

<資料>セレン-テルルの相互分離について

著者	大高 剛一, 熊野 勝文, 南條 道夫, 谷内 研太郎
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	37
号	1
ページ	103-116
発行年	1981-10-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32812

セレン-テルルの相互分離について

大 高 剛 一* 熊 野 勝 文*
南 條 道 夫** 谷 内 研 太 郎***

1. はじめに

セレン**** は周期律表第6族に属するもので、その発見は比較的早く、1817年に Berzelius¹⁾ によって発見されている。

セレンは金属的性質から非金属的性質まで極めて多彩な変化を示し、これが最近までセレンの物性が十分に解明されなかった理由であり、同時にセレンの幅広い分野への応用の可能性を内在していた。セレンの物性が系統的に研究され始めたのは、セレンが整流器に利用されるようになった1950年代である。セレン整流器は現在ではシリコン整流器にその役割を交替したが、この時期におけるセレンの物性研究によりその応用分野は大きく広がった。

従来よりセレンは製鉄、ガラス工業、ゴム工業など各種分野で利用されてきたが、その中で最も著名なものは Xerography への応用²⁾ であろう。非晶質セレンの持つ光導電性を利用した Xerography は新しい印刷プロセスとして今日我々の生活と密接にかかわっている。更に半導体の分野においてもセレンの利用が期待されている。セレン化亜鉛 (ZnSe) の単結晶は青色の発光ダイオードとしての可能性³⁾ があるほか、透明領域が 0.5~22 μm と可視から赤外領域までわたっているため、赤外線レーザーの窓材として最適な材料であると言われている⁴⁾。またイオウ、セレン、テルルを主成分とした非晶質半導体、いわゆるカルコゲナイド系非晶質半導体はスイッチング現象⁵⁾、光構造変化⁶⁾、などのさまざまな特性を持つため、これからの応用が期待される材料である。

セレンおよびテルルは通常銅電解の陽極泥 (アノードスライム) から副産物として回収されているが、いままで述べたように半導体分野でのセレンの応用が進むにつれ、純度 99.999wt% のようなより高純度のセレンが要求されている。セレンの回収および精製については従来より多くの研究がなされており、1950~1970年の20年間で Chemical Abstracts に掲載されたものだけでも200報以上に及ぶが、その多くはテルルとの分離に主眼がおかれている。これはセレン、テルルの性質が似かよっているため、その相互分離が困難であり、セレンおよびテルルの純度向上ということは結局この両元素を分離することに帰着されるからである。

本資料は以上の観点のもとに、セレンの回収および精製について従来の研究の概要をまとめたものである。

* 東北リコー株式会社

** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 東北大学選鉱製錬研究所 (現全北大学校工科大学金属工学科)

**** セレンの名称はギリシア語の月 (seléne) に由来する。これはセレンの発見より30年程前にテルルが発見され、これがギリシア語の地球 (tellus) に由来して名づけられたからである。

1) Berzelius, J. J. : Annales de Chimie et de Physique, Paris, Serie 2, 7 (1817), 199.

2) Bixby, W. E. : U. S. Patent 2,970,906, (1955).

3) Yamaguchi, M. ; Yamamoto, A. : J. Appl. Phys, 48 (1977), 196.

4) Mils, P. : Opt. Eng., 15 (1976), 451.

5) Ovshinky, S. R. : Phys. Rev. Lett., 21 (1968), 1450.

6) Keneman, S. A. : Appl. Phys. Lett., 19 (1971), 205.

2. セレンの製錬法

セレンは地殻中に 10^{-8} wt% 程度含まれ、ビスマス、金の中間の存在量と推定されている。単体で産出することはほとんどなく、他の金属のセレン化物、たとえば naumannite (Ag_2Se), stilleite (ZnSe), achavalite (FeSe) のようなものとしても産出するが、主に銅、鉛、ニッケル鉱石の随伴鉱物として産出するが多い。

セレンおよびテルルは、それ自身を目的として鉱石の製錬が行なわれることはなく、もっぱら副産物として回収されている。その回収源としては銅、鉛などの硫化鉱物を焙焼した時の煙灰、粗銅を電解精製する時の電解槽のアノードスライム、硫酸製造時の鉛室スラッジ、洗浄槽スラッジなどであるが、現在では銅電解のアノードスライムからの回収が主体となっている。

Table 1 は世界のセレンの生産量⁷⁾を示したものであるが、アメリカ、カナダ、日本などがセレンの主要な生産国である。セレンの生産企業のうち主なものは、アメリカの Amax Copper Inc., Kennecott Copper Corp., カナダの International Nickel Co. of Canada (INCO), Canadian Copper Refiners Ltd., であり、日本では三菱金属、日本鉱業、住友金属鉱山、三井金属などがセレンを生産している。セレンの各分野での消費割合は、アメリカの統計⁸⁾によれば1976年で、電子工業および Xerography 30%, ガラス工業 35%, 化学工業 (染料を含む) 25%, その他 10% である。

Table 1 World production of selenium in Kg⁷⁾

Country	Year		
	1974	1975	1976
Belgium	69,750	65,250	81,000
Canada	331,305	339,680	342,000
Chile	17,865 ^{b)}	11,725	13,500
Finland	6,613	8,410	9,852
Japan	330,926	414,040	456,564
Mexico	49,604	57,541	57,541
Peru	7,686	6,635	8,685
Sweden ^{b)}	54,000	45,000	54,000
U. S. A.	289,825	160,975	180,274
Yugoslavia	39,822	42,977	44,550
Total ^{a)}	1,200,396	1,152,233	1,247,966

a) Total is of listed figures. b) Estimated.

セレンの主な回収源である銅電解槽のアノードスライムはその量、組成において幅広い変化がある。Table 2 にアノードスライムの代表的な組成を示したが、この中でもセレンの量は 5~20 wt% と変化している。他の成分として、Cu, Au, Ag, As, Te, Sb, Pb などがあるが、スライム中には必ずといっていいほどテルルが共存している。またスライムの化学組成だけでなく、スライム中でセレンがどのような化合物で存在しているかについても研究がなされ⁹⁾、klockmannite (CuSe), berzlianite (Cu_2Se), naumannite (Ag_2Se), eucarite (AgCuSe) などの存在が

7) Bureau of Mines, *Minerals Year book*, I (1976), 1471.

8) Bureau of Mines, *Minerals Year book*, I (1976), 1468.

9) Erdenbaeva, M. I.; Usenova, Z. M.: *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.*, 2 (1962), 42.

Table 2 Typical composition of copper refinery slimes.

