

上述のようにして酸化亜鉛が消失して塩基性硫酸亜鉛のみとなると, 第5 d 図に見られるように, これは更に(8)式に従つて硫酸亜鉛に変化するので, 水抽出残渣中のイオウと化合した亜鉛(塩基性硫酸亜鉛)は減少し, 水抽出液中の硫酸亜鉛が増加してくる. これら第5図を通して450°C, 550°Cと650°C, 750°Cとの酸化の様子は異なつていて, (b)の考察の妥当なことを示している。

5. 結 言

硫化亜鉛のバイ焼について450, 550, 650, 750°Cの4つの異なつた温度で, バイ焼気圏として43cc/min 空気, 38cc/min 空気と5cc/min 亜硫酸ガス, 33cc/min 空気と10cc/min 亜硫酸ガス, 28cc/min 空気と15cc/min 亜硫酸ガスの混合気圏中で実験した。

450°Cでは気圏の性質の如何に拘らず, バイ焼生成物は皆重量を増加した. 更に高温で空気中でのバイ焼生成物は酸化亜鉛である. 亜硫酸ガスを含む気圏中でバイ焼を続行し, 硫化亜鉛がほとんど消費されて酸化亜鉛となると, これは気圏中のガスの作用をうけて塩基性硫酸亜鉛となり, また酸化亜鉛がほとんど消費されると塩基性硫酸亜鉛は更に硫酸塩化されて硫酸亜鉛となる反応が進行する。

溶媒抽出法によるインジウム，ガリウムの回収について

渡辺元雄* 福島清太郎** 阿部美保子**

Recovery of Indium and Gallium by Solvent Extraction. By Motoo WATANABE, Seitaro FUKUSHIMA and Mihoko ABE.

A method of recovery of indium and gallium from the flue dust, slag or extraction residues produced from the smelting of nonferrous metals, is presented. A problem arises as to the separation of indium and gallium from the lead, zinc, copper, iron, tin, antimony and arsenic coexisting in large quantities. The results of an attempt to separate and recover them by the solvent extraction are given.

Indium and gallium were extracted by ether from the hydrobromic solution. Oxine was used for separating tin, antimony from indium. It was possible to use hydrobromic acid and oxine repeatedly.

The recovery of indium from synthetic specimens was 95% and that of gallium was 93%. Examination was further made of the recovery of indium and gallium from the practical flue dust. Results of experiments are discussed.

(Received Nov. 26, 1962)

1. 緒 言

最近電子工学の発展に伴ってインジウム，ガリウムはヒ素，アンチモン，セレンなどとの金属間化合物素材として新たな関心が深まってきた。しかしインジウム，ガリウムは共に天然には稀薄な状態で分布するに過ぎず，もつばら銅，鉛，亜鉛あるいはアルミニウム等非鉄金属製錬の過程における煙灰，スラグまたは抽出残渣などに濃縮されたインジウム，ガリウムが回収の対象となる。しかしこのような製錬残渣の処理では多量に共存する他元素との分離が問題になるが，一般に酸またはアルカリ処理で溶解した後，加水分解，硫化物沈殿，あるいは電気化学的な置換によるスポンジ採取などの手段が採用されている。しかしこのような分離あるいは濃縮の操作では多量に共存する不純物が共沈する可能性があり，また微量のインジウム，ガリウムの回収は不完全になる。特に電子工業材料用の高純度を目的とするときは沈殿分離法は必ずしも推奨できる方法ではない。著者らは沈殿分離における共沈の危険性を避けるため溶媒抽出法によるインジウム，ガリウムの回収について検討した。

インジウムおよびガリウムは共にハロゲン酸溶液から HInX_4 ， HGaX_4 の形で含酸素有機溶媒に抽出されることがラマンスペクトルおよび吸収スペクトルの詳細な研究から知られている¹⁾。ここで X はハロゲンを指す。その際水相に生ずるアシド錯塩 HMX_n は水素結合を作つて，含酸素有機溶媒に抽出されると考えられるから溶媒分子の電子供与能が大きな程，また溶媒の誘電率が大きい程抽出され易い。したがって抽出される金属の種類に応じて試薬および溶媒を選択す

選鋳製錬研究所報告第 386 号

* 東北大学選鋳製錬研究所 (現岩手大学工学部)。

** 東北大学選鋳製錬研究所

1) 例えば Woodward, L. A. and P. T. Bill: J. Chem. Soc. **1955**, 1699.
Friedman, H. L. and H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 3362.

