



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	銅及び亜鉛溶液に対するイオン交換樹脂の利用に関する研究
Author(s)	平社, 敬之助; Hirakoso, Keinosuke; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 13, 101-111
Issue Date	1955-12-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40576
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_101-112.pdf



銅及び亜鉛溶液に対するイオン交換樹脂 の利用に関する研究

平社敬之助・田中 時昭・渡辺 勝也

馬場 利一・永井 忠雄

(昭和30年9月30日受理)

Studies on the Recovery of Copper or Zinc by Ion Exchange Resin

By

Keinosuke HIRAKOSO, Tokiaki TANAKA, Katsuya WATANABE,

Riichi BABA and Tadao NAGAI

Abstract

Utilizing the ion exchange resin, the investigation was made on the selective recovery of copper or zinc from diluted sulphate solution containing iron as impurity.

The results of this work showed that only a ferric iron in the solution of copper or zinc containing iron could be preferentially removed by passing the solution through a column of sulphonie type resin.

The ferric iron was removed more effectively as pH increased or the concentration of ferric iron in the influent solution decreased.

But the selectivity of the resin was decreased in lowering pH and, in this experiment, was somewhat independent on the concentration of the ferric iron. The selectivity above mentioned was interpreted by the curves of the effluent percentage of ferric ion versus the effluent percentage of divalent metal ion.

The exchange capacity of the resin was decreased in lowering pH in the influent solution.

Treating with sulphuric acid, the resin was regenerated and the absorbed ion of valuable metal was concentrated.

In this experiment the maximum of the concentrated solution was shown to reach about 0.9 N.

目 次

I	緒 言	2
II	実験装置	2
III	予備実験	3
1)	2価金属イオンと第二鉄イオンの分離	3

- ii) 2価イオン間の分離 4
- iii) 流速の影響 4
- IV 銅溶液に関する実験 5
 - i) pH の影響 5
 - ii) 第二鉄濃度の影響 5
 - iii) 脱着 6
- V 亜鉛溶液に関する実験 7
 - i) pH の影響 7
 - ii) 第二鉄濃度の影響 8
 - iii) 脱着 8
- VI 考察 8
 - i) pH の影響 8
 - ii) 第二鉄濃度の影響 10
- VII 結論 10

I 緒言

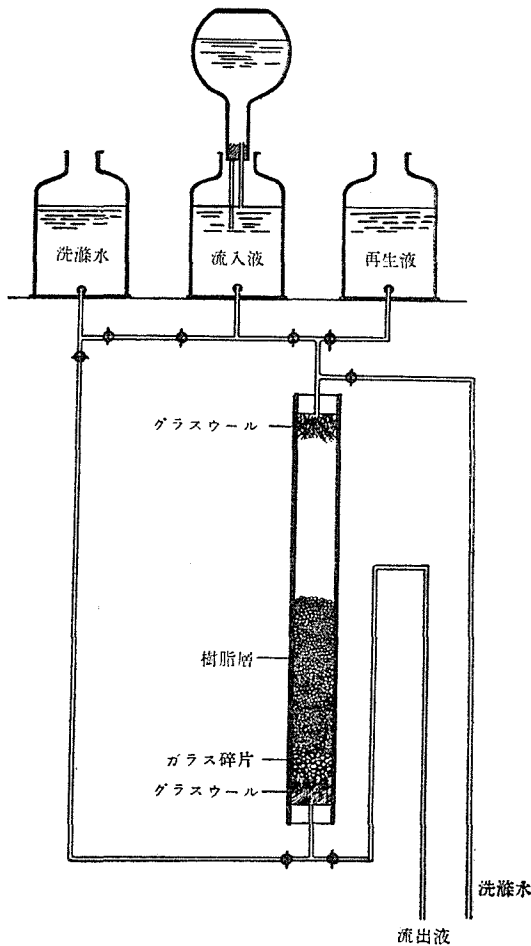
イオン交換樹脂の利用は冶金部門に於ても注目され既に種々の研究もあるが、金属の湿式製錬に關聯する稀薄溶液或は坑内水より有価金属を濃收するが如き場合の研究は未だ充分行われていない。

本研究は稀薄溶液より有価金属を濃收すると同時に溶液中の不純物を除去する一方法としてイオン交換樹脂を利用せんとする見地から、不純物として鉄を含有する銅及び亜鉛溶液につき基礎的研究を行つたものである。

II 実験装置

本実験に使用した装置の概略を第1図に示す。イオン交換筒としては内径約 1.1cm, 長さ 1m のガラス管を使用し、下部には 20メッシュのガラス碎片とガラスウールを約 3cm の高さに充填して樹脂層を支えた。

