銅製錬における砒素の回収と高純度化について*

寺 山 恒 久¹

[UDC 669.331/669.34:669.778]

Arsenic Recovery and High Purity Arsenic Metal Production from Arsenic Residues of Copper Smelting Process

by Tsunehisa TERAYAMA¹

Copper smelting capacity in Japan was quickly expanded in line with remarkable economic growth in late '60s to early '70s. Annual copper concentrate requirement was also trippled during this period compared to the previous decade.

Under these circumstances, with increment of high impurities in copper concentrate processing amount, impurity elements input to a copper smelting complex such as As, Sb, Bi, had been increased not only from the stand point of quality but also the processing volume.

Arsenic in copper concentrate is basically distributed to process exhaust gas and copper anode. Most of arsenic which was distributed to gas phase was fixed as arsenic sulfide and piled up, and the remaining arsenic in anode was fixed as copper arsenide during purification stage of electrorefining, though some part was recycled in complex.

Sumitomo Metal Mining has made many R&D efforts to recover and separate arsenic from the process to cope with the growth of arsenic input to the complex.

As a result of these R&D works, Sumitomo developed original process to start a commercial production of copper arsenate in 1971. In 1973, arsenic trioxide was also started to produce in a perfect hydrometallurgical way. Finally, Sumitomo succeeded in establishing to the purification technique of high purity arsenic metal from Arsenic trioxide.

These series of technical developments, Sumitomo accomplished the stable operation of copper arsenate, arsenic trioxide, and commercial production of high purity arsenic metal.

In actual design and operation Sumitomo paid close attention to safety, hygiene, and cleanness of the plant to prevent arsenic exposure to workers, and solved these problems.

1. Managing Director, General Manager of Non-Ferrous Metal Division
SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

1. は じ め に

昭和40年代の日本の銅製錬業は、高度成長に歩調を合わせて大幅に増強された。各製錬所は大型化、省力化され、世界の最先端を行く大型近代製錬所に変貌した。

原料銅精鉱の年間処理量は、図1に示すように昭和39年の115万tから昭和48年には330万tと約3倍に上昇し、電気銅の生産量も図2に示すように急上昇した。

しかし、同時に銅精鉱処理量の増加につれて、砒素、アンチモン、ビスマス等の不純物の高い精鉱の割合も増加し、物量と品位の両面から不純物のインプット量が増加することとなった。

当社も、その例外ではなく、特に砒素は図3に示すように著しく増加した。

原料銅精鉱中の砒素は、主として排ガス中とアノード中に分配

されるが、当時、排ガス中の砒素は硫化砒素酸化物として固定され、積立てられていた。またアノード中の砒素は、電解精製の浄液工程で砒化銅のスライムとして固定され、一部は製錬工程に繰り返されるが、大部分は、これもまた積立てられていた。

これら含銅砒素酸化物の増加は、貯蔵庫の度重なる新設、銅の仕掛増といったコスト・アップを招き、砒素を積極的に回収、製品化することに拍車をかけることとなった。

一方、これを実現するための技術については、砒素のインプット増に対応すべく、東予製錬所操業開始の昭和46年当時から、砒素の製品化について研究開発を進めた。

そして、これらの研究成果を基に当社独自のプロセスを開発し、パイロットテスト開始10年後の昭和56年に砒化銅を初めて商品化した。

次いで、昭和58年に砒素の製品として最も汎用性のある高純度亜砒酸の製造を開始し、更に、翌59年には、GaAs等の化合物半導体の需要に応えるべく、この亜砒酸を原料として高純度金属砒

* 平成元年3月31日、本会総会において第63回渡辺賞を受賞された。

1. 正会員 住友金属鉱山(株)常務取締役製錬事業本部長

図1 日本の銅精鉱年度別処理量推移

図2 日本の電気銅生産能力と実績推移

図3 銅精鉱中の砒素の年度別処理量推移

素の生産を開始し、一連の砒素の商品化に成功した。

これら一連の研究開発および実用化に当っては、終始一貫して砒素による公害の防止を第一義として進め、この点についても満足すべき結果を得ている。

以下、その概要について述べる。

2. 砒素の回収と高純度に対する基本的考え方

毒劇物である砒素の回収と商品化には種々の困難が伴うことが予想されたが、一方では、木材防腐剤としての需要をはじめ、将来的には、先端分野において化合物半導体、光関連材料としてのニーズもあり、それらに応えるべく真正面から取り組むことにした。

