(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年2 月12 日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/019799 A1

(51) 国際特許分類:
B09B 3/00 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
C01G 28/00 (2006.01) *C22B 30/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/070860

(22) 国際出願日: 2007 年10 月25 日 (25.10.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-208432 2007 年8 月9 日 (09.08.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＤＯＷＡメタルマイン株式会社 (DOWA METALS & MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鐙屋 三雄 (ABUMIYA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 ＤＯＷＡメタルマイン株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 佑輔 (SATO, Yusuke) [JP/JP]; 〒0110911 秋田県秋田市飯島古道下川端２１７－９ 株式会社飯島興産内 Akita (JP). 見上 寛信 (MIKAMI, Hironobu) [JP/JP]; 〒0110911 秋田県秋田市飯島古道下川端２１７－９ 株式会社飯島興産内 Akita (JP). 大内 正美 (OOUCHI, Masami) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 ＤＯＷＡメタルマイン株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 哲雄 (FUJITA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 ＤＯＷＡメタルマイン株式会社内 Tokyo (JP). 松本 政義 (MATSUMOTO, Masayoshi) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 ＤＯＷＡメタルマイン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿仁屋 節雄 (ANIYA, Setuo); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋４丁目６番１号 ２１東和ビル３階 Tokyo (JP).

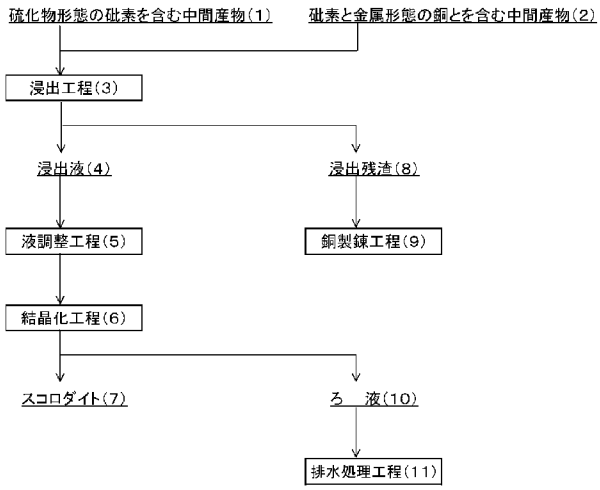
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,

/続葉有/

(54) Title: METHOD OF TREATING NONFERROUS SMELTING INTERMEDIATE PRODUCT CONTAINING ARSENIC

(54) 発明の名称: 砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法

[図1]



(1) INTERMEDIATE PRODUCT CONTAINING ARSENIC IN ITS SULFIDE FORM
(2) INTERMEDIATE PRODUCT CONTAINING ARSENIC AND COPPER IN ITS METAL FORM
(3) LEACHING STEP
(4) LEACHATE
(5) LIQUID REGULATION STEP
(6) CRYSTALLIZATION STEP
(7) SCORODITE
(8) LEACHING RESIDUE
(9) COPPER SMELTING STEP
(10) FILTRATE
(11) WASTEWATER DISPOSAL STEP

(57) **Abstract:** A method of treating a nonferrous smelting intermediate product containing arsenic, comprising the leaching step of carrying out oxidation leaching, in an acid region, of a mixed slurry containing a nonferrous smelting intermediate product containing arsenic in its sulfide form and a nonferrous smelting intermediate product containing arsenic and copper in its metal form to thereby obtain a leachate; the liquid regulation step of adding an oxidizing agent to the leachate so as to oxidize the trivalent arsenic to the pentavalent arsenic, thereby obtaining a regulated liquid; and the crystallization step of converting the arsenic of the regulated liquid to scorodite crystal.

(57) 要約: 硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物と、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物との、混合スラリーを、酸性領域で酸化浸出し浸出液を得る浸出工程と、当該浸出液に酸化剤を添加して、３価砒素を５価砒素へ酸化して調整液を得る液調整工程と、当該調整液中の砒素をスコロダイト結晶へ転換する結晶化工程と、を有する砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法を提供する。

WO 2009/019799 A1

BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), **ユーラシア** (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), **ヨーロッパ** (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— **国際調査報告書**

明 細 書

砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、砒素を含む非鉄製錬中間産物から砒素を抽出し、これを安定な砒素化合物とする砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 砒素を含有する化合物の安定化について、以下の文献が存在する。

特許文献1には、製錬煙灰に含まれる砒素を対象としたスコロダイトの生成方法が記載されている。

[0003] 特許文献2には、硫化砒素の浸出法に関し、硫化砒素を含むスラリーに空気を吹き込みながらアルカリを添加し、pHを5～8に保持しながら砒素の浸出を行うことが記載されている。

[0004] 特許文献3、4は、硫化砒素を酸性領域で溶解する技術に関するもので、硫化砒素殿物から三酸化二砒素（As_2O_3）を製造する方法、さらに、酸性領域での硫化砒素の溶解についての記載がある。

[0005] 非特許文献1は、砒酸鉄、砒酸カルシウム、砒酸マグネシウムの溶解度積について報告している。当該文献によれば、砒酸カルシウムと砒酸マグネシウムとは、アルカリ領域でのみ安定であり、一方、砒酸鉄は中性から酸性領域で安定であり、極少の溶解度がpH3．2で20mg／Lと報告されている。

[0006] 非特許文献2には、砒酸鉄とスコロダイトとの溶解度が開示されている。当該文献によれば、弱酸性領域においてスコロダイトからの砒素の溶解度は、非結質の砒酸鉄のそれより2桁低いことが示され、スコロダイトが安定な砒素化合物であることを開示している。

[0007] 非特許文献3では、硫酸工場排水や製錬排水に含まれる砒素を対象としたスコロダイトの生成方法が記載されている。

[0008] 特許文献1：特開2005－161123号公報

特許文献2：特公昭61－24329号公報

特許文献3:特公昭昭58－24378号公報

特許文献4:特開2003－137552号公報

非特許文献1:西村忠久・戸沢一光:東北大学選鉱製錬研究所報告第764号第34巻第1号別刷 1978. June

非特許文献2:E. Krause and V. A. Ettel, “Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds”Hydrometallurgy, 22, 311－337, (1989)

