D2EHPA^{a)} による Fe(III) の抽出平衡に 及ぼすリン酸アルキルの効果* ——金属抽出におけるリン酸アルキルの役割(第2報)——

芝 田 隼 次¹ 神 谷 卓 宏²
佐 野 誠³ 西 村 山 治¹

[UDC 661.63]

Effect of Alkyl Phosphoric Acids on the Extraction Equilibrium of Fe(III) with D2EHPA

—— Role of alkyl phosphoric acids on metal extraction (2nd Report) ——

by Junji SHIBATA¹, Takuhiro KAMITANI¹, Makoto SANO¹ and Sanji NISHIMURA¹

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi, Osaka 564

Extraction equilibrium of Fe(III) with D2EHPA was investigated in the presence of alkyl phosphoric acids in order to elucidate the extracted species and extraction mechanism. Butyl phosphoric acid and 2-ethyloctyl phosphoric acid were used for the investigation.

The extracted amount of Fe(III) extremely increases by addition of alkyl phosphoric acids. In the presence of 2-ethyloctyl phosphoric acid, which has low aqueous solubility, the effect is impressive, while butyl phosphoric acid whose aqueous solubility is higher is not suitable for an industrial use and an investigation of extraction mechanism. The addition of alkyl phosphoric acids results in an enhancement of extraction rate of Fe(III). Butyl phosphoric acid is more effective than 2-ethyloctyl phosphoric acid.

2-ethyloctyl phosphoric acid synergistically takes part in the formation of extracted species with D2EHPA which is the main extractant. In this research extraction of Fe(III) has been carried out from highly concentrated sulphate solutions and hence the extracted species and extraction equilibrium have been analyzed taking account of various Fe(III) species in the aqueous solution. The extracted species and extraction equilibrium have been inferred by a slope analysis method as follows,

KEY WORDS: D2EHPA, Fe(III), Equilibrium, Rate, Alkyl Phosphoric Acid, Synergistic Effect

1. 緒 言

金属イオンの溶媒抽出で、2種以上の抽出剤を混合して用いると、平衡抽出量が著しく増加する現象が知られており、これは協同効果と呼ばれている。一方、ある抽出剤に別の試薬を添加すると、抽出量はあまり変化しないが、抽出速度が著しく増加する現象も存在し、これは動的協同効果と呼ばれることがある。

D2EHPAはウランやニッケル、コバルトや希土類金属の抽出によく用いられる抽出剤である。この抽出剤には、製造段階で副生成物としてモノエステルが生成して、これが不純物として数%含まれている。モノエステルはジエステルよりも界面活性や水溶性が高く、金属抽出の過程で触媒的な作用をすることが報告されてきた¹⁾。Fe(III)、Al(III)およびCr(III)などの3価の金属イオンは価数の小さい金属イオンよりも抽出速度が遅いことが知られている^{2)~5)}。

Leeらは、D2EHPAに不純物として含まれているリン酸2-エチルヘキシルによるリン酸溶液からのウランの抽出について調べて

いる⁶⁾。松井ら⁷⁾は2-ethylhexylphosphoric acid mono-2-ethylhexyl esterとドデシルベンゼンスルホン酸の併用によるAl(III)の抽出平衡について、Dalenら⁸⁾はD2EHPAとジノニルナフタレンスルホン酸の併用による希土類の抽出平衡について検討している。モノエステルは金属イオンの抽出平衡にも少なからぬ影響を与えることが推測されるが、D2EHPAとの併用によるモノエステルや酸性有機物の効果について検討した例は少ない。

この研究では、D2EHPAによるFe(III)の抽出平衡に及ぼすリン酸アルキルの効果を調べた。モノエステルには、リン酸ブチル(butyl phosphoric acid, 以下MBPAと略記する)とリン酸2-エチルオクタール(2-ethyloctyl phosphoric acid, 以下M2EOPAと略記する)を用いた。

2. 試薬および実験方法

実験に使用したFe(III)の硫酸塩水溶液は試薬特級Fe₂(SO₄)₃・xH₂Oをイオン交換後蒸留した水に溶解して作成した。金属塩の濃度は3×10⁻³kmol/m³であった。水溶液のイオン強度は、Na₂SO₄を用いて3となるようにした。

抽出剤にはD2EHPAをケロシンで希釈したものを用いた。このD2EHPAは、大八化学工業(株)製のDP-8Rを精製、すなわちDP-8Rのケロシン希釈液からエチレングリコールでモノエステ

a) Di-2-ethylhexyl phosphoric acidの略称である。

* 1991年5月24日受付 10月15日受理

1. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

2. 関西大学大学院学生(現 香椎化学工業(株) 研究開発部)

3. 正会員 関西大学助手 工学部化学工学科

キーワード: D2EHPA, Fe(III), 抽出平衡, 抽出速度, リン酸アルキル, 協同効果

Table 1 Structure and chemical properties of MBPA and M2EOPA.