れば鋭敏な分離効果を期待し得る。

前述の非鉄製錬残滓がインジウム, ガリウム採取の出発点となる場合, 共存する金属の主なもの鉛, 亜鉛, 銅, 鉄, スズ, アンチモンおよびヒ素などであるが, このうち例えばガリウム, 鉄などの金属イオンとインジウム, スズ, アンチモンなどの金属イオンとではハロゲンに対する反応性が異なり, 前者はより軽いハロゲン元素と安定な錯塩を作る。一方後者はより重いハロゲン元素との間に安定な錯塩を作る傾向があるから²⁾, その結果ガリウムは $F \gg Cl > Br > I$ の順で, またインジウムは $F \ll Cl < Br < I$ の順で錯塩の安定度が増加する。著者らは一般に知られているこのような性質の差を利用して製錬残滓からインジウムとガリウムを分離回収する工業的な系統図について検討したのでその結果を報告する。

2. 試料および試薬

1) 試料

横沢化学製三塩化インジウム (99%) をインジウムの標準試料とし, ガリウムには横沢化学製酸化ガリウム (99%) を使用した。インジウムの標準溶液は, 三塩化インジウムを濃臭化水素酸で溶かし, 水で稀釈して 5 mg/ml に調製したものを必要に応じて稀めて使用した。またガリウムの標準溶液は, 酸化ガリウムを濃臭化水素酸に溶かして 2 mg/ml の溶液とし, これに既述の共存元素をそれぞれ適当量加えて合成試料とした。またこれとは別に実際の銅転炉煙灰を試料として実験を行なった。

2) 試薬

1% オキシソル溶液: 和光純薬製特級オキシソル 0.5 g を 2 ml の水酢酸に溶かし水で全容 50 ml にした。この溶液は一週間安定である。

1% 8-オキシキナルジン溶液: 東京化成製特級 8-オキシキナルジン 0.5 g を 50 ml に溶解し, 1 N 酢酸酸性にした。

臭化水素酸: 関東化学製一級品をそのまま使用した。

有機溶媒: エチルエーテル, メチルイソブチルケトンなど凡て化学用一級品を使用した。

3) 分析

インジウム, ガリウム, 銅, 鉄 (III), スズ (IV) はオキシソルで発色し, これをクロロホルムで抽出して定量した。

亜鉛はジチゾン法を用いた。

アンチモン (V) は沃化カリ法で定量した。

ガリウムが極く微量の場合は 8-オキシキナルジン法³⁾を用い蛍光定量を行なった。

3. 実験結果および考察

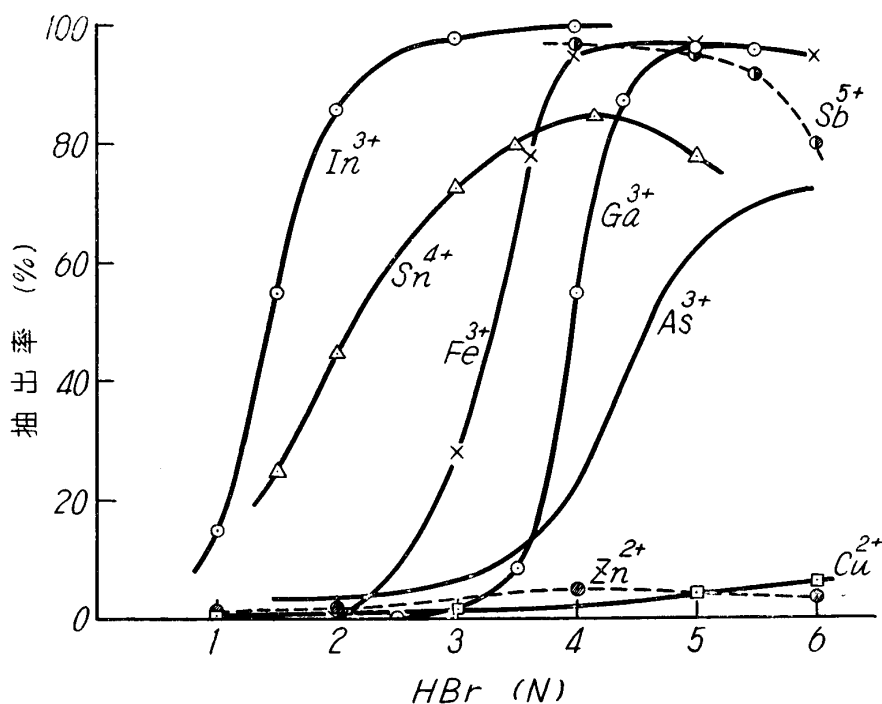
ハロゲン酸としては臭化水素酸の方が塩酸に比べて分極率が大きいことを選択性が増加すると考えられること, また回収も可能であることから実用に耐えらるると考え, ここでは一貫して臭化水素酸を使用した。

2) Ahrlund, S.: Acta Chem. Scand. 10 (1956) 723.

