

芝田 隼次<sup>1</sup> 奥田 晃彦<sup>2</sup> 村上 智之<sup>3</sup>  
松本 茂野<sup>4</sup> 山本 秀樹<sup>5</sup>

### Extraction of Pd(II) with Solvating Type Extractant, EHO, and Its Stripping

by Junji SHIBATA<sup>1</sup>, Akihiko OKUDA<sup>2</sup>, Tomoyuki MURAKAMI<sup>2</sup>,  
Shigeno MATSUMOTO<sup>3</sup> and Hideki YAMAMOTO<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi 564-8680
2. Engineering Dept., Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Hiratsuka-shi 254-0076
3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University (Currently Particle Analysis Center, West Virginia University)

The precious metal has a long history of usage not only as jewelry but as the industrial materials such as catalysis, parts of electrical products and dental filling. The precious metal is extremely expensive because of the small amount of the deposit. The supply of the precious metal from recycling is more desirable than that from the ore deposit. As the method of recovery of the precious metal, precipitation-crystallization has been employed, but a lot of process steps are needed to obtain the recovery with high purity and high yield. In stead of the method mentioned above, solvent extraction with 2-ethylhexanal oxime (EHO), which is known as the selective extractant for Cu(II), Ni(II) and Pd(II), was investigated to separate Pd(II) from other metals.

It was clarified that almost perfect recovery of Pd(II) can be attained by the multistage-countercurrent solvent extraction with EHO, when Pd(II) concentration is approximately 0.005 mol / dm<sup>3</sup> in the aqueous phase. The reaction stoichiometry is like Pd(II) : EHO : Cl<sup>-</sup> = 1 : 2 : 2. It is impossible to strip the extracted Pd(II) with EHO by using water, but the aqueous phase containing thiourea enables the perfect stripping of Pd(II). Palladium (II) with high purity can be obtained by the scrubbing process with water to remove small amounts of other metals present as an impurity in the organic phase.

**KEY WORDS:** Solvating Type Extractant, 2-Ethylhexanal Oxime, Pd, Solvent Extraction, Stripping, Separation Technology

## 1. 緒 言

宝飾品として古来より愛用されてきた貴金属は、Au, Ag に周期表第 8 族に属する 6 種類の白金族金属 Pt, Pd, Rh, Ru, Ir および Os を含めた 8 元素の総称である。近年では、それらの優れた化学的安定性、耐熱性、触媒特性および導電性等が注目され、単体あるいは合金として化学工業用あるいは自動車排ガス用触媒、電気・電子工業用部品から歯科用材料にいたるまで幅広く重要な素材原料としての需要が急増している<sup>1)2)</sup>。貴金属は地殻中の存在割合が低く、産出国も偏在していて極めて高価である。資源の安定供給および環境保全の観点から、貴金属資源を一次資源のみに依存するのではなく、二次資源からのリサイクルによる供給が望まれる。

白金族金属の精製法としては古くから沈澱晶析法が適用されてきたが、目的物質の高純度化および高収率化は多段操作でな

れば達成されない<sup>3)</sup>。白金族金属の持つ化学的性質、すなわち錯化合物を形成しやすいこと、いくつかの酸化状態で存在すること、内部配位圏は有機配位子を含むことが可能であることなどを利用して、白金族金属の分離・精製に溶媒抽出法<sup>4)5)</sup>の適用が可能である。

貴金属を対象とする抽出剤には、硫黄あるいは燐を配位原子として含有する中性抽出剤および酸性抽出剤がある。工業的規模での抽出操作を考慮すると、前処理の必要性がなく、速やかな抽出速度、水相への低い溶解度、剥離操作の容易性を備えている抽出剤であることが望まれる。非キレート溶媒和型抽出剤 2-エチルヘキサナルオキシム(以下、EHO と略記する)は、塩酸溶液から Cu(II), Ni(II) および Pd(II) 等を選択的に抽出することが知られているが、工業用抽出剤として利用されている例はこれまでになく、いくつかの研究がなされているにすぎない<sup>6)-9)</sup>。

本研究では、EHO を用いて Pd(II) の抽出挙動およびいくつかの剥離剤による剥離挙動を調べ、一般金属からの Pd(II) の選択的分離・精製プロセスの確立を検討した。

## 2. 試薬および実験方法

本研究で用いた抽出剤 EHO の構造および化学的性質を Table 1 に示す。抽出剤 EHO は、2-エチルヘキシルアルデヒドと硫酸ヒドロキシルアミンを出発原料として研究室で合成したものであ

\* 2000年1月21日受付 5月18日受理

1. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科  
2. 正会員 田中貴金属工業(株)技術本部  
3. 田中貴金属工業(株)技術本部  
4. 正会員 工博 関西大学非常勤講師 工学部(現 ウェストバージニア大学粉体解析研究センター, センター付教授)  
5. 正会員 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科  
[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大学・化学工学)  
キーワード: 溶媒和型抽出剤, 2-エチルヘキサナルオキシム, Pd, 溶媒抽出, 剥離, 分離工学

Table 1 Physical properties of EHO.

