

高濃度塩溶液中の金属を抽出する油:イオン溶媒和抽出に適する化合物の機械学習による探索

大島 達也, 大柴 薫, 稲田 飛鳥

宮崎大学工学教育研究部

概要 水溶液中の金属塩化物を迅速・高容量・高選択的に抽出できるイオン溶媒和抽出法は、海水を含めた水資源から希少金属を分離回収する技術として期待される。筆者らは近年、既存の抽出剤と同等の Au(III)の抽出能力を有し、かつ水溶解度が低いため廃水汚染と抽出剤コストを低減できると期待される候補物質(2-NON ;2-ノナン)を見出した。既往の研究では抽出剤を最適化したとは言い難いが、候補化合物は数千にも上り、網羅的な実験による評価は困難である。そこで本研究は、抽出実験結果と抽出溶媒との関係性を機械学習により解析し、広範囲な候補化合物から既存の抽出剤よりも優れた物性を備えた抽出溶媒を見出すことを目的として実施した。

高塩酸濃度における Au(III)および Ga(III)の抽出実験結果より、溶媒の化学種ごとの抽出能力を整理することができた。ケトン類が共通して高い抽出能力を示す一方、エーテル類による抽出率には広い分布があった。さらにハンセン溶解度パラメータ(HSPs)と金属抽出能力との間に一定の相関があること、ならびに例外も存在することが明らかにされた。各種の溶媒による Au(III)の抽出実験結果を用いて行った機械学習により、炭化水素、カルボン酸、ケトン類については予測精度の高いモデルが構築された。一方でエーテル類については誤差が大きく、改善が必要と確認された。溶解度パラメータおよび機械学習の結果、候補物質として見出したジシクロヘキシルケトン(DCHK)における Au(III)の抽出特性を調べた結果、その抽出能力は既存の工業用抽出剤と比較しても遜色なく、有力な抽出剤であることが示された。Ga(III)を含む人工海水からの Ga(III)の抽出実験の結果、塩酸濃度を高めれば Ga(III)を回収しうることを示された。

本研究により機械学習を手段としたイオン溶媒和抽出剤選抜のモデルを初めて得ることができ、それに基づいて見出した化合物が実際に高い抽出能力を示すことが示された。

1. 研究目的

海水を金属資源として捉えた場合、ナトリウムイオン、塩化物イオンをはじめとした高濃度の塩溶液から選択的に目的金属イオンを回収することが求められる。溶液中の金属イオンの分離法には沈殿法、イオン交換体などによる吸着法に加えて溶媒抽出法がある。溶媒抽出法では目的の金属を選択的に分離できる抽出剤を用いれば、高濃度の塩からの回収が可能である。

あまり認知されていないが、金属溶媒抽出はイオン対抽出とイオン溶媒和抽出に大別できる。イオン対抽出は目的金属イオンと安定な金属錯体を形成する抽出剤を用

いて金属を有機相に抽出する。その抽出剤開発は膨大に検討されてきた。

一方、イオン溶媒和抽出では金属イオンを取り囲む水和水を多数の抽出剤(溶媒)が置き換えて取り囲み抽出剤そのものからなる有機相へと分配させる。イオン溶媒和抽出は、塩酸系で金(Au(III))の精錬などに工業的に用いられる。抽出速度が速い、処理量(抽出量)が非常に大きい、強酸条件での操作が可能など実用性に優れた分離法であり、Au(III)の精錬^{1,2,3)}だけでなく、As(III)等の半金属の分離除去^{4,5)}、13族金属の相互分離、第一遷移金属からのFe(III)の抽出分離など、高濃度塩溶液からの金属精錬に広く適用しうる。しかしながら、イオン溶媒和抽出