	MBPA	M2EOPA
Structure	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{-O-P-OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2)\text{-O-P-OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Distribution ratio (at pH 0.9 and 298K)	5.2	5.7×10^2
pKa	2.1	2.3
Surface excess concentration (at pH 0.9 and 298K)		$2.9 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ (Surface coverage $\theta = 51.7\%$)

ル成分を洗浄除去して得たものである。有機相には、改質剤として p-ニルフェノールを15vol% 添加した。また、抽出平衡におよぼすモノエステルの効果を調べるために、有機相にMBPAやM2EOPAを加えた。これらのモノエステルは、モノエステルとジエステルの混合物である大八化学工業(株)製のAP-4およびAP-10を前報⁹⁾で述べた方法によって精製して得たものである。モノエステルMBPAとM2EOPAの構造と物性は表1に示されている。

実験の方法は以下の通りである。上記のようにして作成した水相と有機相の15mlを50mlの内容積の遠心分離管に入れ、25℃の液温とした後に25℃に保った恒温室中で7s⁻¹の振動数で所定の時間振とうした。両相を2500 rpmで遠心分離したのちに、水相のpHならびにFe(III)濃度をそれぞれpHメータと原子吸光分析装置で測定した。有機相中のFe(III)濃度は、Fe(III)の初濃度から平衡濃度を差し引くことにより求めた。

3. 実験結果および考察

D2EHPAを単独で使用したときとD2EHPAにMBPAやM2EOPAのモノエステルを添加したときのFe(III)の抽出平衡を調べ、その結果を図1に示した。モノエステルの添加は金属の抽出平衡に影響を与え、金属の抽出がよくなることが知られているが、この研究でもモノエステルの添加によってFe(III)の抽出が促進されることがわかる。特に、D2EHPAにM2EOPAを添加するとFe(III)の抽出は著しく促進され、抽出曲線の位置はD2EHPAを単独で用いる場合と比べて0.55pH単位酸性側に移動する。

D2EHPAにMBPAまたはM2EOPAを添加したときのFe(III)の抽出速度を調べ、その結果をD2EHPAを単独で用いた場合の抽出速度とともに、図2に示した。図中の縦線は、それぞれの条件で平衡状態に到達した点を表している。D2EHPAを単独で用いた場合には、Fe(III)の抽出が平衡状態に達するのに200分を要するのに比べて、モノエステルを添加した系ではFe(III)の抽出速

Fig. 1 Extraction of Fe(III) with D2EHPA and the mixture of D2EHPA and alkyl phosphoric acids.

Fig. 2 Effect of mono-esters on extraction rate of Fe(III) (0.1 kmol/m³ D2EHPA, 0.01 kmol/m³ mono-ester and 15 vol% p-nonylphenol in kerosene, 298K, pH 0.90).

度が著しく短縮されることが理解できる。MBPAを添加したときには、約8分で抽出平衡に達し、M2EOPAを添加した場合には、約20分で抽出平衡に到達する。以下の実験では、この結果に基づいて平衡状態に到達するのに十分な振とう時間が採用されている。

抽出率にはM2EOPAの添加が促進効果を、抽出速度にはMBPAの添加が強い効果を生じるようである。抽出率に及ぼすモノエステル添加の効果は以下で詳しく論じ、抽出速度に関する検討は続報にて詳しく論じたい。

すでに図1で示したように、モノエステル特にM2EOPAの添加はFe(III)の抽出平衡に著しい影響を与え、Fe(III)の抽出率を促進する。MBPAは表1に示されているように、水溶液への分配が大きく、有機相中のMBPA濃度を正しく評価することができないので、抽出平衡の解析に適さない。そこで、M2EOPAの抽出率に与える効果について検討した。

D2EHPAおよびモノエステルによるFe(III)の抽出反応は、陽イオン交換反応である。D2EHPAおよびモノエステルが有機相中でそれぞれ*i*量体(H_iR_i)および*j*量体(H_jA_j)として存在し、Fe(III)の抽出に両者が関与すると仮定し、さらに抽出種の重合を無視すると、その抽出反応は次式で表される。

$$K = \frac{[\text{FeR}_m\text{A}_n\text{H}_{(m+2n-3)}]_{\text{org}} \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_i\text{R}_i]_{\text{org}}^{(m/i)} \cdot [\text{H}_j\text{A}_j]_{\text{org}}^{(n/j)}} \quad (2)$$

