



2-ethylhexanal oximeによる塩化物溶液からのCuの溶媒抽出

著者	芝田 隼次, 間宮 聡, 松本 茂野, 山本 秀樹
雑誌名	資源と素材 : 資源・素材学会誌
巻	115
号	9
ページ	29-34
発行年	1999
権利	資源・素材学会 (http://www.jstage.jst.go.jp/browse/shigentosoza/_vols/-char/ja)
その他のタイトル	Solvent Extraction of Copper from Chloride Solution with 2-Ethylhexanal Oxime
URL	http://hdl.handle.net/10112/5613



2-ethylhexanal oxime による塩化物溶液 からの Cu の溶媒抽出*

芝田 隼次¹ 間 宮 聡²
松 本 茂野³ 山 本 秀樹⁴

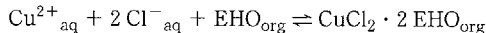
Solvent Extraction of Copper from Chloride Solution with 2-Ethylhexanal Oxime

by Junji SHIBATA¹, Satoshi MAMIYA¹, Shigeno MATSUMOTO¹ and Hideki YAMAMOTO¹

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi, Osaka 564-8680

There has been a trend to switch from pyrometallurgy to hydrometallurgy in copper refining of copper sulphide ores since pyrometallurgy process needs a huge amount of energy and is harmful to the environment. In this study, focusing on the extraction selectivity of EHO (2-ethylhexanal oxime), which extracts Cu, Ni and Pd from chloride solution, the mechanism and behavior of Cu^{2+} extraction with EHO from the leached solution of copper sulphide ores with ferric chloride solution and stripping of copper with water were investigated in order to clarify the possibility of an environmentally friendly hydrometallurgical process.

The EHO extracts Cu^{2+} selectively from the chloride solution and the extraction reaction is a solvation type as follows ;



The extractant does not extract other metal ions such as Zn^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} , which are the main impurities in the leached solution. It was also found that the extraction is an exothermic reaction of $\Delta H = -130$ kJ/mol and the stripping reaction is endothermic with the reaction heat of $\Delta H = 43$ kJ/mol.

KEY WORDS : Solvent Extraction, Copper Sulphide Ore, Ferric Chloride, Chloride Solution, 2-Ethylhexanal Oxime

1. 緒 言

硫化銅鉱からの銅製錬には、従来高炉・転炉を用いる乾式製錬プロセスが用いられてきた。乾式製錬法では、鉱石に含まれるイオウ成分が亜硫酸ガスとして発生し、これを吸収塔で硫酸または石膏として回収してきた。一方、酸化銅鉱の製錬には浸出、溶媒抽出、電解採取の湿式製錬プロセスが約30年前から用いられ、発展してきた。いわゆる L-SX-EW と呼ばれる湿式製錬プロセスである。近年、環境上の問題および高温による高いエネルギー消費の問題から、硫化銅鉱からの銅の製錬にも湿式製錬プロセスを採用しようとする研究およびパイロットプラント試験が行われている。湿式法では、硫化銅鉱は塩化第2鉄溶液で浸出されるか、塩化焙焼後に水によって浸出される。このような浸出液から Cu を選択的に抽出し、浸出液中に含まれる Cu 以外の金属成分から Cu を分離することは重要であり、この目的のために溶媒抽出法が適用できる¹⁾⁻⁶⁾。

2-ethylhexanal oxime (EHO と略記する) は塩化物溶液から Cu や Ni や Pd を抽出する抽出剤として知られている。抽出剤 EHO は溶媒和型の抽出剤であり、水溶液中で塩化物イオンと無電荷の化学種を形成する Cu や Ni のような金属イオンの抽出に適している⁷⁾⁻⁹⁾。Zn や Fe のように高次のクロロ錯イオンをつくるような、すなわち ZnCl_4^{2-} や FeCl_4^{-} のように負の電荷を持つイオン種をつくるような金属イオンは EHO によって抽出されない。

