レアメタルの溶媒抽出*

西 村 山 治**

Solvent Extraction of Rare Metals

Sanji NISHIMURA

1. は じ め に

レアメタルとはどのような金属か、その基準は従来からあいまいで、Rare Metals の同意語または同類語として Less Common Metals, Extraordinary Metals, Exotic Metals, New (Newer) Metals 等があり、我が国では新金属や特殊金属という名称がレアメタル（希小金属、希有金属、希金属）とほとんど同義語として通用されている。レアメタルに対する過去の定義で希有であった金属も、最近の目覚ましい選鉱、製錬技術の進歩、新規の用途開発により希有の範囲に入らなくなった金属も多々出現するに至っている¹⁾。

いずれにしても現在希小金属または新金属と称せられ、21世紀に向けて主たる成長工業として、また先端工業として目される原子力工業、電子工業、飛翔工業および新しい化学工業材として欠くことのできない金属のほとんどすべては（例えば、原子力工業に関しては、U, Th, Pu, Zr, Hf, Be, B, Nb, 電子工業に関しては、Ta, Nb, Rare Earth, Y, 白金族金属、Ga, Bi, Ge, As, 飛翔工業に関しては、Ta, Nb, W, V, Mo, Re, Cr, Ti, 新しい化学工業材としては、Ta, Nb, Zr, Ti など）、その製錬工程における抽出、分離、精製、濃縮工程などにおいて、溶媒抽出法を不可欠としてきている。

前記のすべてのレアメタル製錬と溶媒抽出法との関連を記述することは紙面上困難であるため、いくつかのレアメタル製錬における溶媒抽出技術を Table 1 に示した。さらに最近特記されるべきレアメタルの溶媒抽出について概述を行う。本稿で記されている以外のレアメタルの製錬における溶媒抽出に関しては、筆者の別の報告²⁾³⁾⁴⁾を参照していただきたい。

2. 最近の溶媒抽出法の利用と特色^{4)~8)}

金属製錬における溶媒抽出法の工業的応用は1940年代初期の U の精製に始まるが、以来希土類元素、W, Mo, Re 相互間の分離、Nb と Ta, Zr と Hf の分離等を基体とする希小金属の製錬における溶媒抽出法は、堅実な足取りでいくつかの新しいプロセスを開発してきたが、最近とくに Au を始めとする白金族元素間の相互分離、回収に関する溶媒抽出法とイオン交換樹脂法を駆使したプロセス開発には見るべきものがある。また現在ならびに将来におけるエネルギー的、材料的需要およびその資源的観点から、各種鉱石、brine、プロセス溶液からの Li, B, Ga, U などの分離、回収に関しては、過去から継続的な研究開発が続けられているが、最近いくつかの漸新なプロセスが開発されている。

選択性の高い安価な抽出剤の開発と溶媒抽出技術の進歩と相俟って、過去10年間に、Cu を始めとして Ni, Co, Zn らの一般金属の製錬工程において、溶媒抽出法はその重要な位置付けを示してきたが、近年ますますこの分野での応用面は拡大の一途を辿っている。ヒドロキシオキシム、オキシム誘導体のような Cu のみを選択的に抽出する抽出剤の開発により、湿式 Cu 製錬において溶媒抽出法はその重要な位置付けを築いたが、最近 Cu の場合と同様に Ni あるいは Co のみを選択的に抽出する新規な抽出剤、また混合抽出剤による協同効果を利用した新しい抽出系の開発研究が活潑に行われ、新しい分離プロセスの可能性が提案されている。また Cu 電解液から As, Sb, Bi らの除去、Ni 電解液の精製らに関して、溶媒抽出法の利用が試みられ、幾多の成果を挙げている。

溶媒抽出法の有する数々の特色を利用した、製錬残渣、プロセス溶液、酸洗廃液、fly ash らの二次的資源から有価金属の分離、回収は、省資源、リサイクリング的立場からすでに数多くの顕著な成果を挙げてきたが、最近とくに飛躍的な躍進を続けている電子工業との関連で、そ

