

アミンによる溶媒抽出の湿式製錬への応用に関する二、三の実験

阿部美保子* 矢沢 彬*

Separation of Metals by Extraction with High Molecular Weight Amines. By Mihoko ABE and Akira YAZAWA.

The separation of metals related closely to the hydrometallurgical processes was studied with the aid of liquid anion exchangers. The extraction behaviors were studied on the following substances: copper, cobalt, nickel, lead, iron, zinc, cadmium, bismuth and gallium in hydrochloric acid solutions, and platinum, paladium and rhodium in hydrochloric and hydrobromic acid solutions. Three kinds of amines, i.e., Amberlite LA-2, Trilaurylamine, and Cyclohexyldidodecylamine, were employed in the form of 0.1 mole kerosine solutions. The results obtained are summarized in Figs. 1 to 4.

The extraction depends largely on the acid concentration of the aqueous solution. Appropriate arrangement of acid concentration may lead to a possibility of individual separation of metals. In general, the third class amines show the stronger extracting trend than the second class amines. Metals extracted in organic phases were easily stripped with 0.5N nitric or sodium citric acid aqueous solutions, except the metals of platinum group.

(Received June 15, 1964)

1. 緒 言

溶媒抽出法は分離の一方法として古くから用いられている方法であるが、近年有機溶媒および有機試薬の開発に伴って急激に発展し、無機物質の分離法としても各方面に広く利用されるようになった¹⁾。

湿式製錬の分野においても無機物質の分離には、従来沈澱分離法が最も広く用いられてきたが、微量に混在してくる諸元素を分離する方法としては、取扱いの簡単なことや連続操作が可能であることなどから、溶媒抽出法は場合によつてはより有効な方法のように思われ、原子力関係では実際工業的にも適用されている。とくに高分子量のアミン類は液状陰イオン交換体として知られており、イオン交換体としての特性と溶媒抽出法の利点とを兼ね備えたものとして注目されている。このアミンを溶かした有機溶媒を用いて種々の金属を錯陰イオンとして水溶液から抽出する研究がかなり行なわれている²⁾が、未だ開発以来約10年にすぎないので、検討されたアミンの種類は比較的少なく、また研究対象も化学分析や原子力関係がほとんどで、一般の非鉄製錬に関する報告は極めて少ない。そこで著者らは塩化製錬や白金族元素の分離において問題となる種々の元素について、比較的研究報告の少ないと思われる Amberlite LA-2, Trilaurylamine および Cyclohexyldidodecylamine の三種のアミンを用いて、塩酸および臭化水素酸溶液からの抽出挙動を検討した。ここにその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 薬

アミン溶液は第二級アミンである Amberlite LA-2, 第三級アミンである Trilaurylamine

選鉱製錬研究所報告 第416号

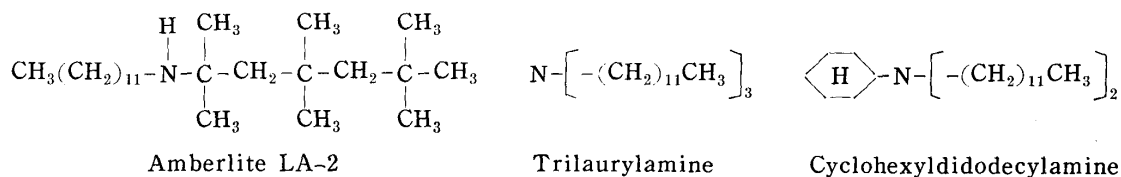
* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Morrison, G. H. and H. Freiser: Solvent Extraction in Analytical Chemistry. (1957).

2) Mahlman, H. A., K. B. Brown, J. G. Moore and D. J. Crouse: Ind. Eng. Chem. 50 (1958), 1756.

中川元吉: 日化, 81 (1960), 444. など.

