表面とした。このシステムを10日間運転すると、総ヒ素濃度が平均で600 g/Lである酸性溶液と、As平均含有量が24%である固体が得られた。

【0071】

〔実施例26〕

体積が4,120 mLであり、ヒ素濃度が12.5 g/Lであり、硫酸が45 g/LであるPLSの中和試験を4つ行った。スラリーを25% p/pの水酸化カルシウムに添加した。これにより、pHはそれぞれ0.7、0.9、1.1、および1.3となった。

【0072】

【表5】

試験	単位	P01	P02	P03	P04
As濃度	g/L	12.5	12.5	12.5	12.5
硫酸濃度	-	-	-	-	-
中和前	g/L	45	45	45	45
中和後	g/L	31.9	17.8	11.1	6.84
ヒ素除去	%	0.06	2.81	24.8	26.3
生成した石膏	g	70	149	213	233

【0073】

試験P01では、ヒ素除去量が小さく、ヘッドに存在するヒ素の0.06パーセントのみであり、最少量のヒ素を含む石膏70 gが生成した。

【0074】

〔実施例27〕

8.8 g/Lのヒ素(3.0 g/LのAs(III))の溶液3,000 mLを用いて試験を行った。ここでは、50% p/p過酸化水素4.8 mLで酸化し、その後、亜塩素酸ナトリウム13.6 gで酸化した。これは、As(III)の25%が過酸化水素によって酸化され、As(III)の75%が亜塩素酸ナトリウムによって酸化されたことに相当する。そして、この溶液を磁鉄鉱浸出溶液で調整して、Fe(III)/As(V)を1.2とし、90に加熱して、47%の炭酸マグネシウムと53%の炭酸カルシウムとを含む人工ドロマイト石灰岩スラリーを添加して、溶液の酸性度を30 g/Lとした。これを400 rpmで48時間攪拌し、その後、固体をろ過して蒸留水で洗浄した。

【0075】

〔実施例28〕

8.8 g/Lのヒ素(3.0 g/LのAs(III))の溶液3,000 mLを用いて試験を行った。ここでは、亜塩素酸ナトリウム20 gで酸化した。そして、この溶液を磁鉄鉱浸出溶液で調整して、Fe(III)/As(V)を1.2とし、90に加熱して、47%

の炭酸マグネシウムと53%の炭酸カルシウムとを含む人工ドロマイト石灰岩スラリーを添加して、溶液の酸性度を30g/Lとした。これを400rpmで48時間攪拌し、その後、固体をろ過して蒸留水で洗浄した。

【0076】

〔実施例29〕

8.8g/Lのヒ素(3.0g/LのAs(III))の溶液3,000mLを用いて試験を行った。ここでは、濃度が100g/Lの次亜塩素酸ナトリウム260mLで酸化した。そして、この溶液を磁鉄鉱浸出溶液で調整して、Fe(III)/As(V)を1.2とし、90に加熱して、47%の炭酸マグネシウムと53%の炭酸カルシウムとを含む人工ドロマイト石灰岩スラリーを添加して、溶液の酸性度を30g/Lとした。これを400rpmで48時間攪拌し、その後、固体をろ過して蒸留水で洗浄した。

10

【0077】

〔実施例30〕

実施例26の試験P01(0.9g/LのAs(III))の中和溶液3,000mLを用いて試験を行った。この溶液を、亜塩素酸ナトリウム6.8gで酸化した。そして、この溶液を磁鉄鉱浸出溶液で調整して、Fe(III)/As(V)を1.2とし、90に加熱して、47%の炭酸マグネシウムと53%の炭酸カルシウムとを含む人工ドロマイト石灰岩スラリーを添加して、溶液の酸性度を30g/Lとした。これを400rpmで48時間攪拌し、その後、固体をろ過して蒸留水で洗浄した。

20

【0078】

〔実施例31〕

硫酸90g/LおよびFe(II)42.9g/Lを含む磁鉄鉱浸出溶液2,000mLを用いて室温で試験を行った。鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに酸化するために、亜塩素酸ナトリウムの量を変えて添加した。亜塩素酸ナトリウムの各添加の30分後に試料を採取した。その結果、Fe(II)の酸化は直線の挙動を示し、理論消費量と非常に類似した性能を示した。

