ニオブとタantalの液液抽出における錫 の挙動について*

西村山治** 森山徐一郎** 久島亥三雄**

Sanji Nishimura, Jyoichiro Moriyama and Isao Kushima: Behavior of Sn in Liquid-Liquid Extraction of Nb and Ta. The behavior of the impurities, Sn, Ti, Fe, Si etc., in liquid-liquid solvent extraction of Ta and Nb with organic solvent is very important in the production of high purity Nb and Ta. The authors investigated the behavior of Sn in four systems of Ta and Nb solvent extraction, namely, with HF-hexone, HF-HCl-hexone, HF-H₂SO₄-hexone, and HF-HNO₃-hexone. The results obtained can be summarized as follows: (1) By measuring the distribution coefficients of Sn, Ta, and Nb in each extractive system, it was found that Sn can be separated sufficiently from Nb and Ta. (2) The extractability of Sn heightens with a rise of mineral acid concentration in a constant HF acidity, especially, from 3.5 N HCl in HF-HCl-hexone system and from 7N H₂SO₄ in HF-H₂SO₄-hexone system, while it gradually increases with a rise of HNO₃ concentration or HF concentration in HF-HNO₃-hexone system and HF-hexone system. (3) In a constant high HF acidity, 12.75N, it decreases in the following order: HF-HCl system > HF-H₂SO₄ system > HF-HNO₃ system. (4) Sn % of total organic extract rises with increasing number of times of extracting operation in HF-H₂SO₄ and especially in HF-HCl, but Sn % of four-times operated extract in HF-HNO₃ was lower than that of three-times operated extract. In both HF-H₂SO₄ and HF-HNO₃, the weight of Sn extracted a maximum in the second extraction, while the weight of extracted Sn in HF-HCl system increases with increasing number of extracting operations. (5) HF-hexone system is usually less efficient in extracting Sn than other HF-mineral acid-hexone systems, but HF-H₂SO₄ below 2.0 N H₂SO₄, HF-HCl below 0.65N HCl, and HF-HNO₃ below 2.7 N, in which HF acidity is 12.75N, have similar efficiency in of Sn extraction as 12.75 N HF-hexone system and have larger coextraction efficiency of Nb and Ta than does the latter.

(Received September 13, 1960)

I. 結 言

最近金属 Ta は電解コンデンサーとして電子工業に、耐食性を利用して化学工業に使用され、また金属 Nb は超耐熱性を利用して航空工業に、熱中性子の吸収断面積が小さく秀れた耐熱耐食性を利用して原子力工業などにおいて、それぞれその有する特性が認められ需要が増大しつつある(1)(2)(3)。

Ta と Nb はその化学的挙動の類似性のため分離が困難で多くの方法が分離のために考えられて来たが、従来 Marignac 法のごく僅かな改良法が商業的に使用されて来た唯一の方法であつた。しかし最新の工業的傾向は有機溶媒による液々抽出分離法の使用に向つている(4)(5)。Nb と Ta を含む供給水溶液から有機溶媒による Nb と Ta の抽出分離には二つの方法がある。第一の方法は低酸度水溶液に有機溶媒を接触さすことにより、Ta を有機溶媒中に抽

出し、それから水溶液の酸度を増加した後新しい有機溶媒で Nb を有機相に抽出する。第二の方法は強酸度水溶液から有機溶媒中に Ta と Nb の両元素を一緒に抽出し、それから弱酸度水溶液により有機相から Nb を水溶液相に逆抽出する。両法のいずれの場合においても Nb および Ta と共に抽出される主な随伴不純物 Fe, Sn, Ti, Si, Mn 等の挙動は、液々溶媒抽出法による製品の純度の点から極めて重要な問題であるが、これらに関する基礎的研究は従来極めて少ない(6)(7)(8)。

