

(様式第5号)

実施課題名：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、XANESによる溶液中アンチモンの存在形態解析とその計算予測結果、抽出挙動との相関解明

The investigation of relationship between the chemical state obtained by XANES and calculation results and dissolution experimental results in extracting solution to develop novel recycling process of hardly-soluble Sb in urban mine

著者・共著者 氏名 高橋英志<sup>1)</sup> 上野峻矢<sup>1)</sup> 篠田弘造<sup>2)</sup>  
Hideyuki Takahashi<sup>1)</sup>, Shunya Ueno<sup>1)</sup>, Kozo Shinoda<sup>2)</sup>

著者・共著者 所属 1)東北大学大学院環境科学研究科, 2)東北大学多元物質科学研究所  
1) Graduate school of Environmental studies, Tohoku Univ. 2) Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, 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 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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）

錯体濃度計算結果より、難溶性 Sb を可溶化するためには塩基性水溶液若しくは酒石酸水溶液による処理が必要である。この機構を明らかとするために溶液及び残渣の XANES 分析を行った。その結果、塩基性水溶液を用いて抽出した溶液中の Sb の価数は 5 価であることが明らかとなった。酒石酸水溶液を用いた場合の残渣中の Sb は、単純な化合物ではなく、抽出機構を解明するためには更なる分析が必須である。

### (English)

Results of theoretical calculation method using the critical stability constants expected that basic solution and/or tartaric acid solution treatment is effective for dissolution of Sb in undissolved urban mine. To clarify these effect, condition of Sb in solution and/or residue was analyzed by using XANES. As a results, it become clear that valence of Sb in solution was five, while that of residue was complicated. To construct the dissolution method for rare metals in urban mine, more restricted dissolution nature of rare metals in urban mine should be analyzed.

## 2. 背景と目的

経済発展と共に、日本国内には廃棄物等の形態でいわゆる「都市鉱山」が形成されており、ここから有用金属等を効率的に抽出しリサイクルするシステムが確立すれば日本は資源大国といえる。しかしながら、レアメタルの中には、アンチモンのように分離抽出が容易な場合と困難な場合を決定する要因が不明な元素がある。

一方我々は、目的とする均質合金ナノ粒子を効率的に液相合成するために、水溶液中の錯体種を溶液化学的見地から計算予測することにより、反応条件を最適化する技術を保有している。これを、JOGMEC「製錬副産物からのレアメタル回収技術開発事業(H25～H28)」を通じて、難溶性アンチモンの溶解現象に応用し、溶解後の錯体種の観点から金属の抽出に最適な条件を検討し、新規レアメタル湿式回収法を開発するための研究を DOWA メタルマイン株式会社と共同で進めている。

これまでに、従来難溶性とされてきたアンチモンの抽出を可能とする、全く新しい条件を見いだした。抽出対象となるアンチモン含有固体表面の XPS 分析等の結果から、抽出溶液中と残渣中のアンチモンの価数が抽出効率を大きく左右する因子であることが示唆された。

本実験課題では、銅精錬の過程で排出されるスラグから難溶性アンチモンを溶出・回収するプロセスを対象としている。前述の通り、計算化学の手法を用いてアンチモン—配位子間の相関と、それに伴う溶解挙動を予測する計算結果に従うことで、これまで溶解不可能であったアンチモンの一部は溶解可能となった。しかしながら、依然として溶解できないアンチモンも存在することも事実である。XPS 分析結果よりこの溶解種／非溶解種の相違は価数であると予測されてはいるが、XPS 分析ではアンチモンの金属、3 価、5 価、を明瞭に且つ定量的に分析することはできず、傾向のみが観測されているに過ぎない。

これまでいわゆるリサイクルは現場の経験に基づいて行われることが多かった。ここに科学的な視点、すなわち計算予測と機器分析、を導入することで、アンチモンの溶解挙動と存在状態の間には相関があることが明らかとなっている。この相関を明確化することが可能となれば、数百トン単位で蓄積されている都市鉱山からレアメタルを抽出するための新しい概念となりうる。その為には、抽出水溶液中と残渣中のアンチモンの存在形態を系統的に XANES 分析によって明確化することが必要不可欠である。特に、溶液中のアンチモンの存在形態がカギを握るが、この存在状態を解明できる手法は放射光以外は考えられない。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

