パラジウム－ジドデシルモノチオリン酸錯体溶液からの チオ尿素によるパラジウムの逆抽出速度[†]

梶 隆彦・近藤和生*・後藤雅宏・中塩文行

九州大学工学部 応用物質化学科^{††}

チオ尿素の酸性水溶液を逆抽出液として、ジドデシルモノチオリン酸により抽出されたパラジウムの逆抽出速度を平面接触型攪拌槽を用いて測定した。逆抽出速度に及ぼす各化学種の濃度依存性を明らかにし、逆抽出機構について検討した。また、ジドデシルモノチオリン酸およびそのパラジウム錯体の界面吸着平衡関係についても明らかにした。ジドデシルモノチオリン酸およびパラジウム－ジドデシルモノチオリン酸錯体は、いずれも界面活性を有することがわかり、界面反応および有機相内反応の並発反応モデルにより、実験結果を定量的に説明することができた。

緒 言

周期表第Ⅷ族に属する元素のうち、ルテニウム Ru、ロジウム Rh、パラジウム Pd、オスミウム Os、イリジウム Ir および白金 Pt の 6 元素は、互いに物理化学的性質が類似しており、同じ鉱石中に存在しているため、白金族金属と呼ばれている。これらの金属は希少な資源であり、その有用性から金および銀とともに高価な金属として知られている。白金族金属は、古来から貨幣あるいは宝飾品として使用されてきたが、近年次第に工業的用途が開発され、電気伝導性・耐食性に優れ、触媒活性も強いことから、電子材料、耐食材料、高性能触媒などのさまざまなところに利用されており、現在では化学工業上必要不可欠な元素となっている²⁾。

白金族金属の回収法として、近年溶媒抽出法による分離精製技術が注目され、INCO 社等の工場で溶媒抽出法による白金族金属の分離が、商業的規模で稼働を始めている¹⁾。ところで溶媒抽出操作において、比較的成本の高い抽剤相はリサイクルするほうが効率的である。つまり、工業的に溶媒抽出法を用いる場合、金属を有機相へ抽出した後、さらに別の水相へ逆抽出しなければならない。抽出過程についての報文は多々あるが、逆抽出過程について報告された例^{3,4)}はほとんど見あたらない。

著者らは、前報⁵⁾において、白金族金属の中でも溶媒抽出法による抽出が比較的容易なパラジウムに着目し、抽出剤としてパラジウムに対して選択性の高いソフトな原子である硫黄を配位原子として含んだジドデシルモノ

チオリン酸を用いて抽出操作を行い、その抽出機構について検討を行った。

そこで、本稿では、このようにして有機相に抽出されたパラジウムのチオ尿素を含む水相による逆抽出を行い、その逆抽出機構について検討を行った。

1. 実 験

1.1 装置

逆抽出速度測定に用いる平面接触型攪拌槽の装置図を、Fig. 1 に示した。本装置は、逆抽出速度を正確に測定するために、下相（水相）側に試料採取口が取り付けられた改良型である。平面接触型攪拌槽は水浴中で 30°C 恒温に保たれた状態で、上下二相にそれぞれ備え付けられた攪拌翼を 100r.p.m. で、互いに逆方向に回転させることにより攪拌される。

1.2 試薬

ジドデシルモノチオリン酸（以下、DDTPA と略記する）の *n*-ヘプタン溶液は、合成した所定量のジドデシルモノチオリン酸アンモニウム塩⁷⁾を 2000 mol/m³の硫酸に溶かした後、*n*-ヘプタンと接触振盪し、*n*-ヘプタン相中に、DDTPA を分配させることにより調製した。なお、有機相調製用の水相は、所定量の塩化パラジウム、塩化リチウム、過塩素酸をそれぞれイオン交換水に溶解させることにより調製した。

