日本金属学会誌 第 47 卷 第 10 号 (1983) 838-843

D2EHPA または LIX 試薬で抽出された Fe(III) の還元逆抽出

佐貫須美子* 位崎 敏男* 真嶋 宏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 10 (1983), pp. 838-843

Reduction Stripping of Fe(III) Extracted with D2EHPA or LIX 65N by Various Acid Solutions in the Presence of SO₂

Sumiko Sanuki*, Toshio Izaki* and Hiroshi Majima**

The reduction stripping of Fe(III) extracted with D2EHPA and LIX 65N by aqueous solutions of HCl, H₂SO₄ and HClO₄ was investigated in the presence of SO₂. It was found that the stripping reaction of Fe(III) from organic phases containing either D2EHPA or LIX 65N was greatly enhanced by the reducing function of SO₂. Both HCl and H₂SO₄ were effective acids to strip Fe(III) extracted with D2EHPA, whereas H₂SO₄ was most effective to strip Fe(III) extracted with LIX 65N. The increase in partial pressure of SO₂ resulted in the acceleration of rate of reduction of Fe³⁺ stripped from organic phase containing D2EHPA, while the rise of temperature was found to be the most important to reduce Fe³⁺ stripped from organic phase containing LIX 65N by H₂SO₄.

(Received March 26, 1983)

Keywords: reduction stripping, solvent extraction, ferric ion, D2EHPA, LIX 65N, sulfur dioxide, sulfuric acid, hydrochloric acid, perchloric acid

I. 緒 言

著者らは前報において Versatic Acid 10 によって抽出された Fe³⁺ の逆抽出反応は、SO₂ の存在下で大きく促進されるとともに Fe²⁺ として還元逆抽出されることを報告した⁽¹⁾。

Versatic Acid のような酸性抽出剤で抽出された Fe³⁺ は一般に逆抽出され難い、とくに D2EHPA で抽出された Fe³⁺ の逆抽出には強酸の使用が必要といわれている⁽²⁾。西村らは使用済ピッキング液中の未反応酸と Fe³⁺ を D2EHPA を用いる溶媒抽出法で回収するプロセスを開発したが、D2EHPA で抽出された Fe(III) が逆抽出されにくいことを避けるため NH₄HF₂ による (NH₃)₃FeF₆ の結晶生成を利用する逆抽出法を開発している⁽³⁾。

このように逆抽出が困難な D2EHPA の逆抽出が Versatic Acid 10 の場合と同様 SO₂ の存在下では容易に進行するようになり、しかも主な逆抽出種は Fe²⁺ であることが判明した⁽⁴⁾。

本報告は酸性抽出剤として D2EHPA および LIX 65N を選び、これらによって抽出された Fe³⁺ の SO₂ 存在下での逆抽出反応について行った研究結果を取りまとめたものである。

II. 実験方法

本研究に用いた D2EHPA および LIX 65N はいずれも 10% ケロシン溶液である。D2EHPA を用いる逆抽出実験では有機相中の Fe(III) 初期濃度は 1×10^{-2} kmol·m⁻³ に、また LIX 65N の場合には 5×10^{-3} kmol·m⁻³ に調製して供試した。本実験では逆抽出した水相中の鉄の定量に際しては、全鉄濃度を原子吸光法で、Fe³⁺ 濃度をキレート適定法で定量した。実験装置および他の実験方法は前報で述べた通りであるので本報では省略する。

III. 実験結果および考察

1. D2EHPA で抽出された Fe³⁺ の逆抽出

Fig. 1 は H₂SO₄, HCl および HClO₄ 溶液中の 5×10^{-3} kmol·m⁻³ Fe³⁺ を D2EHPA 10% ケロシン溶液で抽出した場合の抽出挙動を log D と酸濃度の対数の関係で示したものである。抽出時間は十分長くとり 14 h の一定値とした。またこの図には同条件での逆抽出結果も併せ示した。図に明かなように D2EHPA による Fe³⁺ の抽出反応は非常に強い酸溶液中でも進行するが、その抽出特性は酸濃度の増大に伴い極小値を示すように変化する。この図に明かなように HNO₃ および HClO₄ 中では、すべての酸濃度で高い抽出率を示し、これらの酸による逆抽出は不可能と思

