界面活性剤ゲル抽出法による 合金中の銅 (Ⅱ) とニッケル (Ⅱ) の 分離回収に関する基礎的研究

田頭 昭二, 中井 隆行, 村上 良子, 佐々木義明

山口大学理学部 (〒753-8512 山口市吉田1677-1)

[平成13年 6 月21日受理]

The Basic Study in Separation and Recovery of Copper (Ⅱ) and Nickel (Ⅱ) in an Alloy by Using the Surfactant-Gel Extraction Method

Shoji TAGASHIRA, Takayuki NAKAI, Yoshiko MURAKAMI and Yoshiaki SASAKI

Faculty of Science, Yamaguchi University
(1677-1 Yoshida, Yamaguchi 753-8512)

[Received June 21, 2001]

Summary

The separation of copper (Ⅱ) and nickel (Ⅱ) was investigated by a surfactant-gel extraction method. In the presence of nitrilotriacetic acid (H_3NTA), by the addition of potassium ethylxanthate ($KEtX$) to solutions including copper (Ⅱ) and nickel (Ⅱ), nickel (Ⅱ) remained as NTA complex in aqueous phase while copper (Ⅱ) was extracted as EtX complex into a surfactant phase of sodium dodecylsulfate (SDS). This method was applied to the separation and recovery of metals in an alloy consisting of 30 % copper, 66 % nickel, 1.9 % iron and 1.6 % manganese. Extracted copper complex was decomposed by the addition of hydrochloric acid. Copper was back-extracted from the SDS phase and was recovered in aqueous solution. The bromine water was added to the separated aqueous phase in which nickel, iron and manganese remained. Iron and manganese was excluded from the solution as precipitates by the oxidation with bromine.

Key words: surfactant-gel extraction, sodium dodecylsulfate, potassium ethylxanthate, separation of copper and nickel

1. はじめに

一般に金属の回収¹⁾は、溶解炉など大規模な装置を用いた乾式法が主流であるが、多大なエネルギーを必要とし、多種多様な廃棄物の処理に関して経済的・技術的に限界があり、また、混入物の燃焼によるダイオキシン等

の発生の恐れがある。一方、水溶液を扱う湿式法は少量多種の金属の処理に適しており、大掛かりな装置を必要としない。水溶液中の金属イオンの分離に、共同沈殿現象を利用した沈殿分離法、溶媒抽出分離法、イオン交換分離法、各種のクロマトグラフ的分離法、膜分離法、あるいは起泡分離法など多くの手法が用いられている²⁾。

これらの中でも水中の溶存物質を水と混じらない有機溶媒に転溶させる溶媒抽出法は、目的物質の単離・濃縮法として分離科学や工業生産プロセスなどの種々の分野で広く利用されてきた。しかし、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼンなど汎用の抽出用溶媒は揮発性であり、その毒性や環境への影響などが近年問題となっている。モントリオール議定書による規制に応じて、1998年4月に公定分析法であるJIS K 0101（工業用水試験方法）およびJIS K 0102（工場排水試験方法）において四塩化炭素の使用廃止が図られる³⁾など、従来の溶媒抽出法が環境保全の観点から見直されている。

最近、有機溶媒を用いた液-液抽出法の代替法として、固体や液体の界面活性剤や高分子電解質を抽出媒体とした抽出法による金属イオンの分離に興味をもたれている⁴⁻⁶⁾。一般に界面活性剤は有機溶媒と異なり不揮発性であることから、実験室や工場内での空気汚染による作業環境の悪化や健康への影響がない。洗剤の主成分である界面活性剤は、油脂を原料とする石鹸以外に目的に応じて種々のものが使用されている。しかし、分岐型アルキルフェノールを疎水基としてもつ非イオン性界面活性剤については、環境中での生分解性の低さ、あるいは内分泌攪乱物質への変化が指摘されている⁷⁾。本研究では毒性が低く生分解性の良い直鎖アルキル型陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (sodium dodecylsulfate, SDS) を抽出媒体として用いた。SDS水溶液は、塩化ナトリウムの添加による塩析あるいはKrafft点以下への冷却により水相と固体のゲル相に分離する性質をもつ⁸⁾。この相分離現象を利用した界面活性剤ゲル抽出法による銅(Ⅱ)とニッケル(Ⅱ)の分離法を検討した。

