

硫酸 - 硫酸銅水溶液におけるアンチモンの酸化

Oxidation of Antimony (III) in Cupric Sulfate- Sulfuric acid solution

●
 小山 和也
 機械サイエンス学科 准教授
 実川 貴行
 機械サイエンス学科 学生
 久保 宏
 機械サイエンス学科 学生

●
 Kazuya KOYAMA
 Dept. of Mechanical Science and Engineering, Associate Professor
 Takayuki JITSUKAWA
 Dept. of Mechanical Science and Engineering, Undergraduate Student
 Hiroshi KUBO
 Dept. of Mechanical Science and Engineering, Undergraduate Student

●
 2014年9月19日受付

●
 Received : 19 September 2014

Antimony, arsenic, and bismuth are key elements in the copper electrorefining and liberation processes. In some cases, antimony (V) forms a floating slime that reduces the quality of the electric copper. In this work, the oxidation of antimony (III) by oxygen was studied. An analytical method for Sb (V) by colorimetry using rhodamine B was also studied. Antimony (V) concentration after 6 hours of oxidation by oxygen was 0.4mg/L and the oxidation ratio was only 0.2% in the cupric sulfate and sulfuric acid solution. These results suggest that the oxidation of Sb (III) was caused by the anodic reaction at the anode in the liberation process.

キーワード : antimony, oxidation, floating slime, electrowinning, liberation

1. はじめに

乾式製錬に用いられている銅精鉱には銅、鉄、硫黄のほか、金、銀、ニッケル、亜鉛、ヒ素など多くの不純物元素が含まれており、これらの一部は熔錬工程でのマットまたはスラグへ分配し、また一部はガス相へと分配される。マットに分配された成分はその一部が粗銅へ分配され、電解精製工程に送られる。電解精製工程ではアノードに含まれる成分の一部はスライムとして電解槽の底へ沈殿し、また一部は電解液中に溶解する。各元素の挙動について分類すると次のように大別される。

- (a) 電解液中に溶解
Fe, Ni, Zn
- (b) 電解液中に一部溶解
As, Bi, Sb
- (c) 溶解しないもの
Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Pb, Sn

銅の標準電極電位は 0.337V vs.SHE であるため、概ねこの値より低い電極電位の元素は電解液中に溶解する。なお、一部の卑な元素は熔錬工程でスラグなどに分配し、結果的にマットまたは粗銅からは除去される。銅と同程度の電極

電位の低いヒ素、アンチモン、ビスマスは一部がスライム、一部が電解液へ分配する。(c)は銅より貴な元素(金、銀、貴金属など)である。銀はわずかに溶解するため塩素イオンを加えて溶解量を減らすなどの工夫を行っており、ほとんどはスライムへ分配する。金、白金、パラジウムなどの元素は、スライムへ分配し、その後各元素を分離・回収し、製品化されている。また、鉛は硫酸酸性水溶液では硫酸鉛を、セレンやテルルは Cu_2Se や Cu_2Te などを生成するため溶解量は小さい。

今後、銅の需要が高まるとともに、銅品位が高く、かつ、不純物濃度の低い優良な銅精鉱は少なくなることが予想され、銅精鉱中の不純物濃度の高い鉱石を処理せざるを得なくなる。またリサイクルにより、従来の鉱石とは異なる濃度の元素を含む原料の処理が必要になるなど、不純物元素のより高い制御が求められる。

図1はCopper 2007のデータを基に電解液中のヒ素、ビスマスおよびアンチモンの濃度の分布を示したものである。¹⁾水溶液中ではアンチモンは3価または5価として安定に存在しうがここでは総濃度を表す。アンチモンは0から0.5g/Lの範囲で多くが操業していることがわかる。平均値は0.34g/Lであった。

Brownらはカソードへのヒ素、ビスマス、アンチモンの汚染の機構を調べるにあたり、アノード、カソードおよび電解液におけるヒ素、ビスマス、アンチモンの関係を報告している。²⁾ これらのうち、製錬所ではSbAsO₄が確認されたため、いくつかのプラントのデータを基に電解液中のそれぞれの濃度を用いた溶解度の関係式を報告している。

$$S(SbAsO_4) = C(Sb(III)) \cdot C(As(V)) = 1.4(g/L)^2 \quad (1)$$

上述のCopper 2007のデータについて同様の整理をしたものを図2に示す。図中の実線は式1を表している。多くの製錬所では溶解度を示す線上または過飽和を示すデータが多いことがわかる。また、破線はSb濃度が0.5g/L以上で浮遊スライムが観察されるとの報告に基づいている。