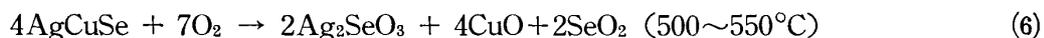
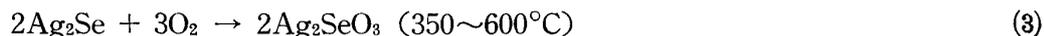
Refinery	Yield, kg Slimes per Ton Anodes	Composition (wt%)											
		Cu	Ag	Au	Se	Te	As	Sb	Bi	Pb	Ni	Fe	S
Canadian Copper Refiners, Montreal, E., Que.	7.2	31.8	15.7	1.73	18.23	4.26	0.26	0.48	—	4.73	0.10	—	2.64
Furukawa Electric Company, Japan	—	10~22	6~20	0.1~0.9	2~5	—	0.3~2	0.9~2.7	0.2~0.4	18~33	0.4~1	—	—
International Nickel, Copper Cliff, Ont.	3.7	25.4	—	—	13.2	1.80	0.45	0.15	—	2.25	6.65	0.12	7.25
Kennecott Copper Corp., Garfield, Utah	6.8	26.4	15.2	1.39	11.59	4.84	1.40	0.49	0.14	8.64	—	—	—
Nippon Mining Company, Japan	—	19.12	9.64	0.49	4.71	2.07	—	4.6	0.76	17.9	—	—	—

認められた。

2.1 アノードスライムの処理法

アノードスライムからセレンを回収する方法は、主として焙焼法とソーダ溶錬法の2方法があるが、前者はセレンを蒸気圧の高い二酸化セレンに変えた後、その蒸気を捕集し、還元してセレンを回収する方法であり、後者はソーダスラグ中にセレン、テルルを捕集する方法である。

2.2.1 アノードスライムの酸化焙焼：石原¹⁰⁾の報告によるとアノードスライム中の Cu_2Se , Ag_2Se , AgCuSe は以下のような反応により酸化されて二酸化セレンを生成する。



また炭酸ナトリウムが共存する場合には、セレンは二酸化セレンにはならず可溶性塩を生成する^{11~13)}。



この時テルルも同様に可溶性塩 (Na_2TeO_4) になるが、これらを抽出した溶液を pH6.2 に調節するとテルルは塩基性二酸化テルル ($\text{TeO}_2 \cdot \text{Te}(\text{OH})_4$) として沈殿し*、セレンとの分離がなさ

* これをろ過、乾燥すると二酸化テルルが得られ、テルル回収工程に送られる。

10) 石原赴夫：九州鉱山学会誌，28 (1960)，519。

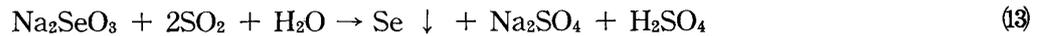
11) Tishchenko, A. A.; Smironov, V. I.: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsven. Met., 5, No. 3 (1962), 49.

12) Tishchenko, A. A.; Smironov, V. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 145 (1962), 863.

れる。焙焼により生成した二酸化セレンは、湿式コットレルあるいはスクラバーで捕集され亜セレン酸となる。これに亜硫酸ガスを吹きこみ還元してセレンを得る。

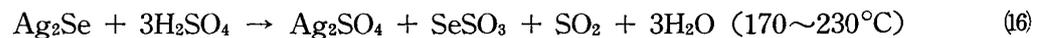
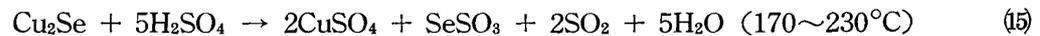
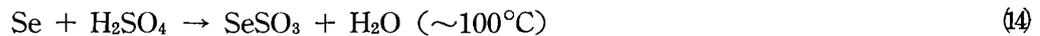


またセレン酸ナトリウムの場合は、硫酸第一鉄などで還元し亜セレン酸ナトリウムとしたのち、亜硫酸ガスにより還元してセレンが得られる。



2.1.2 アノードスライムの硫酸化焙焼：濃硫酸を用いてスライム中の Ag, Cu などを硫酸塩に変えると同時にセレン、テルルを酸化する方法は、スライムを空気中で焙焼する場合と比べてダスト損失が少ないという点で有利であるが、副生成物として亜硫酸ガスが生成する。

スライム中のセレンは以下の反応より熱濃硫酸で酸化される^{13,14)}。



生成した SeSO_3 は 300°C 以上で次の反応により分解する。



このようにしてセレンが二氧化物として蒸発する。テルルについても同様に TeSO_3 に酸化されるが



の分解反応により生成する $\text{TeO}\cdot\text{SO}_3$ は蒸気圧が低く残渣中に残る¹⁵⁾。二酸化セレンとしたあとの処理は酸化焙焼法と同様な方法で行なう。

2.1.3 ソーダ溶錬法：ソーダ溶錬法によるセレンの回収は以下の通りである。アノードスライムにソーダ灰と硝石とシリカを混ぜて熔融すると、鉄、ヒ素を含むシリケートスラグを生成する。これを除去したのち融体に空気を吹きこむと、ヒ素、セレン、テルルの一部が気化し、スクラバー、湿式コットレルに捕集される。この時生じたスラグを除去したのち、ソーダ灰を加え圧縮空気を送入すると、大部分のセレン、テルルを含むソーダスラグが生成する。これを前述と同様に水で抽出し、テルルを分離して亜硫酸ガスで還元する。

Fig. 1 に、アノードスライムからのセレン回収のフローシートの一例を示した。

2.2 その他のスライム処理法

アノードスライムの処理法としては、以上のほかにリーチング法、蒸留法、塩素化法などがある。

焙焼を行なったスライムから、セレン、テルルを抽出する場合もリーチングと言えるが、酸化と同時にリーチングを行なう処理法も提唱されている。田村¹⁶⁾ はリーチング法を主体としてアノードスライムの湿式処理法を考案し、90%のセレンの回収率を得たと報告している。同法のフローシートを Fig. 2 に示す。また、INCO ではスライムのアルカリリーチングを検討し、その

13) 石原勉夫, 坂田 均:九州鉱山学会誌, 29 (1961), 22.

14) 石原勉夫, 坂田 均, 大塚康秀:九州鉱山学会誌, 29 (1961), 28.

15) Polukarov, A. N., et al.: Tr. Khim-Met. Inst., Akad. Nauk Kaz. SSR, 4 (1967), 60.

16) 田村忠男:日本鉱業会誌, 74 (1958), 846.