銅やニッケルは汎用金属であり、配線あるいは基板の材料としてテレビやコンピュータなどの電気・電子機器に多く使われている。これらの金属の過剰摂取は、人体や植物に有害であり、とくにニッケルについては発ガン性などの毒性⁹⁾が指摘されている。また、一般に製品中の金属はメッキや合金などの高度の加工がなされており、そのままでは再利用のための原材料としての価値は低い。ニッケル(Ⅱ)および銅(Ⅱ)の分析あるいは分離を目的としたニトロベンゼン¹⁰⁾、メチルイソブチルケトン¹¹⁾、クロロベンゼン^{12,13)}、クロロホルムおよび四塩化炭素¹⁴⁻¹⁸⁾を用いた抽出法が報告されている。本研究では、界面活性剤を抽出媒体としたゲル抽出法による合金中のニッケルと銅の分離回収のための基礎的検討を行った。塩化ナトリウムの添加による塩析相分離の際、銅(Ⅱ)はキサントゲン酸錯体としてSDS相に抽出された。一方、ニッケル(Ⅱ)は錯体を生成せず水相に残った。ニッケル(Ⅱ)を含む水相を分離後、残った銅(Ⅱ)-キサントゲン酸錯体を含むSDS相に塩酸を加えて錯体を酸分解した。次に冷却による相分離を行い、銅(Ⅱ)

を水相に逆抽出し水溶液として回収した。また、逆抽出後のSDS相は金属を含まず再利用が可能である。

2. 実験

2. 1 試薬

ニッケル(Ⅱ)保存溶液 ($3.027 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$) は、硝酸ニッケル(Ⅱ)六水和物(和光純薬) 0.12gを0.2ℓの0.01mol ℓ^{-1} 硝酸溶液に溶解して調製した。銅(Ⅱ)保存溶液 ($2.159 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$) は、硝酸銅(Ⅱ)三水和物(キシダ化学) 0.10gを0.2ℓの0.01mol ℓ^{-1} 硝酸溶液に溶解して調製した。EDTA滴定法でこれらの溶液に含まれる銅およびニッケルの濃度を決定した。使用する時は、水で適当に希釈して用いた。1.00 $\times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$ エチルキサントゲン酸カリウム(関東化学)は、0.0802gを水で0.05ℓの溶液に調製した。この水溶液は、分解しやすいので、実験を行う日に調製した。5.00 $\times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$ ニトリロ三酢酸(同仁化学)は、0.191gを水で0.2ℓの溶液に調製した。リン酸-塩酸緩衝溶液(pH7.0)は、リン酸水素二ナトリウム(関東化学, pH標準液用) 7.1gを水に溶かし、2 mol ℓ^{-1} 塩酸を加えてpHを7.0に調整し、水で0.5ℓに希釈した。SDS溶液(20% (w/v))、塩化ナトリウム溶液(30% (w/v))、酒石酸アンモニウム溶液(10% (w/v))は、必要な量を水に溶かして調製した。ジメチルグリオキシム溶液(1% (w/v))は、ジメチルグリオキシム(片山化学)をエタノールに溶かして調製した。臭素水(関東化学)、アンモニア水(関東化学)は、市販品をそのまま使用した。試薬の溶解、希釈には、HiTEC Yamato Pure Line mc WL 21を用いて脱イオンした水を使用した。その他の試薬は特級を用いた。

2. 2 装置

銅(Ⅱ)-エチルキサントゲン酸錯体とニッケル(Ⅱ)-ジメチルグリオキシム錯体の吸光度の測定には島津UV-265分光光度計を使用した。pHの測定には、堀場M-12あるいはM-7pHメーターを使用した。遠心分離は、日立HIMAC CF7D2あるいはSCT5Bで行った。金属濃度の測定には、島津AA-625-11原子吸光光度計およびVarian製Liberty Series II型高周波誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)を用いた。

2. 3 銅(Ⅱ)とニッケル(Ⅱ)の抽出及び逆抽出操作

10mℓの共栓付遠心管に金属溶液1.0mℓ、リン酸緩衝溶液1.4mℓ、NTA溶液1.6mℓ、KEtX溶液1.0mℓ、SDS溶液2.0mℓを加えてよく振り混ぜた。水で全量を8.0mℓとした後、塩析剤として塩化ナトリウム溶液2.0mℓを加えてSDS相を析出させ、4000rpmで10分間遠心分離を

行った。抽出後の SDS 相には銅 (II) 以外にニッケル (II) が少量含まれていることが確認されたので、SDS 相に水を加えて溶かし、再び NTA 溶液 1.6 ml, KETX 溶液 1.0 ml を加え同様の操作 (洗浄, washing) を行い、分離した水相を一回目の抽出で得た水相と合わせた。