* 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

** 京都大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

われる。従って平衡論的にみて、抽出率が極小領域での逆抽出には $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl を必要とし、それ以外の領域での逆抽出は困難と思われる。

Fig.2 は一例として $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl および 3.0 および $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液により逆抽出を行った場合の逆抽出率 - 時間曲線を示す。Fig.1 から予測されるようにこの程度の濃度の HCl または H_2SO_4 では当然完全な逆抽出は行い得ない。Fig.2 に明らかなように $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl で逆抽出すると約 10 分で逆抽出率 70% の平衡に到達するが、 $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 では逆抽出率 50% の平衡到達に約 120 分を要する。

Fig.3 は D2EHPA 10% 溶液で抽出された Fe(III) 濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ を SO_2 分圧 150 kPa、温度 343 K で、酸濃度がそれぞれ $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ である H_2SO_4 、 HClO_4 または HCl 水溶液を用いて逆抽出した場合の逆抽出速度曲線を示したものである。HCl 水溶液を用いた逆抽出では逆抽出時間約 40 分で有機相中の Fe(III) の全量が逆抽出される。逆抽出種中の Fe^{3+} の存在量の時間変化からも分かるように、D2EHPA で抽出された Fe(III) は本実験条件下で

Fig.1 Extraction characteristics of Fe^{3+} with D2EHPA from various acid solutions and stripping of Fe(III) by H_2SO_4 and HCl solutions.

Fig.2 Stripping rates of Fe(III) extracted with D2EHPA by HCl or H_2SO_4 solutions.

は Fe^{3+} として逆抽出され、それが水相中で Fe^{2+} として還元されることが図より明らかであり、100% 還元には約 120 分を要する。一方、 $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HClO_4 による逆抽出は HClO_4 単味では不可能であることは Fig.1 から明らかであるが SO_2 存在下では遅い反応ではあるが逆抽出され、また逆抽出後の還元も比較的緩徐である。すなわち 120 分後の逆抽出率は約 80% に過ぎない。水相中での Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元も反応のごく初期を除いてほぼ直線的に進行する。 $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 を逆抽出剤として用いた場合には逆抽出速度は Fig.2 に示すよりは大きく促進され、約 30 分で 94% が逆抽出されるが、その後は平衡状態を示す。水相中に逆抽出された Fe^{3+} の還元速度は HCl や HClO_4 水溶液中のそれに較べると遙かに遅いもので時間に対し直線的な変化を示す。

Fig.4 は SO_2 分圧 150 kPa、温度 343 K において H_2SO_4

Fig.3 Stripping rate curves of Fe(III) extracted with D2EHPA by various acid solutions of $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ in the presence of SO_2 .

Fig.4 Effect of H_2SO_4 concentration on rate of stripping of Fe(III) extracted with D2EHPA in the presence of SO_2 .

水溶液を用いて D2EHPA で抽出された Fe(III) を逆抽出する場合の逆抽出速度に及ぼす H_2SO_4 濃度の影響を示したものである。抽出平衡から当然予期されるように H_2SO_4 濃度が增大するにつれ、逆抽出は速かに進行するようになる。さらに 0.25, および $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 を用いる逆抽出反応を追加し、逆抽出率 50% を達成するのに必要な時間で逆抽出速度を比較するものとすれば、 $0.25 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ では約 120 分であるのに対し、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 では約 60 分、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 では約 22 分であった。

このような観察にもとづき、逆抽出率 50% までの平均速度 $\bar{R}_{50}$ を H_2SO_4 濃度に対してプロットしたものが Fig. 5 である。図に明らかなように $\log \bar{R}_{50}$ と H_2SO_4 濃度の間には直線関係が成立つ。

Fig. 6 は D2EHPA で抽出された Fe(III) を SO_2 の存在下で $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 で逆抽出する際の、速度曲線に及ぼす温度の影響を示したものである。液温の増大とともに逆抽出速度は増大する。たとえば逆抽出率 50% 到達時間で比較すれば 298 K では 120 分以上を必要とするのに対し、323 K では約 $\frac{1}{4}$ に短縮されている。図にみられるよう

Fig. 5 Relationship between $\log \bar{R}_{50}$ and H_2SO_4 concentration for the stripping of Fe^{3+} extracted with D2EHPA in the presence of SO_2 .

