

# 湿式処理による含ヒ素製錬中間産物からの 有価金属の分離と $\text{As}_2\text{O}_3$ の回収

戸沢 一光\* 梅津 良昭\* 西村 忠久\*

A Hydrometallurgical Treatment of Arsenic-Bearing Intermediate Products in Smelters: Recovery of Valuable Metals and Arsenic Trioxide. By Kazuteru TOZAWA, Yoshiaki UMETSU and Tadahisa NISHIMURA

A hydrometallurgical treatment of speiss and some arsenic-bearing sulphide mixtures was tested. The principal steps of the process examined here are oxidative ammoniacal leaching, separation of arsenic as  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  from the leach solution, acid dissolution of the precipitate and the reduction of the arsenic to produce  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

The thermodynamic consideration and the leaching test with arsenic sulphide showed that oxidative ammoniacal leaching was applicable to arsenic sulphide and speisses of some metals having a tendency to form their own ammine complexes.

The formation of  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was proved to be an efficient way to separate arsenic from the ammoniacal solution containing ammine complexes of nickel, cobalt and copper.

Finally, the reduction of As(V) in sulphuric acid solution with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and  $\text{SO}_2$  gas was determined. The optimum condition for the reduction of As(V) with the sulphites was at pH of about 1.0 and at approximately  $40^\circ\text{C}$ . With  $\text{SO}_2$  gas, the reaction slowed down when the acid concentration was 1.0 mol/l or more, and the reaction rate was at a constant level up to the initial As(V) concentration of 15 g/l at a given acid concentration.

Based on the data obtained in this work, it was concluded that by this method the materials under consideration could be hydrometallurgically treated with the final product of  $\text{As}_2\text{O}_3$  and ammoniacal solution of the metals originally contained in speisses.

(Received November 9, 1979)

## 1. 緒 言

非鉄金属製錬の中間産物の合理的な処理法の開発は、冶金技術者が直面している重要な課題の一つである。代表的な製錬中間産物である煙灰にしても、発生条件により性質が大きく異なり、各製錬所がそれぞれの条件の下に種々のプロセスを開発し、操業に改善を重ねている。また、スパイスあるいは硫化物殿物などのヒ素を含む製錬中間産物の処理も大きな問題としてとりあげられてきている。

ヒ素を含む製錬中間産物の湿式処理に関連し、著者らは水溶液中の亜ヒ酸イオンの酸化<sup>1)</sup>、ヒ酸塩の溶解度積<sup>2)</sup>について実験を行ない、水溶液からのヒ素の除去について検討を加えてきた。さらに、As-S-H<sub>2</sub>O系の電位-pH図を作成し<sup>3)</sup>、硫化ヒ素の湿式処理に関する基本事項について考察を進めてきた。Pawlekら<sup>4)5)</sup>は、Cu, Co, Niのヒ化物の浸出について一連の実験を行ない、実操業で生じたスパイスの酸素加圧アンモニア浸出が可能であることを報告している。

選鉱製錬研究所報告 第797号 The 107th AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, U.S.A. Feb. 26-Mar. 2, 1978. にて発表

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 戸沢一光, 西村忠久: 日本鉱業会誌, **92** [1066] (1976), 809.

2) 西村忠久, 戸沢一光: 選研集, **34** (1977), 19.

3) 戸沢一光, 西村忠久: 選研集, **34** (1977), 74.

4) H. Fries, J. Gerlach und F. Pawlek: Erzmetall., **18** (1965), 509.

5) J. Gerlach, F. Pawlek und H. Traulsen: Erzmetall., **18** (1965), 605.

本研究では、ヒ素を含む製錬中間産物の新しい湿式処理法を模索する第一歩として、これらのデータをもとに湿式処理法を考え、各工程に関与する反応の中で不明確なものについて実験を試み、この処理法の可能性を検討した結果について報告する。

## 2. 工程の概略と問題点

ここに提案する湿式処理法は Fig. 1 に示す工程からなる。すなわち、Cu, Co, Ni などのアンミン錯体を形成する金属のヒ化物あるいはこれら有価金属を含む硫化ヒ素酸物を酸素加圧アンモニア浸出し、浸出液中の As を  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  として沈殿分離した後、この沈殿を硫酸に溶解し、

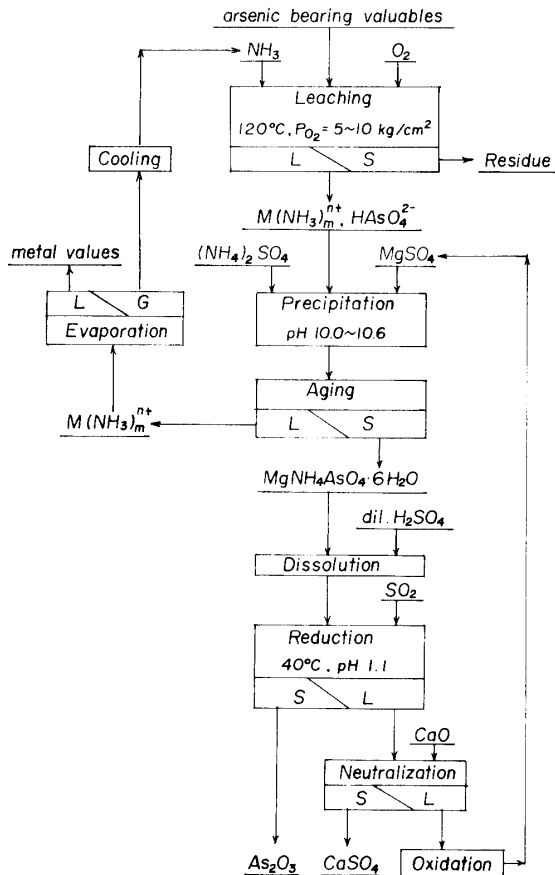


Fig. 1 The skelton flowsheet of the process proposed in this work.