界面張力測定用のパラジウム－DDTPA 錯体を含む有機相は、所定量の DDTPA を含んだ有機相と上記水相を分液ロート中で、抽出剤に対して金属が過剰に存在する条件で激しく振盪することにより調製した。一方水相は、界面張力測定中にパラジウム－DDTPA 錯体からパラジウムが解離して、錯形成していない DDTPA が生じない

† 1991年7月1日受理

†† 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

* 同志社大学工学部 化学工学科

A,B Upper and lower flange
C,D Cylindrical glass wall
E,F Partition plate
G,H Impeller
I Organic phase inlet
J Sampling tube
Upper phase : Palladium complex solution (170cm³)
Lower phase : Stripping solution (150cm³)
Interfacial area : 15.1cm²

Fig. 1 Experimental apparatus

ように、パラジウム濃度 1 mol/m³ の 1000 mol/m³ 塩酸水溶液を用いた。また、DDTPA の界面張力測定用の水相には 1000 mol/m³ の塩酸水溶液を用いた。

逆抽出速度実験用のパラジウム-DDTPA 錯体を含む有機相の調製は、上記操作に従い調製した水相および有機相をそれぞれ等量ずつ分液ロート中で混合し、一昼夜接触振盪することにより行った。また、有機相中のパラジウム-DDTPA 錯体濃度の調製は、有機相と水相の体積比をそれぞれ変化させることにより行った。逆抽出水相は、所定量の塩酸およびチオ尿素をイオン交換水に溶解させることにより調製した。

1.3 DDTPA およびパラジウム-DDTPA 錯体の界面張力の測定

30°C 恒温槽中で常法⁵⁾に従い、液滴容積法⁸⁾により界面張力を測定した。また、両相の密度をデジタル密度計 (DMA 35 型 PAAR 社製) を用いて測定した。

1.4 チオ尿素によるパラジウムの逆抽出平衡の測定
常法⁶⁾に従い両相を平衡に達せしめた後、水相中のパラジウム濃度を原子吸光分析法 (セイコー電子工業 (株) MODEL SAS-760) により定量した。また、有機相中のパラジウム初濃度は、1000 mol/m³ チオ尿素の 1000 mol/m³ 塩酸水溶液で逆抽出した後の水相を、原子吸光分析法により定量した。

Fig. 2 Relation between interfacial tension and concentration of extractant and palladium-extractant complex

1.5 チオ尿素によるパラジウムの逆抽出速度の測定

所定濃度に調製した 150 cm³ の水相をテフロンチューブを用いて平面接触型攪拌槽に所定量注入し、続いて、170 cm³ の有機相を同様に注入した。攪拌開始後、所定時間毎に水相を 2 ml ずつサンプリングチューブを用いて攪拌槽枝部より採取した。採取した試料は、そのまま原子吸光分析法によってパラジウム濃度を決定した。

またチオ尿素の分配係数を算出するに当たり、常法⁶⁾に従い分配平衡実験を行った。ここで、チオ尿素濃度の定量は、水相中のイオウ原子を ICP 発光分光分析法 (セイコー電子工業 (株) MODEL SPS-1200 VR) により定量することにより行った。

2. 実験結果および考察

2.1 パラジウム-DDTPA 錯体の界面吸着特性

Fig. 2 に、界面張力 γ と DDTPA 濃度 C_{HR} およびパラジウム-DDTPA 錯体濃度 $C_{PdCl_2(HR)_2}$ の関係を示した。DDTPA 濃度およびパラジウム錯体濃度の増加に伴い界面張力の減少が見られ、DDTPA およびパラジウム錯体はいずれも界面活性を有していることがわかる。