以下に、技術開発および工業化に当って特に留意した点について述べる。

2・1 安全でかつ無公害プロセスの開発と工業化

研究開発から工業化まで、終始一貫して砒素による公害の防止を第一義として進めた。

(1) 湿式プロセスの採用 乾式法は、工程全般を通じて乾燥状態の亜砒酸等を取り扱うことになり、作業環境の確保に多大の困難を伴うことが予想される。そこで、研究開発の段階から粉塵の発生のない湿式プロセスを基本プロセスとして採用することとした。

(2) 自動化・無人化の徹底的な推進 作業者が、砒素含有物と接触する機会をなくすべく、考えられる技術を最大限に織り込むこととした。

例えば、次のようなことを取り入れた。

- 遠隔操作システムの採用
- 亜砒酸の乾燥・充填工程の完全防塵、完全自動化
- 固液分離工程での全自動フィルタプレスの採用
- モニタテレビによる監視システムの採用

(3) 異常時対策 操業中の万一の事故に備えて、緊急措置、連絡、救急対策に万全を期すこととし、このために主として次のような設備を設置した。

- 緊急プラント停止装置
- 高純度金属砒素製造工程でのガス漏洩検知・換気および自動散水装置
- プラント内放送設備、ポケットベル、警報装置等の緊急連絡設備
- 救急用シャワー設備

(4) 衛生管理の徹底 作業者の健康を確保するため、以下のような衛生面の対策を講じた。

- 年2回の特殊健診とこれに基づく就業管理

- プラント内作業者専用の更衣室、風呂、洗濯機の設置

- 専用作業衣の着用

- 休憩室以外での喫煙の禁止

(5) 教育の徹底 作業者に対する作業標準、規定類の教育はもちろんのこと、外注業者も含めて、砒素の性状、取り扱い、異常時の処置について教育を徹底した。

(6) 製品等の管理の徹底 関係者以外のプラント内への出入の禁止、倉庫および輸送での製品の散逸や盗難の防止等を徹底した。

- プラントのフェンスによる防御
- 遠隔操作施設式出入口扉の採用
- 部外者侵入検出および警報装置の設置
- 十分な強度を有する製品缶と、それを入れるコンテナの2重梱包方式の採用
- 輸送時の追跡調査が可能な輸送伝票方式の採用

2・2 砒素の回収と高純度化

砒素の製品化が、単なる中間生成物からの遺利の回収に終ることなく、製品の高純度化を計ることにより、化合物半導体や光関連材料等の高機能材料原料として、世の中のニーズに対応することを目指した。

3. 砒素製品の研究開発から工業化までの経緯

砒素の回収に関する研究開発は、昭和46年より開始した。その後、特に亜砒酸については、常圧抽出法、加圧抽出法、アルカリ抽出法等の種々のプロセスについて、研究開発およびパイロットテストを繰り返して、最適プロセスを追求した後、工業化を行なった。

図4にその経緯を示す。

4. 銅製錬における砒素の挙動

図5のフローシートに示したように、銅精鉱に含有される砒素

図4 砒素製品の研究開発から工業化

図5 銅製錬の概略フローシート

は、従来硫化物および脱銅スライム中に固定され、積立てされていた。

今回図5の破線内に示した砒酸銅、亜砒酸および高純度金属砒素と一連の技術を自社開発し、工業化に成功したので以下にその概要を述べる。

5. 砒酸銅の製造

5・1 プロセスの特徴

砒酸銅の製造プロセスの特徴は、以下の通りである。

- (1) 湿式処理プロセスであり、良好な作業環境が確保できる。
- (2) 脱銅スライム中の砒素だけでなく、銅分も製錬工程に繰り返すことなく製品化できる。
- (3) 脱銅スライムからだけでは不足する砒素は、硫化物の抽出で補い、脱銅スライム、硫化物両者の処理が可能である。
- (4) プロセスが、ターボエアレータによる酸化抽出と抽出液の中和の2段と、シンプルである。

5・2 製造フローシートと操業状況

砒酸銅の製造フローシートを図6に示すが、大きく3つの工程に大別される。

(1) **銅、砒素抽出工程** この工程では、次式で示される反応が起こるが、脱銅スライムはCu、Asが主成分で、その他に少量のSb、Biを含有する微細な粉状であり、容易に硫酸による酸化抽出が可能である。この時、Cu、Asは抽出され、Sb、Bi等は残渣に残る。得られる抽出液は、Cu 80~100 g/l、As 20~40 g/lである。