結果を発表している¹⁷⁾。

Isakova ら¹⁸⁾ はアノードスライムの真空蒸留について検討を行い、スライムにイオウを加えて 750°C で真空蒸留すると、セレン、テルルが回収されることを認めた。彼らは銅のセレン化物あるいはテルル化物は 450°C で分解するが、銀の化合物は分解せず、更に高い温度が必要であること、また回収したセレン、テルルにはイオウが混入しており、これを分離する必要があると述べている。

塩素化によるスライム処理は、スライムに塩素ガス（あるいは CO ガスとの混合ガス）を吹きこみ、加熱してセレン、テルルの塩化物を生成し、これを回収するものである。この種の研究には Hoffman¹⁹⁾、Mellgren²⁰⁾ らの報告がある。

最後にアノードスライムを浮選で処理した例を示す。アノードスライムの浮選処理は Hukki ら²¹⁾ によって報告されているが、柳田ら²²⁾ は Hukki らの結果を応用し、アノードスライム (Au 0.7wt%, Ag 16wt%, Se 14wt%, Te 2wt%) に硫酸を 200g/ton 添加し、パルプ濃度 25wt% で2時間アトリクション処理し、これに捕集剤としてエロフロート #208 を 50g/ton、起泡剤として、メチルイソブチルカーバメイトを 70g/ton 添加し浮選を行い、精鉱品位として Au 1.6wt%, Ag 36wt%, Se 31wt%, Te 5wt% のものを実収率 99% で得ている。

3. セレンの精製法

製錬所において亜硫酸ガス還元により回収されるセレンは通常 99.5wt% 程度の純度のものであるが、高純度のセレンが必要な場合にはさらにセレンを精製することになる。

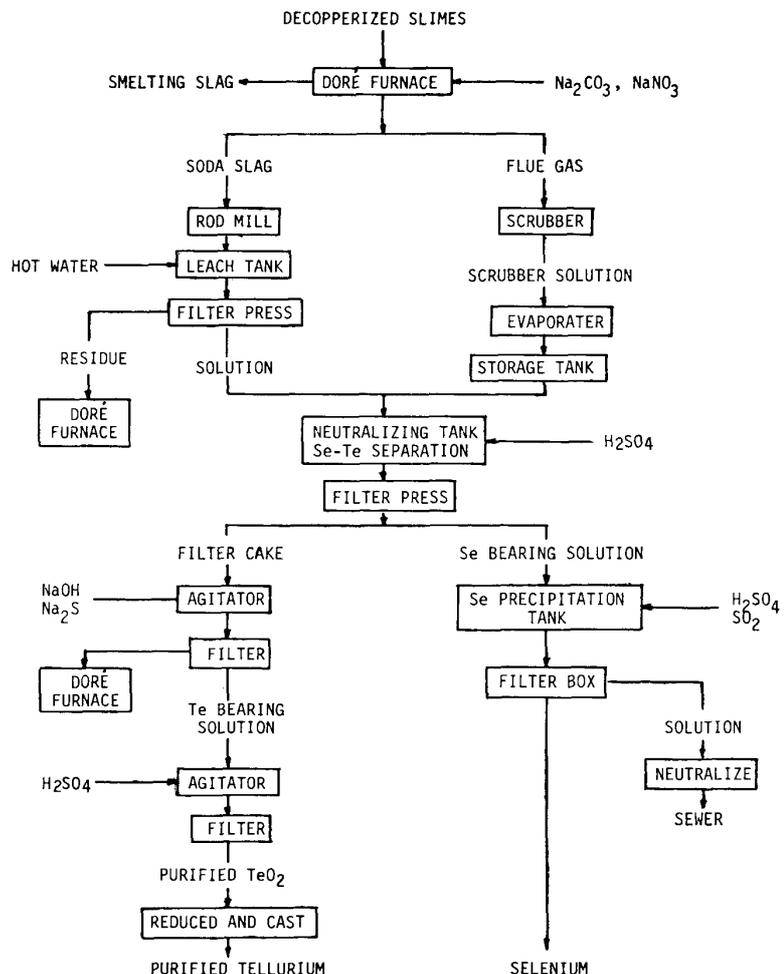


Fig.1 Flowsheet of roasting treatment of slimes

柳田ら²²⁾ は Hukki らの結果を応用し、アノードスライム (Au 0.7wt%, Ag 16wt%, Se 14wt%, Te 2wt%) に硫酸を 200g/ton 添加し、パルプ濃度 25wt% で2時間アトリクション処理し、これに捕集剤としてエロフロート #208 を 50g/ton、起泡剤として、メチルイソブチルカーバメイトを 70g/ton 添加し浮選を行い、精鉱品位として Au 1.6wt%, Ag 36wt%, Se 31wt%, Te 5wt% のものを実収率 99% で得ている。

17) Subramanian, K. N.; Nissen, N. C.; Illis, A.; Thomas, J. A.: "Recovery of Selenium from Copper Anode Slimes": paper presented at the 107th AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, Feb. 26-Mar. 2, 1978.