As(V) の化合物として沈殿分離することを考えるから、浸出終了時の浸出液中の As が全て As(V) ( $AsO_4^{3-}$ ) として存在していることも確認する必要がある。

この沈殿を濾過した後の濾液は金属回収工程に送る。マグネシア混液による As(V) の沈殿分離は分析法としても、ヒ素除去法としてもよく用いられる方法であるが、 $MgCl_2 + NH_4Cl$  溶液を用いるのが普通であり<sup>6)</sup>、本法のように  $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$  溶液を用いても同様の効果があること、および  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  沈殿の有価金属による汚染については実験により確認する必要がある。

### (c) 還元による $As_2O_3$ の析出

$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  を硫酸で溶解し、高濃度の As(V) 硫酸酸性溶液を得、ついで As(V) を As(III) に還元すると同時に  $As_2O_3$  の溶解度の小さいこと（水に対する溶解度は、 $25^\circ C$  で  $As_2O_3$  は  $21g/l$ ,  $As_2O_5$  は  $658g/l$  である）を利用して析出回収する。この還元反応については Palmer ら<sup>7)</sup>

As(V) を  $SO_2$  ガスで還元して As を  $As_2O_3$  の形で析出回収する方法である。一方、有価金属のアンミン錯体を含む浸出液は金属回収工程に送られる。つぎに各工程についてヒ素の処理系統を中心に考えてみる。

### (a) アンモニア浸出

スパイス、硫化ヒ素酸物、含ヒ素銅酸物（銅電解の浄液工程で得られる）を酸素加圧アンモニア浸出し、有価金属はアンミン錯イオンに、S は  $SO_4^{2-}$  に、As は  $AsO_4^{3-}$  として溶出させる。各種金属ヒ化物のアンモニア浸出については Gerlach ら<sup>5)</sup> の報告があり、それに基づいて実用可能な浸出条件を設定できる。しかし、硫化ヒ素酸物については全く報告がなく、実験による検討を加える必要がある。また、次の工程で浸出液中のヒ素を  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  なる As(V) の化合物として沈殿分離することを考えるから、浸出終了時の浸出液中の As が全て As(V) ( $AsO_4^{3-}$ ) として存在していることも確認する必要がある。

### (b) $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ の沈殿

未溶解残渣を分離後、溶液に  $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$  溶液を pH 10 付近で滴加し、 $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  の沈殿を生成させて浸出液中の As を沈殿分離し、有価金属はアンミン錯イ

6) L. Erdely: "Gravimetric Analysis, tr. by G. Svehla and I. Buzaz, Pergamon Press. (1965), 165.

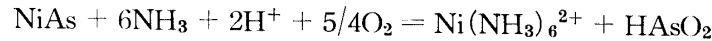
7) B.R. Palmer, F. Nami and M.C. Fuestenau: Metal. Trans. B, 7B (1976), 385.

が SO<sub>2</sub> ガスによる As(V) の還元実験の結果を報告している。しかし、酸濃度の高いことと SO<sub>2</sub> ガスの反応効率については言及していないこともあり、SO<sub>2</sub> ガスの反応効率を中心に酸濃度の影響を確認する必要がある。

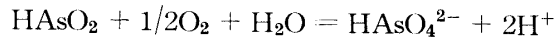
### 3. アンモニア浸出

#### 3.1 ヒ化物、硫化ヒ素の浸出反応

ヒ化物、硫化ヒ素の浸出反応は、M-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系、As-S-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図に基いて考えると便利である。Gerlach ら<sup>5)</sup> の報告によると Ni や Co のヒ化物に比べて Cu<sub>3</sub>As は極めてアンモニア溶液中に溶解しやすい。そこで、ここでは Ni-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図を作成してみると、Fig. 2 が得られる。この図は Ni のアンミン錯イオンとして Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2+</sup> (n=1~6) を考え、[Ni]<sub>T</sub>=[As]<sub>T</sub>=0.1 mol/l, [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]+[NH<sub>3</sub>]=5.0 mol/l, p<sub>AsH<sub>3</sub></sub>=10<sup>-3</sup>atm なる条件での 25°C における電位-pH 図である。NiAs を酸素加圧下でアンモニア浸出するとき、Ni はアンミン錯イオンとして、As は HAsO<sub>2</sub> として溶解しうることを示している。したがって、NiAs の浸出反応は



で示すことができる。HAsO<sub>2</sub> の HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> への酸化については著者ら<sup>1)</sup> がすでに報告したように Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> の存在により著しく促進されることから



