



## 硫化態金属の濃度測定

所千晴, 淵田茂司, 小山恵史  
早稲田大学 理工学術院

キーワード：ニッケル, 硫化物, メタノール

### 1. 背景と研究目的

廃液中の有価金属を回収する方法として、アルカリ剤添加を用いた pH 上昇による水酸化物・炭酸塩による沈殿法やレジンなどのイオン交換樹脂を用いた方法が提案されている。本研究では強酸性溶液 (pH < 3) からニッケルを沈殿回収するために、硫化物イオン添加法による硫化ニッケル沈殿法の適用を試みた。特に、有機化学反応プロセスで生じる廃液には有機溶媒が混合しており、硫化ニッケルの溶解度や生成反応プロセスが水系とは異なる可能性がある。そこで、水系と有機溶媒系に対して硫化ニッケル沈殿法を適用し、その沈殿形成機構を比較するために、実験で得られた沈殿物を XANES(BL11S2)によって分析した。

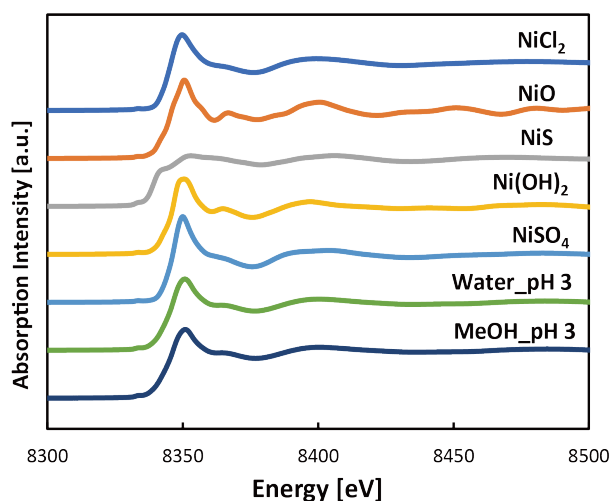
### 2. 実験内容

pH 1~4 に調整したニッケル溶液(水系もしくは 50%メタノール系)に対して硫化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、pH の上昇が確認された(溶液中に HS<sup>-</sup>イオンが過剰となった)時点を反応の終点とした。反応後の懸濁液は 0.1 $\mu$ m メンブレンフィルターでろ過回収し、残渣を凍結乾燥機で乾燥させ XANES(BL11S2, Ni K-edge)分析に供した。

### 3. 結果および考察

実験で得られた試料のうち、pH 3 の試料の分析結果を下図に示す。標準試料として NiS の他に、NiCl<sub>2</sub>, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub> を使用し、線形結合フィッティング(LCF)により各化合物の割合を推定した。その結果、Ni 化合物のうち NiS の存在割合は水系で約 30%、メタノール系で約 40%であり、その他大部分は NiSO<sub>4</sub> として存在していることが分かった。

硫化物イオン添加法による Ni の回収率はいずれの初期 pH でも水溶媒系では 97%以上、MeOH 系では 99%以上となり、すべての実験条件で添加した硫化物イオンの総量は水系よりも MeOH 系で少なくなった。これは水系とメタノール系における溶液の極性の違いに起因しており、メタノール系では Ni の水和水の解離反応が進み、Ni が不安定な溶存状態となることで NiS 沈殿反応が促進されたと考えられる。一方、NiSO<sub>4</sub> は水に可溶であるため溶液中で生成したとは考えにくい。沈殿速度の上昇に伴い生成する NiS 粒子の粒径が非常に小さくなり、その結果 NiS 粒子が空气中で酸化され NiSO<sub>4</sub> が生成したと考えられる。



### 4. 参考文献

- [1] Tasker, S. et al.: Recent advances in homogeneous nickel catalysis. *Nature*, 509, 299–309 (2014).
- [2] Estay, H. et al.: Metal sulfide precipitation: recent breakthroughs and future outlooks. *Minerals*, 11, 1385 (2021).