四級アンモニウム塩、及び燐酸トリブチルの混合抽出剤による 低濃度の塩化物イオン含有水溶液からの白金族元素の抽出*

浅野 聡¹ 黒川 晴正² 今村 正樹³

Extraction of Platinum Group Metals under Low Chloride Concentration with Quaternary Ammonium Salt and Tributyl Phosphate

by Satoshi ASANO^{a*}, Harumasa KUROKAWA^a and Masaki IMAMURA^a

a. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. Isoura 17-5 Niihama Ehime, 792-0002, Japan
(Corresponding author E-mail: Satoshi_Asano@ni.smm.co.jp)

Platinum Group Metals (PGM) are usually recovered from pyrometallurgically concentrated and refined PGM concentrate. PGM concentrate is dissolved with highly concentrated hydrochloric acid with oxidants. Therefore PGM form the maximum coordinated chloro-complex, such as $[\text{MCl}_6]^{2-}$, $[\text{MCl}_6]^{3-}$ (M: PGM) and they are easily extracted with some extractants¹⁾ or adsorbed with some ion exchange resins²⁾ except for rhodium.

However, concentration of chloride ion in leach solution of copper anode slime with chlorine gas is kept relative low level, around 3kmol/m^3 , to prevent dissolution of harmful impurities (ex: antimony, bismuth, lead, and tin). Therefore some parts of PGM exist as aquo- (or hydroxo-) chloro-complex, such as $[\text{MCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2-}$, $[\text{MCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-}$. Since aquo chloro-complexes are difficult to extract or adsorb, co-extractant with anion exchange extractant is tested. Addition of TBP is successfully performs on extraction of PGM ions by synergic effect. Even chloro-complexes of rhodium which are not extracted with the conventional extractants can be extracted to the mixture of TOMAC and TBP.

Since both PGM aquo-chloro complexes and are fully stable in the room temperature, it is important to change the all complexes to maximum coordinated chloro-complexes in chlorine leach step of copper anode slime with high concentrated chloride ion ($\geq 7.3\text{kmol/m}^3$). Chloride ion concentration under low temperature (25°C), ORP, pH, both temperature and retention time under low concentrated chloride ion ($\leq 2.8\text{kmol/m}^3$) do not affect the distribution coefficient of PGM.

Under optimum condition, the extraction rates of iridium, ruthenium, rhodium are 92, 95, 85 (%) respectively with TOMAC and TBP (1:1) in five stages of extraction.

KEY WORDS: Platinum Group Metals, Solvent Extraction, Complex, Chloride, Quaternary Ammonium Salt, TBP, Synergic Effect

1. 緒 言

白金族元素は、主として白金族鉱石が原料として使用される。鉱石中の白金族元素は、乾式製錬法、及び磁力選鉱法により濃縮され、さらに、この濃縮物を硫酸で処理することにより白金族以外の元素を分離し、最終的に白金族元素を数%～数十%含有する高度濃縮物として回収³⁾される。この濃縮物を高濃度の塩酸、及び塩素により溶解することにより、白金族の浸出液が回収される。

このような塩酸濃度が高い条件下で溶解された白金族イオンは配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体(例えば $[\text{MCl}_6]^{2-}$, $[\text{MCl}_6]^{3-}$ (M: PGM))を形成している。市販されている白金族化合物はほとんどがこの形態であり、白金族の分離、精製に関する

研究の大部分がこの形態を対象⁴⁾としている。

一方、白金族鉱石からの白金族回収、及び分離精製は専ら鉱山付属製錬所で実施されており、日本への商業的な輸出は行われていないため、日本国内においては、銅を電解し、電解槽底部から回収される貴金属濃縮物(以後、「銅電解スライム」と表記)が主要な白金族原料の一つとなっている。しかしながら、銅電解スライムを塩素ガスにより浸出する場合は、後工程で問題となるアンチモン、ビスマス、鉛、スズの溶出を防止するため、塩化物イオン濃度を低濃度(約 3kmol/m^3)以下に維持する必要がある。この条件では、白金族イオンの配位子を全て塩化物イオンで置換することは困難であり、通常白金族の分離に有効とされる抽出剤やイオン交換樹脂は有効に機能しない。また、ロジウムは立体障害のためクロロ錯イオンの形態を問わず、単独では抽出が困難⁵⁾である。

