

(様式第5号)

実施課題名：酒石酸等の配位子による難溶性アンチモンの新規リサイクルメカニズムの解明

The investigation of novel recycling process of hardly-soluble Sb in urban mine by the effects of ligands, such as Tartaric acid.

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）

錯体濃度計算結果及びX線分光学を用いた測定結果から、難溶性Sbは塩基性水溶液若しくは酒石酸水溶液を用いることにより、十分な濃度で可溶化できることが明らかとなった。この機構を明らかとするために溶液及び残渣のXANES分析及びEXAFS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価であるのに対し、酒石酸水溶液を用いた場合は主に3価のSbが抽出されていることが明らかとなった。

### (English)

Results of theoretical calculation method using the critical stability constants and X-ray analysis results indicated 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 and EXAFS. As a results, it become clear that valence of Sb in solution was five in the case of basic solution extraction method, while that was three in the case of tartaric acid extraction method.

## 2. 背景と目的

近年、「都市鉱山」は広く認知されるようになったが、実際にはアンチモンのように抽出容易な条件を決定する因子が不明な元素が存在する。

そこで、我々が開発している「水溶液中錯体種の計算予測による合金ナノ粒子合成反応条件最適化技術」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)」に応用し、溶出液中錯体種の観点から抽出条件を検討し、新規湿式回収法の開発を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、以下を明らかとしている。

- ① 溶液中のSb(III)錯体種に対する化学計算により、錯体配位子として酒石酸の使用が有効と予測され、実際に酒石酸を用いると従来“難溶性”とされてきたアンチモンを90%程度溶出可能であることを見いだした。

② 2014 年度 II 期に SAGA-LS BL07 で実施した Sb K 端 XANES 分析 (1409102S) から、抽出溶液中と残渣中の Sb 価数が抽出効率と深く関連する因子であることを示唆する基本的知見を得た。

③ 2015 年度 I 期に SAGA-LS BL11 で実施した Sb L 端 XANES 分析 (1504035S) から、溶出条件と溶出液中の Sb 価数(Sb(III), Sb(V))および酒石酸イオン等との錯体種の相関に関する知見を得た。

本手法は、アンチモンをはじめとする様々な難溶性レアメタルを抽出可能とする技術への展開が期待されるが、その為には錯形成化学種の探索に加え抽出機構を含めた解明が望まれる。しかしこれまでの分析結果をみると、抽出機構に関して大きな疑問が残される。すなわち、対象とする難溶性スラグ表面には難溶性の Sb(V)が存在しており、この場合 Sb(III)と錯形成する酒石酸では可溶化できないはずであるが、本手法では酒石酸酸性条件で可溶化でき、かつ液中に抽出された Sb が 3 価であるという点である。この結果を解釈するには、表面の Sb(V)が関わる何らかの機構を考えることが必要である。さらに、溶液中で Sb(V)が安定となる塩基性条件での浸出試験でも、酒石酸を添加することにより溶出量の向上が見られた。BL11 を利用した Sb L<sub>3</sub> 吸収端 XANES 測定の結果から確かに Sb(V) であることは確認されたが、酒石酸イオンとの錯形成等相互作用については不明である。その検討には EXAFS が有効であるが、Sb L<sub>3</sub> 端の近くに Sn L<sub>2</sub> 端があり、Sb K 端での EXAFS 測定が不可欠である。そこで本実験では、これらの問題を解決するため、BL07 を利用して Sb K 端 XANES および EXAFS 測定を実施し、浸出試験前後におけるスラグ固体中の Sb 価数分配の評価および溶出液中の Sb 関連錯イオン構造解析を目的とする。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本実験では、銅精錬プロセスで排出された実スラグからの溶出液および残渣固体を測定試料とする。溶出液に pH 条件と配位子(酒石酸 or Cl)の異なる 6 種類、また各々溶出試験後の残渣固体も 6 種類用意する。あわせて、標準参照試料として Sb 金属箔、酸化物 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体 2 種とその HCl、酒石酸、NaOH 溶解溶液 6 種を用意する。各試料に対し Sb 価数分配の分析および溶液中錯体構造の解析を実施するために、BL07 を利用して Sb K 吸収端 (30.5 keV) での XANES および EXAFS 領域の X 線吸収分光測定を実施する。固体試料中の Sb 濃度は浸出量に依存して数%から 20%と高いので、粉末試料をペレットにして透過法による測定を実施する。また各浸出液試料中の Sb イオン濃度は 100 ppm から 10000 ppm 程度であり、低濃度のものはそのまま、高濃度のものは適宜希釈し、SDD を用いた蛍光収量法で測定する。