銅電解精製におけるスライムは通常アノードスライムと呼ばれる金、銀等をふくむ泥状の物質を表し、アノードに付着またはアノード下部に堆積する。これに対し、浮遊ス

ライム(Float slime, Floating slime)は電解液中に浮遊し、カソードへの混入や析出状態を悪化させるなどの原因とされている。浮遊スライムは条件等により生成物が異なる。As(V)、As(III)、Sb(III)、Sb(V)、Bi(III)からなり、不定比の非晶質であるとの報告がある。²⁾ Petkvaは浮遊スライムが灰色または黄色がかった白色をしており、板状の不規則な形状で表面は粗く、X線の鋭いピークは見られない非晶質であると報告している。^{3,4)} 図3に浮遊スライムのTEM写真を示す。



図3 浮遊スライムのTEM写真(7100倍)³⁾

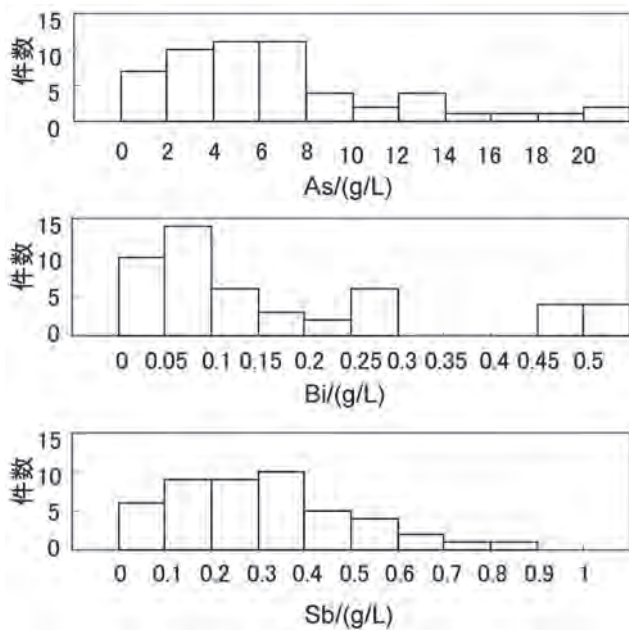


図1 電解液中のAs, BiおよびSb濃度¹⁾

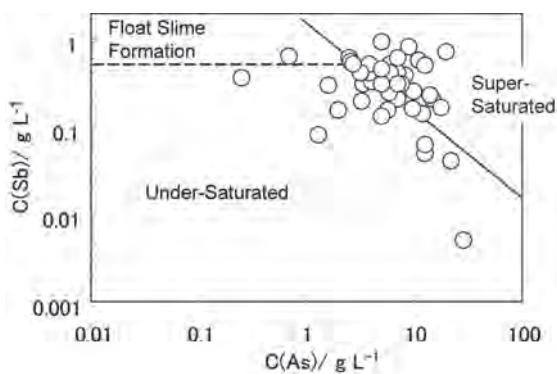


図2 電解液中のヒ素とアンチモン濃度の関係

浮遊スライムとしては、ヒ素およびアンチモン等を含む酸化物のほかに、図2の破線とも関係する溶解度が比較的小さいSb(V)の酸化物もあげられる。アノードからの溶解時はSb(III)であり、溶液中において酸化されてSb(V)が生成することが報告されている。⁵⁾ 一方、銅粉が存在する場合には、生成したCu⁺と溶存酸素の反応によって生成したO₂⁻によりアンチモンおよびヒ素を酸化するとしている。⁶⁾



このように銅電解液におけるアンチモンはヒ素や浮遊スライムと関連するとされており、その挙動については複雑である。浮遊スライムの原因とされる5価アンチモンの生成(3価から5価への酸化)は共存元素等の条件によって異なることが考えられる。ここでは、電解液の模擬溶液として硫酸-硫酸銅水溶液を作製し、酸素によるSb(V)の濃度変化を測定し、電解時との比較を行った。なお、酸化実験に先立ち硫酸-硫酸銅水溶液における5価アンチモンの分析方法について検討したのであわせて述べる。