は抽出反応式を明確に示すことが困難なため研究が十分に進んでいない。

Au(III)のイオン溶媒和抽出では、1970年代頃から実用化されたジブチルカルビトール(DBC, **Figure 1**)が抽出剤として用いられている。DBCは抽出速度、抽出容量、金属選択性など塩酸系からのAu(III)(塩化金酸)の抽出分離に優れた特性を有する。一方で、水にわずかに溶け出すため(溶解度 3 g/L)に連続操作にて損失する、粘度がやや高い(2.4 [mPa·s])などの課題が指摘されている。筆者らは近年、DBCに替るAu(III)のイオン溶媒和抽出剤の探索を行ってきた^{6,7,8,9}。その成果として最近見出した2-ノナン(2-NON, **Figure 1**)はAu(III)の迅速、高容量、選択的な抽出分離が可能であり、かつDBCより水への溶解度が低い(0.37 g/L)。従って、既存の抽出剤より廃水汚染と抽出剤コストを低減することが期待される¹⁰。

既往の研究で優れた候補化合物を見出すことはできたが、イオン溶媒和抽出に有用な化合物の構造的要件や、金属抽出機構は明らかにできておらず、抽出剤を最適化したとは言い難い。候補化合物の範囲をさらに広げた体系的な研究が望まれるが、候補化合物は数千にも上り、網羅的な実験による評価は困難である。

本研究ではイオン溶媒和抽出剤の構造を機械学習によって最適化し、金属分離に適した新規抽出剤を見出すことを目的として実験を行った。金属抽出試験と、その結果を入力した再計算を繰り返して抽出剤を最適化し、優れたイオン溶媒和抽出剤に求められる構造的要件を明らかにすることを目指した。本研究では特に、高濃度の塩化物イオンを含む塩溶液における金属の存在化学種を確認しながら、金属塩化物錯体のイオン溶媒和抽出に適した化合物を探索する。具体的には、高濃度の塩化物イオン溶液中で塩化物錯体として存在するAu(III)、Ga(III)などの抽出実験を各種の有機溶媒を用いて行い、抽出実験とその結果を入力した機械学習によって優れた候補化合物の探索を行った。

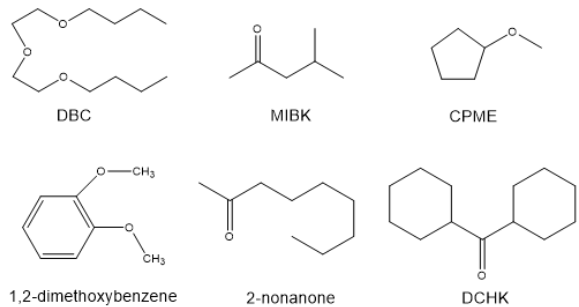


Figure 1 Molecular structures of the extractants used in this study.

2. 研究方法

2.1 各種化合物による金属抽出実験

典型的な抽出実験としてAu(III)の抽出実験の場合、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ のAu(III)を含む 5.0 mol/dm^3 の塩酸 5.0 cm^3 と、抽出剤となる各種有機化合物 1.0 cm^3 とを混合し(O/A(油水)比0.2)、 25°C で1h接触振盪してAu(III)の抽出実験を行った。抽出実験には各種炭化水素と、それに1つ以上のエーテル基、カルボニル基、カルボキシ基が導入されたC, H, Oの3元素からなる液体有機化合物を用いた。抽出前後の水相中のAu(III)濃度を、原子吸光光度計を用いて定量し、その減少量からAu(III)の有機相へ抽出率を算出した。

Ga(III)の抽出実験の場合、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のGa(III)を含む $3\text{-}5 \text{ mol/L}$ の塩酸 5.0 cm^3 と、抽出剤となる各種有機化合物 1.0 cm^3 とを混合し(O/A(油水)比0.2)、 25°C で1h接触振盪して有機相への抽出率を算出した。

Ga(III)のイオン溶媒和抽出に求められる抽出剤の構造的要件をより理解する手段として、抽出率とハンセン溶解度パラメータ(HSPs)との関係について調査した。 5.0 mol/L 塩酸からのGa(III)の抽出実験結果について、抽出率70%以上の化合物を適、70%以下の化合物を不適として、ハンセン溶解度パラメータの解析ソフトHSPiP(ver.5.1.08)に入力した。この際、ハンセン溶解度球の条件を絞るために 100 g/L 以上の水への溶解度を示すために抽出操作に適さない化合物25種についても不適として入力した。以上の88種の化合物の抽出率から、抽出剤として適した溶媒のHSPsを絞り込むためのハンセン溶解度球を作成した。