Fig. 6 Effect of temperature on rate of stripping of Fe^{3+} extracted with D2EHPA by H_2SO_4 solutions in the presence of SO_2 .

に 298 K では逆抽出種の還元は極めて遅いのに対し、温度の上昇とともに還元速度が大きく増大しているのが認められる。

Fig. 6 に示した結果から、逆抽出率 50% 到達の平均速度を求め、そのアレニウスプロットを示したものが Fig. 7 である。この図から見掛けの活性化エネルギーの概略値を求めれば約 $43.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の値を得る。一方 Fig. 6 から逆抽出された水相中における Fe^{3+} の SO_2 ガスによる還元速度 ($\text{pct} \cdot \text{min}^{-1}$) を求め、これのアレニウムプロットを同じ図上に示す。還元反応の見掛けの活性化エネルギーは、本実験条件下では約 $43.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ でありよい一致を示す。このことは SO_2 存在下における H_2SO_4 による逆抽出反応は、逆抽出種の水相中における SO_2 による還元反応によって支配されている可能性を示唆するものと考えられる。

Fig. 8 は D2EHPA で抽出された Fe(III) を $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 で逆抽出する際の逆抽出速度に及ぼす SO_2 分圧の影響

Fig. 7 Arrhenius plot of average rate of stripping of Fe^{3+} extracted with D2EHPA by H_2SO_4 in the presence of SO_2 .

Fig. 8 Effect of partial pressure of SO_2 on rate of stripping of Fe^{3+} extracted with D2EHPA by $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 .

響を示す。図に明らかなように SO_2 分圧の増加は極めて顕著な効果を示す。すなわち SO_2 分圧 200 kPa では 90% 逆抽出するのに約 90 分を要するが、250 kPa では 20 分で完全に逆抽出される。逆抽出速度として 80% の逆抽出率が得られるまでの所要時間の逆数、すなわち平均速度を算出し、これを P_{SO_2} に対してプロットしたものが Fig. 9 である。この図から SO_2 分圧の増加による逆抽出反応速度は指数関数的に変化し、 SO_2 分圧の変化による促進効果は極めて顕著なことが分かる。

一方逆抽出された Fe^{3+} の還元速度であるがこれも SO_2 分圧の影響を大きく受け、 P_{SO_2} が 250 kPa ではわずか 20 分の搅拌時間で 100% が還元されることが Fig. 8 より明らかである。

すでに Fig. 1 で示した D2EHPA による Fe^{3+} の抽出曲線と Fig. 3 で示した SO_2 存在下での HClO_4 による逆抽出速度曲線から分かるように、D2EHPA で抽出された Fe(III) の HClO_4 による逆抽出反応速度は、 HCl や H_2SO_4 による逆抽出に較べて遙かに遅いものである。このように遅い逆抽出反応を促進するのに効果的な因子を見出すため、 HClO_4 濃度、液温および SO_2 分圧を変化して実験を行った。実験結果を Fig. 10 に示す。1 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HClO_4 を用いて温度 298 K, SO_2 分圧 100 kPa で逆抽出した場合、逆抽出速度は極めて遅く 120 分後の逆抽出率は約 15% にすぎない。液温を 343 K にあげ、 HClO_4 濃度を 3 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ にし、さらに SO_2 分圧を 150 kPa にすると反応は促進されるが、120 分の搅拌で逆抽出率は約 80% に達するにすぎず逆抽出法としては満足できるものではない。 HClO_4 濃度を 2 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ に下げ、液温を 343 K の一定値にして SO_2 分圧を 300 kPa と増大させると、反応は大きく促進され、約 45 分の逆抽出で有機相中の Fe(III) は完全に逆抽出される。しかし、逆抽出種中の Fe^{2+} の占める割合が 100% に

Fig. 9 Relationship between $\bar{R}_{80}$ of Fe(III) stripping and P_{SO_2} .