原液及び再生液の導入は down flow で行つたが蒸溜水による洗滌は up flow を用いた。



第2図 イオン交換装置

イオン交換樹脂はズルホン酸型カチオン交換体 Amberlite IR-120 を使用した。この樹脂はナトリウム型で市販されているが、使用に際しては 10% 硫酸で水素型に変えてデシケーター中で充分乾燥したものを秤取して交換筒に充填した。

流入液の調製には純粋な硫酸銅、硫酸亜鉛、硫酸第一鉄及び硫酸第二鉄を用い、微量の硫酸を添加して適当な pH とした。

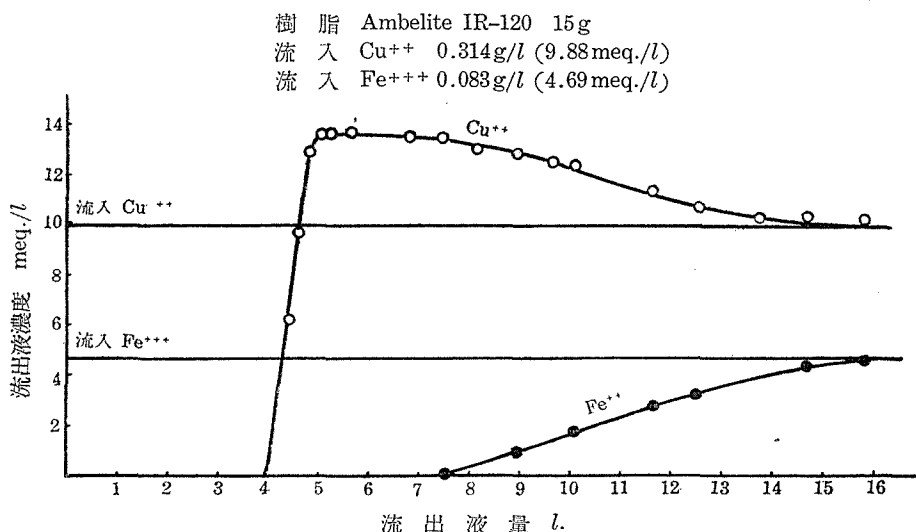
イオン交換樹脂により 2 種の金属イオンを分離する方法としては種々の方法が考えられるが、大量の液を処理し同時に濃縮もイオン交換樹脂を用いて行うという見地から、本実験に於ては樹脂中の反応基の選択性を利用し、流出液を分別採取する分離法につき研究した^{1), 2), 3)}。

流入液及び分別採取した流出液の分析法は亜鉛は黄血塩による容量法、銅は沃素滴定法、鉄は過マンガン酸加里による容量法を採用した。

III 予 備 実 験

i) 2 価金属イオンと第二鉄イオンの分離

銅濃度 0.314 g/l, 第二鉄濃度 0.083 g/l 混合溶液の流出曲線は第 2 図の如くである。



第 2 図 Cu^{++} , Fe^{+++} 混合溶液の流出曲線

図より明らかな如く流出液は 4 l まで金属イオンを含まない。即ち溶液を樹脂層の上端より流下せしめると金属イオンは着色バンドを形成して上端に吸着され、このイオン交換反応により生成した硫酸のみが流出する。更に流入を続けると選択的イオン交換反応により上部に第二鉄イオンを吸着した暗褐色バンドを生じ、この結果放出された銅イオンは下方に青色バンドをクロマトグラフ的に形成する。

流出液量 4*l* で銅バンドは樹脂層の下端に到達して、流出液中に銅が検出され貫流点 (Break-through point) となる。貫流点以後、銅濃度は急激に上昇して最高濃度 0.430 g/l に達し若干期間同一濃度を持続する。この期間は銅イオンの樹脂への吸着は行われず、樹脂に吸着された銅と溶液中の第二鉄との間の選択的イオン交換反応のみが起ると考えられるので、流出液中の銅濃度は流入した銅と、第二鉄により置換された銅の和となる。

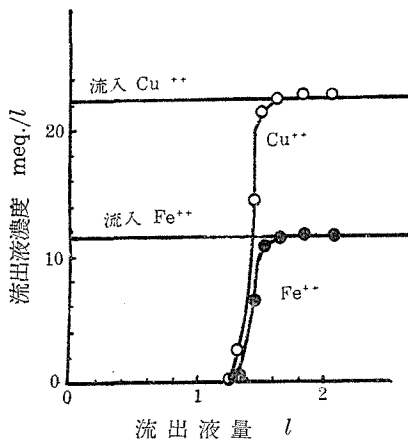
流出液量約 7.5*l* に於て鉄バンドが下端に接近し流出液中に鉄が検出されるが、その頃より流入液中の銅濃度は徐々に減少し、鉄濃度がほぼ流入液濃度に達する 16*l* で銅濃度も流入液濃度に復帰する。

