

陽極泥中のテルルの製錬に関する研究 (第1報)

藤 田 徹

佐々木 満雄

大 野 豊

(昭和37年9月29日受理)

The Extraction of Tellurium from Anode Slime Copper Electrolytic Refiners Part. 1

Toru FUJITA Mitsuo SASAKI Yutaka OHNO

Abstract

About 98.99% of the tellurium in anode slime, was extracted by the following treatment. Free sulphuric acid in anode slime, was washed away with water. The slime was roasted in air at about 300-400°C and leached with dilute hydrochloric acid. After filtering, quadrivalent tellurium in dilute hydrochloric acid was reduced to tellurium by sulphur dioxide. When the slime contained antimony, it was necessary that sulphur dioxide was passed into the hot 3.4-5.0 N hydrochloric acid solution and the filtering temperature was $\geq 80^{\circ}\text{C}$.

緒 言

テルルの需要は最近著しく高まって来ている。すなわち高純度テルルが電子冷凍の熱素子に、また鉛に少量添加して鉛の耐酸性と機械的強度の向上に¹⁾、さらにペンタクロロフェノール合成の触媒²⁾に利用されており、鑄鉄え添加した場合の影響³⁾、ゴム工業えの利用⁴⁾などが研究されている。

一方現在のテルルの製錬方法に工業的見地より検討を加えた場合に、回収工程、回収率等に多くの問題点があり、製錬方法の確立が要望されている。テルル資源としてテルル金銀鉱、陽極泥が主なものであるが、現在は専ら陽極泥が用いられている。また陽極泥中のテルルが工業的に有利に回収されるならば、テルル金銀鉱を銅製錬のフラックスとして用いることも考えられる。

以上の観点より、陽極泥中のテルルを高収率で回収することを目的として本研究を行った。

実 験 の 部

I 分 析 法

§1. 陽極泥中のテルルの定量法

1) 分析操作

後述する如く製錬に際してテルルは塩酸溶液より亜硫酸ガスにより沈殿回収されるが、分析の検討を直ちに製錬に役立てる目的、つまり特にテルルとアンチモンの定量的分離の工業的条件を検討するために行なった。すなわちテルルを塩酸溶液より一度沈殿分離した後に、再溶解して亜テルル酸 (H_2TeO_3) とし、硫酸酸性溶液で、重クロム酸カリ、硫酸第一鉄アンモニウムを用いて電位差滴定による容量分析法⁵⁾で定量した。

分析法は第1表に示す通りである。

第1表 分 析 法

陽 極 泥	王水溶解 乾固(100°C) → (H_2TeO_4)	conc HCl 溶解乾固(100°C 3回 (NH_3 駆逐))	(H_2TeO_4 , TeCl_4)
	1:1 HCl 添加 80°C 30分加温 → (H_2TeO_3)	① 口過洗浄 → (口液: H_2TeO_3 の HCl 溶液)	② HCl 濃度調整加温(80°C) SO ₂ を通す →
	(金属 Te) ③ 口過洗浄 → (金属 Te) →	以下金属 Te の分析	

金 属 Te	王水, conc HCl, → (H_2TeO_3 -HCl 溶液)	④ H_2SO_4 添加加熱 十分に H_2SO_4 白煙を出す →
	(H_2TeO_3 - H_2SO_4 溶液)	H_2O で稀釈後 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 規定液添加 加温 80°C → (H_2TeO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) →
電位差滴定は室温で行ない、 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 規定液を用いて過剰の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を逆滴定する。		

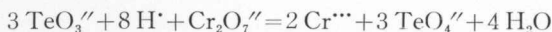
2) 分析操作上の注意

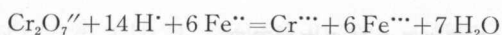
i アンチモンの加水分解の阻止と沈殿テルルよりアンチモンを完全に洗出するためには①③の口過は No. 4 グラスフィルターを用いて吸引口過し、口過温度は 80°C 以上、また洗浄には加熱 1:1 塩酸を少なくとも 100 cc 使用する必要がある。口紙で口過した場合は 200 cc 使用しても不完全なことがあった。

ii ②の塩酸濃度は 1:3~1:1.3 (Vol) の範囲であればよい (I §4 参照)。1:3 の場合には室温で白沈があるが 80°C くらいに加熱すると白沈は消失し、液は澄明となる。此の状態では亜硫酸ガスを通す。セレンはテルルと共沈しても電位差滴定には影響はない (I §3 参照)。また濃塩酸溶液、ついで 1:3 塩酸溶液に亜硫酸ガスを通すと、セレン、テルルがそれぞれ定量的に分別沈殿する。

iii ④の塩酸駆逐が不十分な場合には、電位差滴定時にテルルの分析値はきわめて不正確となる (I §2 参照)。

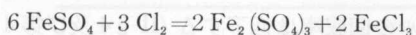
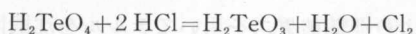
iv 電位差滴定の反応式は次に示す。