2.2 機械学習による Au(III)抽出剤の探索

イオン溶媒和抽出剤の探索を行うための機械学習計算には Anaconda (Python 3.8 version) の Jupyter Notebook を使用した。Au(III)抽出実験を行った 81 種類の化合物の分子構造を SMILES 記法で表現し、分子の特性などの特徴量を数値化するために記述子を計算し、データセットをトレーニングデータ(55 個)とテストデータ(26 個)に分割して特徴量のオートスケーリングを行った。トレーニングデータを用いて抽出率と記述子の間で回帰モデルを構築し、テストデータを用いてモデルの検証を行った。それぞれのモデルの推定性能の評価は、決定係数(r^2), 二乗平均平方根誤差(RMSE), 平均絶対誤差(MAE)を計算した。そして、アンサンブル学習により、テストデータにおける推定値の標準偏差と誤差の絶対値との関係を求め、Au(III)抽出能力が未知の化合物における Au(III)抽出率を推定した。

2.3 選定化合物による金属抽出実験

機械学習の結果も含め Au(III)の抽出溶媒として有望と認められたジシクロヘキシルケトン(DCHK, Figure 1)による Au(III)の抽出についてより詳細に検討した。具体的には、 1.0×10^{-3} mol/L の Au(III)を含む 0.1-8.0 mol/L の塩酸溶液を用いて抽出実験を行った。次いで、DCHK を用いた抽出における金属選択性を評価するために、Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Ga(III), In(III), La(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II)のいずれかを 1.0×10^{-3} mol/L 含み塩酸濃度 0.1, 1.0, 5.0 mol/L の水溶液 5.0 cm^3 と DCHK 1.0 cm^3 とを混合し(O/A(油水)比 0.2)で同様の振盪操作にて有機相への抽出率を算出した。

DCHK を用いて Au(III)を還元反応で回収できるかを確かめるため、Au(III)を抽出した DCHK をシュウ酸水溶液と接触させ振盪した。固体の生成を確認したのち、DCHK をさらにチオ尿素水溶液と浸透して残存する Au(III)を定量することで前段階のシュウ酸還元による回収率を算出した。得られた固体を X 線回折分析することで金属結晶を同定した。

2.4 人工海水と塩酸の混合液からの Ga(III)抽出

人工海水(テトラマリンソルトプロ, 米国製), およびそれに濃塩酸を体積比で 10:1 あるいは 1:1 で混合した水溶液中に Ga(III)を 1.0×10^{-3} mol/L 濃度になるように加えた。この水溶液 5.0 cm^3 と各種有機化合物 1.0 cm^3 とを混合し、

30°C で 1h 接触振盪してその後の有機相への抽出率を算出した。

3. 研究結果

3.1 各種化合物による金属抽出実験

Au(III)のイオン溶媒和抽出では、塩化金酸(HAuCl_4)として存在する Au(III)が有機相に抽出されるため、抽出率は塩化物錯体の存在分率を支配する塩酸濃度に依存し、塩酸濃度が増加するほど抽出率が増加するというのが基本的な考え方となる。本研究では機械学習における目的変数となる抽出率ができるため広い分布となるよう、Au(III)の抽出については 5.0 mol/L の塩酸からの抽出率を入力値とした。

典型的な炭化水素, カルボン酸, エーテル, ケトン計 15 種における Au(III)の抽出率を Figure 2 に示す。炭化水素, カルボン酸では Au(III)はほとんど抽出されなかった。一方でケトン類では定量的に Au(III)が抽出された。エーテル類の場合, 酸素原子を 2 つ以上有する DBC および 1,2-dimethoxybenzene (Figure 1) では高い抽出率が得られる一方, 酸素原子 1 つのものエーテル類による抽出率は比較的小さかった。