【0079】

【表6】

表2. 亜塩素酸ナトリウムを用いた磁鉄鉱浸出溶液中の鉄(II)イオンの酸化効率

30

NaClO <sub>2</sub> 累積量	Fe(II)	酸化効率	理論酸化効率
g	g/L	%	%
0.0	12.42	0.0%	0.0%
2.3	11.18	10.0%	11.4%
4.6	9.9	20.3%	23.0%
6.8	8.47	32.0%	34.7%
9.0	7.42	40.5%	46.6%
11.2	5.67	54.7%	58.5%
13.2	3.64	71.1%	70.4%
15.2	2.35	81.4%	82.3%
17.0	1.19	90.7%	94.2%
18.7	0.15	98.8%	106.0%

40

【0080】

〔実施例32〕

硫酸46g/L、Fe(II)12.8g/L、およびAs(III)0.95g/Lを含む鑄造粉末の浸出液2,000mLを用いて室温で試験を行った。鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに酸化し、亜ヒ酸イオンをヒ酸イオンに酸化するために、亜塩素酸ナトリウムの量を変えて添加した。亜塩素酸ナトリウムの各添加の30分後に試料を採取した。その結

50

果、Fe(II)およびAs(III)の酸化は直線的挙動を示し、理論消費量と非常に類似した性能を示した。

【0081】

【表7】

表3. 亜塩素酸ナトリウムを用いた鑄造粉末浸出溶液中の亜ヒ酸イオンの酸化効率

NaClO <sub>2</sub> 累積量	As(III)	酸化効率	理論酸化効率
g	g/L	%	%
0.0	0.95	0.0%	0.0%
2.3	0.7	26.3%	100.3%
4.6	0.53	44.3%	201.1%
6.8	0.26	72.8%	300.2%
9.0	0.08	91.7%	395.5%
11.2	0.04	95.9%	485.0%
13.2	0	100.0%	567.5%
15.2	0	100.0%	641.7%
17.0	0.03	97.0%	707.1%
	0	100.0%	763.4%

10

20

【0082】

【表8】

表4. 亜塩素酸ナトリウムを用いた鑄造粉末浸出溶液中の鉄(II)イオンの酸化効率

NaClO <sub>2</sub> 累積量	Fe(II)	酸化効率	理論酸化効率
g	g/L	%	%
0.0	12.42	0.0%	0.0%
2.3	11.18	10.0%	11.4%
4.6	9.9	20.3%	23.0%
6.8	8.47	32.0%	34.7%
9.0	7.42	40.5%	46.6%
11.2	5.67	54.7%	58.5%
13.2	3.64	71.1%	70.4%
15.2	2.35	81.4%	82.3%
17.0	1.19	90.7%	94.2%
	0.15	98.8%	106.0%

30

【0083】

〔実施例33〕

12.5 g/L、20 g/LのFe、35.9 g/LのCuおよび46.6 g/Lの硫酸を含むPLS溶液3,500 mLを採取した。パルプ状物質を中和するために、石灰スラリーを25% p/vで33 g/Lとなるまで室温で添加した。ヒ素除去銅の効果を有し、鉄が0.1%未満である、石膏が得られた。

40

【0084】

〔実施例34〕

12.5 g/L(0.9 g/LのAs(III))、20 g/LのFe、35.9 g/LのCuおよび46.6 g/Lの硫酸を含むPLS溶液3,500 mLを採取した。パルプ状物質を中和するために、石灰スラリーを25% p/vで36 g/Lとなるまで室温で添加した。ヒ素除去銅の効果を有し、鉄が0.05%未満である、石膏が得られた。

50

## 【 0 0 8 5 】

## 〔実施例 3 5〕

あらかじめ中和した実施例 3 3 の P L S 溶液を、スコロダイトの沈殿工程に供した。ここでは、6 . 8 g の 8 0 % N a C l O <sub>2</sub> の添加により、亜塩素酸ナトリウムを用いて存在する A s ( III ) および F e ( II ) を酸化し、温度を 9 0 まで上昇させ、ドロマイト石灰岩のスラリーで中和して 1 5 % p / v にして、3 0 g / L とした。そして、この酸性度を維持し、一定の攪拌状態を 4 8 時間維持した。その結果、沈殿効率は、A s については 9 9 . 3 % であり、C u については 0 . 9 % に過ぎなかった。残留物は、石膏沈殿を伴い A s 含有量が 2 8 % であるスコロダイトであった。塩化物濃度は、0 . 7 g / L であった。