(2) **砒素抽出工程** 脱銅スライムからの抽出だけでは不足する砒素を補うため、硫化物をNaOHで砒素だけ選択的に抽出する。

図6 砒酸銅製造フローシート

抽出液中のAs 30~40 g/lとし、残渣にはS⁰とCuS等が残る。

(3) **中和工程** 中和に先立ち、銅、砒素抽出液と砒素抽出液の銅および砒素をCu/As=1.3~1.45に収まるように、各々の抽出液を混合調整する。調整液中のCu 30~40 g/lにし、NaOHで中和して銅および砒素を沈殿析出させるが、その時主に砒酸銅が析出するが、余剰のCu²⁺は最終的にCu(OH)₂として沈殿する。この沈殿物を、フィルタプレスで汙別した後、水洗いして砒酸銅の製品とする。

また湿潤状態のものが製品となるので、水分率の安定化が重要な品質になっている。

5・3 生産能力と主要設備

- (1) 生産能力 160 t/月
- (2) 主要設備

砒素製品の工業化第1号であり、慎重な設計のもと設備の選択を行なった。

主要設備は表1に示す通りである。

5・4 製品品質と用途

砒酸銅は、商品名C-140で表され、その規格は表2に示した通りである。

製品は、クロム酸水溶液に簡単に溶解するので、木材防腐剤であるCCA系(Chromium Copper Arsenic系)薬剤の調合が、極

表1 主要設備概要

設 備	基 数	仕 様
反応槽		
銅・砒素抽出槽	1	6.4 m ³ SUS 316+耐酸レンガ
砒素抽出槽	1	16 m ³ SUS 304 L
中和槽	1	10 m ³ SUS 304
フィルタプレス	3	1.0 m×1.0 m FRP 汙板全自動

表2 砒酸銅（商品名 C-140）の品質

成分	規格	分析例
Cu	14 wet%以上	17.9 wet%
As	10 "	13.2 "
Cu/As	1.30~1.45	1.36 "

めて容易である。

また Cu/As 比は、1.3~1.45 の範囲で自由にコントロール可能である。

6. 亜砒酸の製造

6.1 プロセスの特徴

亜砒酸の製造プロセスでは、以下の4点の特徴を有する。

(1) 従来の乾式プロセスに対し、独自技術による完全湿式処理の住友プロセスである。

(2) 全工程のクローズド化、遠隔操作システム、製品の完全防塵の乾燥・充填システム、全自動フィルタプレス等の採用により、環境汚染防止を計り、良好な作業環境を確保した。

(3) 各工程で不純物除去を行なうことにより、電子材料向に対応できる高品質の亜砒酸が得られる。

(4) 高温、高スラリー濃度、高硫酸濃度という、比較的厳しい条件なので、耐熱性、耐蝕性、耐摩耗性を十分配慮した。

6.2 製造フローシートと操業状況

亜砒酸の製造フローシートを図7に示すが、大きく4つの工程に大別される。

(1) 銅抽出工程 酸化銅を後述する置換工程、還元晶析工程で副生する硫酸を使用して銅を抽出する。

反応式は、下記の通りである。

(2) 置換抽出工程 硫化砒素酸物を銅抽出液を使用して、砒素を下記の反応により抽出する工程である。

この工程では、終液中の Cu^{++} 濃度を一定範囲内に抑えることで、砒素の置換不足、直接実収率の低下を防いでいる。

図7 亜砒酸製造フローシート

図8 置換抽出操業

また抽出液中の HAsO_2 を冷却することで、 As_2O_3 として沈殿させる。

操業方法は、約2時間で置換抽出を終え、その後、20℃まで冷却されて、溶解度の差によって砒素は亜砒酸として析出する。

(3) 酸化抽出工程 As_2O_3 と CuS が、主成分の置換残渣からAsを溶解度の高い H_3AsO_4 (As^{V}) として、酸化抽出する工程である。

この酸化反応槽は、強力な攪拌とエア吹き込みにより、反応促進を計っている。その際、酸化速度は反応温度および銅イオン濃度の上昇によって促進されるが、硫酸濃度およびスラリー濃度の上昇は、反対に抑制される傾向を持つ。

抽出液のトータル砒素濃度は、60~70 g/l に調整し、全自動フィルタプレスでろ過した後、活性炭カラム、精ろ過を通過して、次工程へ送られる。

(4) 還元晶析工程 この工程では、酸化抽出液中の H_3AsO_4 (As^{V}) を溶解度の低い HAsO_2 (As^{III}) に還元する事により析出させている。