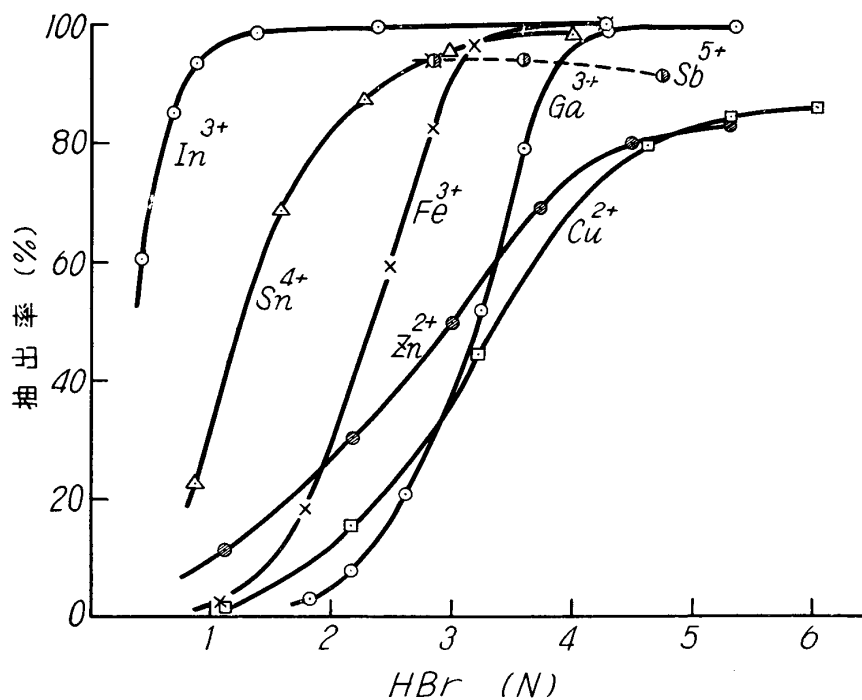
Leden, I., and J. Chatt: J. Chem. Soc. 1955, 2936.

3) 石橋雅義, 重松恒信, 西川泰治: 日化 78 (1957), 1139.

まず各金属間の分離効果を調べるため製錬残滓中に一般的に含まれている主要な金属を対象にして種々の酸性度における抽出挙動を調べた。金属イオン濃度を全て $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ とし、水



第1図 各種金属臭化物のエチルエーテルへの抽出曲線
As は文献 4)



第2図 各種金属臭化物のメチルイソブチルケトンへの抽出曲線

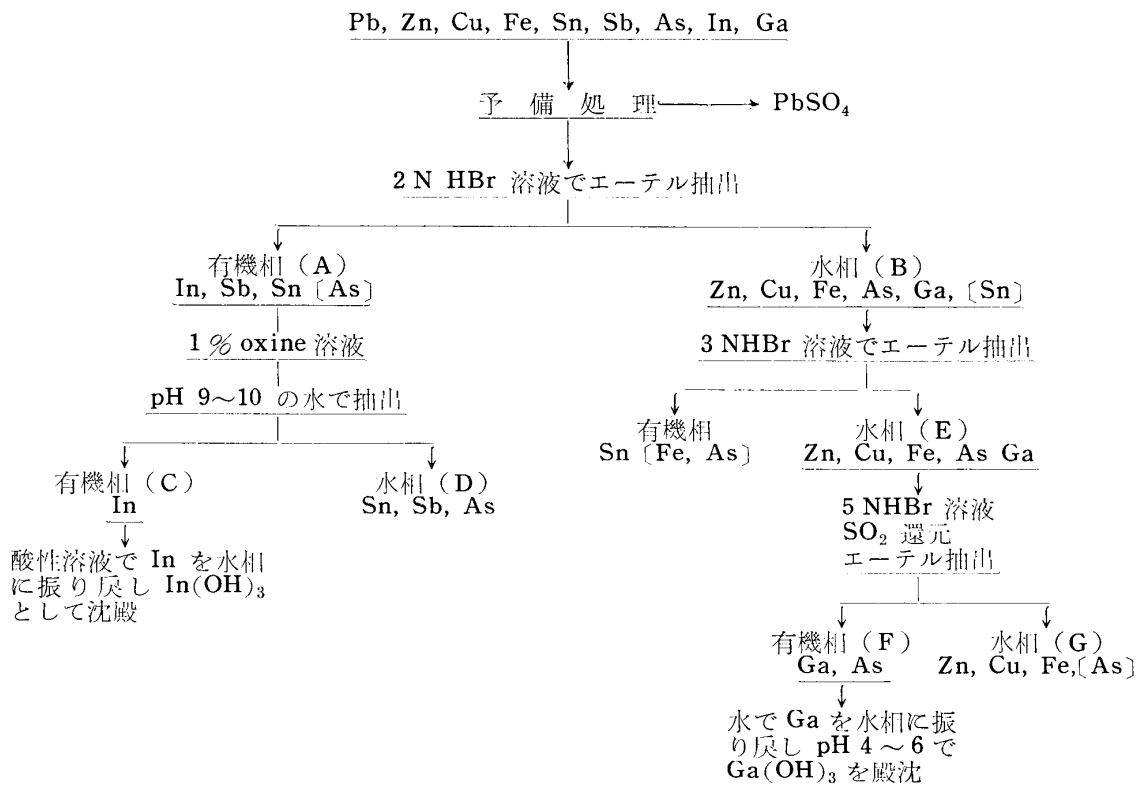
相と有機相の容積比を常に 1 に保ち、室温で 5 分間抽出した。有機溶媒はあらかじめ相当する濃