§2 金属テルルの分析結果およびカロメル電極より流入する KCl の影響

電位差滴定時に塩酸が共存すると



の反応が起り、テルルの再還元、硫酸第一鉄アンモニウムの酸化等のために分析値はきわめて不正確となることが予備的験の結果わかった。電位差滴定は白金電極およびカロメル電極を用い pH メーターで行なった。この場合にカロメル電極より被験液中に流入する塩化カリが共存する硫酸と反応して塩酸ができる可能性があるので、この影響を調べた。

分析結果は第2表に示す通りであった。これより明らかなように室温で滴定する場合には影響は認められなかった。

第2表 分析結果

Te (gr)	Te 分析値 (gr)	誤 差 (gr)
0.1020	0.1020	0.0000
0.1143	0.1142	- 0.0001
0.1015	0.1015	0.0000
0.1006	0.1006	0.0000
0.1043	0.1045	+ 0.0000

§3 電位差滴定時の共存物の影響

§1の分析法に示した電位差滴定法によりテルルを定量するとき、従来の報告⁶⁾によると Cu, Bi, Fe, Mn, As はテルルと同量共存しても影響なく、Sb は数%共存しても分析値は不正確となるとされている。しかしセレンはテルルと共沈し、銀、鉛も一部共沈するおそれがあるので、セレン、銀、鉛が共存する場合の影響を調べた。

§1の金属テルルの分析法によった分析結果は第3表に示す通りで、テルルに対しセレンは2倍、銀、鉛は夫々1.5倍共存しても影響が無いことがわかった。

第3表 分析結果

添加物 (g)	Te (g)	Te 分析値 (g)	誤 差 (g)
Se: 0.3015	0.1291	0.1293	+ 0.0002
Se: 0.3159	0.1291	0.1293	+ 0.0002
Ag: 0.2158	0.1297	0.1295	- 0.0002
Ag: 0.2160	0.1297	0.1295	- 0.0002
Pb: 0.2019	0.1297	0.1299	+ 0.0002
Pb: 0.2016	0.1297	0.1300	+ 0.0003

§4 テルルとアンチモンを定量的に分離するための塩酸濃度

1) 実験目的

塩酸溶液中のアンチモンの加水分解を阻止する目的で酒石酸を添加するのが通常である。また後述するように製錬に際しては塩酸溶液より亜硫酸ガスを用いてテルルを沈殿回収する。このときアンチモンが加水分解を起すとテルルの回収率は低下する (II-§4 及び第4図参照)。従って純度の高いテルルを高収率で回収するためには、アンチモンの加水分解を阻止し、テルルを定量的に沈殿させる必要があるが、生産価格の面より酒石酸を用いることは好ましくない。以上の観点より、酒石酸等のアンチモン加水分解阻止剤を用いずに、テルルとアンチモンを定量的に分離するための塩酸濃度を求めた。

2) 実験方法

テルルが定量的に沈殿する塩酸濃度は1.2~5Nであり、アンチモンが加水分解しない塩酸濃度は3.4N以上である。故に3.4~5N、つまり $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:3\sim 1:1.3$ (Vol.) の範囲の塩酸濃度が条件を満足する。金属テルルに粉末金属アンチモンを添加し、§1の分析法によってテルルを定量した。ただし酒石酸を用いず、調整塩酸濃度は1:3とした。

3) 分析結果は第4表に示す通りであった。これより明らかなように、調整塩酸濃度が1:3の場合でも、酒石酸なしで、テルルはアンチモンより定量的に分離されることがわかった。

第4表 分析結果

Sb (g)	Te (g)	Te 分析値 (g)	誤 差 (g)
0.2063	0.1103	0.1100	- 0.0003
0.2163	0.1022	0.1018	- 0.0004
0.2799	0.1291	0.1288	- 0.0003
0.2846	0.1293	0.1291	- 0.0002

§5 陽極限の分析

1) 既知試料による分析

佐賀関製錬所陽極泥 A (組成: Au 0.3, Ag 10.5, Cu 12.8, As 2.35, Sb 4.36, Bi 1.50, Se 3.30,

第5表

%	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Ag: 10.5	0.1050	0.1063	0.1064	0.1055	0.1064
Cu: 12.8	0.1280	0.1282	0.1281	0.1280	0.1290
Pb: 21.8	0.2176	0.2172	0.2172	0.2196	0.2184
As: 2.35	0.0448	0.0464	0.0457	0.0477	0.0470
Bi: 1.50	0.0165	0.0172	0.0145	0.0159	0.0163
Sb: 4.36	0.0452	0.0458	0.0456	0.0454	0.0451
Se: 3.03	0.0291	0.0324	0.0316	0.0335	0.0310
Te: 2.44	0.0247	0.0250	0.0252	0.0258	0.0260