## 【 0 0 8 6 】

## 〔実施例 3 6〕

4 6 . 6 g / L の硫酸、7 . 4 g / L ( 3 . 0 g / L の A s ( III ) )、1 3 . 5 g / L の C u、および 1 4 g / l の F e を含む P L S 溶液を、石膏の沈殿工程に供し、この混合物を、実施例 3 3 に記載されているように、硫酸の 3 3 g / L とした。ここでは、1 0 0 g / L の N a C l O <sub>1 3 0</sub> m L の添加により、次亜塩素酸ナトリウムを用いて存在する A s ( III ) および F e ( II ) を酸化し、温度を 9 0 まで上昇させ、ドロマイト石灰岩のスラリーで中和して 1 5 % p / v にして、3 0 g / L とした。そして、この酸性度を維持し、一定の攪拌状態を 4 8 時間維持し、これによりスコロダイトを沈殿させた。その結果、沈殿効率は、A s については 9 7 % であり、C u については 1 . 2 % に過ぎなかった。残留物は、石膏沈殿を伴い A s 含有量が 2 4 % であるスコロダイトであった。塩化物濃度は、4 g / L であった。

## 【 0 0 8 7 】

## 〔実施例 3 7〕

4 6 . 6 g / L の硫酸、7 . 4 g / L ( 3 . 0 g / L の A s ( III ) )、1 3 . 5 g / L の C u、および 1 4 g / l の F e を含む P L S 溶液を、石膏の沈殿工程に供し、この混合物を、実施例 3 3 に記載されているように、硫酸の 3 3 g / L とした。ここでは、亜塩素酸ナトリウム 1 2 g を用いて A s ( III ) および F e ( II ) を酸化し、その後、温度を 9 0 まで上昇させ、ドロマイト石灰岩のスラリーで中和して 1 5 % p / v にして、3 0 g / L とした。そして、この酸性度を維持し、一定の攪拌状態を 4 8 時間維持し、これによりスコロダイトを沈殿させた。その結果、沈殿効率は、A s については 9 8 % であり、C u については 1 . 2 % に過ぎなかった。残留物は、石膏沈殿を伴い A s 含有量が 2 5 % であるスコロダイトであった。塩化物濃度は、1 . 6 g / L であった。

## 【 0 0 8 8 】

## 〔実施例 3 8〕

4 6 . 6 g / L の硫酸、7 . 4 g / L ( 3 . 0 g / L の A s ( III ) )、1 3 . 5 g / L の C u、および 1 4 g / l の F e を含む P L S 溶液を、石膏の沈殿工程に供し、この混合物を、実施例 3 3 に記載されているように、硫酸の 3 3 g / L とした。ここでは、第 1 段階では過酸化水素を 5 0 % v / v まで添加し、第 2 段階では亜塩素酸ナトリウムを添加して、存在する A s ( III ) および F e ( II ) を酸化して、これによりスコロダイトを沈殿させた。A s ( III ) の 4 0 % を過酸化水素により酸化し、残りを亜塩素酸ナトリウムで酸化するために、A s ( III ) 1 m o l あたり過酸化水素 0 . 4 4 m o l の割合で過酸化水素を添加し、その後、溶液中の初期 A s ( III ) 1 m o l あたり亜塩素酸ナトリウム 0 . 4 m o l の割合で添加した。酸化後、温度を 9 0 まで上昇させ、ドロマイト石灰岩のスラリーで中和して 1 5 % p / v にして、3 0 g / L とした。そして、この酸性度を維持し、一定の攪拌状態を 4 8 時間維持した。その結果、沈殿効率は、A s については 9 7 % であり、C u については 1 . 2 % に過ぎなかった。残留物は、石膏沈殿を伴い A s 含有量が 2 5 % であるスコロダイトであった。塩化物濃度は、1 . 0 g / L であった。