非特許文献3:Dimitrios Filippou and George P. Demopoulos, “Arsenic Immobilization by Cotrolled Scorodite Precipitation”JOM Dec., 52－55, (1997)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、世界的に非鉄製錬を取り巻く鉱石原料確保の環境は、非常に厳しいものがある。特に、銅製錬の分野においては、非鉄メジャーによる寡占化が進み、さらに中国等の新たな消費大国が出現したことにより、需給が逼迫した状況にある。

当該状況下、各国においては環境分野への規制が強化され、義務化されつつある。本発明者らは、今後は環境と共存できる鉱山開発や製錬所が、産業上重要な使命となるものと考えた。

[0010] ここで、非鉄製錬において懸念される公害には、SO_2ガスによる大気汚染や、砒素による土壌汚染や排水汚染が挙げられる。特に砒素に関しては、将来的に銅鉱石中の砒素含有量が増えることになることから、今までにも増して万全の対策が必要となる。

従来、国内の臨海非鉄製錬所では、クリーン精鉱を処理原料とすることで問題なく操業を行ってきた。しかし、今後、銅鉱石中の砒素含有量の増加が予想されることから、砒素を製錬中間産物として系外へ抜き出し、何らかの形で安定化し管理保管することが必要となると考えた。

[0011] ここで、本発明者らは、上記文献を検討した。

例えば、特許文献3、4とも、溶解の基礎反応は以下である。

$Cu^{2+}+1/3As_2S_3+4/3H_2O=CuS+2/3HAsO_2+2H^+$・・・・(式1)

式1から明らかなように、特許文献3、4に開示された砒素の浸出は、銅溶液と硫化砒素とを、直接反応させて砒素を浸出するものである。さらに、特許文献3、4によれば、銅イオンの確保の為、硫酸銅にて銅溶液を調達するか、または、別工程で銅溶液を作成し、この銅溶液(銅はイオンの状態である。)へAs_2S_3を添加して反応させ、砒素を浸出することが開示されている。これらの反応では酸が発生し、この酸が濃縮していく格好のものである。その為、砒素の濃厚液調製時には、同時に酸濃度の高い液となってしまう。

[0012] 結局、いずれの特許文献および非特許文献に記載された方法とも、非鉄製錬中間産物から砒素を抽出し、これを安定な砒素化合物とする砒素の処理方法としては、課題を残すものであった。

[0013] 一方、将来的に銅鉱石中の砒素品位が上昇し、銅製錬では、排水処理系統で発生する硫化砒素殿物の量が増えるとともに、さらに、銅電解工場への砒素の負荷量も増大していく。このため、銅電解液の浄液工程で発生する砒素が濃縮した製錬中間産物の量も増え、これら中間産物の製錬所内での繰り返し処理は困難となって行くと考えられる。従って、本発明が解決しようとする課題は、これら砒素を含む製錬中間産物から、砒素を安定な形で系外へ抜き出す処理方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、このような状況の下でなされたものである。

本発明者らは、上述の課題を解決するため、鋭意研究を行った結果、非鉄製錬の操業において必然的に発生する中間産物である、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物、および、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物の、2種類の非鉄製錬中間産物を同時に処理する画期的な処理方法に想到し、本発明を完成したものである。

[0015] 即ち、課題を解決するための第1の手段は、

硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物と、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物との、混合スラリーを、酸性領域で酸化浸出し浸出液を得る浸出工程と、

当該浸出液に酸化剤を添加して、3価砒素を5価砒素へ酸化して調整液を得る液調整工程と、

当該調整液中の砒素をスコロダイト結晶へ転換する結晶化工程と、を有することを特徴とする砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

[0016] 第2の手段は、

前記砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物が、脱銅電解スライムであることを特徴とする第1の手段に記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

[0017] 第3の手段は、

前記浸出工程が、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物と、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物との、混合スラリーへ、空気または酸素またはこれらの混合ガスを吹き込みながら、温度を80℃以下とし、pHを1.0以上2.0以下として浸出を行う第1浸出工程と、

次いで、水酸化ナトリウム添加により、pHを2.0以上とした後、pHを非保持のまま、混合スラリーへ、空気または酸素またはこれらの混合ガスを吹き込みながら、温度を80℃以下とし、30分間以上浸出を行う第2浸出工程と、

次いで、温度を80℃以上とし、さらに30分間以上浸出する第3浸出工程とを、有することを特徴とする第1または第2の手段に記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

[0018] 第4の手段は、

前記液調整工程が、40℃以上において前記浸出液へ過酸化水素を添加し、3価砒素を5価砒素に酸化した後、当該反応後液と金属銅とを接触させ、残留する過酸化水素を除去する液調整工程であることを特徴とする第1から第3の手段のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

[0019] 第5の手段は、

前記結晶化工程が、前記液調整後液へ、第一鉄(Fe^{2+})塩を添加溶解し、それを酸化反応させる結晶化工程であることを特徴とする第1から第4の手段のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

[0020] 第6の手段は、

前記酸化反応を、pH1以下の領域で行う事を特徴とする第1から第5の手段のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

[0021] 第7の手段は、

前記酸化反応を、液温度50℃以上において行うことを特徴とする第1から第6の手段のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

[0022] 第8の手段は、

前記酸化反応が、空気または酸素またはこれらの混合ガスを吹き込むものであることを特徴とする第1から第7の手段のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法である。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物と砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物とから、砒素を抽出し、濾過性に優れ且つ安定なスコロダイトの結晶へと処理することが出来た。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、図1に示すフローチャートを参照しながら、本発明を実施するための最良の形態について、1. 砒素を含む非鉄製錬中間産物、2. 浸出工程、3. 液調整工程、4. 結晶化工程、の順に詳細に説明する。

[0025] 1. 砒素を含む非鉄製錬中間産物

硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物(1)とは、例えば、砒素を含む製錬工程水や排水に硫化剤を反応させ回収される殿物である。尚、硫化剤としては、硫化水素、水硫化ソーダ、硫化ソーダ等がある。

砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物(2)とは、例えば、脱銅電解スライムである。

[0026] ここで、脱銅電解スライムについて、さらに詳しく説明する。

当該脱銅電解スライムは、銅電解精製工場において実施される浄液工程(銅電解液に蓄積する砒素等の不純物を、電解採取により回収除去する工程)で、銅、砒素等が泥状の金属として電解析出することで発生する殿物である。この電解採取による

銅電解液の浄液工程は、銅電解精製工場において、一般的に採用されている方法である。従って、当該脱銅電解スライムは、電気銅の品質を確保するために必然的に発生する殿物である。

[0027] 各製錬所では、この脱銅電解スライムを、銅電解精製工場の前工程である乾式銅製錬工場へ戻すことで処理を行っている。しかし、結果として、砒素が、銅電解精製工場と乾式銅製錬工場との間を循環することとなり、当該砒素の最終的な取り扱いが問題である。当該問題は、今後、さらに大きな問題となるものである。

[0028] 2. 浸出工程

浸出工程(3)は、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物(1)や(と)砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物(2)から砒素を抽出し、当該砒素を含む浸出液(4)を得る工程である。

本研究者等は、まず、脱銅電解スライムの酸化溶解を酸性領域で行い、得られた銅溶液を用いて硫化砒素を溶解する方法の検討を行った。

ところが、当該方法にてスコロダイト結晶生成に必要な砒素の高濃度液を得ようとすると、その溶液は強酸溶液になってしまう。例えば、上記(式1)の反応で、砒素濃度が47g／Lの液を調製しようとした場合、その溶液の酸濃度は計算上184g/Lであり、pH換算ではpH－(マイナス)0.57の強酸溶液になる。

[0029] ここで、砒素化合物であるスコロダイトは、強酸領域では生成が困難である。従って、得られた砒素溶液は、pHを調整しpH1程度に中和することが求められる。しかし、この際にNaOHを用いて中和すると、NaOHの使用量が多量となり、pH調整後の液中のNa濃度が高くなる。このため、後述する結晶化工程(6)では溶液の粘性が増大し、攪拌等が不能となり、スコロダイト(7)を得ることは不可能となる。さらに、この浸出方法では、砒素浸出終了時に、溶液中に銅が多量に溶存することとなり、スコロダイト(7)の特性に悪影響を及ぼすことも考えられた。

[0030] そこで、本発明者らは、硫酸やNaOHの使用量を最小に抑え、且つ、砒素の濃厚液の調製が可能となる浸出方法を鋭意研究した。

当該研究の結果、本発明者らは、次の(式2)で例示される反応プロセスに想到した。

$Cu^0+1/3As_2S_3+1/2O_2+1/3H_2O=2/3HAsO_2+CuS$・・・(式2)

(尚、Cu^0とは、金属形態の銅を示す。)

[0031] 上記(式2)で例示される反応プロセスを詳細に検討した結果、当該反応プロセスを用いて砒素の濃厚液を調製する際における、[1]～[3]の課題も明らかとなった。

[1]得られる浸出液(4)が冷却されても、結晶が析出しないこと。これは、実機操業時の濾過時等において、結晶が析出すれば操業不可能となるためである。

[2]最終的に得られる砒素の結晶物(スコロダイト(7))からの不純物、特に、鉛の溶出を抑えること。

[3]当該反応プロセスを用いて砒素濃度が高い浸出液(4)を得るための、金属形態のCu原料の幅広い選定が求められること。

[0032] 上記課題[1]～[3]に対し、本発明者らは以下の発明により、当該課題を解決した。

[1]

得られる浸出液(4)中に含有される砒素において、溶解度が小さい3価砒素から溶解度が大きい5価砒素への酸化を積極的に進める。

具体的には、浸出工程(3)を3段階に分けることで、酸化効率を高めることを可能にした。また、未酸化の3価砒素に対しては、NaOHを、結晶化工程(6)での結晶化に問題のない範囲で当該浸出液へ浸出時に適量添加(具体的には、NaOH添加量を、溶液中のNa濃度が15g/Lを超えない量とする。)することで、3価砒素の溶解度を高めることとした。この時、結晶化工程(6)における浸出液(4)の粘性増加は抑止された。

[0033] [2]

スコロダイト(7)からの溶出元素として、砒素のみならず鉛も問題となる。これは、浸出液(4)中の鉛が、結晶化工程で配合する硫酸第1鉄塩の多量の硫酸根と硫酸鉛を形成し、これがスコロダイト(7)に混入するためと推定される。

浸出液への過量の鉛の溶出を防ぐためには、浸出液(4)中の3価砒素の5価砒素への酸化が90%を超えないように抑え、溶液が過酸化状態となるのを避けること、さらに、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物(1)である硫化砒素殿物と、砒素

と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物(2)である脱銅電解スライムとを、適正配合して反応を行うことで、過量の鉛の溶出を防ぐことが出来た。

[0034] ここで、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物(1)と、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物(2)との適正配合について説明する。

当該適正配合量は、上記(式2)より反応がなされると仮定し、上記反応に必要な量論量のAs_2S_3量を1倍当量としたとき、量論量の1倍当量以上は必要であり、好ましくは量論量の1.1倍当量以上である。このように、As_2S_3を量論量より多く配合することにより、鉛の溶出を低く抑えることが出来る。この現象の理由は不明であるが、As_2S_3を量論量より多く配合することにより、浸出残渣(8)中に存在する単体硫黄量が多くなり、当該単体硫黄が作用するためとも考えられる。

尚、当該浸出残渣(8)は、銅製錬工程(9)へ戻すことが出来る。

[0035] [3]