Te 2.44, SiO₂ 5.26, Cl 0.24, 全 H₂SO₄ 21.29%, 分析値は佐賀製錬所によった。)を参考にし、第 5 表のように試料を調整した。

分析値は第 6 表に示す通りであった。

第 6 表 分析結果

	Te (g)	Te 分析値 (g)	誤差 (g)
No. 1	0.0247	0.0249	+ 0.0002
No. 2	0.0250	0.0251	+ 0.0001
No. 3	0.0252	0.0250	- 0.0002
No. 4	0.0258	0.0257	- 0.0001
No. 5	0.0260	0.0260	0.0000

分析結果は明らかに許容誤差以内で一致している。これより §1 の分析法に示した陽極泥の分析法は妥当であると考えられる。また実際に陽極泥の製錬時にも酒石酸を用いず、塩酸濃度の調整のみでテルルとアンチモンを定量的に分離出来ると推論される。

2) 未知試料による分析

焙焼、浸出実験に用いた水洗陽極泥を §1 の分析法に従って分析した結果は第 7 表に示す通りである。

試料 I 陽極泥 A を水洗後 100°C 乾燥

試料 I' 試料 I を電気炉で 300~350°C 2.5 時間焙焼 (II-§4 参照)

試料 II 陽極泥 A とは別種の陽極泥を水洗後 100°C 乾燥

第 7 表 分析結果

試料	試料 (g)	Te 分析値 (g)	Te (%)
I	3.5071	0.1371	3.91
I	3.5099	0.1372	3.91
I'	3.5092	0.1388	3.96
I'	3.5156	0.1388	3.95
II	5.0038	0.1177	2.35
II	5.0031	0.1183	2.36

実験の結果、分析は明らかに許容誤差以内で行なわれたことを示している。また同時にテルルとアンチモンの分離が定量的に行なわれており、実際の陽極泥についても期待通りの結果で満足されていることがわかった。

II 水洗、焙焼及び浸出

§1 概要

陽極泥中のテルルの製錬方法には、従来の方法としてアルカリ溶融法と硫酸焙焼法とが

ある。

アルカリ溶融法は陽極泥を硝酸ソーダ、炭酸ソーダ等を用いて溶融し、テルルをソーダ鍍すなわち亜テルル酸ソーダとして分離し、その後電解等によりテルルを回収する方法である。従来の報告⁷⁾によると、溶融温度は 950°C 前後であり、揮発によるテルルの損失は大きく、揮発したテルルを回収した場合でもテルルの回収率は 80~90% であり、また陽極泥中に 3% 以上の銅が含まれている場合には回収率は低下すると云われている。アルカリ溶融法では使用薬品の反覆使用は困難である。処理中のテルル揮発は、酸化剤である硝酸ソーダを溶融に用いていること、および二酸化テルルは 800°C 以上では激しく揮発することより、二酸化テルルの揮発と推定される。

硫酸焙焼法は、報告⁸⁾によると陽極泥中のテルルは一度 TeSO_3 となるが熱分解によりテルルとなって、その後硫酸と反応して浸出されると云われている。予備実験により、テルルは $\text{Te} \rightarrow \text{TeO} \rightarrow \text{TeO}_2$ の酸化過程を経て硫酸に溶解することが分った。また TeO が硫酸に溶解したときは硫酸は赤色となり、水で希釈するときテルルを分離するので好ましくなく、 TeO_2 まで酸化して浸出する必要があり、このためにはテルルに対し多量の熱濃硫酸を必要とし、また TeO_2 は濃硫酸には比較的溶解し難いことが分った。従って硫酸焙焼法では大量の加熱濃硫酸が必要であり、また硫酸浸出液は銀を含んでいるので、銅粉を加えて銀とテルルを沈殿させ、その後アルカリ溶融により銀とテルルを分離しているが、このときテルルの一部は揮発により損失する。この様に硫酸焙焼法は工程が複雑であり、かつテルルの回収率は全工程を通じて 50~60% 程度である。

以上を要約すると、アルカリ溶融法および硫酸焙焼法は酸化と浸出を同時に行なっている点に特色があり、また此の特色が同時に難点になっていると考えられる。

種々の予備実験の結果、水洗—焙焼—浸出の順に各処理を独立に行なった場合に、テルルは高収率で回収された。また金銀の回収にも悪影響を及ぼさぬことが期待できた。以上の理由より、水洗—焙焼—浸出法について基礎実験を行なった。