本研究では、白金族の中でも特に配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯イオンを形成しにくく、かつ、既存の白金族回収媒体では分離回収が困難なイリジウム、ルテニウム、ロジウムを対象とし、クロロアコ錯体の白金族であっても抽出を可能とする陰イオ

*2007年5月18日受付 11月6日受理

1. 主任研究員 新居浜研究所 住友金属鉱山(株)
2. 普通会員 工博 工場長 ニッケル工場 住友金属鉱山(株)
3. 普通会員 工博 NSP建設班長 ニッケル工場 住友金属鉱山(株)
[著者連絡先] FAX: 0897-37-7179

E-mail: Satoshi_Asano@ni.smm.co.jp (住友金属鉱山・浅野)
キーワード: 白金族, 溶媒抽出, 錯体, 塩化物, 四級アンモニウム塩, TBP, 協同効果

Table 1 Typical chemical composition of stock solution for the extraction tests.

Concentration	Rh	Ir	Ru	Pt	Pd	Cu	Se	Bi	pH	T-Cl
Normal	0.010	0.018	0.058	0.070	0.027	27.9	5.29	1.05	-0.24	1.7
High	0.034	0.078	0.051	-	-	-	-	-	-1.22	7.3

Table 2 Chemical characteristics of PGM and their chloro complex.

Element	Stable valence M^{n+}	Stability constant of Cl complex (log Ka)						Distribution coefficient D (Cl ⁻ Saturated complex)	
		Substitution velocity of Cl ($k/M^{-1}s^{-1}$)						TOMAC (T-Cl) 4 kmol/m ³	TBP (HCl) 4 kmol/m ³
		K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆		
Rh	3	2.5	2.0	1.7	1.5	0.5	-0.3	3.0×10^{-9}	0.063
Ir	4	—	—	—	—	—	—	(1.8×10^{-6})	4
Ru	4	3.3	2.7	2.6	2.4	2.4	—	(1.8×10^{-2})	10
Pt	4	—	—	—	—	—	2.9	(1.8×10^{-8})	631
Pd	2	4.5	3.3	2.4	-0.3	—	—	1.8×10^4	50

() : Calculated value from two reference data

ン交換型抽出剤（アミン系抽出剤）を調査すると共に、溶媒和型抽出剤を添加し、協同効果の発現の可能性についても研究した。

また、クロロ錯体形成に及ぼす塩化物イオン濃度の影響、特に、クロロ錯体形成時における温度の影響、また、一部の配位子が水と置換したクロロ錯体の抽出率を上昇させる条件（温度、反応時間、pH、ORP）について研究した。

2. 実験試料、及び方法

標準条件としては、湿潤状態の銅電解スライム 6kg に水を加え 0.02m³ とし、攪拌機にて混合しながら 80℃ に昇温後、スラリーの酸化還元電位が 1000mV vs. Ag/Ag Cl 以上になるまで塩素ガスを溶解し、その温度、電位にて 3 時間維持した。さらに、浸出時のスラリー濃度を変動させることにより、種々の濃度の浸出液を調製した。たとえば、高濃度浸出液を得る場合は、銅電解スライム 12kg に水を加え 0.02m³ としたスラリーを使用し、塩素浸出した。

反応後のスラリーは吸引濾過にて固液分離した。得られた浸出液はジブチルカルビトール（日本乳化剤（株））と相比 O/A=1/4 にて分液漏斗にて混合することにより、溶媒に蓄積し白金族元素の分離に障害となる金を事前分離し、得られた金抽残液を白金族抽出試験の原液として使用した。代表的な原液の組成を Table 1 に示す。

抽出剤としては、Primene JM-T、及び Amberlite LA-2 は Rohm & Haas 社製を、トリ -n- オクチルアミン（以後 TNOA と表記）、及び塩化トリ -n- オクチルメチルアンモニウム（以後 TOMAC と表記）は広栄化学（株）製を、また、燐酸トリブチル（以後 TBP と表記）は大八化学（株）製をそれぞれ使用した。希釈剤としては、クリーンソル G（主成分：ドデシルベンゼン）は新日本石油（株）製を使用した。TOMAC 以外のアミンは使用前に 3kmol/m³ 塩酸と相比 O/A=1/1 にて分液漏斗中で 10 分混合し、塩酸塩に変換後使用した。