上述した(式2)で例示される反応プロセスにおいては、金属形態の銅として純銅を用いた場合であっても反応可能といえる。すなわち、屑銅などの純銅を共存させ、硫化砒素パルプを酸性域で酸化浸出させることでも、反応は進むものである。尤も、金属形態の銅に関しては、銅製錬工場において、必然的に脱銅電解スライムが生成している。そして、当該脱銅電解スライムには砒素が濃縮している。従って、当該砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物(2)を銅系原料として用いることにより、砒素の濃縮が容易にできると伴に、処理コストを低減させる観点からも好ましい。さらに、脱銅電解スライム中の銅は、単体としての銅の存在以外に、金属間化合物である砒化銅としての銅の存在が相当量認められる。そして、銅が砒化銅等の合金形態であっても、酸性下において酸化浸出で溶解可能なものであれば銅系原料として利用することが可能であり、これら合金形態の銅の利用も砒素濃度を上げる観点からも、コストの観点からも好ましい。尚、当該砒化銅は、湿式亜鉛製錬の脱砒素工程で発生する場合が多いが、これらの砒化銅は本発明に係る銅系原料として好適である。

[0036] 浸出工程(3)における操作について、さらに、下記に例示する。

第1の浸出工程では、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物(1)と、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物(2)とを混合し、混合スラリーとする。それ

ぞれの非鉄製錬中間産物の配合は、前述のように当該非鉄製錬中間産物に含まれるメタル態様の銅に対して、硫化物形態の砒素が上述した(式2)の反応における量論量の1倍当量以上になるようにする。もっとも金属銅の含有量が不明の場合は、近似的に、銅含有量をメタル態様の銅と仮定してもよいが、これは、硫化砒素に関しても同様である。

[0037] 当該混合スラリーの調製時または調製後において、酸を添加してもよい。酸の添加により、脱銅電解スライムの浸出が促進されるからである。酸は、硫酸が好ましい。酸の添加は、混合スラリーのpHを1～2程度とすればよい、これにより脱銅電解スライムの浸出が十分に行える。特に、pH1程度であれば、後工程である砒素の結晶化工程(6)においても好適である。

[0038] 結局、本発明者らは、第1の浸出工程において上述したようにpHを1～2という、あまり低くない酸性条件下とし、且つ、浸出時の混合スラリーの温度を80℃以下とした場合であっても、十分な酸化浸出が可能であることをも見出した。

[0039] 試験的に、混合スラリーの温度である浸出温度を測定した。浸出時間は120分間とした。原料や配合、浸出条件のpH1～2は、同条件として、浸出温度を90、80、65、50℃と変化させて、最終の浸出率を質量比で求めると、それぞれ91．0％、91．4％、91．6％、91．2％となり、大きな差異はなかった。このように、pHが十分に低い訳でもなく、且つ、液温が高温でもない条件下でありながら、高浸出率が得られる理由として、脱銅電解スライムの1次粒子が10～30μmと非常に細かく、元来、反応性に富んでいるからではないかと推定している。

[0040] さらに注目すべきは、上記(式2)の反応は、酸発生または酸消費のどちらの反応でもないことである。従って、反応の始期において、一旦、浸出pHを設定すれば、当該pHを維持したままで反応が進むと考えられる。しかし実際の反応では、pHが徐々に低下していく。これは、3価砒素の一部が5価砒素へと酸化していくためと考えられる。下記(式3)、(式4)に当該反応を示す。

[0041] $HAsO_2+1/2O_2+H_2O=H_2AsO_4^-+H^+$・・・(式3)

$HAsO_2+1/2O_2+H_2O=H_3AsO_4$・・・(式4)

従って、第1浸出工程では、pHを非保持としながら、当該pHを1～2間に保つため

、上述した浸出率確保の観点と併せて、浸出時pH範囲の保持の観点からも、その条件を精査することが求められる。

(式3)から、反応が進むとpHは低下し、最終的には、1以下になる可能性がある。しかし、上記基本反応式である(式2)を素反応に分解して考えれば、(式5)、(式6)、(式7)であると考えられる。

[0042] $Cu^{0}+2H^{+}+1/2O_{2}=Cu^{2+}+H_{2}O$・・・(式5)

$As^{0}+3/4O_{2}+1/2H_{2}O=HAsO_{2}$・・・(式6)

$Cu^{2+}+1/3As_{2}S_{3}+4/3H_{2}O=CuS+2/3HAsO_{2}+2H^{+}$・・・(式7)

[0043] そうであるなら、pH低下を抑制するためには、(式3)の進行を抑制して酸の発生を抑える、(式5)の進行を促進させて酸を消費させる、(式7)の進行を抑制して酸の発生を抑える、ことが有効であると考察された。

[0044] 以上の考察と、試行錯誤とを重ねた結果、浸出温度を80℃～90℃とすれば、浸出反応の進行と伴にpHの低下幅が大きく、浸出液(4)のpHも1を割り込み易くなり、管理が不安定に成ると共に、第2浸出工程におけるNaOH使用が増加することが判明した。一方、浸出温度を80℃以下、好ましくは70℃以下とすると、浸出反応の進行に拘わらず、pHの低下幅が小さく管理が安定し、浸出液(4)のpHを確実に1～2間に収めることが可能となった。

[0045] この結果、浸出温度を80℃以下とすることで、浸出開始のpHを2弱に設定すれば、第1浸出工程の終了時のpHを常に1以上とすることが出来、浸出時にpHコントロールをせずともpHを1～2間に保つことが出来た。尚、浸出開始時のpH制御は、所定量の硫酸を添加して行う。また、第1浸出工程における浸出率確保の意味から、当該第1浸出工程は、少なくとも30分間以上行うことが良い。

[0046] 第1浸出工程で生成する砒素を浸出した後にスラリーは、さらに第2浸出工程にて浸出を行い、当該浸出液に溶存している銅を除去しつつ、さらに砒素を浸出すると共に、3価砒素を5価砒素へ酸化を進める。

第1浸出工程終了時の浸出液には、銅が数g/L存在しており、これを除去する必要がある。

また、浸出した砒素は、約30％前後が5価砒素へ酸化しているに過ぎない。

[0047] 第2浸出工程では、第1浸出工程で生成し混合スラリーにNaOHを添加し、当該混合スラリーのpHを2.0以上とする。pHを上昇させることにより、3価砒素の5価砒素への酸化が促進される。これは、砒素が、酸性より中性領域へ近づくほど酸化され易いからである。

