Versatic Acid 10 によるコバルトおよび ナトリウムの溶媒抽出

和瀬 國臣* 岸 洋介* 丸 洋一**

*愛媛大学工学部材料工学科

**パプア・ニューギニア工科大学鉱山学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 11 (1993), pp. 1281-1287

Solvent Extraction of Cobalt and Sodium with Versatic Acid 10

Kuniomi Wase*, Yosuke Kishi* and Yoichi Maru**

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama

**Department of Mining Engineering, The Papua New Guinea University of Technology, Lae

Extraction behavior of cobalt and sodium (abbreviated to Co(II) and Na, respectively) with Versatic Acid 10 (abbreviated to VA10 and its chemical formula is abbreviated to RH) was investigated by experimentally obtaining phase equilibria in the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system and in the VA10-Co(NO₃)₂-H₂O system at 298 K. The results obtained are as follows.

The distribution ratio of Co(II) is very small in the case of VA10-Co(NO₃)₂-H₂O system. In the case of the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system, on the other hand, Co(II) is preferentially extracted to Na in the narrow pH region. After the extraction of Co(II) is completed, Na starts to be extracted as pH value becomes higher. Extracted species of Na can be identified as RNa and that of Co(II) is inferred to be either in the form of monomer or dimer. The extractant, RH is hardly dissolved in the aqueous phase in the pH region in which the extraction of Co(II) is dominant. On the contrary, in the pH region in which the extraction of Na becomes dominant, the RH concentration in the aqueous phase rapidly increases. Based on the results thus obtained, the solubility surface and tie lines between organic and aqueous phases were constructed on a composition tetrahedron of the RH-Co(II)-Na-H₂O simplified system. It is shown that an overview of extraction behavior of Co(II) and Na with RH can synthetically be understood from this composition tetrahedron.

(Received May 26, 1993)

Keywords: Versatic Acid 10, solvent extraction, phase equilibrium, immiscibility gap, solubility of cobalt, solubility of sodium, distribution ratio of cobalt, distribution ratio of sodium

I. 緒 言

有機溶媒による金属の抽出平衡に関する研究は、多くの場合希薄な金属イオン水溶液を対象としており、したがって抽出挙動を熱力学的な計算に基づいてかなり正確に解析することが可能である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかしながら、実用上の観点からすればさらに高濃度の金属イオン水溶液からの抽出をも取扱うことが望まれる。けれども、高濃度の溶液を熱力学的に解析するのは困難であり、これに関する研究は、含金属 Versatic Acid 溶液を調整するために用いた 1 kmol/m³ という高濃度の金属水溶液からの抽出に関する実用性の高い研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾の他はほとんどなされていない現状である。

著者ら⁽⁶⁾は Versatic Acid 10 (以後、これを VA10 と略す) によるかなり濃厚な水溶液からの金属の抽出特性を明らかにするため、VA10, NaOH および NaNO₃ 水溶液の混合系の平衡状態を実験的に得て、それに基づいて有機相と水相間のナトリウムの分配比を求めるとともに、両相間の相互溶解度を状態図と

して表現することを試みた。その解析ではただ一種類の金属イオンである Na⁺ だけが有機相中に抽出されるが、水相中では Na⁺ は NaNO₃ の解離によるものの他に、pH 調節用として用いられる NaOH の解離によってももたらされる。しかし、溶媒抽出法においては通常抽出すべき目的金属はナトリウムとは別個に存在し、目的金属の抽出とともにナトリウムの抽出も併せて考察の方がより実状を反映したものになるであろう。

本研究では目的抽出金属としてコバルトを選び、VA10, Co(NO₃)₂ および NaOH 水溶液の混合系の平衡状態を実験的に得て、それに基づいて VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系および NaOH を含む VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系における有機相と水相間のコバルトとナトリウムの分配比を求めるとともに、両相間の相互溶解度を状態図として表現し、コバルトとナトリウムの抽出特性の検討を行う。

II. 実験 方 法

使用した試料はシェル化学(株)製 VA10 および試薬特級の

Table 1 Initial composition of aqueous and organic solutions.