および Cyclohexyldidodecylamine をケロシンに溶かして 0.1M 溶液として使用した。各アミンの構造を下に示す。



銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛, ビスマス, コバルトおよびニッケルの標準溶液は, 各金属を硝酸に溶かし次に塩酸を加えて蒸発乾涸を繰返し, 硝酸を除去してから蒸留水に溶かし各金属について 10.0mg/ml 溶液とした。

鉄(III), ガリウム, ロジウム(III)およびパラジウム(II)の標準溶液としては, 各金属の塩化物を稀塩酸に溶かして蒸留水でうすめ 5.0mg/ml 溶液として使用した。

鉄(II)標準溶液は硫酸第一鉄アンモニウムを稀塩酸に溶かし 5.0 mg/ml 溶液とした。鉄(II)は塩酸溶液では酸化され易いので, 使用前に2%アスコルビン酸溶液を加え完全に鉄(II)に還元して使用した。

白金(IV)標準溶液は塩化白金酸アンモニウムを王水に溶かして蒸発乾涸し, 塩酸を加え更に蒸発乾涸を繰返す。これを蒸留水に溶かして 10.0mg/ml 溶液とした。

塩酸および臭化水素酸などその他の試薬類は全て特級品を使用した。

2.2 抽出実験

塩酸および臭化水素酸の濃度を変えた, 100 γ /ml の金属イオンを含む溶液を作り, この 10ml を予め塩酸塩および臭化水素酸塩とした 0.1M アミンケロシン溶液 10ml で5分間抽出を行ない, 水相の金属イオンを下記の方法で定量し, 加えた金属イオンの量から抽出百分率を計算した。

2.3 分析法

亜鉛は塩化アンモニウム-アンモニア支持電解質による³⁾, またカドミウムおよび鉛は塩酸支持電解質による⁴⁾ポーラログラフ法で定量を行なった。

銅, 鉄(II), (III)およびガリウムはオキシシンで発色しこれをクロロホルムで抽出して定量した。

コバルトはニトロソ-R 塩法, ニッケルはジメチルグリオキシム法, ビスマスはジエチルジチオカーバメート法によりそれぞれ比色定量を行なった。

白金(IV), パラジウム(II)およびロジウム(III)の定量には臭化第一錫法⁵⁾を用いた。

3. 結果と考察

水相の塩酸濃度を変化して亜鉛, 銅, 鉛, 鉄(II), (III), カドミウム, ガリウム, ビスマス, コバルトおよびニッケルの Amberlite LA-2 への抽出率を求めると第1図のような結果が得られた。この図から明らかなように, コバルトとニッケルは水相の塩酸濃度が 6N となつてもほとんど抽出されない。銅は 3N 程度の塩酸濃度では 8%しか抽出されないが, 塩酸濃度が高くなり 6N 位になると抽出率は20%程度に増大する。

鉛は塩酸溶液からあまり抽出されず, 1N 塩酸溶液で約 8%の抽出率を示すが, それ以上の塩

3) Kolthoff, I. M. and J. J. Lingane: Polarography. (1952).

4) Lingane, J. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15 (1943), 583.

5) Pantani, F. and G. Piccardi: Anal. Chim. Acta, 22 (1960), 231.

酸濃度では抽出率が減少し 6 N 塩酸溶液ではほとんど抽出されなくなる。

亜鉛は塩酸の薄いところでは僅かしか抽出されないが、塩酸濃度の増加と共に増大し 2~3 N の範囲で亜鉛の抽出率は最高に達した。水相の塩酸濃度が更に増加すると亜鉛の抽出率は逆に減少する傾向を示す。

カドミウムは 0.5 N 程度の薄い塩酸溶液からでも非常によく抽出され、水相の塩酸濃度が 2 N のところで抽出率は95%となった。塩酸濃度が更に増加すると亜鉛の場合と同様カドミウムの抽出率も徐々に減少するがその程度は小さい。カドミウムは塩素イオンと錯イオンを作り易く薄い塩酸溶液中でも CdCl_3^- , CdCl_2 などの塩素錯陰イオンとなつて溶存していることが判る。

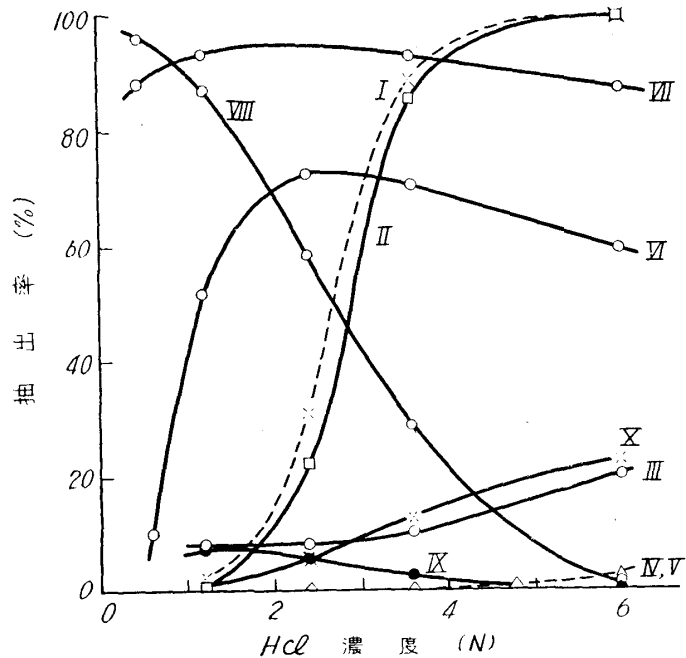
ビスマスは水相の塩酸濃度の低いところでは極めてよく抽出される。すなわち 0.5 N の塩酸溶液からの抽出率は96%であるが、塩酸濃度が更に増加するとビスマスの抽出率は急激に減少し 6 N 塩酸溶液では約 1% 程度の抽出率を示すようになる。

