

平成 23 年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
総合研究報告書

機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる  
廃棄物からのガリウムの選択的回収  
(K22011, K2325)

平成 24 年 3 月

(研究代表者) 名古屋大学 二井 晋

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 22 年度～平成 23 年度）

所 管 環境省

国庫補助金 12,587,000 円

研究課題名 機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からの  
ガリウムの選択的回収（K22011, K2325）

研究期間 平成 22 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日

研究代表者 二井 晋（名古屋大学）

共同研究者 木下武彦・石垣友三・柴田信行・秋田重人（名古屋市工業研究所）  
北川慎也（名古屋工業大学）

## 英語概要

研究課題名 : Selective recovery of gallium by foam chromatography from industrial wastes

研究代表者 : Assoc. Prof. Susumu Nii *Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan.*

共同研究者 : Dr. Takehiko Kinoshita, Mr. Yuzo Ishigaki, Mr. Nobuyuki Shibata, Dr. Shigendo Akita, *Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta, Nagoya 456-0058, Japan.*

Assoc. Prof. Shinya Kitagawa, *Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan.*

要旨 : A method of 'Foam Chromatography' was developed to enhance the selectivity of foam separation of mixtures of metal ions. In the method, surfactant plays two key roles of metal collector and foam-producer. Since poly(oxyethylene) chain attracts gallium ion, various surfactants having this chain were compared for obtaining the better separation in foam chromatography. The optimum chain length was around 20. With using the surfactant PONPE20, operation conditions for foam chromatography were optimized to achieve excellent separation of gallium. Separation factors of gallium against metals exceeded 5000. The major contaminant was found to be Fe(III). The reduction of Fe(III) to Fe (II) was effective to enhance the separation between Ga and Fe. Applicability of foam chromatography to an industrial waste was studied with using the residue of zinc refinery as a source of Ga. It was proved that 100 % recovery of Ga and remarkably high separation factors of Ga against metals such as Fe, Zn, Al, As, In and Cu. Furthermore, the separation performance was improved by increasing the column diameter. An analytical method was developed to evaluate the interaction between metal ions and the surfactant in highly acidic solution. The method uses a monolith column loaded with PONPE, whose pressure drop is low enough for enabling a gas-pressure driven flow system.

キーワード : gallium, foam separation, surfactant, polyoxyethylene, zinc refinery residue

## 構 成

第1部 平成22年度 研究報告書（総ページ数57）

第2部 平成23年度 研究報告書（総ページ数81）

## 第 1 部

# 平成 22 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金 研究報告書

機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる  
廃棄物からのガリウムの選択的回収 (K22011)

平成 23 年 4 月

補助事業名 平成 22 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究事業

所管 環境省

国庫補助金 5,907,000 円

研究課題名 機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からの  
ガリウムの選択的回収 (K22011)

研究期間 平成 22 年 4 月 1 日～平成 23 年 3 月 31 日

研究代表者 二井 晋 (名古屋大学)

共同研究者 木下武彦・石垣友三・秋田重人 (名古屋市工業研究所)  
北川慎也 (名古屋工業大学)

## 英語概要

研究課題名 : Selective recovery of gallium by foam chromatography from industrial wastes

研究代表者 : Assoc. Prof. Susumu Nii *Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan.*

共同研究者 : Dr. Takehiko Kinoshita, Mr. Yuzo Ishigaki, Dr. Shigendo Akita, *Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta, Nagoya 456-0058, Japan.*

Assoc. Prof. Shinya Kitagawa, *Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan.*

### 要旨 :

A method of 'Foam Chromatography' was developed to enhance the selectivity of conventional foam separation of metal mixtures. 'Foam Chromatography' is characterized by simultaneous injections of metal and surfactant solutions into rising foam bed. The injections help to increase the downflow in the bed, which gives a notable improvement in mutual separation of metal mixtures, in addition to enhance metal-surfactant contact at gas-liquid interface. By using nonionic surfactants having hydrophilic poly(oxyethylene) units as metal collector and foam-producer in the present system, gallium ions were effectively recovered from hydrochloric acid solutions. For the separation of Ga(III)/Fe(III), the optimum result was obtained with the surfactant having 20 poly(oxyethylene) units while the structure of hydrophobic moiety had little effect on the separation. The method with poly(oxyethylene) nonylphenyl ether was also applied to multi component solutions of Ga(III), Fe(III), Cu(II) and Zn(II). Under appropriate conditions, highly selective recovery of Ga(III) was achieved: the separation factor of Ga/Fe was 67 and those of Ga/Cu and Ga/Zn were more than 1000 while keeping the recovery of Ga(III) nearly complete.

キーワード : gallium, foam separation, nonionic surfactant, polyoxyethylene

## 目次

1. 研究目的	1
2. 研究方法	5
2.1. 界面活性剤の選定	6
2.2. Ga の起泡クロマト分離	9
3. 結果および考察	11
3.1. 界面活性剤の分析	12
3.2. 選定した界面活性剤による Ga の分離特性	23
3.3. Ga の起泡クロマト分離	25
3.3.1. 塩酸濃度の分離特性への影響および従来型泡沫分離との比較	25
3.3.2. 溶媒抽出法との比較	28
3.3.3. 界面活性剤濃度の分離特性への影響	30
3.3.4. 空気流量の分離特性への影響	30
3.3.5. 金属溶液の導入流量の分離特性への影響	31
3.3.6. 界面活性剤溶液の導入流量の分離特性への影響	31
4. 結言	35
5. 参考文献	37
6. 謝辞	41
7. 参考資料	43
7.1. 平成 22 年度申請時の研究概要説明書	44
7.2. 平成 22 年度公開シンポジウム(平成 23 年 3 月 14 日 於東大) パワーポイント発表資料	45
7.3. 平成 22 年度公開シンポジウム 要旨集原稿	52

## 1. 研究目的

低CO<sub>2</sub>社会の実現に向けて普及の進むLEDや太陽電池パネルにはレアメタルが多く含まれており、その需要は今後とも増加すると想定される。一方、近年の資源ナショナリズムや投機的活動の高まる中、我が国の経済成長のためにもレアメタル資源の安定供給は喫緊の課題であり、国内で大量に廃棄される工業製品を「都市鉱山」とみなし、レアメタルの「採掘」が試みられている。

ガリウム (Ga) は半導体、発光ダイオード(LED)や太陽電池パネルの製造に必須なレアメタルであり、日本の消費量は全世界の70%に達している<sup>1-4)</sup>。ガリウムは亜鉛やアルミ精錬残渣から副生成物として産出されるが、廃棄物からの回収はほとんど進んでいない(図1参照)。

代表的なガリウム分離技術としては有機溶媒を使用する溶媒抽出法(SX)があるが、共存物質であるヒ素、インジウム、鉄との分離が困難で多段操作を要する<sup>5-13)</sup>。特に有毒なヒ素は低沸点であり、揮散を避けるためにも回収プロセスのクロード化を必要とする。また、現状では工業的に利用される試薬はごく少数に限られており、目的物質に対して高い選択性を持つ安価な抽出試薬の開発は重要な課題となっている。これらに加え、従来法よりも高効率・高性能で、環境にも優しい濃縮分離技術の開発が求められている<sup>14)</sup>。

泡沫分離法は大量の溶液中の疎水性不純物や有機物を除去する低コストで簡便な分離技術であり<sup>15-24)</sup>、これまでも工業規模での溶液の清澄化や紙のリサイクル工程での脱墨に用いられてきた。分離対象を金属イオンとした場合(イオン浮選と呼ばれる)は、電荷によりイオンを粗く分離することとなり、特定の金属イオンを選択的に分離するのは通常は困難である。そこで我々は、金やガリウムなどの特定金属に親和性を示す非イオン性界面活性剤<sup>23-29)</sup>を用い、従来の泡沫分離法では達成できない高度な分離性能を発揮する起泡クロマト(金属含有溶液および界面活性剤溶液を泡沫相に同時および連続的に滴下し、分離を向上させる分離法)を提案し、研究を展開してきた<sup>30-34)</sup>。

起泡クロマトの概要を図2に示す。この方法は液体と泡沫の流れを精密に制御する手法であり、上昇する泡沫表面上に標的物質を吸着させるとともに、夾雑物質を逆方向へと移動させることで高度な分離を実現する。つまり、界面活性剤により安定化された泡表面には吸着サイトが形成され、標的物質を含んだ供給液を泡沫相へと導入することにより効率的な接触が得られる。これにより泡への標的物質の吸着は連続的かつ高速に達成される。泡沫相の上部には界面活性剤溶液を導入し、積極的な下方排水により界面活性剤に吸着しない成分は下方へと移動する。一方、泡の表面に吸着した標的物質は泡沫とともに上方に移動し、破泡されて回収される。

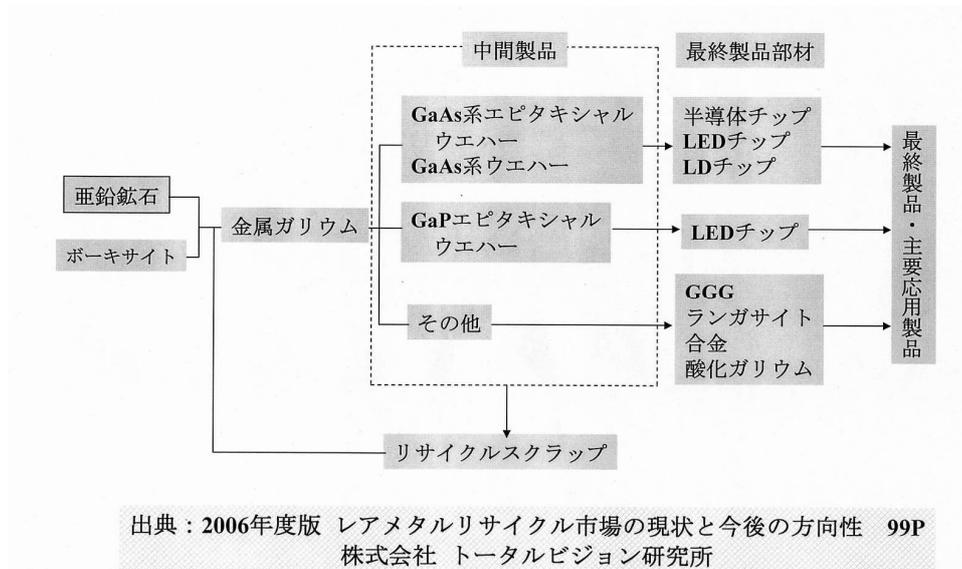


図1 ガリウムの国内マテリアルフロー

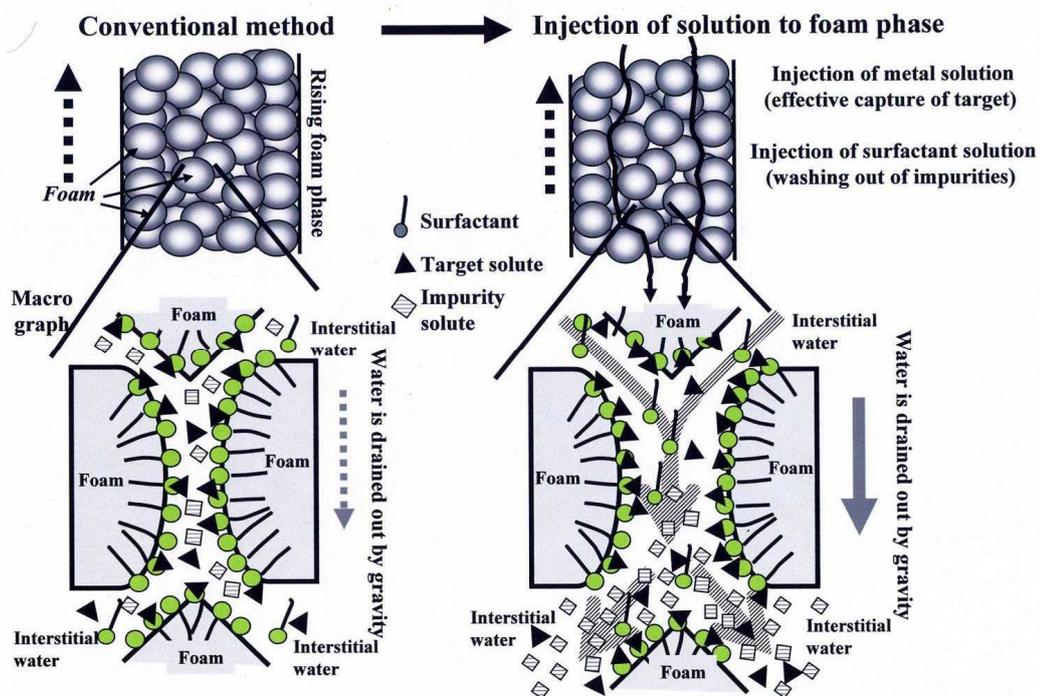


図2 従来の泡沫分離法（左）と起泡クロマト（右）の概念図

本起泡クロマトでは、金属捕集剤として界面活性剤を用いるため有機溶媒不要の水系操作であり、泡沫と溶液との界面反応となるため試薬量を低減でき、環境負荷を小さくできる。一方、溶媒抽出法（SX）の多段操作で使用されるミキサーセトラ装置は多大な床面積を要するが、本手法は塔型装置であるため設置面積を大幅に低減できる。さらに、シンプルな装置構成であるため規模等に対する融通性が高く、分散型排出源にも大型固定排出源にも設置可能と想定される。

本研究においては、SXに代わる簡便かつ高性能・高効率で環境に優しい分離法を開発することを目的に、塔型装置内を上昇する泡沫相を分離場と捉える泡沫分離法において、分離に及ぼす各種の操作因子の影響を体系的に明らかにし、泡沫相の制御指針を確立するとともに実用的規模での装置設計を行う。

今年度は、対象物質であるガリウムを効果的に捕集する界面活性剤を探索・選定し、泡沫相の内部流動を制御して種々の操作因子が分離特性(回収率と分離度)に及ぼす影響について検討した。

本法の適用範囲は非常に広く、特定の金属に対して親和性を有する機能性界面活性剤を開発できれば、多様なレアメタルに対して有効な分離技術を確立できる。また、溶存する物質のみならず液中に分散する固体や液体も分離対象とすることができる。以上のように、本分離法は学術的にも類がなく独創性が高く、我が国発のリサイクル技術として今後の展開が期待される。

## 2. 研究方法

## 2.1. 界面活性剤の選定

Ga(III)と親和性を有するポリオキシエチレン系の界面活性剤を 10 種選定した。それぞれ、poly(ethylene glycol) monooleyl ether (POOE) のエチレンオキシド(EO) 平均付加モル数 (ユニット数, n 数) 2、7、10、20、50 の 5 種類、poly(ethylene glycol) monocetyl ether (POCE) の n 数 23、poly(ethylene glycol) monododecyl ether (PODE) の n 数 25、poly(ethylene glycol) mono-4-octylphenyl ether (POOPE) の n 数 10 および、poly(ethylene glycol) mono-4-nonylphenyl ether (PONPE) の n 数 10、20 の 2 種類、計 10 種類を東京化成社より購入し、精製せずに用いた。また参照試薬として TritonX100 を Sigma-Aldrich 社より取り寄せた。これら界面活性剤の構造を解析するとともに、起泡クロマト分離実験を行い、泡沫の状態とガリウムの分離特性に基づいて、ガリウムの起泡クロマト分離に適した界面活性剤を選定した。

構造解析について、界面活性剤の分子量分布は GPC を用いて測定した。分離液にクロロホルム、カラムに排除限界分子量 4000 の Shodex 社製 K-802 を 2 本、標準物質としてポリエチレングリコール (PEG、分子量 194~4250) を用いて Shodex 社製 GPC System-11 (図 3 参照) で行った。また、バリアン社製 Unity INOVA400 で核磁気共鳴測定 (図 4 参照) を行うことにより構造を解析した。

起泡クロマトによるガリウム分離試験については、界面活性剤を 0.10 wt% 含む 6 M 塩酸溶液を、また金属溶液として Ga(III) と Fe(III) をそれぞれ 20 ppm 含む 6 M 塩酸溶液を調製して用いた。実験装置は図 5 に示すように、高さ 800 mm、径 30 mm の塔である。塔底部の焼結ガラスフィルターを通じて空気を 50 cm<sup>3</sup>/min で送り、底部からバルク液として界面活性剤の塩酸溶液を 2.5 cm<sup>3</sup>/min で供給して連続的に泡沫を発生させ、一定の液面高さを保つために液を抜き出した。塔頂から出る泡沫を破泡部に通して泡沫液として回収した。金属溶液は、泡沫相の所定高さで流量 0.35 cm<sup>3</sup>/min で供給し、供給液よりも上部から、界面活性剤溶液を洗浄液として 0.25 cm<sup>3</sup>/min で供給した。

各種の界面活性剤ごとに泡沫の状態を観察して安定性を調べ、塔頂から泡沫液が得られた場合には、各金属濃度を ICP 発光分光分析装置 (SII ナノテクノロジー社製 SPS3500、図 6 参照) にて測定した。



図3 分子量分布測定装置（GPC System-11、Shodex社製）



図4 核磁気共鳴測定装置（Unity INOVA400、バリアン社製）

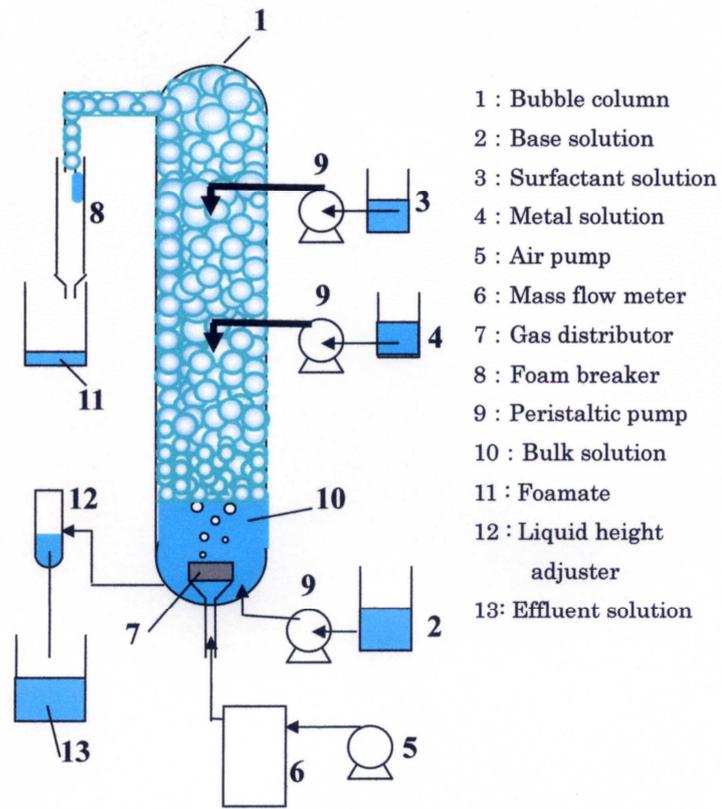


図 5 起泡クロマト分離装置の概略図



図 6 ICP 発光分光分析装置 (SPS3500、SII ナノテクノロジー社製)

## 2.2. Ga の起泡クロマト分離

本実験では 2 種類の装置を用いた。図 7 に従来型装置および起泡クロマト分離装置の概略を示す。それぞれ塔高は 800 mm、塔径は 30 mm とした。従来法と比較した本分離装置の特徴は、泡沫相に金属溶液と界面活性剤溶液をそれぞれ個別に導入する点である。

分離塔下部にガス分散器として焼結ガラスフィルター (G1) を配置した。ポンプを介して空気をガス分散器に導入し、塔下部に形成されたバルク液界面から泡沫を連続的に発生させて実験を行った。バルク液高さをガス分散器上面を基準とした高さ 100 mm に保つため、塔下部より排液を行った。泡沫相はバルク液界面から連続的に発生して塔内を上昇し、塔上部に配置された破泡部を通過後に泡沫液として回収される。空気流量の影響を調べる実験以外は全て  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  とした。分離塔に導入する溶液は、塔下部から導入するベース液、泡沫相に直接導入する金属溶液、およびその上部に導入する界面活性剤溶液の 3 種類である。塩酸濃度の影響を調べる実験を除き、全ての溶液の酸濃度は 6 M とした。また界面活性剤濃度の影響を調べる実験を除き、ベース液ならびに界面活性剤溶液の界面活性剤濃度は 0.10 wt% とした。バルク液を形成させるために塔下部へ導入するベース液は金属を含まない塩酸溶液で、その流量を  $2.5 \text{ cm}^3/\text{min}$  とした。金属溶液は Ga(III)、Fe(III)、Zn(II)、Cu(II) をそれぞれ 20 ppm 含み、かつ界面活性剤を含まない塩酸溶液とした。また界面活性剤溶液はベース液同様に金属を含まない。金属溶液ならびに界面活性剤溶液は、チューブポンプ (東京理科器械社製 MP-1000) によりそれぞれガス分散器上面を基準とした高さ 300 mm および 500 mm の位置で塔内中央へ導入される。導入流量の影響を調べる実験を除き、それぞれの流量は  $0.35 \text{ cm}^3/\text{min}$  および  $0.25 \text{ cm}^3/\text{min}$  とした。

一方、図 7 左の従来型装置では、ベース液に界面活性剤と金属を両方含むものを用いた。実験操作はすべて上記の起泡クロマトのものと同様であるが、泡沫相への溶液導入を行わない。

実験は全て室温にて連続操作で行い、定常状態に達した後、測定を開始した。泡沫液および排液を所定の時間間隔で採取し、希釈後、ICP 発光分光分析装置にて金属濃度を測定した。泡沫の泡径は写真計測から約 1.5 mm であった。

