



Title	鉛電解アノードスライム中のひ素の除去に関する研究
Author(s)	太細, 重夫; Tasai, Shigeo; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 122, 1-7
Issue Date	1984-07-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41886">https://hdl.handle.net/2115/41886</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	122_1-8.pdf



## 鉛電解アノードスライム中のひ素の除去に関する研究

太 細 重 夫 田 中 時 昭

(昭和59年3月31日受理)

### Removal of Arsenic from Lead anode Slime

Shigeo TASAI, Tokiaki TANAKA

(Received March 31, 1984)

#### Abstract

The following four methods were investigated to remove As in lead anode slime and the data obtained from these experiments were compared and discussed.

- 1) Roasting in air, Ar, and under reduced pressure.
- 2) Water and caustic leaching.
- 3) Pressure leaching.
- 4) Roasting with soda ash.

Roasting in air, Ar, and under reduced pressure are unattractive because of the insufficient removal of As due to the ease in sintering which inhibits the removal of As.

Higher removal of As is expected in caustic leaching, but the compound  $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{As}$  present in the anode slime is not attacked during caustic dissolution.

In the pressure leaching tests made using an autoclave, a difficulty is encountered in the filtration of the leached solution. Solid particles are in colloidal suspension which pass through the filter. This results in the incomplete removal of As.

Roasting with soda ash gives the highest removal of As among the four treatments described above. Partial substitution of  $\text{NaNO}_3$  for soda ash is effective in removing As.

#### 1. 緒 言

粗鉛の電解精製の際生ずるアノードスライム中には種々の有価金属が含まれており、しかも重要な副産物となるため、その処理法も鉛と並行して重要視されている。最近レアメタルの用途の飛躍的拡大等の事情もあり、更に従来の処理では工程が極めて複雑で、かつ実収率も低い等の理由から、処理法の簡易化および収率の向上が強く要望されている。

スライムの処理工程では特にひ素の除去が問題になる。すなわち、スライム中のSbは熔澱貴鉛

中への空気の吹込みにより  $Sb_2O_3$  の形で揮発分離しているが、その際  $As$  も  $As_2O_3$  となって揮発するため、そのまま製品とすることができない。また、このような  $As$  を含んだ  $Sb_2O_3$  から金属  $Sb$  を製造する場合にも  $As$  は障害となる。

以上述べた理由から、本研究ではスライムの予備処理としての各種の脱  $As$  法について基礎的実験を行ない、その除去効果を比較検討するとともに、アノードスライムの効果的処理法確立の基礎的指針を得ることを目的として本研究を実施した。

## 2. 装置および実験方法

Table 1 の組成を有するアノードスライムを試料として使用し、1) 空気、不活性ガス雰囲気中および減圧下での  $As_2O_3$  の揮発焙焼、2) 水およびアルカリ浸出、3) オートクレーブによる加圧浸出、4) ソーダ焙焼の四方法につき実験を行なった。

Table I Analysis of Anode Slime

Ag%	Pb%	Cu%	Sb%	Bi%	As%
10.42	9.41	2.89	5.30	21.40	17.61

空気中および不活性ガス雰囲気中での焙焼に対しては Fig. 1 に示した装置を使用し、試料約 2 g を石英製ボード中にとり、透明石英反応管中に挿入し、空気または  $Ar$  を各 200 ml/min で流しつつ一定温度で 30 min 焙焼した。