次に、逆抽出操作として、SDS 相に $1.0 \text{ mol } \ell^{-1}$ 塩酸を 6.0 ml 加えて SDS 相を溶かした後、室温 (25℃) で 15 分間放置して錯体を酸分解⁹⁾した。酒石酸アンモニウム溶液 1.0 ml を加え、水酸化ナトリウム溶液で中和し、氷冷して SDS 相を析出させて遠心分離を行い水相と SDS 相に分離した。この一回の逆抽出での銅の回収率は、約 80~90% となったことから、SDS 相に再び水を加えて溶かし氷冷して相分離を行い、残りの銅 (II) イオンを回収した。

3. 結果と考察

3. 1 銅 (II)-エチルキサントゲン酸錯体の抽出に及ぼす各種因子の影響

銅 (II)-エチルキサントゲン酸錯体の SDS (CMC = 0.23%) 抽出における塩化ナトリウム濃度 (0~8.4% (w/v)), SDS 濃度 (0~7% (w/v)), エチルキサントゲン酸濃度 (1.06×10^{-6} ~ $8.46 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$), pH (1.3~11.8) の影響を調べた。SDS ミセル溶液は、塩化ナトリウム濃度が 3.6% (w/v) 以下の時は、室温では塩析しなかった。塩化ナトリウム濃度は 3.6% (w/v) 以上、SDS 濃度は 2% (w/v) 以上、エチルキサントゲン酸濃度は $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$ 以上で抽出率が一定となった。pH の影響を Fig. 1 に示す。pH が 4.4 以下では配位子であるエチルキサントゲン酸の酸分解のために抽出率が下がった。そこで、以後の実験は、塩化ナトリウム濃度 6

Fig. 1 Effect of the pH on the extraction of copper (II)-EtX complex

$[\text{Cu}^{2+}] = 2.16 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$
 $[\text{KETX}] = 5.06 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$
 SDS concentration: 4% (w/v)
 NaCl concentration: 6% (w/v)

% (w/v), SDS 濃度 4% (w/v), エチルキサントゲン酸濃度 $5 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$, pH7 で行った。

3. 2 銅 (II)-エチルキサントゲン酸錯体の酸分解

SDS 相に抽出した銅 (II) を水相に逆抽出するために、 $1 \text{ mol } \ell^{-1}$ 塩酸を加えて銅 (II)-エチルキサントゲン酸錯体の分解時間を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。エチルキサントゲン酸錯体は室温 (25℃) で 12 分間以上放置すると完全に分解した。以後の実験では 15 分で酸分解を行った。

3. 3 銅 (II) とニッケル (II) の分離

次に、銅 (II) とニッケル (II) を分離するために NTA を加えてその影響を調べた。得られた結果を Fig. 3 に示す。銅 (II) は NTA の影響をほとんど受けなかった。一方、ニッケル (II) は NTA を含まないときは約 20% がエチルキサントゲン酸錯体を形成して SDS 相に抽出されるが、NTA を加えることによって、ニッケル (II)-NTA 錯体の形成のためにはほとんどのニッケル (II) が水相にとどまった。この操作によって銅 (II) とニッケル (II) を分離することが可能となった。

水相のニッケル (II) 濃度は、ジメチルグリオキシム吸光光度法¹⁰⁾で、逆抽出後の水相の銅 (II) 濃度は原子吸光法で測定した。結果を Table 1 に示す。ニッケル (II) は、一回の抽出で 98% 水相に残すことができた。分離した SDS 相を抽出時と同じ条件で一回洗浄すると、SDS 相からニッケル (II) をほぼ定量的に水相へ戻すことができ、先の水相と洗浄液を合わせるとほぼ 100% の

Fig. 2 Effect of time on the decomposition of copper (II)-EtX complex

$[\text{Cu}^{2+}] = 2.16 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$
 $[\text{KETX}] = 5.07 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$
 SDS concentration: 4% (w/v)
 NaCl concentration: 6% (w/v)
 pH: 7.0
 $[\text{HCl}] = 1.0 \text{ mol } \ell^{-1}$
 decomposition temperature: 25 °C

ニッケル（Ⅱ）を水相に集めることができた。銅（Ⅱ）は、一回の抽出操作で100% SDS 相に抽出され、また塩酸で分解後、二回の逆抽出で97%回収することができた。これらの結果から、抽出、洗浄、逆抽出操作を繰り返し行うことによって銅（Ⅱ）とニッケル（Ⅱ）を完全に分離することができる。

Fig. 3 Effect of NTA concentration on the extraction of copper (Ⅱ) and nickel (Ⅱ)

(●): Cu²⁺; (□): Ni²⁺
 $[Cu^{2+}] = 2.16 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$
 $[Ni^{2+}] = 2.03 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$
 $[KETX] = 5.07 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ SDS
 concentration: 4 % (w/v)
 NaCl concentration: 6 % (w/v)
 pH: 7.0