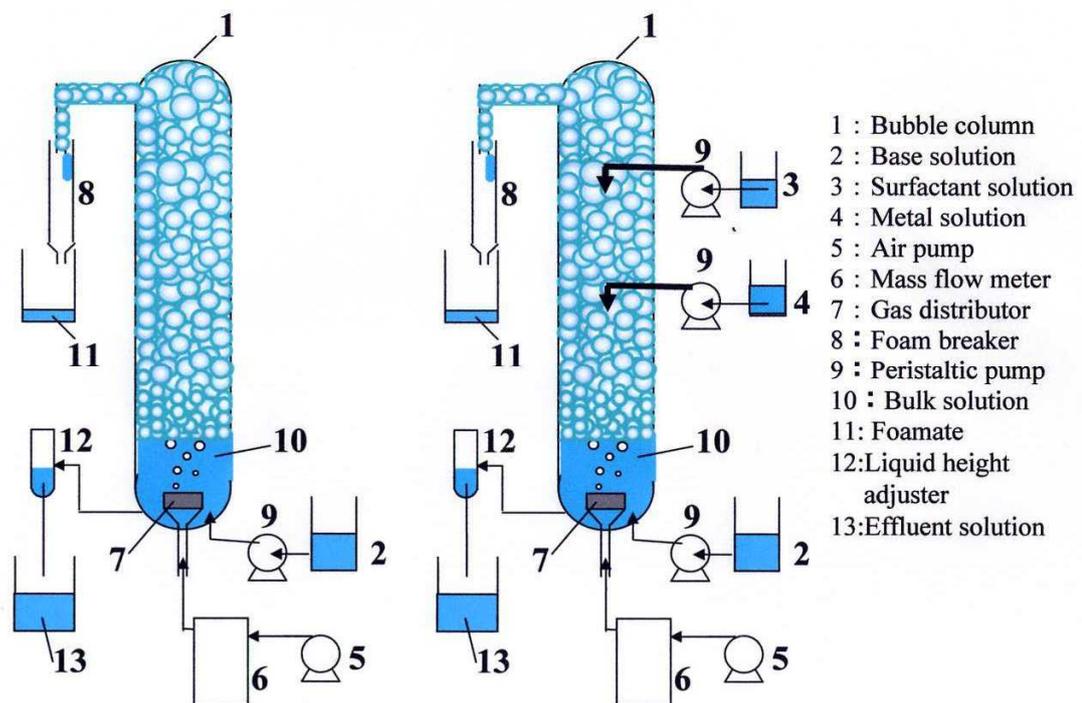


図7 従来型の泡沫分離装置（左）と起泡クロマト分離装置（右）の概略図

### 3. 結果および考察

### 3.1. 界面活性剤の分析

Kinoshita らの報告<sup>13)</sup>によると、ポリオキシエチレン系の非イオン性界面活性剤として、異なるオキシエチレン鎖長を持つ poly(ethylene glycol) mono-4-nonylphenyl ether(PONPE)を用いた SX では、程度の差はあるもののオキシエチレン鎖長に関わらず全ての界面活性剤において Ga(III)が抽出されることが示されている。また、予備検討によりポリオキシエチレン系の界面活性剤の疎水基を変化させた場合にも、Ga(III)の抽出能を示したことから、これらの活性剤はオキシエチレン鎖長と疎水基の種類によらず、Ga(III)の抽出能を示すことがわかった。オキシエチレン鎖を持つ界面活性剤に対する金属の親和性は 4 M 以上の高塩酸濃度域において、以下の傾向を示す。



この結果より、オキシエチレン鎖を有する界面活性剤を用いて、高い塩酸濃度の条件下で分離を行う場合での阻害物質は主に Fe(III)であることがわかる。

スクリーニングに供した界面活性剤を表 1 に示す。また製品名称による構造を図 8 にまとめた。疎水基部分の式量を分子全体の式量(FW)で割った値として定義した疎水率の値を比較すると、POOE20 が他の有価金属分離において良好な結果を示してきた PONPE20<sup>23-34)</sup>と近い値を示している。これらの界面活性剤の分子量分布測定の結果を表 2 に示す。多くの場合で式量 FW よりも数平均分子量  $M_n$  の方が大きい。これは溶液中で標準物質の PEG 分子が糸鞠状になるのに対し、界面活性剤では極性の違いから PEG の糸鞠から疎水基部分が飛び出したような形状となり、結果として排除体積が大きくなるためと考えられる。

PEG 鎖の異なる 5 種類の POOE の GPC チャートを図 9 に示す。この結果から POOE02, 07, 10 では低分子量部分でエチレンオキシド (EO) ユニット毎のピークが観測されている。最も低分子量の保持時間 15.4 分付近のピークが他のピークの傾向から逸脱して大きく、このピークはオレイルアルコールと考えられる。特に POOE02 では、名称から推定される平均 EO ユニット数が 2 であるのに、EO ユニットがないものから 10 を超えるものまで含まれており、ユニット数が幅広く分布していることを示している。

表 1 界面活性剤の式量と疎水率

n	abbrev.	FW (Da)		疎水率
		total	hydrophobic part	
2	POOE02	357	251	0.71
7	POOE07	577	251	0.44
10	POOE10	709	251	0.35
20	POOE20	1150	251	0.22
50	POOE50	2471	251	0.10
23	POCE23	1256	225	0.18
25	PODE25	1288	169	0.13
10	POOPE10	647	189	0.29
10	PONPE10	661	203	0.31
20	PONPE20	1101	203	0.18
10	Triton X100	647	189	0.29

表 2 GPC 測定から求めた分子量

abbrev.	FW	$M_n$	$M_w$	$M_p$	$M_w / M_n$
POOE02	357	588	676	373	1.15
POOE07	577	1024	1162	1242	1.13
POOE10	709	1177	1316	1409	1.12
POOE20	1150	2004	2241	2311	1.12
POOE50	2471	4837	5123	5033	1.06
POCE23	1256	2160	2391	2479	1.11
PODE25	1288	1200	1307	1354	1.09
POOPE10	647	911	983	1013	1.08
PONPE10	661	971	1053	1100	1.08
PONPE20	1101	1717	1880	1893	1.09
Triton X100	647	910	985	1015	1.08

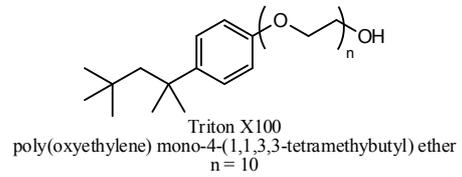
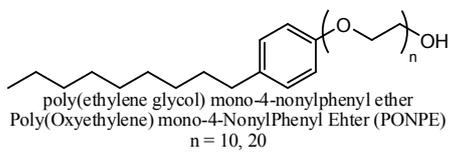
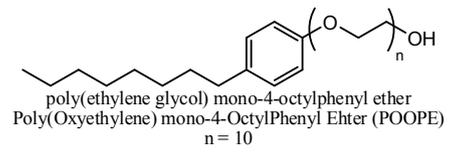
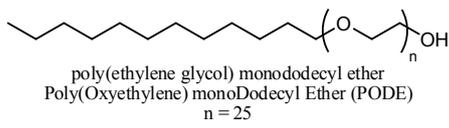
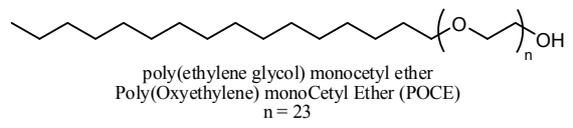
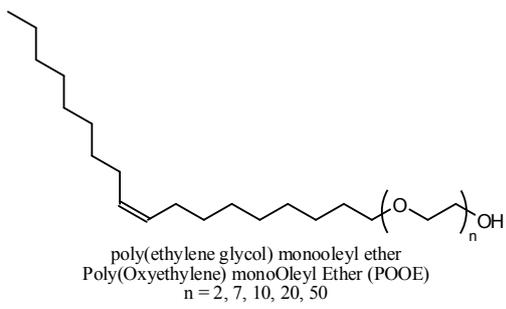


図 8 製品名称による界面活性剤の構造

次に EO ユニット数が等しい POOE10, POOPE10, PONPE10, Triton X100 の GPC チャートを比較した。結果を図 10 に示す。これらの式量は 709, 647, 661, 647 であり、ピークトップの保持時間は式量に対応している。POOPE10 と Triton X100 のプロファイルはほぼ一致している。この測定系ではポリエチレングリコールの場合、保持時間 13 分以降で EO ユニット数の差毎のピークトップが観測され、チャートが鋸歯状になるが、POOE10 と PONPE10 ではその形状がはっきりしていない。このことから EO ユニット数の違い以外にも排除体積を変化させる要因があると推察できる。

次に界面活性剤の  $^1\text{H-NMR}$  測定を行い、構造を解析した。図 11 に POOE10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。各ピークは図 12 のように同定された。しかしながら h のピーク面積が 3 であれば a と e に対応するピークはそれぞれ 2 と 4 であるべきところ、実際にはそれぞれ 1.61 と 3.63 と小さい。このことから二重結合に水素付加された飽和アルキルの物質が含まれていると考えられ、ピーク面積比からその割合は 19% と見積もられた。また、a のピークの形状からトランス体が含まれている可能性も示唆された。POOE02-50 の飽和アルキル基の割合と  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの面積比から求めた EO ユニット数 n を表 3 に示す。

POCE23 と PODE25 については、名称から推定される構造どおりの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルが得られた。ピーク面積からの計算による EO ユニット数 n はそれぞれ 24 と 27 であった。

POOPE10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルと各ピークの同定結果を図 13、14 に示す。この界面活性剤の品名は poly(ethylene glycol) mono-4-octylphenyl ether であるが octyl は直鎖の *n*-octyl ではなく *t*-octyl (1,1,3,3-tetramethylbutyl) であり、Triton X100 と同じ構造であった。POOPE10 と Triton X100 は GPC チャートの類似性が高く、さらに NMR スペクトルも酷似していたことから、これらは同一の化合物と判断できる。NMR スペクトルのピーク面積に基づいた計算による EO ユニット数 n は両者とも 8.9 であった。

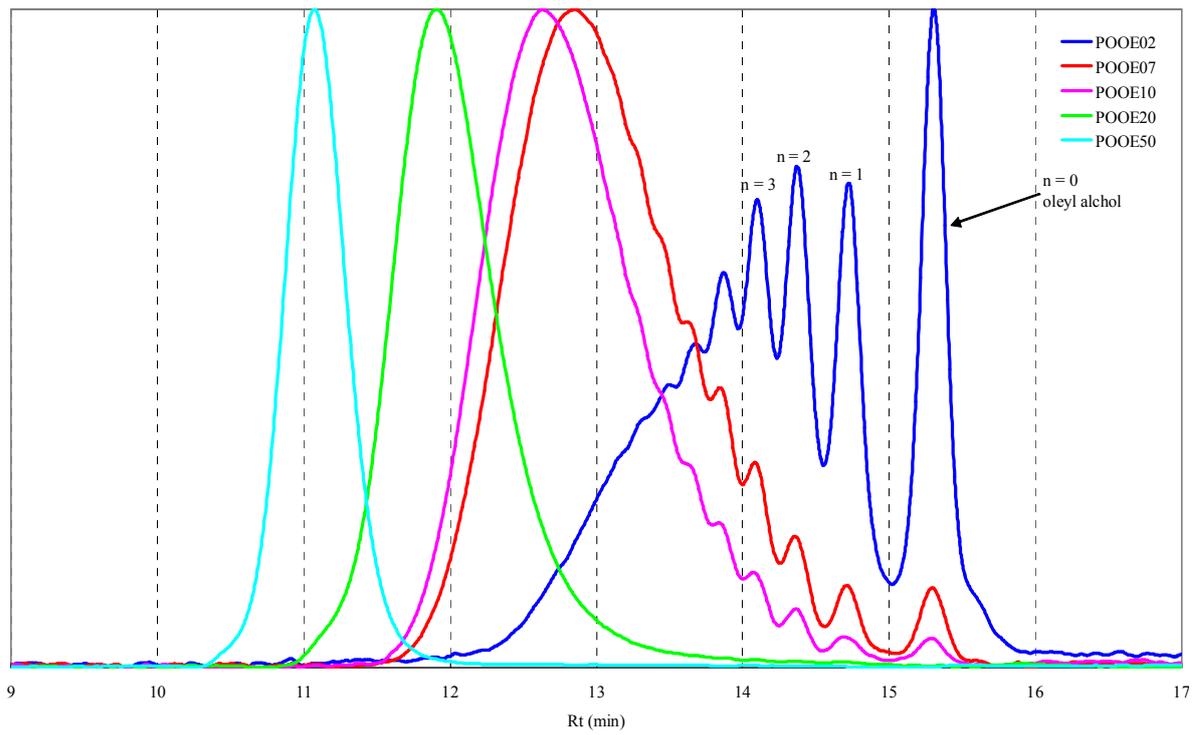


図 9 POOE の GPC チャート

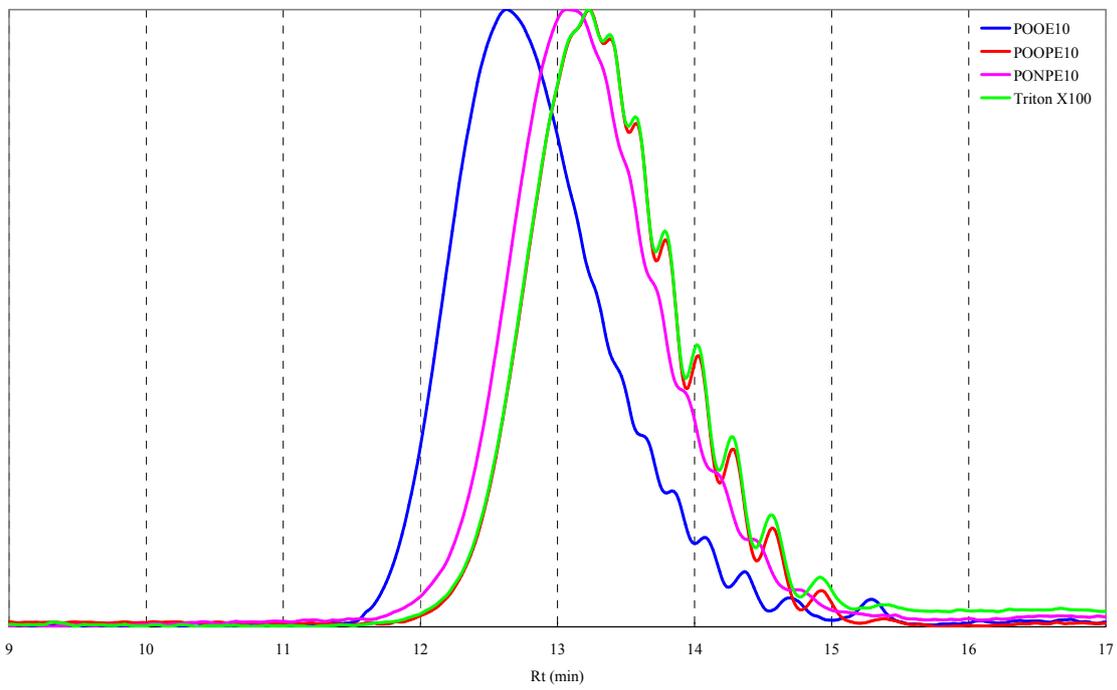


図 10 EO ユニット数 10 の界面活性剤の GPC チャート

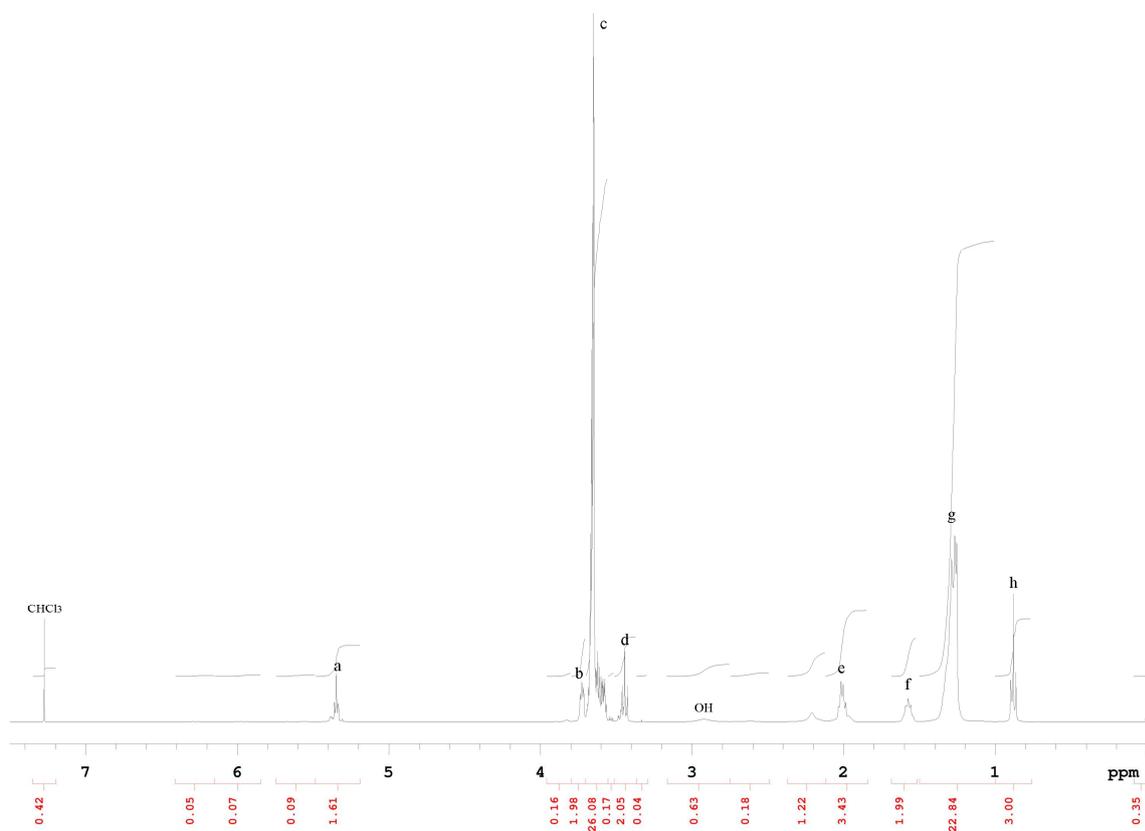


図 11 POEE10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

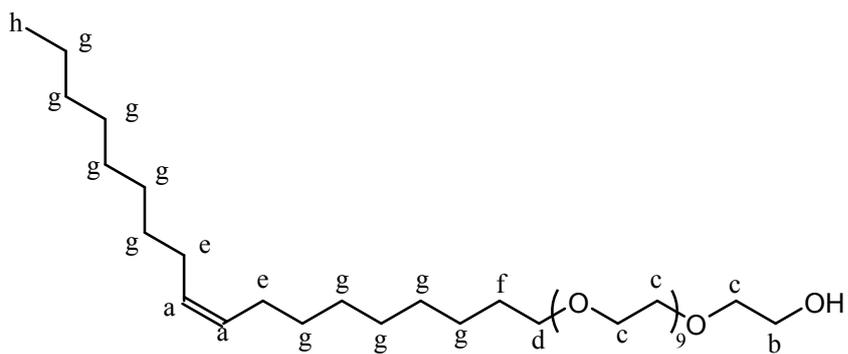


図 12 POEE10 の構造

表 3 POOE 中の飽和アルキルの割合と計算から求めた EO ユニット数

abbrev.	FW	saturated ratio (%)	calculated n
POOE02	357	22	2.0
POOE07	577	23	6.7
POOE10	709	19	7.1
POOE20	1150	18	21
POOE50	2471	23	51

PONPE10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルと各ピークの同定結果を図 15、16 に示す。EO 鎖由来のピークである c, d, e, f は POOPE10 とほぼ同じであるが、アルキル基のピークは 1.8~0.4 ppm の広範に現れている。直鎖であれば 1 位、2 位のメチレン基と 9 位のメチル基がそれぞれ 2.6, 1.6, 0.9 ppm 付近に面積比 2 : 2 : 3 の 3 重線、5 重線、3 重線で現れ、その他のメチレン基が 1.3 ppm 付近に観測されるはずであるが、図 15 からはメチル基領域である 1.0 ppm 以下にピークが多く、このアルキル基領域全体のピーク面積が 18.6 なのに対し 8.2 もあることと、芳香環の隣のメチレン基は通常 2.6 ppm 付近にピークを示すのに対し、この系ではピークが観測されないことから、この nonyl 基は多分岐であることが示唆される。しかしながら POOPE10 の場合とは異なり、nonyl 基の構造は 1 種類ではなく、様々な構造が混在していると考えられる。このことは芳香環の 2 種類の水素原子のうちアルキル基に近い方の a のピークが多重線で観測されていることからわかる。アルキル基由来のピーク面積が芳香環のピーク 4 に対し 18.6 であることから、概ね nonyl 基であることがわかる。同様の結果が PONPE20 でも得られた。NMR スペクトルのピーク面積に基づいた計算による EO ユニット数 n は PONPE10、20 でそれぞれ 9.8, 19 であった。

以上の結果から推定される界面活性剤の構造が、図 4 で示した名称による構造とは異なるものがあることがわかった。結果をまとめたものを図 17 に示す。このように、市販の界面活性剤は構造や式量に分布があるのが通常であり、界面活性剤を用いた分離手法の開発にあたり、試薬等への許容量を考慮する必要がある。