抽出操作は、基本的に相比 O/A=1/4、温度 25℃ にて、分液漏斗中で 10 分間振盪する方法で実施した。

ただし、抽出時に酸化する必要がある場合にはビーカー中で混合しつつ、酸化剤として 5% 次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬製）を添加して調整した。また、抽出時の塩化物イオン濃度を増大するには、塩化ナトリウム（和光純薬製、試薬特級）を使用し、pH の調整には水酸化ナトリウム（和光純薬製、試薬特級）を使用した。

イリジウムクロロ錯体の形態比較試験では配位子が全て塩化物イオンであるイリジウム (IV) イオンのクロロ錯体としては、和

Fig.1 Relation between Cl concentration and form of Rh³⁺-Cl⁻ complex. Fig.2 Relation between Cl concentration and form of Ru⁴⁺-Cl⁻ complex. Fig.3 Relation between Cl concentration and form of Pd²⁺-Cl⁻ complex.

光純薬（株）製、試薬一級のヘキサクロイリジウム (IV) 酸を使用した。

成分分析は全て ICP-AES で実施し、分析対象とする白金族元素としては、原料中に検出されないオスミウムは常に除外し、さらに、白金、パラジウムは予備試験の結果、常に > 99% 抽出されることが明らかであるため、原液を除き、分析対象から外した。

3. 実験結果、及び考察

3・1 クロロアコ錯体を抽出可能な抽出剤の選定

3・1・1 銅電解スライム塩素浸出液中のクロロ錯体の形態に関する研究 銅電解スライムの塩素浸出液中の塩化物イオン濃度は、前述の通り、最大約 3kmol/m³ に制限され、通常の白金族元素原料の浸出条件 (6-9kmol/m³) よりも塩化物イオン濃度が低い。そこで、銅電解スライム塩素浸出液中に存在するクロロ錯体の形態、化学的性質について研究した。

Table 2⁶⁻⁹⁾、及び Fig. 1 ~ 3 に示すように、3kmol/m³ 以下の

Table 3 Extraction rate of iridium from chlorine leach solution of copper anode slime and synthesized $(\text{NH}_4)_2 [\text{IrCl}_6]$ solution with TOMAC.

(TOMAC:20v/v% in Cleansol [®] G, T-Cl:1.2kmol/m ³ , pH:0.4, ORP>1000mV, 25℃)	
Preparation of Ir solution	Extraction rate(%)
Chlorine leach of copper anode slime	38.5
Synthesized	>85

Fig.4 Repetition of extraction of Rh, Ir, Ru with TOMAC from anode slime chlorine leaching solution.

塩化物イオン濃度では配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体は形成困難であり、さらに、ロジウム、イリジウム、白金はパラジウムに較べて著しく反応速度定数が小さい。例えば初期の形態が水酸化物の場合、OH と Cl との置換反応の活性化エネルギーが大きいため、反応時間内には錯安定度定数から推定されるクロロ錯体の生成が平衡に達しないと考えられる。

反応速度が小さいロジウム、イリジウム、白金の内、ロジウムは配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体を形成しても TOMAC や TBP に抽出されず、逆に白金はクロロ錯体が極めて抽出されやすいため、配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体でなくても抽出される可能性がある。そこで、イリジウムを対象にして錯体の形態による反応性の相違について研究した。

Table 2 より明らかなように配位子が全て塩化物イオンである 6 配位のクロロ錯体であるヘキサクロロイリジウム (IV) 酸イオン $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ は比較的容易に第四アンモニウム塩や TBP などに抽出される。試薬として市販されているヘキサクロロイリジウム (IV) 酸と錯体の形態が不明な銅電解スライムの塩素浸出液中のイリジウムのクロロ錯体について、ほぼ同じ条件下において TOMAC を用いて抽出を行った。結果を Table 3 に示す。試薬のヘキサクロロイリジウム (IV) 酸は残渣液中に検出できなくなるまで (>85%) 抽出されたが、銅電解スライム中の Ir は 38.5% しか抽出されず、塩化物濃度が < 3kmol/m³ の条件下で浸出された銅電解スライム浸出液中のイリジウムのクロロ錯体の形態はヘキサクロロイリジウム (IV) 酸イオンではないことが確認された。

