

# 多孔質ガラスによるニッケルとコバルトの イオン交換分離に関する基礎研究

藤吉 一誠

(受理 平成3年5月31日)

## A FUNDAMENTAL STUDY ON ION-EXCHANGE SEPARATION OF NICKEL AND COBALT USING POROUS GLASS

Issei FUJIYOSHI

### ABSTRACT

This paper described the adsorption characteristics of nickel and cobalt on porous glass and the separation of these metal using a column packed with porous glass.

The adsorption equilibrium experiment showed that adsorption mechanism was not ion exchange between ammonium ion adsorbed on solid and metal ion in liquid, but ligand substitution between ammonia ligand and surface silanol group.

A column packed with porous glass, which was conditioned with 1M-ammonium hydroxide prior to experiment, adsorbed metal ions completely from mixed solution of nickel chloride and cobalt chloride. When this column was developed by 0.6 M-ammonium chloride at a velocity of 1 ml/min, the adsorbed metals were simultaneously eluted under pH 5. Since the elution of adsorbed metals was accelerated by the ammonia formed at pH 8, the separation of nickel and cobalt was not improved. Almost perfect separation was accomplished under the eluting condition at pH 6 and at a velocity of 0.1 ml/min.

### 1. 緒 言

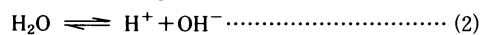
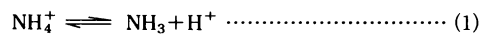
高ケイ酸質ガラスを骨格とする<sup>1)</sup>多孔質ガラス(以下PVGと略す)は400m<sup>2</sup>/gに及ぶほど大きな表面積を持ち<sup>2)</sup>, そこに多量の表面シラノール基を含むためカチオン交換作用を持っている。最近, 金属のアンミン錯体を含む液にPVGを作用させるとアンモニア配位子とシラノール基との配位子置換により特定数の配位子を持つ金属錯体が選択的に吸着され, その吸着量は液相のアンモニウムイオン濃度およびpHに対して, 個々の金属に特有の依存関係を持つことがわかった<sup>3)</sup>。このことからPVGを陽イオン交換体とした金属の分離においてはアンモニア成分が重要な役割を果たすと思われる, その作用の解明が必要である。

本研究では類似した吸着特性のため分離が比較的困難と言われているニッケルとコバルトの分離方法を検討した。このため最初にニッケルおよびコバルトを回

分法で平衡吸着させ, これらの吸着特性を調べた。PVGを陽イオン交換体としてカラムクロマトグラフィーの方法でこれらの金属の分離実験を行ない, 前処理液, 溶離液および試料液などの塩化アンモニウム濃度およびpH, さらに溶離液の供給速度が分離性能に及ぼす影響について検討した。

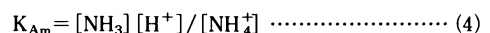
### 2. 錯体種の濃度の計算方法

アンミン錯体を含む溶液の成分の化学平衡を考えると



アンミン錯体の段階的平衡は配位子数をnとすると  
 $\text{M}(\text{NH}_3)_{n-1} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{M}(\text{NH}_3)_n \dots\dots\dots (3)$

Eqs.(1)～(3)に関する平衡定数はそれぞれ次のように与えられる。



$$K_w = [H^+][OH^-] \dots\dots\dots (5)$$

$$K_n = [M(NH_3)_n] / [M(NH_3)_{n-1}][NH_3] \dots\dots\dots (6)$$

金属Mの電荷は2価であるから電気的中性の原理から

$$2[M]_0 + [NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-] \dots\dots\dots (7)$$

金属イオンの全濃度は次式で与えられる。

$$[M]_0 = [M] + [M(NH_3)] + [M(NH_3)_2] + \dots\dots + [M(NH_3)_n] \dots\dots\dots (8)$$

ここに $K_{Am}$ ,  $K_w$ および $K_n$ はそれぞれアンモニウムイオンの解離定数, 水のイオン積およびアンミン錯体の安定度定数<sup>5,6)</sup>であり, 全て既知数である。Table 1に示される試料液AおよびBの金属イオンの初濃度および塩素イオン濃度を持つ溶液に対してFigs. 1, 2に示すようなアンミン錯体の濃度のpH依存性を得る。