## 【 0 0 8 9 】

図には、鑄造粉末の浸出溶液と共に作用するときの、亜塩素酸ナトリウムの酸化能を過酸化水素と比較して示す。図 1 および 2 には、亜塩素酸ナトリウムの供給量に対して直線

10

20

30

40

50

的挙動を示すAs(III)の酸化効率とFe(II)の酸化効率を示す。

【0090】

〔実施例39〕

実施例35で得られたヒ素沈殿を走査型電子顕微鏡で分析した。As、Fe、およびOの割合により、スコロダイトFeAsO<sub>4</sub>の化学種の割合を有し、石膏が沈殿の中に存在する結晶が生成される。

【0091】

【表9】

表4. ヒ素沈殿の走査型電子顕微鏡スペクトル

スペクトル	O	S	Ca	Fe	Cu	As
1	41.74	2.07	0.34	22.14	1.72	32
2	45.9	2.14	0.54	20.23	1.64	29.55
3	26.07	27.09	42.74	1.08	-	3.02
4	36.25	1.97	0.25	24.76	1.88	34.89

10

【0092】

〔実施例40〕

実施例35に記載の手順で得られた沈殿について化学安定性試験を行った。その結果、Asの放出が非常に小さいことが示され、これが生成残留物の安定性の理由である。

20

【0093】

【表10】

表5. ドロマイト石灰岩を用いた中和試験において生成された固体廃棄物の安定性試験における放出As濃度

試験	バッチ試験沈殿
TCLP	0.46 ppm
SPLP	0.29 ppm
IMP	0.15 ppm

30

【0094】

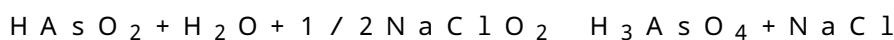
〔実施例41〕

X線回折(図10)およびラマン分光法(図11)で分析した。両分析により、実施例35のヒ素沈殿中にスコロダイトと石膏が存在することが確認された。ラマンスペクトルについて、428、487、629、669、および1018cmにおけるピークは、バサナイト(bassanita)鉱物(CaSO<sub>4</sub>・0.5H<sub>2</sub>O)に対応し、一方、335、807、および893cmにおけるピークは、スコロダイト鉱物(FeAsO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)に対応する。

【0095】

As(III)の化学量論的消費量は、以下のように算出される。

亜塩素酸ナトリウム



【数1】

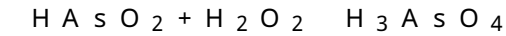
$$\text{化学量論的消費量} = 200 \frac{NaClO_2 \text{モル数}}{As(III)_{start} \text{モル数}} \%$$

40

【0096】

過酸化水素

50



【数 2】

$$\text{化学量論的消費量} = 100 \cdot \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{モル数}}{\text{As(III)}_{\text{start}} \text{モル数}} \%$$

【0097】

Fe(II)の化学量論的消費量は、以下のように算出される。

亜塩素酸ナトリウム



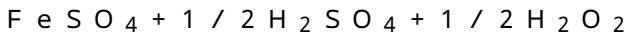
10

【数 3】

$$\text{化学量論的消費量} = 25 \frac{\text{NaClO}_2 \text{モル数}}{\text{Fe(II)}_{\text{start}} \text{モル数}} \%$$

【0098】

過酸化水素



20

【数 4】

$$\text{化学量論的消費量} = 50 \cdot \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{モル数}}{\text{Fe(II)}_{\text{start}} \text{モル数}} \%$$

【0099】

図3は、1.33 g/LのオーダーのAs濃度について、As(III)の酸化反応における化学量論的消費量が、過酸化水素と比較して亜塩素酸ナトリウムにおいてより効率的であることを示す。As(III)濃度が2.61 g/L(図4)および3.96 g/L(図5)に増加するにつれて、亜塩素酸ナトリウムの化学量論的消費量は、過酸化水素の消費量と比較してより効果的である。図1、2、3、4および5の化学量論的消費量は、As(II)の酸化に関して計算したものであるが、実験ではFe(II)も存在していて、これが酸化剤を消費してFe(III)が生成されるため、プロットしたAs(III)の化学量論的消費量が100%を超えていることに留意することが重要である。