固体試料の測定では、XANES 領域 (吸収端前後 500 eV 程度) で十分であるが、液体試料においては、水和イオン、酒石酸錯体およびクロロ錯体、また Sb 多核錯体形成の可能性等を判別することを目指すので、EXAFS 領域 (吸収端の高エネルギー側 800 eV 程度を含む約 1 keV) の測定が必要である。

X 線吸収分光測定実験は、BL07 を利用して Sb K 吸収端近傍の XANES および EXAFS 領域のエネルギー範囲で実施する。全ての測定において入射 X 線強度モニターとしてイオンチェンバーを用いる。固体試料の測定では、XANES 領域 (K 吸収端近傍約 500 eV の範囲) において、試料粉末を BN 粉末で希釈し加圧整形したペレットを用いる透過法を採用し、透過 X 線強度はイオンチェンバーで計数する。一方、溶液試料の測定では XANES および EXAFS 領域 (K 吸収端前約 200 eV から 1 keV 程度の範囲) において、ポリエチレン袋に密封し SDD を用いた蛍光収量法により実施する。過去の BL07 利用 Sb K 端 XAFS 測定において、溶液中 Sb 濃度が 100 ppm 以上であれば SDD を用いた蛍光収量モードで解析に堪える品質のスペクトルを得ることが可能と確認している。

過去に BL11 で実施した Sb L<sub>3</sub> 吸収端実験では、試料に共存する Sn や Pb 等の大きな吸収に加えて Sb L<sub>3</sub> 端の EXAFS 領域に Sn L<sub>2</sub> 吸収端が重畳するため、分析に使用できるのは XANES に限定される

問題があった。また、固体試料では全体的に吸収が大きく、蛍光収量法の適用とせざるを得ず、得られる XANES スペクトルも固体表面の Sb に限定されるため、粒子内部に存在する Sb の価数分析が極めて困難であった。Sb K 端での透過測定により、内部を含む全体の Sb 価数分配評価が可能と期待される。

#### 4. 実験結果と考察

Sb の飽和濃度の計算結果を以下に示した。なお、酒石酸分子と遊離酒石酸イオンの総量を 2.0[mol/L] で一定とした。比較として Cl 水溶液系の結果を併記したが、酒石酸イオンは Cl イオンと比較してより高い pH5 付近まで配位し、更に pH 低下に伴う濃度上昇も非常に急激なものであると予測された。このように錯体濃度の変化の傾きが大きくなったのは複核錯体であることが原因である。即ち計算において使用した酸化物の溶解度式を用いて各錯体濃度を pH の関数として表せるが、酒石酸錯体は  $[Sb^{3+}]$  が 2 乗含まれることによって、より  $[OH^-]$  の次数が低い値をとっているためである。しかし複核錯体を形成する金属はスラグ中 4 元素のうち Sb のみである。このことは、酸性領域での急激な濃度上昇により Sb を分離して抽出できる可能性があることを示唆している。ただしこれは Sb-酒石酸錯体の沈殿が起こらないと仮定した場合の計算であり、浸出残渣の分析により酒石酸塩の沈殿が発生していないことを確認する必要があるが、少なくとも Sb(III) については十分な溶解飽和濃度を有していることが知られていることから沈殿反応は仮定しなくてよいと考えられる。

