

鉍物処理薬剤の現況と将来*

—Part 2 溶媒抽出試薬と溶媒抽出技術—

芝 田 隼 次**

1 はじめに

溶媒抽出の操作にあって金属イオンの分離の成否を決めるのは、抽出剤の選定であるといっても過言でない。金属イオンの分離のためのプロセスを開発するには、原料水溶液中に含まれている金属イオンの量とその溶存状態を事前に十分に把握しておくことが大切である。同時に、種々の抽出剤の化学的性質と抽出特性を知っていなければならない。水溶液中の金属イオンがケロシン類似の炭化水素溶剤からなる有機相中に抽出されるためには、金属イオンの電荷を中和するとともに、金属イオンに配位している水分子を親油性の大きい分子で置換する必要がある。このような役割をするのが抽出剤である。抽出剤は金属イオンに結合する形態によって、酸性抽出剤、塩基性抽出剤、中性抽出剤に大別される。

溶媒抽出試薬は浮選捕集剤との類似性が高く、浮選捕集剤から発展して開発された抽出剤もある。例を挙げると、Versatic Acid に代表されるカルボン酸タイプの抽出剤は浮選試薬のオレイン酸と、ジアルキルジチオリン酸エステルタイプのそれはエロフロートと、ジアルキルスルフィードタイプのそれは硫化アミルやザンセートと、第3級アミンや第4級アンモニウムクロライドタイプの抽出剤は種々の低級アミン類と同じような化学構造を持っている。浮選捕集剤は水溶性であることが多いが、一方抽出剤は長期間にわたってリサイクル使用されるので水に溶けないことが要求される。したがって、いずれの場合もアルキル基の鎖長が異なる。

2 溶媒抽出と抽出剤の発展

溶媒抽出法は、比色分析の前処理法として分析化学の分野で発展してきた。分析化学分野での溶媒抽出技術の

発展は、抽出剤の開発にも大きく関与した。最初の溶媒抽出の工業的利用は、1940年頃からのウランおよび放射性物質の精製濃縮に関係するものであった。その後、ジルコニウム・ハフニウム精錬、銅精錬、タンタル精錬、ニッケル・コバルト精錬、ガリウム・インジウム精錬、希土類の分離の分野に溶媒抽出の工業利用は拡大された。現在では、金属精錬の分野だけでなく、廃棄物の処理の分野にも利用されている。

溶媒抽出法の大規模な工業的利用は銅の湿式製錬において実証された。したがって、溶媒抽出の発展と抽出剤の発展の歴史は湿式銅精錬の分野に顕著に見ることができる。銅の抽出のために開発されてきた抽出剤の一覧表は Fig. 1 および Table 1 に与えられている。銅の溶媒抽出において最も特色のある発展は、60年代初期に開発され、初期の銅の溶媒抽出工場に使用された第1世代抽出剤 (LIX63, LIX65N, LIX64N) に代わって、より強力な第2世代抽出剤である 5-nonyl salicylaldoxime (P-5000 シリーズ) や 5-dodecyl salicylaldoxime (LIX860) が開発されたことである。新しい抽出剤により低品位酸化鉍(孔雀石、炭酸塩鉍物など)の浸出から生ずる比較的希薄な銅の水溶液にのみ応用されてきた溶媒抽出プロセスは、乾式製錬法により処理されてきた硫化鉍を始めとして種々の原料の処理にも応用の可能性を拓いた。

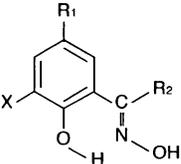
酸化銅鉍の硫酸ヒープリーチング、LIX64N による溶媒抽出、電解採取を経る銅製錬法 (L-EX-EW) の最初のプラントは、1968年にアリゾナ州マイアミにある Ranchers Bluebird Mine に作られた。ここでは、3段抽出-2段剥離の工程が採用された。2番目の銅の湿式製錬プラントは、同じくアリゾナ州に作られた Bagdad Copper Company のものである。ここでは、LIX64N を用いる4段抽出-4段剥離の工程が使われた。4段抽出の採用はラフィネート中の銅濃度を 0.05 gpl まで低下させることを可能にした。4段剥離は電解液中の銅濃度を 25 gpl (電解尾液) から 150 gpl (電解前液) に高める