亜鉛の場合、バンドの色は銅の場合程明らかでないが僅かに灰白色を呈し、その流出曲線は銅の場合と同様な傾向を示す。

ii) 2 価イオン間の分離

イオン交換樹脂による銅、亜鉛及び第一鉄イオン間の分離は原子番号が接近しているので、混合液を Amberlite IR-120 の層を流下せしめ、その流出液を分別採取する方法によつて良好な結果を期待することは出来ないが一応調査した⁴⁾。

樹脂 12.6 g
流入 Cu⁺⁺ 0.715 g/l (22.49 meq./l)
流入 Fe⁺⁺ 0.322 g/l (11.53 meq./l)



第3図 Cu⁺⁺, Fe⁺⁺ 混合溶液の流出曲線

銅濃度 0.715 g/l, 第一鉄濃度 0.322 g/l 混合溶液の流出曲線は第3図の如くで、流出液量 1.3*l* に於てほぼ同時に両イオンが検出され、その濃度は共に急激に上昇し流出液量 1.8*l* に於て流入液濃度に達した。この場合第二鉄と銅の間に存在するが如き分離の傾向は認められなかつた。

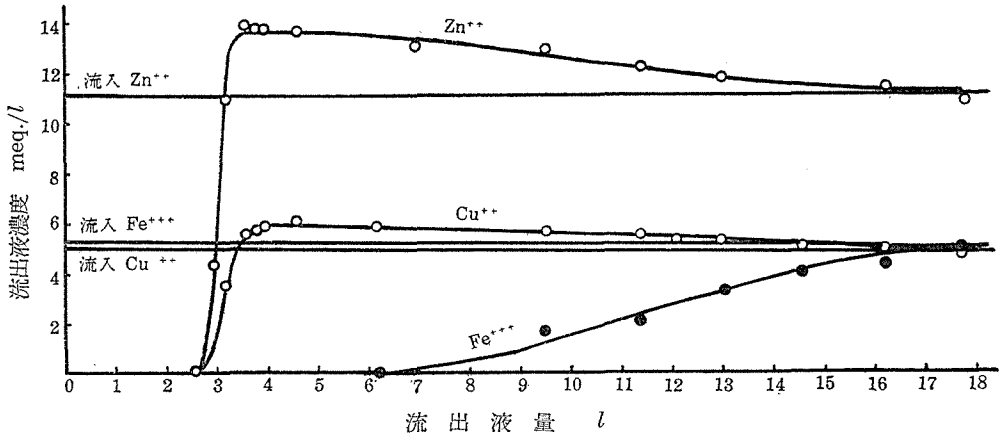
又銅濃度 0.155 g/l, 亜鉛濃度 0.362 g/l, 第二鉄濃度 0.096 g/l 混合溶液の流出曲線は第4図の如くで、2 価金属イオンは第二鉄イオンから分離されたが、2 価金属イオン相互の分離は認められなかつた。

iii) 流速の影響

樹脂層を通過する液の流速が大となると、選択的イオン交換反応が充分進行しないうちに流出する金属イオンが増加し分離の状態が悪化することが知られているので⁵⁾、適当な流速を選定する実験を行つた。

亜鉛濃度 0.264 g/l, 第二鉄濃度 0.204 g/l 混合溶液を 0.18, 0.36 及び 0.55 ml/ml-resin/min. の流速で樹脂層を通過せしめたときの流出曲線は第5図の如くである。第5図に於て、各流速の場合交換容量は変化せず分離状態も著しい影響は受けなかつたが、流速が小なるほど分離状態は多少良好となる傾向を示している。0.55 ml/ml-resin/min. の場合には若干の鉄が漏出する傾

樹脂 15g
 流入 Cu^{++} 0.155g/l (4.87 meq./l)
 流入 Zn^{++} 0.362g/l (11.07 meq./l)
 流入 Fe^{+++} 0.096g/l (5.13 meq./l)



第4図 Zn^{++} , Cu^{++} 及び Fe^{+++} 混合溶液の流出曲線

向を認めたので本研究に於ては 0.36ml/ml-resin/min. の流速を採用することとした。

IV 銅溶液に関する実験

i) pH の影響

イオン交換平衡は pH に関係するので硫酸を添加して pH を変化せしめ、流出曲線に及ぼす影響を調査した。

銅濃度 0.314g/l, 第二鉄濃度 0.083g/l 混合溶液の pH を 2.85, 2.60, 1.54, 1.15 とした場合の流出曲線を第

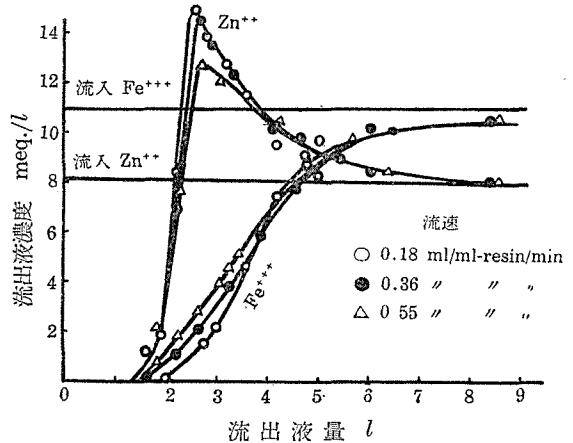
6 図に示す。なお実験に於ては pH が 2.85 の場合には既に微量の鉄の沈澱が認められたのでこれ以上の pH の実験は行わなかつた。