著者らは Nb と Ta の液々抽出分離に関して、弗酸-硝酸-ヘキソン系(9)、弗酸-塩酸-ヘキソン系(10)、弗酸-硫酸-ヘキソン系(11)、および弗酸-ヘキソン系(12)などについてすでに発表した。本研究においては有機溶媒として現在 Nb と Ta の抽出分離に工業的に使用されているヘキソン(メチルイソブチルケトン)を用いた場合に関して、高弗酸酸度で弗酸酸度を変化した場合、一定の高弗酸酸度にて硫酸、塩酸、硝酸酸度を変化した場合、抽出回数を変化した場合などについて、ヘキソン中に抽出された Nb, Ta 抽出

** 京都大学工学部冶金学教室

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表；ニオブとタantalの液々抽出における随伴不純物の挙動(第1報)

- (1) Chester, T.S.: J. Metals, **10**(1958), 340.
- (2) H.T. Sharp: Chem. Eng., **63**(1956), 103.
- (3) G.L. Miller: Mat. and Meth., **45**(1957), 131.
- (4) D.F. Taylor: Chem. Eng. Progr., **54**(1958), 47.
- (5) C. Placek: Ind. Eng. Chem., **48**(1956), 686.
- (6) G.F. Faye and W.R. Inman: Can. Min. Met. Bul., **50**(1957), 609.

- (7) J.L. Tews et al: Technology of Cb. (1958), 36.
- (8) W.C. Milner et al: Analyst, **80**(1955), 360.
- (9) 西村, 森山, 久島: 水曜会誌, **14**(1960), 88.
- (10) 西村, 森山, 久島: 水曜会誌, **14**(1960), 140.
- (11) 西村, 森山, 久島: 水曜会誌, **14**(1960), 145.
- (12) 西村, 森山, 久島: 水曜会誌, **14**(1960) 212.

物中の主なる随伴不純物として考えられる Fe, Sn, Ti, Si 等の中, とくに Sn について定量し Sn 元素の挙動を抽出物中の含有率, 含有量, 分配係数などについて検討した結果を報告する。

II. 実験方法

実験 A においては特級試薬の SnO_2 , Table 1 に示され

Table 1 Chemical composition of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , and Tantalite concentrate. (wt %)

	Ta_2O_5	Nb_2O_5	FeO	TiO ₂	SnO_2	SiO_2	MnO
Ta_2O_5	>99.8	0.05	0.003	0.003	0.005	0.005	—
Nb_2O_5	0.05	>99.8	0.005	0.01	0.005	0.01	—
Hermann Starck Ta_2O_5	>99.5	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	—
Tantalite concentrate	60.69	13.78	11.62	3.22	3.16	0.68	3.24

るような分析値を有する Ta_2O_5 および Nb_2O_5 をそれぞれ別個に弗酸にとかした液に, 水および硫酸を加えて酸調整を行った。

実験 B においては Hermann Starck Gosler 製 (Table 1 参照) の Ta_2O_5 を弗酸にとかした液に, 予め SnO_2 をとのかした弗酸液を加え, さらに硫酸, 塩酸, 硝酸および水などを加え, 各々の弗酸-鉍酸系について酸調整を行った。

実験 C においてはブラジル産タンタライト精鉱 (Table 1 参照) を直接弗酸にとかした液に, 硫酸, 塩酸, 硝酸, および水などを加えて酸調整を行った。

実験 A, B および C において酸調整した水溶液に等量の有機溶媒ヘキソンを加え, 振盪機にて 10 min 間振盪後, ポリエチレン製分液漏斗で水溶液相と有機相を分離し, 各相にアンモニアを添加し, 抽出物と抽残物を灼熱秤量し, 抽出物中の SnO_2 を定量分析した。

III. 実験結果

1. Sn, Ta, および Nb の分配係数と分離効率に及ぼす弗酸酸度および硫酸酸度の影響

Sn, Ta および Nb 個々の弗酸-ヘキソン系および弗酸-硫酸-ヘキソン系における抽出実験を行い, 分配係数の測定値から Sn と Ta, Sn と Nb の分離効率を計算した。実験結果は Table 2, Table 3 に示される。供試水溶液中の

Table 2 Distribution coefficient and separation factor in 12.75 NHF- H_2SO_4 -Hexone system.