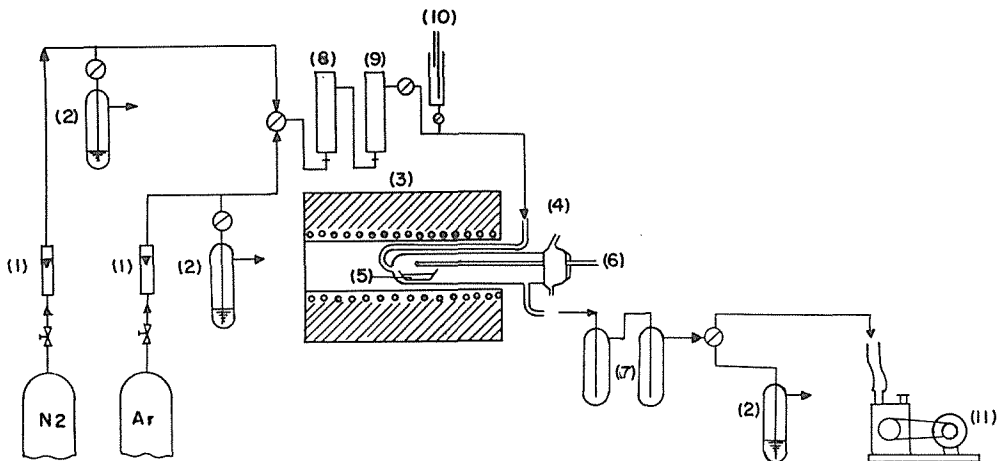


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus. (1) Flow meter, (2) By-pass bottle, (3) Electric furnace, (4) Quartz reaction tube, (5) Quartz boat, (6) Thermocouple, (7) As condenser (8)  $P_2O_5$ , (9) Potassium hydroxide, (10) Pressure detector, (11) Vacuum pump.

減圧焙焼では同じく Fig. 1 の装置により、2 mmHg の減圧下で約 2 g の試料を所定温度で 30 min 焙焼した。

オートクレーブによる浸出では、82  $\phi$  × 105 mm (in) のステンレス製オートクレーブ内にガラス製ビーカーを入れ、300 ml の蒸留水または苛性ソーダ溶液により試料約 1.5 g を、酸素分圧 5~20

kg/cm<sup>2</sup>, 温度 100°~200°C で浸出を行なった。処理時間は 60 min で、攪拌は液中に懸垂したテフロン製プロペラにより回転数 120 r. p. m で行なった。

また焙焼産物中の As はすべて AsCl<sub>3</sub> として蒸溜後モリブデンブルーを利用する吸光光度法によって定量した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 空気、不活性ガス雰囲気中および減圧下での焙焼

##### 空気焙焼

実験結果を Fig. 2 に示した。図に明らかなように、脱 As 率は 300°C を最低として焙焼温度の上昇と共に幾分上昇する傾向は認められるが、試料が熔融を起さない 500°C 以下では最高 51% 程度にすぎず、良好な結果は得られなかった。

また、400°C で木炭粉末を 3% 添加、同一条件で実験を行なったが、添加しない場合に比較してほとんど差が認められなかった。

##### Ar 雰囲気中での焙焼

Table 1 に掲げた組成を有する試料中の As は大部分 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として含まれているに対して、Bi は Bi-Sb 系合金、Ag は Ag<sub>3</sub>Sb 等の金属間化合物として含有されていることを X 線回折その他の実験から確認している<sup>1)</sup>。このため、Ar 気流中での加熱による As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の揮発分離を試みたが、Fig. 2 に示すように 5~10% 程度の脱 As 率の上昇がみられた。また、400°C で木炭粉末を 3% 添加、同一条件下で実験を行なったが、添加しない場合と差がみられなかった。

##### 減圧下での焙焼

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の昇華に際しては、粉末試料層内での As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガスの拡散が脱 As 速度に大きく影響することも予想され、減圧状態で焙焼することにより揮発速度の増大も期待できるため本実験を行なった。

得られた結果を Fig. 2 に示したが、Ar 気流中での結果に比較して、450°C 以下では更に約 15% 程度 As の除去率は上昇した。しかし、依然として高い脱 As 率は得られなかった。

なお、400°C で木炭を 3% 添加した結果では約 69% 程度の脱 As 率が得られ、前記空気および Ar 中での焙焼時に比較して効果が著しかった。

#### 3.2 水およびアルカリ浸出

試料中の As は大部分 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形で含まれていることは前述の実験結果からも明らかである。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水への溶解度は比較的大きいため、単に水浸出することによっても As の除去が可能のように推定される。このため約 2 g の試料を 500 cc の蒸溜水で沸騰状態で 60 min 浸出した。蒸溜水中に試料を投入すると、液の pH は 3.7 まで低下するが、これはスライム中に残留する硅弗酸に原因する。実験結果によれば、脱 As 率は 54.3% で、前述の減圧焙焼と略同一の効果のあることがわかった。

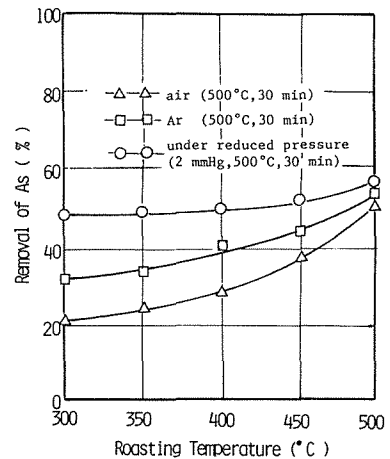


Fig. 2 Effect of roasting temperature on the removal of As in lead anode slimes. Weight of sample 2 g, Gas flow 200 ml/min.