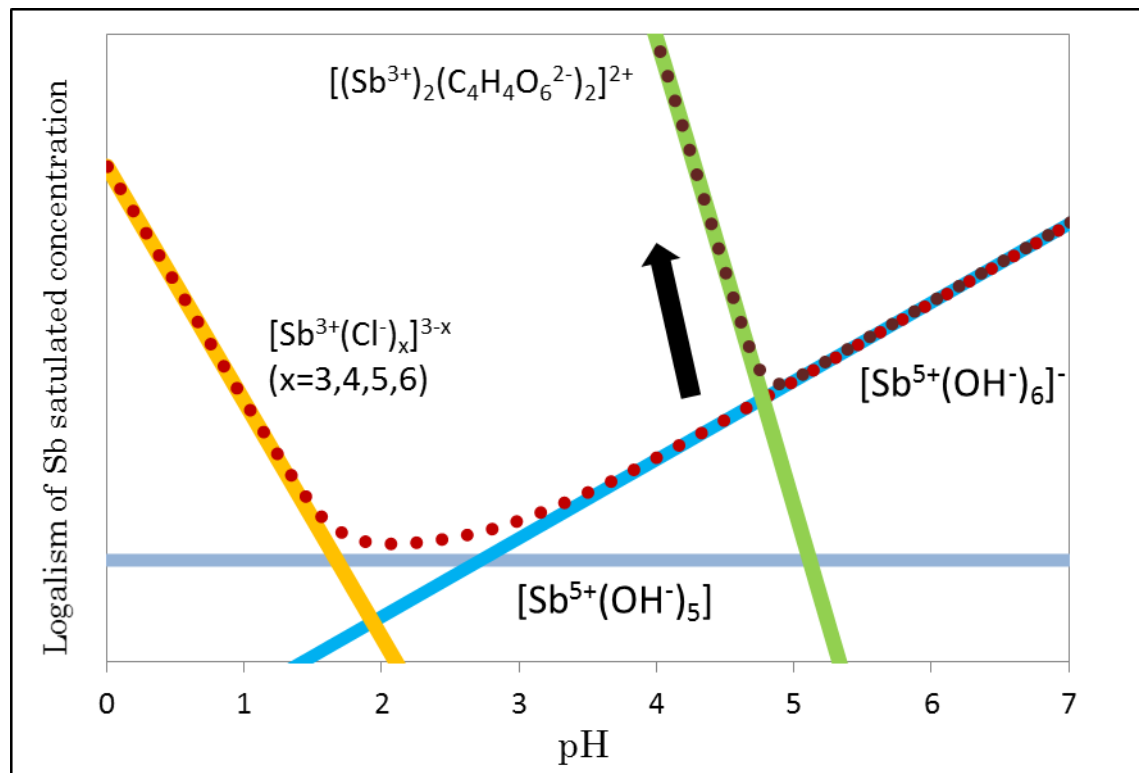


Fig. Complex calculation of saturated concentration of Sb complexes; red broken line is total amount of dissolved Sb in Cl solution, green broken line is one of tartaric acid solution.

一方、以下に酒石酸溶液を用いてスラグから抽出した各金属イオンの浸出量の pH 依存性を示している。最も酸性度が高い pH2.1 の場合は 0.1[mol/L] 酒石酸溶液で処理したものである(酸や塩基を添加せずとも 0.1[mol/L] の酒石酸溶液の pH は 2.1 である)。錯体濃度計算で予測されたように Sb は Cl を用いた場合と比較して高い pH から濃度上昇が始まり、pH2.1 においては 2530[mg/L] と目標とする 1000[mg/L] を上回り高濃度となった。濃度最少点は、錯体種が変更となる pH よりも高い pH9 付近となったが、これは pH5~9 の領域では計算で仮定していなかった構造の酒石酸錯体が形成して

いる可能性を示唆するものと考えられる。

一方、Pb は酸性領域において濃度減少した。Sn は pH7~11 の領域で極めて低濃度となり、この領域よりも pH が低下もしくは上昇すると溶解し始める結果となった。これを錯体濃度計算結果と照らし合わせると、中性帯で生成する  $[\text{Sn}^{2+}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-})_2]^{2+}$  が不溶、 $[\text{Sn}^{2+}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-})]$  が可溶、 $[(\text{Sn}^{2+})_3(\text{OH})_4]^{+}$  が僅かながら可溶であると推察できる。Sb ほど顕著ではないが、Fe も高 pH から溶解が開始し、濃度上昇も急激であり pH2.1 においては 944[mol/L] となった。