還元剤としては、 SO_2 濃度7~8%の精製された銅製錬ガスを使用する。

また生成した硫酸は、置換終液とともに銅抽出に繰り返される。

精製亜砒酸は、遠心分離機で脱水された後、Wet品はそのまま荷造りされるが、Dry品はジャケット付密閉ロータリーディスク型のドライヤで乾燥し、全自動看量荷造り機で梱包されて出荷される。

6.3 生産能力と主要設備

(1) 生産能力 60t/月

(2) 主要設備

各反応が、高温、高スラリー濃度、高硫酸濃度という厳しい条件であるので、特に反応槽では、内面は特殊なゴムライニング構造、外面はFRPコーティング、加熱・冷却用蛇管は、特殊鉛材を使用して、耐熱性、耐食性、耐摩耗性等に十分配慮するとともに、良好な作業環境確保のため、常に負圧の状態に保った。

また全自動フィルタプレス、全自動看量荷造り機等を採用して自動化、無人化の徹底的な推進を計った。

表3 主要設備概要

設 備	基 数	仕 様
反 応 槽		
置 換 槽	1	10 m ³
酸 化 槽	4	8 m ³
還 元 晶 析 槽	3	8 m ³
銅 抽 出 槽	1	15 m ³
汙 過 機		
フ ィ ル タ プ レ ス	4	1.3 m × 1.3 m × 40 室
フ ィ ル タ プ レ ス	1	1.0 m × 1.0 m × 40 室
遠 心 分 離 機	2	0.7 m φ
乾 燥 機	1	125 kg/hr
貯 槽	4	40 m ³
自動看量, 荷造機	1	600 kg/hr

表4 亜砒酸（商品名 A-230）

成分	規 格	分 析 例
As ₂ O ₃	99.5 % 以上	99.9 %
Cu	30 ppm 以下	17 ppm
Zn	20 "	8 "
Pb	5 "	< 1 "
Bi	100 "	< 2 "
Sb	—	260 "
Si	—	< 5 "
Fe	20 ppm 以下	< 5 "
水分率	Dry 品 0.1% 以下 Wet 品 1~2.5 %	1.53 %

6・4 製品品質と用途

製品亜砒酸は、白色粉状で純度も3N以上と高品質であり、その用途も一般的な農薬、ガラス用はもちろんのこと、金属砒素、砒素化合物等の電子材料向けの原料としても、充分対応できるものである。

図9 高純度砒素製造フローシート

表5 精製塩化砒素の分析値

	(mg/l)						
	Fe	Cu	Zn	Ca	Si	S	Ge
単蒸留精製 AsCl ₃	<0.01	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003	6	0.1
釜残液	53	4	2	5	<0.003	major	<0.1
分留 精製 AsCl ₃	<0.01	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005	<0.1
全縮 AsCl ₃	<0.01	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003	1	1
釜残 AsCl ₃	0.2	<0.005	<0.003	0.003	<0.003	30	<0.1
精留 精製 AsCl ₃	<0.01	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005	<0.1
全縮 AsCl ₃	<0.01	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005	0.3
釜残 AsCl ₃	0.04	<0.005	<0.003	<0.003	<0.003	<0.005	<0.1

7. 高純度金属砒素の製造

7・1 プロセスの特徴

高純度金属砒素の製造プロセスは、以下のような特徴を持つ。

(1) 塩化砒素を取扱うために、作業の安全性並びに作業者の毒物による汚染の防止上集中管理し、直接的な手作業を排して全ての操作を計器室で行なう遠隔操作システム、モニターテレビによる監視システムを導入した。

(2) 高純度品を得るために、塩化砒素溶液を単蒸留、分留および精留の3段階で精製した後、高純度ガスにより還元して高純度金属砒素を得る住友プロセスを採用した。

(3) 蒸留の設備は、塩化砒素の腐食性を特に考慮し、非金属材質である石英ガラス、テフロン等を使用した。

また精製段階と物質の形態に応じて各室に区分し、それぞれに適した空調をした。

(4) 高純度品を扱うため、製品は、クリーンルーム内に設置されたグローブボックス内で取り扱うこととした。

7・2 製造フローシートと操業状況

高純度金属砒素の製造フローシートを図9に示すが、大きく3つの工程に大別される。

(1) 亜砒酸の塩化砒素への転化 亜砒酸を濃塩酸に溶解した後、濃硫酸を添加し塩化砒素を生成させる。その際に、図10に示したように塩化砒素の生成収率を上げるため、濃硫酸を対亜砒酸1.6以上添加する。