3. 4 ニッケル銅合金ワイヤメッシュテープ中からの金属の分離回収

サンプルとして、電気・電子製品の電磁波のシールド材に使われているニッケル銅合金ワイヤメッシュテープ（Chomerics 社）を用い、その0.6115g に濃硝酸を加えて溶かし、ホットプレート上で蒸発乾固したものを 0.01 mol l^{-1} 硝酸で 0.5 l とした。この溶液中に含まれる金属イオン濃度を ICP-AES で測定した。結果を Table 2 に示す。

合金中にはニッケルと銅以外に少量の鉄とマンガンが含まれる。ニッケルと銅の分離回収操作を Fig. 4 に示す。抽出および洗浄操作によって SDS 相に銅が抽出され、水相にはニッケルが残った。SDS 相に抽出された銅は逆抽出により水相に回収した。鉄とマンガンについてはサンプル溶液中に含まれている含有量が少なかったため、正確な濃度の測定はできなかったが水相に残る (Table 3)。

ニッケルを鉄、マンガンから分離するために、水相に臭素水³⁰⁾を加えた。鉄、マンガンは pH5.4~6.4 でほとんどが沈殿し、ニッケルは溶液に残った。マンガンは一回の操作で完全に除けるが、鉄がわずかに残るので pH5.6~5.8 で臭素水を加える操作を二回行った。Table 4 に示すように臭素処理をした後、84% のニッケルが分離回収できた。

新しい分離回収法の開発は、有価金属の原材料としての再利用および有害金属による土壌や水質汚染の防止の両面から現在重要な課題となっている。実用的規模への

Table 1 Separation of copper (Ⅱ) and nickel (Ⅱ)

metal	extraction / %	extraction and washing / %	back-extraction once / %	back-extraction twice / %
Ni ²⁺	98.0 ± 1.9 ^{a)}	99.9 ± 1.7 ^{a)}	—	—
Cu ²⁺	100.0 ± 0.7 ^{b)}	—	85.2 ± 3.3 ^{a)}	97.0 ± 1.0 ^{a)}

average ± SD (4 sample)

a) : in aqueous phase, b) : in SDS phase

$[Ni^{2+}] = 4.05 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $[Cu^{2+}] = 4.32 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$

Table 2 Metal contents in nickel-copper alloy

metal	%
Fe	1.91
Mn	1.61
Cu	30.2
Ni	66.2

応用には更なる検討が必要であるが、有機溶媒を用いる従来の抽出法に代わる方法として、界面活性剤を抽出媒体とした本法は、金属の分離回収法の基礎として重要である。

要 約

ドデシル硫酸ナトリウム (sodium dodecylsulfate, SDS) を用いる界面活性剤ゲル抽出法によるニッケル (Ⅱ) と銅 (Ⅱ) の相互分離を行った。ニッケル (Ⅱ) と銅 (Ⅱ) を含む溶液にニトリロ三酢酸 (H_3NTA) 共存下でエチルキサントゲン酸カリウム (KETX) を加え

ると、ニッケル (Ⅱ) は水に可溶性の NTA 錯体を生成するために水相に残り、銅 (Ⅱ) は水に不溶性のエチルキサントゲン酸錯体を生成し界面活性剤 SDS 相に抽出された。抽出、逆抽出操作は一回では不十分であったが、連続した抽出、洗浄、逆抽出操作を行うことによって、満足な結果を得た。本法で合金中のニッケルと銅の分離に応用した。銅30%、ニッケル66%、鉄1.9%、マンガン1.6%からなる電磁シールド材であるニッケル銅合金ワイヤメッシュテープを硝酸に溶かし、サンプル溶液とした。SDS 相に抽出された銅は、塩酸で酸分解後、水相に逆抽出して回収した。ニッケル、鉄、マンガン

Fig. 4 Separation and recovery procedure of nickel and copper

Table 3 Separation of metal ions in nickel-copper alloy sample

metal	procedure(I) / %	procedure(II) / %
Fe ²⁺	75.3 ± 20.9	nd
Mn ²⁺	102.8 ± 28.2	nd
Cu ²⁺	nd	96.5 ± 1.9
Ni ²⁺	96.0 ± 6.0	nd

nd : not detect

procedure(I) : recovery of metal ions in aqueous phase after extraction and washing shown at stage I in Fig. 4

procedure(II) : recovery of metal ions in aqueous phase after twice back-extraction at stage II