Ga(III)は塩酸濃度により存在化学種が変化し高塩酸濃度で GaCl_4^- の存在分率が増え, 抽出率が急激に増大するのが既存の抽出剤における挙動である。各種溶媒を用いた塩酸濃度 3-5 mol/L における Ga(III)の抽出率を Figure 3 に示す。

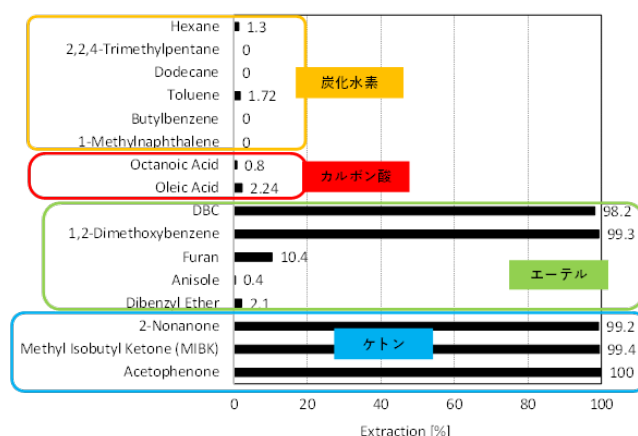


Figure 2 Extraction of Au(III) from 5 mol/L HCl using various solvents.

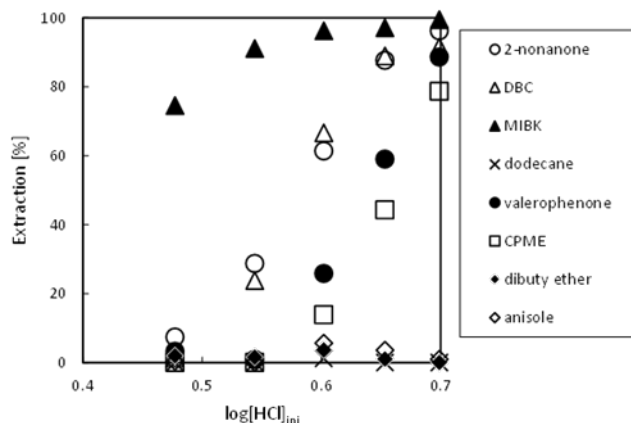


Figure 3 Extraction of Ga(III) using various solvents as a function of HCl concentration.

図に示されるように、幾つかのケトンおよびエーテル類で塩酸濃度の増加とともに、抽出率が増加した。各溶媒による抽出率の序列は、

MIBK > DBC, 2-nonanone > valerophenone > CPME
>> dodecane, dibutyl ether, anisole

となった。アルカンおよび一部のエーテルで抽出されない傾向は Au(III)と一致している。

ケトン、エーテル等の含酸素化合物が金属塩化物のイオン溶媒と抽出剤となるが、経験則的に比較的極性の大きい化合物ほど高い抽出能力を示すことが示唆されている(9,10)。溶媒の物性と抽出能力との関係の指標として、三成分の溶解度パラメーターである Hansen 溶解度パラメーターと Ga(III)の抽出率との相関を調べた。用いた溶媒の HSPs と得られた溶解度球を **Figure 4** に示す。

5.0 mol/L の塩酸から 70%以上の Ga(III)抽出率を示したのは 12 種のケトン類のみだった。炭化水素、芳香族モノエーテル、カルボン酸では Ga(III)はほとんど抽出されなかった。Ga(III)の抽出に適するとみなされる溶媒の HSPs から構成される溶解度球の中心座標は $D = 16.59$, $P = 9.56$, $H = 0.16$ で、半径は 5.9 だった。Ga(III)を抽出しない化合物は極性項(P)が小さい傾向が認められた。Ga(III)を抽出した 12 種の化合物のうち 10 種の HSPs は溶解度球の内側に位置し、抽出能力と HSPs にある程度の相関が認められた。他方、高い抽出率を示す Propiophenone 等の 2 種の化合物が Ga(III)の溶解度球の外側に位置していた。