Structural formula	$  \begin{array}{c}  (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\     \quad   \\  \text{HO} - \text{N} \quad \text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $
Molecular weight	143.2
Density $d_4^{20}$	0.877
Refractive index $n_D^{20}$	1.448
Viscosity (cP)	28.5
Purity (%)	99.9

り、その純度が 99.9 % であることをガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-17A, キャピラリーカラム使用) により確かめている。供試水相として、Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Ca(II), Na(I) および Zn(II) の塩化物 (和光純薬工業 (株)) を塩酸に溶解し、所定の金属濃度および塩酸濃度に希釈して調整したものを使用した。供試有機相は EHO をクロシンあるいはキシレン (ともに和光純薬工業 (株)) を用いて所定の濃度に希釈して調整したものをを用いた。剥離剤には純水、アンモニア水溶液およびチオ尿素水溶液を使用した。

抽出操作は、供試水相および供試有機相を同体積 (15 cm<sup>3</sup> / 15 cm<sup>3</sup>) あるいは所定の相比になるように栓付遠心管あるいは分液漏斗に採取し、常温、振動数 300 spm の条件で縦型振盪機を用いて振盪して行った。振盪後、両相を回転数 2,500 rpm で 15 分間遠心分離を行った。剥離操作は、抽出操作によって得られた抽出後有機相と剥離剤を用いて、抽出操作と同様の方法により行った。

水相中の金属イオン濃度は、原子吸光分光光度計 (日立製作所 (株) Z-6000) あるいはシーケンシャル型プラズマ発光分析装置 (島津製作所 (株) ICP-3000 III, 以下 ICP) を用いて測定した。抽出率は、初期水相中の金属イオン濃度と平衡水相中の金属イオン濃度の差から有機相中の金属濃度を求めて決定した。有機相中の金属濃度を上記のようにして求め、剥離平衡後の水相中の金属イオン濃度を測定して、剥離率を決定した。水相中酸濃度、塩化物イオン濃度およびアンモニア濃度は、それぞれ水酸化ナトリウム水溶液、硝酸銀水溶液および塩酸を用いて自動滴定装置 (京都電子工業 (株) AT-400) で測定した。チオ尿素濃度は、ICP を用いて硫黄濃度を測定することにより求めた。

### 3. 実験結果および考察

EHO による金属イオンの抽出挙動を調べるために、金属イオン濃度を 0.001 mol / dm<sup>3</sup> と一定に保ち、塩酸濃度の異なる水溶液から 0.1 mol / dm<sup>3</sup> の濃度の EHO を用いて種々の金属イオンの抽出操作を行った。振盪時間は、Pd(II), Pt(IV) および Rh(III) の白金族金属については 48 時間、その他の一般金属については 30 分間とした。得られた結果を Fig.1 に示す。Pd(II) は塩酸濃度に関係なくほぼ完全に抽出された。塩酸濃度の増加に伴い Pt(IV) の抽出率は 50 ~ 20 % まで低下した。Ni(II) および Cu(II) については、塩酸濃度の増加に伴い非常に高い抽出率が得られるが、6.0 mol / dm<sup>3</sup> 以上の塩酸領域では抽出率は低下する傾向が見られた。Fe(III) および Rh(III) については、5.0 mol / dm<sup>3</sup> 以上の高い塩酸濃度の領域で抽出されることが確認された<sup>7)</sup>。

塩化物濃度が種々の金属イオンの抽出に与える影響を調べるために、1.0 mol / dm<sup>3</sup> の塩酸および 0.001 mol / dm<sup>3</sup> の金属イオンに

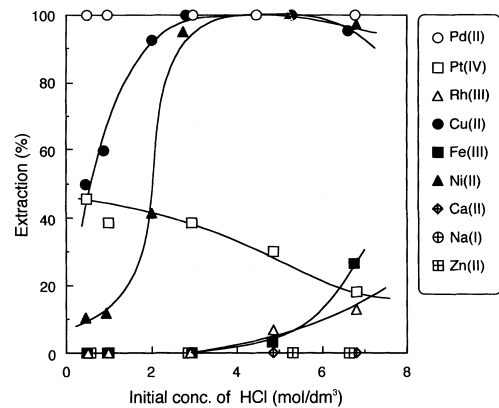


Fig. 1 Effect of HCl conc. on extraction of metal ions with EHO. Organic phase ; 0.1 mol / dm<sup>3</sup> EHO diluted in kerosene Aqueous phase ; 0.001 mol / dm<sup>3</sup> metal dissolved in 0.5 ~ 7.0 mol / dm<sup>3</sup> HCl