Gibbs の吸着等温式と Langmuir の吸着等温式を考慮すると界面張力と、DDTPA 濃度およびパラジウム錯体濃度の間には次式の関係が成り立つ。

$$\gamma = \gamma_0 - (RT/S_j) \ln(1 + K_j C_j) \quad (1)$$

ただし、 γ_0 は有機相が純 *n*-ヘプタンの場合の界面張力、 S_j は化学種 *j* の単位モル当たりの被覆界面積、 K_j は吸着平衡定数を表している。ここで、DDTPA は有機溶媒中でモノマーとして存在していることが明らかとされている⁵⁾。測定結果および Eq. (1) を用い、非線形最小二乗法により算出した K_j , S_j 値を Table 1(a) に、またその計算結果を Fig. 2 に実線で示した。

2.2 チオ尿素によるパラジウムの逆抽出特性

Fig. 3 に塩酸濃度を变化させた場合の逆抽出率、 E' の

Table 1

a) Values of constants used for analysis of stripping rate of palladium

K_{HR}	= 53	m^3/mol
S_{HR}	= 6.5×10^5	m^2/mol
$K_{PdCl_2(HR)_2}$	= 830	m^3/mol
$S_{PdCl_2(HR)_2}$	= 9.6×10^5	m^2/mol
K_{DTu}	= 4.36×10^{-2}	
K_b	= 1.10×10^{-4}	$\text{m}^3/\text{mol}^{(9)}$

b) Values of constants for stripping rate of palladium

K_1	= 3.9×10^3	mol/m^3
k_{r1}	= 1.5×10^{-3}	$\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
k_{r2}	= 7.3×10^{-7}	$\text{m}^4/\text{mol} \cdot \text{s}$

Fig. 3 Relation between stripping fraction and thiourea concentration

チオ尿素濃度依存性を示した。有機相中に存在するパラジウムは、チオ尿素の酸性水溶液により定量的に逆抽出されるということがわかる。また、塩酸濃度の増加により逆抽出率も増加するという結果も得られた。ここで用いている逆抽出剤チオ尿素は中性種の状態($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)で有機相中へ分配される($K_{DTu} = 4.36 \times 10^{-2}$)。ここで塩酸濃度を増加すると、チオ尿素はプロトン化され中性種の存在量は減少し、チオ尿素の有機相への分配が抑制され、結果的にパラジウムの逆抽出率は増加するものと推察される。

2.3 チオ尿素によるパラジウムの逆抽出速度

パラジウムの逆抽出率の経時変化の典型的な結果を、Fig. 4 に示した。逆抽出速度はチオ尿素濃度の増加に伴い増加することがわかる。

初期逆抽出速度、 J_M' は次式で定義される。

$$J_M' = (C_{PdCl_2(HR)_2,0} V_{org}/A) (dE'/dt)_{t=0} \quad (2)$$

ここで、 A は界面積であり、 $(dE'/dt)_{t=0}$ の値は逆抽出率の経時変化 (たとえば Fig. 4) より、時間 0 から直線

Fig. 4 Change of stripping fraction with time

Fig. 5 Relation between initial stripping rate and thiourea concentration

Fig. 6 Relation between initial stripping rate and hydrochloric acid concentration

と見なせる点までの傾きを最小二乗法を用いて求めた。

J_M' に及ぼすチオ尿素濃度の影響を Fig. 5 に示した。図より、 J_M' 値はチオ尿素濃度の増加に伴い増加し、約 1 次の依存性を示すことがわかる。

J_M' に及ぼす塩酸濃度の影響を Fig. 6 に示した。図よ

Fig. 7 Relation between initial stripping rate and palladium-extractant complex concentration

り本実験条件下では、 J'_M は塩酸濃度に対してほとんど依存していないようであるが、さらに高濃度になると J'_M は減少する傾向が示されている。

J'_M に及ぼすパラジウム-DDTPA 錯体濃度の影響をFig. 7に示した。図より、 J'_M 値はパラジウム錯体濃度の増加に伴い増加することがわかる。

J'_M に及ぼすDDTPA濃度の影響をFig. 8に示した。図より、 J'_M 値は（錯体形成をしていないフリーの）DDTPA濃度の増加に伴い増加し、約1次に依存していることがわかる。この結果は、硫酸を用いた銅イオンの逆抽出速度は抽出剤濃度の増加に伴い減少する結果が得られた³⁾ことから考えると、非常に興味深いものである。つまり、逆抽出速度の減少は、抽出剤による界面被覆効果として容易に理解されるのに対して、その逆の結果が得られたということは逆抽出速度に関する抽出剤の寄与の複雑さが伺える。