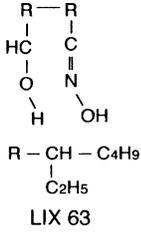
* 平成10年6月4日日本会第100回例会において発表

** 関西大学工学部

平成10年5月14日受理

Table 1 Chelating extractants used in copper hydrometallurgy





LIX 63

	R1	R2	X
LIX 860	-C9H19	-H	-H
Acorga P-50	-C12H25	-H	-H
LIX 84, SME 529	-C9H19	-CH3	-H
LIX 65N	-C9H19	-C6H6	-H
Acorga P-17	-C9H19	-CH2-C6H6	-H
LIX 70	-C9H19	-C6H6	-Cl

LIX 64N = LIX 65N + LIX 63

LIX 71 = LIX 70 + LIX 65N

LIX 73 = LIX 70 + LIX 65N + LIX 63

LIX 864 = LIX 860 + LIX 64N

LIX 865 = LIX 860 + LIX 65N

Acorga P-5100 = Acorga P-50 + nonylphenol

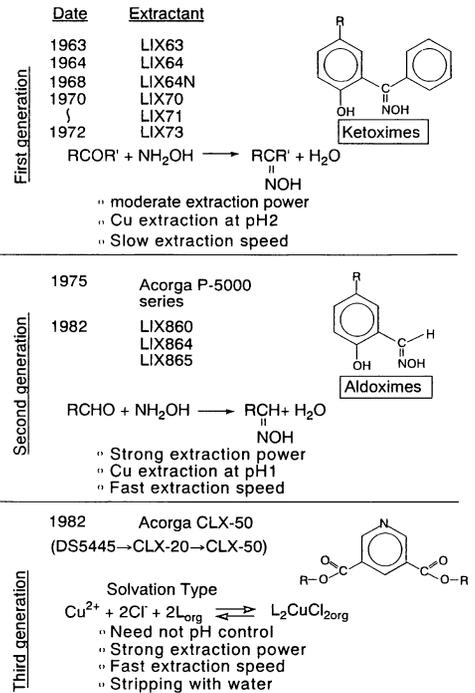


Fig. 1 History of copper extractant

ことにつながった。第1世代の抽出剤である LIX64N や KELEX を用いたときに得られる銅の分離係数は、Cu/Fe=100, Cu/Ni=2000, Cu/Co=5000 である。

第2世代の抽出剤では、抽出速度と抽出容量が改良された。抽出容量の増加は高濃度浸出液への適用や使用時の抽出剤濃度の低下による分相性の改善をもたらした。改良された強力な第2世代抽出剤である Acorga 試薬 (P-5000 シリーズ) や LIX860 の導入により、ほとんどの銅浸出液に対して2段の抽出工程、2段の剥離工程に減少させることができ、さらに最近のあるプラントでは2段の抽出工程、1段の剥離工程で操業している。また、現在ではある状況に対しては1段の抽出工程、1段の剥離工程を計画しているプラントがある。たとえば、1979年にアリゾナ州の Inspiration Consolidated Copper Co. で稼働したプラントは、AcorgaP5300 (7%) を抽出剤に用いて、2段抽出-2段剥離の工程で浸出液からの銅の分離回収が行われている。アリゾナ州の Magma Copper Co., San Manuel プラントでは LIX984 (6% in kerosene) を使って2段抽出-1段剥離の工程が使われている。この抽出プロセスによって、1.3 gplCu の浸出液から 0.03-0.06 gplCu のラフィネートを得ることに成功して