によって溶出した As は最終的にはすべて As(V) として存在すると考えることができる。

硫化ヒ素は Fig. 3 に示す 25°C における As-S-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図<sup>3)</sup> ([As]<sub>T</sub>=0.1 mol/l, [S]<sub>T</sub>=0.15 mol/l) から As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が pH 8.5 以上では

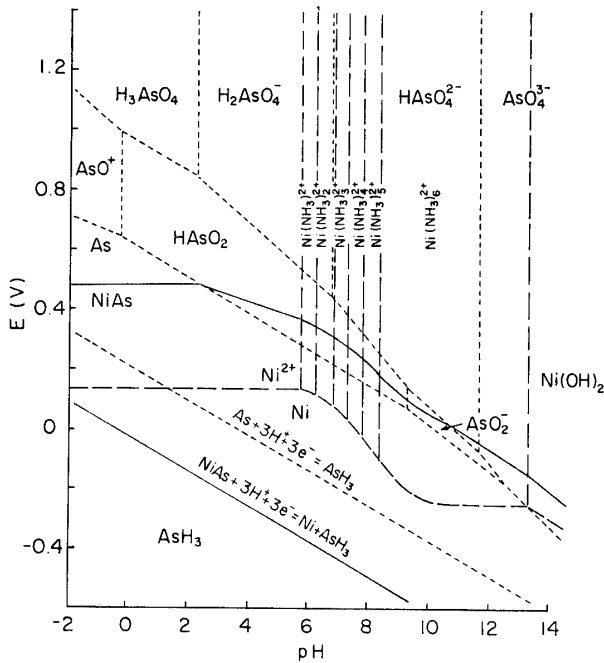


Fig. 2 Equilibrium Eh-pH diagram for the Ni-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C; [Ni]<sub>T</sub>=[As]<sub>T</sub>=0.1 mol/l, [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]+[NH<sub>3</sub>]=5.0 mol/l, P<sub>AsH<sub>3</sub></sub>=10<sup>-3</sup>atm  
 - - - - As-H<sub>2</sub>O system  
 ——— Ni-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system  
 - · - · Ni-As-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system

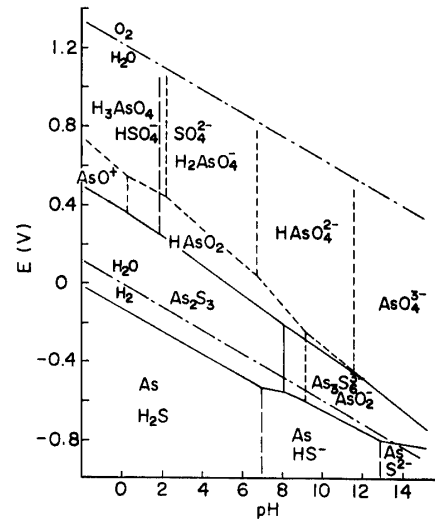
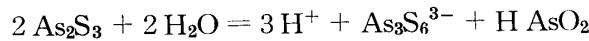


Fig. 3 Equilibrium Eh-pH diagram for the As-S-H<sub>2</sub>O system at 25°C; [As]<sub>T</sub>=0.10 mol/l, [S]<sub>T</sub>=0.15 mol/l  
 - - - - As-H<sub>2</sub>O system  
 ——— S-H<sub>2</sub>O system  
 - · - · As-S-H<sub>2</sub>O system



によって溶解することがわかる. したがって, アンモニア浸出を行なう条件では十分に溶解する可能性がある. しかし,  $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$  の酸化,  $\text{HAsO}_2$  の酸化については実験により確認しなければならない.

### 3.2 $\text{As}_2\text{S}_3$ の浸出および酸化

#### (a) 実験方法

アンモニア溶液 (4mol/l),  $\text{As}_2\text{S}_3$  をオートクレーブに装入, 窒素ガスで容器内の空気を置換した後加熱する. 所定温度に達した時サンプル液を抜き出し, 所要の酸素分圧になるように酸素を圧入し, 以後各浸出時間毎に液を採取し, 未溶解物を吸引濾過によって除去後濾液を分析に供する. この浸出液に  $\text{Br}_2$  水を加えて加熱白煙処理した後, アンモニア水で pH を 10.2 に調整し, マグネシウム混液\*を滴加して  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を晶出せしめる. 吸引濾過しながら稀アンモニア水, 次いでエチルアルコールで洗浄し, 十分に通風乾燥した後沈殿の重量を測定しヒ素溶出量を求めた.

#### (b) 実験結果

窒素雰囲気下で  $120^\circ\text{C}$  まで加熱し, 酸素分圧が  $10\text{kg}/\text{cm}^2$  になるように酸素を圧入した場合のヒ素の浸出曲線を Fig. 4 に示す. 本図および Fig. 5, 6 中の黒ぬりの点は試料液を塩酸で微酸性にした時に  $\text{As}_2\text{S}_3$  が沈殿する, 即ち, 多硫化物イオンの酸化が不十分であることを示している. この浸出曲線からみられるように,  $\text{As}_2\text{S}_3$  はアンモニア水に溶解し, 酸素加圧は溶解反応を加速する効果をもたない. Fig. 5 に, 酸素分圧 5 および  $10\text{kg}/\text{cm}^2$ , 浸出時間 2 時間における浸出率を 80, 100, 120,  $140^\circ\text{C}$  で比較した結果を示した. 温度が高くなるにしたがって浸出率は上昇するが, 酸素圧による差は非常に小さい.