この研究は、硫化銅鉱の環境調和型湿式製錬プロセスを念頭に置いて、硫化銅鉱を塩化第2鉄溶液で浸出した後の溶媒抽出による Cu の分離について考察するために、EHO による Cu の溶媒抽出の現象と機構を調べたものである。

2. 試薬および実験方法

供試水相は $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 の金属塩化物を塩酸で溶解し、所定濃度となるように調整した。溶液中の塩化物イオン濃度は LiCl または HCl を用いて調整した。有機相には、ケロシンで希釈した EHO を使用した。EHO の濃度は $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/dm}^3$ の範囲であった。EHO は 2-エチルヘキサアルデヒドと硫酸ヒドロキシルアミンを出発原料として、 NaOH の存在下で攪拌して合成した。得られた EHO はガスクロマトグラフを用いて測定し、その純度が 99.9% であることを確かめた。抽出剤 EHO の構造と化学的性質は Table 1 に示されている。こ

* 1999年1月26日受付 6月21日受理

1. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

2. 関西大学大学院生 工学部化学工学科

3. 工博 関西大学非常勤講師 工学部化学工学科

4. 正会員 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・化学工学)

キーワード: 溶媒抽出, 硫化銅鉱, 塩化第2鉄, 塩化物溶液, 2-エチルヘキサナルオキシム, 塩化銅

Table 1 Structure and property of EHO.

structure	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{HO} - \text{N} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $
molecular weight	143.2
purity(%)	99.9
specific gravity	0.90
viscosity(cP)	28.5

これらの水相と有機相とを 15 cm³ ずつ 50 cm³ の栓付き遠心分離管にとり、縦型振とう機で 1.2 ks, 300 spm で振とうして平衡化させた。温度変化に関する実験においては、恒温横型振とう機を用いて平衡化させた。その後、遠心分離器にて 0.9 ks, 2,500 rpm で水相と有機相とを分離した。水相中の金属イオン濃度は原子吸光分光光度計にて測定した。有機相中の金属イオン濃度は、初期水相金属イオン濃度と平衡水相金属イオン濃度の差として物質収支により求めた。塩化物イオン濃度の測定は Mohr 法によって行った。

3. 実験結果および考察

1.0 mol/dm³ の EHO を用いて Cu²⁺, Fe³⁺ および Zn²⁺ の抽出率を塩化物イオン濃度の関数として調べた結果は Fig. 1 に示されている。Cu²⁺ の抽出率は極めて高い値を示し、特に塩化物イオン濃度が 3 ~ 7 mol/dm³ のときにほぼ完全な抽出を与える。一方、Zn²⁺ はほとんど抽出されず、Fe³⁺ は 5 mol/dm³ 以上の塩化物イオン濃度ではほぼ 30 % の抽出率を示す。したがって、この抽出剤は塩化物溶液から Cu²⁺ を選択的に抽出し、Fe³⁺ や Zn²⁺ との分離が容易であることがわかる。Fig. 2 は濃度 1 ~ 9 mol/dm³ の塩酸溶液からの Cu²⁺, Fe³⁺ および Zn²⁺ の抽出率を調べたものである。Fig. 1 に示した結果と比べて、Cu²⁺ の抽出は塩酸濃度 5 mol/dm³ 以上で低下する傾向を示す。Fe³⁺ と Zn²⁺ の抽出は Fig. 1 と比べてほとんど変わらない。塩化物溶液と塩酸溶液からの Cu²⁺ の抽出の相違は、両者の溶液中の Cl⁻ の活量の相違にあると考えられる。1 mol/dm³ 以上の濃度では、同じモル濃度での塩酸中の Cl⁻ の活量は LiCl からなる塩化物溶液中の Cl⁻ の活量よりも大きい。Fig. 3 は、Fig. 1 および Fig. 2 の結果を Cl⁻ の活量を横軸にとって、Cl⁻ の活量と抽出率の関係として表したものである。Cl⁻ の活量は、引用文献(10)に記載されている種々の濃度の HCl および LiCl の活量係数から算出した¹⁰⁾。Cl⁻ の活量で表示すると、両者の溶液からの Cu²⁺ の抽出は大きく異なることがわかる。したがって、塩化物溶液からの Cu²⁺ の抽出と塩酸溶液からの抽出の相違は、両者の溶液中での塩化物イオンの活量の違いが 1 つの理由であることがわかる。