(2) 塩化砒素の蒸留 塩化砒素の蒸発を100℃以下で行なうことにより、分留精製、精留精製での発生蒸気の凝縮に、水コンデンサが利用できるメリットがある。

蒸留工程における不純物の除去は、表5に示すようにFe, Cu, Ni, Zn, Pb等の蒸気圧の低い重金属塩化物は、大部分が単蒸留の釜残液中に、またアルカリ金属、アルカリ土類金属も、不揮発成分として釜残液に残る。

一方、Si, Ge等の蒸気圧の高い塩化物は、留出液に濃縮され、

図10 濃硫酸添加量とAsCl₃生成率の関係

図11 還元炉

次の分留、精留工程で全縮フラックスとして除去され、精製塩化砒素溶液が得られる。

(3) 水素ガスによる還元 図11に示した還元炉を使用し、6 N以上の水素ガスをさらにパラジウム膜透過法で精製して800℃以上で塩化砒素を還元し、生成した砒素蒸気を400℃で凝縮させた後、室温まで冷却し回収している。この際、特に硫黄化合物は、水素により還元されて、揮発性のH₂Sとして効果的に除去される。

7・3 生産能力と主要設備

- (1) 生産能力 1.5 t/月
- (2) 主要設備

取り扱い物質の腐食性を考慮して、設備は石英、ガラスおよびテフロン等で構成した。

7・4 製品品質と用途

生産される高純度金属砒素は、7 N以上の純度である。表7に示したように、極めてCが低いことが特徴であり、GaAs, InAs等の化合物半導体および光関連材料の原料として、十分に満足できる製品である。

8. おわりに

中間物として、積立てられることの多かった砒素の回収および製品化に、正面から取り組み、約15年の歳月を要して、砒酸銅、高純度亜砒酸および高純度金属砒素と、一連の商品化を行なったことについてその概要を述べた。

採算的には、大変厳しい遺利回収であるが、銅事業のために必要コストと考えている。

この工業化により、過去積立てた硫化砒素設備も昭和61年に処理を完了し、砒素に対する原料対応力は確かに強化された。

このような地道な努力と成果を、非鉄製錬事業のベースを支え

表6 主要設備概要

設備	基数	仕様
溶解槽	1	1 m ³ SS+テフロンライニング
一段蒸留器	1	1 m ³ SS+ガラスライニング
二段 "	1	100 l パイレックスガラス
精留器	1	150 l 石英ガラス

表7 製品分析値

代表的分析値 (スパーク質量分析計)						
元素	ppm	(定量限界)	元素	ppm	(定量限界)	
Be	-	(0.01)	Cu	-	(0.05)	
B	-	(0.01)	Zn	-	(0.05)	
C	<	(0.01)	Ge	-	(0.1)	
N	0.01	(0.01)	As	Major		
F	<	(0.01)	Se		-	(0.1)
Na	-	(0.01)	Zr		-	(0.1)
Mg	-	(0.02)	Nb	-	(0.05)	
Al	-	(0.02)	Mo	-	(0.2)	
Si	-	(0.02)	Ag	-	(0.1)	
S	-	(0.02)	Cd	-	(0.2)	
Cl	0.05	(0.02)	In	-	(0.05)	
K	-	(0.02)	Sn	-	(0.2)	
Ca	<	(0.02)	Ba	-	(0.1)	
Ti	-	(0.03)	Ta	-	(0.1)	
V	-	(0.03)	W	-	(0.3)	
Cr	-	(0.03)	Sb	-	(0.1)	
Mn	-	(0.03)	Te	-	(0.2)	
Fe	-	(0.03)	Tl	-	(0.2)	
Co	-	(0.03)	Pb	-	(0.2)	
Ni	-	(0.05)				

- ; 検出されず

< ; 定量限界未満

るものとして評価していただいたことが、何よりの喜びである。

買鉱製錬所で、しかもエネルギーコストの高い日本の銅製錬所が、国際競争に打ち抜いていくためには、不純物対応力はますます重要となろう。

今後とも、地道に技術開発に努め、効率的な除去技術を確立したいと思っている。そして、その成果が、銅製錬業界の基盤強化にいささかなりとも貢献できれば幸いである。

最後に、渡辺賞受賞審査のご選考に当たられた関係者の方々、およびご指導・ご鞭撻をいただいた皆様方、そして研究開発、起業投資から操業安定に至るまで苦勞した社員諸君に心より感謝申し上げます。