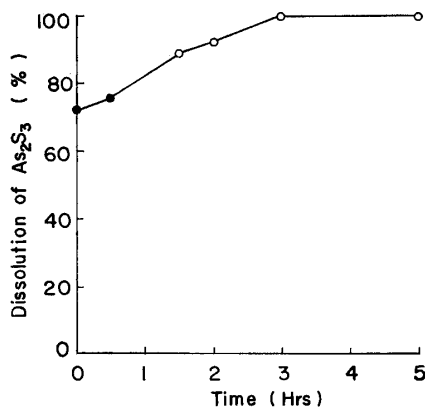


Fig. 4 The dissolution curve of  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $120^\circ\text{C}$ ,  $\text{Po}_2 = 10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ )  
●:  $\text{As}_2\text{S}_3$  or  $\text{S}^\circ$  precipitated on acidifying with HCl

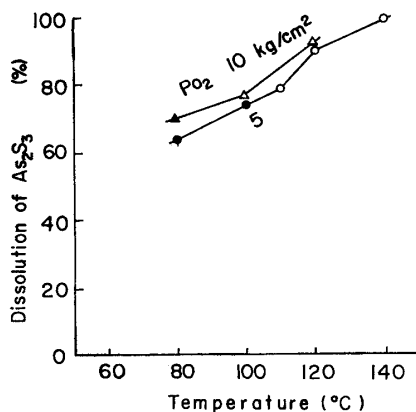


Fig. 5 The dissolution of  $\text{As}_2\text{S}_3$  at various temperatures. (2hr).  
●, ▲:  $\text{As}_2\text{S}_3$  or  $\text{S}^\circ$  precipitated on acidifying with HCl

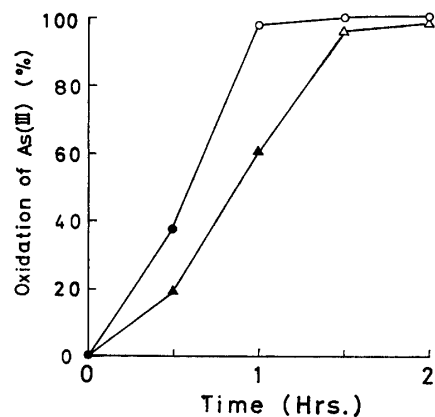
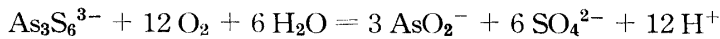
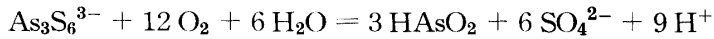
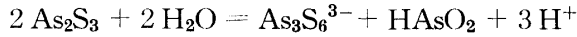


Fig. 6 Oxidation of As(III) polysulphide ion ( $120^\circ\text{C}$ ).  
○:  $\text{po}_2 = 10 \text{ kg}/\text{cm}^2$   
△:  $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$

\* マグネシウム混液は,  $\text{MgSO}_4$  100g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  30g を純水に溶解し, 1l として調整した.

ただし、浸出温度 100°C、酸素圧 10 kg/cm<sup>2</sup> では多硫化イオンの酸化が充分に進んでいるのに対し、5 kg/cm<sup>2</sup> では未酸化の多硫化物が液中に残留している。Fig. 6 は、窒素ガスの下で系を 120°C に 3 時間保ち As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> をアンモニア溶液に完全に溶解させた後酸素を圧入してからの、浸出液中の As(V) の量の時間変化を示している。ヒ素多硫化物イオンの酸化は、酸素圧 10 kg/cm<sup>2</sup> では 5 kg/cm<sup>2</sup> の場合にくらべ約 2 倍の速さで進行している。

以上の実験結果から As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> は



によって酸化浸出するものと思われる。

### 3.3 亜ヒ酸イオンの酸化

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の酸化浸出では、As, S のいずれもが酸化され、最終的にはそれぞれヒ酸イオンおよび硫酸イオンとなる。亜ヒ酸イオンの酸化についてはこれまでも検討している<sup>1)</sup> が、アンモニア溶液中で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および未飽和酸化物イオンである S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> が存在する場合の As(III) の酸化の進行を比較した。

#### (a) 実験方法

亜ヒ酸ナトリウムを用い、10.8 g/l の As(III) を含むアンモニア性溶液を作り、As/S モル比が 2/3 となるように (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> あるいは Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加え、これをオートクレーブに入れ、容器内の空気を窒素で置換した後加熱する。120°C に到達した時に所要の酸素圧になるように酸素圧入し、各浸出時間毎に試料液を採取し、前述の重量法により As(V) を定量して酸化率を計算した。

#### (b) 実験結果

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた場合の As(III) の酸化の進行を Fig. 7 に示した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を添加した場合は酸素圧 5, 10 kg/cm<sup>2</sup> のいずれにおいても As(V) は検出されず、酸化は進行していない。これに対し、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> を含む溶液中では、酸素圧 5 kg/cm<sup>2</sup> で As(V) の量が時間とともにほぼ直線的に増加している。このことは、S の未飽和酸化物イオンが共存すると As(III) の酸化が促進されることを示唆するもので興味深い。S のアンモニア溶液中の酸化の過程は極めて複雑であり、S-O イオン種も多く提案されているが不明な点が多い。S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> が酸化されていく過程で As(III) の酸化に寄与するイオン種が生成するものであろう。この点は今後明らかにすべき大きな課題である。