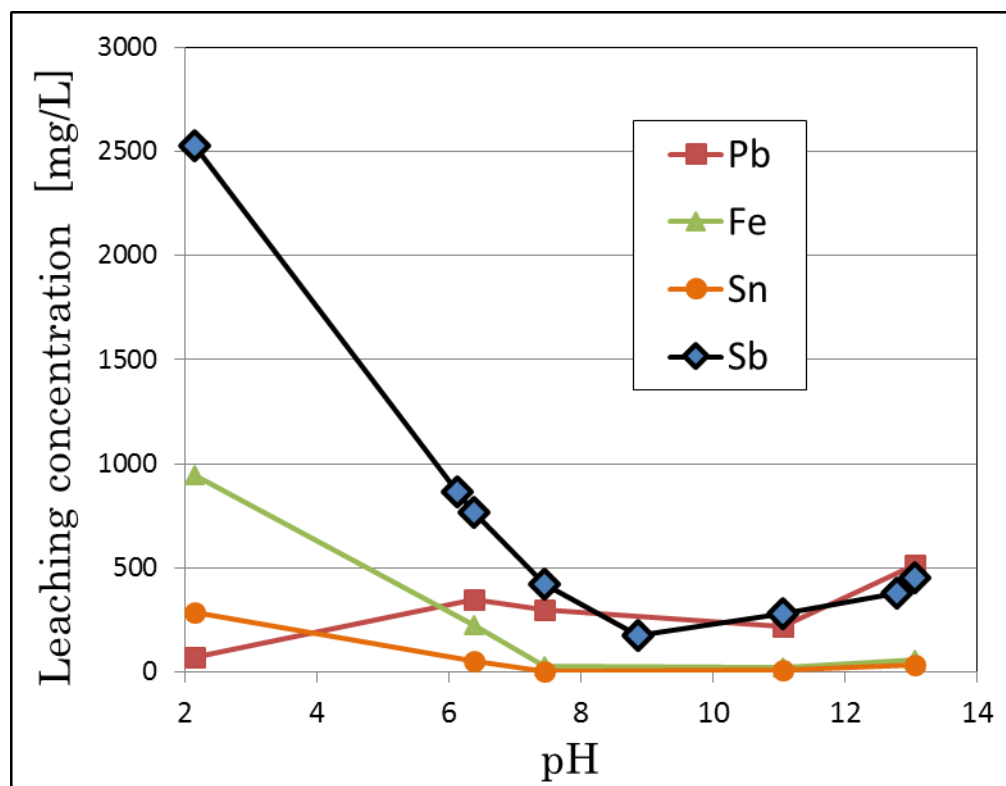


Fig. Leaching concentration by tartaric acid solution.

そこで次に、酒石酸浸出液中での Sb の錯状態を分析するため XANES 測定を行った。Sb L<sub>3</sub> 吸収端では、K 端と比較しエネルギーが小さいものの図に示されているように吸収端前方に特徴的な pre-peak が出現することから、高濃度溶液の錯状態分析に適していると考え 1[mol/L]酒石酸浸出液の分析を行った。

以下に、Sb(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (濃灰色実線)、Sb(V)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (薄灰色実線)、酒石酸塩(K<sub>2</sub>Sb(III)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) (赤実線) の標準物質のスペクトルと共に、1[mol/L]酒石酸浸出液のスペクトル (緑点線) を示した。Sb(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Sb(V)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と比較し、酒石酸塩のスペクトルは pre-peak が高エネルギー側にシフトし、且つ、振幅がより大きく周期は短いピーク形状となっていることが判る。以上の標準物質のスペクトルと 1[mol/L]酒石酸浸出液のスペクトルを比較すると、酒石酸浸出液中に含まれる Sb は pre-peak の形状が酒石酸塩標準物質に沿う形状となり、且つ明瞭な振幅を持つことも同様である。従って、酒石酸浸出液中に含まれる Sb と酒石酸塩標準物質に含まれる Sb の結合状態が類似していると考えられる。すなわち、酒石酸塩の Sb は酸化数が(III)であり、カウンターである酒石酸イオンとは電離したカルボキシル基、もしくは電離したカルボキシル基とヒドロキシ基で結合している。以上より、酒石酸浸出液(pH1.6 程度)中の Sb は計算で予測されたように酒石酸イオンが配位しているものと考えられる。

以下に、NaOH を用いて pH を 13 に調製した酒石酸水溶液による浸出液の Sb 吸収端近傍の XANES 測定結果を示した。図から、NaOH を用いて pH を 13 に調製した酒石酸水溶液のスペクトル

ルは、 $\text{Sb(V)}_2\text{O}_5$  の曲線に沿う様に、pre-peak の高さ と 振幅が共に小さいスペクトルとなっていることが判る。すなわち、酒石酸を用いている場合であっても、 $\text{NaOH}$  を用いて  $\text{pH}$  を 13 に調製した場合は、 $\text{NaOH}$  溶液や  $\text{KOH}$  溶液と同様に塩基性領域で形成される  $[\text{Sb}^{5+}(\text{OH})_x]^{5-x}$  の錯体であると推察できる。