2.4 逆抽出機構

前述した結果を説明するために、以下の逆抽出機構を仮定した。

Fig. 8 Relation between initial stripping rate and extractant concentration

ここで、 K_1 はEq. (3)で示されるパラジウムとDDTPAの1:2錯体と1:1錯体との間の平衡定数であり、1:1型のオリゴマー錯体は逆抽出されにくいいため、抽出剤の付加反応により逆抽出が容易な1:2錯体へと変換される。Eq. (3)は前述したような逆抽出速度のDDTPA濃度に対する特異的な挙動を説明するために導入した式であり、上記仮定により実験結果の説明が可能になると推察される。また、 K_{DTu} はチオ尿素の分配係数、 K_b はチオ尿素の塩基性定数、 k_{r1} 、 k_{r2} はそれぞれEq. (8)、Eq. (9)の反応速度定数である。

Eq. (8)およびEq. (9)を律速段階とすると初期逆抽出速度は次式で表される。

$$J'_M = k_{r1} C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{ad}}} C_{\text{Tu}_{\text{aq}}} + k_{r2} C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{org}}} C_{\text{Tu}_{\text{org}}} \\ = (k_{r1} (K_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_2} / S_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_2}) \theta_v + k_{r2} K_{\text{DTu}}) C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{org}}} C_{\text{Tu}_{\text{aq}}} \quad (11)$$

Langmuir型の吸着等温式を仮定すると空吸着点の比率、 θ_v は次式で示される。

$$\theta_v = (1 + K_{\text{HR}} C_{\text{HR}_{\text{org}}} + K_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_2} C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{org}}})^{-1} \quad (12)$$

ここで、パラジウム濃度、抽出剤濃度、チオ尿素濃度について物質収支をとり、整理すると次式が得られる。

$$C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{org}}} = ((C_{\text{HR}_{\text{org}}}^4 + 8K_1 C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{org}}} C_{\text{HR}_{\text{org}}}^2)^{1/2} - C_{\text{HR}_{\text{org}}}^2) / 4K_1 \quad (13)$$

$$C_{\text{HR}_{\text{org}}} = C_{\text{HR}_0} - C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{org}}} - C_{\text{PdCl}_2(\text{HR})_{2\text{org}}} \quad (14)$$

$$C_{\text{Tu}_{\text{aq}}} = C_{\text{Tu}_0} / (1 + K_{\text{DTu}} + K_b C_{\text{H}}) \quad (15)$$

Eqs. (11)~(15)および実験結果を用いて非線形最小二乗法により逆抽出速度解析を行った。数値解析に必要な諸定数をTable 1(a)に示した。また、上記方法により得られた k_{r1} 、 k_{r2} 、 K_1 の値を同様にTable 1(b)に示し、計算

結果を Figs. 5～8 に実線で示した。実験結果と計算結果は良好な一致を示し、逆抽出モデルの妥当性が確認された。

結 言

液滴容積法により、DDTPA およびパラジウム-DDTPA 錯体の界面吸着平衡の測定を行うとともに、平面接触型攪拌槽を用いてパラジウムのチオ尿素-塩酸水溶液による逆抽出速度の測定を行い、以下の知見を得た。

1) 本研究で用いた抽出剤 DDTPA および抽出種であるパラジウム-DDTPA 錯体の吸着平衡定数および単位被覆表面積を算出し、DDTPA およびパラジウム-DDTPA 錯体はともに界面活性を有することがわかった。

