種々の抽出剤によるアンモニウム塩水溶液からの 金属イオンの溶媒抽出

芝 田 隼 次* 澤 井 裕**
佐 野 誠* 西 村 山 治*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 8 (1987), 743-748

Extraction of Metal Ions from Ammoniacal Solution with Various Extractants

Junji Shibata*, Hiroshi Sawai**, Makoto Sano*
and Sanji Nishimura*

Extraction of Cu, Ni, Co(II) and Co(III) from ammoniacal solution was carried out by using Versatic Acid 10, D2EHPA, PC-88A, LIX64N, SME529 and KELEX100 as extractants, in order to investigate the difference in extraction suppression by the extractants used.

When the acidic extractants such as Versatic Acid 10, D2EHPA and PC-88A were applied to the extraction from the aqueous solution containing ammonia at high concentration, the strong extraction suppression was caused by the formation of stable metal-ammine complexes. Metal ions of Cu, Ni and Co were not extracted at all in the pH region of 7-9.5. On the other hand, the extraction suppression was weak and the extraction of Cu and Co(II) occurred even in the pH range over 10 when chelating extractants such as LIX64N, SME529 and KELEX100 were used for the extraction from the ammoniacal solution. The extent of extraction suppression is dependent on the sort of metal ions, the ammonia concentration and the sort of extractants. The difference of the extraction suppression with the sort of extractants seems to be determined by the relation between stability constants of metal ions and extractants and those of metal ions and ammonia.

(Received March 25, 1987)

Keywords: solvent extraction, ammoniacal solution, acidic extractant, chelating extractant, extraction suppression, copper, nickel, cobalt

I. 緒 言

溶媒抽出法は、湿式製錬の分野において金属イオンの分離回収を行なう上で重要なプロセスとなっている。鉱石や固体資源の浸出剤として硫酸が多用されているので、金属イオンの溶媒抽出に関する研究は酸性水溶液を対象としたものが極めて多い。これに対して、アルカリ性水溶液中では多くの金属イオンが水酸化物として沈殿するために、アルカリ性水溶液からの金属イオンの抽出に関する研究例は少ない。

マンガンノジュールやラテライト鉱のように Cu, Ni, Co を低品位で含有する鉱物資源を処理する方法として、アンモニア浸出法が知られている。このような浸出液から金属イオンを分離するには、アンモニア性アルカリ水溶液からの金属イオンの抽出特性を明らかにしておくことは極めて重要である。

アンモニア性アルカリ水溶液中で安定なアンミン錯イオンとして存在する Cu, Ni, Co などは、アンミン錯イオンの高い安定度のために、抽出が抑制される。抽出抑制の現象および抽出抑制の機構に対する理論的解析は抽出剤として Versatic Acid や D2EHPA を用いた研究で報告されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。

しかしながら、多くの酸性抽出剤やキレート抽出剤によるこの種の研究は少なく、アンモニア性アルカリ水溶液からの金属イオンの抽出特性すら十分に把握されていないのが現状である。

本研究では、アンモニア性アルカリ水溶液からの Cu, Ni, Co(II) および Co(III) の抽出を抽出剤として Versatic Acid 10, D2EHPA, PC-88A, LIX64N, SME529 および KELEX100 を用いて検討し、これらの抽出剤による抽出特性を明らかにするとともに、アンミン錯イオン生成による抽出抑制の現象が抽出剤の性質の違いによりどのように変化するかを解明しようと試みた。

* 関西大学工学部 (Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

** 関西大学大学院生、現在：田中貴金属工業株式会社 (Graduate Student, Kansai University, Suita).
Present address: Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Ichikawa

II. 試薬および実験方法

実験に使用した抽出剤は、酸性抽出剤である Versatic Acid 10(シェル化学), D2EHPA, PC-88A(いずれも大八化学工業所)およびキレート抽出剤である LIX64N(ヘンケル), SME529(シェル化学), KELEX100(シェレックス)である。希釈剤にはいずれもケロシンを使用し、酸性抽出剤については 0.5 kmol/m^3 の濃度に、キレート抽出剤については 10 vol% に希釈して実験に供した。LIX64N, SME529 および KELEX100 の 10 vol% 溶液はモル濃度でそれぞれ 0.169 , 0.173 , 0.256 kmol/m^3 に相当することを、アンモニア性アルカリ水溶液からの Cu の最大抽出量から推算した。