§2 水 洗

水洗は焙焼の前処理であり、陽極泥中の遊離硫酸を除去するのが目的である。これにより焙焼時に硫酸ガスに対する考慮は不用となり、焙焼を容易かつ確実にこなうことができた。

§3 水洗陽極泥の焙焼—浸出実験及び実験結果

1) 焙焼の目的およびテルルの酸化物

テルルの酸化物には TeO 、 TeO_2 、 TeO_3 があることが知られているが、酸およびアルカリに可溶であり、かつ加熱に対しても安定であるのは TeO_2 である。焙焼の目的は空気酸化により、陽極泥中のテルルを二酸化テルル (TeO_2) に酸化することにある。

2) 実験方法

i 陽極泥中のテルルを定量的に二酸化テルルに酸化する焙焼度を求める目的で、水洗陽

極泥を焙焼し、陽極泥の重量変化と焙焼温度との関係を求めた。その結果は、陽極泥中に共存する Cu, Bi, Sb, Se 特に Se の揮発の影響と考えられる重量減少が著しく現われて、テルルのみについての焙焼効果を論ずることはできなかった。従って次の方法によって実験した。

すなわち塩酸はテルルおよびテルル合金を殆んど溶解しないが、二酸化テルルを極めて良く溶解する。一方焙焼中に TeO , TeO_3 が生成することが考えられるが、 TeO は空気酸化により TeO_2 となり、また TeO_3 は酸に不溶であり、かつ 400°C 以上で熱分解を起すがこのとき TeO_2 が生成されることが知られている。従って焙焼後に塩酸浸出を行なうと、このとき浸出されるものは焙焼によって生成した二酸化テルルであると考えられる。以上の理由から、水洗陽極泥を焙焼し、焙焼によって生成した二酸化テルルを塩酸浸出し、テルルの浸出率と焙焼温度の関係を求めた。

ii 試料

佐賀関製錬所陽極泥を BaCl_2 で SO_4^{2-} が検出されなくなるまで水洗し、その後 100°C で乾燥した。篩別して混在している小木片等を除去し、 -50 メッシュの部分を用いた。試料中のテルルの分析値は次に示す通りである。

試料 I Te 3.91% 試料 II Te 2.36% 試料 III Te 3.29%

iii 焙焼条件

試料 2~2.5 gr を磁製焙焼皿に入れ、予め電気炉を所定の温度に調整し、その後試料を操入した。焙焼時間は 1 時間、また焙焼中数回かくはんした。試料 III の $400, 500^\circ\text{C}$ 焙焼 (第 10 表 F, G) は次の条件で焙焼した。すなわち、F は所定温度より焙焼開始し、焙焼時間は 2 時間、G は 200°C より焙焼を開始し、40 分間で 300°C に温度上昇、攪拌 1 回、次いで 10~15 分間で $400, 500^\circ\text{C}$ に温度上昇、引続いて 2 時間焙焼した。

iv 浸出条件

1:1 (Vol.) HCl 50 cc を用い、 80°C で 1 時間浸出

3) 実験結果

i 焙焼中の試料の状態は、 $200\sim 400^\circ\text{C}$ でガラス棒で軽く突いて破碎できる程度の焼結が起った。 $500\sim 600^\circ\text{C}$ では強い焼結が起り、試料は塊状となり、また試料の一部は焙焼皿に強く焼結した。これはセレンの融点は 144°C , 220°C (セレンには 2 種の同素体がある) であるので、主として陽極泥中のセレンの溶融によるものと考えられる。また試料 III を 200°C より連続焙焼したときは、焙焼最終温度が $400, 500^\circ\text{C}$ であっても、試料は大きい塊とならず焼結は軽度であった。

$400\sim 600^\circ\text{C}$ 焙焼では、二酸化セレン (昇華点 315°C) が高温になる程激しく昇華した。

ii 実験結果は、第 8, 9, 10 表、及び第 1, 2, 3 図に示す通りである。実験結果より陽極泥中のテルルをほぼ完全に二酸化テルルに酸化するためには、 300°C 焙焼で充分であり、またこのときテルルは高収率 98~99% で回収されることがわかった。