図より明らかな如く pH の低下に伴い流出曲線は左に移動し、同時に純粋な銅溶液の流出する期間が短くなる。このことは後に述べる如く樹脂の交換容量の減少と選択性の低下に起因するものである。

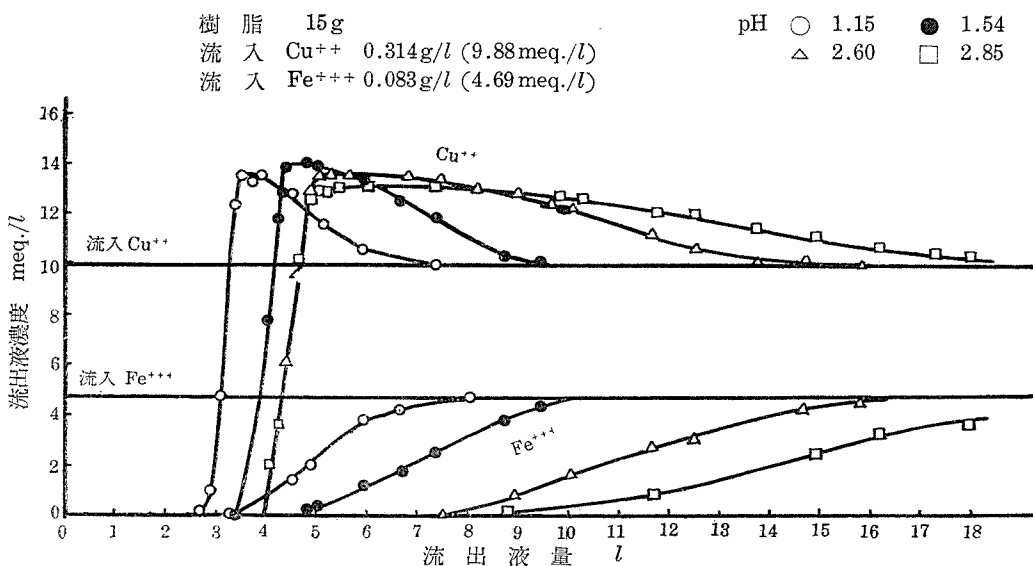
ii) 第二鉄濃度の影響

流入液中の第二鉄濃度を变化せしめたときの流出曲線を第7図に示す。流入液中の銅濃度は 0.312g/l で一定であり、第二鉄濃度を 0.083g/l, 0.126g/l 及び 0.168g/l として比較した。

流入 Zn^{++} 0.264g/l (8.08 meq./l)
 流入 Fe^{+++} 0.204g/l (10.96 meq./l)



