

(様式第5号)

難溶性アンチモンの新規リサイクル手法確立を目的とした
配位子（酒石酸等）による Sb 分配挙動の XANES による解明
The investigation of distribution behavior of Sb by the effects of ligands (such as
Tartaric acid) to develop novel recycling process of hardly-soluble Sb in urban mine

篠田弘造¹、高橋英志²、上野峻矢²
Kozo Shinoda¹, Hideyuki Takahashi², Shunya Ueno²

¹東北大学多元物質科学研究所、²東北大学大学院環境科学研究科

¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.,

²Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ.

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

銅製錬過程で出るスラグから、アンチモン Sb の高効率液相抽出技術確立を目指す基礎研究として、浸出液への酒石酸を添加の効果を検討するため浸出液および浸出残渣中 Sb の存在状態を Sb L₃ 吸収端での XANES 測定により調査した。結果、酸性条件では Sb(III)、塩基性条件では Sb(V) の酒石酸錯体形成を示唆するスペクトルが得られ、それが酒石酸添加によるスラグ固相から液相への Sb 溶出向上の大きな要因と結論づけるに至った。

XANES spectra at Sb L₃ absorption edge were measured in order to understand the effect of tartaric acid adding into the leaching solution on the improvement of Sb extraction recovery from the waste slag as by-product of copper mining process. The results indicate that the tartaric anions added in the leaching solution form the complexes with Sb(III) under acidic condition and with Sb(V) under alkaline condition. It is considered that the formation of these complexes increase the amount of extracted Sb from the slag solids.

2. 背景と目的

廃棄物であっても、有用金属等を効率的に抽出できれば資源（いわゆる都市鉱山）となり得る。アンチモンは、有用ではあるものの固体からの液相抽出条件不明な元素のひとつであり、手法確立が望まれる。一方我々は、水溶液中錯体種の計算予測技術を有しており、これまでに合金粒子の液相合成条件最適化等の実績がある。当技術を「固相中難溶性アンチモンの液相溶出」に応用し、アンチモンを含有する銅製錬廃棄物（スラグ）を対象とした基礎研究を DOWA メタルマイン株式会社と共同で進めている。そのなかで、溶液中の Sb(III) 錯体種の化学計算で酒石酸の使用が有効と予測され、予備実験により難溶性アンチモンを高効率で溶出できる可能性が示された。しかし実際に銅製錬スラグを用いた場合は、一部溶解可能となったものの依然として残留の問題が残された。より高い効率で液相抽出するためには、固体中におけるアンチモンの存在状態および液相への溶出挙動をより詳細に把握する必要がある。

2014年Ⅱ期（1409102S）において、BL07を利用した Sb K 吸収端での XANES 測定実験を実施し、酒石酸を加えた溶出液中ではアンチモン-酒石酸錯体形成を示唆する結果を得た。そこで本実験では、スラグ試料固体中および溶出液中における Sb の価数分析および局所配位構造評価を通じてアンチモン溶出挙動についてさらに詳しく調査するため、Sb L₃ 吸収端での XANES 測定実験を実施した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本実験で対象とする固体試料は、約20%のSbのほか、Pb, Fe, Sn等を含む銅製錬スラグである。水溶液による浸出試験には、浸出液としてHClのほか、酒石酸(Tart)溶液およびそのpH調整溶液などを用いた。本実験における測定試料の浸出試験条件をまとめて表に示す。浸出液中のSb濃度は数百ppmのものが多いので原液のままX線吸収分光測定実験に供されるが、高濃度試料B, H, Iの各浸出液については2~100倍に希釈したものをを用いた。

表 1. 測定に用いた試料

Sample	固体	固体量 (g)	浸出液	pH	液量 (mL)	浸出時間 (days)	浸出液中 Sb 濃度 (ppm)
A	スラグ	-	-	-	-	-	-
B	スラグ	5.0	1M Tart	1.6	45	30	15000
C	sample B 残渣	0.5	1M Tart	1.6	5	30	-
D	sample B 残渣	0.5	KOH	13	5	30	-
E	スラグ	1.0	0.1M Tart + NaOH	9	50	3	350
F	スラグ	1.0	0.1M Tart + NaOH	13	50	3	750
G	スラグ	5.0	HCl	1	45	30	300
H	Sb ₂ O ₃	0.5	1M Tart	1.6	20	5	25000
I	Sb ₂ O ₅	0.5	1M Tart	1.6	20	5	10000