塩化リチウムを添加して塩化物濃度を変化させた水溶液から、0.1 mol / dm<sup>3</sup> の EHO を用いて種々の金属イオンの抽出実験を行った。Pd(II), Cu(II) および Ni(II) は、塩酸濃度を変化させたときとほぼ同じ高い抽出挙動を示し、高い塩化物濃度領域でも Cu(II) および Ni(II) の抽出率は低下せず、Rh(III) および Zn(II) は Fig.1 で得られた結果と同様に抽出されず、さらに Fe(III) も抽出されない。これは、塩酸による塩化物供給は塩化リチウムによる塩化物供給よりも塩化物イオンの活量が大きいことによるものと考えられる。抽出剤 EHO は酸を抽出しにくく、EHO による金属イオンの抽出機構は酸濃度の影響を受けにくい溶媒和型が支配的であると考えられる。

白金族金属の抽出速度を調べるために、金属イオン濃度を 0.001 mol / dm<sup>3</sup> と一定にした水溶液からクロシンで希釈した 0.1 mol / dm<sup>3</sup> の EHO を用いて、1 mol / dm<sup>3</sup> の塩酸溶液からの Pd(II), Pt(IV) および Rh(III) の抽出実験を行った。Pd(II) の抽出速度は極めて速く、数分の振盪時間でほぼ完全に抽出される。一方、Pt(IV) は 1 時間の振盪時間でも抽出率は 10 % 以下であり、約 40 % の抽出平衡に達するまでにおよそ 20 時間要し、Rh(III) はほとんど抽出されない。したがって、EHO による抽出の速度差を利用して、Pd(II) の選択的分離が可能であると考えられる。

塩化物の種類および濃度が金属イオンの抽出に与える影響について調べたが、それは大過剰の EHO が存在する条件下での結果であった。実際の抽出操作では、不純物の抽出を抑制するために抽出目的金属イオンに対して適当な抽出剤濃度を設定する必要がある。Pd(II) の抽出に及ぼす塩化物濃度の影響を調べるために、塩酸濃度を 0.1 mol / dm<sup>3</sup>, 金属イオン濃度を 0.005 mol / dm<sup>3</sup> と一定に保ち、塩化ナトリウムを添加することにより塩化物濃度を調整した水溶液から、濃度 0.005, 0.010, 0.015 および 0.020 mol / dm<sup>3</sup> の EHO を用いて抽出操作を行った。初期水相中の塩化物濃度と Pd(II) の抽出率の関係を Fig.2 に示す。また同じ塩化物濃度での Pd(II)-Cl<sup>-</sup> 錯体の分布図も併せて示す。0.020 および 0.015 mol / dm<sup>3</sup> の EHO 濃度では、ほぼ完全に Pd(II) を抽出した。EHO 濃度 0.005 および 0.01 mol / dm<sup>3</sup> の場合、塩化物濃度の増加に伴い徐々に抽出率が低下する傾向が見られた。これは、水相中の塩化物濃度の増加に伴い安定度が高く、抽出剤との置換反応が起こりにくい PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> が生成しやすくなるためであると推察される。

水相中の塩化物濃度は、抽出率だけでなく Pd(II) の抽出速度にも影響を与えると考えられる<sup>10)11)</sup>。Pd(II) の抽出速度に及ぼす塩化物イオンの影響を調べるために、塩酸濃度を 0.1 mol / dm<sup>3</sup>, Pd(II) 濃度を 0.005 mol / dm<sup>3</sup> と一定に保ち、塩化ナトリウムを添

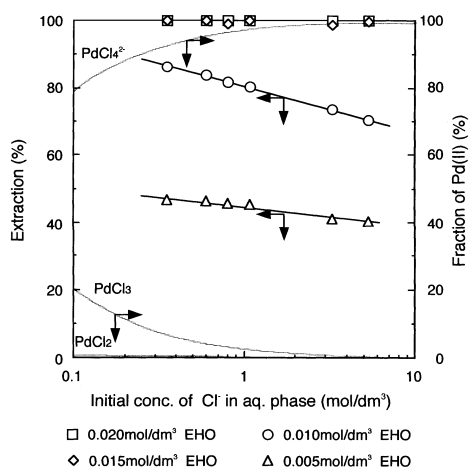


Fig. 2 Effect of  $\text{Cl}^-$  conc. on extraction of Pd (II) with EHO.  
Organic phase ; 0.005 ~ 0.020 mol /  $\text{dm}^3$  EHO diluted in kerosene  
Aqueous phase ; 0.005 mol /  $\text{dm}^3$  Pd (II) and NaCl dissolved in 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  HCl