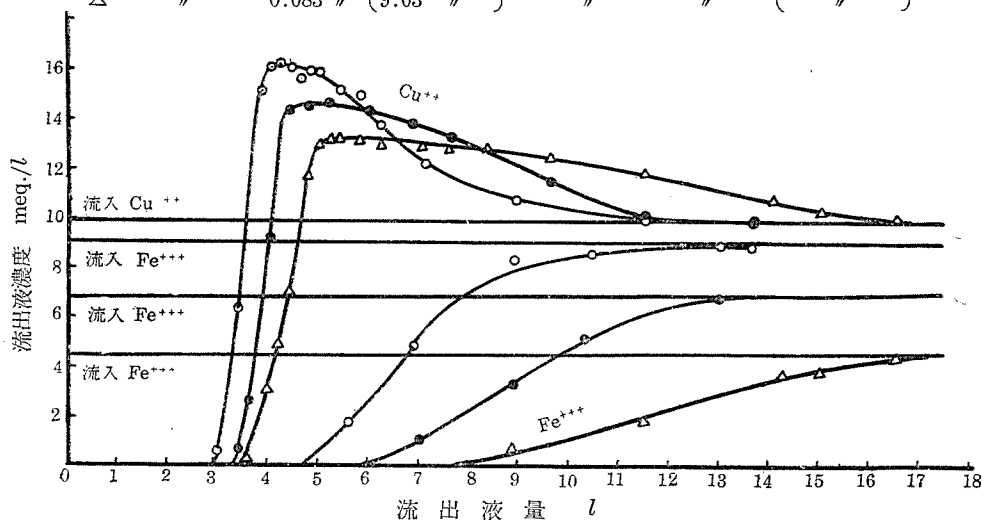
第5図 流出曲線に及ぼす流速の影響



第6図 Cu^{++} , Fe^{+++} 混合溶液の流出曲線に及ぼす pH の影響

図に於て第二鉄濃度の増加に伴い流出液中の銅最高濃度は上昇する傾向を示す。この上昇は前述の選択的イオン交換反応の結果で当然と考えられるが、同時に鉄の流出が著しく早くなり銅と鉄の分離は比較的困難となつている。このことは後に述べるが如く樹脂の選択性には殆ど関係せず、流入液中の多量の鉄が樹脂を容易に飽和して流出を始めるためと考えられる。

○ 流入 Fe^{+++} 0.168g/l (4.46meq./l) 流入 Cu^{++} 0.312g/l (9.82mer./l)
 ● " 0.126 " (6.77 ") " " (")
 △ " 0.083 " (9.03 ") " " (")



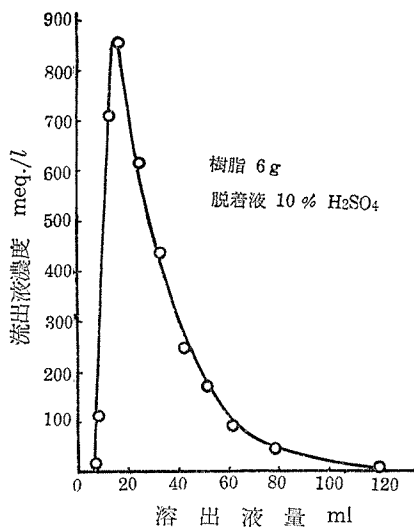
第7図 Cu^{++} , Fe^{+++} 混合溶液の流出曲線に及ぼす Fe^{+++} 濃度の影響

iii) 脱着

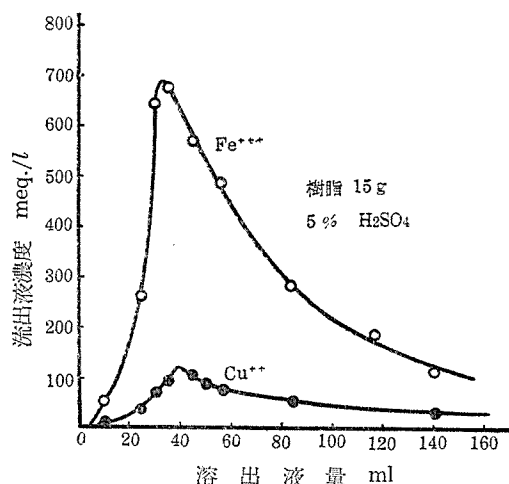
イオン交換樹脂に吸着された金属イオンを脱着により、どの程度まで濃縮し得るかを調査した。

銅のみを吸着せしめた樹脂 6g を 10% 硫酸で処理したときの脱着曲線は第 8 図の如くなり、銅の最高濃度は 900 meq./l 即ち約 28 g/l であった。

又選択的イオン交換反応が平衡に達した後も樹脂中に銅が残存するので、この銅を脱着の際に鉄と分離する可能性を調査するため 5% 硫酸により脱着し、再生を行つた。脱着曲線は第 9 図の如くであり銅と第二鉄は殆んど同時に脱着されて分離の傾向は認められなかつた。



第 8 図 Cu^{++} を吸着した樹脂の脱着曲線



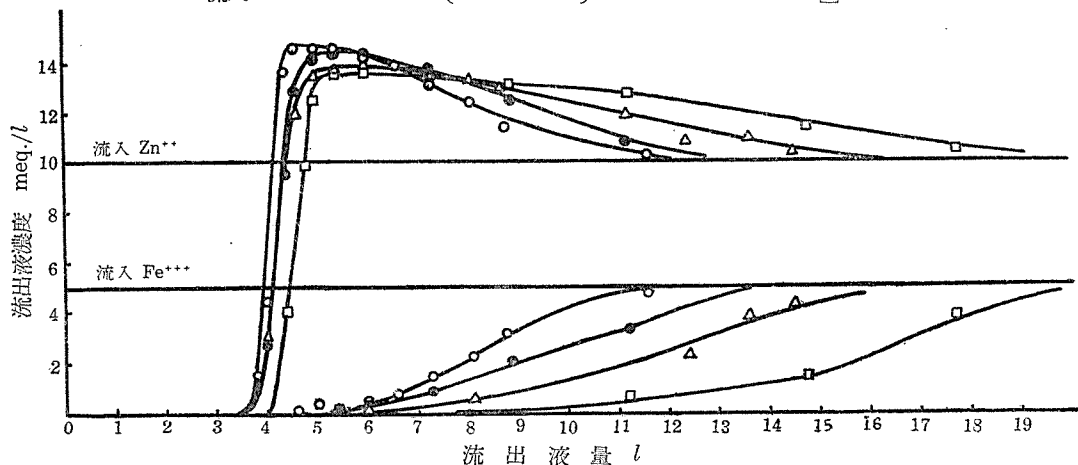
第 9 図 Cu^{++} 及び Fe^{+++} を混合吸着した樹脂の脱着曲線