第 8 表 試料 I (Te 3.91%) 焙焼一浸出実験結果

	焙焼温度 (°C)	試料 (g)	Te 分析値 (g)	Te (%)	浸出率 (%)
A	100	2.0006	0.0370	1.85	47.3
	200	2.0008	0.0675	3.37	86.2
	300	2.0127	0.0780	3.88	99.2
	400	2.0226	0.0784	3.88	99.2
	500	2.0530	0.0938	3.75	95.9
	500	2.0065	0.0747	3.72	95.2
	600	2.0027	0.0757	3.78	96.7
	600	2.5030	0.0942	3.76	96.2
B	300	2.0165	0.0774	3.83	98.0
	400	2.0100	0.0770	3.83	98.0
	500	2.0140	0.0748	3.72	95.0
	500	2.0065	0.0747	3.72	95.2
	600	2.0063	0.0754	3.76	96.1
	600	2.5089	0.0936	3.73	95.3

A は焙焼中 10 分毎 4 回かくはん

B は焙焼開始 10 分, 50 分後に 2 回かくはん

第 9 表 試料 II (Te 2.36%) 焙焼一浸出実験結果

	焙焼温度 (°C)	試料 (g)	Te 分析値 (g)	Te (%)	浸出率 (%)	
C	100	2.5176	0.0138	0.55	23.3	
	200	2.5082	0.0510	2.03	86.0	
	300	2.5117	0.0548	2.31	97.9	
	300	2.5065	0.0583	2.32	98.7	
	300	2.5076	0.0587	2.34	99.2	
	400	2.5070	0.0555	2.21	93.6	
	400	2.5156	0.0558	2.22	94.1	
	400	2.5035	0.0560	2.24	94.9	
	500	2.5289	0.0562	2.22	94.1	
	600	2.5302	0.0563	2.22	94.1	
	D	200	2.5251	0.0384	1.52	64.4
		300	2.5063	0.0548	2.19	92.2
300		2.5292	0.0572	2.26	95.8	
400		2.5092	0.0536	2.14	90.7	
400		2.5231	0.0539	2.14	90.7	
400		2.5145	0.0533	2.12	89.8	
500		2.5053	0.0507	2.02	85.6	
600		2.5010	0.0550	2.20	88.0	

C は焙焼開始 10 分, 50 分後に 2 回かくはん

D はかくはんなし

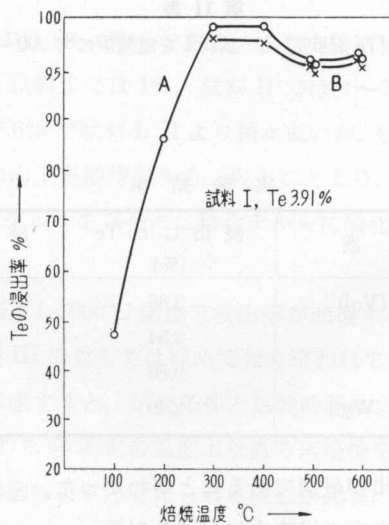
第10表 試料 III (Te 3.29%) 焙焼—浸出実験結果

	焙焼温度 (°C)	試料 (g)	Te 分析値 (g)	Te (%)	浸出率 (%)
E	200	2.5317	0.0760	3.00	91.2
	200	2.4851	0.0720	2.90	88.1
	300	2.5027	0.0796	3.18	96.7
	300	2.4915	0.0801	3.21	97.6
	400	2.5048	0.0711	2.84	86.3
	400	2.4996	0.0598	2.39	72.6
	500	2.5060	0.0372	1.48	45.0
	500	2.5314	0.0606	2.39	72.6
	600	2.5176	0.0814	3.23	98.2
	600	2.4992	0.0663	2.65	80.5
F	400	2.5100	0.0455	1.81	55.0
	500	2.5053	0.0519	2.07	62.9
G	400	2.5025	0.0742	2.97	90.3
	500	2.4994	0.0815	3.26	97.1