### アルカリ浸出

試料中の As がすべて  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  になるに必要な理論量の 1, 3 および 5 倍に相当する苛性ソーダを加えた浸出液 500 cc を使用し, 沸騰状態で 30 min 約 2 g の試料を処理した結果, 脱 As 率としてそれぞれ 66.5, 72.4 および 82.6% を得た。

また, 理論量の 3 倍の苛性ソーダにより, 浸出時間を 30~120 min まで変化させて実験を行ったが, 脱 As 率には殆んど差が認められなかった。

### 3.3 オートクレーブによる浸出

浸出温度 150°C, 酸素圧 5~30  $\text{kg}/\text{cm}^2$  での水浸出による実験結果によれば, 酸素分圧は As の除去に対しては余り影響を与えず, 約 75% 程度の脱 As 率の得られることがわかった。

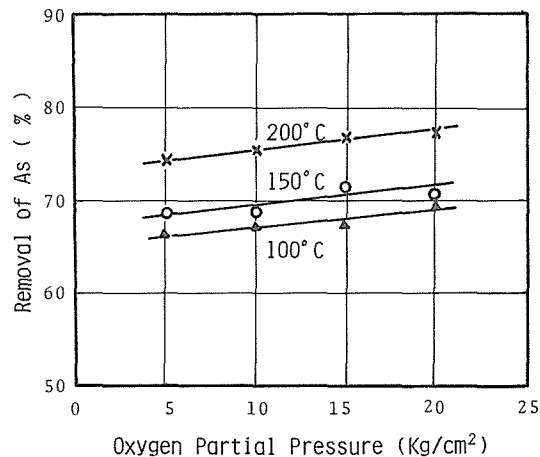


Fig. 3 Effect of oxygen partial pressure and leaching temperature on the removal of As by pressure leaching. Weight of sample 1.5 g, Volume of leaching solution 300 ml, Addition of NaOH three times the theoretical amount, Agitation 120 r. p. m., Leaching time 60 min.

これに対してアルカリ浸出では, As がすべて  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  になるに必要な 3 倍の苛性ソーダを含む溶液により処理し, Fig. 3 の結果を得た。図に明らかなように酸素分圧および浸出温度を上げると, 脱 As 率は上昇するがそれらの影響は比較的小さい。しかも酸素圧 20  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 200°C の処理条件によっても 80% 以上の除去は不可能であった。また, これ以下の酸素圧, 浸出温度では常圧沸騰攪拌したものよりも脱 As 率は低下する。更に, オートクレーブからの浸出液は濾過が極めて困難で濾液中にも微細な懸濁物の混入が見られることから, 脱 As 率の低下はこのような懸濁物の影響によるものと考えられる。

### 3.4 ソーダ焙焼

試料約 2 g と炭酸ソーダの混合物を磁製のつぼに入れ, 電気炉中で一定温度で 30 min 焙焼後, 500 ml の沸騰水で 60 min As を抽出した。600°C で  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加量を変えた場合の実験結果によれば, 脱 As に必要な理論  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量では約 75%, 理論量の 2 倍以上の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加では約 95% の脱 As 率を得た。更に添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量を理論必要量の 2 倍以上とし, 全  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の 15% を  $\text{NaNO}_3$  で置き換えた場合には, 98% の As の除去が可能なることもわかった。

## 4. 考 察

鉛の電解精製の際産出するアノードスライムから有価金属を回収するための予備処理として、各種の脱 As 法につき実験を行なったが、得られた結果を総括すると Fig. 4 のようになる。

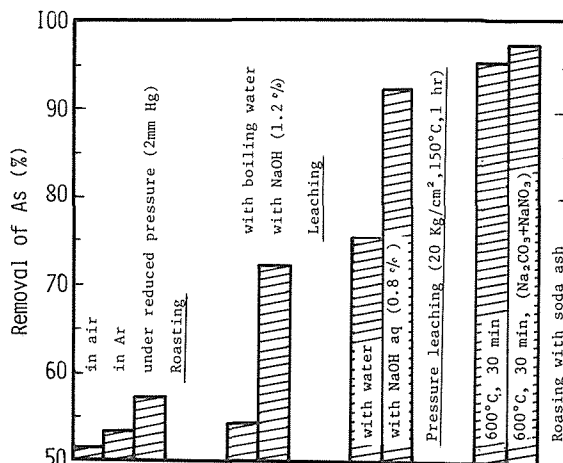


Fig. 4 Comparison of the experimental results obtained from the removal of As in lead anode slime by various treatments.