[0048] 第2浸出工程における混合スラリーの温度は、第1浸出工程と同様に、さほど高温を必要とせず、80℃以下が好適である。一般的には、3価砒素の5価砒素への酸化は、温度が高い程、良好である。しかし、本検討結果は逆である。当該第2浸出工程における混合スラリーの温度は、80℃以下が好適であることの詳細な理由は不明であるが、原料成分の複雑さに起因する可能性がある。

[0049] 試験として、第1浸出工程にて生成した混合スラリーを用い、温度のみを変更した条件で第2浸出工程を施した。

同様の組成を有する原料試料を準備し、第1浸出工程の温度を60℃、浸出時間を120分とした。一方、第2浸出工程の温度を90℃, 80℃, 70℃, 60℃と変化させ、浸出時間は45分間のみとした。浸出温度を90, 80, 70, 60℃でそれぞれの浸出各温度での、第2浸出工程における3価砒素の5価砒素への酸化変換率を調べた。当該3価砒素の5価砒素への酸化変換率の結果を表1に示す。

[0050] [表1]

反応温度	酸化率
(℃)	(%)
90	5.5
80	30.4
70	53.0
60	57.1

[0051] 表1の結果から、80℃以上では、3価砒素の5価砒素への酸化率が激減することがわかった。以上の結果より、第2浸出工程では、浸出温度に上限があり、80℃以下の低い温度であれば、3価砒素の5価砒素への酸化率は高いことがわかった。なお、上述したように、反応全体では(式3)、(式7)の進行によってpHが低下して行く。しかし、pHが1を割ることはなかった。

第2浸出工程の反応時間は、反応の進行を十分保証する観点から30分間以上、

好ましくは45分間以上、実施するべきである。

[0052] 第3浸出工程では、第1および第2浸出工程を経て生成し混合スラリーから、銅を除去する工程である。第1および第2浸出工程を経た混合スラリーは、液中に銅がまだ数100mg/L～1g/L程度残っている。そこで、当該残留する銅を、50mg/L以下に除去する必要がある。これには、第3浸出工程の温度を上げることが効果的であることに、想到した。第3浸出工程の温度は、好ましくは80℃以上とし、30分間以上反応を行うのが良い。銅の含有量が数mg/L程度となる迄、除去されるからである。

[0053] 試験として、第3浸出工程の反応温度のみを変え、最終浸出液中の銅濃度を測定した。原料試料は各試験共同一であり、第1浸出工程は浸出温度60℃、時間120分間、第2浸出工程は、浸出温度60℃、時間45分間とした。この条件で得られた混合スラリー試料を、浸出温度90℃，80℃，70℃、浸出時間は各45分間で浸出試験をした。結果を表2に示す。

[0054] [表2]

反応温度	反応時間	銅濃度
(℃)	(分)	(mg/l)
90	45	1
80	45	6
70	45	233

※表中のmg／lとあるのは、文中のmg／Lと同義である。

[0055] 表2から明らかなように、反応温度が80℃以上になれば、急激に銅の濃度が減少することが判明し、反応温度は80℃以上が好ましいことがわかった。なお、第3浸出工程でもpHは低下する挙動を示すものの、浸出反応終了時点においても、尚、pHは1を割ることがなかった。そして、当該pH値は、後工程にとっても好ましいpHであることが判明した。さらにpHは1を割ることがなかったので、後工程におけるpH調整が簡易になり、pH調整に用いる薬剤の使用量も抑制できた。すなわち、砒素処理をする上で非常に好適な砒素溶解液が得られた。

[0056] 3. 液調整工程

液調整工程(5)は、上記浸出工程(3)で得られた浸出液(4)へ過酸化水素を添加し、当該浸出液(4)中に含まれる未酸化の3価砒素を、5価砒素に酸化する酸化工

程と、当該酸化後液に残留する過酸化水素を除去する脱酸工程とを有する。

[0057] （酸化工程）

本発明者らの検討によれば、空気や酸素ガスは、3価砒素を、ほぼ完全に5価Asへ酸化させるための酸化剤としては酸化力が弱い。ここで本発明者らは、酸化剤として汎用的に使われている過酸化水素（H_2O_2）を採用した。尚、用いる過酸化水素は、30～35%濃度の汎用的に使われているもので良い。

[0058] 当該過酸化水素による、3価砒素の酸化を（式8）、（式9）に示す。

$$HAsO_2 + H_2O_2 = H_2AsO_4^- + H^+ \cdots\cdot（式8）$$

$$HAsO_2 + H_2O_2 = H_3AsO_4 \cdots\cdot（式9）$$

過酸化水素の添加時間は、5分間以上かけておこなえば、一部分解による気泡の発生が抑制され添加効率が上がるが、好ましくは、10分間～15分間が良い。

過酸化水素の添加量は、3価砒素の酸化反応に必要な量論量の1～1.1倍量で良い。

[0059] 過酸化水素による3価砒素の酸化は非常に早く、添加中にpHの低下と反応熱による温度の上昇が観察される。従って、（3価砒素濃度にもよるが、）過酸化水素の添加を65～70℃で開始すれば、添加終了時には温度が80℃近くまで上がっている。

反応時間は、酸化を完全に行う観点から、過酸化水素添加完了後60分間以上かけることが肝要である。

[0060] （脱酸工程）

脱酸工程は、上記酸化工程で得られた酸化後液中に残留する過酸化水素を除去する工程である。

上述した未酸化の3価砒素を、5価砒素に酸化する酸化工程の後、当該酸化後液中に残留する過酸化水素は、その濃度にもよるが、次工程の結晶化工程（6）にて添加する第1鉄塩の一部を酸化するため、スコロダイト（7）生成の観点から好ましくないので、除去することが望ましい。

[0061] 当該酸化後液中に残留する過酸化水素を除去するには、金、銀等の金属のコロイドを添加し、過酸化水素を分解する方法も考えられる。しかし、ハンドリング性やロスによる損失を考えると実操業では不適である。