30

【0100】

図6および8の場合、低濃度の亜ヒ酸イオンの存在下での鉄(II)イオンの酸化性能は非常に効率的であり、亜塩素酸ナトリウムを用いると化学量論的性能の100%に近づくことに注目されたい。

【0101】

ドロマイト石灰岩を用いた沈殿反応は、この種の炭酸塩中のマグネシウムが石膏を生成することなく酸を中和するため、炭酸カルシウムまたは石灰岩の沈殿反応と比較して、沈殿物中のヒ素含有量を増加させ得る点で有益である。

40

【0102】

亜塩素酸ナトリウムを用いた酸化は、次亜塩素酸ナトリウムを用いるよりもより有益であり、これは、As(III)およびFe(II)を酸化するためにはより大きなモル数の次亜塩素酸ナトリウムが必要であって、そのため、銅に富む最終溶液中の塩化物濃度が上昇するからである。塩化物が多く存在するほど、下流工程において有害となり得る。これが、過酸化水素および亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤の組み合わせにより、銅に富む溶液中の塩化物含有量を減少させることができるが、それでも亜ヒ酸イオンの酸化を最大にし得る理由である。過酸化水素による酸化は、酸化挙動が直線的挙動を示す初期段階で行うべ

50

きであり、一方、亜塩素酸ナトリウムは、酸化を完了させ得る第 2 の酸化剤として使用することができる。

【 0 1 0 3 】

X R D、ラマンおよび走査型電子顕微鏡などの物理的キャラクタリゼーション分析により、ヒ素沈殿中にスコロダイトが存在することが確認された。

10

20

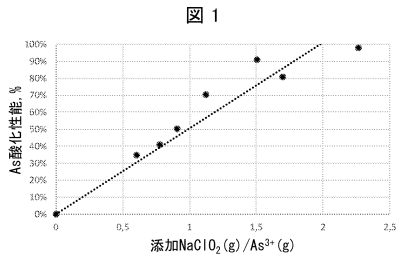
30

40

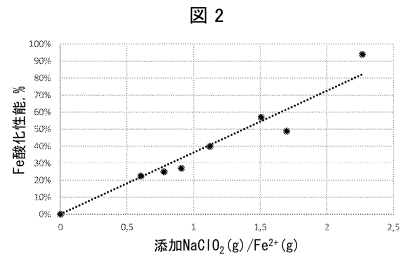
50

【 図面 】

【 図 1 】

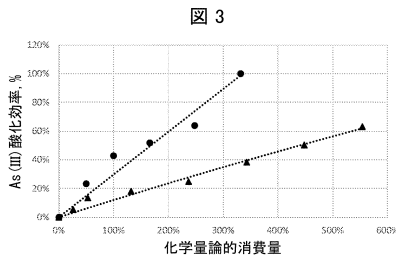


【 図 2 】

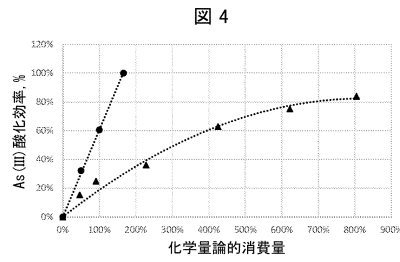


10

【 図 3 】

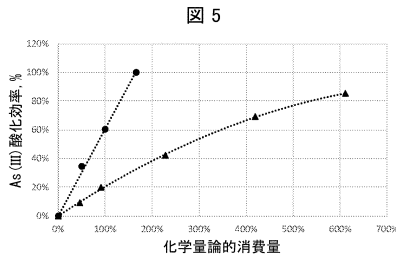


【 図 4 】

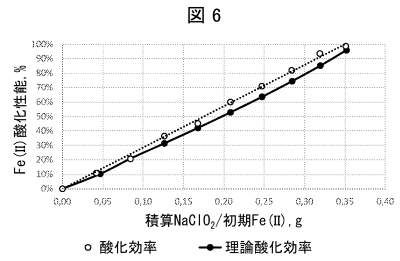


20

【 図 5 】



【 図 6 】

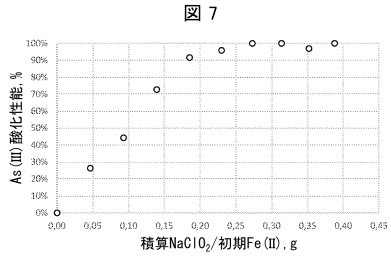