Fe(III)は硫酸塩溶液中で Fe^{3+} 、 FeOH^{2+} 、 FeSO_4^+ および FeHSO_4^{2+} の形で存在しているので、水溶液中の全Fe(III)濃度は次のように書くことができる。

$$T_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{FeSO}_4^+] + [\text{FeHSO}_4^{2+}] \quad (3)$$

水溶液中でのFe(III)の錯イオンの生成定数は次式のようなである。

$$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+}, k_1 = [\text{FeOH}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+, k_2 = [\text{FeSO}_4^+] / [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeHSO}_4^{2+}, k_3 = [\text{FeHSO}_4^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HSO}_4^-]$$

これらを用いると、式(3)はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} T_{\text{Fe}} &= [\text{Fe}^{3+}] + k_1[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \\ &\quad + k_2[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + k_3[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HSO}_4^-] \\ &= [\text{Fe}^{3+}] \{ 1 + k_1[\text{OH}^-] + k_2[\text{SO}_4^{2-}] + k_3[\text{HSO}_4^-] \} \end{aligned} \quad (4)$$

酸性水溶液中では、 Na_2SO_4 として添加した硫酸イオンが硫酸水素イオンとなり得るので、硫酸イオンおよび硫酸水素イオン濃度をつぎのように評価した。硫酸イオンの物質収支はつぎのようである。

$$T_{\text{SO}_4} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^+] + [\text{FeHSO}_4^{2+}] \quad (5)$$

ここで、全硫酸イオン濃度に比べてFe(III)の濃度は極めて小さいので、式(5)右辺の後の2項は無視してもさしつかえないと考えられる。

$$T_{SO_4} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = [SO_4^{2-}] \{1 + [H^+]/k_a\} \cdots \cdots (6)$$

ここで、 k_a は次式で示される硫酸水素イオンの解離定数である。

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}, k_a = [H^+] \cdot [SO_4^{2-}] / [HSO_4^-]$$

硫酸イオンおよび硫酸水素イオン濃度はつぎのように表される。

$$[SO_4^{2-}] = 1 / (1 + [H^+]/k_a) \cdots \cdots (7)$$

$$[HSO_4^-] = [H^+] / \{k_a (1 + [H^+]/k_a)\} \cdots \cdots (8)$$

ただし、全硫酸イオン濃度の項には、この研究の条件である1 kmol/m³を代入した。式(4)(7)および(8)を用いると、式(4)の副反応係数として次式が書ける。

$$\begin{aligned} F &= 1 + k_1 [OH^-] + k_2 [SO_4^{2-}] + k_3 [HSO_4^-] \\ &= 1 + k_1 k_w / [H^+] + k_2 / (1 + [H^+]/k_a) \\ &\quad + k_3 [H^+] / \{k_a (1 + [H^+]/k_a)\} \cdots \cdots (9) \end{aligned}$$

ここで、 k_w は水のイオン積である。

分配比 D は平衡後の有機相中の全Fe濃度と平衡後の水相中の全Fe濃度の比として定義され、次式で表される。

$$D = [Fe]_{org} / [Fe]_{aq} = [FeR_m A_n H_{(m+2n-3)}]_{org} / [Fe]_{aq} \cdots \cdots (10)$$

HRおよびH₂Aの有機相中での会合度 i および j は明らかではないが、 $(H_i R_i)_{org}$ および $(H_2 j A_j)_{org}$ をそれぞれ有機相中の全濃度 $[HR]_{org}$ および $[H_2 A]_{org}$ で表すとすれば、

$$[H_i R_i]_{org} = [HR]_{org} / i, [H_2 j A_j]_{org} = [H_2 A]_{org} / j$$

の関係並びに式(2)、(5)を用いて、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log D &= 3 \text{pH} + (m/i) \log [HR]_{org} + (n/j) \log [H_2 A]_{org} \\ &\quad - \log F + \log K - \{(m/i) \log i + (n/j) \log j\} \cdots (11) \end{aligned}$$