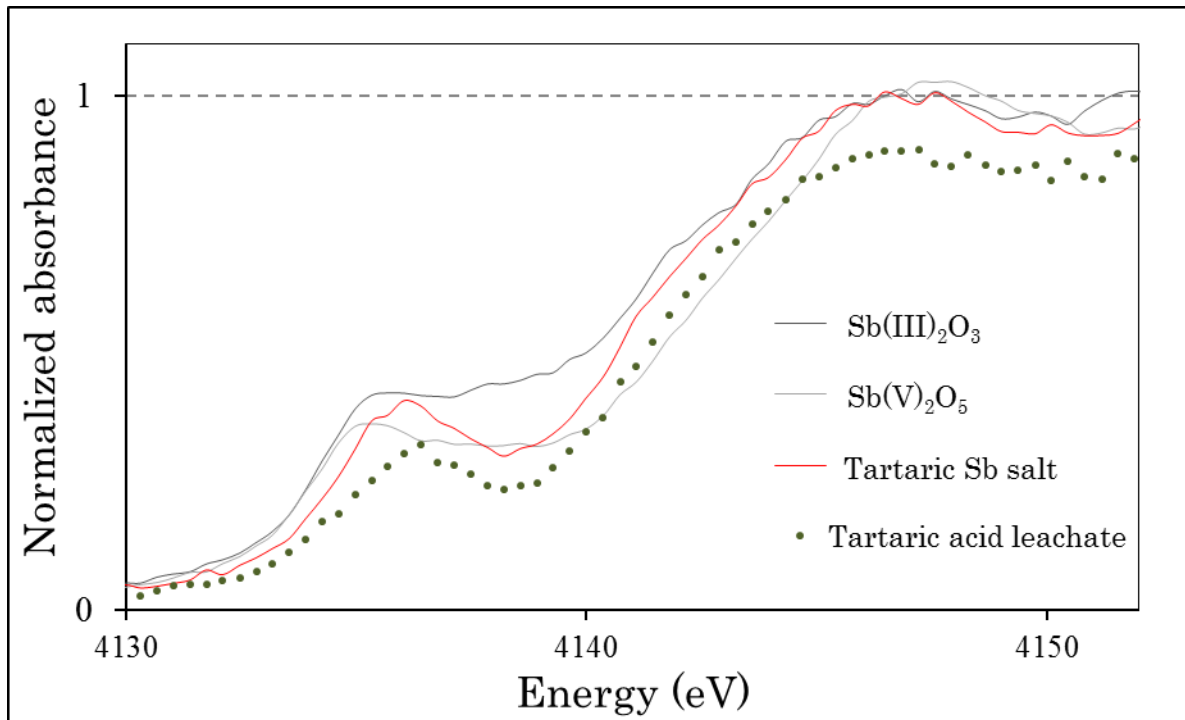


Fig. XANES spectra ( $\text{Sb-L}_3$  edge) for  $\text{Sb}$  compounds (solid line) and tartaric acid leachate (plot). Spectrum of the leachate goes down relatively due to continuous absorption edge of  $\text{Sn}$  (4168[eV]).