* 昭和59年11月7日本会第73回例会において発表

** 関西大学工学部化学工学科教授

昭和59年9月20日受理

Table 1 各種希金属製錬における溶媒抽出技術

金属	原 料	浸 出		抽 出		洗 淨		逆 抽 出		生 成 物	備考
		浸 出 法	浸 出 液	抽 出 剤	抽出条件	洗 淨 剤	洗浄条件	逆 抽 出 剤	逆抽出条件		
Li	β -Spodumene (シリア輝石)	NaCl, Ca(OH) ₂ 10.8 ks, 523 K 加圧浸出	Li 62.5 kg/m ³ NaCl 187.9 KCl 1.7 CaCl ₂ 1.0	100%-pure n-butanol	O/A=1 90% 4 段			水	O/A=1	LiCl 99.60% NaCl 0.20 CaCl ₂ 0.10 KCl 0.10	(9)
	Salt brine (Searles Lake)	Salt brine Li 0.08 kg/m ³ , Na 145, K 29 pH 9.5-Na ₂ CO ₃ → pH 8		0.2 kmol/m ³ HFDMOD -0.1 kmol/m ³ TOPO- dodecane	O/A= 1/10 3 段	0.2 kmol/ m ³ HCl	O/A= 10/1 2 段	1 kmol/m ³ HCl	O/A= 10/1 1 段	回収率 LiCl 94%	(10)
B	Salt brine (Searles Lake)	Salt brine 1 重量 % Na ₂ B ₄ O ₇		polyol + ケロシン	O/A=2 1 段			H ₂ SO ₄	O/A= 10/1 4 段	6 重量 % H ₃ BO ₄	(11)
	Ascharite (B ₂ O ₃ -2MgO-H ₂ O)	HCl 373~378 K 1.8~2.4 ks	鉍石中 B ₂ O ₃ 95% MgO 85%以上	50% 2-ethyl-hexanol + ケロシン	353K			水(第1段)およ び NaOH (第2 段)	353K	Na ₂ B ₄ O ₇ および H ₃ BO ₄	(12)
Be	BeO 0.6%, F 2.7 Al ₂ O ₃ 10.4, Fe ₂ O ₃ 1.7 MnO ₂ 1.5, ZnO 0.3 CaO 4.8, SiO ₂ 64.2	H ₂ SO ₄ 338K 86.4ks	BeO 0.8 kg/m ³ , Fe ₂ O ₃ 1.1, Al ₂ O ₃ 6.8 Mn 0.4, ZnO 0.3 CaO 1.2, SiO ₂ 0.8 F 2.4 pH 0.5, emf 640 mV	0.5 kmol/m ³ D2EHPA + 0.5 kmol/m ³ primary decyl alcohol + ケロシン	A/O=2 318K 98% 7 段			3.5 規定 NaOH	O/A=3.5 2 段	Be(OH) ₂ BeO 純度 98% 以 上	(13)
V	尾鉍 鉄スラグ 石油灰	H ₂ SO ₄	溶液中の Fe → Fe ²⁺ V → V ⁴⁺ 250 mV 粉末鉄使用	6% D2EHPA + 3% TBP + ケロシン	6 段			H ₂ SO ₄ 140 kg/m ³	4 段 311~322 K	V ₂ O ₅ 純度 98%	(14)
	U-V 鉍	ソーダ焙焼, 水浸出 固-液分離後, H ₂ SO ₄ で pH 3		第3級アミン	3 段			ソーダ灰		ammonium meta vanadate	(15)
	Shale (頁岩)	H ₂ SO ₄ 浸出液 pH 2.5		0.075 kmol/m ³ -diti- decyl amine	A/O=4 3 段			1.5 kmol/m ³ Na ₂ CO ₃	O/A=8 2 段	ammonium meta vanadate	(16)
		ソーダ塩焙焼, 水浸出 KMnO ₄ → 800 mV pH 1.7		4.5% 第3級アミン+ 1.7% D2EHPA+1.4 %hepta decyl PA+ 1.3% primary decyl アルコール		5.5% H ₂ SO ₄ およ び 3% NaCl	共抽出され た Zn 洗浄	10% Na ₂ CO ₃			(14)
	煙灰および媒残渣	希 H ₂ SO ₄ 浸出液 SO ₂ → V ⁴⁺		20% D2EHPA+15% TBP	O/A=4 3 段 80% 298-313K			1.5 kmol/m ³ H ₂ SO ₄	3 段	逆抽出液から Na ₂ CO ₃ または NH ₃ により沈殿 回収	Sotex 法 (17)

金属	原 料	浸 出		抽 出		洗 淨		逆 抽 出		生 成 物	備考
		浸 出 法	浸 出 液	抽 出 剤	抽出条件	洗 淨 剤	洗浄条件	逆 抽 出 剤	逆抽出条件		
	titaniferous magnetite	22.5% Na ₂ CO ₃ 焙焼-NaOH 浸出 1298K, 10.8ks 363K, 7.2ks		0.2 kmol/m ³ Adogen 464 +10% isodecanol +shell 140 ケロシン	O/A=1.27 4 段	NaVO ₃	O/A=5 4 段	NH ₃ 10kg/m ³ および NH ₄ Cl 140 kg/m ³	混合槽 1 セトラー 1 遠心器 2	ammonium meta vanadate	(18)
	titaniferous 鉄鉱石	Na ₂ SO ₄ と 1523~1553K 焙焼, pH 8.6, 酸調整→珪酸塩除去 5~6kg/m ³ V+10kg/m ³ Cr		10% N-1923 (第1級アミン) +ケロシン	O/A=1.5 H ₂ SO ₄ 添加 1 段	sodium meta-vanadate	O/A=5~10 Cr 洗浄	(NH ₄) ₂ CO ₃ ある いは 1 kmol/m ³ Na ₂ O ₃	O/A=5~10 318K 1 段		(19)
Ge	含 Ge 材料	H ₂ SO ₄ 浸出 { H ₂ SO ₄ 120kg/m ³ , Zn 4.6, Ge 5.0, As 2.0, または Cu 0.3, Fe ²⁺ 60, Fe ³⁺ 2.0 HCl 浸出 { HCl 50, Ge, 3.5, As 4.0, Fe 0.5		LIX 63+ケロシン	O/A=1 4 段	水	O/A=10 2 段	NaOH 150 kg/m ³ (硫酸系) 130 kg/m ³ (塩酸系)	O/A=10 4 段	GeO ₂ (H ₂ O) sodium germanate	(20)
Ga	Ge 工場からの排出液	Ga 5.17 kg/m ³ , Fe 全量 60.09, Fe ³⁺ 4.0, HCl 190		10% TBP+25% isodecanol+Escaid 110	O/A=1.1 4 段	HCl 91kg/m ³	O/A=6 2 段 Fe ³⁺ 洗浄	HCl 15kg/m ³	O/A=9 4 段	Ga 99% 回収率 最終精鉱 Ga 50% ±50% H ₂ O, Ga/Fe=50	(21)
	Bayer 法アルミン酸ソーダ塩溶液	Al ₂ O ₃ 91kg/m ³ , Na ₂ O 185, Ga 300 g/m ³ , Al/Ga 比=160		8% Kelex100+10% n-decanol+ケロシン	O/A=1 323K	6 kmol/m ³ HCl	O/A=2 298K Na, Al 洗浄	H ₂ SO ₄ 1.5 kmol/m ³ 以上		Ga 純度 95% 主不純物 Al	(22)
Zr + Hf	Zr 66%, SiO ₂ 33 Hf 1.5~2.0 鉱石	973K, NaOH(1.4 g NaOH/g 鉱石) 3.6ks 溶融, 水 353K, 7.2ks HNO ₃ にて 5kmol/m ³ 酸調整, Zr 23 kg/m ³ , Hf 0.5, U 0.4		20% DBBP+Solvesso 150	O/A=3 3 段 Zr 抽出	3 kmol/m ³ HNO ₃	O/A=6 7 段 Hf 洗浄	水	O/A=1 10 段	Zr 生成物 Hf~100 ppm U~200 ppm	(23)
	Zr 鉱石	H ₂ SO ₄ 浸出 0.5 kmol/m ³ 以下でも可		TOA あるいは TIOA + tri-decyl alcohol + ケロシン	Zr 抽出	希 H ₂ SO ₄	Hf 洗浄	Na ₂ CO ₃ あるいは (NH ₄) ₂ CO ₃	pH 7.5 以上		(24)
	ジルコン砂	HCl 処理 チオシアン化錯体として存在する Zr と Hf を含む HCl 水溶液		イオシアン酸で飽和された MIBK	4 つの抽出 塔で向流抽出 Hf 抽出	3.6~3.9 規定 HCl	3 つの洗浄 塔 Zr 洗浄	H ₂ SO ₄ 5 規定		Hf 水酸化物 28% NH ₄ OH 添加 pH 9~10	(25)
	ジルコン砂	NaOH, 1023K, 水洗 12 規定 HNO ₃ 溶解, Zr 100kg/m ³ , Si 7~8, Hf 2, HNO ₃ 7.5 規定		50% TBP+ケロシン	O/A=4 脈動塔 Zr 抽出	4.5 規定 HNO ₃	Hf 洗浄	水			(26)
Ta + Nb	タンタル石 コロンバイト	-200 mesh の鉱石 70% HF, 57.6~86.4 ks 溶解		MIBK	Ta, Nb 共抽出	H ₂ SO ₄	Fe, Mn, Ti Zr, Si 洗浄	希 H ₂ SO ₄ 水	Nb 逆抽出 Ta 逆抽出	KF 添加 K ₂ TaF ₇ 電解 Ta	(27)
	Ti-Nb-Ta 鉱石	H ₂ SO ₄ 処理, H ₂ SO ₄ 340~400 kg/m ³ , (NH ₄) ₂ SO ₄ 180~200, Nb ₂ O ₅ 7~15, Ta ₂ O ₅ 0.5~1.5, TiO ₂ 3~4		cyclohexanone (HF を含む)	第1抽出塔 Ta, Nb 共抽出 第4塔 Nb 抽出	H ₂ SO ₄	第2塔 Nb 洗浄	弗化アンモニウム	第3塔 Ta 逆抽出 第5塔 Nb 逆抽出	NH ₃ で沈殿回収	(28)