ここで、金属イオン濃度に比べて抽出剤が十分過剰な濃度で存在するときには、(11)式中の $[HR]_{org}$ や $[H_2 A]_{org}$ の項は一定とみなすことができる。水溶液中でのFe³⁺の錯イオン形成に係わる副反応係数 F は(9)式に示されているように、水素イオン濃度の関数であるから、水溶液のpHによって変化する量である。水溶液のpHや $[H_2 A]_{org}$ の濃度を一定に保って $[HR]_{org}$ の濃度を変化させて分配比 D を測定して、あるいは水溶液のpHや $[HR]_{org}$ の濃度を一定に保って $[H_2 A]_{org}$ の濃度を変化させて分配比 D を測定して、 $(\log D + \log F)$ と抽出剤濃度の対数の関係を図示すると、それ

Fig. 3 Relationship between $\log D$ and pH for extraction of Fe(III) (0.1 kmol/m³ D2EHPA, 0.005 kmol/m³ M2EOPA and 15 vol% p-nonylphenol in kerosene, 298K).

らの直線関係の勾配から m/i および n/j が求められ、抽出種の組成や抽出平衡定数が決定できる。

図3は、0.1 kmol/m³ D2EHPA, 0.005 kmol/m³ M2EOPA, 15 vol% p-ノニルフェノールを含むケロシン希釈液を用いてFe(III)の抽出を行い、その結果を平衡pHと分配比の関係として表したものである。図の直線の傾きは2.06で、ほぼ直線関係を満足している。しかし、Fe³⁺のイオン価とはずいぶんかけ離れた値である。この実験のpH範囲では、硫酸塩水溶液中のFeのイオン種はFe³⁺、FeOH²⁺、FeSO₄⁺、FeHSO₄²⁺が主たるものと考えられる。FeOH²⁺、FeSO₄⁺およびFeHSO₄²⁺の錯体生成定数は、それぞれ $k_1=10^{11.3}$ ¹⁰⁾、 $k_2=10^{1.93}$ ¹¹⁾、 $k_3=10^{0.0}$ ¹¹⁾と報告されている。硫酸水素イオンの解離定数は $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ に対して $k_a=10^{-1.5}$ であり¹²⁾、濃度の高い硫酸塩溶液中での水のイオン積として $k_w=10^{-12.6}$ の値が報告されている¹³⁾。この水のイオン積の値は1 kmol/m³ K₂SO₄水溶液中で測定されたものである。これらの値を用いると、水溶液中でのFe³⁺の錯イオン形成に係わる副反応係数 F が式(9)に従って計算される。

$$\begin{aligned} F &= 1 + 10^{-1.3} / [H^+] + 10^{1.93} / (1 + 10^{1.5} [H^+]) \\ &\quad + 10^{1.5} [H^+] / (1 + 10^{1.5} [H^+]) \cdots \cdots (12) \end{aligned}$$

計算結果は各イオン種のモル分率と共に図4に表されている。 F の値は、Fe³⁺以外のイオン種が存在しないときの1の値から、pHが高くなるにつれて大きくなる。0~3.2のpH範囲では、FeSO₄⁺

Fig. 4 Distribution diagram of Fe(III) species as a function of pH.

Fig. 5 Relationship between $\log D + \log F$ and pH for extraction of Fe(III) (0.1 kmol/m³ D2EHPA, 0.05 kmol/m³ M2EOPA and 15 vol% p-nonylphenol in kerosene, 298K).

Fig. 6 Relationship between $\log D + \log F$ and $\log [HR]_{org}$ for extraction of Fe(III) ($0.04 \sim 0.2 \text{ kmol/m}^3$ D2EHPA, 0.005 kmol/m^3 M2EOPA and 15 vol% p-nonylphenol in kerosene, 298K).

が支配的なイオン種で、pH 3.2 以上では主たるイオン種は FeOH^{2+} である。水溶液中での Fe^{3+} 以外のイオン種の存在は、図 3 の直線関係の傾きに影響を与える。 Fe^{3+} 以外のイオン種の存在を考慮して、図 3 を $\log D + \log F$ 対 pH の関係に書き換えると、図 5 が得られ、このとき直線関係の傾きは 2.8 となる。この値は Fe^{3+} のイオン価に近い。