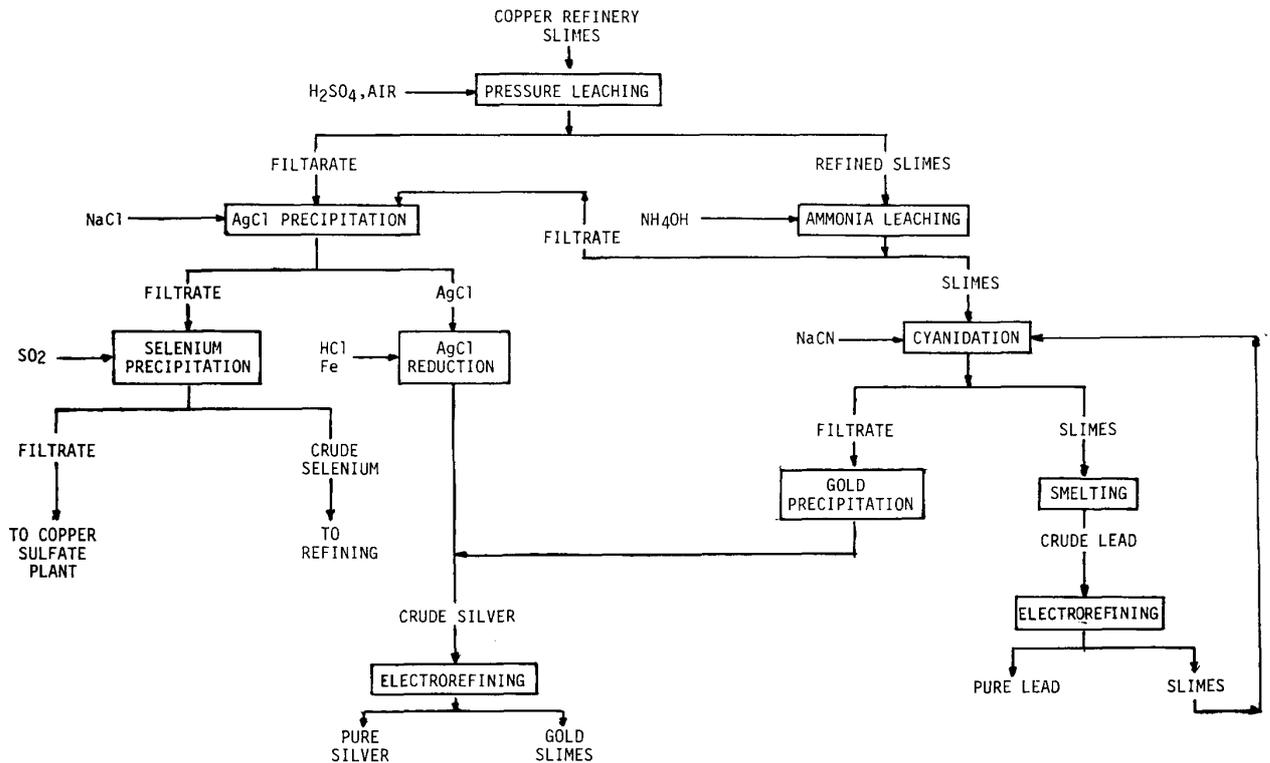
18) Isakova, R. A.; Nesterov, V. N.: Trudy Inst. Met. iObogashcheniya, Akad. Nauk Kazakh. SSSR, **3** (1960), 124.

19) Hoffman, J. E.; Cusanelli, D. C.: German Patent 1,201,069, Sep. 15 (1965).

20) Mellgren, S.; Opie, W. R.; Coffin, L. D.: U. S. Patent 3,288,561, Nov. 29 (1966).

21) Hukki, R. T.; Runolinna, U.: Trans. AIME, **187** (1950), 1131.

22) 柳田節郎, 細田直之, 田中正幸: 日本鉱業会誌, **91** (1975), 309.

Fig. 2 Flowsheet of slime leaching¹⁶⁾

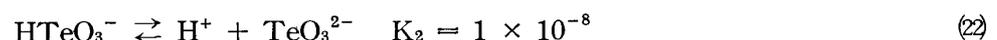
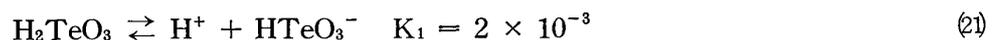
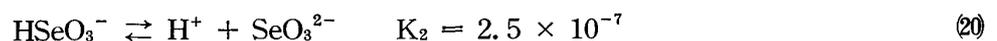
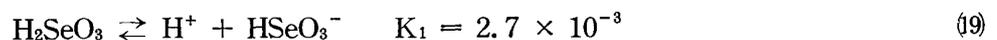
セレンの不純物として最も一般的なものはテルルであり、またこの2つの元素は性質が似かよっているために分離が困難であるとされている。そのため従来より化学的あるいは物理的な方法を用いて、セレンとテルルを分離し、セレンを精製する方法が数多く提唱されている。

3.1 化学的精製法

化学的精製法は、セレンとテルルが分離しやすいような中間生成物とした後分離精製する方法であるが、一般的な方法としては、イオン交換法、酸化法、水素化法、塩素化法などがあげられる。

3.1.1 イオン交換法による精製：イオン交換樹脂は主として水処理分野で使用されているが、樹脂の持つ選択性により、溶液中の有価金属の回収、精製にも有効な手段である。

亜セレン酸、および亜テルル酸の解離定数は次のようである^{23,24)}。



セレンは水溶液中では陰イオンとして存在するので陰イオン交換樹脂によりセレンを吸着するか、あるいは陽イオン交換樹脂により、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} といった不純物を除去することが期待できる。

イオン交換樹脂によるセレンとテルルの分離については Zelyanskaya ら²⁵⁾ の報告がある。陽

23) Brasted, B. C. : *Comprehensive Inorganic Chemistry*, VIII (1961), 113, Van Norstrand.

24) Brasted, B. C. : *Comprehensive Inorganic Chemistry*, VIII (1961), 242, Van Norstrand.

25) Zelyanskaya, A. I. ; Bykov, I. E. ; Gorshkova, L. S. : *Trudy Inst. Met., Ural. Filial. Akad. Nauk SSSR*, 1 (1957), 151.

イオン交換樹脂 (Espatit KU-1, H-type) を用い、セレン、テルル各水溶液で実験すると、セレンはいかなる pH であっても樹脂に吸着することはないが、テルルは pH 2.8~8.5 で完全に樹脂に吸着する。セレン、テルルの混合水溶液の場合、pH 1.4 でテルルのみが吸着する。一方、亜セレン酸は液中に残り、セレンとテルルの分離が行われる。テルルが吸着した樹脂をアンモニア水 (1:3 あるいは 1:2) で洗浄するとテルルが脱着する。

Gaibakyan と Darbinyan²⁶⁾ は陰イオン交換樹脂によりセレンとテルルを分離する場合、溶液の塩酸濃度が 4~12N 程度であることが必要であるという結果を得ている。これについて彼らは以下のような考察を行っている。弱酸性では、セレン、テルル共に SeO_3^{2-} 、 TeO_3^{2-} の陰イオンで存在し、樹脂に吸着するが、酸濃度が高くなるとテルルは、



の反応により陽イオンになり樹脂に吸着せずに溶液中に残り、セレンとテルルの分離が行われる。しかし更に酸濃度が高くなると、テルルは TeOCl_4^{2-} という錯イオンを形成し、再び樹脂に吸着し、セレンとの分離は行われなくなってしまう。

van Goetsenhoven²⁷⁾ は銅電解アノードスライムの酸性溶液からイオン交換樹脂を用い、セレンを回収精製した。溶液の組成は、Se 100~150kg/m³、H₂SO₄ 5~50kg/m³、HCl 1~5kg/m³、Cu、Pb、Fe、Hg 5~50g/m³ である。この溶液を最初に陽イオン交換樹脂 (Amberlite IR-120) 中を通し、ついで陰イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-400) 中を通すと、セレン (HSeO_3^-) は水銀 (HgCl_3^-) と共に陰イオン交換樹脂に吸着する。この樹脂を塩酸あるいは硫酸で洗浄すると HSeO_3^- のみが脱着し、これを亜硫酸ガスで還元してセレンを得る。

