

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-256645
(P2000-256645A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 K 3/00	1 0 8	C 0 9 K 3/00	1 0 8 C 4 D 0 3 8
C 0 2 F 1/62		C 0 2 F 1/62	C 4 K 0 0 1
// C 2 2 B 15/00		C 2 2 B 15/08	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-59954	(71) 出願人	391055276 宮崎大学長 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地
(22) 出願日	平成11年3月8日 (1999.3.8)	(72) 発明者	馬場 由成 宮崎県宮崎市学園木花台北2-15-1
特許法第30条第1項適用申請有り 1998年10月28日 発行の「1998年・日本イオン交換学会・日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合研究発表会 (3学会の協同効果) 講演要旨集」に発表		(72) 発明者	貝掛 勝也 宮崎県宮崎市学園木花台北2-19-9
		(72) 発明者	永見 英人 宮崎県宮崎市学園木花台桜2-34-3 パ レドール木花406号
		(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)
		Fターム(参考)	4D038 AA08 AB68 AB87 BB13 BB20 4K001 AA09 BA20 DB28 DB34

(54) 【発明の名称】 アルカリ性溶液から銅イオンを選択的に回収する方法

(57) 【要約】

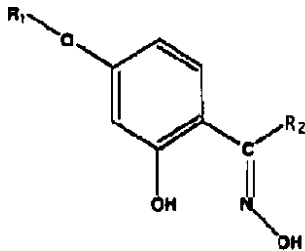
【課題】本発明の目的は、アンモニア性アルカリ溶液中においても銅に対して高い選択性を有し得る銅キレート剤を提供することを目的とする。

【解決手段】従来のヒドロキシオキシムの4位にアルキルオキシ基を導入することにより、アンモニア性アルカリ溶液中においても銅に対して高い選択性を示す銅キレート剤が得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の構造：

【化1】



(ここで、R₁はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基、R₂はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基又はフェニル基)を有する化合物を具備する銅キレート剤。

【請求項2】 請求項1に記載の銅キレート剤を用いて銅イオンを選択的に回収する方法であって、(1)銅イオンを含有する水溶液に、前記銅キレート剤を添加して銅のキレート化合物を形成するステップ、(2)該溶液から、有機溶媒抽出により前記銅のキレート化合物を有機相中に回収するステップ、及び(3)該回収した銅キレート剤から銅イオンを遊離せしめるステップを具備する銅イオンを選択的に回収する方法。

【請求項3】 請求項2に記載の銅イオンを選択的に回収する方法であって、銅イオンを遊離せしめる方法が、希酸水溶液による逆抽出であることを特徴とする方法。

【請求項4】 前記希酸が、硫酸、過塩素酸、及び硝酸からなる群の少なくとも1つから選択されることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記銅イオンを含有する水溶液が、pH2~10の水溶液であることを特徴とする請求項2~4の何れか1項に記載の方法。

【請求項6】 前記銅イオンを含有する水溶液が、アンモニア水溶液であることを特徴とする請求項2~5の何れか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅イオンを選択的に回収するためのキレート剤、及び該キレート剤を用いた銅の選択的回収法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、銅の工業的湿式精練には、LIX65NやLIX860及びAcorga Pシリーズ等のヒドロキシオキシムのアルキル誘導体を使用されているが、これらの抽出剤は、金属による吸着pHの違いによって各金属イオンを分離している。

【0003】しかし、高pHになると全ての金属が抽出されるようになるので、銅に対する選択性を発現することができなくなる。特にアンモニア性水溶液からの銅の抽出では、銅に対する選択性が低下する。例えば、銅鉱石の湿式精練では、アンモニアリーチング溶液から銅を回収しなければならないが、この場合、従来の抽出剤では

銅に対する選択性が低下して、効果的な銅の湿式精練が行えない等の問題がある。

【0004】

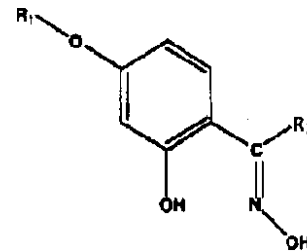
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術に存するこのような欠点を克服するためになされたものであり、ヒドロキシオキシム類の4位にアルキルオキシ基が導入された新規銅キレート剤を提供することを目的とする。

【0005】また、該銅キレート剤を用いて、アルカリ性の溶液、特にアンモニア性水溶液から銅イオンを選択的に回収する方法を提供することも本発明の目的である。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、以下の構造：

【化2】



【0007】(ここで、R₁はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基、R₂はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基又はフェニル基)を有する化合物を具備する銅キレート剤を提供する。

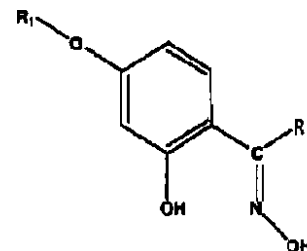
【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明する。

【0009】実施例1

本実施例では、以下の構造：

【化3】



【0010】(ここでR₁=オクチル基、R₂=フェニル基)を有する化合物(2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン)を用いた銅の選択的回収法を記載する。

