



## 液相反応による重金属類 の分離精製

大竹 伝雄\* 駒沢 勲\*\*

### はじめに

液相の混合物を液相の状態で分離する方式の1つである溶媒抽出法は化学実験室では馴染み深いものであるが、大規模な工場操作としては1930年代初めのケロシンから芳香族を分離除去するプロセスが最初であり、これは1950年代後半にはBTX成分の分離精製に発展した。無機分野では1940年代のウラン精製が嚆矢である。

抽出法の原理は次の2つに大別される。

(i) 移動させたい物質(溶質)の2液相間の溶けやすさの相異(分配係数)を利用する。この原理によるものは無機化学工業の分野では少ない。例としては燐鉱石より燐酸をつくるのに平衡反応  $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  を用いるが、ここで、生成物である燐酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  のみを選択的に抽出する有機溶媒(抽剤)を共存させて、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  を反応系外に出し、反応を右に進ませるプロセス、およびこれと類似のものが工業化されているといわれる。

(ii) 水相内の溶質を有機相内の成分(抽出試薬)と附加、交換反応等によって、化学的に親有機性物質に変換する。変換する必要があるのは水和した金属イオンや鉱酸である。核燃料の精製、再処理、希土類の分離精製だけでなく、銅、ニッケル、コバルト等の普通金属の精錬や、これら重金属類を含有した産業排水からの除去(回収)にも応用されている。アフリカの新設の銅精錬所の殆んどは抽出法であり、本邦のコバルト精錬もこの抽出法である。動・燃事業団によるウラン精製のPNCプロセスの中核

は抽出法によってイエローケーキを経由しないで高純度の塩化ウラニルを得る方式である。

### 反応工学的な研究

金属イオンを親有機性に変換するための抽出試薬によって、キレート抽出、陽イオン交換抽出、溶媒和抽出、陰イオン交換抽出に分けられる。いずれも抽出試薬の水相内への溶解による損失を抑制するため、および金属イオンに対する選択性をもたせるため分子量を200~600ていどに調節したり、アルキル基をつけている。この点が従来の分析化学の分野で用いられてきた抽出試薬と異なる。

反応工学の立場からは重金属類の抽出は“化学反応を伴う物質移動操作”に分類される。しかし、(i)抽出される金属錯体の形成が液々界面上またはその極く近傍に限定されること、(ii)反応の量論比に束縛された多成分拡散を伴うこと等によって複雑であり、機構的にみて類似の系はなく、反応工学的な知見はきわめて乏しかった。そこで、反応工学の立場から全貌を把握すべく、抽出系としては(I)キレート抽出系と、(II)陽イオン交換系をとりあげ、抽出平衡、抽出速度、およびこれらに及ぼす金属イオンの種類や希釈剤(抽出試薬を溶解している有機相の母体)の影響、さらに液々界面現象を解析してきた。

(I) キレート抽出 試薬として、鉄に比して銅を選択的に抽出する図1に示すオキシム(LIX 65N, RH と略す)による硫酸銅水溶液から銅の濃縮をとりあげた。抽出平衡は



であらわされる。ここで、 $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$  は水相中で解離した銅イオン、 $\text{RH}_{\text{org}}$  は有機相中の試薬の単量体、 $\text{CuR}_{2,\text{org}}$  は銅の錯体(キレート)、 $\text{H}^{+}_{\text{aq}}$  は水相中の水素イオン濃度である。総括の平衡定数を  $K_{\text{ex}}$  とすると、銅の分配比  $D$

\*大竹伝雄(Tsutao OTAKE), 大阪大学, 基礎工学部, 化学工学科, 教授, 工学博士, 反応工学

\*\*駒沢 勲(Isao KOMASAWA), 大阪大学, 基礎工学部, 化学工学科, 助教授, 工学博士, 反応工学

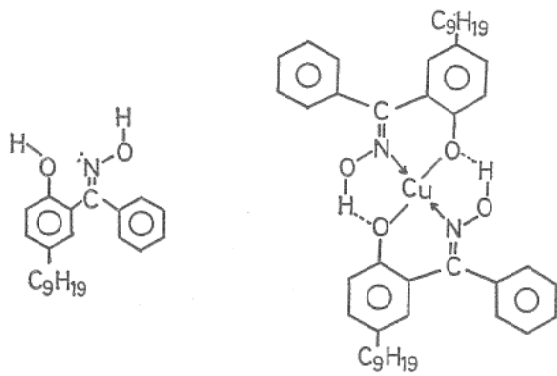


図1 2-hydroxy-5-nonyl benzophenone oxime.