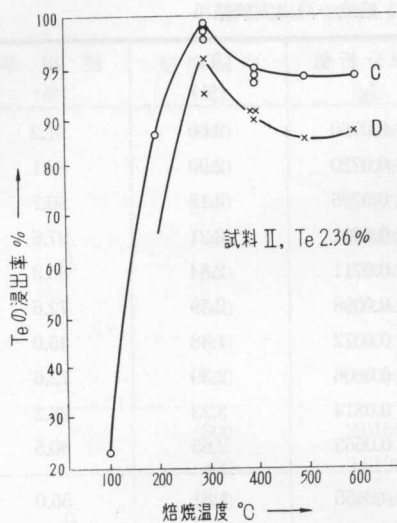
E は焙焼開始 10 分, 50 分後に 2 回かくはん

F は焙焼時間 2 時間, 30 分毎 4 回かくはん

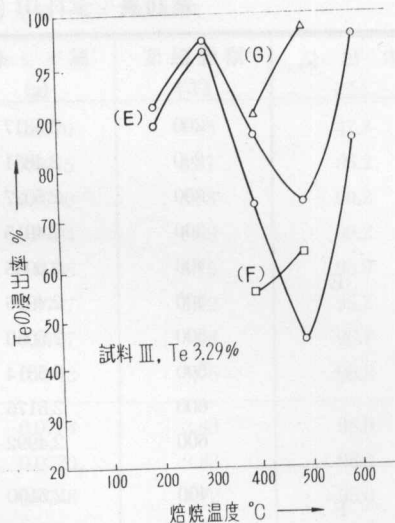
G は 200°C より焙焼し, 40 分間で 300°C に温度上昇させ, 一度かくはんし, その後 10~15 分間で 400°C, 500°C に温度上昇, 引続いて 2 時間焙焼, 30 分ごとに 4 回かくはん



第 1 図



第 2 図



第 3 図

§ 4 焙焼陽極泥の浸出実験および実験結果

1) 浸出液

二酸化テルルは酸およびアルカリに溶解する。実際に焙焼陽極泥中の二酸化テルルを浸出する場合に何がよいかを求めめるために実験を行なった。すなわち、試料 I' を HCl, H₂SO₄, NH₄OH, NaOH を用いて浸出実験を行なった。その結果は第 11 表に示す通りである。

第 11 表

試料	試料 I' (Te 3.96%) ……試料 I を電気炉にて 300~350°C, 2.5 時間焙焼
浸出温度	80°C
浸出液量	50 cc
浸出時間	1 時間

実験結果

浸出液	浸出した Te (%)	浸出率 (%)
HCl 1:1 (Vol)	3.86	97.4
H ₂ SO ₄ 1:1	2.54	64.1
NH ₄ OH 1:1	0.86	21.7
NaOH 20% (Wgt)	2.49	62.3

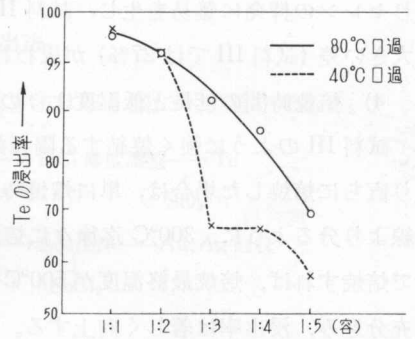
以上の結果より、塩酸浸出が最適であることがわかった。

2) 塩酸濃度および焙過温度の浸出率に対する影響

塩酸の浸出液量を一定にし、濃度および焙過温度を変化した場合の浸出率を求めた。実験結果は第 4 図に示す通りである。

実験結果より、浸出塩酸濃度は 1:2 以上が望ましく、1:4 以下では浸出率は急激に低下し

また口過温度の影響は 塩酸濃度が 1:3 以下の場合に極めて著しく現われることが分った。これは次の理由によると考えられる。すなわち予備実験によるとテルルは塩酸濃度が 1:10 の場合でも加水分解しないが、アンチモンは塩酸濃度が 1:3 の場合に加水分解し $SbOCl$ の白沈が生ずるが加熱により消失した。従って 1:1, 1:2 の場合は塩酸濃度が充分大であり、室温でもアンチモンの加水分解は起らず、口過温度は浸出率に影響しない。40°C 口過に見られる塩酸濃度 1:3 以下の場合の浸出率の低下は、アンチモンが加水分解を起すとき、何等かの形でテルルをも共沈せしめるためであると考えられる。



第 4 図

試料	試料 I'
浸出液量	50 cc
浸出時間	1 時間

§5 考 察

1) 200°C 焙焼

テルルの浸出率は試料 I 及び II では 86%, 試料 III では 88~91% であり, 300°C 焙焼と比較して浸出率は低い。これは焙焼中の焼結は極く軽度のものであったので, 焼結の影響ではなく, 低温度と焙焼時間が短時間 (1 時間) であったために, 酸化が充分行なわれなかったことに基因している。

2) 300°C 焙焼

試料 I, II, III 共に浸出率は 98~99% である。また実験結果より明らかなように, かくはんによる酸化促進の影響は, 試料 I では 1%, 試料 II では 2~7% 程度浸出率を向上させている。試料 III では浸出率は 97.6% で試料 I, II より稍々低い, 焙焼時間の延長とかくはんを充分行なうことにより浸出率の向上を期待できる。以上ことより, かくはんを充分に行なうと, 300°C 焙焼で水洗陽極泥中のテルルを完全に二酸化テルルに酸化することが可能である。