ソーダ以外の焙焼処理では減圧焙焼で最も良い結果が得られたが、脱 As 率は 60% に達せず、焙焼法の適用には余り効果が期待できないことが結論される。

脱 As 不良の原因として、まず As が  $As_2O_3$  以外の形で含有されていることが考えられる Table 1 の分析値から、このような化合物として元素状 As,  $As_2O_5$  および Cu-As 系化合物が推定される。

熱天秤による空気中での As 粉末の酸化実験結果によれば、 $As_2O_3$  の生成は 150°C 付近から始まるから、仮令、元素状 As として存在していても本実験における空気中での焙焼条件下では  $As_2O_3$  または  $As_2O_5$  に変化しなければならない。

元素状 As については、Ar 中で焙焼後再び空気中で焙焼したが、Ar 中での結果と略一致し、依然として脱 As 率の向上は認められなかった。それ故、試料には元素状 As は殆ど含まれていないとみることができる。

不揮発性  $As_2O_5$  の生成については、500°C で 30 min 間空気中で焙焼後苛性ソーダ溶液で沸騰状態で 60 min 浸出したが、脱 As 率は 72.5% となり、未焙焼のまま溶解したものと差がなかった。したがって  $As_2O_5$  も脱 As 不良の原因とは考えられない。

Cu-As 系化合物としては、 $\beta-Cu_3As$  および  $Cu_5As_2$  の二つが知られている。電気鉛(純度 99.99%) に 0.3% Cu および上記二つの化合物組成に相当する As をそれぞれ添加し、Pb-Cu-As 系合金アノードを作成し、硅弗酸溶液(濃度 100 g  $H_2SiF_6/l$ , 80 g Pb/l, 膠 3 g/l)を電解液として、30°C, 電流密度 1 A/dm<sup>2</sup> で電解した。そして得られたスライム中に含まれる Cu と As の存在状態を X 線回折により調べた結果、 $\beta-Cu_3As$  のみの存在が確認された。このため合成  $Cu_3As$  について苛性ソーダ溶液を用いオートクレーブ処理を行なったが、ほとんど溶解しないことがわかった。Table 1 によれば、スライム中には 2.89% の Cu が含まれているから、もしこの Cu が  $\beta-Cu_3As$  として含ま

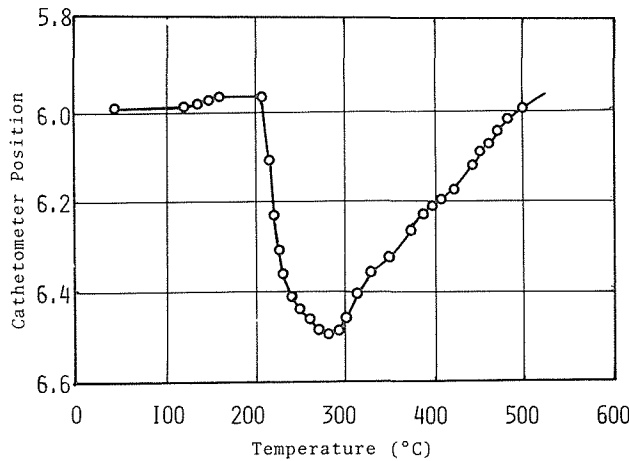


Fig. 5 TGA curve showing the behavior of  $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{As}$  when heated in air. Heating rate 4 C/min, air flow 100 ml/min.

れていれば、Cuに結合しているAsは1.14%となり、 $\text{Cu}_3\text{As}$ としての脱As率は6.5%にすぎない。それ故 $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{As}$ も脱As不良の原因とは考えられない。

なお、 $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{As}$ の空気流通下での酸化挙動については、熱天秤によりFig. 5の結果を得た。これによれば、220~230°C付近からAsの急激な酸化揮発が起ることがわかった。なお、酸化後銅分は、金属Cu、CuOおよび $\text{Cu}_2\text{O}$ 等に変化していることがX線回折から確められた。

