ニオブとタンタルの液液抽出におけるチタンの挙動について*

西村山治** 森山徐一郎** 久島亥三雄**

Sanji Nishimura, Joichiro Moriyama and Isao Kushima: Behavior of Ti in Liquid-Liquid Extraction of Nb and Ta. The behavior of Ti in liquid-liquid solvent extraction of Ta and Nb using the organic solvent hexone was investigated in the four systems, namely, HF-hexone, HF-HCl-hexone, HF-H₂SO₄-hexone, and HF-HNO₃-hexone. The results obtained can be summarized as follows: (1) By individually measuring the distribution coefficients of Ti, Ta, and Nb in the extracting systems, it was found that Ti can be separated sufficiently from Nb and Ta. (2) The extractability of Ti rose with a rise of mineral-acid concentration at constant HF acidity, and particularly sharply from 4.5 N HCl in HF-HCl-hexone system and from 10.6 N H₂SO₄ in HF-H₂SO₄-hexone system, but more gradually with rise of HNO₃ concentration or HF concentration in HF-HNO₃-hexone and HF-hexone systems. (3) In the limits of HF concentration investigated, the extractability of Ti lowered in the following order: In HF-HCl system > in HF-H₂SO₄ system > in HF-HNO₃ system. (4) The cumulative Ti % in organic extract increased with repetition of extraction operation in HF-HCl, HF-H₂SO₄ and HF-HNO₃. In HF-H₂SO₄ and HF-HNO₃ the weight of Ti extracted in the second extraction, showed the maximum, whereas in HF-HCl system the fourth extraction produced the highest weight of extracted Ti. (5) In general, the extractability of Ti in HF-hexone system was smaller than in the other HF-mineral acid-hexone systems, but in HF-H₂SO₄ below 1.5 N H₂SO₄, HF-HNO₃ below 4.2 N HNO₃ and in HF-HCl below 0.8 N HCl, in which the HF acidity was 12.75 N, Ti was less extractable than in 12.75 N HF-hexone system, and the coextraction efficiency of Ta and Nb was also larger than in the latter.

(Received September 13, 1960)

I. 結 言

前報⁽¹⁾では Nb, Ta の液液抽出における Sn の挙動の研究を報告したが、本報においては有機溶媒としてヘキソンを用いた場合につい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 抽出物中の随伴不純物として、とくに Ti を定量し、Ti 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 において特級試薬の TiO₂ を SnO₂ の代りに使用した以外は前報の実験方法と全く同様に実験を行い、抽出物と抽残物を灼熱秤量し抽出物中の Ti を定量分析した。実験に使用した Nb₂O₅, Ta₂O₅, タンタライト精鉱の分析値は Table 1 に示される。

III. 実 験 結 果

1. 実験 A: — Ti, Ta および Nb の分配係数と分離効率におよぼす弗酸酸度および硫酸酸度の影響

** 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；ニオブとタンタルの液液抽出における随伴不純物の挙動(第2報)

(1) 西村, 森山, 久島: 本誌, 24(1960), 798

Ti, 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

Table 1 Chemical composition of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and Tantalate concentrate. (wt%)

	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO	TiO ₂	SnO ₂	SiO ₂	MnO ₅
Ta ₂ O ₅	>99.8	0.05	0.003	0.003	0.005	0.005	—
Nb ₂ O ₅	0.05	>99.8	0.005	0.01	0.005	0.01	—
Hermann Starck Ta ₂ O ₅	>99.5	0.1	0.005	0.05	0.1	0.1	—
Tantalite concentrate	60.69	13.78	11.62	3.22	3.16	0.68	3.24

定値から Ti, と Ta, Ti と Nb の分離効率を計算した。実験結果は Table 2, Table 3 に示す。供試水溶液中の TiO₂

Table 2 Distribution coefficient and separation factor in 12.75NHF-H₂SO₄-hexone system.