2. 実験方法

2.1 Sb(V)の分析

Sb(V)の分析には吸光光度法としてブリリアントグリーン-トルエン抽出-吸光光度法、ローダミンB-イソプロピルエーテル抽出-吸光光度法が、その他に過マンガン

酸カリウムによる滴定法などがある。本研究ではローダミンB-イソプロピルエーテル抽出-吸光度法によりSb(V)を分析した。本方法はSb(V)塩化物錯体をイソプロピルエーテルに抽出後、ローダミンBクロロアンチモン(V)錯体とし、その有機相の吸光度を測定するものである。分析手順はJIS H 1072(銅及び銅合金中のアンチモン定量方法)、JIS G 1235(鉄及び鋼中のアンチモン定量方法)などを参考にした。手順を図4に示す。試料溶液に塩酸を加える。アンチモンを全て5価にするため硫酸セリウム(IV)を加え振り混ぜ、その後、過剰の硫酸セリウムを還元するために塩化ヒドロキシルアンモニウムを加え振り混ぜる。その後本実験で共存元素として含まれる銅イオンを所定量加えた。イソプロピルエーテル10ml加え、生成するアンチモン(V)錯体をイソプロピルエーテルに抽出した後、ローダミンBを加えてローダミンBクロロアンチモン(V)錯体を生成させ有機相の吸光度を553nmの波長にて測定した。なお、Sb(V)に対する検量線の作製は上記方法により行った。またSb(III)とSb(V)を両方含む水溶液から、Sb(V)のみを分析する場合にはCe(IV)及び塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液を加えなかった。これはCe(IV)を加えないことによってSb(III)からSb(V)への酸化をさせないためである。

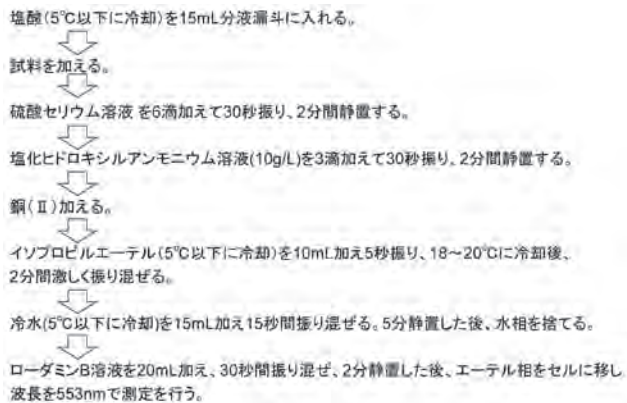


図4 5価アンチモンの分析手順

2. 2 酸化実験

アクリル製反応容器(60mm(W)×65mm(H)×65mm(D))を用いて行った。Sb(III)を約200mg/L、Cu²⁺を25g/L、H₂SO₄を200g/Lになるように酒石酸アンチモン(III)カリウム三水和物、硫酸銅、硫酸を加え200mLの電解溶液を作製した。この反応容器を、所定温度の恒温槽にいれ、温度を一定に保った。この溶液にバブラーを通して酸素ガスを導入し、Sb(V)濃度を上記方法により求めた。

3. 結果と考察

3. 1 検量線について

今回のSb(V)の濃度の測定においては既知量と吸光度の関係を表す検量線が必要である。そこでCuの量を5mg

と一定にし、Sb(V)の量を0μgから10μgまで変化させ吸光度測定を行った。図5に吸光度とSb量との関係を示す。図に示すようにばらつきは比較的小さく、かつ概ね直線関係が得られた。また、JIS H 1072に記載されている値とほぼ一致した。