V 亜鉛溶液に関する実験

i) pH の影響

亜鉛濃度 0.330 g/l, 第二鉄濃度 0.093 g/l 混合溶液に硫酸を添加して pH を 2.81, 2.46,

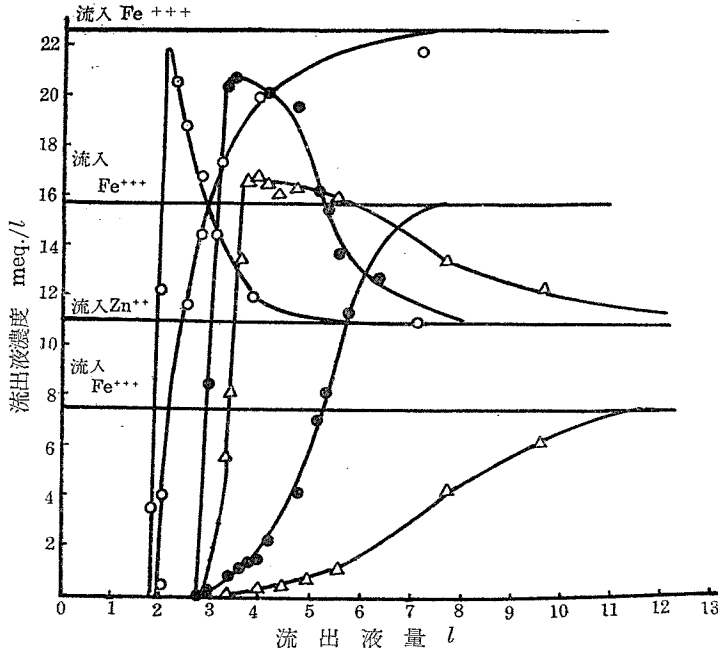
流入 Zn^{++} 0.330 g/l (10.08 meq./l) pH ○ 1.96 ● 2.15
 流入 Fe^{+++} 0.093 " (4.99 ") △ 2.46 □ 2.81



第 10 図 Zn^{++} , Fe^{+++} 混合溶液の流出曲線に及ぼす pH の影響

2.15 及び 1.96 とした場合の流出曲線を第 10 図に示す.

- 流入 Zn⁺⁺ 0.357 g/l (10.90 meq./l)
- " Fe⁺⁺⁺ 0.418 " (22.45 ")
- " Zn⁺⁺ 0.357 " (10.90 ")
- " Fe⁺⁺⁺ 0.223 " (15.70 ")
- △ " Zn⁺⁺ 0.357 " (10.90 ")
- " Fe⁺⁺⁺ 0.139 " (7.50 ")



第 11 図 Zn⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ 混合溶液の流出曲線に及ぼす Fe⁺⁺⁺ 濃度の影響

流出曲線は pH の低下に伴い左方へ移動して銅溶液と同様な傾向の影響を受け、交換容量及び選択性は共に低下した。

ii) 第二鉄濃度の影響

流入液中の亜鉛濃度を 0.357 g/l で一定とし、第二鉄濃度を 0.139 g/l, 0.223 g/l 及び 0.418 g/l と変化せしめた場合の流出曲線を第 11 図に示す。

図は鉄濃度が銅溶液の場合に比して大となっているが、銅溶液の場合と同様な影響がみられる。

iii) 脱着

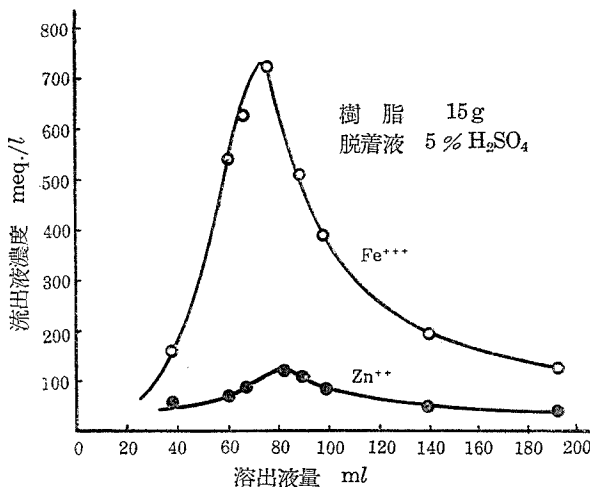
亜鉛及び第二鉄を混合吸着した樹脂を 5%硫酸で脱着した結果を第 12 図に示す。