そこで、さらに同一条件で、新しい抽出剤を用いて、5 回繰り返し抽出を行った。イリジウムと共にロジウム、ルテニウムも含めた結果を Fig. 4 に示す。イリジウム、ロジウム、ルテニウム共に、第 1 回の抽出では、比較的高い抽出率が得られたが、それ以降は抽出率の増大の程度は小さかった。即ち、Fig. 4 において、イリジウム、ルテニウム、ロジウムの第 1 回の抽出率はそれぞれ、38.5、73.7、28.0% であるから、多段抽出において、この抽出率が常に維持されると仮定すると、計算上の 5 回抽出率はそれぞれ、99.96、> 99.99、99.5% になるはずであるが、実際の抽出率は第 2 回以降低下し、それぞれ 69.2、86.0、52.0% しかなかった。し

Table 4 Extraction rate of rhodium, iridium, ruthenium from copper anode slime chlorine leach solution with various anion exchange extractants (%).(T-Cl:1.2kmol/m³, pH:1.0, O/A=1/4, Form of extractants : Chloride, 20v/v% in Cleansol[®] G)

Classification of extractant	Name of extractant	Rh	Ir	Ru
Primary amine	Primene JM-T	12	<1	44
Secondary amine	Amberlite LA-2	8	<1	47
Tertiary amine	TNOA	28	<1	70
Quaternary ammonium salt	TOMAC	28	39	74

たがって、銅電解スライムの塩素浸出液中には抽出可能な錯体と完全には抽出できない錯体とが共存し、抽出第 1 回において抽出可能な錯体の大部分が抽出除去された結果と考えられる。

3・1・2 クロロアコ錯体を抽出可能な陰イオン交換型抽出剤の選定 上記の結果より、銅電解スライムの塩素浸出液中の白金族元素は 6 配位の配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体 $[\text{MCl}_6]^{2-}$ (2~3) - を形成していない可能性が高いものの、Fig. 1~3 に示すような何らかのクロロ陰イオン錯体 $[\text{MCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2-}$ (2~3) - (図中では H_2O を省略) を形成している可能性が高い。

Table 2 に示すように白金族のクロロ錯体イオンの抽出に対しては、アミン類を代表とする陰イオン交換型の抽出剤が有効であり、特に、錯体の陰イオンの遊離酸については電気的中性であるため、溶媒和抽出剤の TBP が有効であることが知られている。ただし、TBP については、ロジウムに対しては殆ど抽出能力が無いので、主として陰イオン交換型の抽出剤について検討を行った。

陰イオン交換型抽出剤は、1 級アミン、2 級アミン、3 級アミン、4 級アンモニウム塩の 4 種に大別される。工業的に入手可能な陰イオン交換型抽出剤を調査した結果、一級アミンとしては Primene JM-T ((1,1- ジアルキル) モノアルキルアミン; R=C18 ~ C22), Primene81R ((1,1- ジアルキル) モノアルキルアミン; R=C12 ~ C14), 二級アミンとしては Amberlite LA-1 ((1,1- ジアルキル) ジアルキルアミン), Amberlite LA-2 ((1,1- ジアルキル) ジアルキルアミン; LA-1 のより分子量変動小), 3 級アミンとしては TNOA (トリ-n- オクチルアミン), Alamine336 (トリ-n- オクチルアミン: トリデシルアミン=2:1 の混合物), 4 級アンモニウム塩としては TOMAC (塩化トリ-n- オクチルメチルアンモニウム), Aliquat336 (塩化トリアルキルメチルアンモニウム; R=C8 ~ 10) の存在を確認できた。この中で入手が容易な Primene JM-T, Amberlite LA-2, TNOA, TOMAC を用い、銅電解スライム塩素浸出液の抽出を行った。その結果を Table 4 に示す。