### 3. 実験方法

#### 3. 1 試料の調製

PVGは100~200meshに分級されたもので, 窒素吸着実験の結果, BET表面積378m<sup>2</sup>/g, 孔径2nmであった。

平衡吸着におけるイオン交換液および充填カラムに

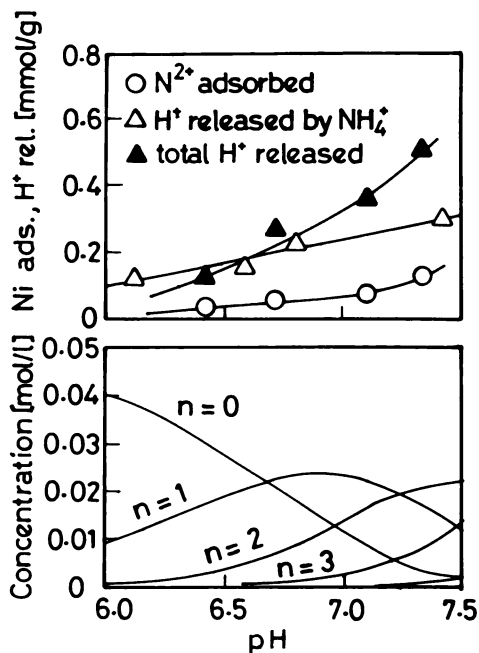


Fig. 1 pH dependence of amount of nickel adsorbed and amount of proton released and concentration of ammine complex.

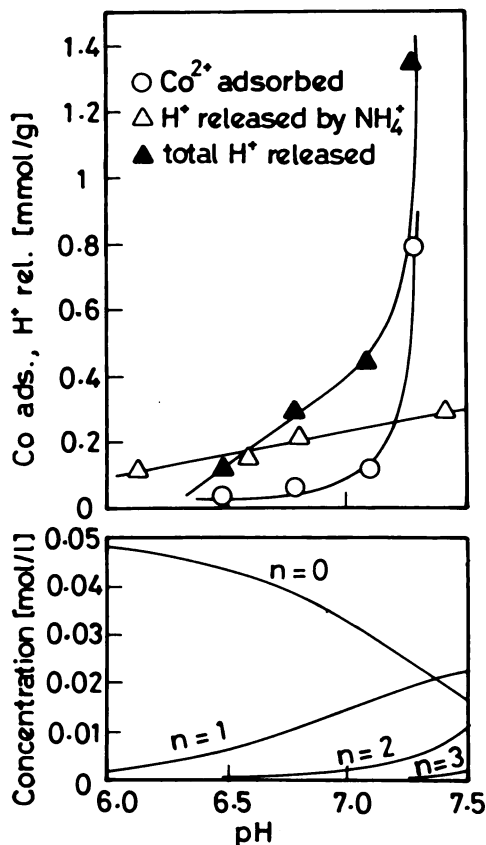


Fig. 2 pH dependence of amount of cobalt adsorbed and amount of proton released and concentration of ammine complex.

よる分離における試料液および溶離液としてTable 1に示す組成の溶液を調製した。

#### 3. 2 平衡吸着

イオン交換液としてTable 1に示す試料液A, BおよびCを用いた。表中の塩化アンモニウムは金属イオンをアンミン錯体とするための助剤として必要である。これらの溶液にアンモニア水を添加してpH調節を行った。50mlのイオン交換液に0.2gのPVG試料を分散し303Kで30h振盪攪拌して吸着平衡とした後, 液相と固相を濾別し, 固相は十分に水洗した。希塩酸に溶出する吸着金属の濃度を原子吸光法で測定し, 吸着量を決定した。また液相については水素イオン濃度をガラス電極付きpHメーターで測定した後, メチルレッドを指示薬として塩酸滴定を行ない, 吸着前後におけ

Table 1 composition of liquid phase

	A	B	C	D	E
NiCl <sub>2</sub> [mol/l]	0.05	0	0	0.05	0.05
CoCl <sub>2</sub> [mol/l]	0	0.05	0	0.05	0.05
NH <sub>4</sub> Cl [mol/l]	0.6	0.6	0.6	0.6	0