X線吸収分光測定は、BL07において蛍光収量モードで実施した。スラグ試料およびその浸出試験残渣等固体粉末試料はSb含有量に応じBNで希釈して直径10mmのペレットに整形、浸出液等溶液試料はポリエチレン袋に密封した形でX線照射位置に、試料表面への入射角約30度となるよう設置し、Si(220)結晶で分光したSb L₃吸収端(4.13 keV)近傍の単色X線を照射ビームサイズ4mm幅・1mm高さで入射し、エネルギーを走査する。試料から放射される蛍光X線はSDDにより検出する。検出器は散乱線などを遮蔽するカバーを検出窓に取り付け、試料の側方、X線入射方向に対して90度よりやや大きい検出角となるよう設置した。

4. 実験結果と考察

図1に、スラグ試料の酒石酸系浸出液2種(試料BおよびF)に対するSb L₃端XANESスペクトルを示す。酸性(pH1.6)と塩基性(pH13)の浸出液条件に応じて、溶出したSbの化学状態・配位構造に明瞭な差異が認められる。一般に、酸性溶液中ではSb(III)、塩基性溶液中ではSb(V)が安定である[1]。酸性条件での浸出液では、Sb(III)、Sb(V)酸化物いずれとも異なるスペクトル形状であり、Sb₂O₃の酒石酸溶液とよく一致している。従って、酸性浸出液中のSbはSb(III)酸化物中のSbO₃配位とは異なる環境構造をもつSb(III)酒石酸錯体を形成していると考えられる。一方塩基性条件の場合は、Sb₂O₅およびSb₂O₃の酒石酸溶液に近いXANES形状を示しており、酒石酸イオンとの錯形成とは断定できないが、少なくともSb(V)のSbO₆ユニットを基本とする局所構造を形成していると考えられる。酒石酸を加えないNaOH塩基性溶液による浸出試験では、pH13の条件でSb浸出量約200ppmという結果が得られており、同じpH条件で酒石酸を添加した試料Fの浸出量を考えると、添加された酒石酸イオンが関与している可能性は高い。

続いて、スラグ固体試料およびその浸出残渣中のSb化学状態および局所環境構造について考察する。スラグ中にはSb(III)およびSb(V)いずれも含まれていると考えられるが、酸性条件の酒石酸系浸出ではSb(III)、塩基性条件ではSb(V)が優先的に溶出し、酒石酸と錯イオンを形成する可能性が示された。浸出試験前のスラグ固体およびその浸出残渣に関するSb L₃端XANESスペクトルを図2に示す。スラグ中にはSbのほかSnが含まれている。Sb L₃吸収端の高エネルギー側に観測されるSn L₂吸収端がSb L₃XANESスペクトル規格化の妨げとなり、参照試料データや浸出試験前後におけるSb存在状態の分析を困難にしている。表2に示したスラグ試料の浸出残渣中に含まれる金属元素の存在量を見てもわかる通り、浸出試験前のスラグ(試料A)の組成に対して、酒石酸酸性溶液で浸出すると、1回目(試料B)2回目(試料C)Sbが効率的に溶

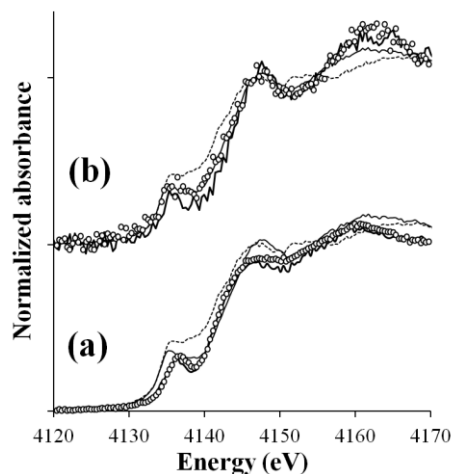


図1. スラグからの浸出液、試料B(a)および試料F(b)に対するSb L₃端XANESスペクトル(白丸)。太実線はSb₂O₃(a)およびSb₂O₅(b)の1M酒石酸溶液、細破線と細実線は各々Sb₂O₃とSb₂O₅粉末参照試料のS