Experimental system	Aqueous solution	Organic solution (VA10)
VA10-Co(NO ₃) ₂ -H ₂ O	[Co(NO ₃) ₂ -H ₂ O]Solution : 15 (cm ³) Co(NO ₃) ₂ (kmol/m ³) : 0.025, 0.05, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00	10 (cm ³) 5.2 (kmol/m ³)
VA10-Co(NO ₃) ₂ -NaOH-H ₂ O	[Co(NO ₃) ₂ -NaOH-H ₂ O]Solution : 15 (cm ³) Co(NO ₃) ₂ (kmol/m ³) : 0.033 NaOH (kmol/m ³) : 0.005, 0.013, 0.027, 0.053, 0.093, 0.133, 0.160, 0.187	5 (cm ³) 5.2 (kmol/m ³)
	[Co(NO ₃) ₂ -NaOH-H ₂ O]Solution : 15 (cm ³) Co(NO ₃) ₂ (kmol/m ³) : 0.5, 1.0 NaOH (kmol/m ³) : 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.125, 0.150	15 (cm ³) 5.2 (kmol/m ³)

Co(NO₃)₂·6H₂O と NaOH である。また分析試薬としては原子吸光分析用コバルトおよびナトリウム標準液、定量分析用 KOH 標準液等を使用した。本実験の概略は、まず Table 1 に示すような種々の組成の水溶液 15 cm³ と所定量の VA10 を 298 K において 1.8 ks の振とうにより混合させて平衡に到達させる。次に遠心分離により有機相と水相を分離後、両相中のコバルト、ナトリウムおよび VA10 の全量を化学分析により決定するとともに、水相の pH を測定した。こうした実験方法の詳細は既報⁽⁶⁾に示しているので省略する。なお、平衡試料のコバルトは 2 価のイオンと考えて以後 Co(II)、ナトリウムを Na と表し、また VA10 分子を RH と表すことにする。なお Table 1 に示したように VA10 の体積を 5 cm³ または 10 cm³ と水相の体積(15 cm³)に比べて少なくしたものもあるが、これは VA10 と水相との振とう混合の際にクリーム状の相の生成や粘性の高い有機物の発生により攪拌混合が不十分になることがあったためである。VA10 の量を減少することにより、このような攪拌混合上の問題点を解消することができた。

Ⅲ. 実験結果と考察

1. Co(II) および Na の抽出特性

Fig. 1 は平衡後の pH 値と有機相および水相中における Co(II) 濃度との関係を示したものである。VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系の場合、水相(小さい白丸)および有機相(小さい黒丸)とも Co(NO₃)₂ 濃度が増加するにしたがって pH 値は約 3.3 から約 1.9 まで減少している。また有機相中の Co(II) 濃度は 10⁻⁴ kmol/m³ 以下の微量であり、ほぼ全量水相中に残存していることが分かる。これに対して NaOH を加えた VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系の場合には、初期 Co(II) 濃度がいずれ(大きい丸、四角、三角)のときも pH 値の増加につれて有機相中の Co(II) 濃度は急激に増加し、それに応じて水相中の Co(II) 濃度も減少しており、pH 値の増加とともに Co(II) が水相から有機相に抽出されてゆく様子が分かる。

Fig. 2 は平衡後の pH 値と有機相および水相中における Na 濃度との関係を示したものである。初期 Co(II) 濃度がいずれの場合にも、pH 値が増加するとともに水相および有機相中の Na 濃度は増加している。pH 値が約 5.5 以下の範囲では有機相中の Na 濃度は 2×10⁻³ kmol/m³ 以下の微量である。これに対して pH 値が約 6.0 以上になると、初期 Co(II) 濃度が 0.03 kmol/m³ については Na は有機相中に急激に抽出されている。

Fig. 1 Relation between pH and cobalt concentrations in organic and aqueous phases at 298 K.