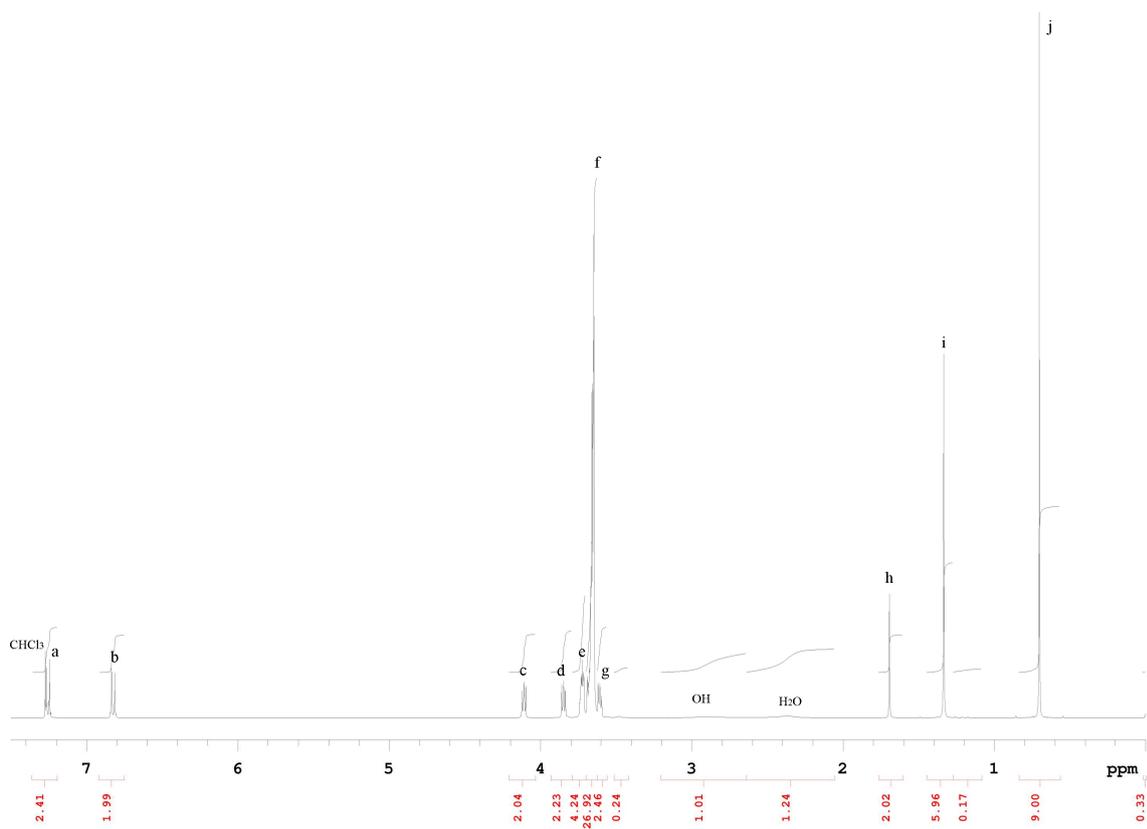


図 13 POOPE10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

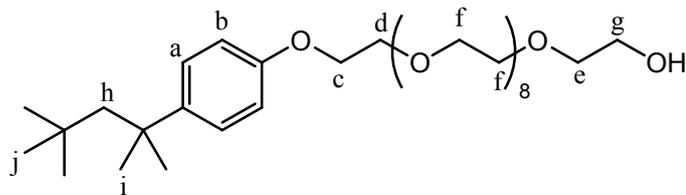


図 14 POOPE10 の構造

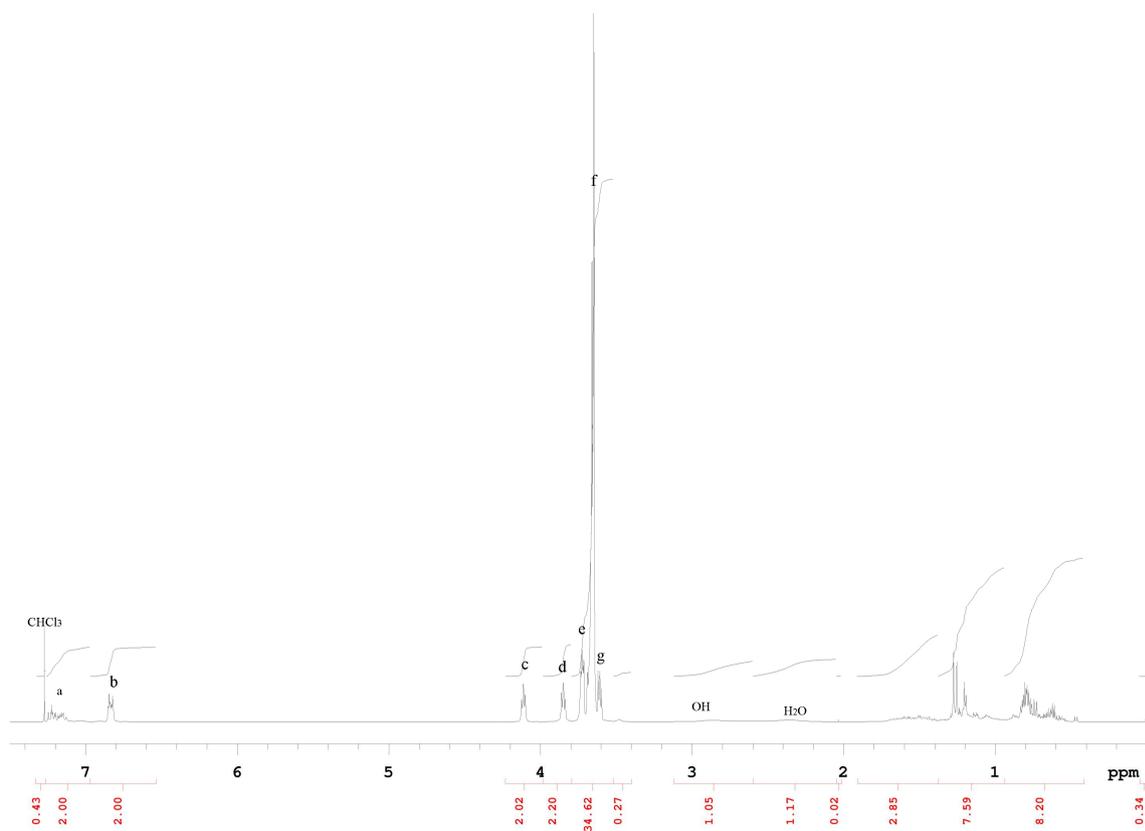


図 15 PONPE10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

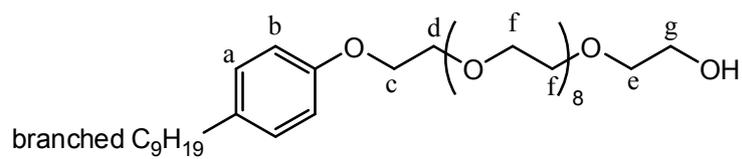


図 16 PONPE10 の構造

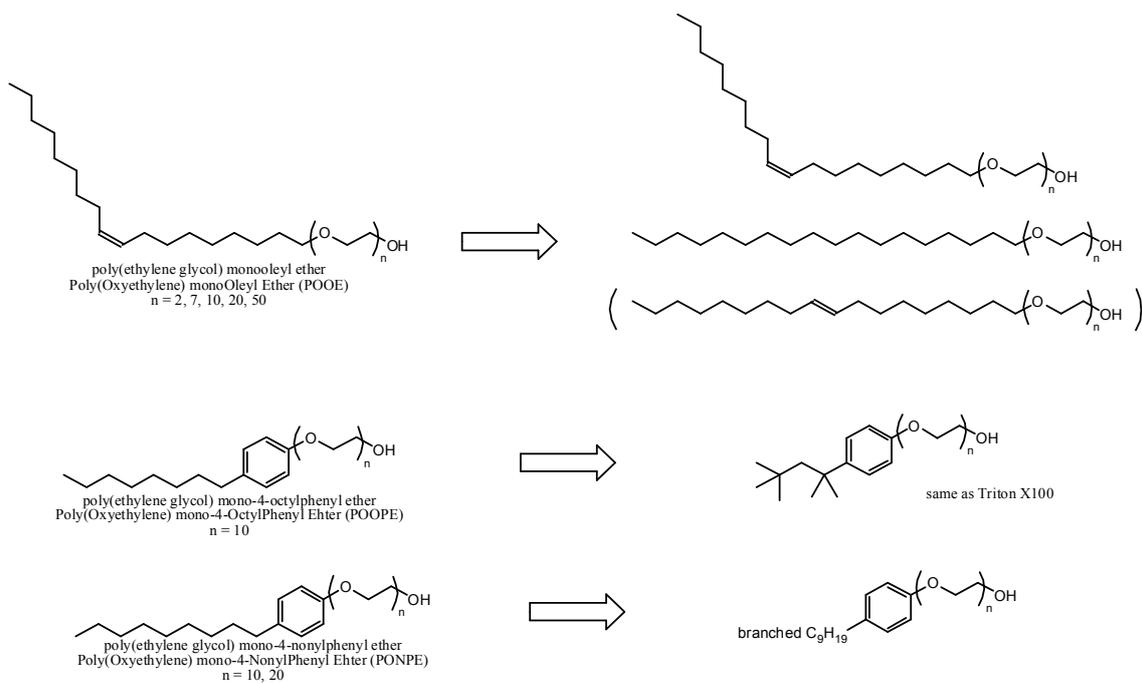


図 17 解析結果から推定される界面活性剤の構造

### 3.2 選定した界面活性剤による Ga の分離特性

表 1 で示した 10 種の界面活性剤を用いて、起泡クロマト分離の条件で実験を行った。各界面活性剤について起泡性、Ga(III)および Fe(III)の回収率と Ga(III)/Fe(III)の分離度を表 4 に示す。

Ga(III)と Fe(III)について、それぞれの回収率を次式で、

$$\text{回収率} = 100(\text{泡沫液中金属濃度} \times \text{泡沫液流量}) / (\text{供給金属溶液濃度} \times \text{供給金属溶液流量}) \quad (2)$$

Fe(III)に対する Ga(III)の分離度を次式で算出した。

$$\text{分離度} = (\text{泡沫液中 Ga(III)濃度} / \text{供給金属溶液中 Ga(III)濃度}) / (\text{泡沫液中 Fe(III)濃度} / \text{供給金属溶液中 Fe(III)濃度}) \quad (3)$$

同一の疎水基を持ち、異なる EO 数を持つ界面活性剤として POOE 系に着目する。POOE02 は塩酸溶液中で溶解しなかったため、起泡性がなく実験不能であった。POOE 系では EO 数が 7 以上で起泡性が良好で、POOE50 ではそれ以下の鎖長の活性剤に比べてわずかに起泡性が低下した。Ga(III)回収率について、n 数が大きいほど向上するが、同時に Fe(III)回収率も増加した。POOE50 では Ga(III)の回収率は 96%と向上したが Fe(III)の回収率も 56%となり分離度が 1.7 と低かった。Ga(III)の分離度について、PEG 鎖が長いほど POOE の分離度は低下し、最大値は POOE07 の 70 であった。また PONPE 系についても n 数が大きくなるにつれて Ga(III)と Fe(III)の回収率が両方とも増加する傾向が見られた。

EO ユニット数に着目すれば、n 数が 10 の POOE10、POOPE10、PONPE10 について、疎水基の構造に関わらず Ga(III)および Fe(III)の回収率はそれぞれ同程度の値が得られた。また n 数が約 20 の POOE20、POCE23、PODE25 および PONPE20 では、n 数 10 の界面活性剤よりも Ga(III)回収率が高い傾向にあった。n 数が 50 となると、上述のとおり Fe(III)の回収率が高まり Ga(III)分離度が低下してしまう。以上の結果より、Ga(III)分離は疎水基の種類に関わらず EO ユニット数の影響を受け、分離に適した鎖長の範囲として n 数が約 20 であることがわかった。

これらの界面活性剤の中で、POCE23 で最も高い Ga(III)/Fe(III)の分離度 136 が得られたが、Ga(III)の回収率は 66%と若干低かった。一方、Ga(III)をほぼ 100%回収できた PONPE20 の分離度は 67 であり、どちらの界面活性剤も比較的高い分離性能を有していた。しかし、Ga(III)の高い回収率と分離度を同時に達成できる界面活性剤には、まだ探索と開発の余地が残されているため、今後の研究課題とする。

表 4 選定した界面活性剤を用いた起泡クロマト分離結果

No.	Abbrev.	起泡性	回収率(Ga/Fe)	Ga/Fe 分離度
1	POOE02	poor	N.A.	N.A.
2	POOE07	good	33% / 0.5%	70
3	POOE10	good	63% / 1.1%	65
4	POOE20	good	84% / 2.3%	38
5	POOE50	sufficient	96% / 56%	1.7
6	POCE23	good	66% / 0.5%	136
7	PODE25	sufficient	81% / 1.9%	56
8	POOPE10	good	61% / 2.2%	28
9	PONPE10	good	51% / 1.1%	59
10	PONPE20	good	100% / 1.5%	67

### 3.3. Ga の起泡クロマト分離

#### 3.3.1. 塩酸濃度の分離特性への影響および従来型泡沫分離との比較

界面活性剤として PONPE20 を用いて、従来型と起泡クロマト分離実験を行い、Ga(III)の分離特性を調べた。分離結果を式(2)で定義する各種金属の回収率、各種金属に対する Ga(III)の分離度

$$\text{分離度} = (\text{泡沫液中 Ga(III)濃度} / \text{供給金属溶液中 Ga(III)濃度}) / (\text{泡沫液中の対象金属濃度} / \text{供給金属溶液中の対象金属濃度}) \quad (4)$$

および Ga(III)濃縮比

$$\text{Ga(III)濃縮比} = (\text{泡沫液中 Ga(III)濃度}) / (\text{供給金属溶液中 Ga(III)濃度}) \quad (5)$$

を用いて評価を行った。

図 18 に塩酸濃度に対する Ga(III)および Fe(III)の回収率について、起泡クロマト分離の結果を太線で、泡沫相への界面活性剤溶液を導入しない起泡クロマト分離の結果を細線で、従来型の泡沫分離実験の結果を点線で示す。空気流量、金属溶液流量および界面活性剤溶液流量はそれぞれ 50, 0.35, 0.25 cm<sup>3</sup>/min とした。ここで、Cu(II)と Zn(II)の回収率は、全ての塩酸濃度領域で 0.5%未満であるため図から割愛した。起泡クロマト分離法では、Ga(III)は塩酸濃度 4 M から回収率が増加し、6 M 以上ではほぼ 100%の回収率を達成した。Fe(III)は 6 M 以上で回収率が増加し 8 M で 27%であった。以上より、高い回収率を達成でき、かつ分離が良好な条件として塩酸濃度を 6 M と選定した。この条件下での Ga(III)/Cu(II)および Ga(III)/Zn(II)の分離度は、それぞれ 1250、1040 と十分高く、Ga(III)/Fe(III)の分離度は 67 であった。表 5 に塩酸濃度に対する Ga(III)/Fe(III)分離度と Ga(III)濃縮比を示す。濃縮比についても、分離度同様に 6 M で最大値である 3.6 となった。

つぎに、界面活性剤溶液の導入を行わない起泡クロマト分離の結果について述べる。上述の両溶液導入の結果と異なり、4 M 以下の領域でも Ga(III)、Fe(III)ともに 20%以上回収されている。しかし、PONPE20 による各種金属の溶媒抽出の実験結果によれば、この塩酸濃度領域での Ga(III)と Fe(III)の親和性はほとんど示されていないことから、泡沫表面への吸着に起因するものではなく、泡沫間隙に存在する同伴液に含まれる形で回収されたものと考えられる。Cu(II)と Zn(II)の回収率も Fe(III)と同等で、選択的な回収ではない、この事実も同伴液による回収を示している。塩酸濃度が高くなるとともに Ga(III)の回収率は向上し、5 M でほぼ 100%の回収を達成した。一方 Fe(III)についても回収率は増加して、6 M の 36%か

ら 8 M で 85% へ増加した。そのため、Ga(III)/Fe(III) の分離度は 6 M の 2.8 から 8 M の 1.2 へと低下している (表 5 参照)。Fe(III) 回収率の値は図 18 で示される全ての塩酸濃度の領域で、起泡クロマト(両溶液導入の場合)に比べて高い。塩酸濃度 6 M での Ga(III)/Fe(III) の分離度について、泡沫への界面活性剤溶液の供給の有無での分離度を比較すると、なしの場合の 2.8 からありの場合に 67 までに向上している。このように、泡沫相への界面活性剤溶液導入による泡沫相の洗浄効果は大きい。

従来型の泡沫分離法では、塩酸濃度 4 M 以下の領域でも Ga(III)、Fe(III) の回収率はともに 7% となり、PONPE に選択的に吸着したものではなく、上述のように同伴液により移動したと考えられる。Ga(III) の回収率は 4 M 以上で向上するが、最大で 40% であった。この場合の Ga(III)/Fe(III) の分離度は 4.4 であり (表 5 参照)、Ga(III)/Cu(II) および Ga(III)/Zn(II) の分離度も 4.4 であった。以上の結果から、起泡クロマトは従来型の泡沫分離法に対して、高い回収率と分離度を両立させる簡便で高効率な分離手法であることが示された。以降の操作では塩酸濃度を 6 M で操作することにした。

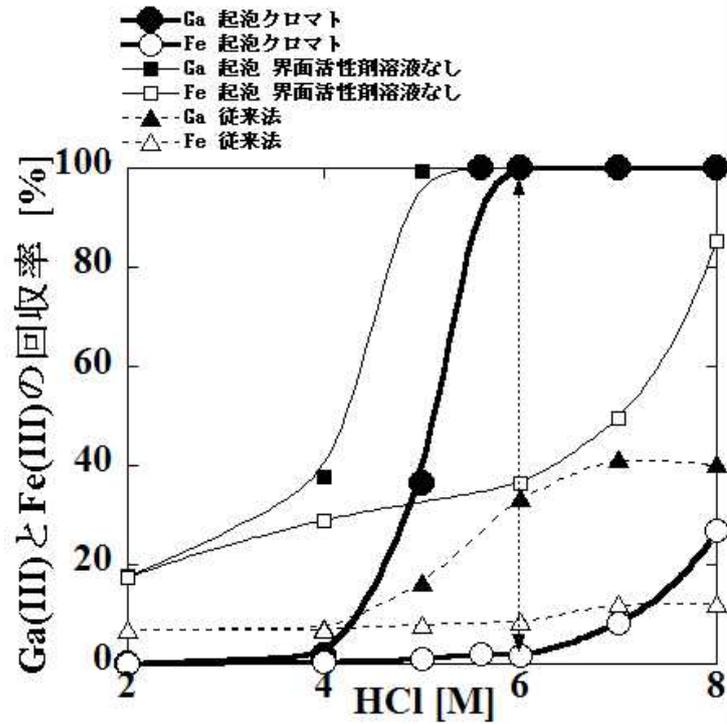


図 18 起泡クロマトおよび従来の泡沫分離法による Ga(III)と Fe(III)の回収率

表 5 起泡クロマト分離および従来の泡沫分離の Ga(III)/Fe(III)分離度と Ga(III)濃縮比

分離法		起泡クロマト					
		起泡クロマト		界面活性剤溶液 導入なし		従来の泡沫分離法	
金属溶液の導入流量		0.35 cm <sup>3</sup> /min		0.35 cm <sup>3</sup> /min		-	
界面活性剤溶液の導入流量		0.25 cm <sup>3</sup> /min		0 cm <sup>3</sup> /min		-	
		分離度	濃縮比	分離度	濃縮比	分離度	濃縮比
塩酸濃度	4 M	3.7	0.05	1.3	1.4	1.0	1.1
	5 M	38	1.3	2.3	2.8	2.2	2.5
	6 M	<b>67</b>	<b>3.6</b>	<b>2.8</b>	<b>5.3</b>	3.9	5.1
	7 M	13	3.4	2.2	5.2	<b>4.4</b>	<b>5.7</b>
	8 M	4.0	2.8	1.2	3.8	3.1	5.3

### 3.3.2. 溶媒抽出法との比較

起泡クロマトの分離特性を溶媒抽出法(SX)と比較するため、PONPE20 を抽出試薬として溶媒抽出を行った。溶媒抽出実験では水相に Ga(III)と Fe(III)をそれぞれ 100 ppm 含む、所定濃度の塩酸水溶液を用いて、有機相には PONPE20 を 0.05 M 含むクロロホルムを用いた。それぞれ 10 cm<sup>3</sup> の水相と有機相を 50 cm<sup>3</sup> バイアル瓶に入れて 1 時間攪拌した。各金属の有機相への抽出率を以下の式で求めた。

$$\text{抽出率} = 100 \{1 - (\text{抽出後の水相の金属濃度}) / (\text{仕込み時の水相の金属濃度})\} \quad (6)$$

図 19 に SX による Ga(III)と Fe(III)の抽出率<sup>13)</sup>を種々の塩酸濃度に対して示す。比較として、図 18 で示した起泡クロマトでの各金属の回収率をともに示す。SX の場合、起泡クロマトの分離結果と同様に、4 M 以下の低塩酸濃度域では Ga(III)と Fe(III)の抽出率は極めて低いが、塩酸濃度が上がるにつれて両金属の抽出率は向上し、8 M ではほぼ 100%に達した。起泡クロマトの結果と比較すると、Fe(III)の回収率が大きく異なり、起泡クロマトでは 4 M より高い塩酸濃度で Fe(III)の回収が低く抑えられている。この違いは両手法での分離機構の違いによるもので、SX では分配平衡の差であり、一方 SX の回分操作とは異なり、起泡クロマトでは泡沫表面での分配とともに泡沫相への界面活性剤溶液の供給により水相が更新されるため、泡沫相内部で向流多段操作が実現されている。このように、起泡クロマトでは Ga(III)に比べて PONPE20 への親和性の弱い Fe(III)の回収を抑えることができる。SX においても向流多段操作によれば分離は可能であるが、多数の槽、ポンプと攪拌機が必要で、床面積と装置コストが大きい上に、溶媒のクローズド化は容易ではない。以上より、起泡クロマトでは有機溶媒を使用せず、単一の装置の内部で向流多段操作を実現できるために高度分離を達成可能であり、画期的な分離手法といえる。次節より、各種操作条件が起泡クロマトによる Ga(III)分離に及ぼす影響について述べる。