アミンの級数が一から三級、さらに四級アンモニウム塩へと増えるにしたがい、級数に比例はしないもののロジウムでは 12 から 28%, イリジウムでは < 1 から 39%, ルテニウムでは 44 から 74% と抽出率が増える傾向が確認されたが、イリジウムは特に四級アンモニウム塩のみに対して 39% と特に高い抽出性を示した。アミンの塩基性を比較すると 1 級 ~ 3 級アミンは弱塩基であり、例えば pKa (=14 - pKb) 値 10) を比較すると $\text{CH}_3\text{NH}_2=10.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}=11.1$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}=10.8$ であり大差がない。一方、4 級アンモニウム塩基 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ は強塩基で pKa 値の測定は困難であるものの、Al 単体を溶解する程の塩基性から判断すると少なくとも pKa > 13 と推定される。ルイス酸-塩基の理論¹¹⁾より、強塩基には強酸が結合しやすいので、銅電解スライム塩素浸出液中に存在する白金族元素錯体は、遊離酸状態では強酸で (pKa < 1) であると推定される。

3・1・3 第四級アンモニウム塩の抽出挙動に影響を及ぼす化合物に関する研究 陰イオン抽出剤として、第四アンモニウム塩である TOMAC がイリジウム、ルテニウム、ロジウムに対し、最も高い抽出率を示すことが確認されたが、実用的なより高い抽

Table 5 Effect of TBP on extraction rate of Rh, Ir, Ru from chlorine leach solution of copper anode slime with TOMAC.(%T-Cl: 2.9kmol/m³, pH: 0.3, ORP: >1000mV, O/A=1/4, Without TBP: 20v/v% TOMAC in Cleansol® G, Presence of TBP: 50v/v% TOMAC)

Presence of TBP	Ir	Ru	Rh
0	7.1	74.2	32.4
50 v/v%	21.4	83.9	52.9

出率を得るには更なる改善が必要である。

抽出率を改善する代表的な方法として、溶媒和型抽出剤を有機相に添加し、金属イオンの配位水と置換する事により抽出を促進(協同効果)¹²⁾する方法が知られている。溶媒和抽出剤の内、効果が高い化合物としては電気陰性度が高い燐を含む化合物、例えば、TBP、TOPO(酸化トリオクチルフォスフィン)が知られているが、TOMACは既に粘度が高いため、固体であるTOPOを添加してより高粘度化することは実用上好ましくない。そこで、液体のTBPについて協同効果を確認した。結果をTable 5に示す。

TBPの添加によりイリジウムでは7.1%から21.4%、ルテニウムでは74.2%から83.9%、ロジウムでは32.4%から52.9%と明らかに抽出率が向上することが確認された。クロロアコ錯体は、しばしば親水性のアコ錯体を形成¹³⁾しているため、この錯体中の水分子がTBPと置換することにより、錯体の親油性が増大すると考えられる。

3・2 TOMAC、及びTBP混合物によるクロロアコ錯体の抽出反応に及ぼす因子に関する研究

TOMACにTBPを添加し、使用することにより、抽出率の増大が確認されたが、この混合抽出剤による抽出において影響を及ぼす因子について研究した。

3・2・1 塩素浸出時、及び抽出時における塩化物イオン濃度の影響 前記の通り(Table 2参照)、白金族のクロロ錯体の配位子置換速度定数は、その他の金属イオンと比較して著しく小さく、一度生成した錯体は容易に他の錯体には変化しにくい。したがって、より多くの配位子が塩化物イオンと置換したクロロ錯体を形成させるためには、白金族を含む原料を浸出する際に塩化物イオン濃度を極力高めることが有効と考えられる。しかしながら、塩化物、特に、塩酸濃度が上昇すると、原料中の不純物が浸出液中に溶出する問題点がある。

一方、銅電解スライムは含有するセレンにより塩素浸出時に塩酸が生成し、生成する塩酸濃度はスラリー濃度におおむね比例する。そこで、塩素浸出時には銅電解スライム濃度を増大させ、浸出後には通常スラリー濃度まで希釈する方法により、加水分解しやすい不純物は再び沈殿させ、浸出液中の不純物濃度を増やすことなく、浸出時のみ塩化物イオン濃度を高め、クロロ錯体生成、及び抽出率を増大できるか調査した。

白金族イオンのクロロ錯体は前記の通り配位子置換反応速度が小さいため、クロロ錯体の生成初期、即ち、原料となる銅電解スライムを高温、高濃度条件下で、極力全ての配位子を塩化物イオンに置換すれば、常温にて水で希釈しても、直ちにFig. 1-3に示すようなクロロ錯体の分解は進行しないと考えられる。