(有機相と水相の銅の濃度比 $[\text{CuR}_2]_{\text{org}}/[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}$ ) は

$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2[\text{RH}]_{\text{org}} + 2\text{pH}$  となり、水相の pH 値の選択によって、銅を水相から有機相に ( $D \approx 10^2$ , 正抽出), または有機相から酸水溶液 ( $D \approx 10^{-1} \sim 10^{-2}$ , 逆抽出) に移動させうる. 工業的には  $1 \sim 5 \text{ kg m}^{-3}$  pH: 2 ていどの銅の浸出液から  $150 \text{ kg m}^{-3}$  の硫酸 (逆抽出液) 中に  $50 \sim 100 \text{ kg m}^{-3}$  に濃縮するよう操作条件を選びこの逆抽出液から直接に電気銅をえている.

キレート  $\text{CuR}_2$  の形成は液々界面上で生じ、界面に吸着した試薬分子と銅イオンの1次錯体  $\text{CuR}^+$  と試薬分子の反応 (水和水の脱離) が律速段階とすれば、正抽出速度も逆抽出速度も合理的に説明できる.

(II) 陽イオン交換抽出 試薬として、図2に示す有機リン酸 (HDEHP) を用い、銅、ニッケル、コバルトの硝酸塩水溶液からの濃縮・分離をとりあげた. この試薬はウラン精錬のため

に開発されたものである. 抽出平衡は



$\log D = \log K_{\text{ex}} + (x + 1)\log[(\text{BH})_2] + 2\text{pH}$  であらわされ、ここで  $(\text{BH})_2$  は有機相中の試薬の二量体をあらわす. 抽出種にはフリーの試薬分子が附加しており、しかも附加数は金属によって異なり、ニッケルでは2分子 ( $x = 2$ ), 銅とコバルトでは1分子 ( $x = 1$ ) である. この附加数が異なるという抽出平衡の結果と抽出速度の測定結果との比較から、抽出種  $\text{MB}_2 \cdot x(\text{BH})_2$  の形成は液々界面上であり、試薬分子と金属イオンによる外圏型錯体の中性種に試薬分子が附加し、水和水と置換する内圏型錯体の形成が律速段階と考えられる.

1962年に Eigen らによって、水相内の均相の錯形成反応について内圏型錯体の形成が律速ということと、各種金属の錯形成速度の比較が発表された. これら均相反応の結果と界面反応である本系の結果が一致することは興味ある.

ニッケルとコバルトの分離は工業的にも重要であるが、混合水溶液からの抽出では、さきの抽出平衡で示される単独の抽出種の他に、 $\text{CoNiB}_4 2(\text{BH})_2$  なる共抽出種が生成し、この抽出試薬を用いるかぎり、抽出段数以上の洗浄段を必要とする.

(III) 触媒作用と溶媒効果 キレート抽出試薬に HDEHP やカルボン酸を少量添加した混合試薬を用いると抽出平衡は殆んど改善されないが抽出速度は大巾に増大する. これは溶媒抽出における触媒作用とよばれている. また試薬