銅精錬プロセスで排出された実スラグからの溶出液を試料とした。溶出液の pH 条件として、pH 1, 2, 4, 8, 12 の 5 種類を用意した。水溶液中における Sb(III)関連錯体種存在量の pH 依存性に関する溶液化学計算によれば、pH2 以下の酸性条件では配位数の異なる塩化物錯体であり、それより高い pH 条件では錯イオンとして溶存できないはずである。Sb(V)に関しては計算に必要な錯形成定数値を実験的に求めることができないため、錯体種を予想することはできないが、pH が高くなるに従って Sb 溶出量が増加する実験結果を得ており、この領域では主に Sb(V)が関わる錯イオンを形成して溶出していると考えられる。そこで、各 pH 条件で溶出した Sb 溶液に対して Sb K 吸収端(30.5keV)での XANES 測定を実施し、Sb(III)および Sb(V)を識別、存在比の定量を行うに堪える品質のスペクトルプロファイルを得ることを目標とした。

各試料中の Sb 濃度は、現在のところ 10~30ppm 程度と極めて希薄である。このような試料の場合、多素子 SSD を用いた蛍光収量法の適用が妥当と考えられるが、その実験は BL11 で実施することとなる。対応する光源のエネルギーを考慮すると、Sb L<sub>3</sub> 吸収端 (4.2 keV) での測定となるが、3.6 keV の蛍光 X 線の検出強度が必ずしも十分とはいかない可能性もある。本実験に供する試料は、Sb 以外の重元素をほとんど含まない希薄水溶液であるので、Lytle 検出器を用いた Sb K 吸収端 (30.5 keV) での測定が可能と期待できた。本実験の目的としては、Sb の価数を識別できる程度の XANES スペクトルが得られればよい。より高濃度の溶出液試料を得るための実験を行い、実験実施時には十分な濃度の試料を準備した。それを XANES 測定実験に供した。

XANES 測定実験においては、入射 X 線強度モニターとしてイオンチェンバーを用いた。BL07 での Sb K 吸収端 XANES 測定には、蛍光収量法における蛍光 X 線強度は Lytle 検出器を用いた。BL11 での Sb L<sub>3</sub> 吸収端 XANES 実験を行う場合は、入射 X 線強度をイオンチェンバーでモニターし、多素子 SSD を用いた蛍光収量法を採用した。

試料溶液中には、塩基性溶出液においては Sb 以外の重元素はほとんど含まれず、酸性溶出液にお

いては Fe や Pb を Sb と同程度含むが希薄であり、ほとんどは水であるので、K 吸収端 (30.5 keV) での測定においては、入射 X 線照射・蛍光 X 線発光体積が大きければ十分に XANES 測定可能であった。溶液試料をポリエチレン袋に入れ、蛍光収量測定用の Lytle 検出器の試料室に設置して測定を行った。

測定試料のほか、標準参照試料として Sb 箔、Sb 粉体、酸化アンチモン( $Sb_2O_3$  及び  $Sb_2O_5$ )を用意した。粉体試料は BN で希釈し、直径 10mm のペレットに整形した。これら標準試料は透過法で測定した。

#### 4. 実験結果と考察

難溶性 Sb 含有スラグに対して塩基性水溶液を用いて処理した後の残渣の XPS 分析結果を図 1 に示す(本データは放射光施設を利用して測定した結果ではないが、説明に必要不可欠であるため掲載した)。3 価の Sb のみが存在する場合には 539.4eV 付近にピークが出現し、5 価の Sb のみが存在する場合には 540.2eV 付近にピークが出現する。両方の価数が存在する場合、両者の存在比を加重平均した位置にピークの中心が出現する。なお、ピーク位置が大きく異なる場合は 2 本のピーク位置が明瞭に検出されるが、本系の様にピークが近い場合は 1 本のブロードなピークとして検出される。図から明らかなように、pH2 より酸性側で処理を行った場合の残渣のピーク位置は標準試料のピーク位置の平均値よりも 5 価の Sb 側の位置にピークが出現している。一方、pH3 以上の塩基性側で処理を行った場合の残渣のピーク位置は 3 価の Sb 側の位置にピークが出現していることが明瞭に観測される。

即ち、この結果は、本研究で用いた条件により、通常は難溶性とされる 5 価の Sb が溶解し、表面近傍には存在しなくなっていることを示唆していると考えられる。以上より、難溶性 Sb の主要因と考えられている 5 価の Sb が塩基性溶液中で溶解できる可能性が示された。しかしながら、XPS による残渣の分析では、3 価と 5 価のピーク位置が近接しており、確実に 5 価が溶解したとは判断できない。即ち、反応機構を明確化することは不可能である。そこで、放射光を用いて抽出溶液中の Sb の価数の評価を行った。