そこで、TOMAC、及びTBP混合物による抽出において、浸出時に塩化物イオン濃度を高め、希釈した場合と、初めから標準的なスラリー濃度より低いスラリーで浸出し、塩化物イオン濃度を抽出直前に高めた場合それぞれについて、抽出時の塩化物イオン濃度を同一にした条件下で、白金族元素の抽出時における分配比を比較した。

浸出時の塩化物イオン濃度とTBP、及びTOMACによる白金族元素の抽出率との関係をFig. 5(a)～(c)に示す。

(a) Relation between chloride concentration on chlorine leach of anode slime and extraction rate of Rh (T-Cl on extraction: 2.9kmol/m³).

(b) Relation between chloride concentration on chlorine leach of anode slime and extraction rate of Ir (T-Cl on extraction: 2.9kmol/m³).

(c) Relation between chloride concentration on chlorine leach of anode slime and extraction rate of Ru (T-Cl on extraction: 2.9kmol/m³).

Fig.5

浸出時の塩化物イオン濃度が7.9kmol/m³と十分に高い場合は、抽出後に希釈し、通常のスライムの浸出時に相当する2.9kmol/m³程度まで低下してもイリジウム、ルテニウム、ロジウムいずれも抽出率の改善が顕著であり、逆に、1.7kmol/m³と標準条件(2.9kmol/m³)の約半分の低い塩化物イオン濃度で浸出した場合は、抽出時の塩化物イオン濃度を標準濃度まで上昇させても、抽出率の上昇は低く抑えられた。例えば抽出第一回の抽出率を比較すると、塩素浸出時の塩化物濃度を7.9kmol/m³で浸出した場合は、1.7kmol/m³で浸出した場合とを比較するとイリジウム3.0倍、ルテニウム1.1倍、ロジウム3.1倍に上昇することが確認された。これらの結果より、塩素浸出時の塩化物イオン濃度上昇が、クロロ錯体の形成

Fig. 6 Relation between chloride concentration on extraction of Rh, Ir, Ru and extraction rate (T-Cl on leaching: 7.3kmol/m³).

Fig. 7 Relation between ORP on extraction of Rh, Ir, Ru and extraction rate (Leaching: T-Cl 7.3kmol/m³, Extraction: T-Cl 4.6kmol/m³).

を促進し、浸出率上昇に効果的であることが確認された。

配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体を形成している4価の白金族イオン $[MCl_6]^{2-}$ の場合、TOMAC 単独で抽出すると、水相中の塩化物イオン濃度の上昇に伴い白金族元素の分配比は低下する傾向がある。一方、TBP では塩化物イオン濃度が 4kmol/m³ 付近に分配比の最大値を持つ。常温では、Fig. 1-3 に示すような配位子の変化は進行しにくいいため、クロロ錯体と TOMAC との反応性自体が塩化物濃度により変化していると考えられる。そこで、配位子の大部分が塩化物イオンであるクロロ錯体を含む水溶液を対象とし、混合抽出剤の抽出時における塩化物イオン濃度の影響を調査した。

錯体の塩化物イオンの配位数を一定にするため浸出時の塩化物イオン濃度を 7.3kmol/m³ に統一し、抽出時の塩化物イオン濃度の影響を調査した。結果を Fig. 6 に示す。イリジウム、ルテニウムは抽出時の塩化物イオン濃度はあまり受けず、ロジウムは TOMAC 単独同様、塩化物イオン濃度上昇による、陰イオンの置換現象が確認され、即ち塩化物イオン濃度が 2.9kmol/m³ から 4.6kmol/m³ に増加すると抽出率が 21.4% から 4.8% に低下する傾向が見られた。

以上より、TOMAC、及び TBP からなる混合溶媒による白金族の抽出に及ぼす塩化物イオン濃度は、浸出時においては影響が大きく、配位子置換反応速度が遅い常温 (25℃) の抽出時には影響が小さいことから、配位子置換が困難であることが確認された。

3・2・2 抽出時における酸化還元電位の影響 一般に金属イオンは、価数が高いほどイオンを球とみなした場合の表面電荷密度が上昇するため、錯イオンの安定度は上昇¹⁴⁾する。そこで、白金族のクロロアコ錯体においても、酸化による錯形成促進、

Table 6 Effect of pH on extraction rate of Rh, Ir, Ru from chlorine leach solution of copper anode slime with mixture of TOMAC and TBP.