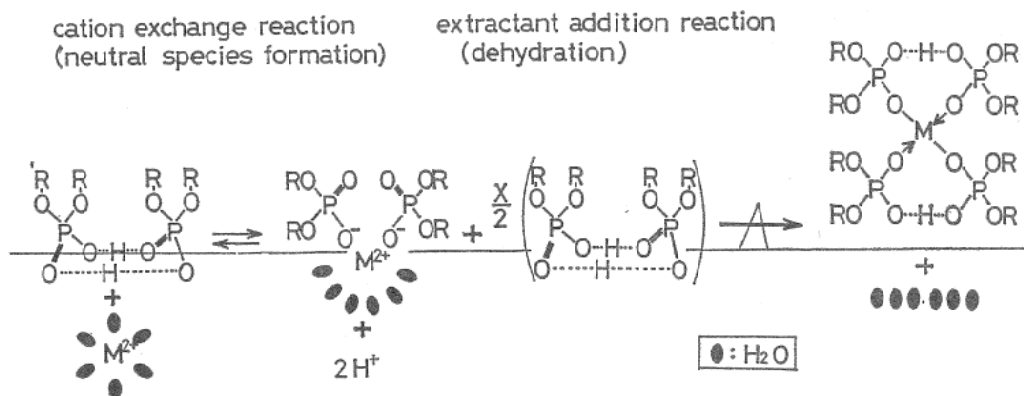


図2 抽出機構.

を溶解している稀釈剤を鎖状炭化水素から芳香族に変えると平衡も速度も大巾に低下する。この原因は試薬の活性基である-OH基にあると考え、-OH基のうち、試薬分子間の会合、稀釈剤分子による溶媒和等に使われているものの同定と定量をIRを用いて研究している。また混合試薬の界面吸着種の同定も研究中である。

(Ⅳ) 液体膜への応用 水相中の溶質濃度がきわめて低い産業排水等処理するのに溶媒抽出法を直接適用すると試薬の洩れ等のために経済的ではない。そこで抽出試薬を担体とした液体膜法が考えられる。液体膜には乳化型液体膜とよばれる water (acid) in oil in water 型のものと、多孔性のテフロン膜に担体として試薬を含浸させたものがある。いずれも試薬による正抽出と酸による逆抽出を一段で行なうプロセスであり、金属イオンの濃縮のプロセスは溶媒抽出の場合と本質的な差異はない。液体膜内の移動が分子拡散によるため、この抵抗が支配的となる。含浸膜の場合、比界面積が小なるため実用化されていない。しかし、透析、逆浸透、

限外濾過等の膜分離プロセスが管状モジュールや中空繊維の採用による比界面積の大巾な改善から実用化されたように液体膜法も実用化されるだろう。

おわりに

この研究の萌芽は10年前の大学紛争の直前にあったが、紛争激化とともに中断した。1976年10月に予備実験から再出発した。現在は反応工学の立場から、抽出の機構と速度についての方法論を確立した段階である。(Ⅰ)については3編の報文を発表した(Jour. Chem. Eng. Japan (1980) P.130~136, P.204~208, P.209~213)。

(Ⅱ)については1981年3月に米国化学会年会に併設される国際シンポジウム“Mass Transfer with Chemical Reaction”に先ず発表し、反応工学以外の専門家の御批判をいただくと考えている。(Ⅲ)、(Ⅳ)は進行中である。近い将来は金属系の学会に発表できるような方向に展開させたいと考えている。

# 塩素法酸化チタン **タイパーク**®

硫酸法 **タイパーク** と同様安定した最高の品質が特長です。

耐候性を必要とする用途に	CR-80
一般工業用には	CR-50
印刷インキ用には	CR-58, CR-67
プラスチック着色用には	CR-60

## 石原産業株式会社

本社 大阪市西区江戸堀1丁目3番11号 〒550 電話 (06) 444-1451(代)  
 東京本社 東京都千代田区富士見2丁目10番30号 〒102 電話 (03) 230-8617~8622  
 名古屋支店 名古屋市中区錦1丁目17番13号 〒460 電話 (052) 231-8191(代)  
 福岡営業所 福岡市中央区天神1丁目12番14号 〒810 電話 (092) 751-0431(代)  
 四日市工場 三重県四日市市石原町1番地 〒510 電話 (0593) 45-2151(代)