H ₂ SO ₄ Normality	Distribution coefficient			Separation factor	
	K _{Ti}	K _{Ta}	K _{Nb}	β _{Ta/Ti}	β _{Nb/Ti}
11.35	1.06 × 10 ⁻¹	46.61	42.4	440	400
7.08	2.48 × 10 ⁻²	29.30	28.2	1181	1137
4.25	9.91 × 10 ⁻³	16.04	8.4	1619	848
1.42	7.31 × 10 ⁻³	3.50	1.17	480	160

含有量は 7 g/L, Ta₂O₅ 含有量は 72 g/L, Nb₂O₅ 含有量は 40 g/L であった。

一定の高弗酸酸度 12.75 N においては硫酸酸度の増加と共に Ti, Ta, Nb の各分配係数 (K_{Ti}, K_{Ta}, K_{Nb}) はいずれ

も増大し、 K_{Ti} は K_{Ta} と K_{Nb} に比べて極めて小さいが、Fletcher の 10 NHF-12 NH₂SO₄-T.B.P 系の実験値⁽²⁾

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

HF Normality	Distribution coefficient			Separation factor	
	K_{Ti}	K_{Ta}	K_{Nb}	$\beta_{Ta/Ti}$	$\beta_{Nb/Ti}$
21.2	2.03×10^{-2}	1.62	1.45	80	71
15.9	1.00×10^{-2}	1.44	5.6×10^{-1}	144	56
10.6	4.6×10^{-3}	1.19	1.7×10^{-1}	259	37
7.95	3.0×10^{-3}	1.05	8.2×10^{-2}	350	27

$K_{Ti}=0.02$ より高く、Milner の 10 MHF-6 MH₂SO₄-hexone 系の実験値⁽³⁾ $K_{Ti}=0.011$ より少し低い。

Ti と Ta また Ti と Nb の分離度を示す分離効率 ($\beta_{Ta/Ti}$, $\beta_{Nb/Ti}$) は硫酸酸度 4~7N の範囲において、 $\beta_{Ta/Ti}$ は 1200~1600, $\beta_{Nb/Ti}$ は 850~1100 で両者の良好な分離を示すが、高硫酸酸度および低硫酸酸度で $\beta_{Ta/Ti}$, $\beta_{Nb/Ti}$ の値は共に低下している点は Sn の場合と同様である。Table 3 から K_{Ti} , K_{Ta} , K_{Nb} は弗酸酸度の増加と共にいずれも増大することが判る。 $\beta_{Ta/Ti}$, $\beta_{Nb/Ti}$ は前系に比して小さく、弗酸酸度の増加と共に $\beta_{Ta/Ti}$ は減少するが、 $\beta_{Nb/Ti}$ は逆に増大している。両系の $\beta_{Ta/Ti}$, $\beta_{Nb/Ti}$ の値から Ti と Ta の分離の方が一般に Ti と Nb の分離より良好である。

2. 実験 B: Ta および Ti の溶解液をヘキソンで抽出した場合の Ti の挙動

本実験の目的および実験方法は前報⁽¹⁾と同様であり、Hermann Starck Gosler 製の Ta₂O₅ を弗酸にとかした液に予め TiO₂ を弗酸にとかした液を加えて元液とした。被抽出液中の TiO₂ 含有量は 7 g/L であった。

(1) 弗酸酸度および硫酸酸度の Ti 抽出性におよぼす影響

Table 4 は一定の高弗酸酸度 12.75 N において硫酸酸

Table 4 Ti extractability in 12.75NHF-H₂SO₄-Hexone system.