る滴定量の差から放出プロトンを算出した。

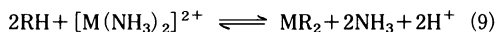
### 3. 3 充填カラムによる金属の吸着および分離

内径0.68cmのガラス製オープンカラムに8.5gのPVGを充填した。充填層の高さは27.6cmであった。所定条件の前処理液50mlを流下した後、金属溶液1mlを滴下して充填カラムの上端に金属を吸着させた。所定条件の溶離液を1ml/minの速度で供給し、溶出液を分画採取した。原子吸光法によりこれらの金属の濃度を測定した。

## 4. 実験結果

### 4. 1 金属イオンの平衡吸着

Figs. 1, 2に示されるニッケルおよびコバルトの吸着特性は各図の下方に示すアンミン錯体の濃度曲線との比較により2配位錯体の濃度のpH依存性との相関性が明瞭であり、この錯体種の選択吸着がアンモニア配位子とシラノール基との配位子置換により進行したことが考えられる。このことは前報の結果<sup>3)</sup>と一致する。全放出プロトンとアンモニウムイオンによる放出プロトンの差を金属イオンによる放出プロトンとすると<sup>4)</sup>金属による放出プロトン/金属吸着量の原子比はpH7.1においてニッケルの場合に1.93, またコバルトの場合に1.85となるので、いずれの場合も1個の金属イオンが2個の表面シラノール基と交換したことがわかる。このことは上に述べた配位置換が逐次的に2度進行したことを意味するので、総括反応式は次式で表わされる。



ここにRはシラノール基を含めたPVGの骨格を表わ

す。

### 4. 2 充填カラムによる金属吸着

Table 2に示す前処理液および金属溶液を充填カラムに流下した後、水を流下して未吸着の金属成分を回収し、充填カラムによる金属吸着率を求めた。水で前処理した場合はニッケルよりコバルトの方が多く吸着したが、いずれも完全吸着ではなかった。この時の溶離曲線と溶出液のpHをFig. 3に比較する。金属を含む溶出液のpHは3程度であり、Figs. 1, 2に示される吸着域のpHよりはるかに小さく、金属吸着が起らない領域までpHが減少したことがわかる。このことはFigs. 1, 2に見られるような低pHにおけるアンモニウムイオンの吸着にともなう放出プロトンに起因する。試料液のpHを8.5に上げてても効果を認めなかった。またこれ以上のpHではコバルト成分が直ちに沈澱した。

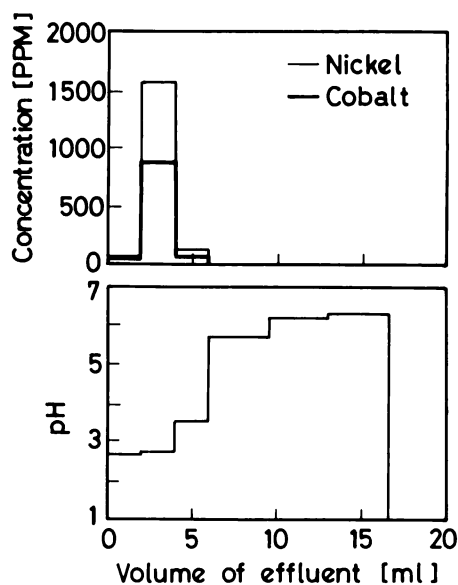


Fig. 3 metal concentration and pH of effluent from a column packed with PVG without conditioning.

Table 2 adsorption efficiency of a packed column

No	conditioning	metal solution	pH	adsorption [%]	
				Ni	Co
1	water	D	8	38.6	93.6
2	water	D	8.5	33.6	80.1
3	1M-NH <sub>4</sub> OH	D	7.5	100	100
4	1M-NH <sub>4</sub> OH	E	un adjusted	100	100

しかし前処理を1Mのアンモニア水で行なった場合はニッケル、コバルトとも完全に吸着された。この方法に従うと試料液が塩化ニッケルと塩化コバルトの単純な混合液であっても完全に吸着できることがわかった。

#### 4. 3 充填カラムの分離性能

1Mの水酸化アンモニウム50mlで前処理を行なった後、Table 1に示すE液を1ml滴下して吸着バンドを形成させた。これをpHが3~8の0.6Mの塩化アンモニウム液で展開した。得られた溶離曲線をFigs.4(a)~(e)