この場合も、銅溶液の場合と同様に第二鉄は亜鉛と同時に脱着され、分離の傾向は殆んど認められなかつた。

VI 考 察

(i) pH の影響

第 6 図, 第 10 図に於て 2 価金属イオンの流出は pH の低下と共に早くなる傾向が認められるが、これは水素イオン濃度の増大により交換平衡が移動し、樹脂の交換容量が減少したためで、その変化

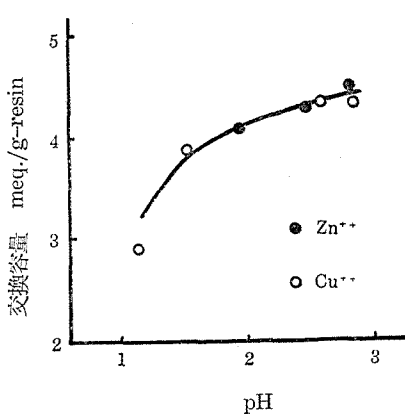


第 12 図 Zn⁺⁺ 及び Fe⁺⁺⁺ を混合吸着した樹脂の脱着曲線

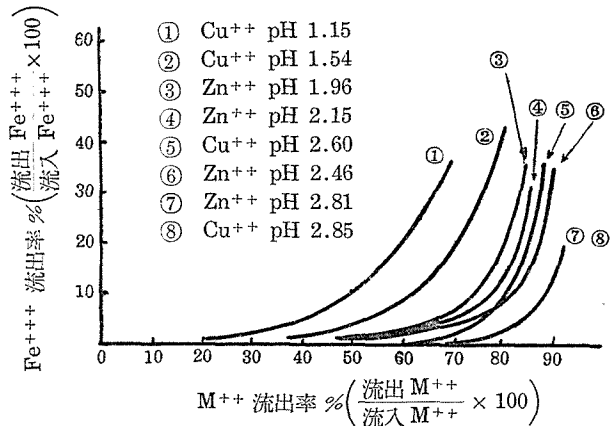
は第 13 図の如くである。

又、図に於て第二鉄イオンの流出曲線の左方への移動が 2 価金属イオンのそれに比較して更に著しいのは選択性が低下したことに起因すると考えられる。

即ち、第二鉄イオンの流出曲線が左方へ移動する原因としては、交換容量の減少及び選択性の低下の二つが考えられるが、今流出率を樹脂層より流出したイオンの流入したイオンに対する百分率であらわすと、2 価金属イオンの流出率と第二鉄イオンの流出率の関係は第 14 図の如くである。第 14 図に於ては pH の低下による交換容量の減少の影響はあらわれて来ないから、pH と選択性の関係のみが示されたものと考えることが出来る。図に於て明らかな如く pH の低下に



第 13 図 pH と交換容量の関係

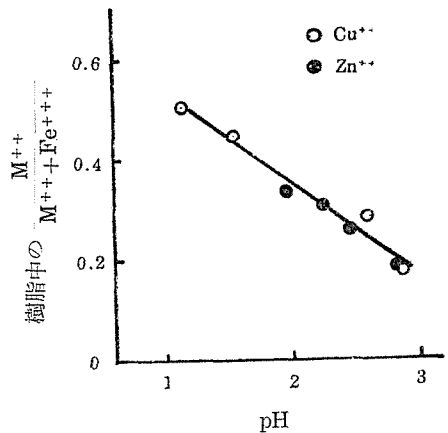


第 14 図 選択性に及ぼす pH の影響

伴い 2 価金属イオンの同一流出率に於ける第二鉄イオンの流出が増大し、選択性が悪化したことが判る。

更に選択的イオン交換反応が平衡に達したとき樹脂中に残存する 2 価金属イオンと第二鉄イオンの比率と pH との関係を示したが、pH が低下すると樹脂中に残存する 2 価金属イオンが増加する傾向をみる事が出来る。このことは第 14 図と同様にイオン交換樹脂の選択性の悪化を示すものである。

次に前述の如く流出液中の 2 価金属イオンが最高濃度に達してからは、樹脂中の反応基の水素イオンと溶液中の金属イオン間の交換反応は終止して、2 価金属イオンと第二鉄イオン間の選択的交換反応のみが起ると考えられるが、その際当



$$\text{流入液組成} \left(\frac{\text{Cu}^{++}}{\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++}} \right) = 0.678$$

$$\left(\frac{\text{Zn}^{++}}{\text{Zn}^{++} + \text{Fe}^{+++}} \right) = 0.669$$