In the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system: ○ (0.03 kmol/m³), □ (0.5 kmol/m³), △ (1.0 kmol/m³) for aqueous phase and ● (0.03 kmol/m³), ■ (0.5 kmol/m³), ▲ (1.0 kmol/m³) for organic phase (initial concentrations of Co(NO₃)₂ are given in parentheses). In the VA10-Co(NO₃)₂-H₂O system: ○ for aqueous phase and ● for organic phase.

そしてそれに伴って、水相中の Na 濃度の増加する割合が減少し、pH 値が約 7 近くで両相中の Na 濃度は接近するようになる。なおこの付近の pH 値と Na 濃度の関係は、著者らが以前に得たコバルトを含まない VA10-NaOH-H₂O 系の実験結果⁽⁶⁾とも良く似た傾向を示している。

Fig. 3 は平衡後の pH 値と有機相および水相中における RH 濃度の関係を示したものである。有機相中の RH 濃度は VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系および VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系とも pH 値が変化しても約 5 kmol/m³ の一定である。一方水相中の RH 濃度は pH 値が約 5.5 以下では約 10⁻² kmol/m³ 以下の微量であり、RH は大部分有機相中に留まって水相中にほとんど溶解していないことが分かる。ところが pH 値が約 6.0 以上の範囲では、水相中の RH 濃度は pH 値とともに直線的に増大している。これらの結果は、著者らが以前に得た VA10-NaNO₃-H₂O 系(破線)と VA10-NaOH-H₂O 系および VA10-NaOH-NaNO₃-H₂O 系(一点鎖線)の実験結果⁽⁶⁾ともほぼ一致している。

Fig. 2 Relation between pH and sodium concentrations in organic and aqueous phases at 298 K. In the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system: ○ (0.03 kmol/m³), □ (0.5 kmol/m³), △ (1.0 kmol/m³) for aqueous phase and ● (0.03 kmol/m³), ■ (0.5 kmol/m³), ▲ (1.0 kmol/m³) for organic phase (initial concentrations of Co(NO₃)₂ are given in parentheses). In the VA10-NaOH-H₂O system⁽⁶⁾: — for aqueous phase and - - - for organic phase.

Fig. 3 Relation between pH and Versatic Acid 10 concentrations in organic and aqueous phases at 298 K. In the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system: ○ (0.03 kmol/m³), □ (0.5 kmol/m³), △ (1.0 kmol/m³) for aqueous phase and ● (0.03 kmol/m³), ■ (0.5 kmol/m³), ▲ (1.0 kmol/m³) for organic phase (initial concentrations of Co(NO₃)₂ are given in parentheses). In the VA10-Co(NO₃)₂-H₂O system: ○ for aqueous phase and ● for organic phase. In the VA10-NaNO₃-NaOH-H₂O system and VA10-NaOH-H₂O system⁽⁶⁾: — and in the VA10-NaNO₃-H₂O system⁽⁶⁾: - - -.

2. Co(II)およびNaの分配比

Fig. 1~3 に示した VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系および VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系についての実験結果から、Co(II) および Na の分配比 $D_{Co(II)}$ および D_{Na} を求めることができる。ここに、 $D_{Co(II)}$ と D_{Na} は式 (1) および (2) で定義される。

Fig. 4 Relation between pH and distribution ratios of cobalt, $D_{Co(II)}$ and sodium, D_{Na} at 298 K. In the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system: ○ (0.03 kmol/m³), □ (0.5 kmol/m³), △ (1.0 kmol/m³) for cobalt and ● (0.03 kmol/m³), ■ (0.5 kmol/m³), ▲ (1.0 kmol/m³) for sodium (initial concentrations of Co(NO₃)₂ are given in parentheses). In the VA10-Co(NO₃)₂-H₂O system: ○ for cobalt. In the VA10-NaNO₃-NaOH-H₂O system and VA10-NaOH-H₂O system⁽⁶⁾: — for sodium. Broken line is the extrapolated one of D_{Na} to the lower pH region at 0.03 kmol/m³ initial concentration of Co(NO₃)₂.