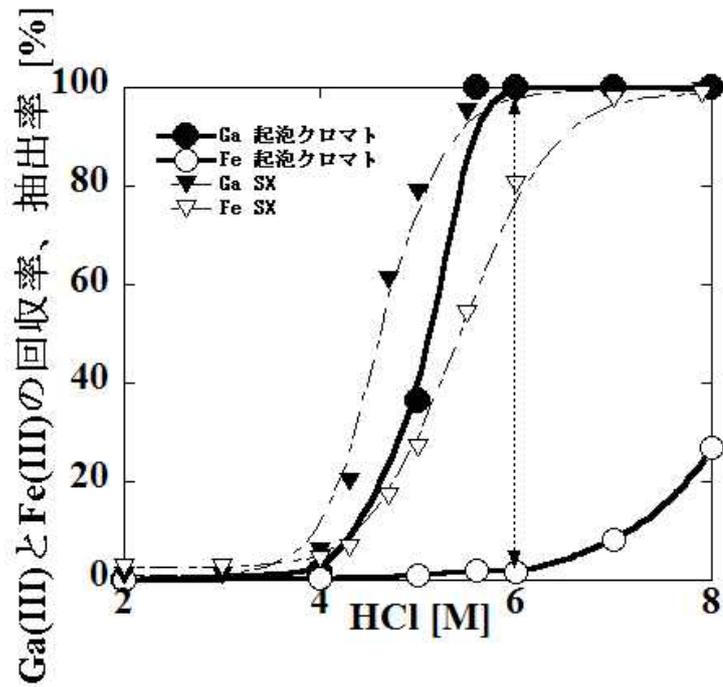


図 19 起泡クロマトおよび溶媒抽出法(SX)による Ga(III)と Fe(III)の回収率と抽出率

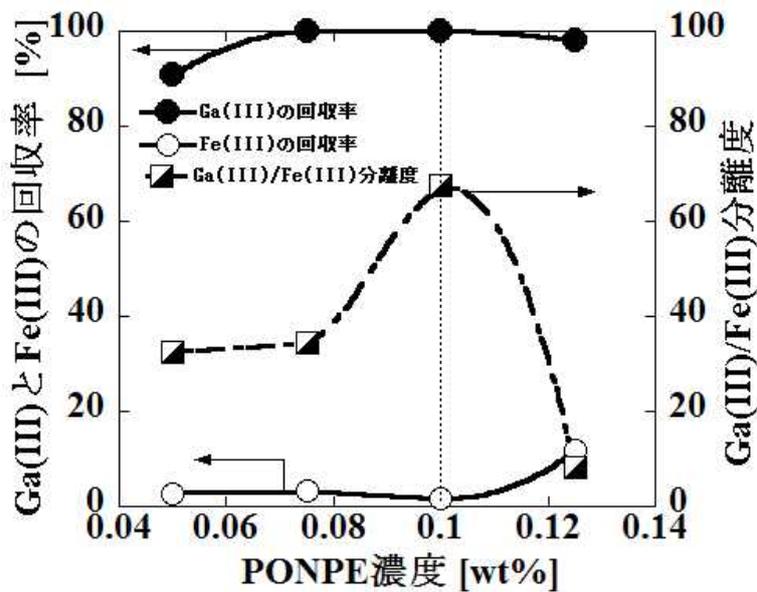


図 20 PONPE 濃度に対する Ga(III)と Fe(III)の回収率と Ga(III)/Fe(III)分離度

### 3.3.3. 界面活性剤濃度の分離特性への影響

起泡クロマトでは界面活性剤溶液をベース液と泡沫相に供給しており、PONPE20濃度を変化させた場合にGa(III)とFe(III)の回収率ならびにGa(III)/Fe(III)分離度に与える影響を図20に示す。Cu(II)およびZn(II)の回収率については、全て1%未満であったため図から割愛した。Ga(III)の回収率は高い値を示し、PONPE20濃度が0.075 wt%以上ではほぼ100%の回収が達成された。一方、Fe(III)の回収率は0.10 wt%まで1.5%程度と低く抑えられているが、濃度の増大とともに大きくなり0.125 wt%において12%となった。分離度については低濃度域で増加傾向、高濃度域で減少傾向となり0.10 wt%で最大値67を得た。Ga(III)をほぼ完全に回収でき、分離度の高い0.10 wt%をPONPE20濃度の最適値とした。濃度の少し低い0.075 wt%においても、高い回収率と比較的高い分離度が得られるが、泡沫相の安定性を高めた方が操作上容易なため、0.10 wt%を選択した。

またデータは示していないが、界面活性剤濃度を0.05 wt%から0.125 wt%へ増加するにつれて泡沫相中の同伴液量が多くなり、Ga(III)の濃縮比は4.7から2.7へと低下した。最適値とした0.10 wt%におけるGa(III)濃縮比は3.6であった。

### 3.3.4. 空気流量の分離特性への影響

泡沫を形成させるための空気流量を変化させた場合にGa(III)とFe(III)の回収率およびGa(III)/Fe(III)分離度に与える影響を図21に示す。Cu(II)およびZn(II)の回収率は1%未満であったため図から割愛した。空気流量の増大とともにGa(III)回収率は30 cm<sup>3</sup>/minでの56%から向上し、50 cm<sup>3</sup>/min以上ではほぼ100%に達した。しかし、Fe(III)の回収率も空気流量の増大に伴って増加し、30 cm<sup>3</sup>/minで0.5%から60 cm<sup>3</sup>/minで5.1%となった。それにより分離度はほぼ直線的に減少し、30 cm<sup>3</sup>/minでの121から60 cm<sup>3</sup>/minで22となった。空気流量の増大により相内を十分に洗浄できなくなり、夾雑物を含む同伴液が下降せず泡沫液として回収され分離度を低下させる。また空気流量の増大は泡沫の生成速度を増加させるので、相内の吸着容量が大きくなり、PONPE20に吸着する溶質、つまりGa(III)とFe(III)が回収されやすい条件となる。図21に見られるGa(III)回収率およびGa(III)/Fe(III)分離度の二律背反の挙動については、Ga(III)の分離実験に先立って行われた研究で分離対象としたAu(III)/Cu(II)の系<sup>30)</sup>でも、Au(III)の回収率とAu分離度に同様の傾向が見られた。以上の検討結果に基づいてGa(III)分離のための空気流量の最適値は、Ga(III)のほぼ完全な回収と高分離度を両立する50 cm<sup>3</sup>/minとした。

またデータは示していないが、空気流量を30 cm<sup>3</sup>/minから60 cm<sup>3</sup>/minへ増大すると、泡沫相中の同伴液量が多くなり、Ga(III)の濃縮比は4.6から2.6へと低下した。

### 3.3.5. 金属溶液の導入流量の分離特性への影響

泡沫相へ導入する金属溶液流量の変化が Ga(III)と Fe(III)の回収率および Ga(III)/Fe(III)分離度に与える影響を図 22 に示す。Cu(II)および Zn(II)の回収率は 1%未満であったため図から割愛した。0.35 cm<sup>3</sup>/min より少ない流量では Ga(III)の回収率はほぼ 100%となる。しかし、それ以上多い流量においては、相内の吸着容量を超えるために回収率が次第に低下する。一方、Fe(III)の回収率は金属溶液流量の増大とともに急激に低下し、0.08 cm<sup>3</sup>/min での 62%から 0.73 cm<sup>3</sup>/min で 0.4%まで下がる。その結果として分離度は増加していき、0.08 cm<sup>3</sup>/min での 1.9 から 0.73 cm<sup>3</sup>/min で 138 まで向上した。

以上の結果から、金属溶液の導入流量の最適値として、Ga(III)のほぼ完全な回収と高分離度を両立できる 0.35 cm<sup>3</sup>/min とした。この流量で Ga(III)の濃縮比は最大値 3.6 を得た。

### 3.3.6. 界面活性剤溶液の導入流量の分離特性への影響

泡沫相へ導入する界面活性剤溶液流量の変化が Ga(III)と Fe(III)の回収率および Ga(III)/Fe(III)分離度に与える影響を図 23 に示す。Cu(II)および Zn(II)の回収率は 1%未満であったため図から割愛した。界面活性剤溶液を導入しない条件における Ga(III)と Fe(III)の回収率および Ga(III)/Fe(III)分離度のデータは図 18 に細い実線で示されており、塩酸濃度 6 M において Ga(III)と Fe(III)の回収率はそれぞれほぼ 100%と 36%で、分離度は 2.8 であった。これらの値を図 23 の界面活性剤濃度がゼロの場合としてプロットした。界面活性剤溶液の導入流量が 0.25 cm<sup>3</sup>/min までの領域では、Ga(III)のほぼ完全な回収を達成している。しかしそれ以上の流量域では Ga(III)の回収率は次第に低下し、0.76 cm<sup>3</sup>/min で 59%まで低下した。一方、Fe(III)の回収率は急激な低下を示し、0.66 cm<sup>3</sup>/min で 1%以下となった。分離度は低流量域では増加傾向、高流量域では減少傾向となり 0.41 cm<sup>3</sup>/min で最大値 100 を得た。界面活性剤溶液の流量増加は、夾雑物を含む同伴液の積極的な下方排水を促すことで分離度の向上に寄与する。しかし、最適域を超える流量増加は泡沫表面に吸着している Ga(III)にも影響を与えて、Ga(III)の回収率低下を導くことがわかる。以上の結果より、界面活性剤溶液の導入流量の最適値は、Ga(III)のほぼ完全な回収と高分離度を両立する 0.25 cm<sup>3</sup>/min とした。

またデータとしては示していないが、界面活性剤流量を 0 cm<sup>3</sup>/min から 0.76 cm<sup>3</sup>/min へ増大すると Ga(III)の回収率が低下することで、Ga(III)の濃縮比は 5.3 から 2.4 まで低下した。

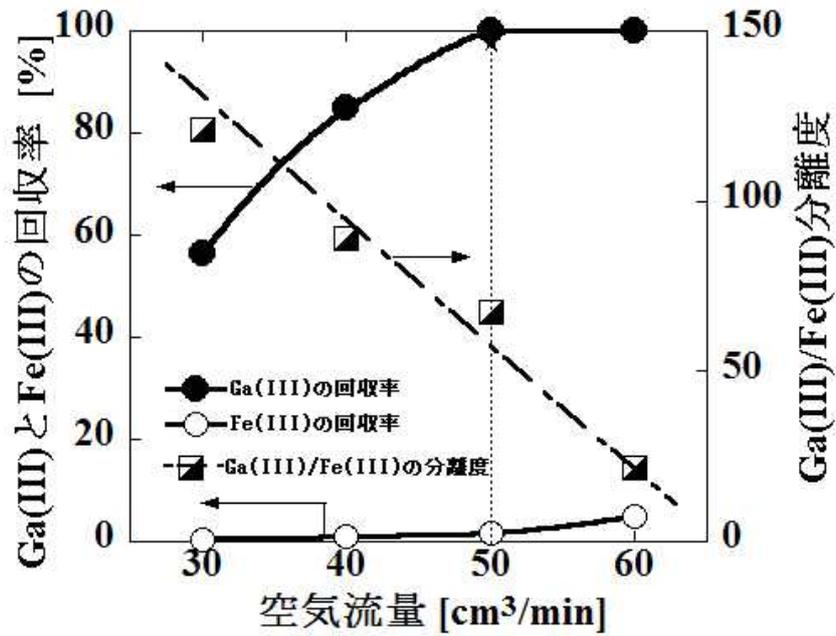


図 21 空気流量に対する Ga(III)と Fe(III)の回収率と Ga(III)/Fe(III)分離度

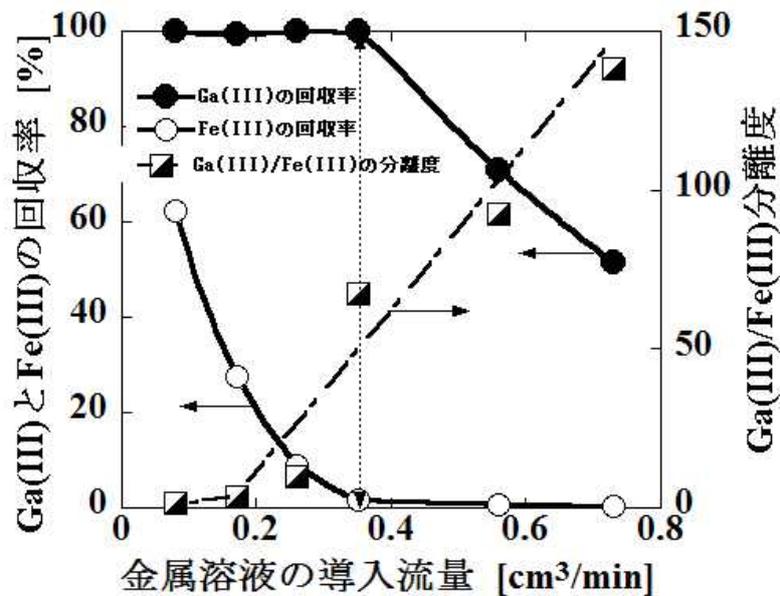


図 22 金属溶液の導入流量に対する Ga(III)と Fe(III)の回収率と Ga(III)/Fe(III)分離度

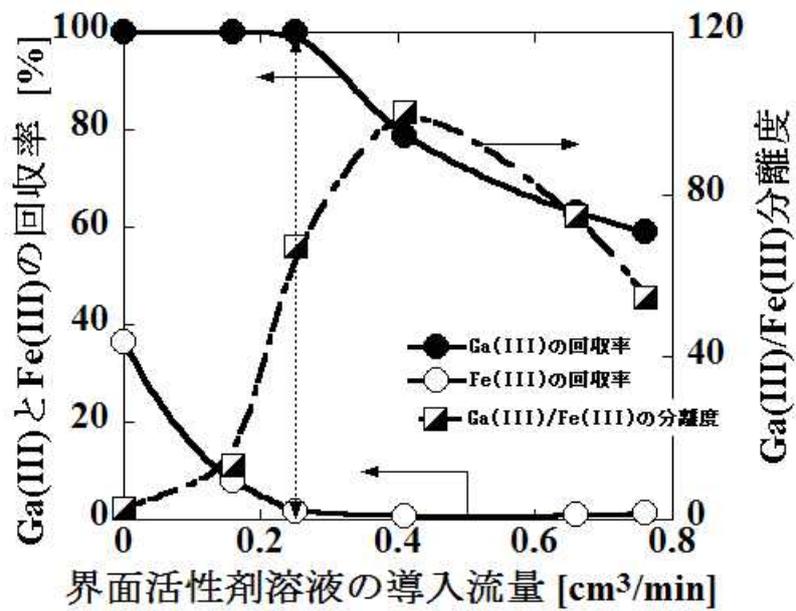


図 23 界面活性剤溶液の導入流量に対する Ga(III)と Fe(III)の回収率と Ga(III)/Fe(III)分離度

また、泡沫相へ導入する界面活性剤溶液流量が分離に与える影響について、Ga(III)分離に先立って行った Au(III)/Cu(II)系の研究<sup>31,32)</sup>において、様々な操作条件下での泡沫相の液体積分率（液ホールドアップ）を計測し、物質収支から下方排水速度を求めたところ、液ホールドアップと下方排水速度には高い相関があり、下方排水速度は液ホールドアップの 2 乗に比例することを明らかにしている。そのため、低流量の界面活性剤溶液の導入でも大きな洗浄効果が得ることができる。

#### 4. 結言

ポリオキシエチレン系の非イオン性界面活性剤は、EO ユニット数と疎水基の種類に関らず Ga(III)に親和性を有することがわかった。これらの界面活性剤を用いて、高い塩酸濃度の条件下で分離を行う場合には、ポリオキシエチレン鎖に親和性を有する Fe(III)が主な阻害物質であり、Cu(II)や Zn(II)などについてはポリオキシエチレン鎖と親和しないため容易に分離できる。ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤試薬として市販されている 10 種の界面活性剤について分子量測定および核磁気共鳴測定による構造解析を行った。その結果、製品名称による構造と解析結果から推定される構造が異なるものがあることがわかった。

10 種の市販されている界面活性剤を用いて、金属の混合溶液からの Ga(III)の起泡クロマト分離を行い、起泡性と Ga(III)の分離特性を調べた。ポリオキシエチレン鎖長が極端に短い場合には溶解度が小さく起泡せず、ポリオキシエチレン鎖長が約 20 の場合には起泡性が良好で、Ga(III)の回収率と Fe(III)に対する Ga(III)の分離度が比較的高かった。Ga(III)の選択的回収については、疎水基の種類によらず最適なポリオキシエチレン鎖長の範囲があることがわかった。

界面活性剤に PONPE20 を用いて、Ga(III)、Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)をそれぞれ 20 ppm 含む塩酸溶液からの起泡クロマトによる Ga(III)の分離回収を行い、種々の操作因子が分離性能に与える影響について調べた。起泡クロマトでは Cu(II)と Zn(II)は泡沫液中にほとんど回収されず、Ga(III)分離の阻害物質は Fe(III)であった。分離性能として、Ga(III)の回収率と Ga(III)/Fe(III)の分離度に着目し、各種操作法すなわち、従来の泡沫分離法および PONPE20 を抽出試薬として用いた溶媒抽出法と比較して、起泡クロマトが高い分離性能を示すことを明らかにした。さらに、起泡クロマトの各種操作因子を変化させた場合に高い分離性能を得られる条件を探索した。結果として得られた最適値は以下の通りである。

水溶液の塩酸濃度	: 6 M
水溶液の PONPE 濃度	: 0.10 wt%
空気流量	: 50 cm <sup>3</sup> /min
金属溶液の導入流量	: 0.35 cm <sup>3</sup> /min
界面活性剤溶液の導入流量	: 0.25 cm <sup>3</sup> /min

この条件下で以下の分離結果が得られた。

Ga(III)の回収率	: 100%
Ga(III)/Fe(III)の分離度	: 67
Ga(III)/Cu(II)の分離度	: 1250
Ga(III)/Zn(II)の分離度	: 1040
Ga(III)の濃縮比	: 3.6

起泡クロマト分離法において泡沫相への溶液導入という簡便な手法により、Ga(III)の高い回収率と高い分離度を同時に達成できる条件を見出した。

## 5. 参考文献

- 1) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、“鉱物資源マテリアルフロー 2008”、pp.241-247.
- 2) 原田幸明、“レアメタルの使用状況と需給見通し”、*廃棄物資源循環学会誌*、20(2), pp.49-58(2009).
- 3) 貴田晶子、白波瀬朋子、川口光夫、“使用済みパソコン中のレアメタル等の存在量と金属分析”、*廃棄物資源循環学会誌*、20(2), pp.59-69(2009).
- 4) 中村崇、“小型家電のリサイクル”、*廃棄物資源循環学会誌*、20(2), pp.70-76(2009).
- 5) I. Mihaylov and P. A. Distin, “Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: An overview”, *Hydrometallurgy*, 28, pp.13-27(1992).
- 6) J. Jayachandran and P. Dhadke, “Solvent extraction separation of gallium(III) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester(PC-88A)”, *Hydrometallurgy*, 50, pp.117-124(1998).
- 7) H. S. Lee and C. W. Nam, “A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap”, *Hydrometallurgy*, 49, pp.125-133(1998).
- 8) G. V. K. Puvvada, “Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants”, *Hydrometallurgy*, 52, pp.9-19(1999).
- 9) K. Yamamoto and N. Katoh, “Solvent extraction of gallium(III) as tetrachlorogallate(III) with quaternary ammonium ions”, *Anal. Sci.*, 15, pp.1013-1016(1999).
- 10) N. Hirayama, Y. Horita, S. Oshima, K. Kubono, H. Kokusen and T. Honjo, “Selective extraction of gallium from aluminum and indium using tripod phenolic ligands”, *Talanta*, 53, pp.857-862(2001).
- 11) M. S. Lee, J. G. Ahn and E. C. Lee, “Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA”, *Hydrometallurgy*, 63, pp.269-276(2002).
- 12) B. Bhattacharya, D. K. Mandal and S. Mukherjee, “Liquid-liquid extraction of gallium(III) with LIX 26”, *Sep. Sci. Technol.*, 38(6), pp.1417-1427(2003).
- 13) T. Kinoshita, S. Akita, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi, “Solvent extraction of gallium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues”, *Sep. Purif. Technol.* 37, pp.127-133(2004).
- 14) 森本慎一郎、“我が国のレアメタルリサイクル技術に関する現状と動向”、*エネルギー・資源*、30(6), pp.52-56(2009).
- 15) J. Rubio, M. L. Souza and R. W. Smith, “Overview of flotation as a wastewater treatment technique”, *Miner. Eng.*, 15, pp.139-155(2002).
- 16) P. Bhattacharya, and S. K. Ghosal, “Effect of Physicochemical Parameters on the Separation of Proteins from Human Placental Extract by Using a Continuous Foam Fractionating Column”, *Sep. Sci. Technol.*, 26(10&11), pp.1279-1293(1991).
- 17) H. Maruyama, A. Suzuki, and H. Seki, “Adsorption of Water Soluble Proteins onto

- Bubbles in Continuous Foam Separation”, *J. Colloid Interface Sci.*, 224, pp.76-83(2000).
- 18) A. Suzuki, K. Yasuhara, H. Seki and H. Maruyama, “Selective foam separation of binary protein solution by SDS complexation method”, *J. Colloid Interface Sci.*, 253, pp.402-408(2002).
  - 19) P. M. Kruglyakov, T. N. Khaskova, “Adsorption accumulation of proteins and dyes in foam of solution and waste water”, *Colloids Surf. A*, 263, pp.400-404(2005).
  - 20) K. Yamagiwa, M. Iwabuchi, H. Tsubomizu, M. Yoshida and A. Ohkawa, “Effect of external reflux on foam fractionation of Poly(Vinyl Alcohol)”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 34(2), pp.126-131(2001).
  - 21) Y. Bando, T. Kuze, T. Sugimoto, K. Yasuda and M. Nakamura, “Development of bubble column of foam separation”, *Korean J. Chem. Eng.*, 17, pp.597-599(2000).
  - 22) F. M. Doyle, “Ion flotation-its potential for hydrometallurgical operations”, *Int. J. Miner. Process.*, 72, pp.387-399(2003).
  - 23) T.Kinoshita, S.Akita, S.Ozawa, S.Nii, F.Kawaizumi, K.Takahashi, “A study on Gold (III) recovery via foam separation with nonionic surfactant in batch mode”, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2(2), pp.71-82(2003). <http://www.imp.mtu.edu/jmmce/issue2-2.html>
  - 24) T.Kinoshita, S.Akita, S.Ozawa, S.Nii, F.Kawaizumi, and K.Takahashi, “Continuous Recovery of Gold (III) via Foam Separation with Nonionic Surfactant”, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 3(1), pp.53-63(2004). <http://www.imp.mtu.edu/jmmce/issue3-1.html>
  - 25) S.Akita, L.Yang, H.Takeuchi, “Solvent extraction of gold(III) from hydrochloric acid media by nonionic surfactants”, *Hydrometallurgy*, 43, pp.37-46(1996).
  - 26) S.Akita, L.Yang, H.Takeuchi, “Micellar-enhanced ultrafiltration of gold(III) with nonionic surfactant”, *J. Membr. Sci.*, 133, pp.189-194(1997).
  - 27) S.Akita, M.Rovira, A.M.Sastre, H.Takeuchi, “Could point extraction of gold(III) with nonionic surfactant – fundamental studies and application to gold recovery from printed substrates”, *Sep. Sci. Technol.*, 33(14), pp.2159-2177(1998).
  - 28) 柳田祥三、岡原光男、“非イオン界面活性剤の金属イオン捕捉作用”、*表面*、16(12), pp.77-93(1978).
  - 29) 池田光治、“長鎖アルキルフェノール及びポリオキシエチレン系界面活性剤による陽イオン金属錯体の溶媒抽出に関する研究”、山形大学大学院工学研究科平成9年度博士論文（大学院博士後期課程 物質工学専攻）。
  - 30) T.Kinoshita, Y.Ishigaki, K.Yamaguchi, S.Akita, Y.Yamada, S.Nii, K.Takahashi, F.Kawaizumi, “Novel operational method of continuous foam separation of gold – injection of metal and/or surfactant solutions into rising foam bed –”, *Sep. Purif. Technol.* 52(2), pp.357-362(2006).
  - 31) T.Kinoshita, S.Akita, Y.Ishigaki, K.Yamaguchi, Y.Yamada, S.Nii, F.Kawaizumi, K.Takahashi, “Continuous foam separation of metals enhanced by down-flowing

surfactant solution from column top”, *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Design*, 85, A2, pp.229-233(2007).