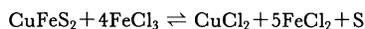
いる。同じくアリゾナ州の Morenci 鉱山の一部のプラントでは、LIX860 (10% in kerosene) を使って2段抽出-1段剥離の操業を行っている。このプロセスで、2.5-3.5 gplCu の浸出液は 0.2-0.5 gplCu のラフィネートとなって抽出工程を出る。

酸化銅の希硫酸浸出液は 1-7 gplCu の比較的希薄な硫酸銅溶液であるが、銅硫化精鉱の塩化物浸出液は 40-45 gplCu を含む濃厚な塩化銅溶液をつくる能力がある。銅硫化精鉱の塩化物浸出液に利用できる抽出剤の必要性を確認し、Imperial Chemical Industry (ICI) はその研究開発を行った。その結果、ICI は1982年に pH 調整なしに銅に対する高選択性をもって大量の銅を抽出させることができ、速い抽出および剥離速度を持ち、良好な分相性および化学的安定性などを有する新しい優れた抽出剤である Acorga CLX-50 (DS5443→CLX-20→CLX-50 と名称変化、ピリジンジカルボン酸エステル) を創出した。Acorga CLX-50 は第3世代の銅抽出剤と位置づけることができる。

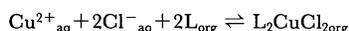
湿式銅製錬の抽出剤として CLX-50 を用いた方法に Cuprex 法がある。Cuprex 法は ICI, Nerco Minerals (USA) と Tecnicas Reunidas (Spain) のジョイントベンチャーによって開発され、スペインで試験プラントが運転されている。銅硫化精鉱を FeCl₃ 溶液により大気圧、

95°C で 2 段浸出した浸出貴液を Escaid 100 希釈の 30% CLX-50 で 2 段抽出-2 段スクラブ-4 段剥離して、塩化銅電解液を得ている。

浸出反応



抽出-剥離反応



浸出貴液は、25 gpl Cu, 120 gpl Fe と少量不純物 Zn, Pb, Ag と 5.5-6 mol/l の塩化物イオンを含んでいる。2 段抽出工程を出た後の抽残液中の銅濃度は 0.5 gpl 以下となる。2 段スクラブ工程は、有機相中にエントレインされた高濃度の Fe を含む水滴の除去がねらいである。2 段スクラブした後、65°C で剥離剤として水 (5 gpl の HCl を含む) を用いて 3 段剥離を行い、110 gplCu の濃厚銅塩化物溶液を得ている。この塩化銅溶液は電解工程に回される。

ニッケル・コバルトの精錬もまたいくつかの抽出剤を用いる方法で発展してきた。いずれも原料は硫化鉱の浸出液であって、5 つのプラントが作られた。それぞれ、①Falconbridge 法、②住友金属鉱山法、③日本鉱業法、④Societe Metallurgique Le Nickel (SLN) 法、⑤Outokumpu 法である。日本の 2 社の方法は 1975 年にラテライト鉱の湿式精錬工程で発生する混合硫化物を原料に操業を開始したが、1986 年に日本鉱業は原料事情の悪化のために操業を中止した。ニッケルとコバルトの溶媒抽出分離は、Falconbridge 法と住友金属鉱山法では、塩化物溶液に TOA (トリオクチルアミン) を適用することにより行われ、残りの 3 社の方法では酸性有機リン化合物が用いられる。SLN 法では、D2EHPA (Di-2-ethylhexyl phosphoric acid) が抽出剤として用いられ、日本鉱業法では PC-88A (2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) が抽出剤に使われ、新しいプラントである Outokumpu 法 (1987 年) では、Cyanex272 (di-2,4,4'-trimethylpentyl phosphinic acid) を用いている。これらの酸性有機リン化合物では、コバルトがニッケルよりも優先的に抽出される。コバルトに対する選択性は D2EHPA (酸性リン酸エステル) ≪ PC-88A (ホスホン酸エステル) < Cyanex272 (ホスフィン酸エステル) の順で増加する。25°C, pH=4 における Co/Ni の分離係数はそれぞれ 14, 280, 7000 である。温度を上げると、選択性は増加する。このように、選択性の高い抽出剤の開発は装置段数または装置サイズを低下させることに大きく関与する。