供試水相は Cu, Ni, Co(II) の硝酸塩を用いて金属イオン濃度を 0.08 kmol/m^3 に、硝酸アンモニウム濃度を 3 kmol/m^3 または 5 kmol/m^3 に調整したものである。pH 調整には水酸化ナトリウムを使用した。一部の試験で使用した 3 価の Co は、上記の Co^{2+} 水溶液を pH 9.5 に調整したのちに、この水溶液をオートクレープ中で酸素圧 1.18 MPa , 353 K の条件で 6 時間撹拌して作成した⁽⁷⁾。残留している 2 価の Co 濃度をフェリシアン化カリウム溶液を用いる電位差滴定法により測定して⁽⁸⁾, Co(III) への転化率が 97% 以上であることを確かめた。

抽出実験は次のとおり行なった。上記の水相および有機相を 15 cm^3 ずつ 50 cm^3 栓付遠心分離管に採取し、 298 K の温度で 2 相を 3.6 ks 振とうして平衡化させた。平衡状態を得たのち両相を遠心分離して水相だけを採取し、pH 測定ならびに金属イオン濃度の測定に供した。Cu, Ni および Co(II) の定量はキレート滴定法により行なった⁽⁹⁾。Co(III) 濃度は、原子吸光法により全 Co 濃度を測定し、Co(II) 濃度をフェリシアン化カリウムを用いる電位差滴定法で求めて、両者の差から決定した。

III. 実験結果および考察

1. 酸性抽出剤による抽出

3 種類の代表的な酸性抽出剤を用いて 3 kmol/m^3 または 5 kmol/m^3 の硝酸アンモニウム水溶液からの Cu, Ni, Co(II) の抽出挙動を広い pH 範囲にわたって調べた。結果は Fig.1 および 2 に示されている。弱酸性および酸性領域では、高い濃度のアンモニウム塩の存在のために、塩析効果が認められるが、この領域での抽出挙動はそれぞれの酸性抽出剤の抽出特性として既に報告されている結果と一致する。すなわち、抽出に対する著しいアンモニアの影響はみられない。それぞれの抽出剤が金属イオンを抽出する pH は抽出剤自身の性質である酸解離定数および金属錯体生成定数により決まるものであり、D2EHPA が各金属イオンを最も酸性で抽出するのは、D2EHPA の酸とし

Fig.1 Extraction of Cu, Ni and Co(II) from $3 \text{ kmol/m}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ solution with 0.5 kmol/m^3 acidic extractants.

Fig.2 Extraction of Cu, Ni and Co(II) from $5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ solution with 0.5 kmol/m^3 acidic extractants.

での強さを反映したものと考えられる．同様に Versatic Acid が各金属イオンを最も高い pH で抽出するのは，この抽出剤が酸として弱い性質を持つところから生じるものである．それぞれの抽出剤の酸解離定数は D2EHPA, PC-88A および Versatic Acid 10 について $10^{-2.3}$, $10^{-3.3}$, $10^{-5.7}$ と推定されている⁽¹⁰⁾．

中性および塩基性領域では，金属イオンはアンミン錯イオンを形成するので，抽出剤が金属イオンに結合できなくなり，抽出抑制の現象が生じる．抽出抑制が始まる pH は，それぞれの金属アンミン錯イオンの安定度定数が異なるために，言い換えるとアンミン錯イオンが生成され始める pH が異なるために，金属イオンの種類によって異なる．Table 1 に金属アンミン錯イオンの安定度定数を示した．アンミン錯イオンの安定度定数の大きい順，すなわち Cu, Ni, Co(II) の順で，抽出抑制の現象は生じ，中性および塩基性領域ではこの順で金属イオンの抽出が低下している．硝酸アンモニウムの濃度が 3 kmol/m^3 から 5 kmol/m^3 に増加すると，アンミン錯イオンがより低い pH で生成するので，抽出はより低い pH で抑制されて，かつ抽出抑制の程度は大きい．この抽出抑制の現象は，金属イオンの種類だけでなく抽出剤の種類によっても異なるようであり，これについては後に検討したい．