3.1.2 酸化法による精製: Fig. 3 はセレン、テルルの単体および二酸化物の蒸気圧温度曲線を示したものである^{28~30)}。二酸化セレンはセレンの酸化物の中では安定なものであるが、単体のセレンに比べてその蒸気圧はかなり高く、一方テルルは二酸化物にすることにより蒸気圧が低くなる。この蒸気圧の相違を利用して、セレンとテルルを二酸化物の形で分離することは非常に有効な手段といえる。

セレンを酸化する時の酸化剤としては、熱濃硫酸、硝酸、過酸化水素水などが実験的に使用された報告がある^{31~33)}。セレンの酸化は空气中で完全には進行せず、二酸化物は未酸化の非晶質赤色セレンにより汚染

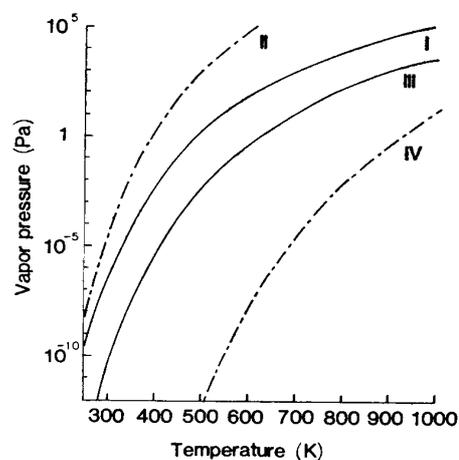


Fig. 3 Vapor pressure of selenium, tellurium and their dioxides at various temperatures²⁸⁻³⁰⁾
I: Se, II: SeO₂, III: Te, IV: TeO₂

- 26) Gaibakyan, D. S.; Darbinyan, M. V.: *Izv. Akad. Nauk Arm. SSR., Khim. Nauki*, **16**, No. 3, (1963), 211.
- 27) van Goetsenhoven, F.: *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.*, **21** (1959), 117.
- 28) Brooks, L. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952), 227.
- 29) Brooks, L. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), 3211.
- 30) Bagnall, K. W.: *The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium*, (1966), 54, Elsevier, Amsterdam.
- 31) Divers, E.; Shimose, M.: *Chem. News*, **51** (1885), 199.
- 32) Hogot, C.: *Am. Chem. Phys.*, **21**, No. 7, (1900), 34.
- 33) Roseman, R.; Neptune, R. W.; Allan, B. W.: *U. S. Patent* 2,616,791, Nov. 4 (1952).

されるために、酸化を完全に行うには、酸素ガス中あるいは酸素と二酸化窒素の混合ガス中で行うのが良いとされている³⁴⁾。また触媒として白金石綿を使用することにより、酸化を完全に行うことができる³⁵⁾。酸素ガス中でセレンを酸化する場合、約 500°C で酸化が始まる。

Yukhtanov ら³⁶⁾は、酸素ガス中で 500~550°C の温度で粗セレン (~97.3wt%) の酸化を行い、生成した二酸化セレンを 320~350°C で昇華精製した。彼らの結果を Table 3 に示したが、テルルとの分離が良くないことがわかる。精製した二酸化セレンを純水中に溶解し、亜セレン酸としたのちこれを還元してセレンを得ている。

Table 3 Analytical data for selenium dioxide after sublimation³⁶⁾

Number of selenium dioxide sample	Contents of impurities (wt%)					
	Cu	Pb	Te	Sb	Bi	Ni
1	2×10^{-5}	8×10^{-5}	1×10^{-5}	} Not detected		
2	2×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}			
3	4×10^{-5}	4×10^{-5}	1×10^{-5}			
Crude Selenium (97.3wt%)	2×10^{-3}	1.2×10^{-3}	0.84*	2×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
Sensitivity of determination (wt%)	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-5}	5×10^{-5}	5×10^{-5}	5×10^{-5}

* Determined by chemical analysis

亜セレン酸の還元剤としては、ヒドラジン、ギ酸などの使用例³⁷⁾もあるが、亜硫酸ガスが一般的である。浜田³⁸⁻⁴¹⁾は硫酸酸性溶液した場合の、亜セレン酸と亜テルル酸の亜硫酸ガスによる還元について考察し、溶液の水素イオンが亜セレン酸の還元の場合には正触媒として作用するが、亜テルル酸の還元の場合には負触媒として作用することを認め、低 pH 溶液で亜硫酸ガス還元を行うことにより、反応速度の差により亜セレン酸を選択的に還元できると述べている。さらに浜田⁴²⁾は、硫酸工場スラッジからのセレン回収にこの結果を適用し、Hg 以外の、Te, Fe, Pb, Si, As, Ag について良好な分離結果を得ている。また前述の Yukhtanov ら³⁶⁾は、亜硫酸ガスで還元したセレン中には不純物としてイオウが含まれるので、さらに真空蒸留などによりセレンの純度を高める必要があると述べている。

酸化法によるセレンの精製は、500°C という比較的低温で行うことができ、しかも工程が単純であるなどの利点を持っているが、中間生成物の二酸化セレンは非常に刺激性の強い物質⁴³⁾であるため、工業化した場合にはその取扱いに注意が必要となろう。

- 34) Naeser, C. R. : *Inorganic Syntheses*, 1st ed., **I**, edited by Booth, H. S., (1939), 117, McGraw-Hill.
- 35) Tyree, S. Y. Jr.; Maruin, G. G. : *Inorganic Syntheses*, 1st. ed., **III**, edited by Adrieth, L. F., (1950), 127, McGraw-Hill.
- 36) Yukhtanov, D. M.; Pleteneva, N. B. : *J. Appl. Chem. of USSR*, **33** (1960), 1932.
- 37) Shebunin, V. S., et al. : Russian Patent 117,141, Jan. 29 (1959).
- 38) 浜田圭之助 : 日化, **82** (1961), 424.
- 39) 浜田圭之助 : 工化, **64** (1961), 1350.
- 40) Hamada, K. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34** (1961), 593.
- 41) Hamada, K. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34** (1961), 596.
- 42) Hamada, K. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34** (1961), 600.
- 43) Sax, N. I. : *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 4th ed., (1975), 1090, Van Nostrand,