ここで、本発明者等は、分解ではなく消費による除去という概念に想到し、当該概念を検討した。その結果、当該酸化後液中に残留する過酸化水素と、金属銅とを接触させ(式10)に示す反応で、過酸化水素を消費させて除去する方法が最も合理的であることに想到した。

$$Cu^{0}+H_{2}O_{2}+H_{2}SO_{4}=CuSO_{4}+2H_{2}O\cdots\cdots(式10)$$

反応温度は、反応を完結させるため40℃以上が好ましい。

反応時間は、pHが一定値を示した時点で終了と判断出来る。これは、当該反応が(式10)に示すようにpHの上昇を伴うものだからである。

[0062] 4.結晶化工程

結晶化工程(6)は、液調整工程(5)を終えた液調整液中の砒素を、スコロダイト(7)へと結晶化する工程である。

液調整工程(5)を終えた液調整液中の砒素濃度は、スコロダイト(7)の生産性を考えた場合、30g/L以上の濃厚液であることが好ましく、さらに好ましくは40g/L以上であると良い。

まず、液調整工程(5)を終えた液調整液に対し、第一鉄(Fe^{2+})塩を添加溶解し、室温にて硫酸($H_{2}SO_{4}$)を添加してpH1に調整する。

ここで、第一鉄塩には種々あるが、設備の耐腐食性に負荷をかけず、汎用的な薬剤であることから硫酸第一鉄が好ましい。

硫酸第一鉄の添加量は、鉄純分量として被処理砒素総モル量の1倍当量以上、好ましくは1.5倍当量以上加えれば良いが、コスト面を考えると1.5倍当量で良い。

[0063] 以上の調合をおこなった後、当該液調整液を所定の反応温度まで昇温する。ここで反応温度が50℃以上あれば、スコロダイト(7)が析出可能である。しかし、反応温度が高い方がスコロダイト(7)の粒径が大きくなるので、大気雰囲気下で昇温可能な90～100℃が望ましい。

当該液調整液が所定の反応温度に到達したら、空気または酸素またはこれら混合ガスの吹く込みを開始し、また攪拌も強攪拌とし、気液混合状態をつくり所定の反応温度を保ちながら高温酸化による結晶化反応を進める。

[0064] 当該結晶化反応は2～3時間程度で下記推定式(式11)～(式16)によって殆ど決

定される。液の酸化還元電位も95℃で400mV以上（VS；Ag/AgCl）を示し、砒素の90％以上がスコロダイトへの変換を完了する。

反応の前半

$2FeSO_4+1/2O_2+H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+H_2O$・・・（式11）

$2H_3AsO_4+Fe_2(SO_4)_3+4H_2O=2FeAsO_4\cdot 2H_2O+3H_2SO_4$・・・・（式12）

全反応式（式11）＋（式12）は下式である。

$2H_3AsO_4+2FeSO_4+1/2O_2+3H_2O=2FeAsO_4\cdot 2H_2O+2H_2SO_4$・・・・（式13）

As濃度が低下した反応後半

$2FeSO_4+1/2O_2+H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+H_2O$・・・（式14）

$2/3H_3AsO_4+1/3Fe_2(SO_4)_3+4/3H_2O=2/3FeAsO_4\cdot 2H_2O+H_2SO_4$・・・・（式15）

全反応式（式14）＋（式15）は下式である。

$2/3H_3AsO_4+2FeSO_4+1/2O_2+4/3H_2O=2/3FeAsO_4\cdot 2H_2O+2/3Fe_2(SO_4)_3$・・・・（式16）

即ち、酸化方法にもよるが、反応2～3時間までに、当該溶液のpH、砒素濃度および鉄濃度が急激に低下し、液の酸化還元電位も95℃で400mV以上（VS+；Ag/AgCl）を示す。このことは、当該溶液中の砒素の90％以上が、スコロダイトへの変換を完了したことを示している。その後、結晶化反応を継続しても、当該溶液中に残留する砒素が少量低下するのみで、pHや液の酸還元電位は殆ど変化しない。

尚、結晶化反応を平衡状態で終えるには、当該結晶化反応を5～7時間で完結することが好ましい。

一方、生成する、ろ液（10）は、排水処理工程（11）にて処理すればよい。

[0065] 以上、詳細に説明したように本発明によれば、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物（1）や砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物（2）の両非鉄製錬中間産物を、製錬工程へ繰り返すことなく、同時に処理することが可能となり、しかも含有する砒素は、安定物質であるスコロダイトへ変換させるため、砒素を安定に管理保管が可能となる。これは、将来の銅鉱石中の砒素品位上昇への対応策となること

は無論、環境対策上その効果は甚大である。

実施例

[0066] 以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

＜浸出＞

(第1浸出工程)

表3に品位を示す硫化砒素殿物553wet・gと、表4に品位を示す脱銅電解スライム113dry・gとを、2リットルビーカー(4枚バッフル付き)に測り取り、純水1,210mLを加えスラリー(pH2.48、at26℃)とした。当該配合における硫化砒素の量は、上記(式2)の量論量の約1.3倍相当量である。

尚、当該脱銅電解スライムは、乾燥時に凝結していたものを事前にカッターミルで解砕し、710μmアンダーとしたものを用いた。また、化学分析値は、特に記載ない場合、ICP分析装置を用いて測定した値であり、(%)は、(質量%)の意味である。

[0067] [表3]

元 素	As	Cu	S	Pb	Sb	Zn	Bi	Cd	水分
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
含有量	24.9	25.3	36.4	1.89	0.46	0.52	0.82	0.44	61.8

[表4]

元 素	As	Cu	S	Pb	Sb	Zn	Bi	Cd	Ni
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
含有量	22.6	46.0	2.95	1.34	1.32	0.05	1.26	0.004	0.6

[0068] 次いでスラリーに、95%硫酸(H_2SO_4)を16.3g添加した。この時点ではpH1.47(at.29℃)であった。さらに、当該スラリーを50℃まで昇温した。この時点ではpH1.43(at.50℃)であった。次いで、攪拌を強攪拌とし、ビーカー底部よりガラス管を用い、酸素ガスを、430mL／分で吹き込みを開始し、50℃を維持しつつ120分間浸出を行った。この時点ではpH1.38(at.50℃)であった。ここで、当該スラリーの少量をサンプリングし、液分析を行った結果を表5に示す。

尚、T－Asとは、砒素の全量の意味である。

[0069] [表5]