金属	原 料	浸 出		抽 出		洗 淨		逆 抽 出		生 成 物	備考
		浸 出 法	浸 出 液	抽 出 剤	抽出条件	洗 淨 剤	洗浄条件	逆 抽 出 剤	逆抽出条件		
W + Mo	Scheelite 精鉍	熱 HCl 浸出, W 酸沈殿, 11 規定 NH ₃ とかす, 結晶母液 pH 8, WO ₃ 70~110 kg/m ³ , Mo 3~10, SiO ₂ 2~4 → HCl で pH 3~3.5		10% D2EHPA + 2% 2-ethyl-hexanol-dodecane	Mo 抽出 2~3 段, W 抽出 4% JMT + 4% 2EH 4 段	HCl (pH 2)	W 洗浄	2 kmol/m ³ (NH ₄) ₂ CO ₃ 0.5 規定 NH ₄ OH	Mo 逆抽出 W 逆抽出		(29)
		WO ₃ 100 kg/m ³ を含む W 酸ソーダ溶液を H ₂ SO ₄ で pH 4 さらに H ₂ SO ₄ 150 kg/m ³ 添加		Alamine 336	3 段 W 抽出 Mo 共抽出			NH ₄ OH 60 kg/m ³	2~2 段 W 逆抽出	W 酸アンモニウムとして沈殿回収. Mo は可溶性 Mo 酸アンモニウム	(30)
Re	MoS ₂ 焙焼ダスト	338 K, 水浸出, 母液 333 K 加熱, sodium chlorate 添加, NaOH 添加, 澄清液: Re 1 kg/m ³ , Mo 16, Cu 0.03, Se 0.03, pH 12		5% Aliquat 336 + 5% 第 1 級 decyl アルコール + ケロシン	6 段			1 kmol/m ³ HClO ₄ + 1 kmol/m ³ (NH ₄) ₂ SO ₄	6 段	逆抽出液 Re 13 kg/m ³ Mo 0.01	(31) (32)
Au	Ni, Cu 製錬からの 陽極泥	Au 4=6 kg/m ³ , Pt 25, Pd 25, Rh, Ru, Ir 少量, Sn, Te, Sb, As, Bi, Cu, Ni, Fe ら全部 ~20 kg/m ³ , HCl 3 kmol/m ³ , 全塩化物 6 kmol/m ³		100% dibutyl carbitol	A/O=6 1 段	1.5 kmol/m ³ HCl	O/A=1 3 段 一般金属洗浄	稀酸	363K		(33)
Eu	bastnasite 浮選精鉍	900F, 10.8 ks ばい焼, 30% HCl 浸出, 希土類 100 kg/m ³ , Eu 0.2, pH 1.0		第 1 抽出 10% D2EHPA + ケロシン	5 段 抽出残液 (La, Pr, Nd)			4NHCl	O/A=1 4 段		(28)
				第 2 抽出 D2EHPA	Eu 精製 O/A=1.2 5 段			5NHCl	O/A=8 4 段		
Gd + Sm	Eu 第 2 サーキット からの Gd-Sm 溶液			D2EHPA	Gd 抽出 10 段			HCl	5 段		(28)
Y	xenotime	573K, 濃 H ₂ SO ₄ 3.6~7.2 ks		30% D2EHPA + Shellsol T	4 段 抽出残液 (La, Ce, Pr)			1.5N HNO ₃	4 段 逆抽残液 (Nb, Tb) (Sm, Gd)		(28)
								6N HNO ₃ Y 逆抽出	8 段 逆抽残液 (Yb, Lu) (Fe ³⁺ , Th)		