$$D_{Co(II)} = C_{Co(II)}(org) / C_{Co(II)}(aq) \quad (1)$$

$$D_{Na} = C_{Na}(org) / C_{Na}(aq) \quad (2)$$

ただし、 $C_{Co(II)}$ と C_{Na} は Co(II) と Na のモル濃度を、(aq) と (org) はそれぞれ水相および有機相を表す。

Fig. 4 に pH 値と $D_{Co(II)}$ および D_{Na} の関係を示す。pH 値が約3.5以下の領域に示された結果は、NaOH が添加されていない VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系の場合に相当し、 $D_{Co(II)}$ は 10^{-3} 以下の非常に小さい値となっている。すなわち、pH 値が小さいと水相中の Co(II) は有機相中にはほとんど抽出されない。pH 値が約3.5以上の領域に示された結果は、NaOH が添加された VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系の場合に相当する。pH 値が約3.5から5.5の範囲では、 $\log D_{Co(II)}$ は初期 Co(II) 濃度が 0.03, 0.5 および 1.0 kmol/m³ のいずれの場合にも、pH 値とともにほぼ直線的に増大している。直線の勾配は 3.0~3.5 である。これに対し $\log D_{Na}$ は初期 Co(II) 濃度がいずれの場合にも pH 値とともにほぼ直線的に減少しており、直線の勾配は -2.3~-1.1 である。すなわち、この pH 値の範囲では pH 値の増加とともに Co(II) が抽出される割合は急激に増大するのに対し、Na のそれは反対に減少する。pH 値が約5.5以上の領域では、本実験では Co(II) の初期濃度が 0.03 kmol/m³ の場合であるが、 $D_{Co(II)}$ は pH 値とともに増大するもののその増加の程度は次第に減少し、pH 値が約6.5以上ではほとんど増加しなくなる。一方、 $\log D_{Na}$ は pH 値とともにほぼ直線的に増大し、その直線の勾配は約1.0である。本実験で得た D_{Na} の結果は、著者らが以前行った VA10-Na(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系および VA10-NaOH-H₂O 系の結果(一点鎖線)⁽⁶⁾ とほぼ一致してい

る。それらの系では本実験のような Co(II) が存在しない。それにもかかわらず、本実験と D_{Na} が一致することから、 D_{Na} が pH 値とともに増加する領域では、Na の抽出は Co(II) の存在にはほぼ無関係に行われることが示唆される。もしそうであるならば、この領域の pH-log D_{Na} 曲線を低 pH 値の領域にまで図の破線のように外挿すれば、初期 Co(II) 濃度が 0.5 および 1.0 kmol/m³ のときの D_{Na} 曲線に接続するのではないと思われる。

VA10 によるコバルトおよびナトリウムの抽出平衡について、VA10 の重合や平衡抽出種の重合、溶媒和を無視した簡単な化学種を仮定した次のような反応式に基づいて考察してみよう。

式(3)と(4)の平衡定数 K_1 , K_2 は

$$K_1 = \frac{\{\gamma_{\text{R}_2\text{Co}}[\text{R}_2\text{Co}](\text{org}) \cdot a_{\text{H}^+}^2(\text{aq})\}}{\{\gamma_{\text{Co}^{2+}}[\text{Co}^{2+}](\text{aq}) \cdot \gamma_{\text{RH}}^2[\text{RH}]^2(\text{org})\}} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{\{\gamma_{\text{RNa}}[\text{RNa}](\text{org}) \cdot a_{\text{H}^+}(\text{aq})\}}{\{\gamma_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+](\text{aq}) \cdot \gamma_{\text{RH}}[\text{RH}](\text{org})\}} \quad (6)$$

と表される。ここに、 γ_i および $[i]$ はそれぞれ化学種 i の活量係数とモル濃度を表す。有機相および水相中のコバルトとナトリウムの溶存形態がここに想定した分子種だけから成るとすれば、