3) 400~600°C 焙焼

テルルの浸出率は一度低下し, 600°C 焙焼で浸出率が回復する傾向が, 試料 I 及び II に対しては比較的小さく, また試料 III に対しては極めて強く現われている。この理由は焙焼中の試料の状態 (II §3 3 参照) を考慮すると, 焙焼条件と焙焼時間に主として基因するセレンの挙動によると推定される。すなわち ㉔ 所定の温度より直ちに焙焼を開始したために, 400~600°C ではまず主としてセレンの溶融によると考えられる焼結が起り, このためテルルの一部は酸化されない。㉕ 焙焼時間を 1 時間に限定したために, 400~500°C では溶融したセレンが SeO_2 となって揮発することができずこのためテルルの酸化は不充分となり, 浸出率は低下する。600°C では高温のためセレンは SeO_2 となって揮発し, 陽極泥中のテルルは再び酸化され, テルルの浸出率は向上する。また陽極泥が強く焼結する温度で焙焼した場合には, 焼結の状態に

よりセレンの揮発に難易を生じ、試料 III の 500°C 焙焼の浸出率が示している如くに、浸出率に大きい差 (試料 III では 27%) が現われる。

4) 焙焼時間の延長と低温度よりの連続焙焼

試料 III のように強く焼結する陽極泥に対しては、第 3 図 F- 曲線よりわかるように、高温より直ちに焙焼した場合は、単に焙焼時間を延長しても、浸出率は必ずしも向上しない。G- 曲線より分るように、300°C 迄徐々に焙焼するか、或いは 300°C で焙焼し、その後所定の高温度で焙焼すれば、焙焼最終温度が 500°C の如く高温であっても、焼結を相当緩和出来て、酸化は充分進み、浸出率は著しく向上する。実験結果より、連続焙焼により、テルルを 99% 程度の高収率で回収することが可能である。

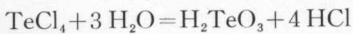
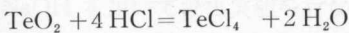
5) かくはんの影響

焙焼中のかくはんにより、試料 I, II については、浸出率が 1~数% 向上している。これは 200~300°C ではかくはんにより空気との接触が助長され、400~600°C ではセレンの揮発が助長され、酸化が促進されたためと考えられる。

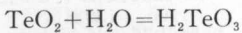
6) 塩酸浸出

焙焼陽極泥中の二酸化テルルの浸出には、次の理由により塩酸が適当である。

- i 第 11 表より分る如くテルルの浸出率が高い。
- ii 二酸化テルルを塩酸浸出する場合は



結果的には



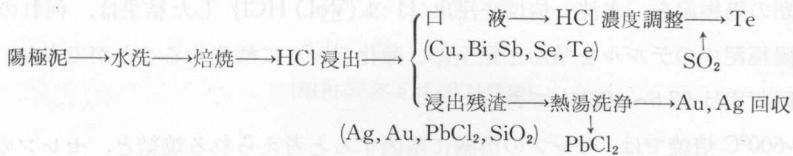
すなわち塩酸は理論的には消費されず、再び使用出来る可能性がある。

iii 陽極泥中の Cu, Bi, Sb, Se 等は浸出液中に入る。従って浸出液はこれら共存物が共存する条件の下で、テルルを定量的に分離回収できる性質を有する必要がある。塩酸はこの性質を満足している。すなわち I-§4 および §5 の実験結果より分ったように、酒石酸等を用いずに塩酸濃度の調整のみで、テルルを定量的に回収できる。これは純度の高いテルルを高収率で且つ低廉に回収できることを示している。

以上を要約すると、陽極泥の組成に極端な差がないことを考慮すると、陽極泥を水洗し、その後充分かくはんしながら焙焼すれば、陽極泥の組成によっても異なるが、大体 300°C 程度の低温焙焼で焙焼の目的は充分達成され、塩酸浸出によりテルルを高収率 98~99% で回収可能である。また陽極泥が強く焼結をする 400°C 以上の温度で焙焼する必要がある場合は、一度 300°C で焙焼後所定温度で焙焼し、塩酸浸出すれば、テルルを 99% 程度回収可能である。

III 水洗—焙焼—浸出法

水洗—焙焼—浸出法による陽極泥中のテルルの製錬方法は第5図に示す通りである。



第5図

1) 焙焼温度

300°C 焙焼ではテルルは 98~99% 回収されるが、セレンは焙焼中殆んど揮発せず、陽極泥中に留まる。故に濃塩酸で浸出後、セレンとテルルを分別沈殿する必要がある。