Fig.1 および 2 の結果を実用的な見地から考えてみると，高濃度にアンモニアを含む浸出液に対して酸性抽出剤を適用することは極めて難しいように思われる．アンモニア浸出またはアンモニア-炭酸アンモニウム浸出では，全アンモニア量で $3 \sim 5 \text{ kmol/m}^3$ ，pH 9.5~10.5 のような浸出液となるので，このままの液組成では酸性抽出剤は適用不可能である．

Table 1 Stability constant of metal ammine complexes.

Metal	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Cu	4.13	7.61	10.48	12.59	—	—
Ni	2.75	4.95	6.64	7.79	8.50	8.49
Co(II)	2.05	3.62	4.61	5.31	5.43	4.75
Co(III)	7.3	14.0	20.1	25.7	30.8	35.2

2. キレート抽出剤による抽出

3 種類の代表的なキレート抽出剤を用いて，硝酸アンモニウムを 3 kmol/m^3 または 5 kmol/m^3 含有する水溶液からの Cu, Ni, Co(II), Co(III) の抽出挙動を広い領域にわたって調べた．得られた結果は Fig.3 および 4 に示されている．弱酸性および酸性領域では，添加した硝酸アンモニウムの抽出に対する影響は顕著に表われていない．いずれのキレート抽出剤も酸化銅鉱の硫酸浸出液からの銅の選択的抽出を目的として開発された抽出剤であるから，Cu を極めて低い pH で選択的に抽出する特徴がよく表われている．同じオキシム構造を持つ LIX64N と SME529 は極めてよく似た抽出特性を示し，8-ハイドロキシキノ

Fig.3 Extraction of Cu, Ni, Co(II) and Co(III) from 3 kmol/m^3 NH_4NO_3 solution with 10 vol% chelating extractants.

Fig.4 Extraction of Cu, Ni and Co(II) from 5 kmol/m^3 NH_4NO_3 solution with 10 vol% chelating extractants.

リン構造を持つ KELEX100 は前二者とは異なる抽出特性を示す。KELEX100 では、Cu が最も低い pH で抽出され、また Co(II) が Ni と同程度の酸性条件で抽出されている。これらの抽出剤による抽出特性は、抽出剤の解離定数と金属錯体生成定数の値により特徴づけられるが、いずれのキレート抽出剤も解離定数が極めて小さい値であることを考えると、金属錯体生成定数が抽出特性に支配的な役割をはたしていると思われる。LIX64N および SME529 の酸解離定数はそれぞれ $10^{-9.65}$ 、 $10^{-10.70}$ と報告されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

中性および塩基性領域では、水溶液中で金属アンミン錯イオンが形成されるが、酸性抽出剤の場合のように著しい抽出抑制の現象は観察されない。Ni の抽出については、中性付近の pH で抽出抑制が認められ、硝酸アンモニウム濃度が 5 kmol/m^3 になるとさらに強い抽出抑制が生じる。アンモニアによる抽出抑制の程度は、水溶液中に存在する金属アンミン錯イオンの安定度とは必ずしも対応せず、酸性抽出剤を用いた場合とは著しい相違が存在する。さらに、pH 10 程度で Ni の抽出が再び増加の傾向を示し、このような傾向は Cu、Co(II) についても認められる。pH 10 以上になると水溶液中のアンモニウムイオンのほとんどがアンモニアとなり、抽出抑制の要因であるアンモニア濃度が一定に達し、一方抽出反応は pH の増加により促進されるので、これらの原因により pH 10 以上で再び抽出が増加すると考えられる。Co(III) は極めて安定なアンミン錯イオンを形成すると同時に、生じた $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ が置換不活性であるために、キレート抽出剤によりほとんど抽出されない⁽¹³⁾。