のエッチング廃液から、有価金属の回収ならびにエッチング液の再使用のプロセス開発が行われ、また石炭による火力発電時に排出される大量の coal fly ash から有価物、とくに Al_2O_3 を溶媒抽出を利用して回収しようとするプロジェクトが欧米各国で集中的に行われ、いくつかのプロセスルートが発表されている。fly ash に炭素を加えて塩化し、生成塩化物を浸出した液から溶媒抽出により Fe, Al, Ti の分離、回収プロセスも開発され、従来溶媒抽出法と関連のなかった Al, Ti の回収に応用分野を拡大したことはとくに注目に値する。

上述のような溶媒抽出法に基づく数々のプロセス開発が最近行われてきたが、酸洗廃酸から酸洗酸の回収、再利用ならびに高純度酸化鉄粉の回収プロセスの開発により、鉄鋼業との間に密接な関係ができたことは、今後溶媒抽出法のこの分野での大きな潜在性を考えるとき、とくに特筆される快挙である。

従来、溶媒抽出法は各種鉱石ならびに固形状の二次的資源の浸出が、鉱酸を基体として行われてきたので、酸性浸出液からの対象有価金属の抽出、分離、回収が主体をなしてきたが、近年バイヤー法におけるアルカリ性のアルミン酸ソーダ液からの Ga の抽出回収、ラテライト鉱、マンガン団塊らのアンモニア浸出液から有価金属の抽出回収、アルカリ性シアン化物溶液から Au の抽出回収らの諸問題から、アルカリ性溶液から有価金属の抽出、分離、回収に関して、適切な抽出剤の開発研究ならびにプロセス開発が活発になってきたことも刮目に値する。

3. レアメタルの溶媒抽出

3.1 金⁴⁾³³⁾

Au の精製は主に選択的浸出と沈殿技術を含む古典的な化学処理法によってきた。Au は王水あるいはアルカリ性シアン化物浸出によってとかれる。王水を用いると Au と共に Pt および Pd もとける。一方、Rh, Ru, Ir および Ag は残渣中に残る。従来法による Au 精製は王水で溶解、 FeSO_4 による Au の選択的沈殿および電解により、高品位の Au が得られるが、 FeSO_4 の汙液への大量の導入により、その後の Pt 金属の分離が不可能となり、また SO_4^{2-} の排水問題を生じ、操業規模に比して電解は時間がかかり、労働力を要する操作である。

英国の International Nickel 社は溶媒抽出による Au の抽出回収工場を工業的規模で操業し、上述の欠点を克服している³³⁾。供給原料は INCO の Ni, Cu 製錬から発生する陽極泥で、供給王水液の組成は、Au 4~6 g/l, Pt 25, Pd25, Rh, Ru, Ir 少量, Sn, Te, Sb, As, Bi, Zn, Pb, Cu, Ni, Fe らは全部で約 20 g/l, HCl 3M, 全塩化物濃度 6M, 抽出に際して HNO_3 の濃度は 0.1M 以下に制御している。100% Dibutyl carbitol (diethylene glycol dibutyl

ether) が抽出剤として用いられ、 $\text{A/O}=6$, 1 段抽出、白金族金属は抽出されない。1.5M HCl で $\text{O/A}=1$, 3 段で、共抽出された一般金属 (3M HCl では Ti^{4+} 約 70% Fe^{3+} 約 30% 共抽出される。 As^{3+} , Sb^{5+} , Te^{5+} も少量共抽出される。) が洗浄される。有機相中の Au は 90°C でシュウ酸との接触で還元され、粒状の Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, 10 ppm 以下の高純度 Au 粉として回収される。抽残液中の Au は 10 mg/l 以下である。このプロセスの主な問題は水相への抽出剤の溶解度 (20°C で水中へ約 0.3%) で、抽出、洗浄、逆抽出工程における溶媒損失は約 4% である。抽出剤の劣化は逆抽出還元工程でおこなない。

シアン化物溶液から Au の抽出は 1976 年と 1980 年の ISEC でレビューされている。これらのレビューから、アミンについては第 3 級アミンと第 4 級アミンのみが研究された。ソ連の研究者は Au は低い pH 値でエーテル、アルコール、ケトンおよびアルデヒドによって H Au (CN)_2 として抽出されることを示した。しかし、第 4 級アミンより他のすべての抽出剤は pH 8 あるいはそれより小さい pH 値を必要とする。このことは遊離したシアン化物イオンを含む溶液から Au の抽出剤として適さない。遊離シアン化物が存在する高い pH 値のシアン化物溶液から Au を選択的に抽出できる抽出剤の開発研究のため、アルカリ性シアン化物溶液から Au の溶媒抽出が研究された⁴⁾。