$C_{\text{Co(II)}}(\text{org}) = [\text{R}_2\text{Co}](\text{org})$, $C_{\text{Na}}(\text{org}) = [\text{RNa}](\text{org})$,
 $C_{\text{Co(II)}}(\text{aq}) = [\text{Co}^{2+}](\text{aq})$, $C_{\text{Na}}(\text{aq}) = [\text{Na}^+](\text{aq})$ となる。式(5)および(6)の対数を取り、式(1)および(2)を考慮すれば、

$$\log D_{\text{Co(II)}} = 2\text{pH} + 2 \log [\text{RH}](\text{org}) + \log K_1 \{\gamma_{\text{Co}^{2+}}(\text{aq}) \cdot \gamma_{\text{RH}}^2(\text{org}) / \gamma_{\text{R}_2\text{Co}}(\text{org})\} \quad (7)$$

$$\log D_{\text{Na}} = \text{pH} + \log [\text{RH}](\text{org}) + \log K_2 \{\gamma_{\text{Na}^+}(\text{aq}) \cdot \gamma_{\text{RH}}(\text{org}) / \gamma_{\text{RNa}}(\text{org})\} \quad (8)$$

を得る。式(7)と(8)の右辺第三項の活量係数の項が一定であると仮定すると、右辺第二項すなわち有機相中の RH 濃度が一定である範囲では、横軸に pH を、縦軸に $\log D$ をとれば、Co(II) については勾配 2, Na については勾配 1 の直線になるはずである。Fig. 4 の pH 値が約 5.5 から 7.0 までの領域では、pH-log D_{Na} 曲線は勾配がほぼ 1 になっており、Na の抽出は反応式(4)にしたがって行われると考えられる。これに対し、pH 値が約 3.5 から 5.5 までの領域の pH-log $D_{\text{Co(II)}}$ 曲線は、勾配が 2 よりもかなり大きく、Co(II) の抽出を反応式(3)から説明することができない。芝田ら⁽²⁾はベンゼンで希釈した VA911 を用いたコバルトの抽出平衡実験を解析し、コバルトの抽出種として金属濃度が低い領域では $\text{CoR}_2 \cdot 4\text{RH}$ の分子式で表される単量体が、金属濃度が高い領域では $(\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH})_2$ の分子式で表される 2 量体が抽出されていると報告している。したがって、コバルトの抽出に関してはさらに詳しい解析が必要で、今後の検討課題である。

3. Co(II) および Na の溶解度と相平衡

VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系において、平衡後に形成される分子種として種々のものが考えられる。有機相中においては、RH, R₂Co, RNa, H₂O, 水相中においては、RNa, RH, Co(NO₃)₂, NaOH, H₂O, NaNO₃ などである。さらに、これらの分子種が解離してできるいろいろなイオンも考えられる。し

かし、いずれにしてもこの系の独立成分数は 5 個であることを確かめることができる。したがって、独立成分として任意に 5 個の化学種あるいはイオンを選ぶことができる。ここでは独立成分として、Co(II), Na, RH, H₂O および NO₃⁻ の 5 つを選ぶことにする。このように考えて、本系を RH-Co(II)-Na-H₂O-NO₃⁻ の 5 成分系と定め、Fig. 1~Fig. 3 の実験データから両相間の平衡関係を状態図に表示してみた。

VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系における有機相と水相との間の Co(II) の溶解度曲線と対応線とを RH-Co(II)-H₂O 面(Fig. 5)に示す。図から明らかなように Co(II) は有機相中にはほとんど溶解していない。このことから水溶液中に添加した Co(II) はほぼ全量水相中に残存していることが分かる。また、水相中に溶解する RH は極めて少量であり、しかも Co(II) 濃度が増加するとともにわずかに減少している。これは、水溶液中への Co(NO₃)₂ の添加量が増すとともに H⁺ が増加し、それにより RH が水相中で R⁻ と H⁺ に解離する反応の進行が抑制されるためと考えられる。

次に VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系における Co(II) と Na

Fig. 5 Immiscibility gap and tie lines of cobalt in the VA10-Co(NO₃)₂-H₂O system at 298 K.