このような EHO の抽出特性は、黄銅鈹の塩化第 2 鉄浸出液からの Cu の選択的抽出の目的や、Cu を基体とする材料の塩化第 2 鉄によるエッチング廃液からの Cu の回収の目的で利用することが可能である。

1.0 mol/dm³ の EHO による Cu²⁺ の抽出速度と有機相からの水による Cu²⁺ の剥離速度を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。

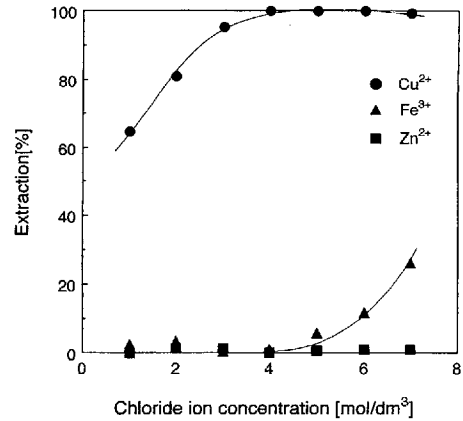


Fig. 1 Extraction of metal ions with 1.0 mol/dm³ EHO as a function of chloride ion concentration. Aq. phase 10 g/dm³ Cu²⁺, 40 g/dm³ Fe³⁺, 5.0 g/dm³ Zn²⁺ in LiCl solution.

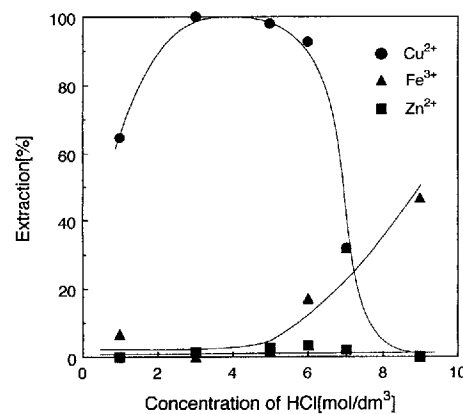


Fig. 2 Extraction of metal ions with 1.0 mol/dm³ EHO as a function of HCl concentration. Aq. phase 10 g/dm³ Cu²⁺, 40 g/dm³ Fe³⁺, 5.0 g/dm³ Zn²⁺ in LiCl solution.

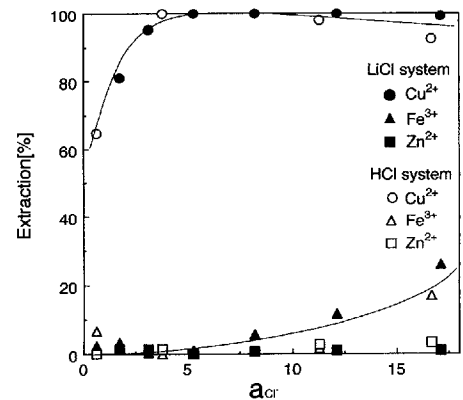


Fig. 3 Extraction of metal ions with 1.0 mol/dm³ EHO as a function of chloride activity.