400~600°C 焙焼では、特に 500°C, 600°C でセレンの大部分は揮発する。セレンを完全に揮発分離すると、分別沈殿の必要はなく、また浸出塩酸は希塩酸で充分である。すでに実験結果より分った如く、低温より連続焙焼等の考慮を払うと、400~600°C 焙焼でもテルルを 94~99% の高収率で回収可能である。また二酸化セレンが二酸化テルルを伴って揮発しても、温水浸出のみで両者を定量的に分離出来ることが予備実験の結果分った。以上の理由より、300°C 焙焼と比較して、400~600°C 焙焼は必ずしも不利でない。ただし二酸化テルルの融点は 732°C であり、800°C 以上では激しく揮発するので、700°C 以上の焙焼は避けるべきである。

テルルを完全に酸化し、かつセレンを完全に揮発分離される焙焼条件、また 300°C 焙焼と 400°C 以上の焙焼との比較検討等は実際の操業条件を加味して行なうべきであり、実験室の方法は無意味であるので本報告より除外した。

2) 金銀の回収

セレンとテルル、特にテルルは金銀との親和力が大きいので、陽極泥中のテルルおよびセレンは金銀と合金をなして存在していると推定されている。陽極泥を水洗後焙焼すると、セレンおよびテルルは酸化物となって金銀より分離する。さらに塩酸浸出により、金銀以外の共存物は一部の鉛を除いて他はことごとく塩酸浸出液中に入る。従って浸出残渣を高品位の金銀鉱と見なすことが出来る。これよりの金銀の回収は、従来の乾式法を用いてもよく、また青化法に最も有害と考えられている As, Sb, Cu, Te が金銀より分離されるために、青化法による金銀回収も可能であり、水洗—焙焼—浸出法は金銀の回収に悪影響を及ぼさぬと考えられる。

結 論

1) 特にアンチモンとの定量的分離の工業的条件として、陽極泥中のテルルを塩酸溶液より定量的に分離沈殿させる塩酸濃度を求めた。塩酸濃度が 3.4~5 N, つまり 1:1~1:3 (Vol.) のときは、アンチモンの加水分解阻止剤である亜硫酸等を添加しなくても、亜硫酸ガスにより

テルルを定量的に沈殿分離することが出来た。

2) 硫酸酸性溶液中で、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4$ を用いてテルルを電位差滴定する場合、テルルに対して、Se は 2 倍、Ag、Pb は 夫々 1.5 倍共存しても影響が無かった。

3) 3 種類の陽極泥を 水洗—焙焼—浸出 {1:1 (Vol.) HCl} した結果は、何れの場合も 300°C 焙焼で陽極泥中のテルルを殆んど完全に二酸化テルルに酸化することができた。このときのテルルの回収率は 97.6~99.2% であった。

4) 400~600°C 焙焼では、セレンの熔融に基因すると考えられる焼結と、セレンの揮発に基因すると考えられる酸化進行の影響が、陽極泥の種類によって異なって現われた。試料 I, II では、400~600°C 焙焼でテルルの回収率は 94.1~96.7% であった。また試料 III では 600°C 焙焼で 98.2% であった。

5) 強く焼結をする陽極泥を高温焙焼する場合は、高温より直ちに焙焼すれば、焙焼時間を延長しても回収率は向上するとは限らない。低温より連続焙焼すれば回収は著しく向上することがわかった。試料 III を連続焙焼 (焙焼最終温度 500°C) したとき回収率は 99.1% であった。

6) 焙焼中のかくはんは、300°C 以上の焙焼では回収率を 1~数% 向上させた。

7) 浸出液は 1:1 (Vol.) HCl が最も良好であった。塩酸は理論上損失もなく、反覆使用の可能性があり、また金銀の回収にも悪影響を与えないと考えられる。

8) 浸出塩酸の濃度が低下するに従って Sb の加水分解が起り、テルルの回収率は低下した。塩酸濃度が 1:3 (Vol.) 以下のときは、口過温度により回収率は著しく左右されるが、1:2 以上のときは口過温度は回収率に影響を与えなかった。

終りに陽極泥を御寄贈下さいました日本鋳業株式会社佐賀関製錬所に衷心より感謝の意を表します。

(昭和 37 年 7 月, 日本化学会, 東北・北海道支部合同大会講演)

文 献

- 1) ASTM 規格
- 2) U.S.P. 2,930,859. May 24, 1960.
- 3) 前川静弥: 鋳物, **29**, No. 7 (1960)
- 4) W. P. Fletcher: Rubber Age, 84, 632-8 (1959)
- 5), 6) 幸田成康・和田良澄・藤田 徹: 北海道大学工学部集報, 第 7 号 (昭和 27 年)
- 7) A. N. Polukarov: Tsvetnye Metally, **33**, No. 8, 56-8 (1960)
- 8) A. N. Polukarov: Trudy Ural. Politekh. Inst. im. S.M. Kirova, No. 98, 24-32 (1960)