元 素	T－As	3価As	Cu
	(g/l)	(g/l)	(g/l)
含有量	39.2	25.4	7.9

(注)表中のmg／lは、文中のmg／Lと同義である。

[0070] (第2浸出工程)

第1浸出工程に引き続き、当該浸出スラリーに、500g・NaOH／L濃度のNaOH溶液を61mL添加し中和を行った。この中和直後のpHは3．81(at．59℃)であった。

次いで、浸出温度を60℃へ調整して恒温とし、第1浸出工程と同量の酸素を吹き込みながら45分間浸出を続け第2浸出工程を終了した。この時点ではpH2．26(at．60℃)であった。ここで、当該スラリーの少量をサンプリングし、液分析を行った結果を表6に示す。

[0071] [表6]

元 素	T－As	3価As	Cu
	(g/l)	(g/l)	(g/l)
含有量	42.2	11.3	1.1

(注)表中のg／lは、文中のg／Lと同義である。

[0072] (第3浸出工程)

第2浸出工程に引き続き、スラリーの温度を80℃へ昇温し、80℃に達したら45分間維持しつつ、第1、第2浸出工程と同量の酸素を引き込みながら浸出を行い、第3浸出工程を終了した。この時点ではpH2．03(at．80℃)であった。ここで、当該スラリーの少量をサンプリングし、液分析を行った結果を表7に示す。

[0073] [表7]

元 素	T－As	3価 As	Cu	Na	Pb	Sb	Zn	Bi	Cd	Ni	S
	(g/l)	(g/l)	(mg/l)	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(g/l)
含有量	45.9	11.0	8	11.7	40	113	559	3	413	438	9.2

(注)表中のg／l及びmg／lは、文中のg／L及びmg／Lと同義である。

[0074] また、回収した浸出残渣の重量は、560wet・g(水分64％)であった。当該浸出残渣の水洗後の品位を表8に示す。表8から求めた浸出率は91．8％であった。

[0075] [表8]

元 素	As	Cu	S
	(%)	(%)	(%)
含有量	3.2	51.1	28.7

[0076] ＜液調整＞

(酸化)

第1～第3浸出工程で得られた浸出液1，000mlを、1(L)ビーカーに取った。ここへ、含有される3価砒素を酸化するに必要な1．05倍当量の過酸化水素を添加した。

具体的には、30%過酸化水素水17．5gを、昇温中の当該浸出液が60℃となった時点から添加を開始し、12分間で添加を終了した。この時点で浸出液の酸化還元電位は81℃で526mV(VS;Ag／AgCl)であったが、ここを反応開始とした。尚、攪拌は空気を巻き込まない程度の弱攪拌とした。

酸化反応時における浸出液の温度－pH－酸化還元電位(VS;Ag／AgCl)の推移を表9に示す。

[0077] [表9]

経過	反応開始					反応終了
(分)	0	5	15	30	45	48
温度(℃)	81	80	81	80	80	80
pH	1.94	1.91	1.94	1.91	1.90	1.90
酸化還元電位(mV)	526	483	452	438	414	410

[0078] (脱酸)

液調整に引き続き、上記の酸化反応終液全量を対象として、脱過酸化水素処理を行って、調整後液を得た。

脱過酸化水素剤として、本実施例では試薬1級の銅粉末を用いた。

反応条件は、反応温度を40℃とし、銅粉1．8gの添加直後を反応開始とした。

脱酸時における酸化反応終了液の温度－pH－酸化還元電位(VS;Ag／AgCl)の推移を表10に示す。

尚、脱酸後における調整後液中の砒素濃度は45．3g／Lであり、銅濃度は111m

g／Lと上昇していた。

[0079] [表10]

経過	反応開始	銅粉添加				反応終了
(分)	直前	1	2	3	4	5
温度(℃)	41		42	42	42	42
pH	1.56	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
酸化還元電位(mV)	400	196	185	118	99	88

[0080] ＜結晶化＞

液調整で得られた調整後液を純水で希釈し、砒素濃度を45g／Lに調整した。当該調整液800mLを2Lビーカーに移し、95%硫酸を添加してpH1．15へ調整した。ここへ添加する第一鉄(Fe^{2+})量は、含有される砒素モル量の1．5倍モル量とした。具体的には、試薬1級の硫酸第一鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)を200g測り取り、当該調整液へ添加溶解し、さらに95%硫酸を添加して、30℃でpH1．0へ調整した。

当該溶液を加熱して95℃へ昇温し、次いでビーカー底部よりガラス管を用い酸素ガスを、950mL／分で吹き込み開始し、大気圧下において強攪拌し、気液混合状態で7時間反応させてスコロダイトを生成させた。

生成したスコロダイトの性状を表11に示す。

[0081] [表11]

As沈殿率	スコロダイト							
	水分	組成(%)		溶出値(mg/l)				
(%)	(%)	As	Fe	As	Pb	Cd	Hg	Se
97.3	7.0	31.2	25.2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.1

As沈殿率 ： 液中のAsのスコロダイトへの転換率

溶出値 ： 環境庁告示13号法に準拠

(注)表中のmg／lは、文中のmg／Lと同義である。

図面の簡単な説明

[0082] [図1]本発明の実施形態を示すフローチャートである。

請求の範囲

[1] 硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物と、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物との、混合スラリーを、酸性領域で酸化浸出し浸出液を得る浸出工程と、

当該浸出液に酸化剤を添加して、3価砒素を5価砒素へ酸化して調整液を得る液調整工程と、

当該調整液中の砒素をスコロダイト結晶へ転換する結晶化工程と、を有することを特徴とする砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

[2] 前記砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物が、脱銅電解スライムであることを特徴とする請求項1に記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

[3] 前記浸出工程が、硫化物形態の砒素を含む非鉄製錬中間産物と、砒素と金属形態の銅とを含む非鉄製錬中間産物との、混合スラリーへ、空気または酸素またはこれらの混合ガスを吹き込みながら、温度を80℃以下とし、pHを1.0以上2.0以下として浸出を行う第1浸出工程と、