抽出速度は 10 g/dm³ の Cu²⁺ を含む塩化物溶液から 1.0 mol/dm³ の EHO を用いて Cu²⁺ を抽出したときの結果であり、剥離速度は 15 g/dm³ の Cu を含む有機相から水で剥離したときのものである。Cu²⁺ の抽出速度は極めて速く、1 分以内で平衡に到達することがわかる。一方、Cu²⁺ の剥離速度は遅く、平衡に到達するのに約 10 分を必要とする。これらの結果は、抽出よりも剥離操作で滞留時間を長くとる必要があることを示しており、剥離操作の装置は抽出操作の装置よりも大きくしなげなければならない

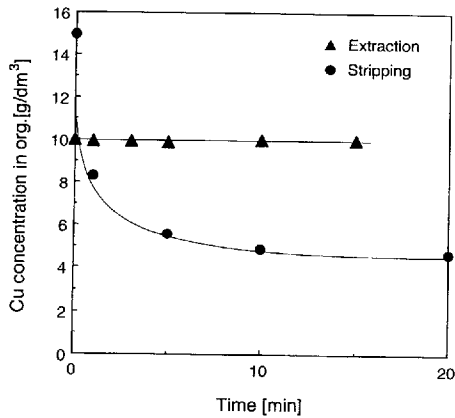
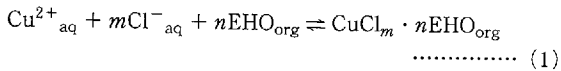


Fig. 4 Extraction and stripping rate of Cu^{2+} in case of 1.0 mol/dm^3 EHO.

ことを意味する。

EHO による Cu^{2+} の抽出機構を明らかにするために、抽出機構をスローブ解析法によって調べた。EHO による Cu^{2+} の抽出反応を次式で示すように、 m 個の塩化物イオンと n 個の EHO 分子がかかわる反応であると考えられる。ケロシンのような希釈剤中では、EHO は単量体として存在していることを分子量測定によって確かめている。



式(1)の平衡定数は次のように表される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{CuCl}_m \cdot n\text{EHO}]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{Cl}^{-}]_{\text{aq}}^m [\text{EHO}]_{\text{org}}^n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Cu^{2+} の分配比は次のように示される。

$$D = \frac{[\text{CuCl}_m \cdot n\text{EHO}]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(2)および(3)から、次の関係が得られる。

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + m \log [\text{Cl}^{-}]_{\text{aq}} + n \log [\text{EHO}]_{\text{org}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式(4)から抽出剤濃度 [EHO] が一定の下で $\log D$ と $\log [\text{Cl}^{-}]$ の関係を図示すると、そのとき直線関係が得られ、その直線の傾きから抽出反応にかかわる Cl^{-} の数がわかる。同様に、塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^{-}]$ が一定の下で $\log D$ と $\log [\text{EHO}]$ の関係を図示すると、そのとき直線関係が得られ、その直線の傾きから抽出反応にかかわる抽出剤 EHO 分子の数が求められる。Fig. 5 は抽出剤濃度 [EHO] が一定の下で $\log D$ と $\log [\text{Cl}^{-}]$ の関係を図示し

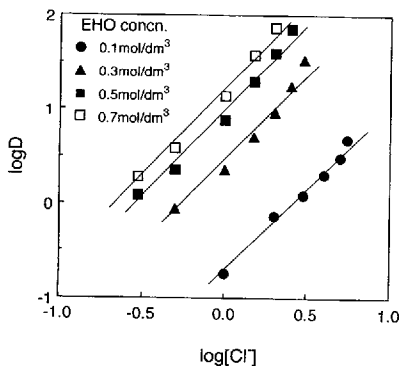


Fig. 5 Relationship between $\log D$ and $\log [\text{Cl}^{-}]$.

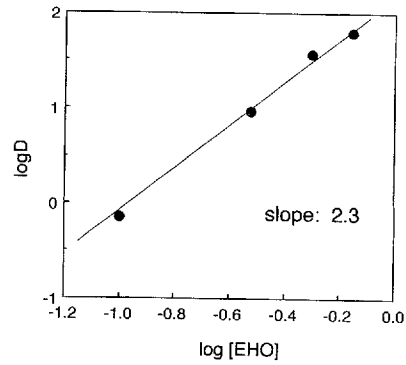
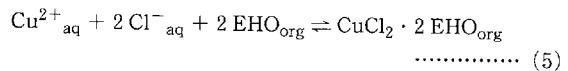


Fig. 6 Relationship between $\log D$ and $\log [\text{EHO}]$.