Fig.3 および 4 を実用的な見地から検討すると、キレート抽出剤はいずれも高濃度のアンモニアの存在下でも金属イオンの抽出に使用することが可能である。しかし、キレート抽出剤の特色の一つである Cu の選択的抽出は不可能となる。また、有機相中に抽出された Co(II) は空気中の酸素により酸化されて Co(III) となる傾向が知られており、逆抽出が困難だと言われている⁽¹⁴⁾。本研究では有機相中の Co(II) の Co(III) への酸化について検討していないが、有機相中に抽出された Co(II) が逆抽出できないことを確かめている。

3. アンモニアによる抽出抑制に関する検討

前項で、アンモニア存在下での金属イオンの抽出抑制の原因が水相中での金属アンミン錯イオンの生成によるものであり、抽出抑制の程度は水相中のアンモニア濃度、金属イオンの種類および抽出剤の種類に依存することを現象的に明らかにした。ここでは、特に抽出抑制の程度が抽出剤の種類により異なることに着目して検討を加えたい。

理解を深めるために、多くの研究者らが報告しているアンモニアによる抽出抑制を表現する理論式から始める⁽¹⁵⁾。キレート抽出剤は金属イオンを抽出したときの抽出種の組

成が簡単な型で示されるので、キレート抽出剤によるアンモニア存在下での抽出理論式を先に導く。キレート抽出剤による 2 価の金属イオンの抽出反応は次式で表わすことができる。

ここで、HR はキレート抽出剤分子を、 MR_2 は抽出種を意味し、aq および org の添字はそれぞれ水相、有機相中の化学種であることを示す。式 (1) の抽出平衡定数 K_{ex} は次式で与えられる。

$$K_{\text{ex}} = [\text{MR}_2]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2 / [\text{M}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{HR}]_{\text{org}}^2 \quad (2)$$

金属イオンの分配比 D は定義により次式で示される。

$$D = [\text{M}]_{\text{org}}(\text{total}) / [\text{M}]_{\text{aq}}(\text{total}) \\ = [\text{MR}_2]_{\text{org}} / ([\text{M}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot \alpha_0) \quad (3)$$

ここで、 α_0 はアンミン錯イオンの生成を考慮した係数であり、 β_i を金属アンミン錯イオンの総括生成定数とすると、次式で示される。

$$\alpha_0 = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i \quad (4)$$

式 (4) 中の右辺の第 2 項はある条件での水相中の遊離アンモニア濃度の項であり、水相に添加した全アンモニウム塩濃度 T_{NH_3} と次式で関係づけられる。

$$[\text{NH}_3] = T_{\text{NH}_3} / (1 + [\text{H}^+] / K_a) \quad (5)$$

式 (5) の K_a は NH_4^+ の解離定数である。式 (2) ~ (4) をまとめると、分配比について次式が得られる。

$$\log D = \log K_{\text{ex}} - \log \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i \right) \\ + 2 \log [\text{HR}]_{\text{org}} + 2 \text{pH} \quad (6)$$

本研究のように抽出剤濃度に比べて金属イオン濃度が高い場合には、式 (6) 中の $[\text{HR}]_{\text{org}}$ の項を遊離の抽出剤濃度に置き換える方が適当である。式 (1) の抽出反応を考えると、遊離の抽出剤濃度 $[\text{HR}]_{\text{org}}$ は初期抽出剤濃度 C_{HR} 、有機相に抽出された金属濃度 $[\text{MR}_2]_{\text{org}}$ または初期金属イオン濃度 C_{M} を用いて次のように書ける。

$$[\text{HR}]_{\text{org}} = C_{\text{HR}} - 2 [\text{MR}_2]_{\text{org}} \\ = C_{\text{HR}} - 2 C_{\text{M}} \cdot D / (1 + D) \quad (7)$$

式 (6)、(7) より分配比について次式を得る。

$$\log D = \log K_{\text{ex}} - \log \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{NH}_3]^i \right) \\ + 2 \log (C_{\text{HR}} - 2 [\text{MR}_2]_{\text{org}}) + 2 \text{pH} \quad (8)$$