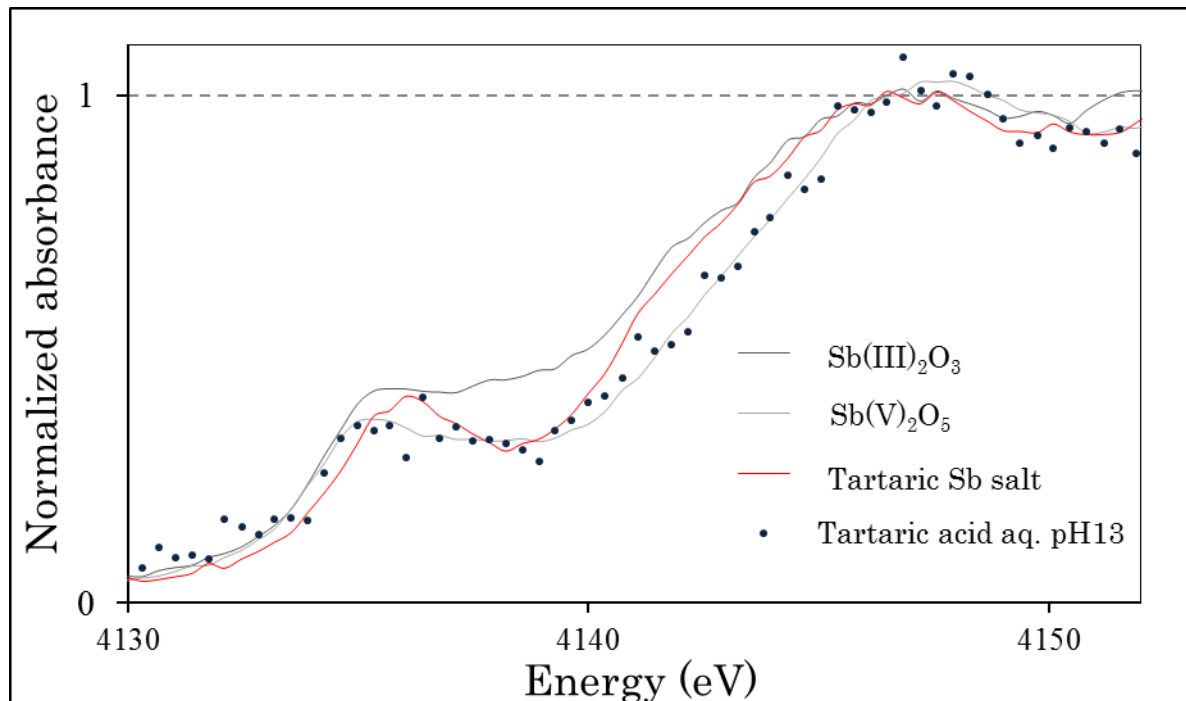


Fig. XANES spectra ( $\text{Sb-L}_3$  edge) for  $\text{Sb}$  compounds (solid line) and leachate of  $\text{pH}$  13.0 with 0.1 [mol/L] tartaric acid and  $\text{NaOH}$  (plot).

以下は各  $\text{pH}$  の酒石酸浸出液の  $\text{Sb}$   $\text{K}$  吸収端スペクトルである。  $\text{L}_3$  端ほど明瞭ではないが  $\text{pH}$  の増

加に伴い  $\text{Sb(V)}$ 種の高エネルギー側へのシフトと振幅の増加が観測された。よって  $\text{pH} \geq 9$  の塩基性領域では  $[\text{Sb}^{5+}(\text{OH})_x]^{5-x}$  の錯体が存在していることが K 吸収端近傍の XANES 測定結果から示唆された。しかし両吸収端の XANES スペクトルでは Sb の結合状態を明確化することは不可能であったため、次に K 端における EXAFS 領域の解析を行った。