に示す。pH3では溶出が速く、2種類の金属が同時に流出した。溶離液のpHが増加するとともに溶出が遅く、またテーリングが著しかった。この傾向はニッケルよりコバルトにおいてより顕著であったが、完全分離するにはコバルトの溶出が一層遅くなることおよびテーリングの防止などが必要であろう。pH8においては上の傾向とは逆に溶離が促進され、2種類の金属がほぼ同時に溶出した。

溶離液の速度を0.1ml/minとするとFig.5に示すようにコバルトの溶出が遅くなり、2種の金属の分離がさ

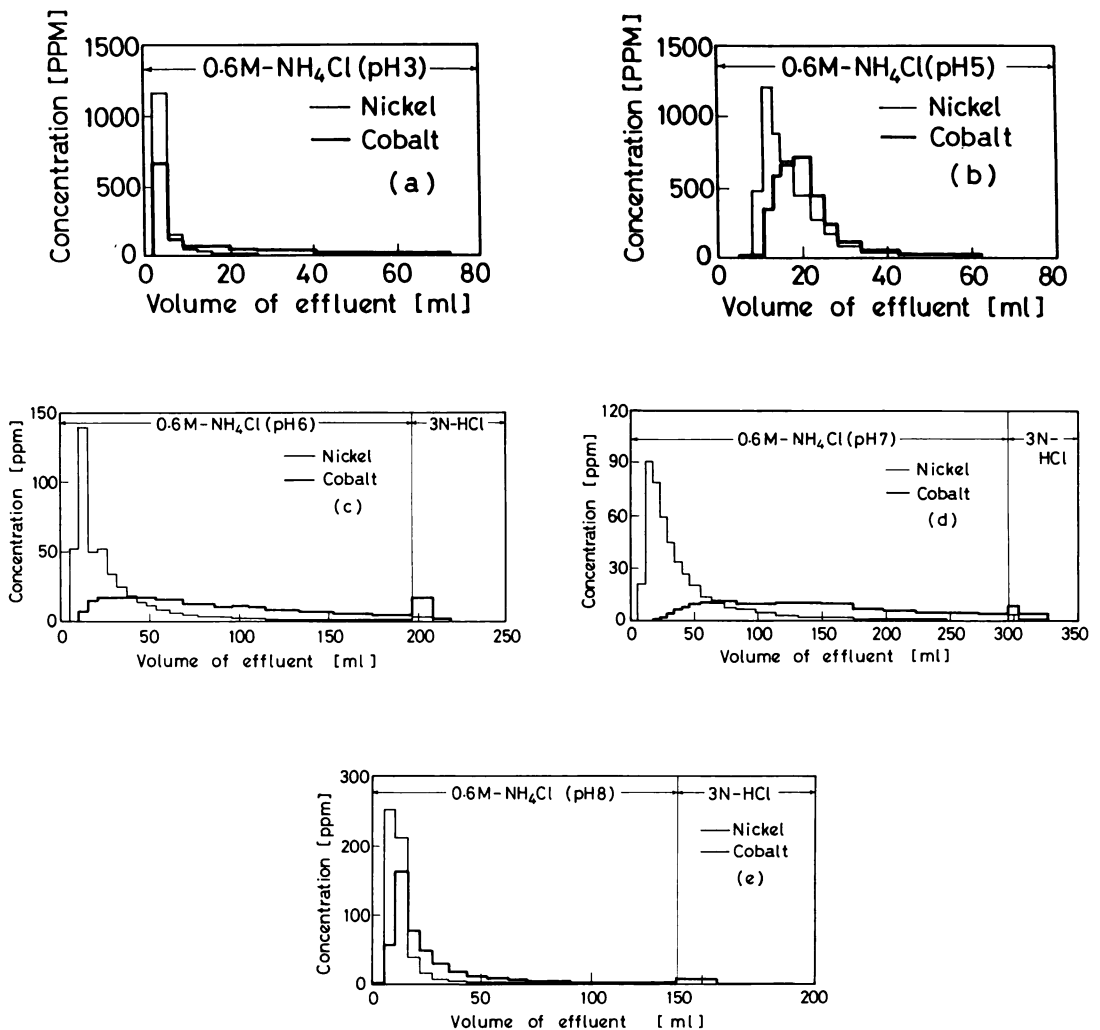


Fig. 4 Elution curves by 0.6M-ammonium chloride at a velocity of 1ml/min. (a)pH3, (b)pH5, (c)pH6, (d)pH7, (e)pH8