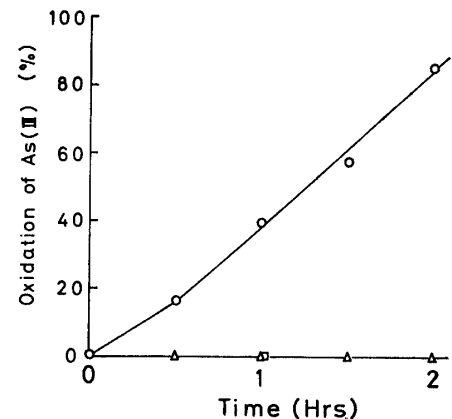


Fig. 7 Oxidation of As(III) in ammoniacal solution

[As] = 10.8 g/l, initial pH = 11.0, 120°C.

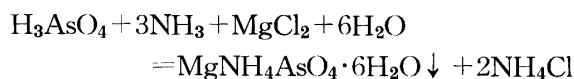
△: NH<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (As/S molar ratio = 2/3), pO<sub>2</sub> = 5 kg/cm<sup>2</sup>

□: NH<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (As/S molar ratio = 2/3), pO<sub>2</sub> = 10 kg/cm<sup>2</sup>

○: NH<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (As/S molar ratio = 2/3), pO<sub>2</sub> = 5 kg/cm<sup>2</sup>

## 4. MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O の沈澱

As(V) の定量法として、



なる反応によって生成する MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O を用いた重量法が知られている<sup>6)</sup>。この塩の溶解度積 K は

$$K = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{AsO}_4^{3-}]$$

で表わされ、過剰の Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の存在により、溶液中に残留するヒ素濃度を低下させることができ、アンモニア

性溶液からのヒ素の除去に有効な方法であることが期待される。しかし、沈殿生成時の溶液の pH により、得られる沈殿が異なる可能性がある。高い pH 領域では  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈殿、低 pH 領域 ( $\text{As}(\text{V})$  の主なイオン種として  $\text{HAsO}_4^{2-}$  あるいは  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  が考えられる) では  $\text{MgHAsO}_4$  あるいは  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  なる沈殿が生ずることが考えられる。このように、アンモニア性溶液中の  $\text{As}(\text{V})$  を  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として沈殿させるには、適当な pH 領域でマグネシウム混液を添加する必要がある。また、本研究で取扱い系においては  $\text{SO}_4^{2-}$  が生成するため、マグネシア混液として  $(\text{MgSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  溶液を使用する。

#### (a) 実験方法

既知量の  $\text{As}(\text{V})$  を含むアンモニア性  $\text{As}(\text{V})$  溶液を調整し、pH 調整後マグネシウム混液を滴加して沈殿を作り十分に熟成させる。吸引濾過によって沈殿を濾別し、濾液中の残留  $\text{As}(\text{V})$  をジェチル・ジチオカルバミン酸銀を発色剤とする比色法によって定量した。

#### (b) 実験結果

$\text{As}(\text{V})$  のアンモニア性溶液にマグネシウム混液を添加した場合、高い pH 領域では  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が、低 pH 域では  $\text{MgHAsO}_4$  あるいは  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  が析出することが予想される。水酸化物の析出は  $\text{Mg}$  の損失につながり、また、低 pH 域では残留ヒ素濃度の低下に対する  $\text{NH}_4^+$  の寄与が失われることになる。 $\text{Mg}$  および  $\text{As}(\text{V})$  を含む沈殿の生成に及ぼす溶液 pH の影響を調べるために、 $\text{As}(\text{V})$  溶液の pH 値を 10.0 付近で変えてマグネシウム混液を添加し沈殿を作成した。得られた沈殿がすべて  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  であるとして沈殿重量から求めた  $\text{As}(\text{V})$  量を実際に検液に含まれていた量と比較し Table 1 に示した。pH 10.5 では実際の値よりも高い  $\text{As}(\text{V})$  量 (捕収率が

Table 1 Precipitation of As at some solution pH values

As(V) added (mg)	pH	weight of precipitate (mg)	As determined (mg)	Recovery of As (%)
37.96	9.6	142.1	36.80	96.9
37.96	10.0	145.7	37.72	99.4
37.96	10.2	143.1	37.06	97.6
37.96	10.5	152.7	39.55	104.2
75.92	10.0	290.4	75.20	99.1
75.92	10.2	292.8	75.82	99.9
189.8	10.0	730.3	189.1	99.6
189.8	10.0	727.2	188.3	99.2
189.8	10.2	735.7	190.5	100.3
379.6	10.2	1445.5	374.2	98.6

Table 2 Recovery of As as  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

As(V) added (mg)	$\text{M}^{2+}$ added (mg)	$\text{Mg}^{2+}$ added (mg)	As(V) remaining (mg)	Recovery of As (%)
50	—	99	0.14	99.7
100	—	99	0.25	99.7
150	—	99	0.22	99.8
250	—	99	0.41	99.8
6480	—	2760	3.0	99.9
6480	—	4420	2.5	99.9
250	$\text{Cu}^{2+}$ : 636	99	0.35	99.8
250	$\text{Ni}^{2+}$ : 196	99	0.25	99.9
250	$\text{Co}^{2+}$ : 197	99	0.48	99.8

100% を超えている) が算出され, pH 9.6 では低い数値が得られている. これは, 高 pH 領域では  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が沈殿し, pH 9.6 では  $\text{MgHAsO}_4$  の混入によるものと考えられる. 本実験では, 沈殿生成時の液 pH を 10.0~10.2 になるように調整して  $\text{As}(\text{V})$  の除去試験を行なった.