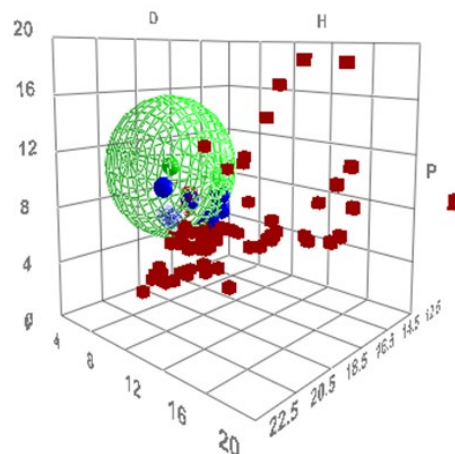


Figure 4 3D HSP diagram of available compounds for the extraction of Ga (III) with the limit of HSPs (sphere).

この結果より、HSPs は Ga(III)の抽出能力予測にある程度有効であるが、追加の因子も考慮すべきことが示唆された。機械学習はこの未知の構造的因子を見出すのに有効な手段と期待される。

3. 2 機械学習による Au(III)抽出剤の探索

Au(III)抽出能力と溶媒の構造から得られる記述子との関係について特徴量の標準化を行い、トレーニングデータを用いて抽出率と記述子の間で 7 種類の回帰モデルを構築し、テストデータを用いてそれぞれの回帰モデルを検証した。そして、アンサンブル学習により、テストデータにおける推定値の標準偏差と誤差の絶対値との関係を求め、Au(III)の抽出率を推定した。**Table 1** に示されるように構築した回帰モデルを比較した結果、 $r^2(0.874)$, RMSE(15.6), MAE(10.6)の値より、PLS(部分的最小二乗回帰)モデルが最も精度が高かった。

Table 1 Comparison of each regression analysis model for the prediction of Au(III) extractability.

	r^2	RMSE	MAE
決定木	0.799	19.7	7.42
SVR	0.752	21.9	14.1
PLS	0.875	15.6	10.6
ラッソ回帰	0.823	18.5	12.3
RF	0.815	18.9	11.2
リッジ回帰	0.722	23.2	14.9
OLS	0.392	34.3	22.7

PLS モデルによる抽出率の推定値と実験で求めた抽出率、推定値と実験値の誤差の絶対値について化合物を抜粋して **Table 2** に示す。ケトン類、炭化水素、カルボン酸は推定値と実験値の誤差が小さく予測精度が高かった。一方、エーテル類は実験値と予測値の誤差が大きく予測精度が低かった。予測精度を高めるためには、中程度の抽出率を示すエーテル等の化合物による実験結果を追加するとともに、寄与率の高い記述子を見出しての再計算が必要と考えられる。

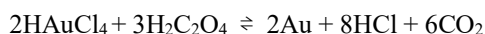
3.3 選定化合物による Au(III)の抽出実験

機械学習の結果より、Au(III)の有効な化合物として Dicyclohexyl ketone (DCHK)を選定した。DCHK および工業用の Au(III)抽出剤として知られる DBC および MIBK の物性を **Table 3** にまとめる。本研究の期間内に DCHK の水溶解度は測定できなかったが、親水性/疎水性バランスの指標である logP の推定値が DBC より大きいことから、水溶解度はそれより低いと考えられる。また、引火点も 110°C以上と報告されていることから一般的な溶媒抽出操作で安全に利用できると考えられる。

DCHK, DBC および MIBK による Au(III)抽出率の塩酸濃度依存性を **Figure 5** に示す。いずれの化合物でも塩酸濃度の増加とともに抽出率が増加する。抽出率の序列は、MIBK > DBC > DCHK となった。DCHK は低濃度塩酸からの Au(III)の抽出は困難である一方、高濃度塩酸からはほぼ定量的に Au(III)を抽出できる。