TBP は全 pH 範囲で Au のすぐれた抽出剤であるが、0.5M をこえる広範囲なイオン強度の調整を必要とする。アルキルアミンは 8 より小さい pH 値を必要とし、プロセスの点で興味がある pH 9~11 の高い pH 値での Au のアミン抽出に対しては、アルキル鎖の長さおよび構造はその塩基性にごく僅かの影響しかもたないので、アミンの塩基度を変えるために他のアプローチが必要となった。アミンの塩基度は TBP の添加によって制御でき、10.5 はほど高い pH 値で Au はアミンによりよく抽出できる。アミンの塩基度は非プロトン性有機希釈剤中におけるよりも、水中における方がはるかに大きい。例えば第 2 級アミンは水中で約 11 の pK_a 値をもつが、一方トルエン中で 5~7 である。塩基強度の増大はアミンあるいはアミン塩と溶媒和する水の能力に関係すると考えられる。従って水の含有量を増加することによりアミンの塩基度を増大でき、有機アミン抽出剤中の水はアミンと溶媒和する。TBP は有機相中に $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の形で水を抽出するので、TBP をアミン抽出剤の改質剤として添加すると、有機抽出剤中に水が抽出されアミンの塩基度は、水との溶媒和により改善され、より高くなり遊離シアン化物を含むアルカリ溶液から Au 抽出を可能にする。

3.2 白金族金属^{5)34)~36)}

白金族金属の回収は現在工業的規模で下記の 3 工場が

Table 2 Summary and Comparison of the Three Commercial Flowsheets

Lonrho	Au/Ag Precipitation		Pt/Pd SX	Os Distillation	Ru SX	Rh SX	Ir SX
MRR	Ag pptation	Au SX	Pd SX	Os/Ru Distillation	Pt SX	Ir SX	Rh SX
INCO	Ag pptation	Os/Ru Distillation	Au SX	Pd SX	Pt SX	Rh ?	Ir ?

操業されている。各工場のフローシートの概要と比較が Table 2 に示されている。表から明かなように各工場では選ばれたフローシートおよび各種金属の回収の順序、回収法は、供給原料、貴金属の相対的賦存量、一般金属による貴金属精鉱の汚染度と関連する。一般に Ag は沈殿により、Au は溶媒抽出により (Lonrho を除く) 分離回

収される。白金族金属に関しては、Os と Ru は蒸留により (Lonrho は Ru を溶媒抽出)、Pt と Pd は溶媒抽出により分離回収されるが、Rh と Ir は溶媒抽出またはイオン交換樹脂法により分離回収される。わが国でも石福金属、第三金属らが溶媒抽出により、一部の白金族金属を効果的に抽出分離回収している。

Fig. 1 INCO'S solvent extraction process.

Fig. 3 Schematic outline of the Lonrho precious metal process in south africa.

的な全く異なるプロセスルートを操業している。そのフローシートは Fig. 3 に示される。NIM によって開発された研究を基礎としたプロセスは溶媒抽出とイオン交換樹脂法の両法を使用している。

最初 Pt と Pd の両方をアミンで共抽出する可能性が研究されたが、第 1 級アミンと第 2 級アミンでは Pd の不可逆抽出がおこり、また第 3 級アミンでは Pt と共に

Pd の逆抽出が困難となった。その後の研究で Amberlite LA-2 と Chloro acetic acid との反応で容易につくることができる第 2 級アミンの酢酸誘導体 (R_2NCH_2COOH) はもとのアミンと本質的に同一の抽出特性を有し、しかも逆抽出特性も秀れ、有機相中における Pd の残存の問題はおこらない。1976 年以来南アフリカにおける商業的単位の操業は直径 75 mm、高さ 6 m の脈動充填塔で 20l/hr の供給液を処理している。逆抽出も脈動充填塔で HCl を用いて行われている。

蒸留により O_3 を O_3O_4 として除去後, Ru も又第3級アミンにより nitrosyl ruthernium 錯体として溶媒抽出で回収される。Ir は共抽出をさけるために Ir^{3+} に保たれる。抽出は脈動充填塔で行われ, その後10%NaOHで回分式で逆抽出される。アミン溶媒は NaOH 逆抽出後, 抽出のために HCl 形に再変換される。

Rh は Ru 回収抽残液から強塩基性樹脂で回収される。
Ir は SO₂ で飽和された水で選択的にその樹脂から溶離される。Ir を TBP による溶媒抽出で回収するためには、Ir³⁺ を Ir⁴⁺ に再酸化する必要がある。

3.3 ウラン^{6) 37)}

現在U抽出の大部分は鉍石の H_2SO_4 浸出、溶媒抽出あるいはイオン交換樹脂法による精製、その後Uの沈殿によっている。これらのプロセスは商業的に成功しているが、尾鉍中にほとんど全ての放射性核種 (Ra^{226} , Pb^{210} , Th^{232}) をのこす。このことは主に環境的な問題に関連

Fig. 4 Flowsheet of uranium extraction by using TOPO extractant.

最良の抽出剤として、HBiDiBOPP (R=Dibutoxy 1, 3 propyl 2, (C₄H₉-O-CH₂)₂CH-, Hydrogen Bis Di But Oxy 1, 3 Propyl 2 Phosphate) がその合成の容易さおよび低コストから選ばれた。

HBiDiBOPP/DinHMOPO 混合物は同じ中性および酸性試薬濃度において、D2EHFA/TOPO-混合物よりも3倍Uを抽出する。両者は液体で有機相中で完全に混合し、その工業的使用を容易にする。湿式リン酸中のU回収に関して、従来より効果的なプロセスが開発され、フローシートは Fig. 5 に示される。

3.4 リチウム⁷⁾³⁸⁾

今日、Li の回収はほとんど鉱石中からであるが、海水中にも海水 1 l あたり 2×10^{-4} g 程度の Li が含まれており、海水の淡水化により得られる brine から Li の回収は将来有望であると考えられる。Salt brine から溶媒抽出による Li の回収については筆者の別報²⁾を参照していただきたい。

最近 Dead Sea から Li の製造、約 90 ppm Li を含む油田水から Li 回収に関する研究は、現在また将来における Li の需要増大を考えると興味深い。