また鉄(III)とガリウムは第1図に見られるようにほとんど同様の抽出曲線を示し、2 N 塩酸溶液から抽出され始め 6 N 塩酸溶液ではほぼ 100% の抽出率を示すようになる。それ故ガリウムは亜鉛、銅、カドミウム、鉛、ビスマス、コバルトおよびニッケルなどの諸元素からは、酸濃度を適当に選ぶことによつてかなり容易に分離できるが、鉄(III)との分離はなかなか困難である。鉄を3価から2価に還元すれば鉄の抽出率は低下するが、ガリウム抽出率の高い 5~6 N 塩酸溶液からは20%程度の鉄が抽出されるため分離はなお不十分と思われる。

上述のように Amberlite LA-2 を用いた場合、ビスマス、カドミウムなどの元素は、ガリウム、鉄、亜鉛、銅、鉛、コバルトおよびニッケルの諸元素からかなり良く分離され、また逆にコバルトやニッケルをビスマス、カドミウム、ガリウム、鉄および亜鉛などから分離することも可能である。硫酸滓その他の塩化製錬から得られる塩酸溶液には非常に多くの有価金属が存在するが、従来は屑鉄沈澱により銅のみを回収する場が多かつた。本実験の結果は、このような溶液からの各種有価金属の回収法につき、若干の示唆を与えることができるかもしれない。

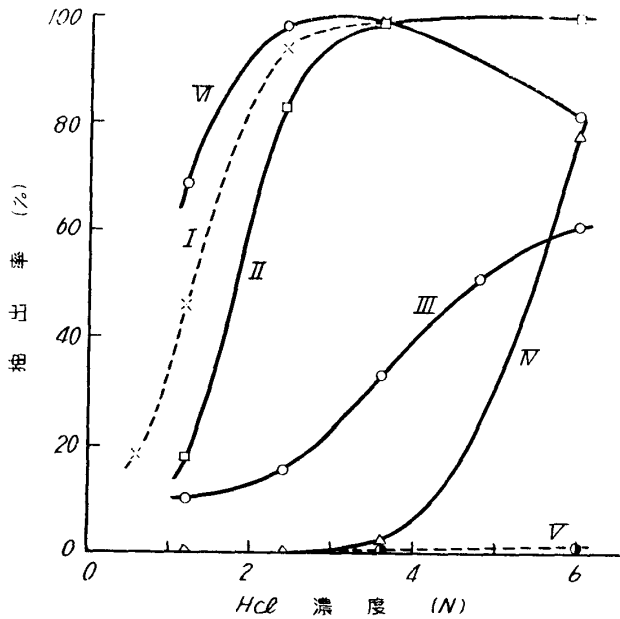
第2図は Trilaurylamine を用いて同様の実験を行なつた結果であるが、各元素は Amberlite LA-2 の場合とほとんど同じ抽出挙動を示している。ただしアミンの抽出力はかなり強くなり、銅も 6 N 塩酸溶液では60%の抽出率を示し、またコバルトも 80% 近く抽出されるようになる。したがつてこのアミンを使用することによつてコバルトとニッケルの相互分離ということもある程度考えられる。

また Cyclohexyldidodecylamine を使用した結果は第3図に示したが、この図から明らかのように抽出力は更に増大し銅は 5 N 塩酸溶液で最高 84% の抽出率を示すようになる。それ故こ