30

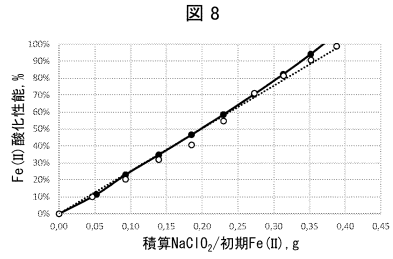
40

50

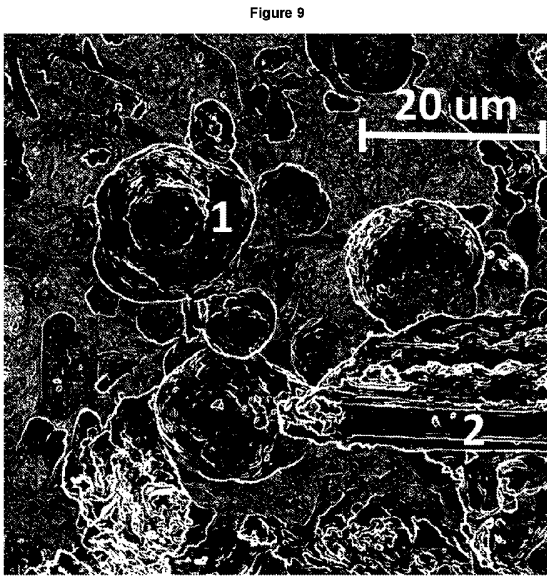
【 図 7 】



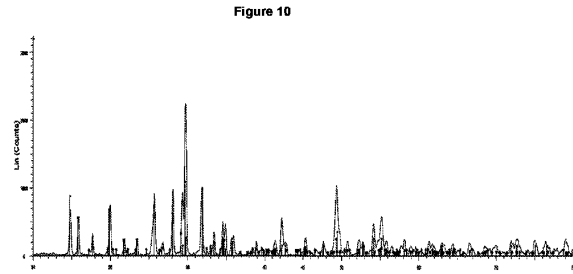
【 図 8 】



【 図 9 】

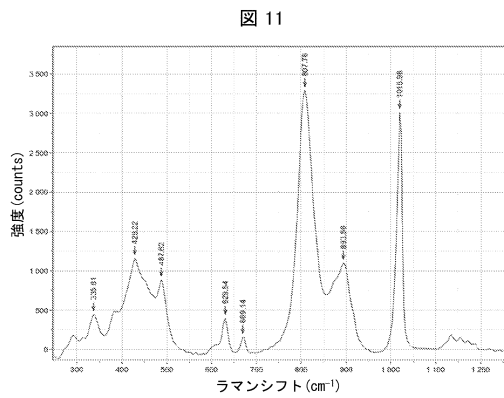


【 図 10 】



10

【 図 11 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
C 2 2 B 3/44 1 0 1 A

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

早期審査対象出願

チリ, サンティアゴ, ラ フロリダ, ロ カーニャス, ラス チルカスル ノルテ 8 0 1 1

(72)発明者 ペソア コンテ, リカルド ミゲル

チリ, パイネ, ホスピタル, ラス アカシアス 1 1 1 0

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 3 7 8 8 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 2 2 7 3 2 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 1 6 4 0 4 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 1 8 7 6 6 3 ( J P , A )  
特表 2 0 1 7 - 5 3 0 9 2 7 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 8 / 0 5 6 3 4 9 ( W O , A 1 )  
中国特許出願公開第 1 0 7 5 4 0 0 0 6 ( C N , A )  
特開 2 0 1 4 - 2 0 5 5 8 4 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 1 G 4 9 / 0 0

C 0 2 F 1 / 6 2

C 0 2 F 1 / 6 4

C 2 2 B 7 / 0 0

C 2 2 B 3 / 4 4