4) Bock, R., H. Kusche and E. Bock: Z. anal. Chem. 183 (1953), 167.

度の臭化水素酸で充分振盪したものを使用した。

第1図は溶媒としてエチルエーテルを用いた場合, 第2図はメチルイソブチルケトンを使用した場合の結果を示す。エチルエーテルにおいては 3 N 以上の酸濃度でインジウムはほぼ完全に抽出される。しかしアンチモン (V) スズ (IV) の妨害が考えられ, 鉄 (III) も僅かながら混入してくる。またガリウムは 4.5 N 以上の酸性度領域でなければ抽出されないの逆抽出によつて鉄 (III), スズ (IV) およびインジウムと分離できる可能性がある。一方メチルイソブチルケトンの場合は, この溶媒がエーテルに比べてより電子供与性が大きいため, 同じ酸性度と比較するとエーテルのときより各金属とも良く抽出される。インジウムは 1 N でほぼ完全に抽出され, スズ (IV) の混入もかなり小さくなるが, アンチモン (V) の随伴は避け難い。またガリウムの分離効果はエーテル抽出のときより悪くなるが, 抽出力の大きい含酸素有機溶媒を使用すればこの傾向は更に強くなると思われる。

工業的な観点から溶媒を選択すると低廉, 不燃性, 毒性の有無, 入手し易さなどが条件になるが, ここでは以上の結果からまづ溶媒としてエーテルを選び, 第3図に示す系統に従つて溶媒抽出法によるインジウム, ガリウムの回収の可能性を検討した。



第3図 系 統 図

[] は一部混入して来る元素を示す

試料溶液を臭化水素酸に関して 2 N とし, これをエーテルで 3 度抽出を繰り返すとインジウム, アンチモン (V) はほぼ完全に有機相に抽出される。またスズ (IV) は一部, ヒ素も僅かながら混入する。亜鉛, 銅は抽出されず水相 (B) に残る。この酸性度ではガリウム, 鉄も抽出されず, ヒ素もほとんど全部が水相に存在する。すなわち先に述べたように, 臭素イオンに対するこれらの金属の π 結合性の相違からインジウムとガリウムは完全に分離される。

インジウム、スズ、アンチモンはその反応の種類が類似しているので、普通の試薬による分離はかなり困難である。したがって著者らは回収可能なオキシンを試薬に選び、これらの金属の加水分解能の差を利用して分離を試みた。すなわち第3図(A)のエーテル溶液にオキシンを加えてその濃度を1%程度にすれば、これらの金属はすべてオキシニキレートを作る。この溶液を炭酸ソーダあるいは硼砂末による pH 9~10 の緩衝液で振るとインジウムは完全に有機相(C)に残り、スズ(IV)、アンチモン(V)、ヒ素は水相(D)に移る。有機相(C)中のインジウムは酸性の水で逆抽出すれば水相に移り、その際キレートはインジウムイオンとオキシニに解離する。これにアルカリを加えればインジウムだけが水酸化物として沈殿し、オキシニはオキシネートイオンとして溶液に残る、また水相(D)のスズ、アンチモン、ヒ素も同様にして沈殿、分離し得るが、これらの元素を分離した後の(D)の水相はインジウム分離後の水溶液と合併し、中性付近でエーテルで抽出すればオキシニは完全に回収されるから、このオキシニのエーテル溶液は再び(A)液に加えて循環使用する。