加することにより塩化物濃度を調整した水溶液から、 $0.01 \text{ mol} / \text{dm}^3$  の EHO を用いて抽出速度を調べ、その結果を Fig.3 に示した。塩化物濃度の増加に伴い抽出初速度および平衡抽出率が低下する傾向が見られた。ここでも、塩化物濃度の増加に伴い抽出種を形成しにくい  $\text{PdCl}_4^{2-}$  の存在割合が増加したためであると考えられる。

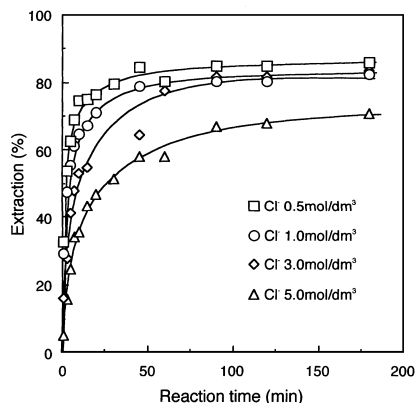


Fig. 3 Effect of  $\text{Cl}^-$  conc. on extraction rate of Pd (II) with EHO.  
Organic phase ; 0.010 mol /  $\text{dm}^3$  EHO diluted in kerosene  
Aqueous phase ; 0.005 mol /  $\text{dm}^3$  Pd (II) and NaCl dissolved in 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  HCl

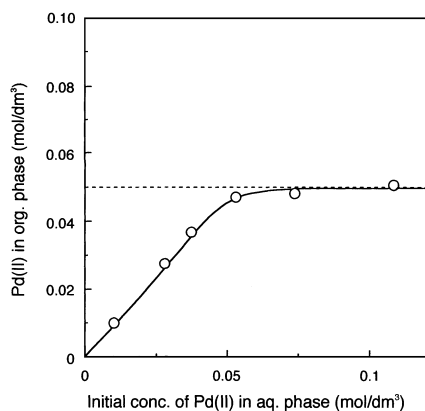


Fig. 4 Maximum loading of Pd (II) with 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  EHO.  
Organic phase ; 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  EHO diluted in kerosene  
Aqueous phase ; 0.01 mol /  $\text{dm}^3$  Pd (II) dissolved in 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  HCl

EHO の抽出機構を明らかにするために、EHO による Pd(II) の抽出種を実験的に求めた。初期水相中 Pd(II) 濃度を变化させた水溶液から一定濃度の EHO を含む有機相を用いて抽出操作を行い、抽出等温線を作成し、Pd(II) の最大抽出量から Pd(II) と EHO の量論的結合比を求めた。測定結果を Fig.4 に示す。EHO 濃度を  $0.1 \text{ mol} / \text{dm}^3$  とした場合、有機相中 Pd(II) 濃度はほぼ  $0.05 \text{ mol} / \text{dm}^3$  で一定となり最大抽出量に達した。このことから、抽出種の量論的結合比は Pd(II) : EHO = 1 : 2 であると推察される。このときの有機相中 Pd(II) 濃度と有機相中の塩化物濃度の関係を調べ、その結果を Fig.5 に示した。有機相中の塩化物濃度は、Pd(II) を抽出した有機相  $10 \text{ cm}^3$  にイソプロピルアルコール  $20 \text{ cm}^3$  を加えて、これを  $0.1 \text{ mol} / \text{dm}^3$  硝酸銀溶液で電位差滴定して求めた。両者の間には以下の直線関係が得られた。

$$[\text{Cl}^-]_{\text{org}} = 2.0 \times [\text{Pd(II)}]_{\text{org}} \quad \text{..... (1)}$$

したがって、有機相中での Pd(II) と塩化物イオンの結合比は Pd(II) :  $\text{Cl}^- = 1 : 2$  であると考えられる<sup>12)</sup>。これらの結果より、有機相中での抽出種の組成として Pd(II) :  $\text{Cl}^-$  : EHO = 1 : 2 : 2 の結合比の化学種が考えられ、抽出種は  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{EHO}$  であると推定できる<sup>13)14)</sup>。

水相中の Pd(II) 濃度を  $0.005 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 、塩酸濃度を  $0.1 \text{ mol} / \text{dm}^3$  および塩化ナトリウムを添加することにより塩化物濃度を  $5.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$  と一定に調整した水溶液から  $0.010$  および  $0.020 \text{ mol} / \text{dm}^3$  の濃度の EHO を用いて、相比 (O / A) を変化させて抽出操作を行った。得られた結果をもとに各 EHO 濃度についての抽出等温線を作成し、McCabe-Thiele 法を用いた向流多段操作の解析図を Fig.6 に示す。EHO 濃度を  $0.010 \text{ mol} / \text{dm}^3$  とした場合には、入口