Figure 6 に DCHK による各種金属の抽出率を示す。Pd(II), Pt(IV), Rh(III)などの貴金属が DCHK でほぼ抽出されないのに対し、Au(III)は選択的に抽出される。また、多くの金属がほとんど抽出されないのに対して高濃度塩酸からは Fe(III), Ga(III)が抽出される、こうした金属選択性は塩酸系におけるイオン溶媒和抽出剤の特性としておおむね共通するものである。

イオン溶媒和抽出に基づいて抽出された Au(III)は、次式に示されるように一般的にシュウ酸を用いた還元反応で回収される。



DCHK を用いて抽出された Au(III)についてもシュウ酸による還元回収を試みた結果、定量的に金が固体として

回収され、X線回折より0価の金として回収されていることが確認された。以上の結果より、機械学習によって見出した溶媒を用いて Au(III)の分離回収プロセスを構築しうることが示された。

3.4 人工海水と塩酸の混合液からの Ga(III)抽出

イオン溶媒和抽出によって海水から直接的に金属資源を回収しうる可能性を検討するため、各種溶媒を用いて人工海水から構成される溶液からの Ga(III)抽出実験を行った。結果を **Figure 7** に示す。人工海水のみで調整した水溶液からは、どの溶媒を用いても Ga(III)は抽出されなかった。この条件では抽出種である GaCl₄の存在分率が低いことが原因と考えられる。人工海水と濃塩酸とを体積比 10:1 で混合した溶液では Ga(III)の抽出率はわずかに増加した。

対照的に、人工海水と濃塩酸の体積比 1:1 の水溶液では Ga(III)の抽出率が大幅に増大した。Ga(III)を抽出したのはケトン類である MIBK, 2-nonanone, valerophenone, ならびにエーテル類の DBC および CPME であった。この溶液の塩酸濃度はおよそ 5.8 mol/L であり、十分高い塩酸濃度では陽イオンの組成に関わらず Ga(III)を回収しうることが示された。

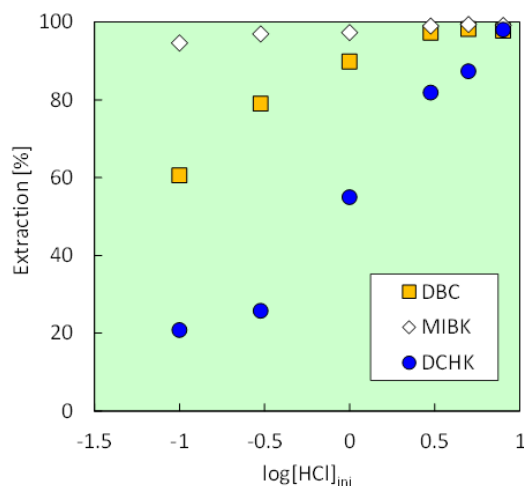


Figure 5 Extraction of Au(III) using DCHK, DBA, and MIBK as a function of HCl concentration.

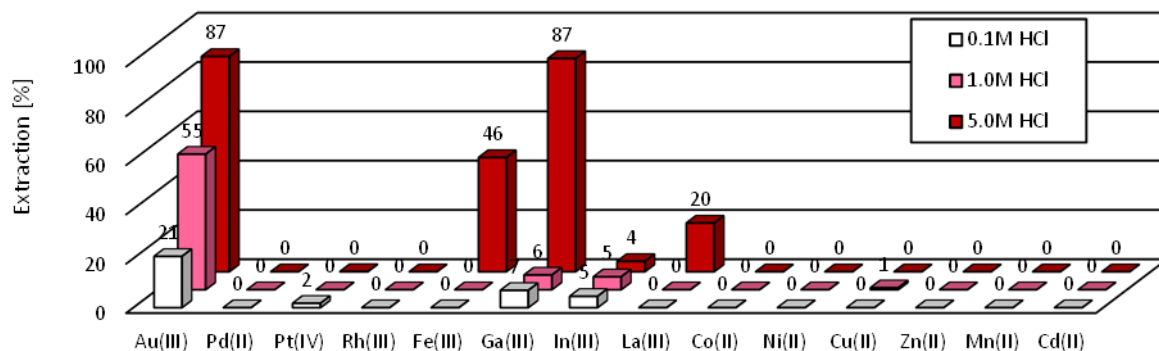


Figure 6 Extraction of metal ions using DCHK in HCl media: O/A = 0.2, [metal] = 1.0×10^{-3} mol/L.