たものである。式(4)中の $[\text{EHO}]_{\text{org}}$ が一定に保たれるように、 Cu^{2+} 濃度を 0.01 mol/dm^3 に、 Cl^{-} 濃度を $0.3 \sim 5.5 \text{ mol/dm}^3$ に、EHO 濃度を $0.1 \sim 0.7 \text{ mol/dm}^3$ にそれぞれ変えて実験が行われた。いずれの抽出剤濃度でも直線関係がみられ、この直線の傾きから抽出反応に関する塩化物イオン Cl^{-} の数が得られる。勾配の値として $1.8 \sim 2.0$ が得られ、この結果から抽出反応に 2 個の Cl^{-} がかわっていることがわかる。一方、塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^{-}]$ が一定の下で $\log D$ と $\log [\text{EHO}]$ の関係を図示すると、Fig. 6 が得られる。式(4)中の $[\text{Cl}^{-}]_{\text{aq}}$ が一定に保たれるように、 Cu^{2+} 濃度を 0.01 mol/dm^3 に、 Cl^{-} 濃度を 2.0 mol/dm^3 に、EHO 濃度を $0.1 \sim 0.7 \text{ mol/dm}^3$ に変化させて実験が行われた。両者の間には直線関係が認められ、その直線の傾きから抽出反応にかかわる抽出剤分子 EHO の数が求められる。勾配の値として 2.3 が得られることから、抽出反応に 2 分子の EHO がかわっているものと判断できる。

このようにして得られた EHO による Cu^{2+} の抽出反応は次のように表される⁷⁾。



上記で得られた抽出反応にかかわる塩化物イオンの数について、さらに具体的に実証するために、有機相中に抽出された Cu^{2+} と Cl^{-} のモル濃度を調べた。

Cu^{2+} と Cl^{-} を抽出した有機相から水による剥離を繰り返して行い、得られた剥離液を混合して、この水溶液中の Cu^{2+} 濃度と Cl^{-} 濃度を測定した。測定の結果は Fig. 7 に示されている⁸⁾。水溶液中の塩化物イオン濃度が増加するにつれて、有機相に抽出された Cu^{2+} および Cl^{-} の量は増加することがわかる。いずれの塩化物イオン濃度から抽出しても有機相に移った Cu^{2+} および Cl^{-} の間には一定の関係があり、そのモル濃度比は $[\text{Cu}^{2+}]$

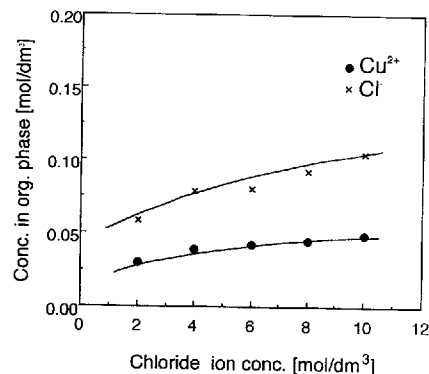


Fig. 7 Concentration of Cu^{2+} and Cl^{-} extracted in organic phase (cited from the former paper, the literature number 8).

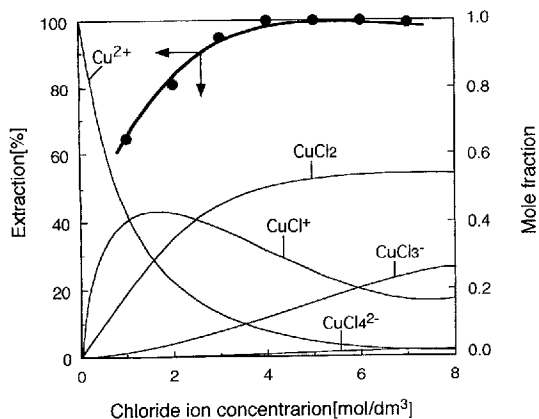


Fig. 8 Distribution diagram for Cu^{2+} - Cl^- system.