3.1.3 水素化による精製法：セレン化水素 (H_2Se) は常温では気体 (b. p. : -42°C) であるので精製が比較的容易である。



水素化法を用いるセレンの精製の例としては Nielson ら⁴⁴⁾ の報告がある。彼らは 650°C でセレンを水素化し、生成したセレン化水素を 1000°C で分解してセレンの精製を行ったが、この時テルルは 650°C では水素化せず、200ppm のテルルをセレンから分離し得たと述べている。また Mostecký ら⁴⁵⁾ はセレン化水素を 30wt% の過酸化水素水で酸化精製することを提唱し、セレンに含まれていた 1wt% のテルル不純物を検出限界以下にまで除去している。Fig. 4 は実験室規模の水素化精製装置の一例⁴⁶⁾ である。

このように水素化による精製法はセレンに対して非常に有効であるが、工業的な規模で行われるには至っていない。その理由はセレン化水素が猛毒⁴³⁾ であること、かつ分解温度が 1000°C と高いので、装置の腐蝕の問題あるいはシーリングの問題があるからである。

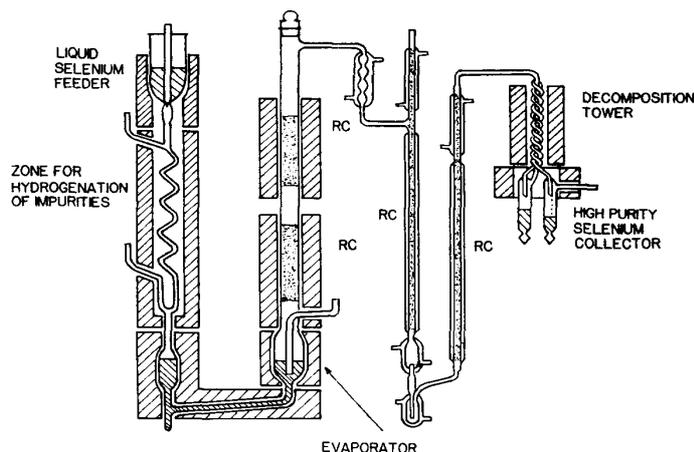
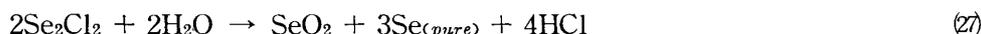


Fig. 4 Apparatus of hydrogenation for producing of high purity selenium⁴⁶⁾
RC: Rectifying column

3.1.4 塩素化による精製法：セレンの塩化物としては、 Se_2Cl_2 , SeCl_2 , SeCl_4 などが認められているが、いずれも蒸気圧が高く、蒸留などにより精製の可能性がある。

Artamonov⁴⁷⁾ は粗セレンを塩素ガス中で塩化し、 Se_2Cl_2 を生成させ、これを蒸留し、加水分解によって精製したセレンを得る方法を考案した。



塩素化によりセレンを精製する場合、セレン中に微量の塩素イオンが混入することは避けられない。そのため塩素イオンが悪影響をもたらすような用途には使用できない欠点がある。

以上、化学的方法によるセレンの精製の例を紹介したが、水素化あるいは塩素化による精製法は、イオン交換法、酸化法に比べて不利な点が多いと考えられる。しかしながら、水素化法は非常に高純度のセレンの製造が可能であるので、特殊な場合には使用されている。その例として、CVD 法により ZnSe の多結晶膜を作る場合、セレンのキャリアガスとして水素が用いられるが、これは水素化による精製効果もねらったものである⁴⁾。化学的精製法としてはこれらのほかに電解法⁴⁸⁾、熔融法⁴⁹⁾ などがあるが、ここでは説明を省く。

44) Nielson, S.; Heritage, R. J.: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 39.

45) Mostecký, J. et al: Chem. průmysl, **11** (1961), 2.

46) Giesekus, H.; Schnoering, H.: Ger. Patent 1,170,912, May 27 (1964).

47) Artamonov, N. S.: Russ. Patent 65,128, Apr. 30 (1946).

48) Alekperov, R. A.; Nazirova, T. M.; Alekperova, A. A.: Zh. Prikl. Khim. **38**, No. 3 (1965), 555.

49) Koz'min, Y. A.: Sbornik Nach. Trudov Vsesnyuz. Nauch. Issledovatel. Gornomet. Inst. Tsvet. Metal, **6** (1960), 363.

3.2 物理的精製法

物理的方法による精製は、通常他の試薬を加えないで行われるものであるから、精製した物質に容器からの汚染のみで試薬による汚染がないという利点がある。そのため物理的精製法は一連の精製の最終段階に行われるのが一般的である。

物理的方法によるセレンの精製には、主として帯熔融法と蒸留法による 2 つがあげられる。

3.2.1 帯熔融法による精製：セレンの精製において、帯熔融法が有効な方法であるか否かは現在のところ明確ではない。Nielsen ら⁴⁴⁾ は不純物として、Cu, Hg, Pb, Sn, Ag, Bi, Fe, Si, As, Sb, Te をそれぞれ 100ppm ずつ添加したセレンインゴット（長さ～30cm）を石英管に真空封入し、30回くり返し帯熔融精製を行なったが、不純物の移動は認められなかったと報告している。同様の結果を浅村ら⁵⁰⁾ も示している。これに対して続木⁵¹⁾ は純度 99.994wt% のセレンについて帯熔融精製を行ない、分光分析および放射化分析により不純物が先端または末端に偏析することを認め、同法がセレンの精製に有効であることを報告している。その結果を Table 4 に示す、また岡田⁵²⁾ は Fig. 5 に示すように、熔融部に石英棒を挿入し、これに 100Hz の振動を与えながらセレンの帯熔融精製を行ない、Table 5 のような結果を得た。彼は熔融部に適当な

Table 4 Zone refining data for selenium⁵¹⁾

Method of analysis	Detected impurity elements segregated		Detected impurity elements not segregated
	Starting end	Finishing end	
Spectrographic analysis	Cu, Ca Bi, Te	Fe, Mn, Mg Al, Si, Sb	—
Radio activation analysis	Ga	Mn, Sb	Zn, As
Total	Cu, Ca, Bi Ga, Te	Mg, Al, Sb Si, Fe, Mn	Zn, As

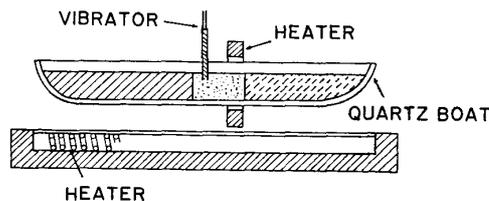


Fig. 5 Zone refining of selenium with vibration⁵²⁾

Table 5 Analytical data of zone refined selenium with vibration

		Concentration of elements (wt%)								
		Se	Cu	Fe	Ag	Te	Pb	Bi	Si	Mg
Before refining		99.995	0.001	0.001	0.0005	tr.	0.0005	0.001	0.001	tr.
After refining	Starting end	99.990	0.002	0.002	0.0006	0.0001	0.001	0.002	0.002	tr.
	Middle	99.997	0.0005	0.0005	0.0004	tr.	0.0003	0.0002	0.0003	—
	Finishing end	99.998	0.0005	0.0003	0.0003	—	0.0003	0.0002	0.0003	—

50) 浅村 均, 田中 司:大阪府立工業奨励館報告, No.17 (1957), 10.