Fig. 6 Immiscibility gap and tie lines of cobalt in the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system at 298 K. The initial concentration of Co(NO₃)₂ is 0.03 kmol/m³.

の溶解度曲線と対応線を図示することにする。Fig. 6はCo(II)の溶解度曲線と対応線をRH-Co(II)-H₂O面に投影したもので、初期Co(II)濃度が0.03 kmol/m³のときのものである。抽出率の低い状態では、Co(II)濃度が高い水相とCo(II)濃度の低い有機相が共存している。系内のNaOH濃度が増加するにしたがって、水相中のCo(II)は図中に矢印で向きを示した方向に0.032 kmol/m³から0.0014 kmol/m³まで減少しているが、これに対応して有機相中のCo(II)は0.0025 kmol/m³から0.11 kmol/m³まで増加している。したがって、対応線は途中で交差するようになり、水相中のCo(II)が有機相中へ抽出されている様子が良く分かる。抽出率の高い状態では、Co(II)濃度が低い水相とCo(II)濃度の高い有機相が共存し、Co(II)の抽出はほぼ完了している。このようなCo(II)の抽出が進行する間、水相中のRHは0.002 kmol/m³から0.012 kmol/m³まで増加するが、有機相中のRHは約5.0 kmol/m³の一定のままである。さらに抽出を進めても、水相中には抽出されるべきCo(II)はすでにほとんど無く、RHの溶解量が増加するばかりで0.069 kmol/m³に達している。この間、有機相中のCo(II)濃度はほぼ一定であり、またRH濃度はわずかに減少している。

Fig. 7はNaの溶解度曲線と対応線をRH-Na-H₂O面に投影したもので、初期Co(II)濃度が0.03 kmol/m³のときのものである。系内のNaOHの濃度が増加するにしたがって、水相中および有機相中ともNaの溶解度は増大する。Naの対応線は途中で交差していないけれども、水相中のNaが約0.05 kmol/m³までは有機相中にNaはほとんど抽出されていない。水相中のNaが約0.09 kmol/m³まで増加しても、有機相中のNaは0.01 kmol/m³程度にしか達していない。さらに系内のNa濃度を0.10から0.15 kmol/m³までに高めると、有機相中のNaは0.011から0.105 kmol/m³まで急激に増加し、Naが有機相中に抽出されるようになる。そしてNaの抽出が進むととも

Fig. 7 Immiscibility gap and tie lines of sodium in the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system at 298 K. The initial concentration of Co(NO₃)₂ is 0.03 kmol/m³.

に有機相中のRH濃度はわずかに減少し、同時に水相中のRH濃度は増加している様子が認められる。

初期Co(II)濃度が0.5および1.0 kmol/m³の場合には、水相中のNaOH濃度を約0.15 kmol/m³までに高めても、有機相中に抽出されるCo(II)は高々0.1 kmol/m³程度であり、大部分は水相中に残存している。一方、Naはほぼ全量水相中に残存していて有機相中ほとんど抽出されていない。したがって初期Co(II)濃度が高い溶液からCo(II)を抽出するためには、水溶液中のNaOH濃度をさらに増大することが必要である。

Fig. 8は有機相中におけるCo(II)とNaの関係を示す。この図はCo(II), Na, RHを含む有機相側の溶解度曲面に相当するものである。初期Co(II)濃度が0.03, 0.5および1.0 kmol/m³のいずれの場合にも、Naに先だってCo(II)が優先的に抽出されている。初期Co(II)濃度が0.03 kmol/m³の場合、有機相中Co(II)の濃度は約0.1 kmol/m³程度で飽和してしまい、それ以上にNaOHを添加してもNaの濃度が増加するばかりであることが示されている。また初期Co(II)濃度がゼロの場合には、有機相中のNaの濃度はFig. 8の縦軸線上に示した一点鎖線⁽⁶⁾のようになる。したがって初期Co(II)濃度が小さい程度Naの抽出は早く始まるものと考えられる。これらのことから考えて、初期Co(II)濃度が0.5および1.0 kmol/m³の場合にも、NaOHの添加量をさらに増加させると破線で示すような抽出挙動をするものと予想できるであろう。このことはFig. 4に示したCo(II)とNaとの分配特性からも示唆されることである。したがってCo(II)とNaとが共存する溶液からRHにより抽出する際、Co(II)とNaとは選択的に抽出され、しかも互いに影響を及ぼさないであろうと推測することができる。