(% : 50v/v% TOMAC in TBP, T-Cl: 2.8kmol/m³, ORP: >1000mV, O/A=1/4)

pH	Rh	Ir	Ru
-0.52	14.3	18.2	89.6
0.22	19.0	27.3	87.3

Table 7 Effect of temperature and mixing time on extraction rate of Rh, Ir, Ru from chlorine leach solution of copper anode slime with TOMAC.

(% : 20v/v% TOMAC in Cleansol G, T-Cl: 1.2kmol/m³, pH: 0.4, ORP: >1000mV, O/A=1/4)

Temperature (°C)	Mixing time (min)	Rh	Ir	Ru
25	10	32.0	38.5	77.2
90	10	34.3	33.1	83.0
25	60	36.0	38.5	77.2

及びそれに伴う抽出率上昇が認められるか調査した。その結果を Fig. 7 に示す。

酸化還元電位が既にイリジウム、ルテニウム、ロジウム共に4価に酸化される 710 ~ 960mV vs. Ag/AgCl の範囲では、各イオンのクロロ錯体の抽出率に変化はないが、ルテニウムは 900 ~ 1000mV にかけて急激に抽出率が低下する現象が確認された。ルテニウム (IV) のクロロ錯体、例えば $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ では標準酸化還元電位が 1.4V¹⁵⁾ (1.2V vs. Ag/AgCl) 以上で酸化ルテニウム (VIII) に変化し、クロロ錯体としての性質は失われる。このため、1.0V vs. Ag/AgCl 付近でも酸化ルテニウム (VIII) への酸化が始まり、気体として系外から放出されることにより、ルテニウムのみ抽出率が低下したものと考えられる。

3・2・3 抽出時における pH の影響 銅電解スライムの塩素浸出においては、含有する金属の種類、形態、品位により浸出液の pH、酸濃度は大きく変動する。TOMAC などのアミン類は、陰イオン交換型の抽出剤ではあるが、塩酸濃度上昇により、金属錯塩と塩酸間で抽出の競争反応が起こり、抽出率が低下する場合がある¹⁶⁾。逆に TBP は溶媒和型抽出剤のため、酸濃度が極端に低下すると抽出不良になる。そこで、浸出液 (pH-0.52) を直接抽出した場合と、含有するアンチモンなどの加水分解が進行しにくい、pH0.2 付近まで中和した場合について、白金族元素の抽出率を比較した。結果を Table 6 に示す。中和した場合、ロジウムは 14.0% から 19.0%、イリジウムは 18.2% から 27.3% と増加し、一方、ルテニウムは 89.6% から 87.3% とほぼ同等であった。したがって、イリジウム、ルテニウムの抽出の主反応はアミンによる陰イオン交換であり、TBP の溶媒和の寄与は小さく、酸濃度が上昇すると白金族クロロ錯体と塩酸との競争抽出反応が進行すると考えられる。

3・2・4 抽出時間、及び温度の影響 TOMAC による白金族の抽出は陰イオン交換反応であるが、抽出反応に伴い、水溶液中の $[MCl_6]^{2-}$ が低減する結果、これを生成する方向に反応が進行する可能性がある。この反応が進行する場合、配位子置換反応は遅く、活性化エネルギーが大きいいため、抽出温度、抽出時間の影響を受けるはずである。結果を Table 7 に示す。なお、本試験では陰イオン交換への影響を純粋に評価するために、TBP 共存のない状態で比較を行った。

結果的に抽出温度が 25℃ から 90℃ に上昇しても、ロジウム、イリジウム、ルテニウムの抽出率の増加はそれぞれ、2.3、-5.4、5.8% にとどまった。抽出時間についても、10 分から 60 分に増加しても、ロジウム、イリジウム、ルテニウムの抽出率の増加率は、それぞれ、4.0、0、0% と、影響は少なく、塩化物イオン濃度が