Dead Sea brine から Li 製造のフローシートは Fig. 6 に示される³⁹⁾。沈殿工程では Dead Sea brine と溶媒抽出工程からの AlCl₃ を大量に含む抽残液およびいくらかの make up の AlCl₃ を混合し、さらに pH を 6.8~7.0 に保つために Ca(OH)₂ スラリーを加える。シックナー、戸過で分離された固相濃縮物は3段向流洗浄系で水で洗浄し、可溶性塩 MgCl₂, CaCl₂ を除去し、洗浄工程から

の最終濃縮物はつぎの組成をもつ。Al₂O₃ 3.68%, Mg Cl₂ 0.6, Li₂O 0.18, CaCl₂ 0.1 (K+Na)Cl 0.05, 残部 H₂O, Al₂O₃: Li₂O モル比は 6:1。HCl で濃縮物をとかし、つぎの組成をもつ brine を生ずる。AlCl₃ 79 g/kg, MgCl₂ 4.9, LiCl 4.1, CaCl₂ 0.8, (K+Na)Cl 0.4。

Li 塩化物はもし塩化物イオン濃度が十分に高く、水の活量が十分に低いと、水と混和しないアルコールあるいは類似の溶媒によって塩化物を含む水溶性 brine から抽出できる。抽出の選択性は存在する陽イオンに依存する。HCl の最小量で Li aluminate 濃縮物をとかし、可能な限り最大の含有量を有する brine に濃縮することが必要である。Iso amyl alcohol による D_{Li}Cl (LiCl の分配比) は 2~5M AlCl₃ では 0.016, Dead Sea の最終 brine (4M MgCl₂, 1M CaCl₂) からでは 0.66 である。n-hexanol, 2-ethyl hexanol, MIBK も iso amyl alcohol とほぼ同じ結果が得られる。MgCl₂ は LiCl と共抽出されるが、AlCl₃ はほとんど共抽出されない。従って n-hexanol, 2-ethyl hexanol あるいは MIBK のような適当な溶媒の1つを利用する溶媒抽出によって、濃厚 brine から LiCl は AlCl₃ から分離される。Li を含まない AlCl₃ brine 抽残液は沈殿工程に再循環される。溶媒抽出工程から得られた LiCl 水溶液は、商業的に必要な他の Li 塩あるいは脱水和物をつくるために使用される。また熔融塩中で電解して Li 金属をつくる。Li 金属を年 50 吨製造する場合の製造コストは Li kg 当り 30 ドルで、この製造コストは現在の売値 (30 ドル/kg) と比較できる。

Li の資源としての brine の組成を次表に示す。

	%							
	Li	Na	K	Mg	Ca	SO ₄	Cl	Br
Clayton Valley (Nevada)	0.03	7.5	1.0	0.06	0.05	0.75	11.7	0
Salar de Atacama (Chile)	0.147	7.6	1.93	0.86	0.023	1.48	16.31	0
Smackover brines (Austria)	0.009	1.8	0.07	0.005	0.07	0.005	2.9	0.004
Great Salt Lake (Utah)	0.006	7.0	0.4	0.8	0.03	1.5	16.0	0
Dead Sea (Israel)	0.002	3.0	0.6	4.0	0.3	0.05	16.0	0.4

オーストリアの油田水は約 90 ppm の Li を含み、上表から判るように Na が主成分であるので、Na から Li の分離が主たる問題であり、太陽による蒸発工程なしにこのプロセスができるかが研究主題となった⁷⁾。

Li 抽出のためにいろんな溶媒抽出プロセスが考えられた。陽イオン交換剤である Versatic 911 あるいは Bis-2-ethylhexyl phosphoric acid (HDEHP) の使用は、その高価な再生コストのために使用できない。大容量のしかも低コスト材料をプロセスする分野への経済的なアプローチは中性の抽出系の使用のみが可能と考えられる。

中性の抽出系を分類すると、1) アルコール、ケトン、

2) クラウンエーテル、3) 混合イオン抽出剤。1) に属する安価な抽出剤 MIBK, 2-ethylhexanol を使用するいくつかのプラントは操業中であるが、その水中への大きい溶媒損失はその応用を制限する。クラウンエーテルについてはアルカリ、アルカリ土類金属の抽出への利用が広汎に研究されている。実用的にはその高い溶媒損失および有機相への制限された溶解度からの多くの問題が存在する。混合抽出剤に関しては、第1級アミンとカルボン酸の混合抽出剤系による陽イオン抽出順序は Ca>Mg>Li>Na>K、陰イオンの抽出順序は NO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻。アミン成分の有効性は第4級>第1級>第2級>第3級、

Table 3 Lithium recovery with mixed ionic extractants from Austrian oilfield smackover brines (20°C, O/A=1, diluent: Shellsol AB)

ppm org.	Li	Na	Mg
0.5 m Primene JMT, 0.5 mV911	0	13	3
0.5 m Primene JMT, 0.5 mHDEHP	4	196	45
0.5 m Primene JMT, 0.5 mHoef 3239	5	239	67
0.5 m Primene JMT, 0.5 m Cyanex 272	2	93	61
0.5 m Aliquat 336, 0.5 mCyanex 272	14	1630	80

酸成分の有効性はカルボン酸>アルキルリン酸>アリルスルホン酸。

オーストリアの Technical University Graz の研究は、Phosphoric acid として HDEHP はよい Li の抽出剤で D 値は約 1 であったが、有機相の loading が大へん低く、さらに Phosphonic acid として HOEF 3239, Phosphinic acid として CANEX 272 を等モル数の Primene JMT (第 1 級アミン) と混合した混合抽出剤による smack over brine 抽出の結果は Table 3 に示される。有機相の loading は小さいが、良好な分離が得られる。Na:Li モル比約 100 の水相から、モル比約 1 の有機相が得られる。使用されたクラウン化合物のみでは Li の loading は低くすぎ、混合イオン抽出剤は Li 回収に関して可能性を提供するようであるが、太陽による予備的蒸発工程による濃縮なしに、非常に希薄な油田 smack-over brine から Li を得ることは困難であるが、混合イオン系へのクラウンエーテルの添加は可能性をのこすと報告している。