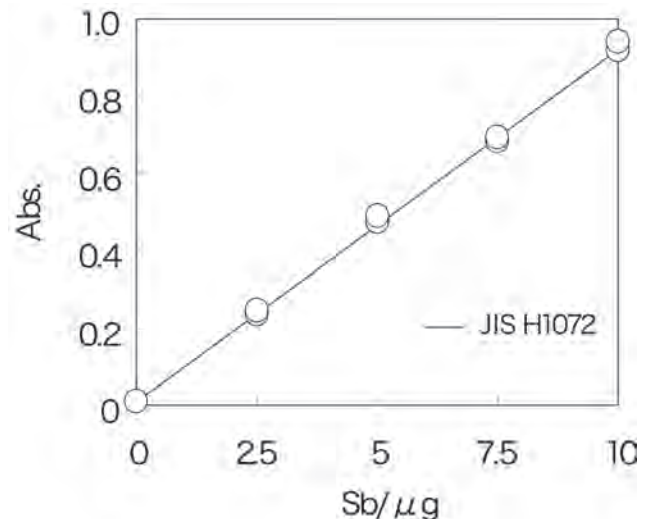


図5 Sb(V)量と吸光度の関係

なお、Sb(III)はイソプロピルエーテルには抽出されない。7) 確認のため、Sb₂O₃を溶解した溶液に対し、硫酸セリウム溶液を加えずに測定した場合と、硫酸セリウム溶液を加えた場合の濃度を比較した。加えない場合にはSb(V)のみを、加えた場合にはSbの総濃度を分析することになる。その結果、Sb(V)の濃度の割合は総濃度に対して1.8%であった。今回、Ce(IV)を添加しない場合に検出したSb(V)については、Sb₂O₃を用いて調整した段階で、溶液中にSb(V)が生成した可能性も考えられるが原因は明らかではない。なお、以降の実験はこの分析精度の範囲で行った。

3. 2 酸素ガスによるSb(III)からSb(V)への酸化

銅電解では電解精製の他に、脱銅電解といわれる電解も行われている。ここではアノードは不溶性電極を用い、酸素発生が主な反応となる。従って、アンチモンの酸化の可能性として発生した酸素による酸化および電極反応による酸化が考えられる。アンチモンの3価および5価に対する標準電極電位は0.720V vs. SHEであり、酸素と水に対する値は1.23V vs. SHE (pH=0)である。従って熱力学的には3価のアンチモンは酸素によって5価に酸化される。そこで酸素による酸化実験を行った。表1は溶液温度60°C、酸素供給量を毎分17mLとした場合の各時間におけるSb(V)濃度である。毎分17mLは電極面積10cm²の鉛電極をアノードに用いて電流密度22mA/cm²の条件で電解を行った場合、すべての電流が酸素発生に消費されたと仮定して発生する酸素量の約20倍の値であり、毎分100mL

表1 酸素供給量と Sb (V) 濃度との関係

酸素供給量	Sb(V)濃度
mL/min	mg/L
17	0.2
120	0.4

は同様に約 120 倍に相当する。6 時間における Sb (V) 濃度は毎分 17mL では 0.2mg/L, 毎分 100mL では 0.4mg/L であった。実験開始における Sb (III) 濃度 200mg/L に対してそれぞれ 0.1%, 0.2% であった。一方, 面積 10cm² の鉛電極をアノードに用いて電流密度 22mA/cm² の条件で電解した場合には 6 時間後の Sb (V) 濃度は 185mg/L であった。バブラーによる酸素発生と鉛アノードからの酸素発生では気泡の大きさはバブラーの方が大きいことが予想され, 従って表面積は小さい。しかしながら, 120 倍の量を流した場合においても Sb (V) 濃度の増加はほとんど見られなかったことからアノードからの酸素発生による Sb (III) の酸化の可能性は小さく, Sb (III) から Sb (V) への酸化はアノードでの反応によるものと推察される。

4. まとめ

本法では銅電解時の浮遊スライムの原因とされる Sb (V) に関し, Sb (III) から Sb (V) への酸化挙動について検討した。なお, 実験に先立ち, 分析方法についてあわせて検討した。その結果ローダミン B 抽出吸光度法による銅含有溶液における Sb (V) の分析について検討し, 良好な検量線を得ることができた。また電解時の Sb (III) から Sb (V) への酸化については, 酸素による酸化は遅く, 電極反応によるものと推察される。

参考文献

- (1) Proceedings of the sixth international copper-cobre conference, edited by G.E. Houlachi, J.D.Edwards and T.G. Robinson, Toronto, Ontario, Canada, 2007
- (2) T.B.Brown, J.R.Rawling and K.J.Richards, Factors Affecting the Quality of Electrorefined Cathode Copper, in the International Symposium on copper Extraction & Refining, Las Vegas, February, 1985, pp.22-26
- (3) E.N. Petkova, Hydrometallurgy, vol.46, 1997, pp.277-286
- (4) E.N. Petkova, Hydrometallurgy, vol.24, 1990, pp.351-359
- (5) 野口文男, 矢野正孝, 中村崇, 植田安昭, 資源と素材, vol.109, 1993, pp.121-125
- (6) G.Graf and A. Lange, Neue Hutte, Bd.10 H-4, 1965, pp.s216-220
- (7) 無機応用比色分析編集委員会編, 無機応用比色分析 4 -Nb-Sb-, 共立出版 (1975)