【0011】本実施例において、抽出実験は全てバッチ法で行った。

【0012】水相は、1mol/dm³硝酸アンモニウム溶液であり、1mmol/dm³の濃度の各金属イオンを含有する。硝酸とアンモニアを用いて該水相のpHを調整した。

【0013】有機相は、0.01mol/dm³の2-ヒドロキシ-4-

n-オクチルオキシベンゾフェノンオキシムのトルエン溶液である。

【0014】各相を当量ずつ三角フラスコに取り、30で24時間振盪した。振盪後、水相を分取し、水相に残存する各金属濃度を原子吸光光度計により測定し、次式を用いて抽出率を求めた。

$$E = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad [\%]$$

(ここで、 C_0 は金属イオンの初濃度、 C_e は平衡後の濃度を示す)

各金属の抽出結果を図1に示す。

【0016】図1から明らかなように、pHが2以上の範囲では、 Cu^{2+} の抽出率は、ほぼ100%に達したが、 Ag^+ 、 Pd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} の抽出率は、ほぼ0%であった。

【0017】本実施例から、本実施例の化合物が、pH2~10の広範な範囲で、きわめて特異的に銅イオンを抽出し得ることが実証された。

【0018】実施例2

本実施例では、銅の抽出率に対するアンモニア濃度の影響を調べた。

【0019】2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン0.01mol/dm³のトルエン溶液と、1mmol/dm³の濃度の各金属イオンを含有する0.05~1mol/dm³のアンモニア水とを等量ずつ取り、30の恒温槽中で24時間振盪した。

【0020】各金属の抽出結果を図2に示す。図2から明らかなように、0.5mol/dm³までの低アンモニア濃度領域では、銅のみをほぼ100%抽出することができ、他の金属は殆ど抽出されない。

【0021】本実施例によって、本実施例の銅キレート剤は、銅の湿式精練において、銅イオンをアンモニア溶液から選択的に抽出し得る抽出剤として利用できることが明らかとなった。

【0022】実施例3

本実施例では、それぞれ98ppm、54ppm、及び5ppmの銅を

含有する2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン(0.01mol/dm³)のトルエン溶液を用いて、逆抽出実験を行った。逆抽出剤として、2mol/dm³の硫酸を用いた。

【0023】結果を下表に示す。

【表1】

有機相中の銅の濃度	硫酸溶液に逆抽出された銅の濃度
98ppm	98ppm
54ppm	53ppm
5ppm	4.8ppm

【0024】表から明らかなように、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノンは、銅に対してきわめて優れた選択性を有するにもかかわらず、希酸を用いることにより、ほぼ100%逆抽出することができる。かかる特性は、銅の回収に用いる上で、きわめて有用である。

【0025】

【発明の効果】本発明の銅キレート剤は、広範な範囲のpH値において、きわめて選択的に銅イオンをキレートすることができる。

【0026】従って、本発明の銅キレート剤は、アンモニア溶液中から銅イオンを選択的に抽出するために用いることができ、銅の湿式精練に適用することが可能である。

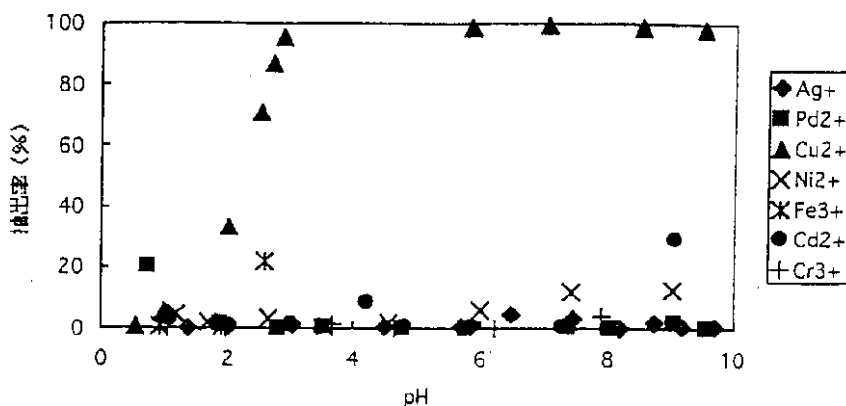
【0027】また、本発明の銅キレート剤は、高い銅選択性を有するにもかかわらず、逆抽出によって、水溶液中に銅イオンを遊離させ得るといふ顕著な特性を有する。かかる特性は、本発明の銅キレート剤と銅イオンとの錯体から銅イオンを効率的に遊離せしめるのに、きわめて重要である。