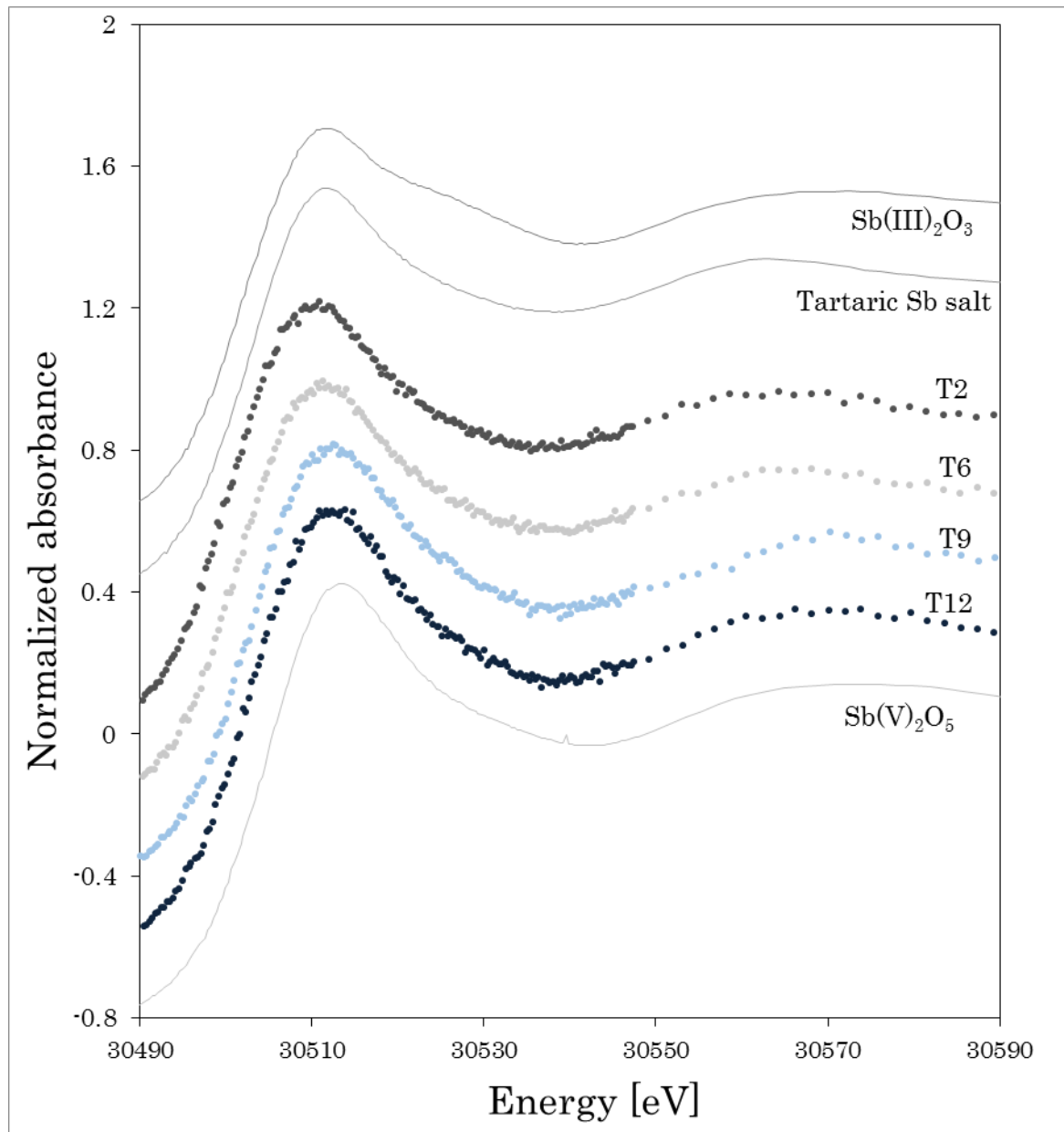


Fig. XANES spectra (Sb-K edge) for Sb compounds (solid line) and leachates of pH 2.5, 6.2, 9.2, 13.3 with 0.1 [mol/L] tartaric acid and NaOH (plot of T2, 6, 9, 13).

以下に各 pH の酒石酸浸出液の Sb K 吸収端 EXAFS のフーリエ変換により求めた Sb の動径分布を示す。いずれも  $1.5[\text{\AA}]$  付近に第一近接のピークが観測されており、この距離における原子数密度の低い序列は、酒石酸塩 ( $\text{K}_2\text{Sb(III)}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$ )、pH2 と pH 6 における抽出溶液、 $\text{Sb(III)}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb(V)}_2\text{O}_5$ 、pH9 と pH 13 の抽出溶液の順である。

pH2 及び 6 で処理した場合の溶液においては  $\text{Sb(III)}_2\text{O}_3$  と同程度の値となったことから、Sb 周囲の酸素(O)の平均配位数は  $\text{Sb(III)}_2\text{O}_3$  と同等の  $\bar{x}=3$  であると考えられる。これはヒドロキシ基が電離していない  $[(\text{Sb}^{3+})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-})_2]^{2+}$  の錯体中の Sb に平均 1 個の  $\text{H}_2\text{O}$  分子が水和している可能性と、ヒドロキシ基が 1 つ電離した酒石酸イオンからなる  $[(\text{Sb}^{3+})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-})_2]$  の錯体中の Sb が水和していな



い可能性が考えられるが、ESI-TOF-MS による分析で荷電を有する Sb 酒石酸錯体が観測されなかったことを考慮すると、pH2 と 6 においては電荷がゼロである  $[(\text{Sb}^{3+})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-})_2]$  錯体が形成されているものと考えられる。pH9, 13 のサンプルでは  $\text{Sb(V)}_2\text{O}_5$  よりも大きな値をとったことから、 $\bar{x} > 5$  であるが、 $\bar{x}=5$  のとき  $1.7[\text{\AA}^{-3}]$  に対し塩基性浸出液では  $2.3, 2.5[\text{\AA}^{-3}]$  と 1.4 倍程度上昇したことから、 $\bar{x} \geq 6$  と考えることが妥当であると考えられる。この結果は、塩基性において  $[(\text{Sb}^{5+})(\text{OH})_6]$  錯体で均一になると予測された錯体濃度計算の結果と一致する。酒石酸塩は  $1.0[\text{\AA}^{-3}]$  と  $\text{Sb(III)}_2\text{O}_3$  よりも小さな値をとり、今回用いた試薬は  $x=2$  の配位構造と推測できる。