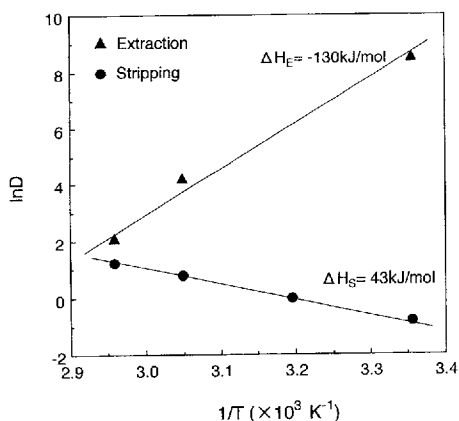


Fig. 9 Relationship between $\ln D$ and $1/T$.

$[\text{Cl}^-] = 1/2$ である。このことから、再び抽出種の形成に 2 個の塩化物イオンが関与していることが確認された。Fig. 8 は Cu^{2+} - Cl^- 系の分布図、すなわち塩化物イオン濃度と生成した化学種のモル分率の関係を Cu^{2+} - Cl^- 系のイオン強度 1 でのクロロ錯イオン生成定数を用いて、計算して求めたものである¹¹⁾。2.5 mol/dm³ 以上の塩化物イオン濃度では溶液中に存在する主なる化学種は CuCl_2 であり、この支配的な化学種が抽出反応および抽出種の形成にかかわっていると考えることは妥当であり、これは上記の抽出反応と一致する。

反応温度を 298 ~ 338 K に変えて、抽出および剥離の操作を行い、得られた結果を van't Hoff の式に従ってプロットした。その結果は Fig. 9 に示されている。抽出操作は 1 mol/dm³ EHO を用いて 10 g/dm³ Cu^{2+} 、40 g/dm³ Fe^{3+} および 5 g/dm³ Zn^{2+} を含む水溶液から行われた。剥離操作では、15 g/dm³ の Cu^{2+} を含む有機相から水で剥離が行われた。図から抽出反応は $\Delta H = -130 \text{ kJ/mol}$ の発熱反応であり、剥離反応は $\Delta H = 43 \text{ kJ/mol}$ の吸熱反応であることがわかる。したがって、抽出操作は平衡論的に低い温度が好ましく、剥離操作は高い温度が適当であるといえる。このような抽出反応および剥離反応の温度依存性は剥離操作の改善に利用することができる。

298 ~ 338 K の温度で抽出等温線を求めて、その結果を Fig. 10 に示した。抽出等温線はシャープに立ち上がる形状をしており、少ない段数で目的の抽出操作を行うことが可能であることを表している。また、この反応が発熱反応であることから、反応温度が高くなると Cu^{2+} の抽出は低下し、常温で抽出操作を行うこ

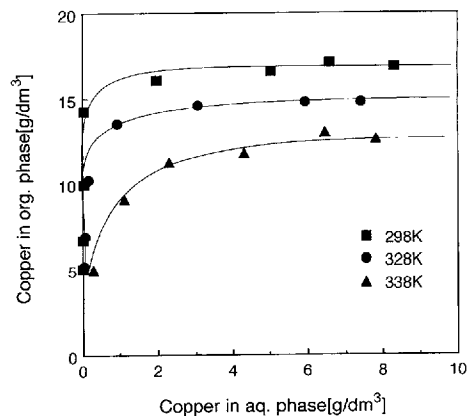


Fig. 10 Extraction isotherms of Cu^{2+} with 1.0 mol/dm³ EHO at various temperatures.