H_2SO_4 Normality	Distribution coefficient			Separation factor	
	K_{Sn}	K_{Ta}	K_{Nb}	$\beta_{\text{Ta/Sn}}$	$\beta_{\text{Nb/Sn}}$
11.35	1.04×10^{-1}	46.61	42.4	450	410
7.08	1.69×10^{-2}	29.30	28.2	1734	1669
4.25	9.80×10^{-3}	16.04	8.4	1636	857
1.42	5.80×10^{-3}	3.50	1.17	603	202

SnO_2 含有量は 4 g/L, Ta_2O_5 は 72 g/L, Nb_2O_5 は 40 g/L であった。

Table 2 から高弗酸酸度 12.75N においては, 硫酸酸度の増加と共に Sn, Ta, Nb の分配係数 (K_{Sn} , K_{Ta} , K_{Nb}) はい

Table 3 Distribution coefficient and separation factor in HF-Hexone system.

HF Normality	Distribution coefficient			Separation factor	
	K_{Sn}	K_{Ta}	K_{Nb}	$\beta_{\text{Ta/Sn}}$	$\beta_{\text{Nb/Sn}}$
21.2	1.41×10^{-2}	1.62	1.45	115	103
15.9	6.90×10^{-3}	1.44	5.6×10^{-1}	209	81
10.6	5.10×10^{-3}	1.19	1.7×10^{-1}	233	33
7.95	4.00×10^{-3}	1.05	8.2×10^{-2}	263	21

づれも増大し, K_{Ta} は常に K_{Nb} より少し高い値を示すが, K_{Sn} は著しく低値である。しかし 10 NHF-12 NH_2SO_4 -T.B.P 系の Fletcher の実験値⁽¹³⁾ $K_{\text{Sn}}=0.005$ より少し高値であるが, 10 MHF-6 MH_2SO_4 -Hexone 系の Milner の実験値⁽⁸⁾ $K_{\text{Sn}}=0.007$ とほぼ等しい。Sn と Ta また Sn と Nb の分離の割合を示す分離効率 ($\beta_{\text{Ta/Sn}}$, $\beta_{\text{Nb/Sn}}$) は大きい値を示し, 弗酸酸度 4~7 N で $\beta_{\text{Ta/Sn}}$ は 1600~1750, $\beta_{\text{Nb/Sn}}$ は 850~1700 という優秀な分離度を示すが, 高硫酸酸度および低硫酸酸度で $\beta_{\text{Ta/Sn}}$, $\beta_{\text{Nb/Sn}}$ の値は共に低下している。Table 3 から弗酸酸度の増加と共に K_{Sn} , K_{Ta} , K_{Nb} のいずれも増大することが判る。弗酸-硫酸系と同様に K_{Ta} は常に K_{Nb} より少し高い値を示す。弗酸酸度 12.75 N の K_{Ta} および K_{Nb} はそれぞれ 1.29, 0.92 であり, 12.75 N 弗酸-硫酸系の $K_{\text{Ta}}=3.5\sim 46.6$, $K_{\text{Nb}}=1.17\sim 42.4$ に比して低値であり, 弗酸に硫酸を添加することにより分配係数が上昇することがよく判る。 $\beta_{\text{Ta/Sn}}$ も $\beta_{\text{Nb/Sn}}$ も前系に比して低値であり, $\beta_{\text{Ta/Sn}}$ は弗酸酸度の上昇と共に減少しているが, 一方 $\beta_{\text{Nb/Sn}}$ は増加している。

2. Ta および Sn の溶解液をヘキソンで抽出した場合の Sn の挙動

本実験は Nb と Ta を含む溶液から Nb と Ta を別々に抽出分離した後の, 高純度 Ta を造るプロセスにおける Sn の挙動を調べる目的で行った。Hermann Starck Gosler 製の Ta_2O_5 を弗酸にとかした液に予め SnO_2 をとのかした弗酸液を加えて元液とした。被抽出液中の SnO_2 含有量は 7 g/L であった。

(1) 弗酸酸度および硫酸酸度の Sn 抽出性に及ぼす影響

Table 4 は一定の高弗酸酸度 12.75N において硫酸酸度

Table 4 Sn extractability in 12.75 NHF- H_2SO_4 -Hexone system.