種々の  $\text{As}(\text{V})$  濃度の試験液にマグネシウム混液を加えた場合の液中残留ヒ素濃度を Table 2 に示した. この方法により 99.7% 以上の  $\text{As}(\text{V})$  を沈殿分離することが可能であることがわかる. また,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  あるいは  $\text{Ni}$  が共存しても  $\text{As}(\text{V})$  の回収率に影響がみられず, これらの共沈も認められなかった. これらの結果から, アンミン錯体を形成する金属のヒ化物のアンモニア浸出液から  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  として  $\text{As}(\text{V})$  を分離, 除去できることがわかる.

### 5. $\text{As}(\text{V})$ の還元, $\text{As}_2\text{O}_3$ の析出

浸出液から分離した  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の沈殿を稀硫酸溶液に溶解し, 亜硫酸塩または  $\text{SO}_2$  ガスにより還元して  $\text{As}_2\text{O}_3$  を析出させる工程は本法の主要な工程である.  $\text{SO}_2$  ガスによる還元反応については Palmer ら<sup>7)</sup> の報告があるが, 実験に用いた酸濃度が高いこと,  $\text{SO}_2$  の反応効率について検討していないことから, さらに実験による検討を加える必要がある.

#### (a) 実験方法

還元剤として  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  および  $\text{SO}_2$  ガスを用いた. 既知量の  $\text{As}(\text{V})$  を含む硫酸酸性ヒ素溶液を調整して所定温度に保ち, 還元剤  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  または  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  を加える. 所定の還元時間毎に試料液を採取し,  $\text{As}(\text{III})$  の分析に供した. 亜硫酸ガスを用いた場合は,  $\text{As}(\text{V})$  試験液の硫酸濃度を調整して実験温度に保った後, ガラス・ボールフィルターを通して  $\text{SO}_2$  ガスを吹きこみ, この点を還元時間 0 とした. いずれの場合も, 採取した試料液に濃硫酸を加えて還元反応の進行が無視し得る酸濃度とした後加熱し, 溶液中の未反応の  $\text{SO}_2$  を除去した. 次に,  $\text{As}(\text{III})$  を沃度法により定量し, その値から  $\text{As}(\text{V})$  の還元率を算出した.

#### (b) 実験結果

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  および  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  を還元剤として使用した場合の  $\text{As}(\text{V})$  の還元に及ぼす初期酸濃度の影響を Fig. 8 に示す. 図中に Palmer ら<sup>7)</sup> の結果を破線で示した.  $25^\circ\text{C}$  では pH 1 付近で還元

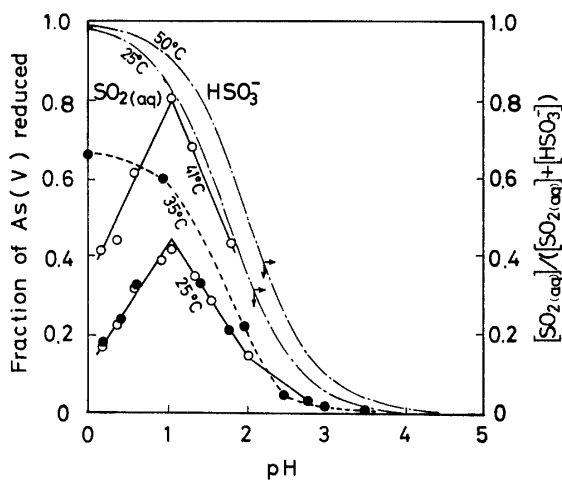


Fig. 8 Reduction of  $\text{As}(\text{V})$  in sulphuric acid solution with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . (initial  $\text{As}(\text{V}) = 1.0 \text{ g/l}$ , 1 hr)  
 —: Present work,  
 ○:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (0.05 mol/l),  
 ----: Palmer *et al.*  
 ●:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.05 ml/l)

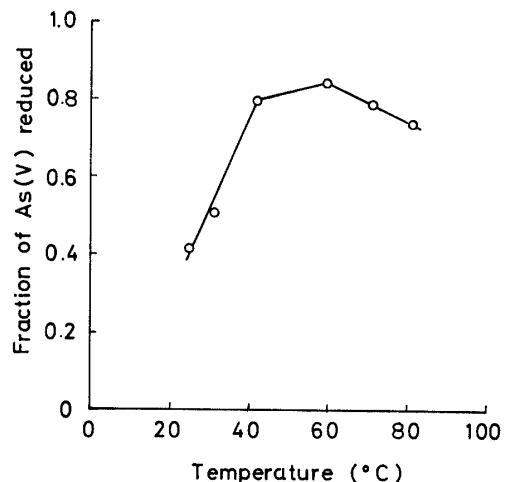


Fig. 9 Dependence of reduction of  $\text{As}(\text{V})$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  on temperature. (initial  $\text{As}(\text{V}) = 1.0 \text{ g/l}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 = 0.05 \text{ mol/l}$ , initial  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.06 \text{ mol/l}$ , 1 hr)