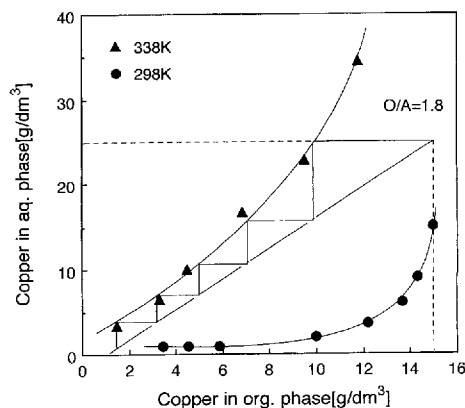


Fig. 11 Stripping isotherms at various temperatures.

とが望ましいことがわかる。Fig. 11 は 298 と 338 K の 2 つの温度で得た Cu^{2+} の剥離等温線を示している。剥離には水が用いられている。抽出反応が容易に起こることから予測されるように、剥離等温線は緩い勾配を持つ形状を持ち、水による Cu^{2+} の剥離操作は難しいことがわかる。剥離段数を増やしても剥離工程を出る有機相中の Cu 濃度は高いままとなる。しかし、この反応は吸熱反応であることから、反応温度が高くなると Cu^{2+} の剥離はよくなることが予測される。事実、338 K の温度で剥離操作を行うと、得られる剥離等温線は急な勾配を持つ曲線となり、剥離工程を出る有機相中の Cu 濃度を極めて低く保つことが可能になる。Fig. 11 から 298 K の温度では十分な剥離操作が不可能であるが、338 K の温度での Cu^{2+} の剥離は可能であり、6 段程度の向流操作ではほぼ完全に Cu^{2+} を剥離できることが認められる。以上の検討から、常温で抽出操作を行い、剥離操作は高い温度、例えば 338 K の温度で行うことが望ましいことがわかる。

既に述べたように、EHO は塩化物溶液から選択的に Cu^{2+} を抽出する抽出剤であり、硫化銅鉱の塩化第 2 鉄溶液による浸出液に適用するとき、Fe や不純物成分である Zn や微量不純物である Pb, As, Co, Cd などから Cu^{2+} を選択的に抽出し、その後水で剥離して 40 g/dm³ 程度の高濃度の塩化銅溶液を得ることが可能になる。また、Cu を基体とする材料を塩化第 2 鉄溶液でエッチングした廃液に適用すると、Fe や不純物成分を含むエッチング廃液から Cu^{2+} を選択的に抽出し、水で剥離して高濃度の塩化銅溶液を得ることが可能になる。これらの応用例の概略図を Fig. 12 に示した。