H_2SO_4 Normality	% Ta and Nb extracted	% SnO_2 in extract	mg SnO_2 in extract	Distribution coefficient K_{Sn}
11.35	91.40	1.303	28.11	2.47×10^{-1}
7.08	90.00	0.083	1.77	1.26×10^{-2}
4.25	87.14	0.048	1.00	7.00×10^{-3}
1.42	78.30	0.031	0.57	4.00×10^{-3}

を変化し, 水溶液量と等量のヘキソンで 1 回抽出した場合

(13) J.M.Fletcher et al: Trans. Institute. Min. and Metall., 65(1955-56), 487.

のヘキソン抽出物中の SnO_2 含有率, 含有量および分配係数などに及ぼす硫酸酸度の影響を示している. 硫酸酸度の増加と共に SnO_2 含有率, 含有量および分配係数は増加し, とくに硫酸酸度 7 N 以上においては Sn は著しく抽出されることが判る. **Table 5** は弗酸-酸ヘキソン系にて水溶液

Table 5 Sn extractability in HF-Hexone system.

HF Normality	% Ta and Nb extracted	% SnO_2 in extract	mg SnO_2 in extract	Distribution coefficient K_{Sn}
21.2	68.75	0.096	1.53	1.09×10^{-2}
15.9	65.91	0.045	0.70	4.96×10^{-3}
10.6	63.21	0.032	0.48	3.40×10^{-3}
7.95	61.40	0.030	0.43	3.05×10^{-3}

量と等量のヘキソンで抽出した場合における弗酸酸度のヘキソン 1 回抽出物中の SnO_2 含有率, 含有量および分配係数などにおよぼす影響を比較したものである. 弗酸酸度の増加と共に SnO_2 含有率, 含有量および分配係数などは増加し, 弗酸酸度 8~16 N では大差はないが, 16 N 以上においてヘキソン中への Sn の移行は増してくる. 弗酸-ヘキソン系において弗酸酸度 12.75 N の SnO_2 含有率は 0.038% である. 弗酸酸度 12.75 N-硫酸-ヘキソン系では SnO_2 含有率は 0.031% から 1.303% まで変化し, 抽出物中の SnO_2 含有率に関しては硫酸酸度が 3 N 以下にて弗酸のみの系に匹敵し, しかも NbTa 共抽出率は 80~85% で弗酸のみの系の 63~65% に比して大きい. 3 N 以上の硫酸酸度では NbTa 共抽出率は 85% 以上で弗酸のみの場合より極めて大きい, 抽出物中の Sn 含有率は著しく大となり純度は劣化する. K_{Sn} の点からみると弗酸酸度 12.75 N の K_{Sn} は 4.1×10^{-3} で, 弗酸-硫酸系において相当値を得るような硫酸酸度は 1.5 N 以下である. 弗酸酸度のみについて論ずる場合, 弗酸-ヘキソン系は弗酸-硫酸-ヘキソン系より一般に Sn を抽出し難い. 弗酸酸度 12.75 N においては硫酸酸度 1.5 N 以下の場合には弗酸-硫酸系は Sn 抽出性が小さく弗酸のみの場合と大差なく, しかも NbTa 共抽出率が大きいという利点を有することになる.