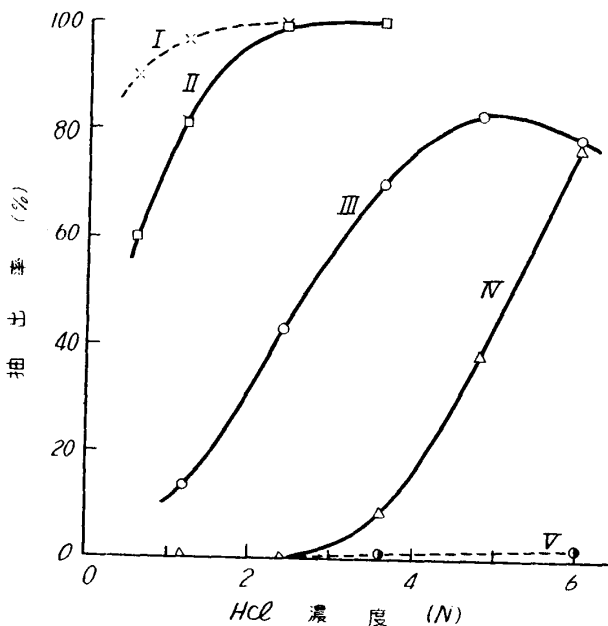


第1図 Amberlite LA-2 による各種金属の抽出曲線
 I: Fe^{3+} II: Ga^{3+} III: Cu^{2+} IV: Co^{2+} V: Ni^{2+}
 VI: Zn^{2+} VII: Cd^{2+} VIII: Bi^{3+} IX: Pb^{2+} X: Fe^{2+}

のアミンを用いれば銅、コバルトおよびニッケルを相互に分離する可能性も出て来るように思われる。



第2図 Trilaurylamine による各種金属の抽出曲線
I: Fe³⁺ II: Ga³⁺ III: Cu²⁺
IV: Co²⁺ V: Ni²⁺ VI: Zn²⁺



第3図 Cyclohexyldidodecylamine による
各種金属の抽出曲線
I: Fe³⁺ II: Ga³⁺ III: Cu²⁺
IV: Co²⁺ V: Ni²⁺

があると思われる。またパラジウム(II)、白金(IV)を塩酸濃度の低いところで抽出すれば、

れる。

以上の結果から、塩酸系の抽出では従来の報告に見られるように⁶⁾アミンの級の影響が大きく、錯陰イオンの種類に関係なく抽出力は第三級アミン>第二級アミン>第一級アミンの順に減少するものようである。しかしながら第2図と第3図から判るように、同じ級のアミンでも構造の差により抽出曲線には若干の相違がでてくるので、今後新しいアミンの開発によりさらに効率の良い分離が可能となるかも知れない。

次に白金族元素について実験を行なった。白金族元素の分離についてはイオン交換樹脂を用いた研究⁷⁾や、TBPによる分離⁸⁾などの報告があるが、工業的には塩化白金酸アンモンなどとして沈澱を繰返し分離しているのが現状であり、溶媒抽出法はまだ実用の段階には至っていない。そこで著者らはアミンとして Amberlite LA-2 を用い、塩酸系および臭化水素酸系からの白金族元素の抽出について検討した。その結果を第4図に示す。実線は塩酸系での抽出結果であり、臭化水素酸系の結果は点線で表わした。なお白金(IV)とロジウム(III)については臭化水素酸溶液から Trilaurylamine を用いても実験を行ない比較のため鎖線で結果を示した。

第4図に見られるように、抽出力は塩酸系における方がやや高い値を示しているが、選択性の面から見ればやはり臭化水素酸を用いた方が優れており、パラジウム(II)と白金(IV)の分離は望めないとしてもパラジウム(II)、白金(IV)からロジウム(III)を分離することは充分可能性

6) Brown, K. B., C. F. Coleman, D. J. Crouse, C. A. Blake, Jr. and A. D. Ryon: Paper No. 509, 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. (1958).

7) Berman, S. S. and W. A. E. McBryde: Can. J. Chem. 36 (1958), 835. など.

8) Faye, G. H. and W. R. Inman: Anal. Chem. 33 (1963), 985.