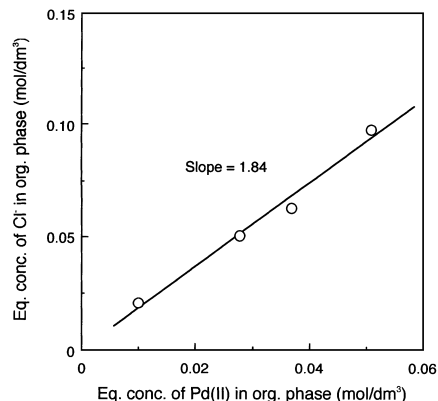


Fig. 5 Relationship between Pd (II) and  $\text{Cl}^-$  concentration in the organic extracts.  
Organic phase ; 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  EHO diluted in kerosene  
Aqueous phase ; 0.01 ~ 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  Pd (II) dissolved in 1.0 mol /  $\text{dm}^3$  HCl

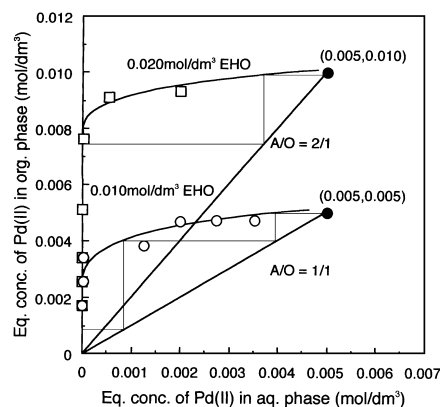


Fig. 6 Extraction isotherms of Pd (II) with EHO and McCabe Thiele diagram.  
Organic phase ; 0.005 ~ 0.020 mol /  $\text{dm}^3$  EHO diluted in kerosene  
Aqueous phase ; 0.005 mol /  $\text{dm}^3$  Pd (II) and NaCl in 0.1 mol /  $\text{dm}^3$  HCl

水相中の Pd(II) 濃度を 0.005 mol / dm<sup>3</sup>, 回収率 100 %, すなわち出口水相中の Pd(II) 濃度を 0 mol / dm<sup>3</sup> および相比 (A / O) = 1 とすることによって操作線を引くことができ, 理論所要段数として 3 段で水相中から Pd(II) の回収が可能であると考えられる。また, EHO 濃度を 0.020 mol / dm<sup>3</sup> とした場合については, 相比 (A / O) = 2 とすることにより, 出口有機相中の Pd(II) 濃度を 0.01 mol / dm<sup>3</sup> まで増加させることが可能である。これらの解析法から得られる理論所要段数は段効率が 100 %, すなわち水相と有機相とが完全に平衡に到達していることが前提である。ミキサーセトラ型抽出装置による操業では, 滞留時間は通常数分間, 段効率を 90 % と見積もることが普通である。滞留時間の増加は装置の大型化を必要とする。EHO を用いる場合では, Pd(II) の抽出が完全に平衡に達するようにするには数十分間を必要とするため, 数分間の短い滞留時間では段効率は低下しさらに段数を増加させる必要がある。Fig.3 に示したように, この傾向は水相中の塩化物濃度の増加に伴い, さらに大きくなると考えられる。

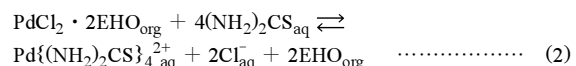
すでに述べたように, EHO により有機相中に抽出された Pd(II) は, PdCl<sub>2</sub> · 2EHO として安定に存在しているものと推察され, 電氣的に中性な錯体として有機相に存在している金属イオンの水相中への剥離は, アコイオンが形成されるまで塩化物イオン濃度を低下させることにより達成できる。すなわち, 純水や希薄な酸を用いた剥離が考えられる。一般金属の場合は水による剥離は容易に達成できるが, 白金族などの貴金属イオンの場合は有機相中で形成される抽出種が安定であるために事実上不可能である。そこで, 陽イオン錯体を形成する強力な錯化剤の使用が必要となる。種々の錯化剤を含有する水相を剥離剤として使用し, EHO からの Pd(II) の剥離挙動を調べた。0.1 mol / dm<sup>3</sup> の EHO を用いて 0.005, 0.010, 0.015 および 0.020 mol / dm<sup>3</sup> の Pd(II) を抽出した有機相から 0.1 ~ 5.0 mol / dm<sup>3</sup> のアンモニア水を用いて, Pd(II) の剥離操作を行った。初期水相中のアンモニア濃度と剥離率との関係を調べると, アンモニア濃度の増加に伴い剥離率は増加するが, 1 段の操作で 80 % 以上の剥離率を得るためには 3 mol / dm<sup>3</sup> 以上のアンモニア濃度を必要とする。アンモニア濃度が一定の場合では, 有機相中の Pd(II) 濃度が増加するに伴い, 剥離後水相中の Pd(II) 濃度および剥離率ともに増加する傾向が見られた。抽出剤濃度を一定としているために, 有機相中の Pd(II) 濃度が低くなるほど遊離の EHO が多量に存在することになり, 有機相中に過剰に存在している遊離の EHO が剥離反応を阻害しているものと考えられる。したがって, アンモニア水を用いた EHO からの Pd(II) の剥離は, アンモニア濃度でなく EHO 濃度にも大きな依存性があることがわかる。