到達するにはさらに約 45 分を必要とする。

同様な実験を HCl による逆抽出実験についても行った。実験結果を Fig. 11 に示す。この図に明らかなように約 30 分で 100% の逆抽出率が得られた条件としては 1 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl , 343 K, P_{SO_2} , 300 kPa または 3 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl , 343 K, P_{SO_2} , 150 kPa である。前者の条件下では逆抽出種の還元も速く、殆んど逆抽出開始直後から 100% 還元されたという結果で、 P_{SO_2} の増大が還元反応に対して極めて有効であることが分かる。一方後者の条件下では逆抽出反応はかなり速く進行するのに対し、還元反応の完了には約 120 分を必要とする。 HCl 濃度や温度に較べて P_{SO_2} が逆抽出反応に支配的な効果をもつことはこの図に明らかと考えられる。

以上、酸単味の水溶液では有効な逆抽出が行なわれなかった D2EHPA に抽出された Fe(III) が、 SO_2 存在下では

Fig. 10 Effect of various factors on the rate of stripping of Fe(III) extracted with D2EHPA by HClO_4 .

Fig. 11 Effect of various factors on the rate of stripping of Fe(III) extracted with D2EHPA by HCl .

HCl, HClO_4 および H_2SO_4 のいずれの酸でも有効に逆抽出され、 SO_2 分圧の増大が反応促進に最も有効であることを明らかにした。また SO_2 の役割としては、逆抽出された Fe^{3+} の水相における SO_2 による還元反応が逆抽出反応を支配することを両反応の見掛けの活性化エネルギーの測定結果から推論した。

2. LIX 65N で抽出された Fe(III) の逆抽出

前節 III.1. で述べたと同様な還元逆抽出実験をキレート系の酸性抽出剤として分類される LIX 65N で抽出された Fe^{3+} に対して行った。

Fig.12 は HClO_4 水溶液から Fe^{3+} を LIX 65N 10% ケロシン溶液で 30 分間抽出した場合の $\log D$ -pH 曲線ならびに LIX 65N で抽出された Fe(III) を HClO_4 で 30 分間逆抽出するときの $\log D$ -pH 曲線を示す。この図に見られるように平衡論的には一致すべき両曲線が一致しない事実は抽出反応および逆抽出反応のいずれかまたは両者が比較的小さいことを示唆するものであると考えられる。この図から $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl または HClO_4 (pH 1.1) や $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 (pH 1.3) で逆抽出すればかなり容易に逆抽出されるものと考えられる。

そこで $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl および HClO_4 、および $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 で逆抽出を行い Fig.13 に示した。図から明らかなようにいずれの場合も 15 分で約 80% の逆抽出がみられるが、それ以上反応時間を長くしても逆抽出率の上昇はきわめて小さく逆抽出は進行しない。またこの図には反応時間に伴う pH の変化も図示したが Versatic Acid 10 の場合と同様、逆抽出の進行に伴い pH 値の上昇がみられ逆抽出が H^+ イオンとの交換反応であることが理解できる。80% 逆抽出時における pH 値は $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl および HClO_4 の場合約 1.2 であるのに対し $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 の場合は 1.33 であり、このことを Fig.12 の結果と考えあわせると少なくとも $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl および HClO_4 の場合は 30 分では平衡化せず逆抽出率 80% 以上の反応がきわめて遅いことが示唆される。

Fig.12 Reversibility of the extraction of Fe^{3+} with LIX 65N from HClO_4 solutions.

Fig.14 は分圧 100 kPa で SO_2 が存在する条件下で LIX 65N によって抽出された Fe^{3+} を有機相から逆抽出する際の逆抽出相に含まれる酸の種類と濃度の影響を示したものである。図より明らかなように LIX 65N の逆抽出は D2EHPA の場合よりも遙かに容易であり、その逆抽出特性はむしろ Versatic Acid 10 で抽出された Fe^{3+} のそれに類似している。すなわち SO_2 の存在により逆抽出速度が増大されることは、LIX 65N の場合も同様であるが、逆抽出剤として実験に用いた 3 種類の酸の中では H_2SO_4 が最も有効であることが分かった。すなわち $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の比較的希薄な H_2SO_4 溶液を用いた場合でも、100% 逆抽出率を得るのに要する時間は約 60 分で十分であり、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の HClO_4 や HCl を逆抽出液とした場合よりも短時間で済む。しかし逆抽出液として H_2SO_4 水溶液を用

Fig.13 Rate curves for the stripping of Fe^{3+} extracted with LIX 65N.