次いで、水酸化ナトリウム添加により、pHを2.0以上とした後、pHを非保持のまま、混合スラリーへ、空気または酸素またはこれらの混合ガスを吹き込みながら、温度を80℃以下とし、30分間以上浸出を行う第2浸出工程と、

次いで、温度を80℃以上とし、さらに30分間以上浸出する第3浸出工程とを、有することを特徴とする請求項1または2に記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

[4] 前記液調整工程が、40℃以上において前記浸出液へ過酸化水素を添加し、3価砒素を5価砒素に酸化した後、当該反応後液と金属銅とを接触させ、残留する過酸化水素を除去する液調整工程であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

[5] 前記結晶化工程が、前記液調整後液へ、第一鉄(Fe^{2+})塩を添加溶解し、それを酸化反応させる結晶化工程であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

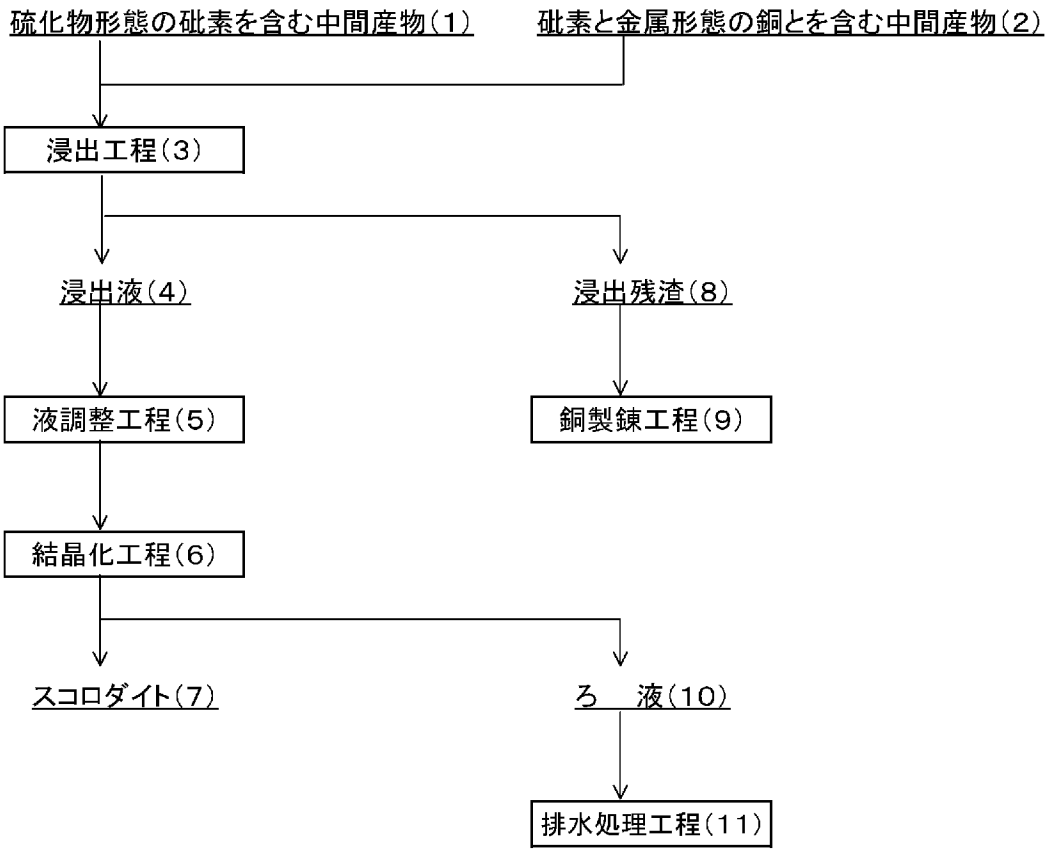
[6] 前記酸化反応を、pH1以下の領域で行う事を特徴とする請求項1から5のいずれか

に記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

[7] 前記酸化反応を、液温度50℃以上において行うことを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

[8] 前記酸化反応が、空気または酸素またはこれらの混合ガスを吹き込むものであることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の砒素を含む非鉄製錬中間産物の処理方法。

[図1]


硫化物形態の砒素を含む中間産物(1)
砒素と金属形態の銅とを含む中間産物(2)
浸出工程(3)
浸出液(4)
浸出残渣(8)
液調整工程(5)
銅製錬工程(9)
結晶化工程(6)
スコロダイト(7)
ろ　液(10)
排水処理工程(11)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B09B3/00(2006.01)i, *C01G28/00*(2006.01)i, *C22B7/00*(2006.01)i, *C22B30/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B09B3/00, C01G28/00, C22B7/00, C22B30/04, A62D3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-328498 A (The University of Tokyo, Dowa Techno Engineering Co., Ltd.), 07 December, 2006 (07.12.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2000-219920 A (Dowa Mining Co., Ltd., Akita Zinc Co., Ltd.), 08 August, 2000 (08.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 6-25763 A (Mitsubishi Materials Corp.), 01 February, 1994 (01.02.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 November, 2007 (21.11.07)	Date of mailing of the international search report 04 December, 2007 (04.12.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-77431 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 09 April, 1987 (09.04.87), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 61-24329 B2 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 June, 1986 (10.06.86), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７０８６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B09B3/00(2006.01)i, C01G28/00(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C22B30/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B09B3/00, C01G28/00, C22B7/00, C22B30/04, A62D3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2006-328498 A （国立大学法人　東京大学，同和テクノエンジ株式会社） 2006.12.07，全文，全図（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2000-219920 A（同和鉱業株式会社，秋田製錬株式会社） 2000.08.08，全文，全図（ファミリーなし）	1-8
A	JP 6-25763 A（三菱マテリアル株式会社）1994.02.01， 全文，全図（ファミリーなし）	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２１．１１．２００７	国際調査報告の発送日 ０４．１２．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｄ　３４３８ 赤樫　祐樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 62-77431 A（住友金属鉱山株式会社）1987.04.09, 全文，全図（ファミリーなし）	1-8
A	JP 61-24329 B2（住友金属鉱山株式会社）1986.06.10, 全文，全図（ファミリーなし）	1-8