Pd(II)-NH<sub>3</sub> 錯体が存在する水相中にいくつかの塩化物を添加した場合の剥離挙動を調べた。アンモニア濃度を 1.0 mol / dm<sup>3</sup> 一定とし, 水溶液中の塩化物濃度を増加させた場合の溶存化学種の推算を行った。水相中塩化物濃度の増加に伴い Pd(II) に配位するアンモニアと塩化物イオンが置換し, Pd(II) はクロロアンミン錯体として存在するようになる。水相中に可溶性錯体種を増加させることにより, 剥離率の向上が期待できる<sup>15)</sup>。本研究では, 純水およびアンモニア水に塩化物として塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムを添加した場合の Pd(II) の剥離挙動を調べた。純水に塩化ナトリウムおよび塩化アンモニウムを添加しても剥離率の向上は見られなかったが, アンモニア水にそれぞれ添加した場合には剥離率は向上した。しかしながら, この場合 100 % の剥離率を得るには 1.0 mol / dm<sup>3</sup> 以上の高濃度のアンモニア水が必要になる。純水を用いた剥離操作は一般金属に対して有効である。このことは, 有機相中に Pd(II) と不純物として微量一般金属を含む場合に

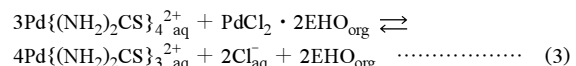
は, 純水を用いた洗浄操作を行うことにより有機相中の Pd(II) の高純度化が可能になることを示す。

剥離剤としてチオ尿素を用いて Pd(II) の剥離試験を行った。0.1 mol / dm<sup>3</sup> の EHO を用いて 0.005, 0.010, 0.015 および 0.020 mol / dm<sup>3</sup> の Pd(II) を抽出した有機相から剥離剤として 0.01 ~ 0.5 mol / dm<sup>3</sup> のチオ尿素水溶液を用いて剥離操作を行った。チオ尿素濃度の増加に伴い剥離率は増加する。例えば, 0.020 mol / dm<sup>3</sup> の Pd(II) を抽出した有機相からチオ尿素濃度 0.01, 0.1, 0.5 mol / dm<sup>3</sup> で剥離する場合, 剥離率はそれぞれ 22 %, 88 % および 100 % であった。

1 段の操作で 80 % 以上の剥離率を得るには, 0.1 mol / dm<sup>3</sup> のチオ尿素濃度で十分であることが確認された。チオ尿素濃度が一定の場合では, 有機相中 Pd(II) 濃度の増加に伴い, 剥離後水相中の Pd(II) 濃度は増加するが剥離率としては低下する傾向が見られた。有機相中に過剰に存在している遊離の EHO の影響をあまり受けず, 主にチオ尿素と Pd(II) の量論的な関係に依存していると考えられる。Pd(II)-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 錯体分布図を作成し検討してみると, 本実験条件下でのチオ尿素濃度領域では Pd{(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS}<sub>4</sub><sup>2+</sup> が支配的に存在しているものと推察される<sup>16)</sup>。したがって, 剥離反応は次式の反応により進行しているものと考えられる。



チオ尿素水溶液を使用した場合の剥離速度を調べた。0.01 mol / dm<sup>3</sup> の Pd(II) を抽出した 0.1 mol / dm<sup>3</sup> の EHO から, 0.01 ~ 0.05 mol / dm<sup>3</sup> のチオ尿素水溶液を用いて剥離操作を行った。剥離率の経時変化を Fig.7 に示す。チオ尿素を用いた剥離反応は, 平衡に達するまで約 20 分を要するが, 初速度は極めて大きく数分の振盪でも高い剥離率が得られた。チオ尿素が 0.01 mol / dm<sup>3</sup> と Pd(II) と比較して非常に低い場合では, 振盪時間の増加に伴い緩やかに剥離率が増加した。Pd(II) の物質質量に対してチオ尿素の物質質量が同程度である場合, その剥離反応は最初は式 (2) に従うが, 振盪時間の増加に伴い一部でチオ尿素配位数の低い Pd(II)-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 錯体が生成すると考えられる。