3 工業抽出剤と抽出平衡

3-1 酸性抽出剤

酸性抽出剤は酸としての性質を示し、水素イオンを解離する能力のある官能基を持っている。抽出剤中の水素イオンと水溶液中の金属イオンとの陽イオン交換反応とみることができるので、液状陽イオン交換体と呼ばれることがある。キレート系酸性抽出剤と非キレート系酸性抽出剤とに分けられる。

(1) キレート系酸性抽出剤

キレート系酸性抽出剤は陽イオン交換体として働く官能基のほかに、金属イオンに対して電子を供与して金属イオンと配位結合することができるドナー原子 (O, N, S) を含む配位基を有し、これによりキレート環を形成して安定な金属キレート化合物を生成する。キレート系抽出剤には、ヒドロキシオキシム (O, N 配位)、各種オキシ誘導体 (O, N 配位)、β-ジケトン (O, O 配位)、クペロン (O, O 配位)、ジチゾン (N, S 配位) などがある。工業抽出剤としての利用が高いのは、ヒドロキシオキシム、各種オキシ誘導体、β-ジケトンである。これらはすでに Table 1 に示されている。

(2) 非キレート系酸性抽出剤

非キレート系酸性抽出剤には、酸性リン酸エステル、酸性ホスホン酸エステル、酸性ホスフィン酸および長鎖アルキル基を有するカルボン酸およびスルホン酸などがある。それぞれ順に抽出剤の例を挙げると、D2EHPA, PC-88A, Cyanex272, Versatic Acid, DNSSA (5,8-dinonylnaphthyl sulphonic acid) などがある。

3-2 塩基性抽出剤

塩基性抽出剤には、長鎖アルキル基を有する第 1, 第 2, 第 3 アミンおよび第 4 アンモニウム塩がある。いずれも原子力工業において広く用いられてきた抽出剤である。1950 年代にウラン鉱の硫酸浸出液からウランを抽出精製するために多くの長鎖アルキルアミンが開発された。第 3 アミンである Alamine336 や Adogen363 によるウランの抽出プロセスは Amex 法として知られている。金属イオンの抽出は、第 1 から第 3 アミンではあらかじめ酸との中和反応によりアンモニウム塩となり、錯陰イオンとして存在する金属イオンとイオン対を生成して抽出する。したがって、アミン類は液状陰イオン交換体と呼ばれる。

3-3 中性抽出剤

中性抽出剤には、中性リン化合物、エーテル類、ケトン類、硫黄化合物などがある。これらの抽出剤は金属イオンと配位結合するドナー原子である酸素や硫黄を有しており、無電荷のイオン対を形成している金属イオンに配位してこれを有機相に抽出する。中性リン化合物には、

中性リン酸エステル，中性ホスホン酸エステル，中性ホスフィン酸エステル，トリアルキル酸化ホスフィンなどがある。とくに，トリブチルリン酸 (TBP) は原子力工業におけるウランの精製や核燃料の再処理に用いられる。TBP による硝酸ウラニルの抽出プロセスは Purex 法として知られている。硫黄を配位原子として有する抽出剤には，ジアルキルスルフィード (R-S-R) やジアルキルスルホキサイド (R-SO-R) などがある。

4 抽出剤と溶媒抽出技術の将来

優れた分離性能を持つ抽出剤の開発はほぼ出尽くした感がある。新しい抽出剤の開発の可能性は再び分析化学の分野に見いだすことができるかも知れない。長鎖アルキル基を持つグリシンやアセトアミドやアルキルアルドキシムなどが検討に値すると思われる。一方，溶媒抽出技術は今後，廃棄物処理の分野にますますその用途が広がると考えている。

溶媒抽出法は環境調和型生産技術や資源リサイクルに適した分離精製法であるので，その用途の発展はますますの可能性を持っている。