【図面の簡単な説明】

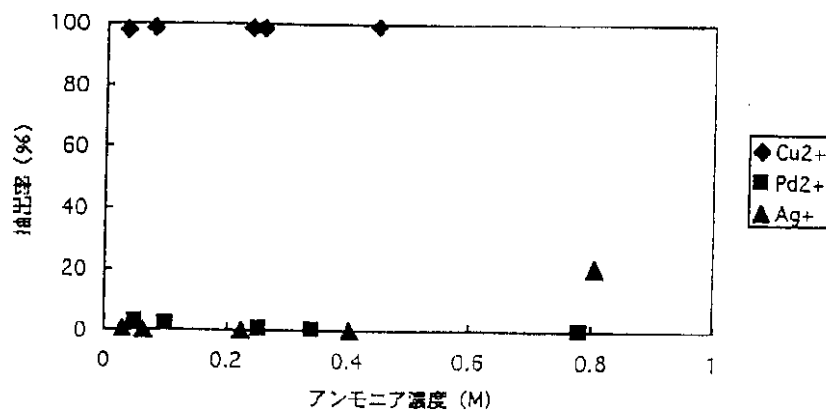
【図1】本発明の銅キレート剤の銅選択性を示す図。

【図2】アンモニア濃度と本発明の銅キレート剤による銅の抽出率との関係を示す図。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成11年12月3日(1999.12.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 アルカリ性溶液から銅イオンを選択的に回収する方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

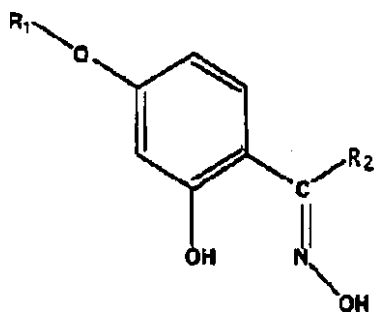
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の構造：

【化1】



(ここで、R₁はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基、R₂はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基又はフェニル基)を有する化合物を用いて、pH2.5を超える溶液から銅イオンを選択的に回収する方法であって、(1)銅イオンを含有する前記溶液に、前記化合物を添加して銅のキレート化合物を形成する工程と、(2)前記溶液が

ら、前記銅のキレート化合物を回収する工程と、(3)回収した銅キレート化合物から銅イオンを遊離せしめる工程とを具備する方法。

【請求項2】 前記溶液のpHが10以下であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記溶液がアンモニア水溶液であることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 請求項1~3の何れか1項に記載の方法において、工程(2)の回収が有機溶媒抽出によってなされることを特徴とする方法。

【請求項5】 請求項1~4の何れか1項に記載の方法において、工程(3)における銅イオン化合物からの銅イオンの遊離が、希酸水溶液による逆抽出によって行われることを特徴とする方法。

【請求項6】 前記希酸が、硫酸、過塩素酸、及び硝酸からなる群の少なくとも1つから選択されることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、pH2.5を超える溶液から銅イオンを選択的に回収する方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術に存するこのような欠点を克服するためになされたもので

あり、pH2.5を超える溶液、好ましくはアルカリ性の溶液、より好ましくはアンモニア水溶液から銅イオンを選択的に回収する方法を提供することを目的とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

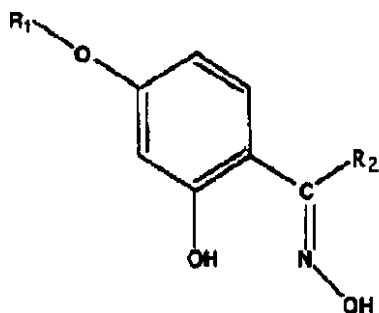
【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、以下の構造：

【化2】



(ここで、R₁はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基、R₂はC₁~C₁₂の直鎖若しくは分枝アルキル基又はフェニル基)を有する化合物を用いて、pH2.5を超える溶液から銅イオンを選択的に回収する方法であって、(1)銅イオンを含有する前記溶液に、前記化合物を添加して銅のキレート化合物を形成する工程と、(2)前記溶液から、前記銅のキレート化合物を回収する工程と、(3)回収した銅キレート化合物から銅イオンを遊離せしめる工程とを具備する方法を提供する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】(ここでR₁=オクチル基、R₂=フェニル基)を有する化合物(2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノンオキシム)を用いた銅の選択的回収法を記載する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾ

フェノンオキシム0.01mol/dm³のトルエン溶液と、1mmol/dm³の濃度の各金属イオンを含有する0.05~1mol/dm³のアンモニア水とを等量ずつ取り、30の恒温槽中で24時間振盪した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】本実施例では、それぞれ98ppm、54ppm、及び5ppmの銅を含有する2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノンオキシム(0.01mol/dm³)のトルエン溶液を用いて、逆抽出実験を行った。逆抽出剤として、2mol/dm³の硫酸を用いた。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】表から明らかなように、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノンオキシムは、銅に対してきわめて優れた選択性を有するにもかかわらず、希酸を用いることにより、ほぼ100%逆抽出することができる。かかる特性は、銅の回収に用いる上で、きわめて有用である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【発明の効果】本発明の方法によれば、pH2.5を超える溶液、とりわけアルカリ性溶液から、極めて選択的に銅イオンを回収することができる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】従って、本発明の方法は、アンモニア溶液中から銅イオンを選択的に抽出するために用いることができ、銅の湿式精練に適用することが可能である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】また、本発明の方法に用いる銅キレート化合物は、高い銅選択性を有するにもかかわらず、逆抽出によって、水溶液中に銅イオンを遊離させ得る。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の方法の銅選択性を示す図。

【図 2】本発明の方法に用いる銅キレート化合物による銅の抽出率とアンモニア濃度との関係を示す図。