Table 4 Separation of Ni (II) from the Fe (II) and Mn (II)

metal	percent existence / %
Ni ²⁺	83.9 ± 0.7(soln.)
Fe ²⁺	98.5 ± 0.4(ppt.)
Mn ²⁺	100.0 ± 0.2(ppt.)

average ± SD(6 sample)

含む水相に臭素水を加えて加熱することによって、鉄、マンガンを沈殿させ、ニッケルを分離回収した。

文 献

- 1) 日野順三：銅精錬とリサイクル，pp 65-85，「金属の資源・製錬・リサイクル」，長井 寿編著，化学工業日報社，東京（1996）
- 2) 日本分析化学会編：「分離分析」，朝倉書店，東京（1998）
- 3) 並木 博：工場排水試験方法（及び工業用水試験方法）の改正，環境と測定技術，**25**，77-83（1998）
- 4) Saitoh, T., Ohyama, T., Takamura, K., Sakurai, T., Kaise, T. and Matsubara, C.: Extraction of iron (II) — tris (1,10-phenanthroline) chelate into the polymer phase formed from an aqueous solution of poly (*N*-isopropylacrylamide). *Anal. Sci.*, **13**, 1-4 (1997)
- 5) 田頭昭二，奥園高太郎，村上良子，佐々木義明：高濃度の塩を含むサンプル溶液中のニッケル（II）の界面活性剤抽出—吸光度定量，環境化学，**9**，359-367（1999）
- 6) 松原チヨ：界面活性剤，高分子電解質を用いる溶媒抽出，ぶんせき，No.1，34-39（1999）
- 7) 高田秀重：河や海を汚染するノニルフェノール，化学，No.7，37-39（1998）
- 8) Tagashira, S., Murakami, Y., Yano, M. and Sasaki, Y.: Extraction and stripping of copper (I) as a neocuproine complex in a surfactant system and determination of copper in steel. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2137-2140 (1998)
- 9) Bowen, M.J.H. 著，浅見輝男・芽野充男訳：地圏と生物圏の元素，pp295，「環境無機化学」，博友社，東京（1983）
- 10) Abe, S., Sone, T., Fujii, K. and Endo, M.: Liquid-liquid extraction of transition metal ions with macrocyclic Schiff bases containing phenol or thiophene subunits. *Anal. Chim. Acta*, **274**, 141-146 (1993)
- 11) Hsieh, P.T. and Liu, K.L.: Alkylene bisdithiocarbamates as complexing agents for the preconcentration of trace metals in aquatic samples. *Anal. Chim. Acta*, **282**, 221-225 (1993)
- 12) Ide, S. and Takagi, M.: Synergistic extraction of heavy metal ions with 1,2-bis (octanesulfonamido) benzen in chlorobenzene. *Anal. Sci.*, **5**, 351-354 (1989)
- 13) Ide, S. and Takagi, M.: Liquid-liquid extraction of transition metal ions with *N*-phenyl-*N'*-(2-butyl-

- thiophenyl) thiourea. *Anal. Sci.*, **6**, 599-603 (1990)
- 14) Yasuda, N., Kokusen, H., Sohrin, Y., Kihara, S. and Matsui, M.: Solvent extraction of divalent metals as dihydrobis (1-pyrazolyl) borate chelates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 781-785 (1992)
- 15) Sekine, T., Dung, K.T.N. and Noro, J.: Solvent extraction of several divalent metal ions with benzoyltrifluoroacetone and 2-thenoyltrifluoroacetone into chloroform in the presence of tetrabutylammonium ions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 432-437 (1994)
- 16) Haraguchi, K., Nishida, M., Ayame, A., Murozumi, M., Saitoh, T. and Watanabe, H.: Solvent extraction of some metal ions with alkylcarbonyl-substituted *N*-phenylhydroxylamines. *Anal. Sci.*, **5**, 735-738 (1989)
- 17) Hiratani, K. and Taguchi, K.: 2,6-Bis[*N*-(8-quinolyl) carbamoyl]pyridine as a highly selective extractant for Cu (II). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3331-3333 (1990)
- 18) Ishizuki, T., Tsuzuki, M., Yuchi, A., Ozawa, T., Wada, H. and Nakagawa, G.: Synthesis of 2-[2-(4-methylquinolyl)azo]-5-diethylaminophenol and its use for the spectrophotometric determination of nickel. *Anal. Chim. Acta*, **272**, 161-167 (1993)
- 19) 平野四蔵：ニッケル, pp 40-43, 「無機応用比色分析 4」, 共立出版, 東京 (1975)
- 20) 平野四蔵：マンガン, pp282, 「無機応用比色分析 3」, 共立出版, 東京 (1975)