Fe(III) の分配平衡値が D2EHPA および M2EOPA の濃度によってどのように変化するかを検討した。図 6 は M2EOPA 濃度を 0.005 kmol/m^3 、pH を 0.6 または 0.9 一定として、D2EHPA 濃度を $0.04 \sim 0.2 \text{ kmol/m}^3$ に変化させて Fe(III) の抽出を調べた結果である。D2EHPA 濃度が増加すると、一定 pH での Fe(III) の抽出は増加し、図の直線は 1.4～1.5 の傾きを与える。この結果から式(6)における m/i の値は 1.5 であると考えられる。図 7 は D2EHPA 濃度を 0.1 kmol/m^3 、pH を 0.6 または 0.9 の一定として、M2EOPA 濃度を $0.001 \sim 0.01 \text{ kmol/m}^3$ に変えて Fe(III) の抽出を調べ、その結果を分配比の対数と M2EOPA 濃度の対数の関係として表したものである。モノエステルは抽出反応に関与していることが理解できる。図の各点は直線上に乗っており、その傾きは 1.1～1.2 である。このことから式(6)中の n/j の値は 1 であると推定される。

D2EHPA や M2EOPA は誘電率の小さい有機溶媒中では 2 分子会合して 2 量体を形成しやすいことが知られている。そこで、D2EHPA の会合度 i を 2 と、M2EOPA の会合度 j を同じく 2 と仮定すると、平衡抽出種の形成に係わる D2EHPA の分子数 m は 3 と求められ、M2EOPA の分子数 n は 2 と推定される。平衡抽出種の組成は $\text{FeR}_3\text{A}_2\text{H}_4$ と推定される。また、抽出反応はつぎのように表される。

以上の検討から、M2EOPA は Fe(III) の抽出種の形成に係わり、主たる抽出剤 D2EHPA と併用するとき、協同効果を生じることが明らかになった。

Fig. 7 Relationship between $\log D + \log F$ and $\log [H_2A]_{org}$ for extraction of Fe(III) (0.1 kmol/m^3 D2EHPA, $0.001 \sim 0.01 \text{ kmol/m}^3$ M2EOPA and 15 vol% p-nonylphenol in kerosene, 298K).

4. 結 言

この研究では、D2EHPA による Fe(III) の抽出平衡に及ぼすリン酸アルキルの効果を調べた。モノエステルには、リン酸ブチルとリン酸 2-エチルオクチルを用いた。

有機相中にモノエステルを添加すると、Fe(III) の抽出量は著しく増加し、特に水相への溶解の小さい M2EOPA を用いるときにその効果は大きい。MBPA は水溶液側への分配が大きいので、その機構を解析したり、実用するには適さない。モノエステルの添加は、同時に Fe(III) の抽出速度の改善にもつながる。抽出速度の改善は、水相への分配の大きい MBPA の方が効果が高い。

M2EOPA は Fe(III) の抽出種の形成に係わり、主たる抽出剤 D2EHPA とともに協同効果を生じる。この研究では、濃度の高い硫酸塩溶液中で Fe(III) の抽出を調べているので、水溶液中での種々の Fe(III) イオン種の存在を考慮して、抽出種の組成および抽出平衡を解析した。スロープアナリシスの手法で解析し、抽出種の組成および抽出平衡をつぎのように推定した。

試料を提供していただいた大八化学工業(株)に感謝申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 井上勝利・中塩文行：化学工学，第 44 巻，第 5 号，301，(1980)
- 2) Roddy, J.W., Coleman, C.F. and Arai, S.: J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1099, (1971)
- 3) Kletenik, Yu.B. and Navrotskaya, V.A.: Russ. J. Inorg. Chem., **12**, 1648, (1967)
- 4) Tanaka, M., Nakasuka, N. and Hamada, H.: J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 2791, (1970)
- 5) Sato, T., Yoshino, T., Nakamura, T. and Kudo, T.: J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1571, (1978)
- 6) Te-wei Lee and Gann Ting: Separation Science and Technology, **16**, 943, (1981)
- 7) 松井眞吾・恵羅彰男：日本金属学会誌，**48**, 57, (1984)
- 8) van Dalen, A., Wijkstra, J. and Gerritsma, K.W.: J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 875, (1978)
- 9) 芝田隼次・神谷卓宏・佐野 誠・西村山治：資源・素材学会誌，107 [No. 13], 999, (1991)
- 10) Vdovenko, V.M. and Stebunov, O.B.: Radiokhimiya, **11**, 635, (1969)
- 11) Nikolskii, B.P., Palchevskii, V.V. and Pang, F.T.: Doklady Akad. Nauk SSSR, **209**, 624, (1973)
- 12) Dyrsen, D. and Hansson, I.: Marine Chem., **1**, 137, (1972)
- 13) Carpeni, G., Boitard, E., Pilard, R., Poize, S. and Sabiani, N.: J. Chem. Phys., **69**, 1445, (1979)