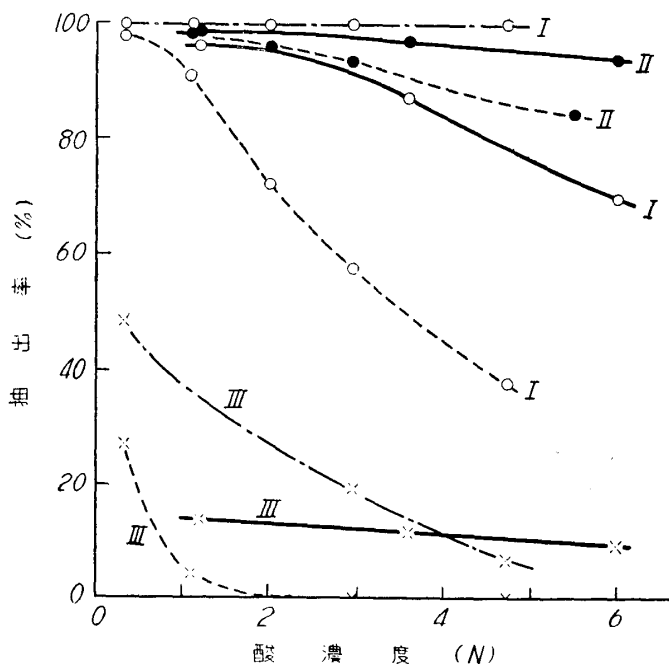
銅、鉛、鉄、ガリウム、コバルトおよびニッケルなどの元素から分離することも出来よう。Tri-laurylamine を用いた結果から、前述の元素と同様白金族元素においても抽出力はかなり増大することが判る。

以上種々の元素のハロゲン酸溶液からアミンへの抽出挙動について述べて来たが、これら有機相に抽出された元素を水相に戻すには普通 0.5 N 程度の硝酸が用いられている。鉄、ガリウム、亜鉛などの元素は蒸留水でも完全に逆抽出されるが、エマルジョンを起し易く二相の分離が悪くなるため酸を用いた方がよい。カドミウムのように塩素イオンと錯陰イオンを作り易い元素は、0.5 N 硝酸を用いても1回の逆抽出では90%程度しか逆抽出されずカドミウムを完全に水相に戻すには3回位逆抽出を繰返す必要がある。またビスマスも硝酸では逆抽出され難いがクエン酸ナトリウムを用いればビスマスを完全に逆抽出することができる。

白金族元素とハロゲンとの錯陰イオンはアミンと非常に強く結合しており、硫酸、過塩素酸などではほとんど逆抽出されない。そこで1.2N塩酸溶液から抽出された有機相の白金(IV)を種々の濃度の硝酸とクエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムを用いて逆抽出を行なった。第1表はその結果であるが、これから明らかなように9N硝酸溶液でも66%しか逆抽出されず濃硝酸を用いて逆抽出率をもつと高くすることができるにしても、アミンの酸化など生じ実用的ではない。クエン酸ナトリウムを用いても結果は余りよくないので白金族元素を有機溶媒相から完全に回収するため更に検討を続ける積りである。

4. 総 括

高分子量アミンを用いた各種元素の溶媒抽出の基礎研究として、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、ビスマス、ガリウム、鉄(II)、(III)、コバルト、ニッケル、パラジウム(II)、白金(IV)およびロジウム(III)のハロゲン酸溶液からの抽出について研究した。アミンとしては第二級アミンである Amberlite LA-2 と第三級アミンの Trilaurylamine および Cyclohexyldidodecylamine の 0.1M ケロシン溶液を使用した。



第4図 白金族元素の抽出曲線
 実線: AmberliteLA-2—HCl 系
 点線: AmberliteLA-2—HBr 系
 鎖線: Trilaurylamine—HBr 系
 I: Pt⁴⁺ II: Pd²⁺ III: Rh³⁺

第1表 溶媒層に抽出された(IV)白金の逆抽出
 org/aq = 1, 抽出時間 5 min

逆 抽 出 液	逆 抽 出 率 (%)
0.5 N 硝 酸	17.5
5 N "	46.8
9 N "	66.3
0.5M 酒石酸ナトリウム	2.3
0.5M クエン酸ナトリウム	51.5

これら金属イオンはその種類に関係なく第二級アミン<第三級アミンの順に抽出力が増大することを示し, このアミンをいろいろな酸濃度の下で使いわけることによつてカドミウム, ビスマスの回収, ニッケルとコバルトの分離およびガリウムの亜鉛, 銅, 鉛, カドミウム, ビスマスからの分離などの可能性が示された. 白金族元素は臭化水素酸溶液から抽出すれば, 白金(IV)パラジウム(II)からロジウム(III)を分離することが可能である.

有機相に抽出された元素は 0.5 N 硝酸あるいはクエン酸ナトリウムで逆抽出されるが, 白金族元素は結合が強くこれらの試薬では完全に逆抽出することはできなかつた.

終りに本研究に当り各種アミンを御恵与下さつた本研究所の菅野卓治教授に厚く感謝の意を表する.