H ₂ SO ₄ Normality	% Ta and Nb extracted	% TiO ₂ in extract	mg TiO ₂ in extract	Distribution coefficient K_{Ti}
11.35	91.40	0.275	5.86	4.37×10^{-2}
7.08	90.00	0.075	1.59	1.15×10^{-2}
4.25	87.14	0.062	1.26	9.10×10^{-3}
1.42	78.30	0.040	0.74	5.33×10^{-3}

度を変化し、水溶液量と等量のヘキソンで 1 回抽出した場合の、ヘキソン抽出物中の TiO₂ 含有率、含有量、分配係数などにおよ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 Ti 含有率、含有量、および分配係数は増加し硫酸酸度 7 N 以上においては Ti は著しく抽出される。

Table 5 は弗酸-ヘキソン系にて水溶液量と等量のヘキソンで抽出を行つた場合における弗酸酸度のヘキソン 1 回抽

出物中の Ti 含有率、含有量および分配係数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 Ti 含有率、含有量および分配係数は漸次増大し、急激な増加を示

Table 5 Ti extractability in HF-Hexone system.

HF Normality	% Ta and Nb extracted	% TiO ₂ in extract	mg TiO ₂ in extract	Distribution coefficient K_{Ti}
21.2	68.75	0.119	1.98	1.43×10^{-2}
15.9	65.91	0.071	1.12	8.05×10^{-3}
10.6	63.21	0.031	0.47	3.40×10^{-3}
7.95	61.40	0.022	0.33	2.33×10^{-3}

ような弗酸酸度は存在しない。弗酸-ヘキソン系において、弗酸酸度 12.75 N の TiO₂ 含有率および分配係数はそれぞれ 0.052 %, 5.28×10^{-3} であり、12.75 N 弗酸-硫酸-ヘキソン系にて相当値を得るための硫酸酸度は、それぞれ 3 N, 1.4 N である。硫酸酸度 1.4 N 以下においては 12.75 N 弗酸-硫酸-ヘキソン系は 12.75 N 弗酸-ヘキソン系より、Ti の抽出性は小さく、しかも NbTa の共抽出率は 10~15% 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 Ti 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

Fig. 1 Effect of number of times of extraction on %TiO₂ in extract.

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 Ti 含有率におよぼす抽出回数の影響を示している。抽出回数の増加と共に各系の抽出物中の Ti 含有率は増大している。弗酸-硫酸系では Ti 含有率は抽出回数の増加と共に増大して行くが、3 回抽出物と 4 回抽出物はあまり差がない。弗酸-塩酸系は 1 回抽出物、2 回抽出物、3 回抽出物の間にはあまり差がないが、4 回抽出物の Ti 含有率は 3 回抽出物の倍以上になる。弗酸-硝酸系の Ti 含有率は抽出回数と共にほぼ直線的に増大している。Fig. 2 は抽出回数と TiO₂

Fig. 2 Effect of number of extraction on the extracted TiO₂ weight.

抽出量との関係を図示している。弗酸-硫酸系と弗酸-硝酸系は Sn の場合と同様に 2 回目の抽出量が最大となる山型

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

(3) W.C.Milner et al.: Analyst, 80 (1955), 380.

を示している。弗酸-塩酸系は4回目抽出量が最大で、2回目抽出量と3回目抽出量が極めて小さい。

3. 実験C: 一タンタライト精鉱溶解液をヘキソンで抽出した場合のTi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 TiO_2 含有量は

Fig. 3 Effect of acidity on %TiO₂ in extract.

Fig. 4 Effect of acidity on Ti distribution coefficient.

および弗酸酸度の増加と共にヘキソン抽出物中の TiO_2 含有率および分配係数は増大している。弗酸-硫酸系は硫酸酸度10.6NからTi抽出性は著しく増大し、弗酸-塩酸系は塩酸酸度のTi抽出性におよぼす影響が大きく、塩酸酸度4.5NからTiの抽出性は急激に増大している。

弗酸のみの系において弗酸酸度12.75Nの TiO_2 含有率および分配係数はそれぞれ0.028%, 4.54×10^{-3} であり、これらの値に相当する弗酸酸度12.75N-鉍酸系の塩酸酸度1N, 0.8N; 硫酸酸度2.3N, 1.5N; 硝酸酸度5N, 4.2Nである。これらの各鉍酸酸度以下ではヘキソン抽出物中のTi含有率および分配係数は弗酸のみの系より秀れ、さらにNb-Ta共抽出率の点で弗酸のみの系より優位であることはSnの場合と同様である。Fig. 3, Fig. 4から明らかなように本実験で行つたような高弗酸酸度12.75Nにお