抽出平衡定数 K_{ex} をあらかじめ決定しておけば、式 (7)、(8) に初期金属イオン濃度、抽出剤濃度および pH を代入すると、種々の条件での分配比または抽出率を計算することが可能である。このような解析法または類似の解析法が D2EHPA や Versatic Acid を用いた抽出系で適用され、実験値と計算値がよく対応することが示されてきた。

しかしながら、本研究のように多くの酸性抽出剤およびキレート抽出剤を用いて濃厚アンモニウム塩水溶液からの金属イオンの抽出に上式を当てはめようとすると、計算値と実験値の間に一致がみられる場合と一致しない場合が生

じることにつく。たとえば、D2EHPA による抽出系およびキレート抽出剤による Ni 抽出の系では、計算値と実験値はおおむね一致するが、他の抽出系ではその一致性が極めて悪い。式(8)は、水溶液中で生成したアンミン錯イオンは有機相中に抽出されず、したがってアンミン錯イオンの生成により抽出が抑制されるという仮定の下に導かれた式であり、抽出剤の化学的性質は抽出平衡定数に反映されているにすぎない。すなわち、上記の仮定は妥当であると思われるが、抽出剤の金属錯体生成定数が式中に組み込まれておらず、このために、既に生成した金属アンミン錯体が、抽出剤分子で置換されて抽出が生じるとすると、式(8)は実際の抽出現象を表現していないことになる。筆者らは抽出剤の酸解離定数や抽出剤の金属錯体生成定数の測定を行なっているものの、測定値が十分に整っていないので、上記の如く修正を加えた解析法を提案するには至っていない。

上述のような考え方にしたがって Fig.1~4 の抽出データを再び検討してみたいと思う。アンモニアの存在による金属イオンの抽出の低下は金属イオンの種類およびアンモニア濃度により異なることは前項で述べたが、更に抽出剤の種類によっても抽出抑制の程度は変化する。Table 1 に金属アンミン錯体の安定度定数を、また Fig.5 にはこれらの安定度定数から計算される水溶液中でのアンミン錯イオンの存在割合および平均配位子数を一例として Ni-NH₃ 系の存在割合および全アンモニア濃度 3 kmol/m³ の

Table 2 pH values corresponding to the maximum distribution ratio in 3 kmol/m³ NH₄NO₃ system.

	D2EHPA	PC-88A	V. A. 10	LIX64N	SME529	KELEX100
Cu	4.5	5.2	5.5	7.3	8.5	—
Ni	5.9	6.4	6.8	7.0	6.9	7.6
Co	6.1	6.0	7.7	—	—	—
(II)						

場合の平均配位子数について示した。式(8)を pH について偏微分すると次式がえられる。

$$(\partial \log D / \partial \text{pH})_{[\text{NH}_3]} = 2 - i_{\text{av}} \quad (9)$$

ここで、 i_{av} は金属アンミン錯イオンの平均配位子数である。式(9)は $\log D$ と pH の関係で抽出データが整理されるとき、 $\log D$ と pH の関係は上に凸の放物状の曲線であって、 i_{av} が 2 に等しくなる pH で分配比が最大となることを示している。 i_{av} は Fig.5 に表わされているように、金属イオンの種類とアンモニア濃度だけで決まるものである。そこで、本研究で得られる分配比が最大となる pH をそれぞれの抽出剤について Table 2 に表わした。表にみられるように、PC-88A や Versatic Acid のような小さい金属錯体生成定数を持つ酸性抽出剤の場合には、分配比が最大となる pH と平均配位子数が 2 に等しくなる pH とは良い一致を示す。表中で LIX64N, SME529, KELEX100 などの欄が空欄になっているのはアンモニアによる抽出抑制の現象が顕著にみられず、分配比が最大となる pH を実験的に見い出せないためである。キレート抽出剤の中では、Ni の場合に最大分配比を持つ pH と平均配位子数が 2 となる pH が一致している。Cu や Co については両者が全く一致しないか、または分配比が最大となる点を実験的に見い出せない。