出するのに対し残渣には Sn が多く残留するため、Sb L₃ XANES の規格化が難しい。それでも、SnO₂ 標準試料のスペクトルを用いて、試料 B および C のスペクトルから Sn L₂ の寄与を除去することを試みた。結果、試料 B および C における Sb : Sn 比を 0.7:0.3 および 0.38:0.62 としたときに各々導出した Sb L₃ スペクトルにより一致が得られた。その結果をもとに、浸出試験前のスラグ試料に対しても同比を 0.9:0.1 として Sn の寄与を取り除いたスペクトルを求めた。それらを図 3 に示す。浸出試験前から酒石酸溶液による 2 回の浸出により、吸収端位置が徐々に高エネルギー側へシフトしており、また吸収端直上 4145 eV 付近のピークがシャープになっている。これは、はじめ Sb(III) と Sb(V) が混在していた状態から、浸出により Sb(III) が優先的に溶出して Sb(V) が固体表面に残留、濃縮したためと考えられる。

このように、酒石酸系水溶液による浸出試験を通じ、その浸出液中および残渣固体中の Sb の化学状態や錯体構造を反映した XANES スペクトル形状を比較することにより、溶液に添加された酒石酸イオンが、少なくとも酸性条件下においてはスラグから溶出した Sb(III) と錯体を形成するために、効率よく Sb を液相中へ移動させるようにはたらいっていることが示された。

5. 今後の課題

本実験で、酸性条件の浸出液および残渣固体試料を調べることにより、難溶性アンチモンの高効率液相抽出に向けた重要な知見が得られた。しかし、塩基性条件下における同様のアプローチ、そして酒石酸を加えない酸性溶液、たとえば HCl 溶液を用いた場合は、Sb の溶出量が低く、浸出液、残渣固体とも考察に十分な品質の XANES スペクトルを得ることができなかった。より高濃度の HCl 溶液による浸出試験で、十分な濃度の浸出液を得る目処が立っているので、今後引き続き系統的にデータを集め、より詳細な考察を進め、液相抽出技術の確立を目指したい。

6. 参考文献

[1] D. D. Wagman *et al.*, J. Phys. Chem. Ref. Data Vol.11, Suppl.2 (1982) 79.

7. 論文発表・特許

論文発表はないが、以下の学会発表がある。

- 1) “難溶性スラグからのアンチモン湿式回収技術の開発”，上野峻矢、横山俊、篠田弘造、高橋英志、田路和幸；資源・素材学会東北支部春季大会，2015 年 6 月 17 日，仙台
- 2) “非鉄製錬副産物からの難溶性アンチモン浸出回収のための XANES による固液分配挙動解析”，篠田弘造、上野峻矢、横山俊、高橋英志、田路和幸；第 51 回 X 線分析討論会，2015 年 10 月 29 日，姫路

8. キーワード

アンチモン含有廃棄物、液相浸出、蛍光収量 XAFS

9. 研究成果公開について

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2016 年 4 月）

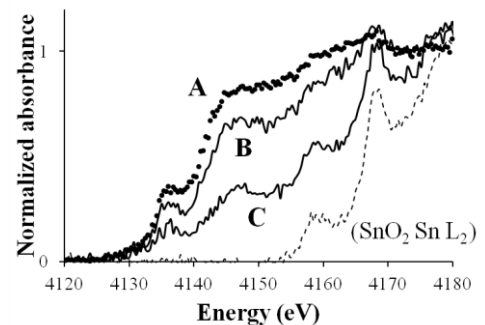


図 2. スラグ固体(A)およびその浸出残渣(B, C) 試料に対する Sb L₃ 端 XANES スペクトル。

表 2. スラグおよびその浸出残渣中における金属元素含有量百分率

金属元素	A	B	C	G
Fe	17.0	6.5	4.1	2.9
As	1.9	1.7	0.0	1.7
Sn	18.0	20.3	25.2	23.3
Sb	34.0	11.1	4.1	45.0
Pb	24.9	55.2	62.4	24.1
その他	4.1	5.2	4.2	3.0
計	100.0	100.0	100.0	100.0
				(wt%)

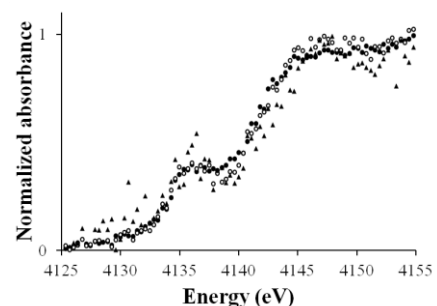


図 3. スラグ固体 (●) および酒石酸酸性溶液による浸出残渣 (1 回目○、2 回目▲) の Sb L₃ 端 XANES スペクトル。Sn L₂ 端 XANES の寄与を除いている。