反応の進行が最も速く,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  のカチオンの違いによる効果は認められなかった. 還元反応の進行に及ぼす温度の影響を Fig. 9 に示した. 本実験結果と Palmer らの結果の違いについては別報で詳細に検討する. ここでは, 各温度における還元時間1時間での還元率を比較しているが, 還元率は温度が高くなるにしたがって上昇し  $60\sim 70^\circ\text{C}$  で極大値に到達, それ以上の温度では低下している. これは, 温度の上昇に伴う化学反応の速度の増大と溶液中に存在する  $\text{SO}_2$  濃度の減少という相反する因子が拮抗する結果であると考えられる.

次に,  $\text{SO}_2$  ガスによる As(V) の還元反応に及ぼす初期硫酸濃度, As(V) 濃度および温度の影響を調べた.

還元に及ぼす溶液の初期 pH 値および硫酸初期濃度の影響を Fig. 10 に示した. また Fig. 10 には還元率の進行に伴う溶液 pH の変化も示してある. 初期 pH 値が  $1.0\sim 10.1$  では還元反応は初期 pH 値に依存しないが, 硫酸の初期濃度が  $1\text{ mol/l}$  を超えると酸濃度の上昇に伴って還元率の進行が遅くなる傾向が顕著にみられる.

Fig. 11 は還元反応に及ぼす As(V) の初期濃度の影響を示したものである. 本装置で  $300\text{ ml/min}$  で  $\text{SO}_2$  ガスを供給した場合, As(V) 初期濃度  $1.0, 5.0, 15.0\text{ g/l}$  に対しいずれも同様な還元・時間曲線が得られた. 図中, 直線は供給した  $\text{SO}_2$  と溶液内のヒ素のモル比の時間変化を示している. 本実験で As(V) の還元が終了した時間 (1時間) でみると,  $\text{SO}_2/\text{As}$  モル比は As(V) 初期濃度  $1.0, 5.0, 15.0\text{ g/l}$  に対しそれぞれ  $120, 24, 8$  となり, 高濃度のヒ素溶液を処理した方が  $\text{SO}_2$  ガスの反応効率がよくなることわかる.  $1.0\text{ g/l}$  の As(V) 溶液における還元反応に及ぼす温度の影響を Fig. 12 に示した. 直線上の点は各温度での還元終了までに供給した  $\text{SO}_2$  ガスのモル数と溶液中のヒ素のモル数の比を示したものである. 反応速度は温度の上昇に伴って増大し,  $\text{SO}_2$  の反応効率も上昇している.

しかし, 還元終了までに要する時間をみると,  $41^\circ\text{C}$  と  $61^\circ\text{C}$  では大きな差がみられず, 亜硫酸塩を用いた場合と同様に  $40^\circ\text{C}$  付近が As(V) の還元に適当な温度であると考え

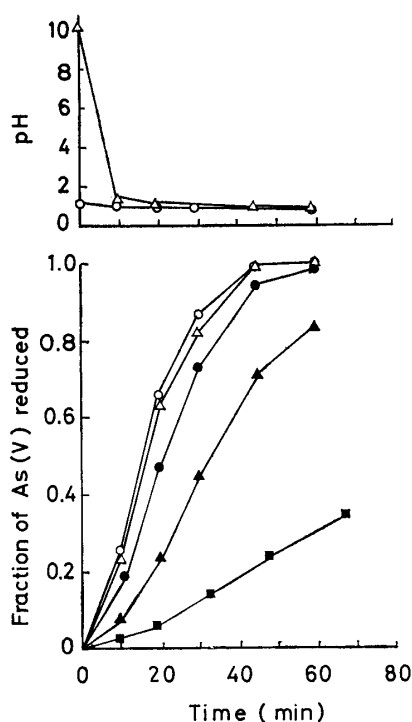


Fig. 10 Effect of the initial acid concentration on the reduction of As(V) with  $\text{SO}_2$  gas initial acid concentration.

$\Delta$ : pH=10.1,  $\circ$ : pH=1.0,  $\bullet$ :  $0.35\text{ mol/l}$ ,  $\blacktriangle$ :  $1.88\text{ mol/l}$   $\blacksquare$ :  $3.75\text{ mol/l}$

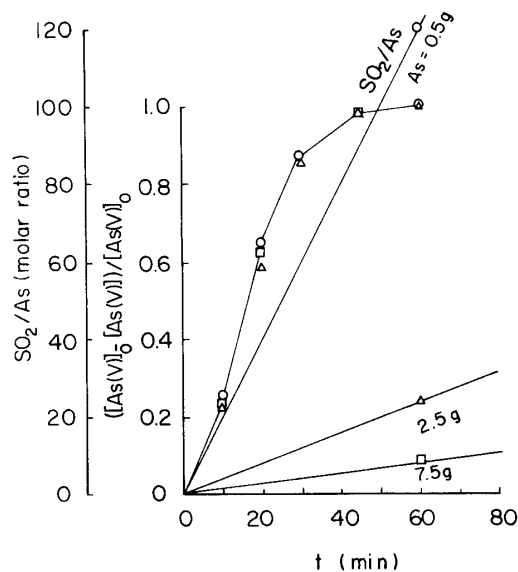


Fig. 11 Effect of the initial As(V) concentration on the reduction.