チオ尿素によって占められていない Pd(II) の配位座は, H<sub>2</sub>O あるいは Cl<sup>-</sup> が配位していると考えられる。

有機相中 EHO 濃度および水相中チオ尿素濃度と Pd(II) の剥離等温線との関係を調べた。0.01 および 0.02 mol / dm<sup>3</sup> の EHO を用いて最大抽出量まで Pd(II) を抽出した有機相に対して剥離剤として

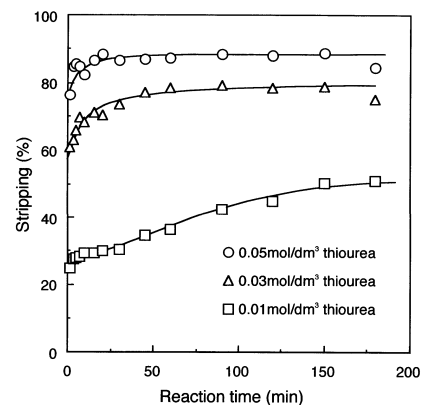


Fig. 7 Stripping rate of Pd (II) from EHO with thiourea solution. Stripping conditions : Organic phase ; 0.01 mol / dm<sup>3</sup> Pd (II) loaded in 0.1 mol / dm<sup>3</sup> EHO Stripping agents ; 0.01, 0.03 and 0.05 mol / dm<sup>3</sup> thiourea aq. solution

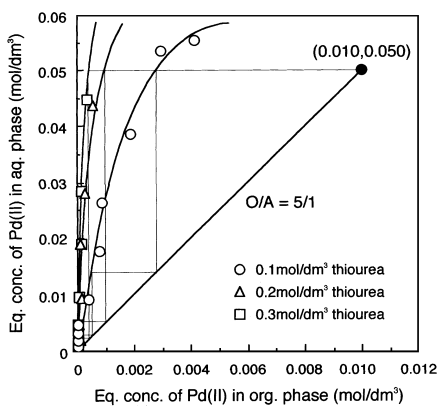


Fig. 8 Stripping isotherms of Pd(II) with thiourea aq. solution and McCabe-Thiele diagram.  
Organic phase : 0.01 mol / dm<sup>3</sup> Pd(II) loaded in 0.02 mol / dm<sup>3</sup> EHO

0.1 mol / dm<sup>3</sup> のチオ尿素水溶液を適用し、相比を変化させて剥離操作を行った。これらの結果に基づいて剥離等温線を作成した。剥離等温線の形状は、アンモニアを用いたときとは異なり、立ち上がりの勾配が大きい放物線状の曲線となった。チオ尿素が Pd(II) に対して強力な錯化剤として作用するために希薄なチオ尿素濃度でも完全な Pd(II) の回収が可能である。EHO 濃度の減少に伴い、剥離等温線は左側にシフトする。水相中への Pd(II) 回収容量を増加させるには、チオ尿素を増加させることが必要である。チオ尿素濃度と剥離等温線との関係を明らかにするために、0.02 mol / dm<sup>3</sup> の EHO を用いて最大抽出量まで Pd(II) を抽出した有機相および剥離剤として 0.1, 0.2 および 0.3 mol / dm<sup>3</sup> のチオ尿素水溶液で、相比を変化させて剥離操作を行った。McCabe-Thiele 解析を行った結果を Fig.8 に示す。チオ尿素濃度の増加に伴い、水相中へ回収される Pd(II) 濃度が大きくなることが確認できる。いずれの場合においても、入口有機相中 Pd(II) 濃度を 0.01 mol / dm<sup>3</sup>、出口有機相中 Pd(II) 濃度を 0 mol / dm<sup>3</sup> および相比 (O / A) = 5 と設定した。この条件下では、チオ尿素濃度が 0.1 mol / dm<sup>3</sup> の場合には、理論所要段数 3 段の向流多段操作により有機相から完全に Pd(II) を回収することが可能であり、出口水相中の Pd(II) 濃度を約 0.05 mol / dm<sup>3</sup> まで濃縮することが可能になると予想される。チオ尿素濃度が 0.3 mol / dm<sup>3</sup> の場合には、理論所要段数は 2 段にまで減少させることができる。これらの結果から、チオ尿素は速度論的および平衡論的にも非常に有効な剥離剤であることが確認された。

