

課題番号 :2016B-E01
利用課題名 (日本語) :溶媒抽出系におけるアミン—金属オキソアニオン錯体分離メカニズムの特定
Program Title (English) :Identification of the separation mechanism of complexes composed of metal oxoanions and amine-type ligands in the solvent extraction systems
利用者名(日本語) :成田弘一, 鈴木智也
Username (English) :H. Narita, T. Suzuki
所属名(日本語) :産業技術総合研究所
Affiliation (English) :National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
キーワード : XAFS、ヒ素、吸着分離

1. 概要 (Summary)

近年、銅精鉱に含まれる不純物であるヒ素濃度が増加していることから、非鉄金属製錬業界においては、含有ヒ素の高効率分離技術開発が重要なテーマとなっている。銅精鉱中のヒ素の化学的な除去法の一つに、水酸化ナトリウム/硫化水素ナトリウム水溶液を併用したアルカリ浸出法がある。この方法を用いることで、ヒ素の選択的浸出が可能かつ主要元素である銅を硫化物として回収できることから、銅精鉱中に含まれるヒ素の選択的な浸出法として有用であると考えられる[1,2]。この手法のさらなる高効率化のためには基礎的知見に基づいた詳細な分離挙動の把握が必要である。しかしながら、ヒ素は水溶液中でオキソ酸アニオンとして安定に存在し、分離が困難な元素の一つである。さらに上記のアルカリ浸出法において得られる高アルカリ溶液中でのヒ素の主要な化学種やその分離挙動に関する情報は極めて少ない。

2016Aにおける研究では、高アルカリ溶液中のヒ素の挙動把握のために、XAFS法により水溶液中及び樹脂により吸着されたヒ素の局所構造の解析を行うことで、As(III)及びAs(V)の広範囲なpHにおける水溶液中の主要化学種について考察するとともに、ヒ素の吸着分離メカニズムに関して検討した。そこで本研究では、上記のアルカリ浸出法における重要な化学種である硫化ヒ素アニオンに関して、アルカリ溶液中及び樹脂により吸着されたヒ素の構造をXAFS法により調べた。尚、溶媒抽出系に関して、第3級アミンであるトリ-*n*-オクチルアミンにより抽出したヒ素の測定も検討したが、その抽出率が低かったために、十分なスペクトルが得られなかった。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

ヒ素のアルカリ溶液の調製は以下の様に行った。硫化ヒ素 (As_2S_3)を 200 g/L NaHS 及び 50 g/L NaOH を含む溶液に溶解後ろ過し、 $[\text{As}] = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} = 13.5$ の溶液(L0)を得た。続いて L0 を純水にて希釈し、ヒ素濃度及び pH の異なる下記の3種類の溶液を得た: L1 ($[\text{As}] = 0.08 \text{ M}$, $\text{pH} = 12.3$), L2 ($[\text{As}] = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 12.8$), L3 ($[\text{As}] = 0.007 \text{ M}$, $\text{pH} = 12.5$)。これらの溶液をポリエチレン製セルに分取し密封したものを XAFS 試料とした。次に、上記の L1~L3 溶液を用いて吸着試験を行った。グルカミン基を有するキレート樹脂 IRA743 (オルガノ製) 及び第4級アンモニウムカチオンを有する強塩基性陰イオン交換型樹脂 IRA900 (オルガノ製) を用いた。ヒ素溶液 25 mL に吸着剤をそれぞれ 250 mg 添加し、298 K で3日間振とうすることで As を吸着させた。その結果、IRA743 には As はほぼ吸着しなかったが、IRA900 については、L1、L2 及び L3 溶液との接触で、それぞれ $[\text{As}]$: 10.0 mg/g (Ad-L1)、36.8 mg/g (Ad-L2)及び 42.4 mg/L (Ad-L3)の吸着量を示した。ヒ素吸着後の樹脂 IRA900 は、ろ過・乾燥後、窒化ホウ素で希釈し、XAFS 試料とした。また、標準試料として、ヒ酸水素二ナトリウム七水和物 ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及び硫化ヒ素 (As_2S_3)を窒化ホウ素で希釈した試料も測定した。XAFS スペクトル測定は BL-11XU にて透過法により行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1に硫化ヒ素—アルカリ溶液系 As K-edge XANES スペクトルを示す。試料 L0~L3 は、それぞれヒ素濃度及び pH が異なるが、スペクトル形状はほとんど変化していない。これら試料の吸収端は、3価ヒ素の As_2S_3 及び 5価ヒ素の $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の中間の位置に表れてい