(initial pH=1.1,  $500\text{ ml}$ ,  $\text{SO}_2=300\text{ ml/min}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )



られる。

これらの結果を総合すると、硫酸溶液中の  $As(V)$  の  $SO_2$  ガスによる還元には  $40^\circ C$ 、 $pH 1.0$  付近が最適な条件であるといえよう。 $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  を稀硫酸で溶解し、この条件で  $SO_2$  ガスを吹きこみ純度  $99.9\%$  以上の  $As_2O_3$  の結晶を得、本法がヒ素を  $As_2O_3$  の形で回収するために有効であることを確認した。

### 6. 含ヒ素製錬中間産物のアンモニア浸出を含む湿式処理による $As_2O_3$ 製造の系統図について

以上の実験結果を基にして含ヒ素製錬中間産物のアンモニア浸出後  $As_2O_3$  を還元析出させるに至る各工程を組み立てると先に Fig. 1 で示した系統図が得られる。

ここで提案、試験した方法は以下のような問題点を有している。

(i) ここでは酸素加圧浸出を考えているが、含ヒ素銅殿物、鉄含有量の少ないスパイスの処理には Arbiter 法の浸出槽<sup>8)</sup>あるいは今井らの報告<sup>9)</sup>にあるターボ・エアレータを参考にし、酸素効率のよい浸出槽を考えると、高圧の酸素を使用する必要がなくなると思われる。

(ii)  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  の溶解度積を求めて沈殿分離の完全のため定量的な条件を決める必要がある。しかし、この方法はかなり完全な方法と考えられる。

(iii)  $SO_2$  ガスによる  $As(V)$  の還元反応機構については詳細な実験が完了しており<sup>10)</sup>、問題はなく有効な方法と考えている。

(iv)  $As_2S_3$  を処理する場合には S バランス上  $CaSO_4$  として系外に抜き出す必要があり、S の未飽和酸化物イオンの酸化、 $As(III)$  の酸化のための安価な酸化剤の選択が問題となる。また  $As$  により汚染されない  $SO_4^{2-}$  の系外への除去も考えねばならない。

(v) 不純物、とくに  $Bi$ 、 $Sb$  などの挙動について、今後検討する必要がある。

## 6 結 言

ヒ素を含む製錬中間産物の湿式処理法として、酸素加圧アンモニア浸出、浸出液からのヒ素の沈殿分離、沈殿の再溶解および還元からなる方法を考え、各操作に含まれる反応の概略を知るために実験を行ない、本法の適用の可否を検討した。得られた結果は次の通りである。

1.  $Cu$ 、 $Co$ 、 $Ni$  等のスパイス、含ヒ素硫化物の酸素加圧アンモニア浸出が可能であり、ヒ素は5価に酸化される。
2.  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  の生成により、ヒ素を有価物を含む浸出液から分離できる。
3. 沈殿を稀硫酸溶液で溶解後、 $(NH_4)_2SO_3$ 、 $Na_2SO_3$  および  $SO_2$  ガスで還元し、ヒ素を  $As_2O_3$  の形で回収でき、還元最適条件は  $pH \approx 1.0$ 、 $40^\circ C$  程度であると考えられる。

本研究に対しては、昭和48年度一般科学研究費補助金、昭和50年度総合研究「製錬中間産物の湿式処理」の援助ならびに日本鉱業振興会からは4年にわたる研究費の援助を受けた。ここに厚く謝意を表す。また、常に有益な助言と励ましを載いた本研究所教授矢沢彬先生に感謝の意を表す。

8) M.G. Kuhn, N. Arbiter and H. Kling: CIM Bull., 67 (1974), 62.

9) 今井貞美, 杉本誠人: 昭和53年度日本鉱業会秋季大会, p-4.

10) 西村忠久, 戸沢一光: 日本鉱業会誌投稿予定

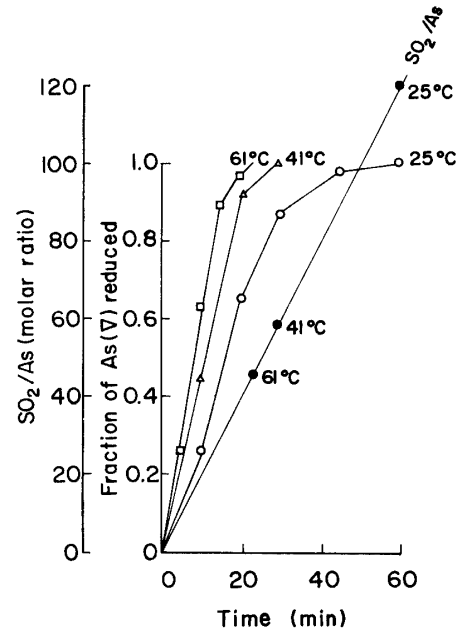


Fig. 12 Effect of temperature on reduction of  $As(V)$ .  
( $As(V)$ : 1.0 g/l, initial  $pH = 1.0$  300 ml  $SO_2/min$ )