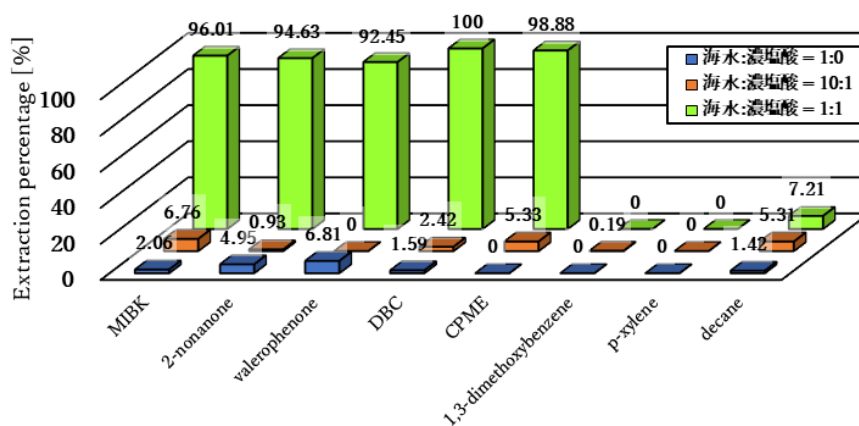


Figure 7 Extraction of Ga(III) using various extractants from the mixture of simulator seawater and hydrochloric acid.

Table 3 Physical properties of DBC, MIBK, and DCHK

properties	DBC	MIBK	DCHK
molar mass [g mol ⁻¹]	218.3	100.2	194.3
solubility in water [g/L]	3.0	19.1	-
density [g/cm ³]	0.88	0.80	0.95
viscosity [mPa·s]	2.40	0.61	7.9
boiling point [°C]	256	116	316
flash point [°C]	118	17	>110
logP [-] ^a	3.11	1.52	4.58

- Not measured.

^a Estimated using MarvinSketch 6.2.1 software (ChemAxon Ltd., Budapest, Hungary) and the KLOP method.⁽¹¹⁾

4. 考察

本研究では多数の有機溶媒を用いた抽出実験を行い、その結果をもとに計算モデルの構築を目指した。機械学習に先立ち、抽出能力と HSPs との相関を調べた結果、あ

る程度の関連性が認められたが、例外も存在するため HSPs のみで予測することは困難であることが示された。

Au(III)の抽出に関する機械学習の結果、モデルは一定の予測精度があることが示され、さらに計算結果から候補物質として見出した溶媒が Au(III)の抽出分離操作に

適した抽出特性を備えることが示された。一方で中程度の抽出率を示す実験結果が十分でないことから、追加実験ならびに効果的な分子記述子の追加が予測精度の向上に必要と考えられる。

5. 今後の課題

機械学習によって塩酸系からの Au(III)などの金属へのイオン溶媒和抽出剤として有望な候補化合物を予測しうることを見出したが、機械学習の精度を改善するためには適度な抽出能力を示す化合物による実験結果をデータとして追加するとともに、予測に用いる構造的因子である分子記述子を計算化学的なアプローチも用いて追加することが望まれる。

また、本研究で見出した抽出剤は基本的に塩酸媒体からの金属抽出を前提としており、人工海水での結果も踏まえると海水からの直接の金属抽出は困難である。ただし、イオン溶媒和抽出は迅速・高容量などの優れた特性を有する分離技術であり、海水を由来とする濃縮液等からの希少金属の分離回収に応用しうると期待される。