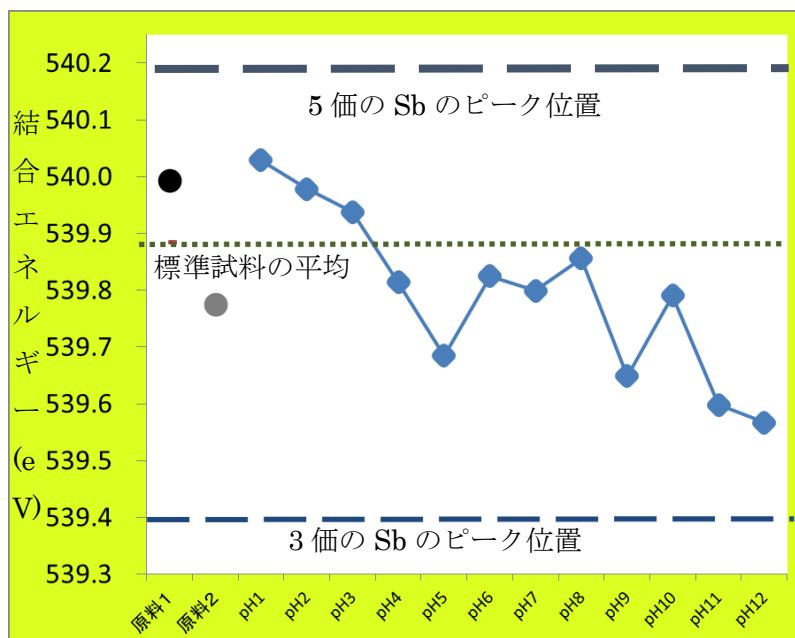


図1 抽出前の標準物質と各 pH で抽出した後の残渣の Sb のピーク位置の相関

図2に KOH 抽出溶液(図中●)及び NaOH 抽出溶液(図中●)の XANES 測定結果を示す。なお、価数特定のため、Sb 金属と Sb 酸化物( $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ )の分析結果を同時に示す。いずれの抽出液の場合も、吸収端の立ち上がり位置やピークトップ、およびそれ以降の振幅、全てにおいて、 $Sb_2O_5$  のスペ

クトルと完全に一致することが判る。なお、NaOH 抽出溶液のスペクトルが乱雑に観測されている理由は、Sb の溶解度が低く低濃度であったことに起因している。従って、KOH および NaOH を用いて抽出した溶液中の Sb の価数は 5 価であることが明らかとなった。

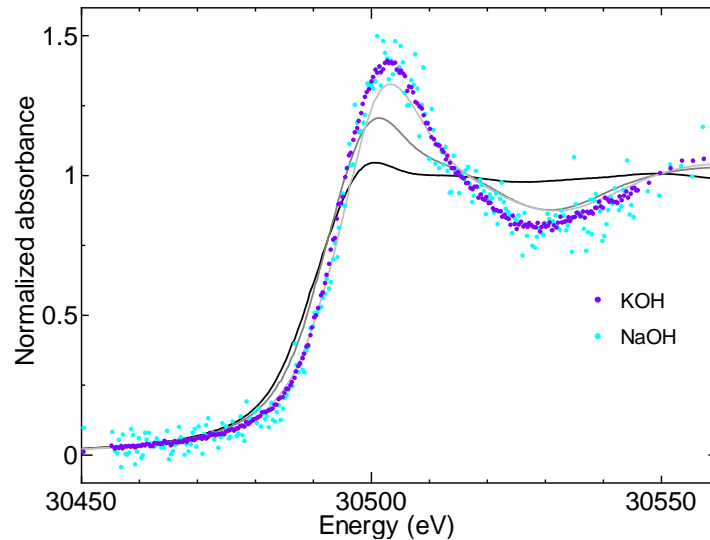


図2 KOH 抽出溶液(●)及び NaOH 抽出溶液(●)の XANES 測定結果

以上の様に、難溶性 Sb 含有スラグを塩基性溶液で処理すると、試料中の 5 価の Sb が溶出すると考えられる。これまで、5 価の Sb の溶解度が低く抽出を阻害していたことを考慮すると、5 価の Sb が除去され 3 価の Sb が残留したことは、通常の溶解法で Sb を溶解可能としたことを示唆すると考えられる。但し、溶解量を増加させるためには、生成定数の大きい配位子と錯体を形成させることが重要であると考えられる。そこで、そのような特性を有する配位子である酒石酸を用いて、錯体の存在状態に関する計算予測を行い、その結果に基づいた溶解を試みた。