る。Suess らによると[3]、吸収端エネルギーの大きさの序列は、おおよそヒ酸(As(V)) > チオヒ酸(As(V)) > 亜ヒ酸(As(III)) > チオ亜ヒ酸(As(III))となっている。また、文献3におけるグラフからは、As₂S₃の吸収端エネルギーからプラス0~1.2 eVの位置に吸収端があるとチオ亜ヒ酸イオンが、プラス2.5~3.0 eVではチオヒ酸が優勢であることが伺える。本研究において、L0~L3の溶液試料の吸収端は、標準試料として用いたAs₂S₃のそれより、約2.5 eV高いエネルギー位置にある。よって、これら溶液中のヒ素は大部分が5価に酸化し、

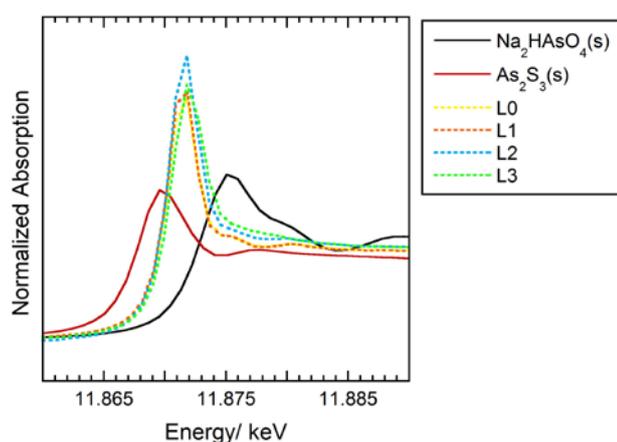


図 1. 硫化ヒ素—アルカリ溶液系における As K-edge XANES スペクトル

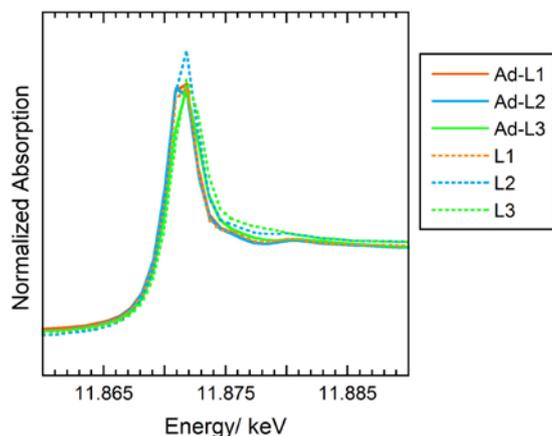


図 2. ヒ素吸着試料における As K-edge XANES スペクトル

[H_xAsS₄]^{3-x}として存在している可能性が高い。

ヒ素吸着後のIRA900試料によるAs K-edge XANESスペクトルを吸着前の水溶液(L1~L3)とともに図2に示す。吸着前の水溶液中とIRA900吸着後のスペクト

ルにおいてほとんど差異はない。これはヒ素の内圏構造が吸着前後で変化していないことを示している。ゆえに、陰イオン交換型反応による吸着が生じていることが分かった。

4. その他・特記事項 (Others)

参考文献[1] W. Tongamp, Y. Takasaki and A. Shibayama, *Hydrometallurgy*, **101**, 64–68 (2010). [2] W. Tongamp, Y. Takasaki and A. Shibayama, *Hydrometallurgy*, **105**, 42–46 (2010). [3] E. Suess, A. C. Scheinost, B. C. Bostick, B. J. Merkel, D. Wallschlaeger and B. Planer-Friedrich, *Anal. Chem.* **81**, 8318-8326 (2009).

本研究は、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 平成28年度銅原料中の不純物低減技術に関する基礎研究／化学的手法によるヒ素分離回収の高度化に関する基礎的検討の一部として行った。

共同実験者：塩飽秀啓、小林徹（日本原子力研究開発機構）