このように、アンモニアによる抽出抑制の現象および機構は抽出剤の種類によって異なるものと考えられる。抽出剤-金属錯体の安定度が対応する金属アンミン錯体の安定度よりも小さい酸性抽出剤では、水溶液中でのアンミン錯イオンの生成は全く抽出抑制につながる。一方、金属アンミン錯体の安定度よりも対応する抽出剤-金属錯体の安定度が大きいようなキレート抽出剤にあっては、水溶液中で生成したアンミン錯イオンのアンモニア配位子を抽出剤が置換する形で抽出が起こるので、アンモニアの存在は全く抽出抑制に係わると言うわけではない。

IV. 結 言

抽出剤として Versatic Acid 10, D2EHPA, PC-88A, LIX64N, SME529 および KELEX100 を用いて、アンモニア性アルカリ水溶液から Cu, Ni, Co(II) および Co(III) の抽出を行ない、これらの抽出剤による抽出特性を明らかにするとともに、アンモニアの存在による抽出抑制の現象が抽出剤の性質の違いによりどのように変化するかを検討

Fig.5 Change of the ionic species of Cu, Ni, Co (II) and Co (III) in the solution containing 3 kmol/m³ ammonia as a function of pH.

した.

得られた結果を要約すると次のようである.

(1) Versatic Acid 10, D2EHPA および PC-88A のような酸性抽出剤を高濃度にアンモニウム塩 ($3\sim 5\text{ kmol/m}^3$) を含むアルカリ性水溶液からの Cu, Ni, Co の抽出に適用すると, アンミン錯イオン生成による抽出抑制が著しく, pH 7~9.5 の領域で全く抽出できなくなる.

(2) LIX64N, SME529 および KELEX100 のようなキレート抽出剤をアンモニア性アルカリ水溶液からの Cu, Ni, Co の抽出に用いると, アンミン錯イオン生成による抽出抑制の程度は小さく, Cu および Co(II) は pH 10 以上でも高い抽出が可能である.

(3) アンモニアによる抽出抑制の程度は, 金属イオンの種類, アンモニア濃度および抽出剤の種類により異なる.

(4) 上記(1)および(2)の現象, すなわち抽出剤の種類による抽出抑制の違いは, 抽出剤と金属イオンとの間の錯体生成定数と対応するアンミン錯イオンの錯体生成定数の関係によって決まるようである.

文 献

- (1) 芝田隼次, 堀内 正, 伊与木茂樹, 西村山治: 日本金属学会誌, 38(1974), 316.
- (2) 芝田隼次, 西村山治, 向井 滋: 日本金属学会誌, 40(1976), 147.
- (3) J. Shibata, S. Nishimura and S. Mukai: Memoirs of the Faculty of Eng. Kyoto Univ., 38 (1976), 55.
- (4) A. W. Ashbrook: J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972), 1721.
- (5) A. W. Ashbrook: J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972), 3243.
- (6) A. W. Ashbrook: J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972), 3523.
- (7) A. J. Van der zeeuw: Hydrometallurgy, 4 (1979), 135.
- (8) 日本分析化学会編: 分析化学便覧, 改訂2版, 丸善, (1971).
- (9) 上野景平: キレート滴定法, 南江堂, (1979).
- (10) 沢井 裕: 関西大学大学院工学研究科修士論文, 2月(1987).
- (11) A. W. Ashbrook: Coord. Chem. Rev., 16(1975), 285.
- (12) Y. Miyake, Y. Takenoshita, M. Shigeto and M. Teramoto: *Proceedings of Symposium on Solvent Extraction of Metals*, Hamamatsu, (1981), 51.
- (13) F. Basolo and R. Johnson: 配位化学, 山田洋一郎訳, 化学同人, (1984).
- (14) G. M. Ritcey and B. H. Lucas: CIM Bulletin, February, (1975), 105.
- (15) N. M. Rice and N. M. Nedved: Hydrometallurgy, 3(1978), 35.