51) 続木路南:日本金属学会誌, 25 (1961), 721.

52) 岡田 博:特公 昭 32-4306.

振動を与えることにより結晶核の発生が著しく促進され、結晶の成長速度が増大し、不純物の偏析が促進すると述べている。

3.2.2 蒸留による精製法：蒸留によりセレンを精製する場合でもテルルとの分離が問題になってくる。

セレン-テルル系の気液平衡相についてはいくつかの報告がなされている。Satōら⁵³⁾はセレン-テルル系の気液平衡相について、等圧線、等温線を報告し、この系にテルル3wt%の所で共沸があることを認め、このためセレン、テルルの蒸留による分離は困難であろうと述べている。また Abdullaveら⁵⁴⁾も昇華法によってはセレン、テルルの分離はできなかつたと述べている。彼らはセレンの同位体元素を用い、セレン-テルル系の固気平衡相におけるセレンの蒸気圧を測定し、テルルの蒸気が共存するとセレンの蒸気圧が著しく低下することを認めている。これに対して、Yannopoulosら⁵⁵⁾はセレン-テルル系の大気圧下における気液平衡相について研究を行い、Satōらの指摘したような共沸は認められないこと、またセレンの活量はRaoult則より大きく正に偏倚することを示した。Fig.6にYannopoulosらの結果を示す。また南條ら⁵⁶⁾により、セレン-テルル系の蒸気種についてマスキフィルターによる観察がなされ、セレン、テルルの多量体の他に、セレン、テルルの会合した蒸気種が確認されている。また同報告の中で、セレン、テルルの活量がイオン電流の比から計算され、共にRaoult則より正に偏倚し、Yannopoulosらの結果と一致している。

蒸留は大きく単蒸留と分留に分けられるが、それぞれの蒸留についてセレンの精製の応用をみとみる。

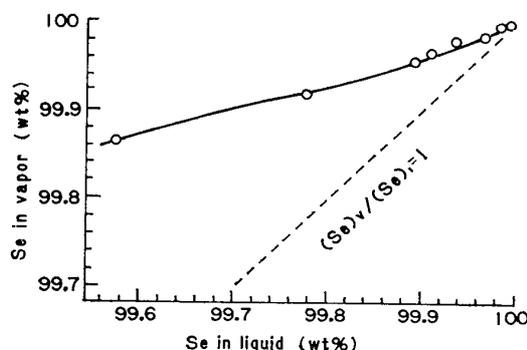


Fig. 6 Vapor-liquid equilibria for selenium-tellurium system⁵⁵⁾

i) 分留による精製：蒸気をこれに逆行する液相に接触させながら塔内を流すことにより精製を行う方法は、Yannopoulosらの指摘しているように、セレンの精製には有効な手段である。

Kudryavtsevら⁵⁷⁾は、高さ770mm、径12mmの充填式のカラムを用いて粗セレン(98.4~98.5wt%)を真空分留し、99.99wt%の純度のセレンを得ている。またNisel'sonら⁵⁸⁾は各種の報告を検討し、理論段数4~10で還流比が10程度の分留塔を用いてテルルなどの不純物の濃

53) Satō, T.; Kaneko, H.: Technol. Repts. Tohoku Univ., **16** (1952), 18.

54) Abdullave, G. B.; Shakhtakhtinskii, M. G.; Kuliev, A. A.: Dokl. Akad. Nauk. Azerb. SSR, **16** (1960), 219.

55) Yannopoulos, J. C.; Themelis, N. J.: Can. J. Chem. Eng., **42** (1964), 219.

56) 南條道夫, 中澤重厚, 矢沢 彬, 谷内研太郎: 日本金属学会誌, **40** (1976), 958.

57) Kudryavtsev, A. A.; Ustyugov, G. P.: Elektronnaya Tekhnika, Ser. **14**, No. 2 (1969), 87.

58) Nisel'son, L. A.; Ustyugov, G. P.; Taraskin, V. V.: Tevetnye Metally, **44**, No. 2 (1971), 40.

度を 1/10~1/100 にできること, また分留法は単蒸留法より効果的であることを述べている。Kozhitov ら⁵⁹⁾ は高純度テルルを精製する場合の不純物として, テルル中のセレン, イオウについて平衡蒸気圧などの検討を行い, 分留によりセレンを分離する場合は, 理論段数が 8 段必要であるが, イオウの場合には 3 段でよいと述べている。

このようにセレンの精製において, 分留法は効果的であるが, セレンの蒸気は腐蝕性が強いために, 塔の設計においてはその材質に充分注意しなければならない。

Yannopoulos ら⁶⁰⁾ はセレンに対して耐蝕性をもつ材料として, クロム含有率の高いステンレス鋼を報告している。

ii) 単蒸留による精製: 鉄製の蒸留装置を用いるセレンの精製は, テルルとの分離と蒸留残渣から Au, Ag を回収する目的で, 非鉄金属の製錬所で使用されているが⁶¹⁾, Fe などの不純物の混入は避けられないようである。Jerger ら⁶²⁾ は蒸留装置の腐蝕による不純物の混入を防ぐために, 内壁をセラミックスでコーティングした蒸留装置を考案している。また Doucot⁶³⁾ はセレンを蒸留する目的で, Fig. 7 に示すように両端がセレンで封じられるような, パイレックスガラスあるいは石英ガラス製の蒸留装置を考案した。

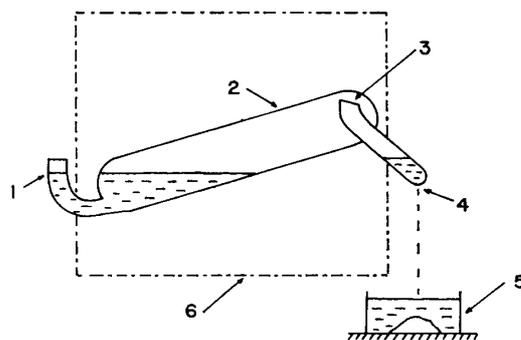


Fig. 7 Distillation of selenium with Doucot's retort⁶³⁾
 1: Inlet, 2: Retort, 3: Opening,
 4: Outlet Orifice, 5: Distilled Water
 6: Heating Enclosure

セレンの蒸留はしばしば減圧下, あるいはある種のガス流れの下で行なわれることが多い。

真空蒸留によりセレンとテルルを分離する研究については, Isakova⁶⁴⁾ あるいは Tsvetkov⁶⁵⁾ らによって詳細に行われている。高橋は⁶⁶⁾ 5~8wt% の亜硫酸ガスを蒸留装置内に通じ, 粗セレン (16wt%) を 500~750°C で 15 時間蒸留し, 98.5wt% のセレンを得ている。亜硫酸

59) Kozhitov, L. V.; Vanyukov, A. V.: Zh. Prikl. Khim (Leningrad), **42**, No. 8 (1969), 1764.