6. 文献

1. J. O. Marsden, C. I. House, The chemistry of gold extraction, 2nd edition., Society for Mining Metallurgy (2006)
2. J. E. Barnes, J. E. Edwards, Solvent extraction at Inco's Acton precious metals refinery, Chem Ind., 10, 151-155 (1982)
3. 大島達也, 塩酸系からの金の分離回収における工業的要件を満たす溶媒和型抽出剤の開発, 機能材料, 40, 13-19 (2020)
4. D. F. C. Morris, M. A. Khan, Talanta, Application of solvent extraction to the refining of precious metals-III Purification of gold 15, 1301-1305 (1968).
5. N. Matsuo, T. Oshima, K. Ohe, N. Otsuki, Extraction behavior of arsenic, selenium, and antimony using cyclopentyl methyl ether from acidic chloride media, Solvent Extr. Res. Dev. Jpn., 26, 81-89 (2019)
6. T. Oshima, N. Ohkubo, I. Fujiwara, T. Horiuchi, T. Koyama, K. Ohe et al., Extraction of gold(III) using cyclopentyl methyl ether in hydrochloric acid media, Solvent Extr. Res. Dev. Jpn., 24, 123-130 (2017)
7. T. Oshima, T. Horiuchi, K. Ohe et al., Effect of structure of aromatic ethers on their extraction of Au(III) from acidic chloride media, Hydrometallurgy, 183, 207-212 (2019)
8. T. Oshima, T. Koyama, et al., A comparative study on the extraction of Au(III) using cyclopentyl methyl ether, dibutyl carbitol, and methyl isobutyl ketone in acidic chloride media, Solvent Extr. Ion Exch., 43, 477-490 (2021)
9. Extraction of Au(III) using aromatic ethers via ion solvation from acidic chloride media: structural factors that influence extraction, T. Oshima, A. Inada, K. Ohe, et al., Sep. Purif. Technol., 258, 118008 (2021)
10. T. Oshima, K. Miyake, Au(III) extraction using ketone compounds with physical properties superior to current commercial extractants, AIChE J., 67, e17214 (2021)
11. G. Klopman, J. Y. Li, S. Wang, M. Dimayuga, Computer automated log P calculations based on an extended group contribution approach, J Chem Inf Comput Sci., 34, 752-781 (1994)

Oil for Extraction of Metals from High-concentration Salt Solutions: Search for Compounds Suitable for Ionic Solvation Extraction by Machine Learning

Tatsuya Oshima, Kaoru Ohe, Asuka Inadaa

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Miyazaki

Summary

Extraction based on ionic solvation, which can extract metal chloride from an aqueous solution rapidly, with high capacity, as well as high metal selectivity, is expected as a separation and recovering technique for rare metals from water resources including seawater. In recent years, the authors have found a candidate solvent (2-nonanone) that has the similar Au(III) extractability compared with commercial extractants. The solvent is expected to reduce wastewater pollution and extractant costs due to the lower water solubility. However, optimization of solvents for ion solvation extraction has not been achieved, because there are thousands of candidate compounds. In the present study, the relationship between the metal extractability for various solvents and physical properties of the solvents was analyzed by machine learning, in order to find the powerful solvents from a number of candidate solvents, with better physical properties than the commercial extractants. From the results of the extraction tests for Au(III) and Ga(III) at high HCl concentration, solvents were categorized by the metal extractability. Ketones commonly showed high extractability, whereas there was a wide distribution of metal extractabilities for ethers. Additionally, the authors found that there is a certain correlation between the Hansen solubility parameters (HSPs) and the metal extractability, but that there are also exceptions. By machine learning using the results of Au(III) extraction tests, models with high prediction accuracy for hydrocarbons, carboxylic acids, and ketones were constructed. However, in the model there was a large error for ethers. From the results of HSPs relationship and machine learning, dicyclohexyl ketone (DCHK) was selected as a candidate solvent for Au(III) extraction. The extraction test for Ga(III) from simulated seawater using 2-nonanone was also performed. Ga(III) was recovered by increasing HCl concentration.