3.5 ポロン^{83, 39)}

ISEC '80 で中国の上海化学工業技術大学と硼砂工業の研究者は、中国の北東に広く産する ascharite ($B_2O_3 \cdot 2MgO \cdot H_2O$) 鉱石から HCl 浸出、溶媒抽出法 (50% 2-ethylhexanol 抽出剤) により H_3BO_3 と MgO の回収を報告している³⁹⁾。さらに ISEC '83 で中国北東部の最大のボロン鉱床 ludwigite (Mg, Fe^{2+})₂ Fe^{3+} (O_2/BO_3) の処理法を発表している。鉱石は -60 mesh に粉碎し、全金属酸化物を中和するに必要な量の約 20% 過剰の HCl (6N 以上) で、100~105°C で 60 分処理すると、95% 以上の分解率が得られる。ludwigite の組成および浸出液の組成は次表に示される⁸⁾。

ludwigite の 組 成

	B_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	灼熱損失
ludwigite (理論値)	18.1	40.5	41.4				
試 料	12.9	17.0	43.4	2.2	0.6	9.1	14.5

浸 出 液 の 組 成

	H_3BO_3	$MgCl_2 + CaCl_2$	$FeCl_3$	HCl
g/l	31.8	277	51.3	0.95N

2-ethylhexanol は硼酸と $FeCl_3$ の両方を抽出し、分離効率もかなり大きい、できれば抽出剤がどちらか 1 つのみを抽出し、他を抽出しないことが望ましい。D2EHPA および TBP のような商業的な抽出剤は高酸度の HCl 溶液から Fe^{3+} のみを抽出するが、酸度が低くなると抽出特性は急速に低下し、さらに Fe^{3+} の逆抽出は困難である。 Fe^{3+} 抽出剤としての DBSO (Dibutyl Sulfoxide) は水と部分的に混合し、抽出の間に相の大きい容積変化を生じ、このことは抽残液および逆抽出液中の抽出剤の回収のための付加的工程を必要とし、プロセスコストを増大する。予備実験は DOSO (Dioctyl sulfoxide) は Fe^{3+} を抽出するが、硼酸を抽出しないことを示した。DOSO の融点は 71°C であるので、室温で液状に保つためには希釈剤の使用が必要で、キシレンは溶解度、分配係数、揮発性および引火点らの特性から最良の希釈剤である。

D_{Fe} は温度の強い影響をうけ、低温ほど抽出され易い。低い $MgCl_2$, $CaCl_2$ 濃度 (≤ 100 g/l) では 0.1M DOSO の抽出特性は $D < 0.01$ と非常に低いが、塩化物濃度が高くなると塩析効果のために急速に増大する。 H_3BO_3 の存在もまた僅かではあるが $FeCl_3$ の抽出を増大する。D2EHPA 中に抽出された Fe^{3+} の逆抽出に比して、DOSO 中の Fe^{3+} は pH1~2 の酸調整された水相により、A/O=1/5 で 60% 以上の $FeCl_3$ を逆抽出できる。この低い pH 値では $FeCl_3$ は加水分解することなしに水溶液中に存在し、操業の困難性はなくなる。逆抽出率は温度の上昇と共に上昇する。等温抽出、逆抽出曲線から得られる理論段数は、水相：浸出液、有機相：0.4M DOSO の抽出工程では、O/A=2, 50°C で 2 段である。水相：pH2, $FeCl_3$ 26 g/l, 有機相：0.4M DOSO の逆抽出工程では、A/O=1/5, 50°C で 4 段である。

$FeCl_3$ 抽出工程からの抽残液は H_3BO_3 と $MgCl_2$, $CaCl_2$ のみを含むので、Ascharite の分解から得られた溶

Fig. 7 Flowsheet for recovery of boric acid from the solution containing H_3BO_4 , $FeCl_3$, $CaCl_2$ and $MgCl_2$.

液と類似しており、同様のプロセスで処理されフローシートは Fig. 7 に示される。

3.6 アンチモンおよび砒素⁴⁰⁾

Schulze と Reinhold はいろんな酸性リン酸塩エステルが Cu 電解液から Sb を除くのに効果的であるが、しかし As を抽出しないことを見出した。Giganov らは TBP により Cu 電解液から As が抽出されるが、Sb は除去されないことを示した。Royston と Hunter, 永井, 高橋らも TBP による As^{5+} の抽出を報告している。As か Sb のいずれかが抽出できる抽出剤は見出されてきた。Cohen は Cu 電解液から Sb と As とを同時に抽出し、逆抽出工程で両者を分離するプロセスを発表している。フローシートは Fig. 8 に示される。

抽出剤は 40% Aliquat 336, 希釈剤は 2-ethylhexanol である。有機相中に共抽出された As と Sb の中、As は $0.5 NH_4SO_4$ によって逆抽出されるが、Sb は希硫酸によって逆抽出されない。しかし Sb は 5% (重量) NH_4

OH 水溶液によって有機相から逆抽出される。アンモニア水溶液は Sb と同様に As も Aliquat 336 から逆抽出するので、両者の分離を達成するにはアンモニアによる逆抽出前に、酸による逆抽出で As を除去することが必要である。