- 32) 木下武彦、石垣友三、山口浩一、“泡沫分離法に関する研究開発” 名古屋市工業研究所 研究報告、 No.92, pp.1-7(2007).
- 33) 二井晋、木下武彦、“連続向流操作による金属イオン泡沫分離の高度化” 分離技術、 No.208, pp.15-19(2009).
- 34) “泡沫分離法および泡沫分離装置 “特許第 4500910 号.

## 6. 謝辭

起泡クロマト分離実験試料（泡沫液、排液ならびに金属溶液）の金属濃度は、名古屋市工業研究所 材料化学部の柴田信行氏に ICP 発光分光分析装置（SPS3500、SII ナノテクノロジー株式会社製）にて測定していただいた。

また、「排水からの資源回収に関する研究会」（代表：中村正秋 名古屋産業科学研究所上席研究員、座長：安田啓司 名古屋大学准教授、会員：坂東芳行氏、竹山友潔氏、田中秀之氏、杉江 享氏、立元雄治 静岡大学准教授、藤澤寿郎氏、富永和良氏、水野孝一氏ほか3名）より、貴重な意見を頂戴した。

記して関係各位に謝意を表す。

## 7. 參考資料

## 7.1. 平成 22 年度申請時の研究概要説明書

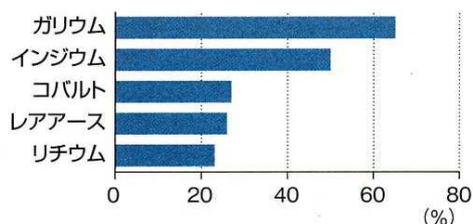
### 背景

#### Ga は日本の成長への必須資源

半導体、発光ダイオード、太陽電池などに使われ、世界需要量の 70% を日本が消費

アジアでの需要増加は確実に資源確保は最重要  
廃棄物から未回収

世界消費量に占める日本の消費量の割合



(出所)日本金属経済研究所「クリティカルメタル2008」を一部改訂

### 目的

#### 溶媒抽出に代わる有機溶媒フリーで高性能・高効率な泡沫分離法の開発

界面活性剤による Ga 選択捕集  
単段操作で高い分離度

### アイデア

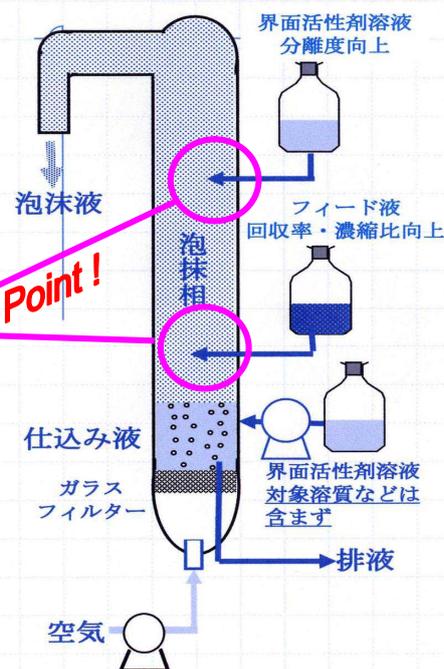
「起泡クロマト」による連続分離  
移動する泡沫表面上に標的を捕集  
夾雑物質を逆方向に移送

特徴：上昇する泡沫相への溶液導入により下向き流れを強めて標的と夾雑物質を相互分離

### 課題

- ① Ga と選択親和する界面活性剤の選択
- ② 泡沫相の制御方法の確立
- ③ 装置の大型化指針の確立

- 実績
- 金と選択親和する界面活性剤により高度分離を達成・・・2編の論文と特許出願
  - Ga に高い選択親和性を示す化学構造を発見



### 達成目標

単段操作でインジウム、ヒ素、その他ベースメタルに対する Ga 分離度 5000 を実現

### 組織と計画

	H22 年度	H23 年度
① より高性能な界面活性剤の探索	→	
② 操作因子と分離特性(回収率と分離度)の検討	→	
③ 分離特性と主要な操作パラメータの相関式の確立	→	
④ 装置の大型化に向けた安定操作と設計指針の確立		→

### 波及効果

資源リサイクルプロセスの環境負荷を低減できる。  
標的金属に対応した機能性界面活性剤の開発により適用範囲を拡大できる。  
グリーンな分離材料開発を刺激できる。  
分離対象を液中の固体粒子や分散液滴にも拡大できる可能性がある。

## 機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からのガリウムの選択的回収

名古屋大学 工学研究科 化学・生物工学専攻 二井 晋

名古屋工業大学 工学研究科 物質工学専攻 北川慎也  
名古屋市工業研究所 木下武彦, 石垣友三, 秋田重人



### 背景

#### は日本の成長への必須資源

半導体、発光ダイオード、太陽電池パネルに使われ、

世界需要量の70%を日本が消費

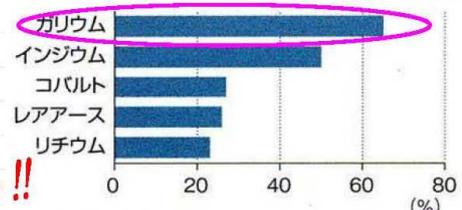
低CO<sub>2</sub>社会の実現は

アジアの共通課題

需要増加は確実に資源確保の必要

廃棄物からは未回収 **Our challenge !!**

世界消費量に占める  
日本の消費量の割合



(出所)日本金属経済研究所「クリティカルメタル2008」を一部改訂

課題 低品位資源からの効率的濃縮

環境負荷低減は必須

## 新技術の提案

Gaと選択的に親和する機能性界面活性剤

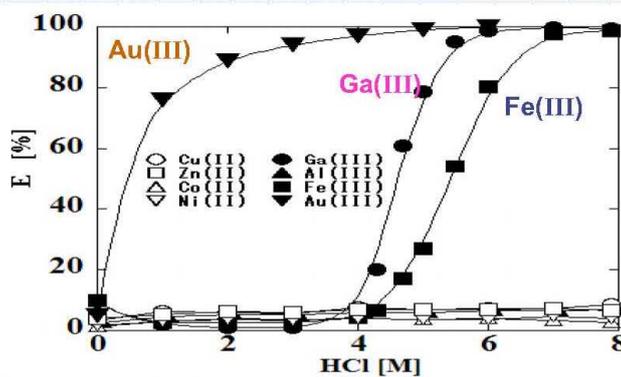
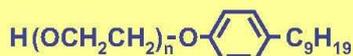
酸浸出液を起泡して泡沫分離

有機溶媒が不要となり、単一ユニットでの濃縮可能性  
環境負荷を大きく低減できる

標的金属を選択捕集する機能性界面活性剤により、  
溶媒抽出に代わる 有機溶媒フリーで 高性能・  
高効率な分離手法の開発

## Gaと選択親和する界面活性剤

PolyOxyethylene Nonyl Phenyl Ether, PONPE

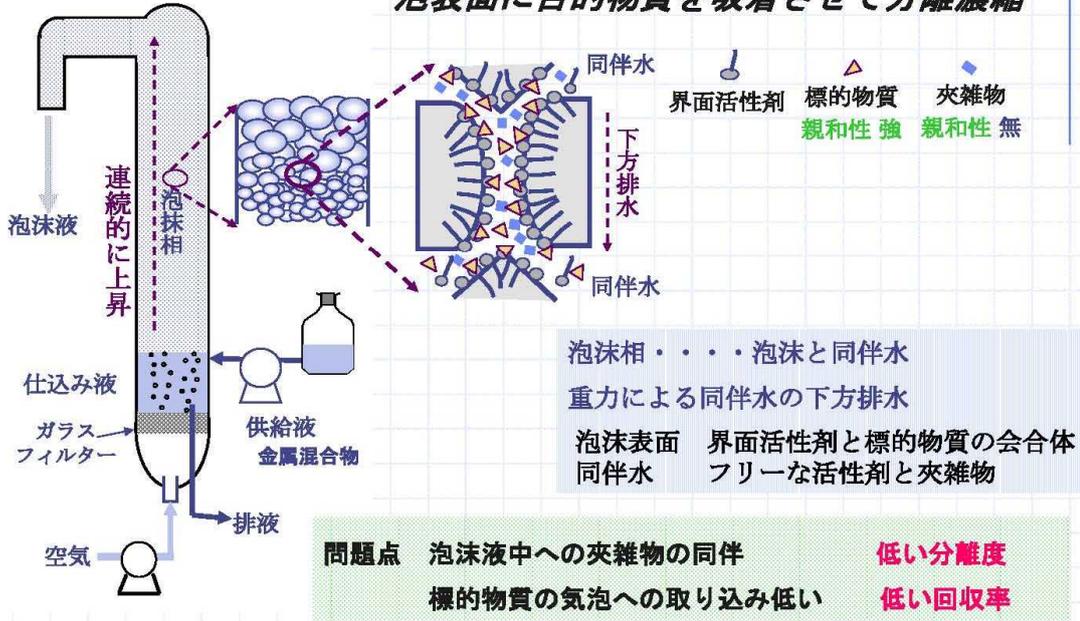


Au >> Ga > Fe >> Cu, Zn, Al, Co

## 泡沫分離法（従来技術）

5/13

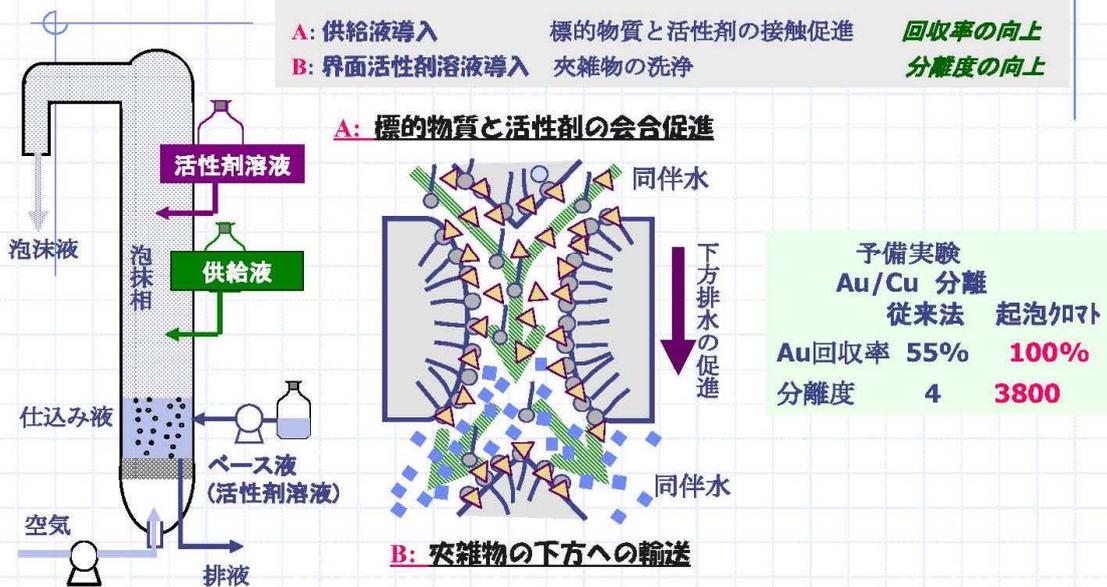
泡表面に目的物質を吸着させて分離濃縮



## 起泡クロマト

6/13

泡沫と同伴水の向流接触（垂直方向）を促進



## 目的

1. 泡沫相の操作因子と分離特性の関係

2. Ga分離に適した界面活性剤の探索

## 泡沫相の操作因子と分離特性

### 実験条件

塔径, 塔高: 30 mm, 800 mm

供給液: Ga, Fe, Cu, Zn 20 ppm, 0.35 cm<sup>3</sup>/min

操作モード: 従来型の泡沫分離  
起泡クロマト

洗浄液: 0.1 wt% PONPE 20 soln., 0.25 cm<sup>3</sup>/min

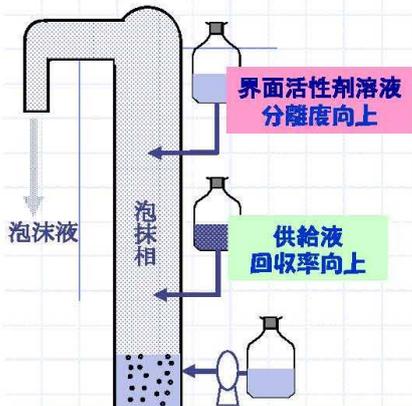
ベース液: 0.1 wt% PONPE 20 soln., 2.5 cm<sup>3</sup>/min

分析: ICP-AES

HCl濃度の変化による各金属の泡沫液中への回収率を調べる

# 起泡クロマトによる分離特性

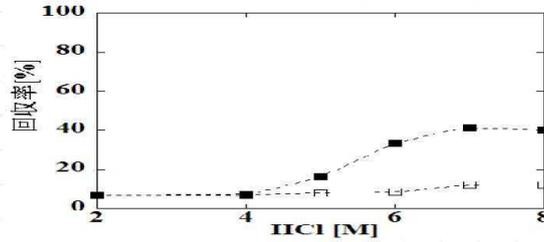
9/13



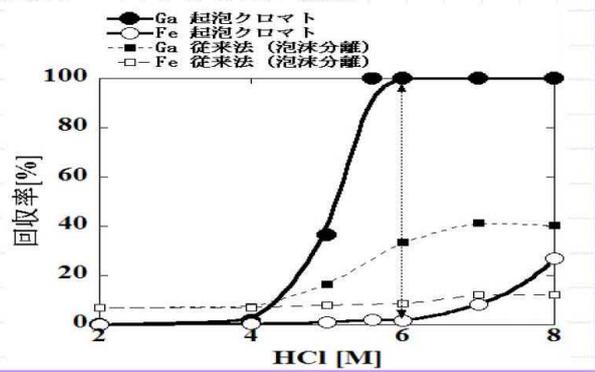
6 M HCl にて

	従来法	起泡クロマト
Ga 回収率	33 %	100 %
Ga/Fe 分離度	4	67
Ga/Cu 分離度	4	1250
Ga/Zn 分離度	4	1040

従来法によるGa/Fe分離

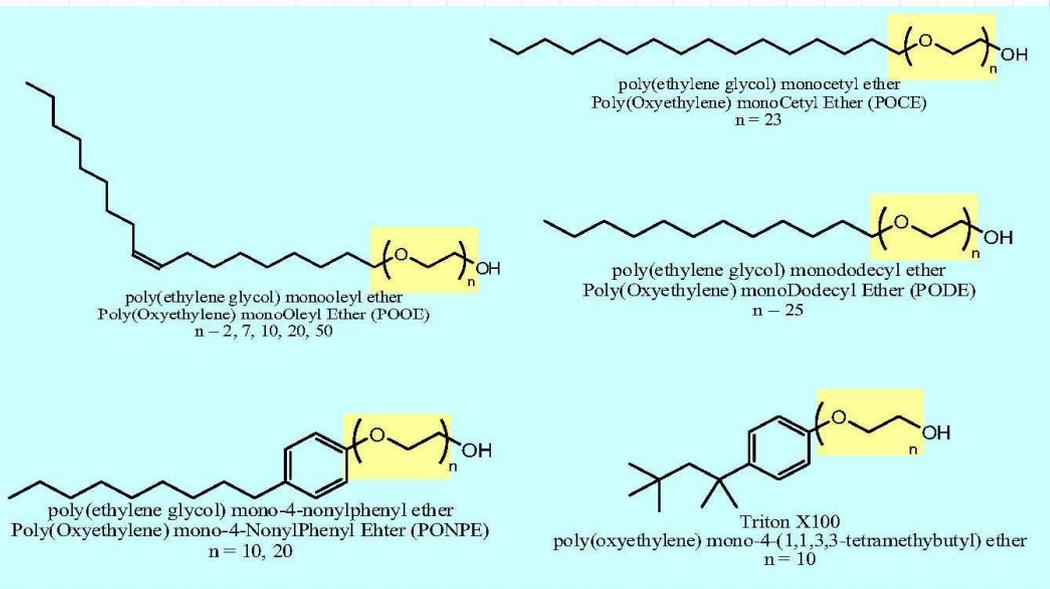


起泡クロマトによるGa/Fe分離



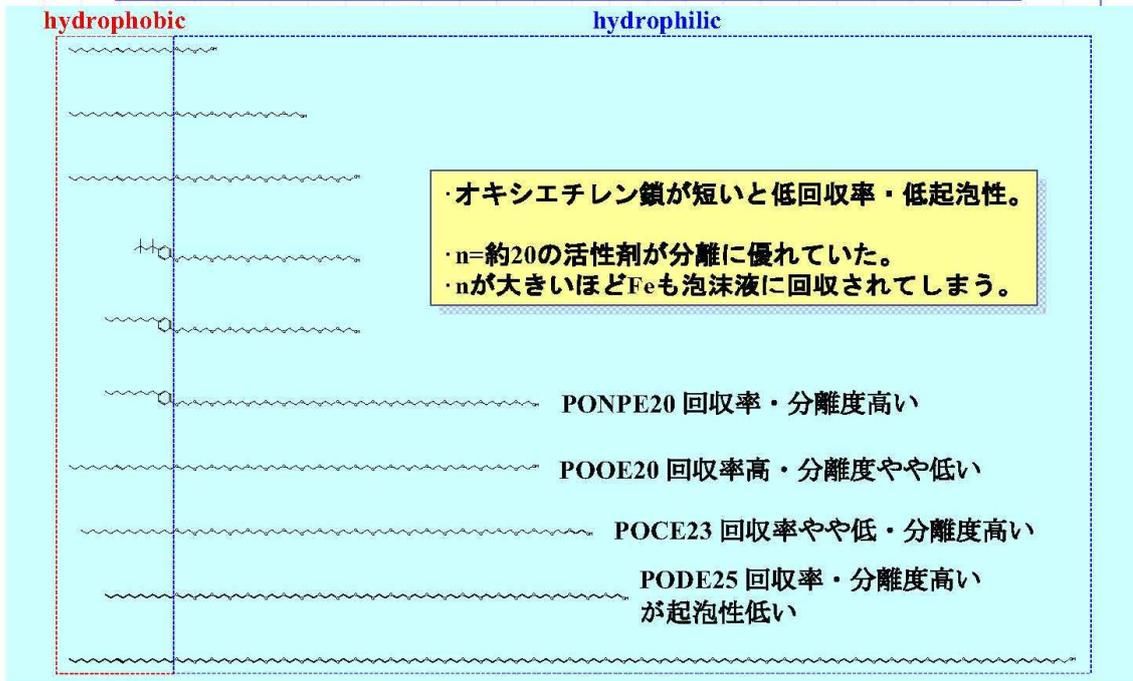
# 試験した界面活性剤の構造

10/13



## 各種界面活性剤のGa分離特性

11/13



## 各種界面活性剤の泡沫分離特性

12/13

	%Recovery Ga / Fe	Foaming	$\alpha$ Ga/Fe
POOE02	N.A.	poor	N.A.
POOE07	33/0.5	good	70
POOE10	63/1.1	good	65
POOPE10	61/2.2	good	28
PONPE10	51/1.1	good	59
PONPE20	100/1.5	good	67
POOE20	84/2.3	good	38
POCE23	66/0.5	good	136
PODE25	81/1.9	sufficient	56
POOE50	96/56	sufficient	1.7