低い状態では、一度生成したクロロアコ錯体を白金族錯体 $[\text{MCl}_6]^{2-}$ に変換することは、非常に困難であることが確認された。

4. 結 言

銅電解スライムの塩素浸出液から白金族元素を抽出分離するため、抽出剤、及び不純物分離、逆抽出に関する検討を行い、下記の知見が得られた。

- (1) 錯安定度定数から計算すると銅電解スライムの塩素浸出液のような 3kmol/m^3 以下の塩化物イオン濃度では、配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体を形成することは困難と推定される。実際、合成品のヘキサクロロイリジウム (IV) 酸イオンは TOMAC 単独で容易に抽出されるが、銅電解スライム塩素浸出液中のイリジウムは同条件下でも 39% しか抽出されず、大部分がクロロアコ錯体として存在していることが示唆された。
- (2) 白金族のクロロアコ錯体を抽出するためには、TOMAC に TBP を添加することにより抽出することが有効であり、配位子が全て塩化物イオンであるクロロ錯体であっても完全に抽出できないロジウムをも抽出可能である。
これは協同効果による作用と考えられる。
- (3) 抽出時における塩化物イオン濃度の影響は少ないが、塩素浸出時における塩化物イオン濃度の影響は大きいことから、白金族のクロロ錯体は配位子置換速度が非常に小さいため、高温の浸出時における塩化物イオン濃度が、錯形成に大きく影響すると考えられる。

- (4) 抽出時の ORP が $\geq 900\text{mV vs. Ag/AgCl}$ に上昇すると RuO_4 が生成する領域に達し、ルテニウムの抽出率が低下するため、白金族イオンの価数を 4 価に維持できる $\text{ORP} < 900\text{mV vs. Ag/AgCl}$ の条件下で抽出する必要がある。

References

- 1) E. Benguerel, G.P. Demopoulos, G.B. Harris : Hydrometallurgy, **40** (1996), 135-152.
- 2) Romulus Gaota and Sargon J., Al-Bazi: Talanta, **42** (1995) 249-255.
- 3) Francesco L. Bernardis, Richard A. Grant, David C. Sherrington: Reactive & Functional Polymers, **65** (2005), 205-217.
- 4) Richard A. Grant: Precious Metals Recovery and Refining, Proceedings of the Precious Metals Recovery and Refining Seminar of the International Precious Metals Institute at Scottsdale, Ariz, Historical Publication (1990) pp.7-39.
- 5) Richard A. Grant: Precious Metals Recovery and Refining, Proceedings of the Precious Metals Recovery and Refining Seminar of the International Precious Metals Institute at Scottsdale, Ariz, Historical Publication (1990) pp.7-39.
- 6) Seishiro Murata: *Bunseki Kagaku Binran* (Maruzen, Tokyo, 2001), p.675.
- 7) Journal of Chemical and Engineering Data, **11** (1966) 424-429.
- 8) D. S. Flett: Solvent Extract. Precious Metal Refin., IPMI Semin., London (1982), pp.145-168.
- 9) Erik Hogfeldt: Stability Constants of Metal-Ion Complexes Part A: Inorganic Ligands, Pergamon Press, (1983) pp.206-231.
- 10) Seishiro Murata: *Bunseki Kagaku Binran* (Maruzen, Tokyo, 2001), p.649.
- 11) Stanley H. Pine et al.: *Organic Chemistry Forth Edition, International Student Edition*, (McGraw-Hill, International Book Company, 1982) p.197.
- 12) Koji Honjyo: *Bunseki*, (1980), p.800.
- 13) E. Benguerel, G.P. Demopoulos, G.B. Harris : Hydrometallurgy, **40** (1996), 135-152.
- 14) Hitoshi Ohashi: *Sakukeisei Hannou*, (Nihon Bunseki Gakkai, Maruzen, 1974) p.81.
- 15) Francesco L. Bernardis, Richard A. Grant, David C. Sherrington: Reactive & Functional Polymers, **65**, (2005), 205-217.
- 16) Richard A. Grant: Precious Metals Recovery and Refining, Proceedings of the Precious Metals Recovery and Refining Seminar of the International Precious Metals Institute at Scottsdale, Ariz, Historical Publication (1990) pp.7-39.