逆抽出工程の As を含む酸に $CuSO_4$ を加え、アンモニアによる中和および空気酸化により As は tetracupric arsenate として沈殿回収される。逆抽出工程からの Sb を含む塩基性水溶液に H_2SO_4 を加え中和することにより、Sb は Sb_2O_3 として沈殿回収される。Aliquat 336 は陰イオン交換特性を有するので、As と Sb は陰イオン錯体の形で存在すると考えられる。 Sb^{3+} は $SbOSO_4^-$ ($1 \sim 18MH_2SO_4$ 中), Sb^{5+} は同じ H_2SO_4 濃度範囲で $Sb_3O_9^{3-}$ の錯体が知られているが、As に対しては類似の形は知られていない。Cu 電解液中で Cu は陽イオンとして存在するので、Aliquat 336 により抽出されない。

Fig. 8 Process for Recovery of Antimony and Arsenic from Copper Electrolyte via Extraction with Aliquat 336

4. おわりに

レアメタルの製錬工程において、溶媒抽出は抽出、分離、濃縮、精製の諸工程で、非常に重要なしかも不可欠の単位操作として、すでに商業的規模でのその位置付けを示してきた。さらに最近の抽出技術と安価な選択能力の高い溶媒の開発と相俟って、一般金属の製錬工程においても重要な単位操作となってきた。

また、資源枯渇に対する手段として、資源の再開発、すなわち、低品位鉱、新資源、副産物らの未利用資源の再開発および資源のリサイクリングが考えられるが、資源の再開発およびリサイクリング分野との関連においても、溶媒抽出法の応用はすでに幾多の顕著な成果をあげ、今後この分野でますます大いなる発展が期待される。

しかし、他のすべての技術と同様に、必らずしも、オールマイティーの技術ではなく、ここ数年間に技術的にも経済的にも大きな飛躍をとげつつあるが、商業的にはまだまだ研究開発されねばならない問題が残されており、また当然のことながら、他の技術、例えばイオン交換樹脂法、電解法、逆浸透法、膜技術、活性汚泥法らと組合せ、プロセスとして最も適したトータルシステム技術を構成することにより、その有効性は一層発揮され、応用分野はさらに拡大することが考えられる。

参考文献

- 1) 明石和夫：学振非鉄冶金第69委員会第6回シンポジウム、レアメタルの製錬とその周辺技術の進歩に関する展望、(1981)、1-1.
- 2) 西村山治：同上(1981)、2-1.
- 3) 西村山治：日本金属学会会報、21(1982)、311.
- 4) M. B. Mooiman, et al.: ISEC '83, Denver, (1983), 530.
- 5) D. S. Flett: 3rd International Symposium on Hydrometallurgy, Atlanta, (1983), 39.
- 6) G. M. Ritcey et al.: ISEC '83, Denver, (1983), 40.
- 7) H. J. Bart et al.: *ibid.*, (1983), 201.
- 8) Y. D.-Yue et al.: *ibid.*, (1983), 405.
- 9) G. G. Gabra and T. E. Torma: Hydrometallurgy, 3 (1978), 23.
- 10) F. G. Seeley: J. inorg. nucl. Chem., 38 (1976), 1049.
- 11) R. K. Klopfeustein and D. S. Arnold: J. Metals, 18 (1966), 1195.
- 12) Y. F. Su and D. Y. Yu: ISEC '80, (1980), 80-57.
- 13) R. O. Dannenberg et al.: USBM RI-6469, (1964).
- 14) R. C. Merritt: The Extraction Metallurgy of Uranium, Pub. Colorado School of Mines Research Institute Colorado, (1971), 510.
- 15) J. B. Rosenbaum: Vanadium Ore Processing, Annual AIME Meeting, (1971), A71-52.
- 16) P. T. Brooks: Annual AIME Meeting, Feb., (1971), A7-51.
- 17) H. Ottertun: CIM Special Volume 21, (1979), 501.
- 18) G. M. Ritcey: *ibid.*, (1979), 520.
- 19) S. C. Yu et al.: ISEC '80 (1980), 80-132.
- 20) A. DeSchepper: Hydrometallurgy, 1 (1976), 291.
- 21) A. DeSchepper: *ibid.*, 4 (1979), 285.
- 22) A. Leveque and J. Helgorsky: CIM Special Volume 21, (1979), 439.
- 23) A. E. P. Brown and T. V. Healey: Hydrometallurgy, 3 (1978), 265.
- 24) 大塚毅夫, 宮崎英男: 日本公開特許, 昭45-10615~10617.
- 25) E. Guccione: Chemical Engineering, Feb., (1963), 128.
- 26) W. J. S. Craigen, et al.: Can. Met. Quarterly, CIMM, 9 (1970), 485.
- 27) D. J. Soisson, et al.: Ind. and Eng. Chem., 53 (1961), 861.
- 28) G. M. Ritcey: Solvent Extraction Part II, Elsevier, Scientific Company, (1979).
- 29) F. Esnault, et al.: ISEC '74, Lyon, (1974), 2765.
- 30) J. L. Drobnick, et al.: Unit Process in Hydrometallurgy, AIME, (1963), 836.
- 31) P. E. Churchward, et al.: *ibid.*, (1964), 441.
- 32) L. Karagiozov and C. Vasilev: Hydrometallurgy, 4 (1979), 51.
- 33) B. F. Rimmer: Chemistry and Industry, Jan. (1974), 63.
- 34) M. J. Cleane, et al.: Extraction Metallurgy '81, London (1981), 34.
- 35) R. I. Edwards: CIM Special Volume 21, (1979), 24.
- 36) L. R. P. Rearill et al.: ISEC '80, Liege (1980), 80-93.
- 37) C. Ginisty: ISEC '83, Denver (1983), 42.
- 38) J. A. Epslein et al.: Hydrometallurgy, 6 (1981), 269.
- 39) Y. F. Su et al.: ISEC '80, Liege (1980), 80-57.
- 40) J. M. Cohen: ISEC '83, Denver (1983), 222.
- 41) 西村山治: 工業レアメタル, 83(1984), 52.