他方最初のエーテル抽出で水相に残る元素は亜鉛、銅、鉄、ヒ素(第3図(B))であるが、スズも多少残留する。そこで試料に多量のスズがあるときは、臭化水素酸の濃度を僅か濃くしてエーテルで抽出するとスズのみ有機相に移つて除去できる。次に溶液(E)の臭化水素酸濃度を約5Nにして亜硫酸ガス還元を行い、エーテルで抽出すれば、有機相にはガリウムが完全に移り、亜鉛、銅、ヒ素の極く微量がこれに随伴する。この有機相を水で洗えばガリウムは水相に振り戻され、これを中性にしてガリウムを沈殿させる。鉄(III)は亜硫酸ガスを用いて還元すれば完全に水相(G)に残る。

上記の分離法にしたがえば、使用した臭化水素酸は繰返して使用できる。すなわち第3図(G)における臭化水素酸溶液は最初の抽出工程に繰返すが、循環の過程で金属イオンが濃縮され、使用し得なくなつた場合には蒸留して純粋な臭化水素酸溶液が回収される。

第1表に示すような合成試料について行なつた実験によると、以上の系統図に従つて処理した結果、95% および 93% の回収率でインジウムおよびガリウムを回収することができた。

次に実際の煙灰試料にこの方法を適用した結果を述べる。試料は三菱金属直島製錬所における煙灰で第2表の組成を有するものである。そのうちガリウムの分析は100gの試料を硫酸、塩酸、硝酸で分解後前述の分離法で濃縮し、分光分析によつてその存在を確認したものである。こ

第1表 合成試料の組成

元 素	Zn	Cu	Fe	Sn	Sb	As	In	Ga
含 量 (mg)	65	64	56	120	120	75	2	2

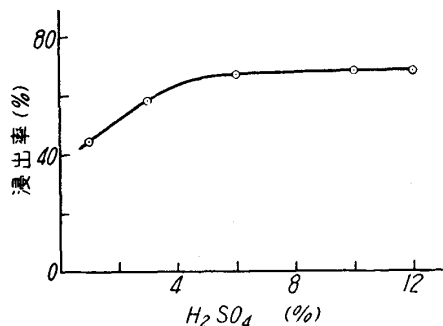
第2表 煙灰の分析例

元 素	Zn	Cu	Fe	Pb	In	Ga	S	残渣
%	29.48	0.38	0.17	15.37	0.08	4×10^{-5}	12.62	0.97

の場合のガリウムは $4 \times 10^{-5}\%$ でこのままでは回収の対象にならないから煙灰を循環させるか、あるいは煙灰中の他金属の回収処理過程でインジウム、ガリウムを濃縮し、その上で本法の適用が考えられよう。ここでは一応インジウムだけを対象にして煙灰を硫酸で浸出し、本法を適用し

た結果は第4図に示したとおりである。第4図は 80°C, 1.5 時間硫酸で浸出した結果であるが, 硫酸 3.6 N (10%) 溶液で 80°C, 2 時間の浸出においてもインジウムは 70% 程度しか回収され

ず, インジウムの浸出が不完全であることを示した。すなわちインジウムの場合も煙灰を直接処理するのは不利で, 硫酸化焙焼その他の予備処理を必要とし, 更に浸出液を循環してインジウムを濃縮するなどの手段が考えられる。



第4図 インジウムの浸出に及ぼす硫酸濃度の影響

4. 総 括

非鉄金属の製錬過程における残滓を対象にして, そこに濃縮されたインジウム, ガリウムの回収を溶媒抽出法で行うことの可能性について検討した。ここに提案した回収法は臭化水素酸と金属との結合力の相違を利用するもので, 更に相互の分離にはオキシンの有機試薬が使用される。しかしこれらの試薬はほぼ完全に回収し得るから工業的な可能性は十分考えられる。

合成試料について行なった実験ではインジウムおよびガリウムの回収率は 95%, 93% であり, その純度も満足し得るもので, 溶媒抽出による回収法の目的が達せられた。実際的な試料として銅転炉煙灰のようなものは本法で直接処理するよりは予備処理によつてインジウム, ガリウムを更に濃縮し, その上で本法を適用するのが望ましい。

終りに研究費の一部は文部省科学研究費の援助を受けたことを附記して感謝の意を表す。