・オキシエチレン鎖が短いと低回収率・低起泡性。

・n=約20の活性剤が分離に優れていた。

・nが大きいほどFeも泡沫液に回収されてしまう。

## まとめ

1. オキシエチレン(PEG)鎖を有する界面活性剤は鎖長と疎水基の種類に関らずGaに親和性を有する。
2. PEG鎖の鎖長を変化させて起泡クロマト分離を行い、Ga分離には鎖長 $n$ =約20のものが優れた分離特性を示した。
3. 起泡クロマト分離法において泡沫相への溶液導入という簡便な手法により、Gaの高回収率と高分離度を同時に達成できる条件を見出した。

## 7.3. 平成 22 年度公開シンポジウム 要旨集原稿

K22011

### 機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からのガリウムの 選択的回収

木下武彦、石垣友三、秋田重人（名古屋市工業研究所）

北川慎也（名古屋工業大学大学院 工学研究科 物質工学専攻）

二井 晋\*（名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物工学専攻）

\*代表研究者

#### 1. 緒言

ガリウム, Ga, は半導体、発光ダイオード(LED)や太陽電池パネルの製造に必須なレアメタルであり、日本の消費量は全世界の 70%に達しているが、廃棄物からの回収はほとんど進んでいない。既存の分離技術として溶媒抽出法があるが、ヒ素、インジウム、鉄との分離が困難で多段操作を要するという問題がある。

我々はこれまでに、目的金属と選択的に親和する界面活性剤を用いて、従来の泡沫分離法では達成できない高度な分離性能を発揮する、起泡クロマト（金属含有溶液および界面活性剤溶液を泡沫相に同時に連続的に滴下し、分離を向上させる分離法）を研究してきた<sup>1-5)</sup>。本手法では有機溶媒を用いない水系で操作でき、金属の捕集剤が泡沫により拡大された界面で作用するため試薬量を低減でき、低環境負荷である。また、溶媒抽出法での多段操作は通常、多大な床面積を要するミキサーセトラーで行われるが、本手法では塔型装置であり床面積を劇的に低減できる。さらに、シンプルな装置構成であるため幅広い規模での対応が可能で、分散型排出源にも大型固定排出源にも設置できる。

本研究は、簡便かつ高性能・高効率な泡沫分離法の開発を行い、塔型装置内を上昇する泡沫相を分離場ととらえて、分離に及ぼす各種の操作因子の影響を体系的に明らかにし、泡沫相の制御指針および実用的規模での装置設計の指針を得ることを目的とする。今年度は、Ga をより効果的に捕集する界面活性剤を探索・選定し、泡沫相の内部流動を制御して種々の操作因子が分離特性（回収率と分離度）に及ぼす影響について調べた。

#### 2. 実験

##### 2.1 界面活性剤の選定

Ga と親和性を有するポリオキシエチレン系の界面活性剤を 10 種選定した。それぞれ、poly(ethylene glycol) monooleyl ether (POOE) の PEG 平均付加モル数 (n 数) 2、7、10、20、50 の 5 種類、poly(ethylene glycol) monocetyl ether (POCE) の n 数 23、poly(ethylene glycol) monododecyl ether (PODE) の n 数 25、poly(ethylene glycol) mono-4-octylphenyl ether (POOPE) の n 数 10 および、poly(ethylene glycol) mono-4-nonylphenyl ether (PONPE) の n 数 10、20 の 2 種類、計 10 種類を東京化成社より購入し、精製せずに用いた。また参照試薬として TritonX100 を Sigma-Aldrich 社より取り寄せた。これら界面活性剤の構造を解析するとともに、泡沫クロマト分離実験への適用性のスクリーニングを行った。界面活性剤の分子量分布測定は溶離液にクロ

ロホルム、カラムに排除限界 4000 の Shodex 社製 K-802 を 2 本、標準物質としてポリエチレングリコール (PEG) (分子量 194~4250) を用いた Shodex 社製 GPC System-11 で行った。また、バリアン社製 Unity INOVA400 で核磁気共鳴測定を行うことにより構造を解析した。

## 2.2 Ga の起泡クロマト分離

用いた実験装置の概略図を図 1 に示す。2 種類の装置すなわち左図の従来型装置と、右の起泡クロマト分離装置を用いた。それぞれ塔長は 800 mm、塔径は 30 mm とした。従来法(左図)と比較した場合の本装置の特徴は、泡沫相にフィード (金属) 溶液と界面活性剤溶液をそれぞれ導入する点である。フィード液は、Ga、Fe、Zn、Cu をそれぞれ 20 ppm 含む塩酸溶液とし、溶液中の界面活性剤濃度を 0.10 wt% とした。なお、右図のフィード溶液中には界面活性剤を含まず、界面活性剤溶液と分離塔底部に導入するベース液には金属を含まない。一方、左図の従来型装置では、ベース液に界面活性剤と金属を両方含んでいる。両装置とも塔底部から空気を導入して泡沫相を発生させ、塔上部から泡沫を回収した。実験は全て室温にて連続操作で行い、定常状態に達した後、測定を開始した。泡沫液および排液を所定の時間間隔で採取し、希釈後、ICP 発光分光分析装置にて金属濃度を測定した。

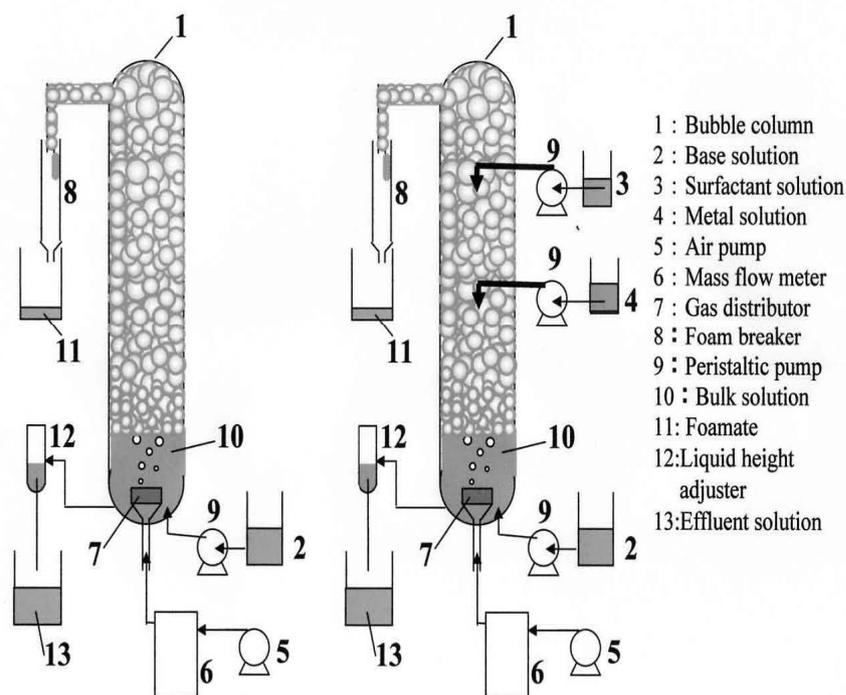


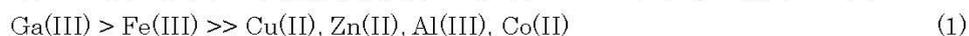
図 1 従来の泡沫分離装置(左)および起泡クロマト分離装置 (右) の概略図

## 3. 結果および考察

### 3.1 界面活性剤の選定

Kinoshita らの報告<sup>6)</sup>によると、ポリオキシエチレン系の非イオン性界面活性剤として、異なるオキシエチレン鎖長を持つ poly(ethylene glycol) mono-4-nonylphenyl ether(PONPE)を用いた溶媒抽出では、程度の差はあるもののオキシエチレン鎖長に関わらず全ての界面活性剤において

Ga が抽出されることが示されている。また、予備検討によりポリオキシエチレン系の界面活性剤の疎水基を変化させた場合にも、Ga の抽出能を示したことから、これらの活性剤はオキシエチレン鎖長と疎水基の種類によらず、Ga の抽出能を示すことがわかった。オキシエチレン鎖を持つ界面活性剤に対する金属の親和性は高塩酸濃度域(8 M 以下)において、以下の傾向を示す。



この結果より、オキシエチレン鎖を有する界面活性剤を用いて、高い塩酸濃度の条件下で分離を行う場合には、夾雑物質として主要なものは Fe(III) であることがわかる。

表 1 に、選定した界面活性剤の名称と式量(FW)および、疎水基部分の FW を分子全体の FW で割った値を疎水率として定義した値を示し、試薬名称を表す構造を図 3 にまとめた。我々がこれまで用いてきた PONPE20 と近い疎水率を持つ界面活性剤は POCE23、POOE20、POCE23 であった。

表 2 に、これらの界面活性剤の分子量分布測定の結果を示す。多くの場合で FW よりも数平均分子量  $M_n$  の方が大きかった。これは溶液中で標準物質の PEG 分子が糸まり状になるのに対し、界面活性剤では極性の違いから PEG の糸まりから疎水基部分が飛び出したような形状となり、結果として排除体積が大きくなるためと考えられる。GPC および  $^1\text{H-NMR}$  測定を行い各界面活性剤の構造を解析した結果、図 3 の構造と実際の界面活性剤の構造が異なるものがあることがわかった。図 4 に、名称と異なる構造を持つ界面活性剤を示す。POOE は、異なるアルキル鎖を持つ化合物の混合物であり、TritonX100 は POOPE と同じ構造であった。また、PONPE のアルキル鎖は直鎖でなく様々に分岐していることがわかった。

表 1 各種界面活性剤の式量と疎水率

No.	Surfactant	n	Abbrev.	FW	FW for hydrophobic part	Hydrophobic ratio
1	poly(ethylene glycol) monooleyl ether	2	POOE02	357	251	0.71
2	poly(ethylene glycol) monooleyl ether	7	POOE07	577	251	0.44
3	poly(ethylene glycol) monooleyl ether	10	POOE10	709	251	0.35
4	poly(ethylene glycol) monooleyl ether	20	POOE20	1150	251	0.22
5	poly(ethylene glycol) monooleyl ether	50	POOE50	2471	251	0.1
6	poly(ethylene glycol) monocetyl ether	23	POCE23	1256	225	0.18
7	poly(ethylene glycol) monododecyl ether	25	PODE25	1288	169	0.13
8	poly(ethylene glycol) mono-4-octylphenyl ether	10	POOPE10	647	189	0.29
9	poly(ethylene glycol) mono-4-nonylphenyl ether	10	PONPE10	661	203	0.31
10	poly(ethylene glycol) mono-4-nonylphenyl ether	20	PONPE20	1101	203	0.18

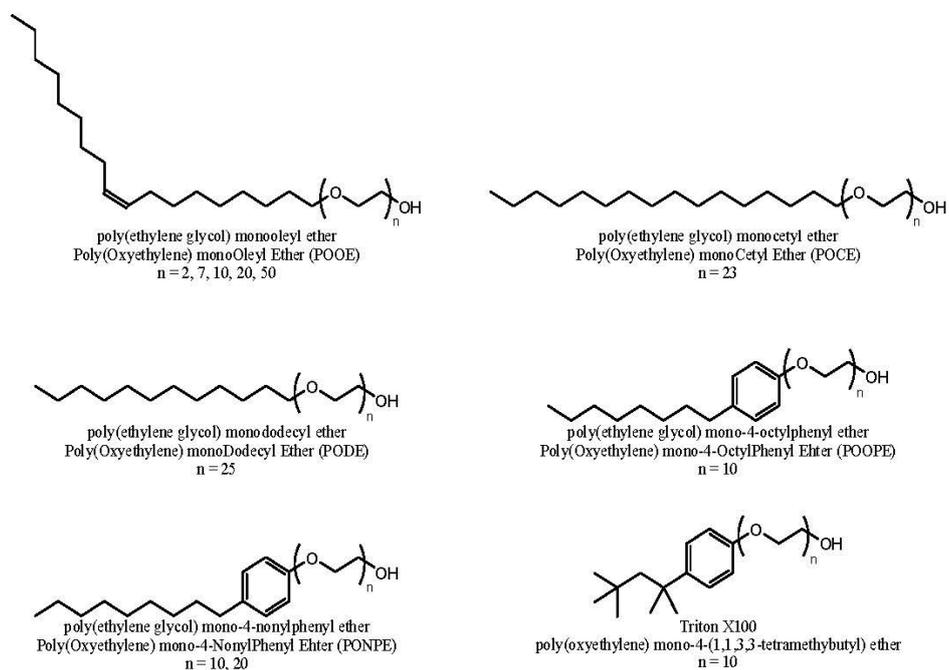


図3 試薬名から推定される界面活性剤の構造

表2 GPC測定から求めた分子量および分離結果

No.	Abbrev.	FW	Mn	Mw	Mp	Mw/Mn	Ga/Fe 回収率	Ga/Fe 分離度
1	POOE02	357	588	676	373	1.15	N.A.	N.A.
2	POOE07	577	1024	1162	1242	1.13	33% / 0.5%	70
3	POOE10	709	1177	1316	1409	1.12	63% / 1.1%	65
4	POOE20	1150	2004	2241	2311	1.12	84% / 2.3%	38
5	POOE50	2471	4837	5123	5033	1.06	96% / 56%	1.7
6	POCE23	1256	2160	2391	2479	1.11	66% / 0.5%	136
7	PODE25	1288	1200	1307	1354	1.09	81% / 1.9%	56
8	POOPE10	647	911	983	1013	1.08	61% / 2.2%	28
9	PONPE10	661	971	1053	1100	1.08	51% / 1.1%	59
10	PONPE20	1101	1717	1880	1893	1.09	100% / 1.5%	67

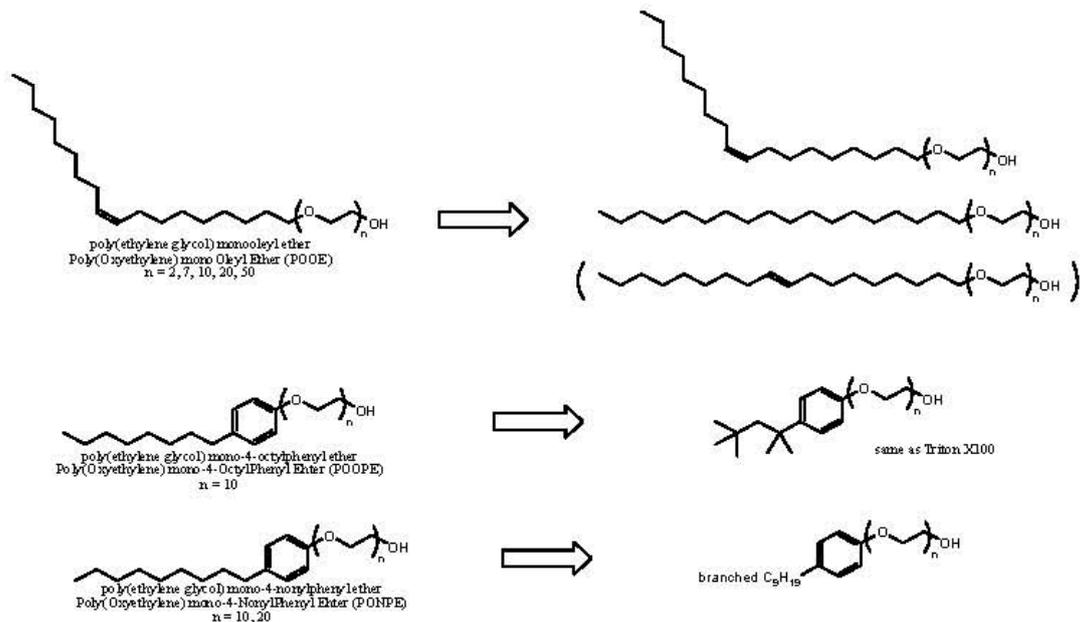


図4 界面活性剤の実際の構造

### 3.2 Ga の起泡クロマト分離

界面活性剤として PONPE20 を用いて、従来型と起泡クロマト分離実験を行い、Ga の分離特性を調べた。図5に塔頂からの泡沫液中に回収された金属イオンの割合である回収率について、起泡クロマト分離の結果を実線で、従来型の泡沫分離実験の結果を点線で示す。空気流量、フィード液流量および界面活性剤溶液流量はそれぞれ 50, 0.35, 0.25  $\text{cm}^3/\text{min}$  とした。Cu(II)と Zn(II)の回収率は全ての HCl 濃度領域で 0.5 %未満であり、図中には Ga(III)と Fe(III)の回収率を示した。

起泡クロマト分離法では、Ga(III)は HCl 濃度 4 M から回収率が増加し、6 M 以上でほぼ 100 %の回収率を達成した。Fe(III)は実線の場合 6 M を境に回収率が増加し 8 M で 27 %であった。高い回収率を達成でき、分離も良好な条件として HCl 濃度を 6 M と選定した。この条件での Ga(III)/Cu(II) および Ga(III)/Zn(II)の分離度 (回収泡沫中の両金属の濃度比) は、それぞれ 1250 と 1040 と十分高く、Ga(III)/Fe(III)の分離度は 67 であった。

従来型の泡沫分離法では、HCl 濃度 4 M 以下の領域でも Ga(III)、Fe(III)の双方の回収率は 7% となり、PONPE に選択的に吸着したのではなく、泡沫に同伴されて回収された液により移動

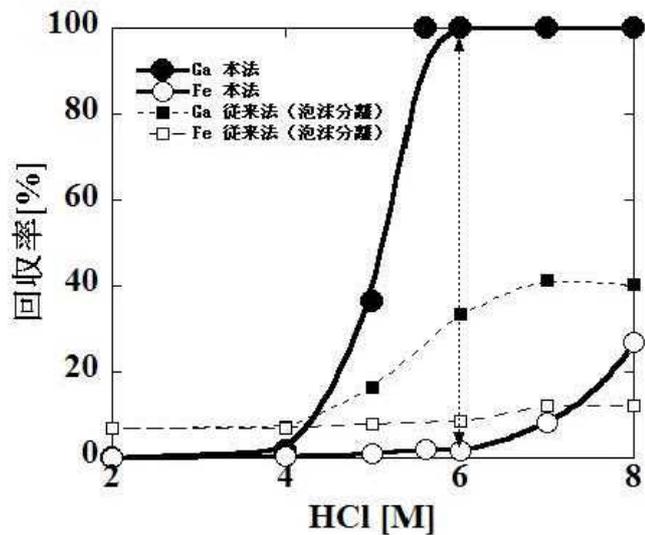


図5 HCl 濃度を变化させた場合の金属イオン回収率

したと考えられる。Ga(III)の回収率は4 Mを境に上昇するが、最大で40 %であった。この場合のGa(III)/Fe(III)の分離度は4.4であり、Ga(III)/Cu(II)およびGa(III)/Zn(II)の分離度も4.4であった。

従来法に比較して、本法によりHCl濃度を6 Mで操作することで、Ga(III)をほぼ完全に回収し、高いGa(III)/Fe(III)の分離度が得られた。

### 3.3 種々界面活性剤によるGaの分離特性

表1で示した10種の界面活性剤を用いて、図2の起泡クロマト分離の条件で実験を行った。各界面活性剤についてGa(III)およびFe(III)の回収率とGa(III)/Fe(III)の分離度を表2に示す。

POOE02は塩酸溶液中で溶解せず実験不能であった。POOE系ではn数が大きいほどGa(III)回収率は向上するが、Fe(III)回収率も増加して、POOE50では56 %となり分離が低かった。PEG鎖が長いほどPOOEの分離度は低下し、最大値はPOOE07の70であった。またPONPE系もn数が大きくなるにつれてGa(III)とFe(III)の回収率が両方とも増加する傾向が見られた。

PEG鎖長について見ると、n=10のPOOE10、POOPE10、PONPE10については、Ga(III)およびFe(III)の回収率はそれぞれ60 %前後、1 %前後で似た値が得られた。またn=約20のPOOE20、POCE23、PODE25およびPONPE20では、n=10の界面活性剤よりもGa(III)回収率が高い傾向にあった。以上の結果より、PEG鎖長には分離に適した範囲があることがわかった。

これらの界面活性剤の中で、POCE23で最も高いGa(III)/Fe(III)の分離度136が得られたが、Ga(III)の回収率は66 %と若干低いものであった。一方、Ga(III)をほぼ100 %回収できたPONPE20での分離度は67であり、これも十分に高い値とは言えない。今後、より操作に適した界面活性剤の探索・開発を行う予定である。

## 4. まとめ

●オキシエチレン(PEG)鎖を有する界面活性剤は鎖長と疎水基の種類に関らずGaに親和性を有する。

●起泡クロマト分離法において泡沫相への溶液導入という簡便な手法により、Gaの高い回収率と高い分離度を同時に達成できる条件を見出した。

●PEG鎖の鎖長を変化させて起泡クロマト分離を行い、Ga分離に最適な鎖長の範囲がある。

### 【参考文献】

- 1) “Novel operational method of continuous foam separation of gold – injection of metal and/or surfactant solutions into rising foam bed –”, *Sep. Purif. Technol.* 52(2), pp.357-362(2006).
- 2) “Continuous foam separation of metals enhanced by down-flowing surfactant solution from column top”, *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Design*, 85, A2, pp.229-233(2007).
- 3) “泡沫分離法に関する研究開発” 名古屋市工業研究所 研究報告 No.92, pp.1-7(2007).
- 4) “連続向流操作による金属イオン泡沫分離の高度化” *分離技術*, No.208, pp.15-19(2009).
- 5) “泡沫分離法および泡沫分離装置” 特許第4500910号
- 6) “Solvent extraction of gallium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues”, *Sep. Purif. Technol.* 37, pp.127-133(2004).