Fig. 9とFig. 10は、水相中におけるCo(II)およびRH濃度とNa濃度との関係を示す。これらの図は水相側の溶解度曲面に相当するものである。Fig. 9は初期Co(II)濃度が0.03

Fig. 8 Relation between Co(II) concentration and Na concentration in organic phase in the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system at 298 K. The initial concentrations of Co(NO₃)₂ are 0.03 (○), 0.5 (□), 1.0 kmol/m³ (△) and 0.0 kmol/m³ (—) ⁽⁶⁾, respectively. Broken lines are expected ones in higher Co(II) concentrations in organic phase for initial Co(NO₃)₂ concentrations 0.5 and 1.0 kmol/m³.

Fig. 9 Relation between Co(II) (○) and RH (□) concentrations and Na concentration in aqueous phase in the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system at 298 K. The initial concentration of Co(NO₃)₂ is 0.03 kmol/m³.

Fig. 10 Relation between Co(II) and RH concentrations and Na concentration in aqueous phase in the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system at 298 K. ○(0.5 kmol/m³), ●(1.0 kmol/m³) for Co(II), □(0.5 kmol/m³), ■(1.0 kmol/m³) for RH (initial concentrations of Co(NO₃)₂ are given in parentheses).

kmol/m³ の場合である。Na が約 0.05 kmol/m³ まで増加する間に Co(II) は急激に減少している。この間、RH は約 0.003 kmol/m³ のほぼ一定である。こうした水相中における Co(II) の濃度の減少は、有機相中に Co(II) が抽出されていく量が増大してゆくことに対応するものである。Na がさらに約 0.08 kmol/m³ まで増加すると Co(II) はほぼ全量抽出される。そしてさらに水相中の Na の濃度が増加するとともに、RH 濃度は

急激に増加する。

Fig. 10 は、初期 Co(II) 濃度が 0.5 および 1.0 kmol/m³ の場合について、水相中における Co(II) および RH の濃度と Na の濃度との関係を示す。初期 Co(II) 濃度が 0.03 kmol/m³ の場合と異なり、Na の濃度が増加しても Co(II) は高々 0.1 kmol/m³ 程度しか減少しておらず、抽出率が非常に低い状態にあることが分かる。

以上の Fig. 5 から Fig. 10 を総合してこれらを立体的に表示すれば、両相の共存状態や Co(II) と Na の抽出について全体的な挙動が概観できるものと思われる。本系は RH-Co(II)-Na-H₂O-NO₃⁻ 5 成分系であるため、これら 5 個の分子種を変数とする空間を構成することになるが、このような 5 成分系空間を平面上に表現することは非常に困難なことである。ところで本実験においては両相間における Co(II) と Na の挙動を知ることが主目的であり、Co(NO₃)₂ の溶解により 2 次的に派生した NO₃⁻ は有機相中には実質的には溶解せず水相中にそのまま留まっていると考えられることから、NO₃⁻ の存在はそれほど重要でない。したがって、本系の有機相と水相を便宜的に RH-Co(II)-Na-H₂O 系 4 面体空間に図示することを試みた。

Fig. 11 は RH, Co(II), Na および H₂O の各成分を正 4 面体の頂点にとり、有機相と水相間の分離境界面と対応線の相対的關係を模式的に示したものである。〈1〉の曲線は RH-Na-H₂O 面にある VA10-NaOH-H₂O 系での Na の溶解度曲線⁽⁶⁾であり、〈2〉の曲線は RH-Co(II)-H₂O 面にある VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系での Co(II) の溶解度曲線であって、それぞれ矢印の方向に Na あるいは Co(II) は増加する。〈1〉、〈2〉の曲線で囲まれる面が溶解度面ということになる。Co(II) および Na が共存する場

Fig. 11 Schematic diagram in the composition tetrahedron of the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O simplified system at 298 K.