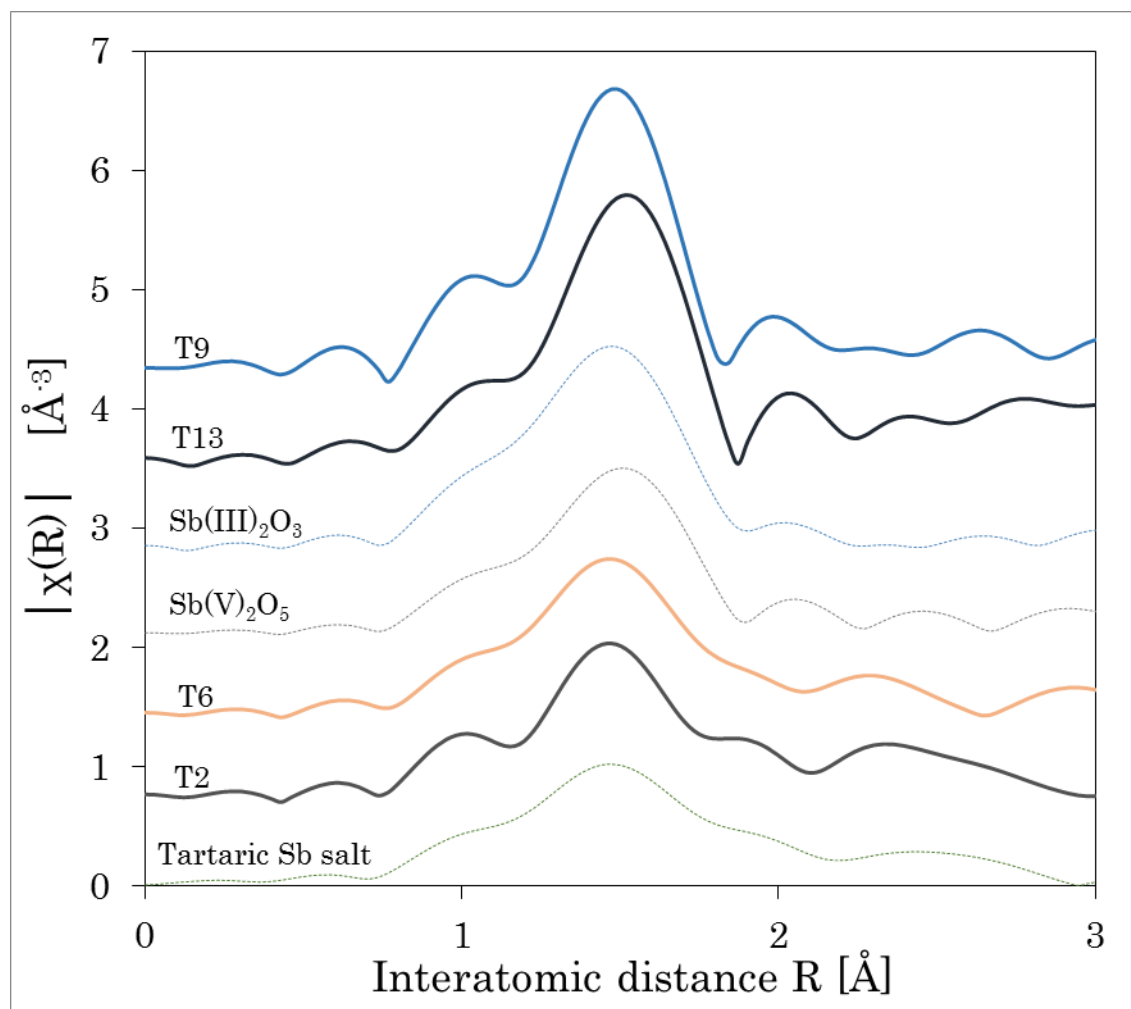


Fig. Fourier transform of the EXAFS spectra (Sb-K edge) for Sb reagents (broken line) and leachates of pH 2.5, 6.2, 9.2, 13.3 with 0.1 [mol/L] tartaric acid and NaOH. Data is arranged in descending order of peak height.

## 5. 今後の課題

以上の結果より、難溶性 Sb 含有スラグに対して塩基性溶液若しくは酒石酸溶液を用いて適切に処理することにより、Sb を容易に抽出可能とすることを明らかとした。更に、その抽出過程についてもある程度理解することが出来た。今後は、本手法を実用化レベルへとスケールアップし、難溶性レアメタルを有効利用可能な手法へと展開する。

## 6. 参考文献

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

Preparation of well-crystallized  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  alloy nanoparticulate catalyst with uniform structure and composition in liquid-phase

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)

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

3) Development of hydrometallurgical recovery process of antimony by controlling the metal complexes condition in Sb-Cl-OH aqueous solution system, Shunya Ueno, Shun Yokoyama, Kozo Shinoda, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Dec, 15, 2015, PACIFICHEM 2015, Honolulu

4) Effective recovery process of insoluble Sb in urban mine by controlling the metal complexes condition in Sb-tartaric acid-OH aqueous system, Shunya Ueno, Shun Yokoyama, Kozo Shinoda, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Dec, 17, 2015, PACIFICHEM 2015, Honolulu

**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、EXAFS、Sb

**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)