## 第2部

平成23年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業

研究報告書

機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる  
廃棄物からのガリウムの選択的回収 (K2325)

平成24年 4月

補助事業名	平成 23 年度環境研究総合推進費補助金研究事業
所管	環境省
国庫補助金	6,680,000円
研究課題名	機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からのガリウムの選択的回収 (K2325)
研究期間	平成 23 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日
研究代表者	二井 晋 (名古屋大学)
共同研究者	木下武彦・柴田信行・石垣友三・秋田重人 (名古屋市工業研究所)、 北川慎也 (名古屋工業大学)

## 英語概要

研究課題名 : Selective recovery of gallium by foam chromatography from industrial wastes

研究代表者 : Assoc. Prof. Susumu Nii *Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan.*

共同研究者 : Dr. Takehiko Kinoshita, Mr. Yuzo Ishigaki, Mr. Nobuyuki Shibata, Dr. Shigendo Akita, *Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta, Nagoya 456-0058, Japan.*

Assoc. Prof. Shinya Kitagawa, *Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan.*

要旨 : An excellent separation of gallium from a multi metal-ions mixture was achieved with a method of 'Foam Chromatography' using a highly selective affinity between gallium ion and the surfactant, PONPE20. Under optimized operation condition, separation factors of gallium against a metal exceeded 5000. The major contaminant was found to be Fe(III). The reduction of Fe(III) to Fe (II) was effective to enhance the separation between Ga and Fe. Applicability of foam chromatography to an industrial waste was studied with using the residue of zinc refinery as a source of Ga. The leaching solution contains Ga, Fe, Zn, Al, As, In and Cu, and Ga concentration was low as 12 ppm. By applying foam chromatography, 100% recovery of Ga and remarkably high separation factors of Ga against a metal were attained. Furthermore, the separation performance was improved by increasing the column diameter from 30 to 60 mm. Separation factors of Ga/Fe and Ga/Cu in the bigger column were more than five times of those in the smaller one even if the recovery percentage of gallium for both cases was 100%. Enrichment ratio of Ga was as high as 66 while the ratio was 4 for the smaller column. Foam chromatography has a remarkable merit to use the wider column. An analytical method was developed to evaluate the interaction between metal ions and the surfactant in highly acidic solution. The method uses a monolith column loaded with PONPE, whose pressure drop is low enough for enabling a gas-pressure driven flow system.

キーワード : gallium, foam separation, surfactant, zinc refinery residue

## 目次

1. 研究目的	1
1.1 背景	2
1.2 起泡クロマトの原理と H22 年度の成果	2
1.3 目的	7
2. 研究方法	10
2.1 アスコルビン酸を添加した金属溶液(合成溶液)を用いる起泡クロマト分離 (小径塔)における Ga/Fe 分離度の向上	11
2.2 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からの Ga の分離回収	11
2.2.1 亜鉛精錬残渣の浸出	11
2.2.2 小径塔を用いた起泡クロマト分離	13
2.3 二重結合を水添した界面活性剤を適用した起泡クロマト分離(小径塔)	13
2.4 装置のスケールアップ(塔径の拡大)による Ga 分離への影響	17
2.5 低圧高速液体クロマトグラフィーによる金属イオンと界面活性剤の相互作用 の評価	19
2.5.1 ST-DVB 共重合体低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの調製	19
2.5.2 ST-DVB 共重合体ポリマーモノリスカラムの評価	20
2.5.3 LP-HPLC を用いた界面活性剤と金属イオンとの相互作用の評価	20
3. 結果及び考察	24
3.1 アスコルビン酸を添加した金属溶液(合成溶液)を用いる起泡クロマト分 離(小径塔)における Ga/Fe 分離度の向上	25
3.2 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からの Ga 分離回収	25
3.2.1 亜鉛精錬残渣の浸出	25
3.2.2 小径塔を用いた起泡クロマト分離	28
3.3 二重結合を水添した界面活性剤を適用した起泡クロマト分離(小径塔)	31
3.4 装置のスケールアップ(塔径の拡大)による Ga 分離への影響	36
3.4.1 大径塔を用いた Ga の起泡クロマト分離	36
3.4.2 大径塔と小径塔の性能比較比較	36
3.4.3 泡沫相内液流れの可視化	39
3.5 低圧高速液体クロマトグラフィーによる金属イオンと界面活性剤の相互作用 の評価	42
3.5.1 ST-DVB 共重合体低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの開発	42
3.5.2 LP-HPLC を用いた金属イオンの分離	42
4. 結言	48

5. 謝辞	50
6. 参考文献	52
7. H23 年度の成果	57
8. 参考資料	59
8.1 発表資料 [平野ら、第 18 回クロマトグラフィーシンポジウム]	60
8.2 講演予稿 [平野ら、日本分析化学会 第 60 年会]	61
8.3 発表資料 [木下ら、化学工学会 第 43 回秋季大会]	62
8.4 発表資料 [石垣ら、第 60 回高分子討論会]	63
8.5 講演予稿 [二井、第 30 回溶媒抽出討論会]	64
8.6 発表資料 [柴田ら、第 30 回溶媒抽出討論会]	66
8.7 発表資料 [木下ら、第 16 回資源循環型ものづくりシンポジウム]	67
8.8 発表資料 [木下ら、環境省科研費レアメタル特別枠委員会]	75
8.9 資料 [平成 23 年度循環型社会形成推進事業 事前評価コメント]	81

## 1. 研究目的

## 1.1 背景

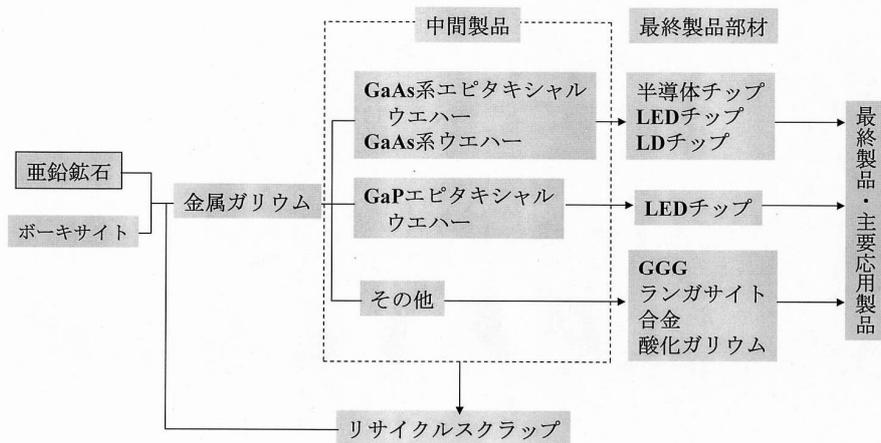
ガリウムは材料革新を象徴する元素の一つであり、近年の需要量は1982年に25 t、1991年に61~65 t、2008年には230 tに達し<sup>1)</sup>、急激な増加を示している。この量は全世界需要量の70%を占め、ガリウムは我が国の成長に必須なレアメタルと言える。主な用途は図1に示されるように化合物半導体が大半で、これらは6 ナイン(99.9999%)以上の高純度精製物から製造される、ヒ化ガリウム(GaAs)、リン化ガリウム(GaP)、窒化ガリウム(GaN)である。これらの化合物の単結晶が、発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)、高周波用各種電子デバイス、ホール素子、太陽電池などとして、携帯電話、通信施設、各種電気製品に組み込まれている。1990年代では光通信用の半導体レーザー、レーザーダイオード、太陽電池などに用いられたが、今日では携帯電話用の電子デバイスとして多く用いられ、高性能携帯電話の第3世代、3.5世代の普及がガリウムの需要を後押ししている<sup>1)</sup>。また、今後の自然エネルギー利用拡大の必要性から太陽電池の需要増加は確実で、さらに省エネの点からLEDの利用が急速に伸びると推測される。マイナーな用途として、歯科合金、希土類磁石の添加剤、超伝導材料、蛍光体、磁気バルブメモリー、ディーゼルエンジン排ガス処理触媒、スキーワックスなどがある<sup>1)</sup>。ガリウムは、製造工程からのスクラップからリサイクルされる割合が60%と比較的大きい元素であるが、廃棄物からの回収は行われておらず、携帯電話や家電品を「都市鉱山」と見立てた資源回収技術の開発が求められている。

回収技術を論ずるに先立ち、現在のガリウム製造方法を概観する。ガリウムは亜鉛やアルミニウム精錬残渣から副産物として製造される。国内企業の亜鉛精錬および製錬残渣処理のプロセスをそれぞれ図2, 3に示す。各工程で発生する残渣は集約され、図4に示すプロセスによりガリウムとインジウム(In)に分別されて各金属が回収されている。中核となる分離技術は有機溶媒を使用する溶媒抽出法(SX)であり、共存物質であるヒ素(As)、インジウム、鉄(Fe)を分離するため多段操作が行われる<sup>2-10)</sup>。特に有毒なAsは低沸点であり、揮散を避けるためにも回収プロセスのクロード化を必要とする。また、現状では工業的に利用できる抽出試薬は少数に限られており、目的物質に対して高い選択性を持つ安価な抽出試薬の開発は重要な課題となっている。

都市鉱山からの「採掘」実現の鍵を握るのは分離技術であり、高分離、高選択、低環境負荷であることが求められ、なおかつ濃縮など付加的な効果を持つことが望ましい<sup>11,12)</sup>。そこで我々は、溶媒抽出の問題点を克服するための新たな手法として、希薄溶液からの濃縮回収に優れ、界面活性剤を用いる有機溶媒フリーな操作を特長とする泡沫分離法に着目し、これに基づく新たな分離法を提案してガリウムの回収を検討してきた。

## 1.2 起泡クロマトの原理と H22 年度の成果

泡沫分離法は、浮遊選鉱、紙のリサイクル工程でのトナー除去である脱墨、工業排水の清澄化などの、水溶液系における粗分離法として工業的に用いられている<sup>13-25)</sup>。この手法を水溶液中の金属イオンの選択分離へ展開しようとする試みが行われ、標的物質に特異的に相互作用する界面活性剤・捕集剤の探索や開発研究が行われてきた。しかし、以下の2つの理由により標



出典：2006年度版 レアメタルリサイクル市場の現状と今後の方向性 99P  
株式会社 トータルビジョン研究所

図1 ガリウムの国内マテリアルフロー

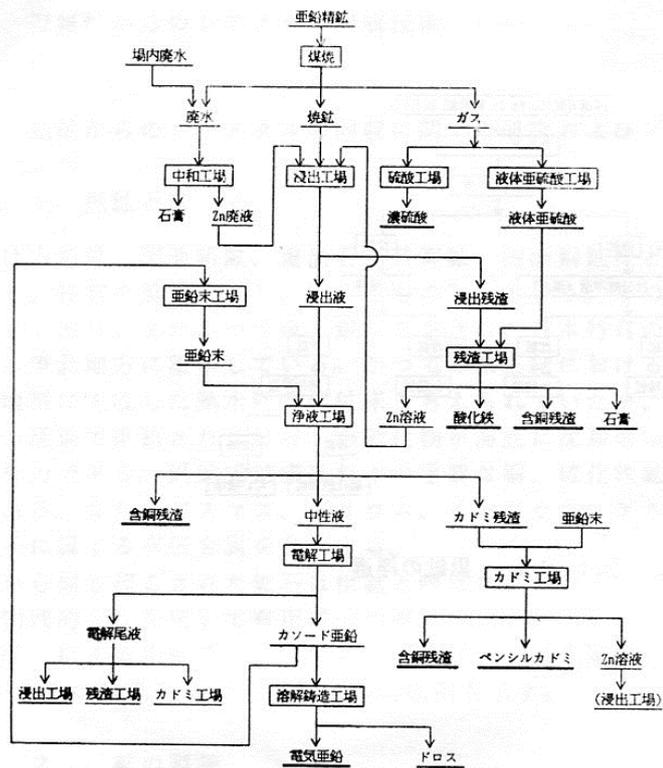


図2 亜鉛精錬フローチャート

(出典：化学工学会 プロジェクト研究会「レアメタルの有効利用プロセス研究会」第一期研究成果報告書 平成3年8月 76P)

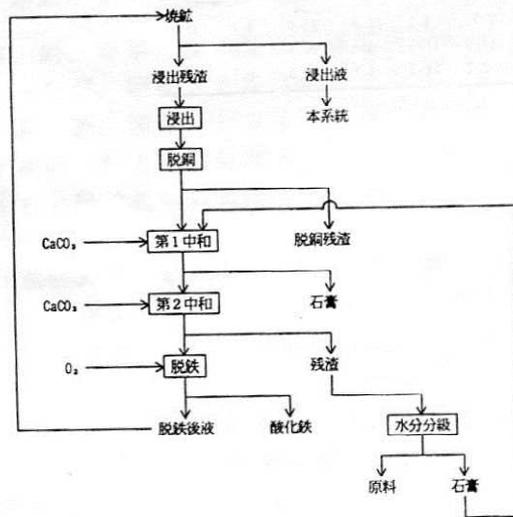


図3 亜鉛精錬残渣の処理フローチャート

(出典：化学工学会 プロジェクト研究会「レアメタルの有効利用プロセス研究会」第一期研究成果報告書 平成3年8月 pp.76)

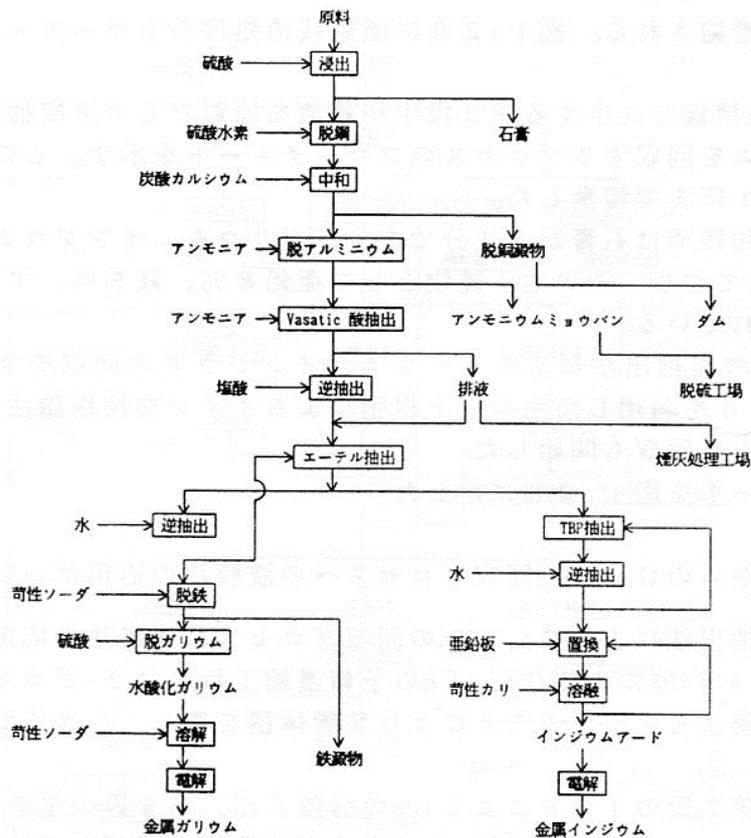


図4 Ga と In の溶媒抽出プロセス

(出典：化学工学会 プロジェクト研究会「レアメタルの有効利用プロセス研究会」第一期研究成果報告書, 平成3年8月 pp.78)

的物質の分離性能は十分に高いレベルに達していなかった<sup>25)</sup>。

- a) バルク液中の気泡界面において標的物質と界面活性剤・捕集剤との会合が充分でないため、標的物質の回収率が低い。
- b) 泡沫相において、泡沫の間隙に存在する同伴水は重力により下方へ排水されるが、泡沫の上昇とともに同伴水が減少することで排水の効果が低減し、泡沫間に水分が残留する。この残留水中にはバルク液中と同濃度で夾雑物が存在するため、気泡表面で標的物質が界面活性剤と相互作用しても、泡沫の回収液には夾雑物が含まれ金属イオン間の相互分離が不十分である。

Kinoshita らが提案している起泡クロマト(Foam Chromatography or Continuous Counter-current Foam Separation [CCFS])<sup>11,25-33)</sup>によれば、泡沫相に金属溶液ならびに界面活性剤溶液を直接導入するという極めて簡便な手法により、これらの問題点を同時に克服して標的物質の高回収率・高選択性の両立が達成できる。この手法は、上昇する泡沫と同伴水の下方流の間での積極的な気液向流接触の促進により実現される(図 5 参照)。まず、金属溶液を泡沫相に直接導入することで、膨大な吸着面積を有する泡沫表面と標的溶質との連続的な向流接触が極めて短い拡散距離で起こり、高速・高効率な吸着が実現され回収率が飛躍的に向上する。さらにその上部に界面活性剤溶液を導入することにより、同伴水中の夾雑物を下方に移動させるため選択性が向上する。加えて、この界面活性剤溶液の導入は界面活性剤と水分の補給により、泡沫相を安定化する効果も有する。

泡沫相の標的物質と夾雑物の移動を詳細に検討すると、泡沫表面は同伴水と逆向きに移動し、塔上部で目的物とともに次々と回収され消滅する。本系は界面活性剤の供給と起泡により泡沫表面が連続的に生成されて操作が持続可能なので、泡沫表面を固定相、同伴水を移動相とする移動床型の液体クロマトグラフィーとも見なせる。

気液界面より連続的に発生する泡沫は、分離塔内を上昇して泡沫相を形成する。その一方で、泡沫相へ導入された金属溶液は、滴下と同時に塔半径方向に拡散しながら相内の下方流を促進させる。ここで、下方流に含まれる標的物質の一部は、泡沫表面の界面活性剤に出会うと泡沫表面に吸着される。そして、下方流が次の新たな泡沫表面と接触すると、残りの標的物質の一部がその表面に吸着され、さらに次の新たな泡沫表面でも同様な現象が起こる。この吸着は下方流中の標的物質が全て吸着されるか、残りの標的物質を含む下方流が塔底部のバルク液に到達するまで、繰り返し行われる。気液流量を適切に設定することで、バルク液に到達する下方流中の標的濃度をゼロにして、全ての標的を泡沫表面に吸着させることで、完全回収が可能となる。一方、夾雑物は界面活性剤に吸着されないため、下方流が強まると表面から排除され、下方流に同伴されてバルク液へと排出される。

このように連続向流接触する泡沫と下方流の挙動は、連続的な多段溶媒抽出と比較することができる。図 6 に起泡クロマトと SX の装置構成を対比して示す。起泡クロマトの泡沫相は、下から順に標的金属イオンの吸着・洗浄・濃縮の 3 つのゾーンとして機能している。吸着ゾーンは金属溶液の導入位置以下の領域で、標的物質が吸着される。このゾーンは SX での正抽出



に対応する。洗浄ゾーンは界面活性剤溶液の導入位置以下の領域で、SX では洗浄工程（不純物をターゲットとした逆抽出工程）に相当する。濃縮ゾーンは界面活性剤溶液の導入位置以上の領域であり、下方排水による標的金属の濃縮が行われる。この濃縮ゾーンは重力により SX よりも大幅に簡単な操作で濃縮を可能とする。以上より、起泡クロマトは有機溶媒フリーで、SX の連続多段操作を単一の装置で実現した、他に類を見ない極めて画期的な分離法である。

平成 22 年度に得られた成果<sup>32)</sup>を以下にまとめる。金やガリウムなどの特定金属に相互作用する非イオン性界面活性剤<sup>10,34-48)</sup>を用いて、各操作因子が分離に与える影響を調査した結果、向流接触する気液流量と界面活性剤への溶質の相互作用の度合いとのバランスを調節することで、分離の最適制御が可能であることがわかった。

- 1) ポリオキシエチレン系の非イオン性界面活性剤は、オキシエチレンユニット数と疎水性基の種類に関わらず高塩酸濃度水溶液において Ga(III)と相互作用する。
- 2) これらの界面活性剤を用いて起泡クロマトにて Ga(III)回収を試みた場合、主な夾雑物は Fe(III)であり、Cu(II)や Zn(II)等とはほとんど相互作用しないため容易に分離できる。
- 3) 市販されている 10 種の界面活性剤を用いて、Ga(III)含有溶液からの起泡クロマト分離を実施したところ、起泡性・泡沫安定性および Ga(III)/Fe(III)の分離とのバランスの観点から、平均ポリオキシエチレンユニット数が 20 である PONPE20 (poly(oxyethylene) nonylphenyl ethers, HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) が最適であった。
- 4) 20 ppm の Ga(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II)を含む塩酸溶液を用いて、PONPE20 による起泡クロマト分離を実施し、各種操作因子の影響を調査した。各金属の回収率や Ga(III)と他の金属との分離度ならびに Ga(III)濃縮比を評価項目として、その最適分離条件（表 1 参照）を見出した。その結果、従来の泡沫分離法ならびに PONPE を抽出試薬とした SX の正抽出と比べて、極めて高い分離性能を発揮することを確認した（Ga(III)完全回収下における Ga(III)/Fe(III)分離度として、SX の 1.2 に対して起泡クロマトで 67 を得た）。

### 1.3 目的

本研究の全体的な目的は、金属イオン混合溶液からのガリウム分離において、SXに代わる簡便かつ高性能・高効率で環境に優しい分離法として、泡沫相を分離場ととらえる起泡クロマトを開発し、分離に及ぼす各種の操作因子の影響を体系的に明らかにして泡沫相の制御指針を確立するとともに実用的規模での装置設計を行うことである。