Fig.14 Stripping rate curves for Fe(III) extracted with LIX 65N by various solutions in the presence of SO_2 .

いた場合には、Versatic Acid 10 や D2EHPA で抽出された Fe(III) の逆抽出においても経験されたように、逆抽出液中での Fe^{2+} の生成速度はむしろ緩徐である。このことはまた Fig.14 に明かである。

Fig.15 は H_2SO_4 水溶液で逆抽出する際の逆抽出速度ならびに逆抽出種の還元速度に及ぼす H_2SO_4 濃度の影響を示したものであるが、逆抽出液中における Fe^{2+} の生成は H_2SO_4 濃度の増大とともに抑制されている。 H_2SO_4 濃度 $0.005 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の水相で逆抽出した場合には約 15 分以後の水相中には Fe^{3+} の存在は認められない。このことは水相中への SO_2 の溶解がほぼ完了した[†]後は希薄 H_2SO_4 溶液中では Fe^{3+} の還元反応は極めて速かに進行するものと考えられる。これに対し $0.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ のように比較的濃い H_2SO_4 水溶液を用いた場合には約 15 分で逆抽出は完了するが、120 分攪拌後も逆抽出液中の 60% は Fe^{3+} として存在する。したがって H_2SO_4 で還元逆抽出する場合には、単に逆抽出速度の面から決定すべきではなく、還元速度も考慮して決定すべきであろう。

Fig.16 は LIX 65N で抽出された有機相中の Fe(III) を、常温では逆抽出に長時間を要する $0.05 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 を用いて、 SO_2 分圧 100 kPa、温度 323 K で逆抽出した場合の結果を示したものである。液温を常温よりわずか 25° 上昇することにより、逆抽出は約 15 分で完了し、同時に還元反応も完了していることが図より明らかであり、この結果は還元逆抽出という観点からは逆抽出液の H_2SO_4 濃度を増加させるよりはむしろ液温の上昇が効果的であることを示唆するものである。

Fig.15 Effect of H_2SO_4 concentration on the rate of stripping of Fe(III) extracted with LIX 65N in the presence of SO_2 .

[†] 前報において約 15 分で SO_2 の水相への溶解が完了することを示した。

Fig.16 Effect of temperature on the rate of stripping of Fe(III) extracted with LIX 65N in the presence of SO_2 .

IV. 結 言

逆抽出反応が困難であるとして知られる D2EHPA または LIX 65N で抽出された有機相中の Fe(III) の、 SO_2 存在下での HCl 、 H_2SO_4 および HClO_4 水溶液による逆抽出反応における逆抽出反応速度ならびに逆抽出水相中での Fe^{2+} の生成速度について検討を行い、大略次の諸点を明らかにした。

(1) いずれの系においても逆抽出液として用いる酸の種類にかかわらず逆抽出反応は SO_2 の存在により大きく促進される。

(2) D2EHPA からの逆抽出では HCl および H_2SO_4 が逆抽出速度の面からすぐれた酸であるのに対し、LIX 65N の場合には H_2SO_4 が最大の逆抽出反応速度を示す。

(3) D2EHPA から Fe(III) を逆抽出する際、逆抽出反応速度および還元速度を増大せしめる因子としては SO_2 分圧が重要であるが、LIX 65N では Versatic Acid 10 の場合と同様、温度を上昇させることがむしろ好ましい。

終りに、本研究を行うに当たり実験の御協力を頂いた富山大学工学部学生 山本 明君に謝意を表します。

文 献

- (1) 佐貫須美子, 位崎敏男, 真嶋 宏: 日本金属学会誌, 47 (1983).
- (2) 西村山治: 日本鉱業会編, 有価金属のインプレス・リーチング特別研究委員会報告.
- (3) S.Nishimura and M.Watanabe: *Recycle of Waste Acids from Stainless Steel Pickling Meeting*, A.I.S.I.Pittsburgh, (1982), July.
- (4) 真嶋 宏, 位崎敏男, 佐貫須美子: 昭和 57 年特許願 第 198132 号 (1982).