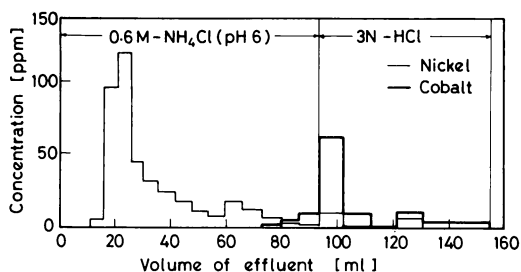


Fig. 5 Elution curve by 0.6M-ammonium chloride at a velocity of 0.1ml/min.

らに良好であった。しかし、溶離曲線のテーリングが著しいこと、また3Nの塩酸で溶出させたにもかかわらずコバルトの回収が完全でないなど改善すべき点が残っている。

## 5. 考 察

### 5. 1 充填カラムにおける吸着機構

Figs. 1, 2においてpH7以下でかなり多くの吸着アンモニウムが存在するにもかかわらず、金属がほとんど吸着していないので、固相のアンモニウムイオンと液相の金属イオンの交換が行なわれないことがわかる。故に4.2節で述べたようにアンミン錯体が形成されていないE液から金属の吸着が活発に行なわれたのはこのようなイオン交換反応によってでなく、Eq. (9)で表される配位子置換反応によって行なわれたことがわかる。このことは以下のように説明される。予めアンモニウムイオンが吸着した充填カラムにこれを含まない金属溶液が通されると、固相からアンモニウムイオンが放出され、液相の水素イオンと交換される。試料液が充填カラム内を移動する度に新しい固相表面と接触するのでこの交換反応は持続される。このようにして充填カラム内の限られた体積を持つ液相のアンモニウムイオン濃度とpHが元の吸着平衡における液相組成の条件の近傍まで上昇して金属のアンミン錯体が形成され、配位子置換が可能となる。

### 5. 2 溶離液のpHが溶離速度に及ぼす影響

4.3節においてpH6以下ではpHが低いほど金属の溶出が促進された。これは水素イオン濃度とともに金属

の溶解度が増大するためである。それにもかかわらずpH7よりもpH8において金属の溶出が速かったことは次のように考えられる。Eqs.(4)~(7)を用いた液相成分の濃度計算からアンモニアの濃度がpHとともに増大することがわかる。アンモニアを多く含む液相は金属成分をアンミン錯体として維持できるようになり、Eq.(9)の逆反応による金属の脱着が促進される。

## 結 言

- 1) 平衡吸着によりPVGによる金属の吸着機構は配位子置換であることがわかった。充填カラム内においても同じように考えられた。
- 2) 1Mの水酸化アンモニウムで前処理を行なったPVG充填カラムは塩化ニッケルと塩化コバルトの単純な混合液から金属成分を完全に吸着した。
- 3) 金属が吸着した充填カラムを0.6Mの塩化アンモニウム液で展開した。pH8でかなり生成するアンモニアが金属の溶離を促進し、それらの分離を妨げることがわかった。これらの金属はpH6, 供給速度0.1ml/minの溶離条件下にほぼ完全に分離した。

## Nomenclature

- $K_{Am}$  = dissociation constant of ammonium ion [mol/l]  
 $K_n$  = successive stability constant of nth coordinated ammine complex [l/mol]  
 $K_w$  = ionic product of water [mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup>]  
 M = metal ion  
 R = skelton of PVG containing siranol group

## Literature cited

- 1) Eguchi, K.: Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, 355, 1 (1979)
- 2) Fujiyoshi, I. and T. Sakurai: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 6, 551 (1980)
- 3) Fujiyoshi, I.: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 14, 401 (1988)
- 4) Kozawa, A: J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 315 (1961)
- 5) Nippon Kagaku Kai (ed.): Jikken Kagaku Koza, 11, 387 Maruzen (1959)
- 6) Ueno, K.: "Chelate Tekiteiho", 12, Nankodo (1979)