いては、弗酸-塩酸系がTiを一番抽出し易く、弗酸-硝酸系がTiを一番抽出し難い。弗酸-硫酸系は弗酸-硝酸系よりTi抽出性が少し高いが大差はない。

弗酸-硫酸系および弗酸のみの系における、Tiの分配係数を実験A, BおよびCについて比較するとTable 6, Table 7のようになる。両系のいずれにおいても硫酸酸度お

Table 6 Distribution coefficient of Ti in 12.75 N HF-H₂SO₄-Hexone system.

H ₂ SO ₄ Normality	Experimental No.		
	A (Ti 7g/L)	B (Ti 7g/L)	C (Ti 5g/L)
11.35	1.06×10^{-1}	4.37×10^{-2}	2.42×10^{-2}
7.08	2.48×10^{-2}	1.15×10^{-2}	1.01×10^{-2}
4.25	9.91×10^{-3}	9.10×10^{-3}	7.40×10^{-3}
1.42	7.31×10^{-3}	5.33×10^{-3}	4.53×10^{-3}

Table 7 Distribution coefficient of Ti in HF-Hexone system.

HF Normality	Experimental No.		
	A (Ti 7g/L)	B (Ti 7g/L)	C (Ti 5g/L)
21.2	2.03×10^{-2}	1.43×10^{-2}	1.39×10^{-2}
15.9	1.00×10^{-2}	8.05×10^{-3}	7.24×10^{-3}
10.6	4.60×10^{-3}	3.40×10^{-3}	3.20×10^{-3}
7.95	3.00×10^{-3}	2.33×10^{-3}	2.10×10^{-3}

よび弗酸酸度の増大と共に K_{Ti} は増大しており、各酸度において 実験A > 実験B > 実験Cの順に K_{Ti} は減少している。前報のSnの場合と同様に水溶液からヘキソン中へのTiの抽出性は他の金属元素の存在によつて小さくなるようである。

IV. 総 括

(1) Nb, Taの液液抽出分離に使用される弗酸-ヘキソン系、弗酸-硫酸-ヘキソン系について、Ti, TaおよびNb個々の分配係数の測定値からTiはNbおよびTaの抽出時に分離出来ることが判り、タンタライト精鉱の抽出実験で確めた。

(2) 一定の高弗酸酸度においては、塩酸、硫酸、硝酸酸度の増加と共に、有機溶媒ヘキソンによつて抽出される抽出物中のTi含有率、含有量および分配係数は増加する。とくに弗酸-硫酸系ではTiは10.6Nから、弗酸-塩酸系では4.5Nから急激に増加している。弗酸-硝酸系および弗酸のみの系は酸度の増加と共に徐々に増加し、急激な増加を示すような酸度は存在しない。

(3) 一定の高弗酸酸度12.75Nにて塩酸、硫酸、硝酸酸度を変化させた実験結果から、Tiの抽出性は弗酸-塩酸系 > 弗酸-硫酸系 > 弗酸-硝酸系の順に減少する。

(4) 弗酸-塩酸系、弗酸-硫酸系、弗酸-硝酸系の各系では、抽出回数の増加と共に抽出物中のTi含有率は増加し、抽出回数とTi抽出量との関係から、弗酸-硫酸系および弗酸-硝酸系は、2回目の抽出量が最大量となる山型を示

す。しかし弗酸-塩酸系は4回目抽出量が最大で、2回目抽出量と3回目抽出量が極めて小さい。

(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-ヘキソン系などより、一般に Ti 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 1.5 N 以下、硝酸酸度 4.2 N 以下、および塩酸酸度 0.8 N 以下の場合は、それぞれの弗酸-鉍酸系の Ti 抽出性は弗酸のみの系より小さく、しかも Nb, Ta 共抽出率が大きいという利点を有する。