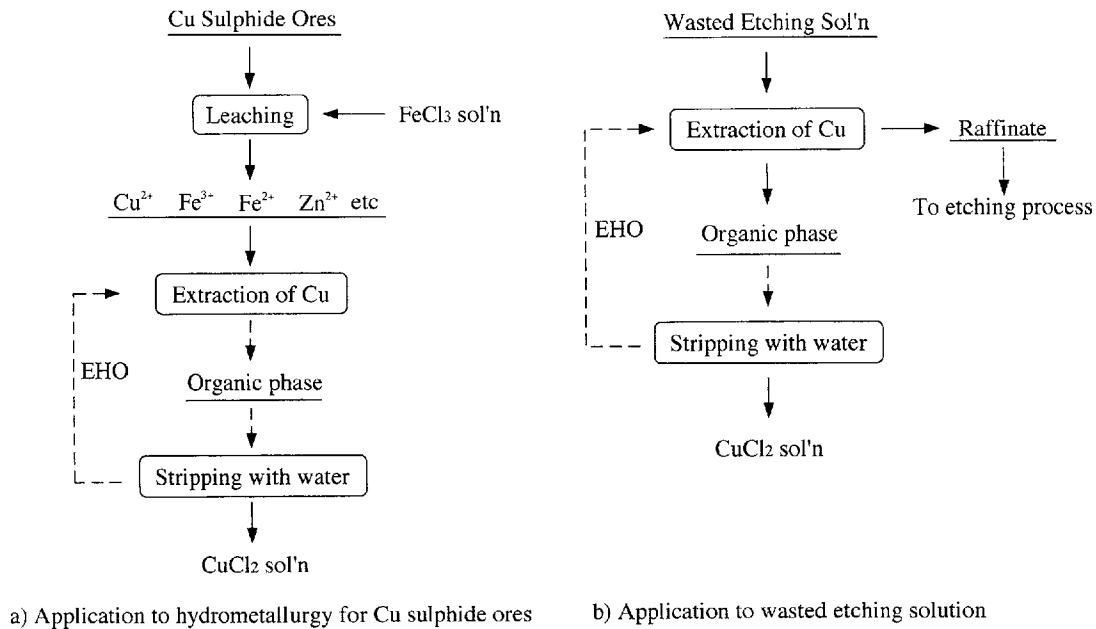


Fig. 12 Application of Cu extraction with EHO from chloride solutions.

4. 結 言

従来、酸化銅鉱の処理に用いられてきた浸出-溶媒抽出-電解採取の湿式製錬プロセスを硫化銅鉱の湿式処理に適用することを念頭に置いて、硫化銅鉱を塩化第2鉄溶液で浸出した後の浸出液から Cu^{2+} を選択的に抽出し、浸出液中に含まれる Cu^{2+} 以外の金属成分から Cu^{2+} を分離することを検討した。

溶媒和型の抽出剤である EHO を抽出剤に用いて、塩化物溶液から Cu^{2+} を抽出する機構を調べ、水による剥離について検討した。その結果、EHO は共存成分である Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} などほとんど抽出せず、 Cu^{2+} を選択的に抽出することが明らかになった。EHO による金属イオンの抽出は溶媒和型抽出で、 Cu^{2+} の抽出反応は次のように表される。



抽出反応は $\Delta H = -130 \text{ kJ/mol}$ の発熱反応であり、剥離反応は $\Delta H = 43 \text{ kJ/mol}$ の吸熱反応であることを明らかにした。したがって、抽出操作は平衡論的には低い温度が好ましく、剥離操作は高い温度が適当である。このような温度依存性は剥離操作の改善に利用することができる。

引 用 文 献

- 1) Dalton, R. F., Price, R. and Quan, P. M. : Proc. Int. Solvent Extr.

- Conf. 1983 p. 189-190, (1983)
- 2) Soidenhoff, K. H. : Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 5, No. 5, p. 833-851, (1987)
- 3) Dalton, R. F. and Burgess, A. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1990, p. 1145-1150, (1990)
- 4) Borowiak-Resterna, A., Szymanowski, J., Cierpiszewski, R., Prochaska, K. and Banczyk, I. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1993, p. 578-584, (1993)
- 5) Bart, H. J., Dalton, R. F., Hillisch, W., Hughes, H. A. and Slater, M. J. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1996, p. 845-850, (1996)
- 6) Borowiak-Resterna, A. and Szymanowski, J. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1996, p. 569-574, (1996)
- 7) Inoue, K., Baba, Y., Oka, T., Takagi, M. and Dohtsu, K. : Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 4, No. 2, p. 237-254, (1986)
- 8) Shibata, J., Yamada, K. and Matsumoto, S. : Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol. 5, p. 25-34, (1998)
- 9) 村上智之・江草友徳・芝田準次・佐野 誠・西村山治 : 資源と素材, Vol. 114, p. 57-61, (1998)
- 10) Conway, B. E. Electrochemical Data, Elsevier Pub. Co, (1952)
- 11) IUPAC Chemical Data Series No. 21, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A Inorganic Ligands, edited by E. Hogfeldt, Pergamon Press, (1982)