本研究で得られた結果をもとに、EHO を用いた Pd(II) 回収のフローシートを Fig.9 に示す。Pt(IV)、Pd(II)、Rh(III) などの貴金属と多量の一般金属を含んだ浸出液は、EHO を含む有機相との接触によって Pd(II) と微量の一般金属が有機相に抽出される。純水で洗浄することによって、一般金属は剥離され有機相中の Pd(II) の高純度化がなされる。つぎの Pd(II) 剥離工程では、チオ尿素を剥離剤として用いることによって、水相中へ Pd(II) が剥離され高純度の Pd(II) が回収される。

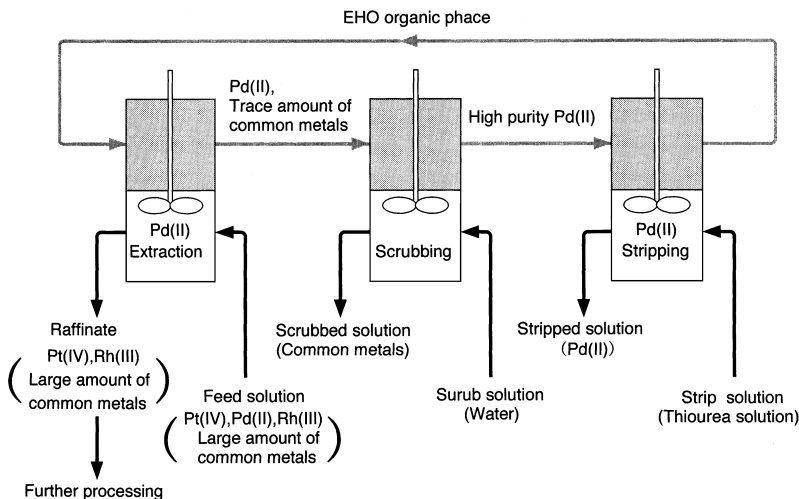


Fig. 9 Flowsheet of Pd(II) recovery by using the extractant EHO.

#### 4. 結 言

EHO はこれまでも Cu(II) および Ni(II) に対する抽出剤として研究されてきたが、本研究では Pd(II) に対しても優れた選択抽出性があることを明らかにした。水相中の Pd(II) 濃度が 0.005 mol / dm<sup>3</sup> 程度であれば、量論的に Pd(II) の 2 倍量の EHO を含有する有機相を用いた向流多段抽出操作を行うことにより、水相中 Pd(II) の全量回収が可能である。白金族金属イオンの中では Pd(II) に対してのみ大きい抽出速度を持ち、抽出速度の差を利用した Pd(II) の抽出分離が可能となる。EHO により抽出された Pd(II) は、純水による剥離は不可能であるが、チオ尿素を含有する水相と攪拌接触させることにより可能となる。EHO により抽出された一般金属は純水による剥離が可能であるので、EHO を用いて抽出した Pd(II) と不純物として含まれる微量一般金属を含有する有機相は、純水による洗浄工程で Pd(II) の高純度化が可能である。

#### 引 用 文 献

- 1) 田中貴金属工業(株)編：貴金属のおはなし、日本規格協会、(1988)
- 2) 田中清一郎 監修：貴金属の化学(序編)、田中貴金属工業(株)、(1985)
- 3) 中廣吉孝他：資源と素材, Vol. 107, p.119-127, (1991)
- 4) 西村山治：技苑、関西大学工業技術研究所, 第 50 号, p.25-39, (1986)
- 5) 尾崎 萃他編：貴金属元素の化学と応用、(株)講談社、(1984)
- 6) 芝田隼次他：資源と素材, Vol. 114, p. 57-61, (1998)
- 7) Preston, J. S. : Hydrometallurgy, No. 11, p. 105-124, (1983)
- 8) Preston, J. S. : Hydrometallurgy, No. 10, p. 187-204, (1983)
- 9) Inoue, K. et al. : J. Chem. Eng. Japan., Vol. 21, No. 4, p. 363-368, (1988)
- 10) Inoue, K. et al. : Solvent Extraction & Ion Exchange, Vol. 4, No. 2, p. 237-254, (1986)
- 11) Redden, L. D. et al. : Separation Science and Technology, 28(1-3), p. 201-225, (1998)
- 12) Shibata, J. et al. : Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol. 5, p. 25-34, (1998)
- 13) 越村英雄：東京都工業技術センター研究報告, 第 19 号, p. 81-86, (1990)
- 14) 井上勝利他：レアメタル資源の有効利用技術, 化学工学会, p. 200-211, (1982)
- 15) 越村英雄：東京都工業技術センター研究報告, 第 17 号, p. 67-72, (1988)
- 16) 近藤和夫他：化学工学論文集, 第 18 巻, 第 4 号, p. 420-425, (1992)