本実験と並行して実施した電子顕微鏡によるスライムの観察結果によれば、その構成粒子は極めてこまかく、大部分が $1\mu$ 以下である。それ故、脱As不良の原因として、スライム生成時における他成分との緻密な混合状態および焙焼時の焼結等の物理的原因が有力視される。

スライム中に含まれる各種金属の存在状態に関しては、既に $\text{Ag}_3\text{Sb}$ 、Bi-Sb系合金、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、等の存在を確認している。今、Table 1の組成表中のAgはすべて $\text{Ag}_3\text{Sb}$ として含まれているとみなすと、Agに結合しているSbは3.92%となる。それ故、5.30% Sb中残余の1.38%はBiと合金化し、6.1 Wt-%Sb-Bi合金を形成しているとみられる。この合金の融点は300°Cであり、また $\text{Ag}_3\text{Sb}$ の融点も560°Cであるから、スライムは大部分低融点の構成成分からなることになる。更に前述の減圧下での実験結果をも考慮すると焼結が焙焼処理時の脱As不良の原因となる可能性が強い。

スライムの水浸出に関しては、試料中のAsがすべて $\text{As}_2\text{O}_3$ として含まれており、かつ100%浸出されると仮定すると、浸出液中の $\text{As}_2\text{O}_3$ 濃度は約1 g/lとなる。 $\text{As}_2\text{O}_3$ の水への溶解度については多数の報告があるが、それらの値には非常に大きな差がみられる。例えばTolloczkoの測定値によれば25°Cで20.3 g/l、100°Cで60 g/l、また、Anderson, Storgの測定結果では、20°Cで20.5 g/l、98.5°Cで81 g/l、更にClaudetによれば、単斜結晶の $\text{As}_2\text{O}_3$ の溶解度として常温で17.5 g/l、100°Cで27.5 g/lを報告している。このように大きく異なる原因としては、 $\text{As}_2\text{O}_3$ には結晶質のものほか無定形のものもあり、結晶質の $\text{As}_2\text{O}_3$ の溶解速度が極端におそいことによるものとみられている<sup>3)</sup>。

上述の溶解度からすれば、本実験条件下では充分高い脱As率が期待されるが、実験結果によれば54%にすぎなかった。前述のように、アルカリ浸出では脱As率が最高約83%に達すること、

および結晶質の  $\text{As}_2\text{O}_3$  では、純水中への溶解速度が著しく小さくなること等を考慮すると、浸出に際しては無定形  $\text{As}_2\text{O}_3$  の優先溶解がまず起り、結晶質の  $\text{As}_2\text{O}_3$  は大部分が未溶解状態で浸出残渣中に残ることも推定される。

## 5. 結 論

本研究では、粗鉛の電解精製の際生ずるアノードスライムの処理工程を単純化することを目的に、最も障害となる As の除去法として、空気、Ar、および減圧下の 3 種の焙焼、水およびアルカリ浸出、オートクレーブ処理、ソーダ焙焼の 4 種の方法につき、As の除去効果の比較検討を行った。

実験結果によれば、スライム中の As は無定形および結晶質  $\text{As}_2\text{O}_3$  として含まれており、また粗鉛中の Cu は As の存在下では  $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$  となり、スライム中に移行することを明らかにした。

焙焼処理では、スライムが金属 Bi をはじめ融点の低い成分からなるため焼結を起し易く、 $\text{As}_2\text{O}_3$  の揮発分離は困難であった。なお、これら 3 種の焙焼法中、減圧時に最も高い脱 As 率が得られたが、これは試料層内での  $\text{As}_2\text{O}_3$  ガスの拡散が揮発速度に大きく寄与するためとみられる。

水浸出では、溶解速度の速い無定形  $\text{As}_2\text{O}_3$  が主として抽出され、含有 As の約 50% を除去できるが、結晶質  $\text{As}_2\text{O}_3$  は大部分が浸出残渣中に入るものと推定された。このためアルカリ浸出を行ったが、最高約 83% の脱 As 率を得た。なお、上記  $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$  はアルカリには不溶性で、この方法では除去できない。

上述の各種方法に見られた欠点を回避する一方法としてアルカリ焙焼を試みた結果、最も高い As の除去率を得た。

## 参 考 文 献

- 1) 伊沢正宣, 田中時昭: 日本鉱業会誌, 77, 483 (1961)
- 2) 田中時昭: 北海道大学工学部研究報告, No. 48, 25 (1968)
- 3) 柴田雄次: 無機化学全書, IV-3, 221 (1954), 丸善