2) パラジウム-DDTPA 錯体とチオ尿素の界面反応および有機相内反応の並発反応を律速段階と仮定し、逆抽出速度解析を行い、反応速度定数等を算出した。その結果、本論文で提出した逆抽出モデルにより、実験結果を定量的に説明することができた。

[謝 辞] チオ尿素の分配係数の算出に協力された大石 實雄氏（現在、三菱瓦斯化学(株)）に感謝致します。

Nomenclature

C_j = concentration of species j	[mol/m ³]
E' = stripping fraction	[-]
J_M' = initial stripping rate of palladium	[mol/m ² ·s]
K_1 = equilibrium constant of reaction expressed by Eq. (3)	[mol/m ³]
K_b = protonation constant of thiourea	[-]
K_D = distribution coefficient	[-]
K_j = adsorption equilibrium constant of species j	[m ³ /mol]
k_{r1} = stripping rate constant at interface	[m ³ /mol·s]
k_{r2} = stripping rate constant in organic solution	[m ⁴ /mol·s]
R = gas constant	[N·m/mol·K]
S_j = interfacial area occupied by unit mole of	

species j	[m ² /mol]
T = absolute temperature	[K]
t = stripping time	[s]
γ = interfacial tension	[N/m]
γ_o = interfacial tension between n -heptane and water	[N/m]
θ_v = fraction of active vacant site at interface	[-]
<Subscripts>	
ad = adsorption state	
aq = aqueous phase	
Cl = chloride ion	
H = hydrogen ion	
HCl = hydrochloric acid	
HClO ₄ = perchloric acid	
HR = extractant	
org = organic phase	
Pd = palladium	
PdCl ₂ (HR) ₂ = palladium-extractant complex	
Tu = thiourea	
t = stripping time	
o = initial value	

Literature cited

- 1) Barnes, J.E. and J.D. Edwards: *Chem. Ind.*, **6**, 151 (1982)
- 2) Ezawa, N.: *Energy·sigen*, **9**, 547 (1988)
- 3) Kondo, K., K. Funatsu and F. Nakashio: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**, 739 (1987)
- 4) Kondo, K., T. Tsuneyuki, K. Hiramatsu and F. Nakashio: *Sep. Sci. Tech.*, **25**, 1213 (1990)
- 5) Kondo, K., H. Nishio and F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **22**, 269 (1989)
- 6) Kondo, K., H. Kawabata, K. Momota, N. Narikiyo and F. Nakashio: *ibid.*, **23**, 228 (1991)
- 7) Pesin, V.G. and A.M. Khaletskii: *J. Gener. Chem. USSR*, **31**, 2337 (1961)
- 8) Sekine, K.: "Hyountentyouryokuhou", p.52 Rikout-oshou (1957)
- 9) Sorber, H.A.(ed.): "Handbook of Biochemistry", p. J-185, CRC Press (1968)

Stripping Kinetics of Palladium with Thiourea from Palladium-Didodecylmonothiophosphoric Acid Complex Solution

Takahiko Kakoi, Kazuo Kondo*, Masahiro Goto
and Fumiyuki Nakashio

Dept. of Chem. Sci. & Technol., Kyusyu Univ., Fukuoka 812

Key Words : Extraction, Separation, Stripping Kinetics, Palladium, Interfacial Reaction Mechanism, Interfacial Adsorption Equilibrium, Platinum Group Metal

The stripping of palladium by thiourea, which was extracted with didodecylmonothiophosphoric acid, was carried out using a stirred transfer cell. The dependency of the stripping rate on the concentration of the chemical species was examined and the stripping mechanism was investigated. Measurements of interfacial adsorption equilibrium of the extractant and the palladium complex were also conducted.

It was found that the extractant and the palladium complex had an interfacial activity. A model of interfacial reaction accompanying the reaction in an organic phase was proposed, and the experimental results were quantitatively explained by the model.

* Dept. of Chem. Eng., Doshisha Univ.

~~~~~