(2) 水溶液組成の種類および抽出回数の Sn 抽出性におよぼす影響

Fig. 1 は弗酸酸度 15.90 N-硫酸酸度 8.85 N, 弗酸酸度 15.90 N-硝酸酸度 3.27 N, および弗酸酸度 15.90 N-塩酸酸度 2.8 N なる水溶液を等量のヘキソンで 1, 2, 3, および 4 回抽出した場合における, 全ヘキソン抽出物中の SnO_2 含有率におよぼす抽出回数の影響を示したものである. 抽出回数の増加と共に抽出物中の Sn 含有率は弗酸-硫酸系および弗酸-塩酸系においては増大する. しかし弗酸-硝酸系の Sn 含有率のみは 3 回抽出物より 4 回抽出物の方が僅かではあるが低い結果を得ている. 硫酸, 塩酸, 硝酸の各酸度については差はあるが, 一定量の弗酸および水に対して使用したこれらの鉱酸の量は三者同量である. 弗酸-塩酸系は抽出回数の増加と共に Sn 含有率は著しく増大して行くが, 弗酸-硫酸系および弗酸-硝酸系では共に 1 回

抽出物と 2 回抽出物との間には大きい差はあるが, 2 回抽出物, 3 回抽出物, および 4 回抽出物との間ではあまり差はない. **Fig. 2** は抽出回数と SnO_2 抽出量との関係を図示している. 弗酸-硫酸系, 弗酸-硝酸系は共に 1 回目の抽出量より 2 回目の抽出量が大きく, 3 回目は少くなり, 4 回目はさらに少くなり, 第 2 回目の抽出量が最大となる山型を示している. しかし弗酸-塩酸系においては SnO_2 抽出量は抽出回数の増加と共に増大している. **Fig. 1**, **Fig. 2** から明

Fig. 1 Effect of number of times of extraction on % SnO_2 in extract.

Fig. 2 Effect of number of extraction on the extracted SnO_2 weight.

らかなように Sn 抽出性は弗酸-塩酸系>弗酸-硫酸系>弗酸-硝酸系の順に劣化することから, NbTa 抽出物の Sn 純物の点からは弗酸-硝酸系が最良であることが判る.

3. タンタライト精鉱溶解液をヘキソンで抽出した場合の Sn の挙動

タンタライト精鉱を溶解した弗酸元液に適量の硝酸, 塩酸, 硫酸および水などを加えて酸調整を行つた水溶液を等量のヘキソンで抽出した. 被抽出液中の SnO_2 含有量は 4 g/L で III・2 に使用した被抽出液中の SnO_2 含有量 7 g/L に比して少ない. **Fig. 3** は弗酸酸度 12.75 N 一定にて塩酸, 硫酸および硝酸酸度を变化した場合と, 弗酸のみの系にて弗酸酸度を变化した場合におけるヘキソン抽出物中の SnO_2 含有率と各酸度との関係を示している. また **Fig. 4** は Sn 分配係数と各酸度との関係を示している. 塩酸, 硫酸, 硝酸および弗酸酸度の増加と共にヘキソン抽出物中の Sn 含有率および分配係数は増大している. 弗酸-塩酸系は塩酸酸度の増加と共に Sn の抽出性は著しく増加するが

系，弗酸 - 硝酸系共に 1 回目の抽出量より 2 回目の抽出量が大きく，3 回目は少くなり，4 回目はさらに少くなり，第 2 回目の抽出量が最大量となる山型を示している。しかし弗酸 - 塩酸系は抽出回数の増加と共に Sn 抽出量は増大している。

(5) 弗酸酸度のみについて論ずる場合，弗酸 - ヘキソン系は弗酸 - 硫酸 - ヘキソン系，弗酸 - 硝酸 - ヘキソン系，

および弗酸 - 塩酸 - ヘキソン系等より一般に Sn を抽出し難い。しかし一定の高弗酸酸度 12.75 N においては硫酸酸度 2.0 N 以下，硝酸酸度 2.7 N 以下，および塩酸酸度 0.65 N 以下の場合は，それぞれの弗酸 - 鉍酸系は Sn 抽出性は小さく弗酸のみの系と大差なく，しかも NbTa 共抽出率が大きいという利点を有する。