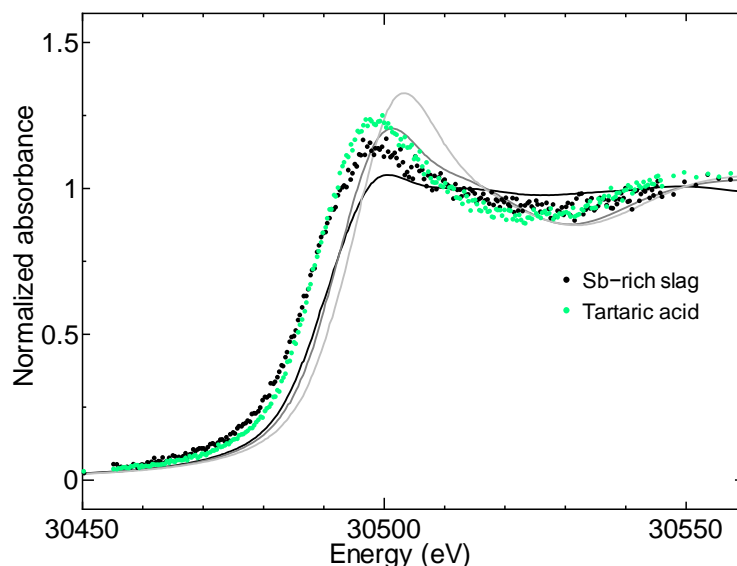


図3 難溶性 Sb 含有スラグ(●)及び酒石酸処理後スラグ(●)の XANES 測定結果

その結果、酒石酸を用いることにより難溶性 Sb 含有スラグ中の Sb を 70%以上、容易に抽出可能とした(言うまでもなく、酒石酸濃度を増加することで抽出量は増加可能である)。図3に難溶性 Sb 含有スラグ(●)及び酒石酸処理後スラグ(●)の XANES 測定結果を示す。なお、価数特定のため、Sb 金属と Sb 酸化物( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )の分析結果を同時に示した。図より、難溶性 Sb 含有スラグ(●)及び

酒石酸処理後スラグ(●)のスペクトルでは、僅かに酒石酸処理後スラグ(●)の吸収端立ち上がり位置が高エネルギー側にシフトしており、若干、酸化物としての性質が元試料(難溶性 Sb スラグ)よりも高い事が判る。但し、難溶性 Sb 含有スラグ(●)及び酒石酸処理後スラグ(●)の両方とも、標準物質のスペクトルとは明らかに異なっている。特に、金属の吸収端位置よりも低エネルギー側にピーク位置が来ていることは特筆すべき特徴であるが、これは単純な化合物状態には無いことを示唆している。

以上の結果より、難溶性 Sb 含有スラグを塩基性溶液で処理すると、試料中の 5 価の Sb が溶出すると考えられる。これまで、5 価の Sb の溶解度が低く抽出を阻害していたことを考慮すると、5 価の Sb が除去され 3 価の Sb が残留したことは、通常の溶解法で Sb を溶解可能としたことを示唆すると考えられる。但し、溶解量を増加させるためには、生成定数の大きい配位子と錯体を形成させることが重要であると考えられる。そこで、そのような特性を有する配位子である酒石酸を用いることで、難溶性 Sb の 70%以上を抽出可能とした。即ち、本計算予測手法を用いることにより、難溶性 Sb を可溶とすることに成功したが、この理由は明らかとなっていない。更に、今回の XANES 分析結果から、可溶化処理前後におけるスラグの状態が単純な化合物状態には無いことが示唆されており、これを解明する事が、抽出挙動の解析に必要不可欠である。

## 5. 今後の課題

以上の結果より、難溶性 Sb 含有スラグを塩基性溶液で処理すると、試料中の 5 価の Sb が溶出すると考えられる。これまで、5 価の Sb の溶解度が低く抽出を阻害していたことを考慮すると、5 価の Sb が除去され 3 価の Sb が残留したことは、通常の溶解法で Sb を溶解可能としたことを示唆すると考えられる。但し、溶解量を増加させるためには、生成定数の大きい配位子と錯体を形成させることが重要であると考えられる。そこで、そのような特性を有する配位子である酒石酸を用いることで、難溶性 Sb の 70%以上を抽出可能とした。即ち、本計算予測手法を用いることにより、難溶性 Sb を可溶とすることに成功したが、この理由は明らかとなっていない。更に、今回の XANES 分析結果から、可溶化処理前後におけるスラグの状態が単純な化合物状態には無いことが示唆されており、これを解明する事が、抽出挙動を完全に解明し、難溶性のレアメタルを抽出可能とするために必要不可欠である。

## 6. 参考文献

Hideyuki Takahashi, Norikazu Konishi, Hironobu Ohno, Kazunari Takahashi, Kiyotaka Asakura, Atsushi Muramatsu

Preparation of well-crystallized Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> alloy nanoparticulate catalyst with uniform structure and composition in liquid-phase

Applied Catalysis A: General 392, 80-85 (2011)

Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Takashi Itoh, Kenichi Motomiya, and Kazuyuki Tohji, Elucidation of the reaction mechanism during the removal of copper oxide by halogen surfactant at the surface of copper plate Applied Surface Science, 264 (2013) 664-669

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

※JOGMEC の課題として昨年からは開始したため、Sb の新規リサイクルに関する論文はまだ掲載されていない。

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

BL07、XANES、Sb

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告（印刷物の提出） （報告時期：2017年3月）