In the VA10-NaOH-H₂O system⁽⁶⁾: 〈1〉, in the VA10-Co(NO₃)₂-H₂O system: 〈2〉 and in the VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O system: 〈3〉(0.03 kmol/m³), 〈4〉(0.5 kmol/m³), 〈5〉(1.0 kmol/m³) (initial concentrations of Co(NO₃)₂ are given in parentheses).

合には、抽出平衡曲線は〈3〉、〈4〉、〈5〉に示されたようになるであろう。これらの曲線は溶解度曲面上にあって、それぞれ初期 Co(II) 濃度が 0.03, 0.5 および 1.0 kmol/m³ の実験結果に相当する曲線である。図は本研究で考察した有機相と水相における Co(II) と Na の抽出挙動を良く説明している。すなわち Co(II) は Na に先だって有機相中に優先的に抽出される。Co(II) がほぼ全量抽出された後に、今度は Na が有機相に抽出されるようになる。抽出がさらに進むと水相中の RH 濃度が増加するようになり、最終的には水相と有機相が合体して 1 相になるものと思われる。

IV. 結 言

Versatic Acid 10 (RH) とコバルト (Co(II)) およびナトリウム (Na) を含む水溶液との混合系における Co(II) と Na の抽出挙動を理解するために、298 K において VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系および VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系における有機相と水相との間の平衡を達成させ、次の結論を得た。

- (1) NaOH を含まない VA10-Co(NO₃)₂-H₂O 系においては、Co(II) は RH によりほとんど抽出されない。
- (2) VA10-Co(NO₃)₂-NaOH-H₂O 系においては、Co(II) は Na に比べてより低い pH 領域で抽出され、Co(II) の抽出が終わった後に Na が抽出される。そして Co(II) と Na の抽出は互いに影響を受けない。また pH-分配比曲線の解析から、有機相中の Na の抽出種の形態は RNa であること、Co(II) の抽出種は単量体だけでなく 2 量体も考える必要があることが示唆された。
- (3) RH の水相中への溶解は Co(II) が抽出されている間は

約 0.01 kmol/m³ 以下の微量であるが、Co(II) の抽出後は pH 値の増加とともに急激に増加する。pH 調節に NaOH を用いた本研究の場合は RH の水相中への溶解と Na の有機相中への抽出はほぼ同時に進行する。

(4) 本実験における独立成分は 5 個であるので、本系を RH-Co(II)-Na-H₂O-NO₃⁻ の 5 成分系と定め、有機相と水相の溶解度面と対応線とを便宜的に RH, Co(II), Na, H₂O の 4 面体空間に図示することを試みた。その結果、初めに Co(II) が有機相中に優先的に抽出され、それがほぼ全量抽出された後に Na が有機相に抽出されるようになるといった抽出特性の概略を理解することができた。

終わりに本研究を遂行するに当たり、懇切丁寧なご指導を頂いた関西大学教授 西村山治先生に深く感謝の意を表します。さらに種々の有益なご助言を賜った関西大学工学部助手 佐野誠氏に感謝致します。

文 献

- (1) A. W. Fletcher and D. S. Flett: J. Appl. Chem., **14**(1964), 250.
- (2) 芝田隼次, 西村山治: 日本金属学会誌, **39**(1975), 206.
- (3) 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.
- (4) 奥田晃彦, 芝田隼次, 佐野 誠, 西村山治: 日本鉱業会誌, **102**(1986), 869.
- (5) 芝田隼次, 奥田晃彦, 佐野 誠, 西村山治: 日本鉱業会誌, **104**(1988), 97.
- (6) 和瀬國臣, 丸 洋一, 西村山治: 日本金属学会誌, **55**(1991), 654.