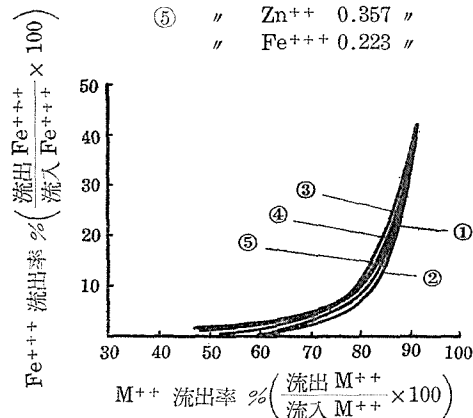
第 15 図 樹脂中に残存する $\frac{M^{++}}{M^{++} + Fe^{+++}}$ と pH の関係

量交換が行われているならば、流出液中の 2 価金属イオンの最高濃度は流入液中の 2 価金属イオン濃度と第二鉄イオン濃度の和となるべきである。しかし本実験に於てはその値に達しなかつた。このことは pH の低下に伴い流出液中の 2 価金属イオンの最高濃度が上昇していることと関連して、第二鉄イオンの状態に関係するものと推測される。

ii) 第二鉄濃度の影響

流入液中の第二鉄イオン濃度が増加すると当然交換平衡は移動するが、第 14 図と同様に 2 価金属イオンの流出率と第二鉄イオンの流出率の関係を調べると第 16 図の如くであり、各曲線は

- | | | | |
|---|----|-------------------|----------|
| ① | 流入 | Cu ⁺⁺ | 0.312g/l |
| | " | Fe ⁺⁺⁺ | 0.083 " |
| ② | " | Cu ⁺⁺ | 0.312 " |
| | " | Fe ⁺⁺⁺ | 0.126 " |
| ③ | " | Cu ⁺⁺ | 0.312 " |
| | " | Fe ⁺⁺⁺ | 0.168 " |
| ④ | " | Zn ⁺⁺ | 0.357 " |
| | " | Fe ⁺⁺⁺ | 0.139 " |
| ⑤ | " | Zn ⁺⁺ | 0.357 " |
| | " | Fe ⁺⁺⁺ | 0.223 " |



第 16 図 選択性に及ぼす Fe⁺⁺⁺ 濃度の影響

非常に接近している。このことは第二鉄濃度の増加が樹脂の選択性に著しい影響を与えない故と考えられる。

即ち流入液中の Fe⁺⁺⁺/Cu⁺⁺ が増加すると、平衡状態に於て樹脂に吸着される Fe⁺⁺⁺/Cu⁺⁺ も大となる。

しかし流入液中の第二鉄濃度の増大により樹脂は鉄バンドにより容易に飽和されてしまうので、純粋な銅溶液として流出する銅量は減少する。

VII 結 論

不純物として鉄を含有する銅及び亜鉛の稀薄溶液をイオン交換樹脂 Amberlite IR-120 の層を通過せしめ、その流出液を分別採取する方法により鉄を除去すると共に銅及び亜鉛を濃縮するための基礎的な試験を行い次の結果を得た。

1. 銅、亜鉛、第一鉄間に於けるイオン交換樹脂の選択性は認められなかつた。
2. イオン交換樹脂による銅及び亜鉛と第二鉄の分離は可能である。この場合、pH 高く第二鉄濃度低いもの程、分離の状態は良好である。
3. pH の低下は交換容量を減少せしめるのみならず樹脂の選択性をも悪化せしめる。その結果、流出液の純度が低下し、選択的イオン交換反応が平衡に達した樹脂中に残存する 2 価金属イオンの第二鉄イオンに対する比が増大する。
4. 第二鉄濃度の増加は選択性には著しい影響を与えることはないが、樹脂は鉄バンドにより容易に飽和されてしまうので、純粋な銅溶液として流出する銅量は減少する。
5. 脱着により金属イオンは濃縮されるから、稀薄溶液より高濃度で有価金属を回収すること

が出来る。混合吸着された 2 価金属と第二鉄は 5% 硫酸による脱着によつては分離出来なかつた。

6. 本研究に於て銅及び亜鉛は極めて類似の傾向を示し、本質的な差異は認められなかつた。又、先に報告したニッケルに関する実験⁵⁾に於ても同様な結果を得ていることから、これらの傾向はニッケル、銅及び亜鉛に接近した原子番号を有する 2 価金属にも適合するものと推測される。

参 考 文 献

- 1) F. C. Nachod: Ion Exchange, Academic Press (1949).
- 2) 小田・清水: イオン交換樹脂, 学術図書出版社 (1950).
- 3) R. Kunin, R. J. Myers: Ion Exchange Resins, John Wiley and Sons Inc. (1950).
- 4) E. J. Breton, A. W. Schlechten: Journal of Metals (July 1951); Trans AIME, p. 517.
- 5) 平社・田中・馬場: 北大工学部研究報告 第 10 号 (1954).