60) Yannopoulos, J. C.; Cooper, W. C., "Corrosive Action of Selenium at High Temperatures"; paper presented at the 14th Canadian Chemical Engineering Conference, Hamilton, Ont., Oct. 26-28, 1964.

61) Bridgestock, G.; Elkin, E. M.; Forbes, S. S.: Trans. CIM., **63** (1960), 523.

62) Jerger, J. Jr.; Fraser, W. A.: U. S. Patent 2,886,491, May 12 (1959).

63) Doucot, R: U. S. Patent 2,654,700 (1953).

64) Isakova, R. A.; Nesterov, V. N.: Trudy Inst. Met. iObogashcheniya, Akad. Nauk Kazakh. SSR, **3** (1960), 124.

65) Tsvetkov, Yu. V.; Basieva, I. Ya.; Chizhikov, D. M.: Primenenie Vakuuma v Met., Akad. Nauk SSSR, Inst. Met., Tr. Tret'ego Soveshch. (1963), 174.

66) 高橋 達: 特許181,066 (1949).

ガスはセレン蒸気が酸化されるのを防ぐ働きをしていると考えられる。またアルゴンなどの不活性ガスの存在の下でセレンの減圧蒸留を行なったが、良い結果は得られなかったという報告⁵⁰⁾や、窒素ガス流下でセレンの減圧蒸留を行なった場合、ステンレス製の蒸留装置では、腐蝕のため良い結果が待られないが、石英ガラス製の蒸留装置では結果が良かったという報告^{67,68)}もある。

iii) 共沸蒸留による精製：蒸留により分離しようとする物の比揮発度が低かったり、また共沸が存在するような場合には第3の物質を添加して蒸留を行なう場合がある。これは抽出蒸留あるいは共沸蒸留と呼ばれるものであるが、セレンの精製にも応用例がある。

Gardner⁶⁹⁾は粗セレンに炭素粉末を混合し、不活性ガス中で688~1000°Cの温度でセレンの蒸留を行なうと、テルルは残渣中に残り、セレンの精製が可能であると述べている。Vanyukovら⁷⁰⁾はセレン中のイオウを除去するために、Feを添加することを提唱している。Feによりセレン中に蒸気圧の低いFeSが生成し、セレンが精製されるのである。また、武井ら⁷¹⁾はセレン中の不純物、Hg 0.4wt%、Te 0.5wt%を除去するために蒸留装置内の粗セレンを溶融NaNO₃-KNO₃(1:1)でおおったのち蒸留を行なった。この時Fe₃O₄を添加すると、Hg、Teは除去されるがZrO₂、BaCO₃、TiO₂、PbCO₃、CaF₂の添加はHgの除去に効果はなかったと述べている。このほか、粗セレンに0.05~2wt%のマグネシウム粉末を添加し、真空蒸留して99.99wt%のセレンを得たという報告⁷²⁾や、溶融した粗セレンにアルミナとアルカリ燐酸塩を添加し、空気を吹き込み生成したスラグを除去した後真空蒸留することにより、高純度のセレンを得たという報告⁷³⁾もある。

4. おわりに

以上、不充分ではあるが、セレンの回収とその精製法について、特にテルルとの相互分離という観点から概要を述べてきた。実際のセレンの精製の場合には、本文中で述べた各種方法をいくつか組み合わせるようになるが、最も一般的な組み合わせは、粗セレンの酸化法にひきつづき真空蒸留によって精製する方法であろう。

先に述べたように、セレンは幅広い分野で使用されており、その結果、廃棄物中にもセレンが含まれている場合が多く、そのセレン含有量もゴムに含まれる数wt%から、整流器、あるいはXerographyのような99wt% upまで幅広く変化している。これらのいわゆる2次セレンは貴重な資源であり、効果的な回収、精製、再利用が望まれる。

セレン、テルルはその物性についても従来より数多くの研究がなされている。1979年には西ドイツでセレンとテルルの物性に関する国際会議が開かれ、興味深い報告が多数発表された⁷⁴⁾。このことは、セレン、テルルが比較的古い材料であるにもかかわらず、いまだに興味の対象とし

67) Loeschau, S.: Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw., **12** (1959), 21.

68) Loeschau, S.: Freiburger Forschungsh., **B34** (1959), 101.

69) Gardner, D.: U. S. Patent 2,414,295, Jan. 14 (1947).

70) Vanyukov, A. V.; Gerasimov, A. D.; Ustyugov, G. P.; Chernozubov, Yu. S.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **5**, No. 1 (1969), 3.

71) 武井 武, 青山耕三, 岡田 博: 科学研究所報告, **26** (1950), 234.

72) Oberbacher, B.; Schlier, O. Ger. Patent 1,035,113, July 31 (1958).

73) Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin: Belg. Patent 652,746, Dec. 31 (1964).

74) Gerlach, E.; Gosse, P.: *The Physics of Selenium and Tellurium*, proceedings of the International Conference on the Physics of Selenium and Tellurium, Königstein, Fed. Rep. Germany, May 28-31, 1979, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).

での輝きが失なわれていないことを示している。今後機能素材としての開発が更に進むにつれ、セレン、テルルは我々の生活と一層深くかかわってくるであろう。

最後に、セレン、テルルの研究開発を目的として Selenium-Tellurium Development Association* が1963年に設立され各種情報、資料などのサービスを行なっていることを付け加える。

本資料をまとめるに当り、選鉱製錬研究所三村耕司助手に多大の助言と協力をいただいたことに深謝の意を表す。

* Selenium-Tellurium Development Association Inc., P. O. Box 3096, Darine, Conn., 06820, U. S. A.