H22 年度の成果を踏まえ、H23 年度は分離度をさらに向上させるための方策や実試料を用いた分離性能の実証ならびに、実用的規模への展開に向けた塔径の拡大による分離性能への影響について検討することを目的とする。さらに、PONPE による金属捕集機構を解明するため、界面活性剤と金属イオンの相互作用を評価する手法の開発を行った。

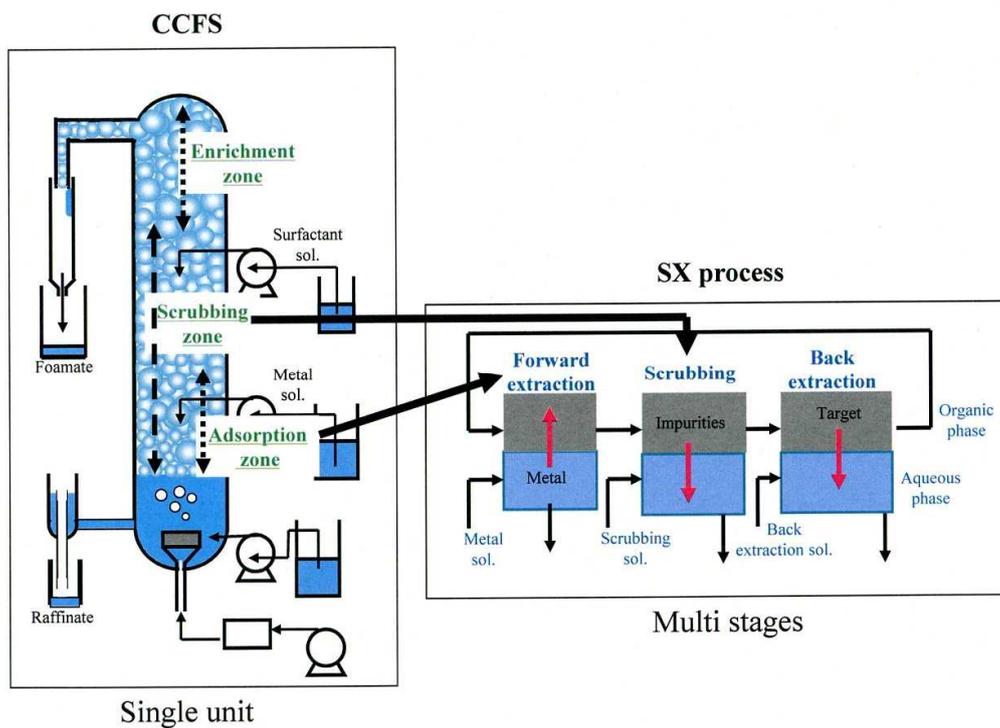


図 6 起泡クロマト（左、CCFS）と溶媒抽出（右、SX）の装置構成の比較

H23 年度に行った検討項目を以下に列挙する。なお本報告書では、泡沫相に導入する金属含有溶液の名称について、合成溶液と亜鉛精錬残渣浸出液での実験結果の混同を避けるため、前者の溶液を**金属溶液**、残渣浸出液を**フィード溶液**と呼び、区別する。

- 1) 金属溶液(へのアスコルビン酸添加による Ga/Fe 分離度の向上
- 2) 亜鉛精錬残渣の定性分析・塩酸浸出ならびにフィード液の調製
- 3) 残渣浸出液より得られたフィード液を用いたガリウムの起泡クロマト分離ならびに溶媒抽出結果との比較
- 4) 二重結合を水添した界面活性剤による起泡クロマト分離

以上の実験においては H22 年度に用いた塔径 30 mm の塔(小径塔)を用いて実施した。

- 5) 装置の塔径拡大(塔径 60 mm : 大径塔)による Ga 分離への影響
- 6) 低圧高速液体クロマトグラフィーによる金属イオンと界面活性剤の相互作用の評価法の開発

## 2. 研究方法

## 2.1 アスコルビン酸を添加した金属溶液(合成溶液)を用いる起泡クロマト分離(小径塔)における Ga/Fe 分離度の向上

Ga(III)、Fe(III)、Cu(II)および Zn(II)を各 20 ppm 含む 6 M 塩酸溶液 100 cm<sup>3</sup> に、アスコルビン酸を 0.35 g 添加して攪拌・溶解させた合成溶液を金属溶液として、PONPE20 による起泡クロマト分離に用いた。この実験は H22 年度の研究で使用した塔径 30 mm の小径分離塔 (図 7 参照) を用いて、最適分離条件下 (表 1 参照) にて実施した。分離操作の手順は H22 年度報告書で示したものと同様であり、以下に記す。分離塔下部にガス分散器として焼結ガラスフィルター(G1)を設置した。空気ポンプにより空気をガス分散器に導入し、塔下部に形成されたバルク液界面から泡沫を連続的に発生させた。バルク液高さをガス分散器上面基準からの高さ 100 mm に保つため、塔下部より排液を行った。泡沫相はバルク液界面から連続的に発生して塔内を上昇し、塔上部に配置された破泡部を通過後に液体として回収され、この液を泡沫液と呼ぶ。分離塔に導入する溶液は、バルク液を形成させるために塔下部に導入するベース溶液、泡沫相に直接導入する金属溶液、およびその上部に導入する界面活性剤溶液の 3 種類である。ベース溶液は金属を含まず、PONPE20 の塩酸溶液である。金属溶液は界面活性剤を含まない塩酸溶液である。また界面活性剤溶液はベース溶液同様に金属を含まない。金属溶液ならびに界面活性剤溶液は、チューブポンプ (MP-1000, 東京理科器械社製) によりそれぞれガス分散器上面を基準とした高さ 300 mm および 500 mm の位置で塔内中央へ導入される。実験は室温にて連続操作で行い、定常状態に達した後、測定を開始した。泡沫の泡径は写真計測から決定され、約 1.5 mm であった。泡沫液および排液を所定の時間間隔で採取し、希釈後、ICP 発光分光分析装置 (SPS3500, SII ナノテクノロジー社製、図 8 参照) にて金属濃度を測定した。

## 2.2 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からの Ga 分離回収

### 2.2.1 亜鉛精錬残渣の浸出

本実験に用いた亜鉛精錬残渣は亜鉛精錬所より入手したが、採取された工程などの履歴は不明である。この残渣は以前に Kinoshita らが報告した PONPE による Ga(III)の溶媒抽出 (SX)<sup>10)</sup> で用いたものと同じの試料である。残渣は細かく粉碎した後に 0.5 mm のふるいにかけて 105 °C で 48 時間乾燥した後、実験に供した。浸出は室温にて 6.0 M 塩酸溶液 20 cm<sup>3</sup> に粉末残渣 3.0 g を 24 時間浸漬して行った。その後、濾紙(No.5B)を用いて濾過を行い、濾液を得た。さらに同濃度の塩酸溶液 40 cm<sup>3</sup> で、濾紙上の残渣や黄色に呈色した濾紙が脱色されるまで洗浄を行い、その洗浄液も濾液に加えた。これにより濾液は 3 倍に希釈された。この濾液をフィード溶液として起泡クロマト分離に用いた。

得られたフィード溶液中の各金属濃度を ICP 発光分光分析装置 (SPS3500, SII ナノテクノロジー社製) にて測定を行った。また残渣は、波長分散型の蛍光 X 線分析 (XRF) 装置、RIX2000, リガク社製、図 9 参照) ならびに回転対陰極型の X 線回折分析(XRD)装置 (RINT2000, リガク社製、図 10 参照) を用いて定性分析も行った。XRF は管電圧 50 kV お

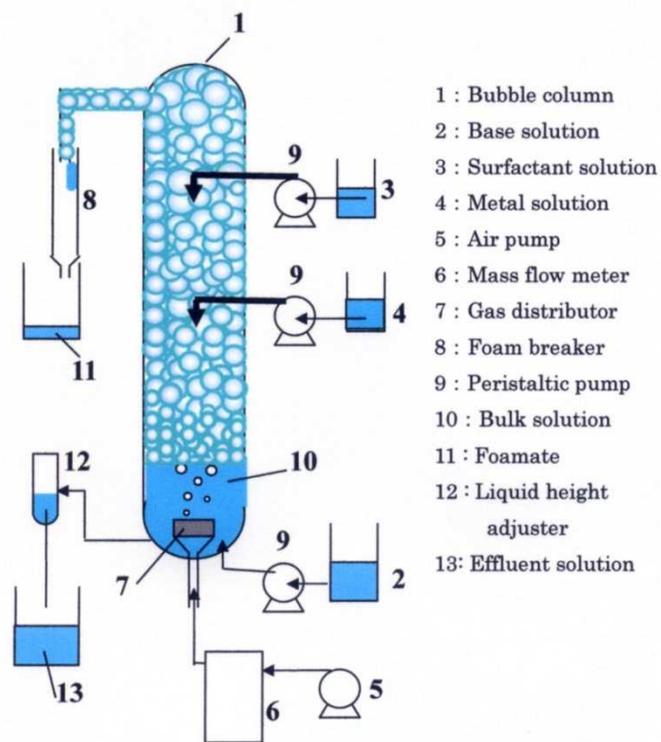


図 7 起泡クロマト分離装置の概略図

表 1 H22 年度の成果として得られた小径塔での最適分離条件

操作因子	
水溶液の塩酸濃度	6M
水溶液の PONPE 濃度	0.10 wt%
空気流量	50 cm <sup>3</sup> /min
金属溶液の導入流量	0.35 cm <sup>3</sup> /min
界面活性剤溶液の導入流量	0.25 cm <sup>3</sup> /min

よび管電流 50 mA の条件で測定を行い、XRD は Cu の管球ターゲット ( $K\alpha 1$  波長 : 1.54050 Å) を用いて、管電圧 40 kV および管電流 150 mA の条件で測定した。

### 2.2.2 小径塔を用いた起泡クロマト分離

亜鉛精錬残渣より得られたフィード溶液についても、上述の金属溶液へのアスコルビン酸添加の系と同様に、塔径 30 mm の小径塔を用いて表 1 に示す最適分離条件下で PONPE20 による起泡クロマト分離を行った。また、フィード溶液へ所定量のアスコルビン酸を添加した試料を用いた実験も行った。実験はすべて室温にて連続操作で行い、定常状態に達した後測定を開始した。泡沫の泡径は写真計測から約 1.5 mm であった。泡沫液および排液を所定の時間間隔で採取し、希釈後、ICP 発光分光分析装置 (SPS3500, SII ナノテクノロジー社製、 8 参照) にて金属濃度を測定した。

### 2.3 二重結合を水添した界面活性剤による起泡クロマト分離 (小径分離塔を用いて実施)

H22 年度の研究において、ポリオキシエチレン系の界面活性剤の疎水基を変化させて金属との相互作用を調査した結果、Ga(III)などとの相互作用の度合は疎水基の構造にも依存する可能性が示唆された。そこで H23 年度は疎水基の構造が異なる界面活性剤について、その構造と Ga(III)/Fe(III)分離能などの性能との相関について検討した。具体的には、H22 年度に検討した種々のポリオキシエチレンモノオレイルエーテル (POOE) を原料として、これらを水添して疎水基を直鎖状にした種々のポリオキシエチレンモノステアリルエーテル (POSE) ( 11 参照) を合成し、起泡クロマト分離に適用して、それらの分離性能について比較検討した。

得られた界面活性剤 POSE8, POSE10, POSE14, POSE20, POSE50 (POSE に続く数字は平均ポリオキシエチレンユニット数を示す。) の 5 種のうち、POSE10, POSE20, POSE50 の合成手順は次の通りである。それぞれ所定量の POOE10, POOE20, POOE50 を、水素雰囲気下で基質の約 1wt% のパラジウム-炭素触媒を分散させたエタノールに溶解し、数日間室温で攪拌したのち、触媒を濾過により除去して溶媒のエタノールを減圧留去することにより目的物質が定量的に得られた。POSE8, POSE14 については、それぞれ、POSE10 をヘキサンで溶媒分別して得られたヘキサン可溶部と不溶部として得られた。これら 5 種類の POSE の構造は核磁気共鳴測定装置 (Unity INOVA400, バリアン社製  12 参照) を用いて、重クロロホルム中での  $^1\text{H-NMR}$  測定により確認された。界面活性剤の分子量の分布を分子量分布測定装置 (GPC System-11, Shodex 社製、 13 参照) により、溶離液にクロロホルムを用いたサイズ排除クロマトグラフィー (カラム: K-802 x 2, 昭和電工社製) で確認した。

起泡クロマト分離は、2.1 で述べた金属溶液へのアスコルビン酸添加の系と同様に、最適分離条件下 (表 1 参照) にて実施した。



図 8 ICP 発光分光分析装置 (SPS3500, SII ナノテクノロジー社製)



図 9 波長分散型の蛍光 X 線分析装置 (RIX2000, リガク社製)



図 10 回転対陰極型の X 線回折装置(RINT2000, リガク社製)

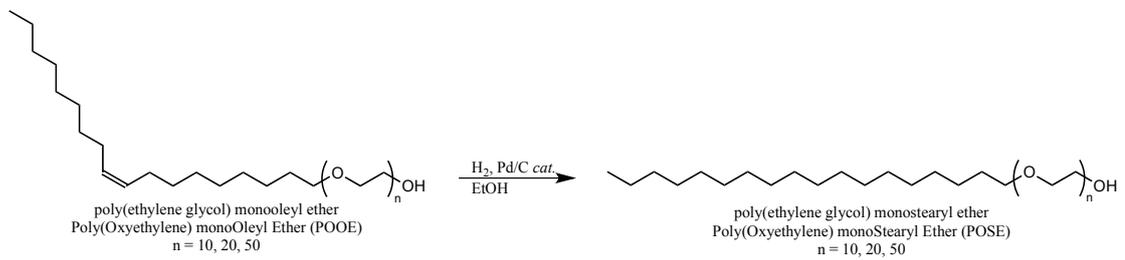


図 11 POSE 合成の反応式



図 12 核磁気共鳴測定装置 (Unity INOVA400, バリアン社製)



図 13 分子量分布測定装置 (GPC System-11, Shodex 社製)

## 2.4 装置のスケールアップ(塔径の拡大)による Ga 分離への影響

本節では、塔径 60 mm の装置(大径塔)を試作して起泡クロマト実験を行い、装置サイズが分離特性に及ぼす影響を調べた。実験装置図を図 14 に示す。基本構造は図 7 に示した小径塔とほぼ同じであり、泡沫塔として内径 60 mm、外径 65 mm、全高 900 mm のガラス管を使用した。操作方法は 2.2.2 で示した、小径塔での操作と同様である。

PONPE20 を 0.1 wt%含む 6 M 塩酸溶液を調製し、ベース溶液と界面活性剤溶液として使用した。また、原子吸光用の標準液を用いて Ga(III)、Fe(III)、Cu(II)を各 20 ppm 含む 6 M 塩酸を調製し、金属溶液として使用した。塔底部よりベース溶液を 2.0 cm<sup>3</sup>/min で供給し、空気を 150 cm<sup>3</sup>/min で送って泡沫を生成させた。液面からの高さ 300 mm の位置から金属溶液を 0.4 cm<sup>3</sup>/min で導入し、500 mm の位置から界面活性剤溶液を所定の流量で導入した。

実験は室温にて連続操作で行い、定常状態に達した後、測定を開始した。各液中の金属濃度を図 15 に示す ICP プラズマ発光分光分析装置(IntrepidII XSP, Thermo 社製)により測定した。泡沫径は所定の高さで写真を撮影し、50 個の泡の平均値から決定した。

また、金属溶液にアスコルビン酸を加え、Fe(III)を Fe(II)に還元して起泡クロマト分離を実施した。添加量は金属溶液 200 cm<sup>3</sup> に対してアスコルビン酸 0.9 g とした。

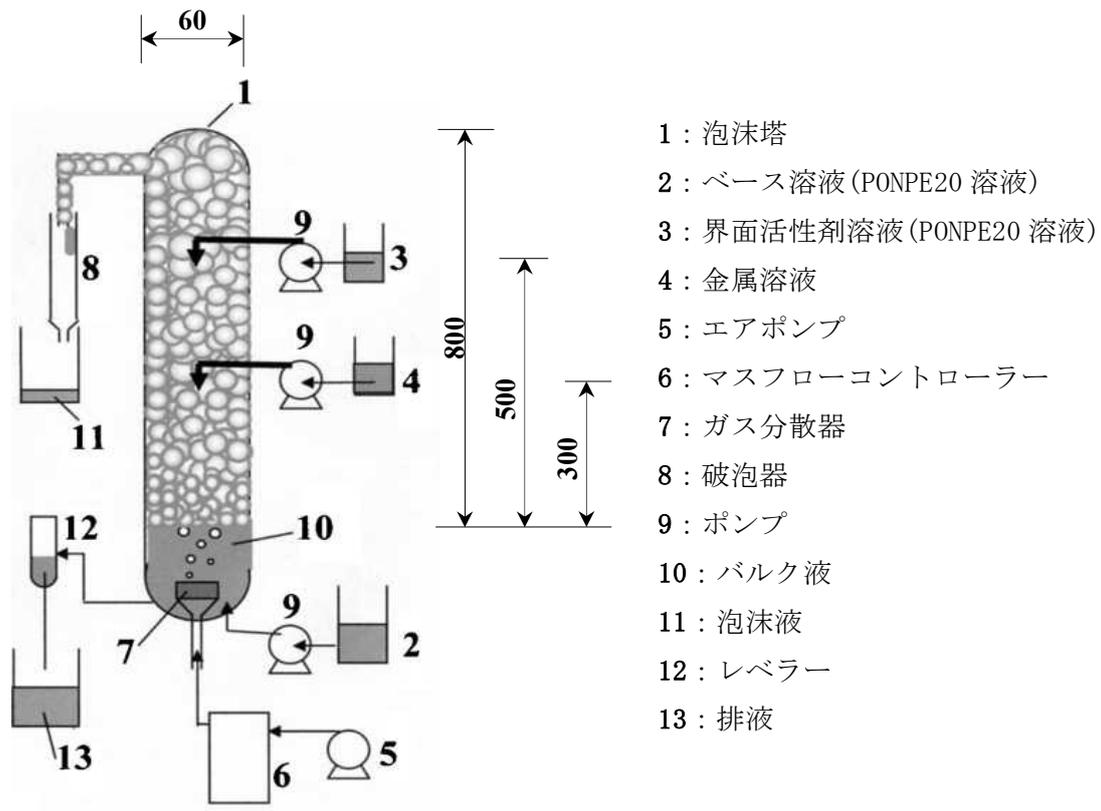


図 14 大径塔実験装置図

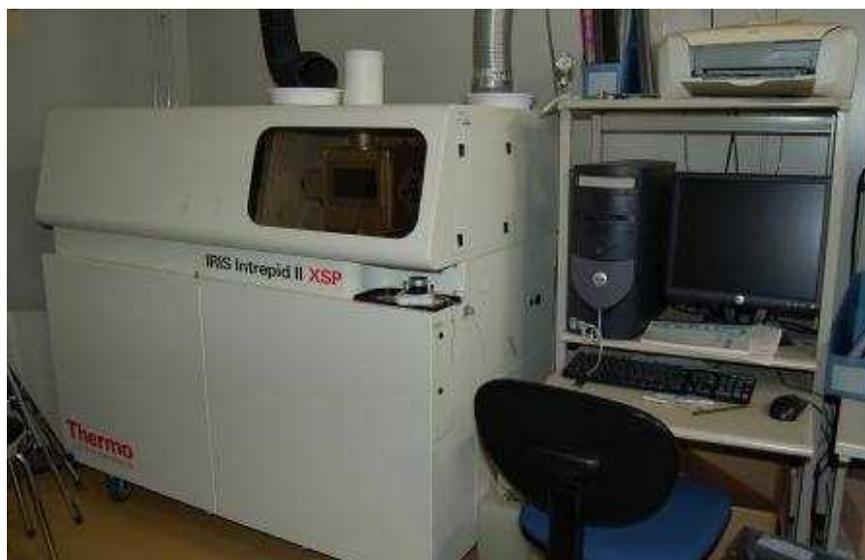


図 15 ICP プラズマ発光分光分析装置(IntrepidII XSP, Thermo 社製)

## 2.5 低圧高速液体クロマトグラフィーによる金属イオンと界面活性剤の相互作用の評価

起泡クロマトでは、界面活性剤と金属イオンとの相互作用の大きさが回収率、分離度、濃縮比などの分離特性に大きな影響を与えるので、その相互作用の評価が重要となる<sup>11,26-32)</sup>。しかし、ガリウムの起泡クロマトにおける分離条件すなわち高濃度酸を含む水系溶媒中での界面活性剤と金属イオンとの相互作用の大きさの評価手法は未確立である。6 M 塩酸という、物質の化学的安定性や装置の腐食に対して厳しい条件下での相互作用評価法として、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いる手法を考案した。HPLC は分離カラム中の固定相と試料成分間での相互作用の大きさの違いに基づく分離手法であり、この場合は図 16 に示すように、界面活性剤を固定相表面に吸着させた分離カラムに、高濃度塩酸を移動相として用いて金属イオンを分離し、その保持から相互作用を評価する手法である。一般的な HPLC の固定相として用いられる、直径数  $\mu\text{m}$  程度の修飾シリカゲル微粒子を密に充填した分離カラム (充填カラム) は流路抵抗が大きく、移動相送液に数十～数百気圧という高圧が必要となり、送液には高圧送液ポンプが必須である。しかし、高圧送液ポンプの接液部には酸による腐食耐性の低い、金属や酸化アルミニウム化合物が使われているため、高濃度塩酸移動相の長時間使用は困難である。

一方、我々はこれまでに、ポリマーモノリスカラムと呼ばれる、流路抵抗の極めて低いスポンジ状高分子多孔体を固定相とする分離カラムを開発してきた。そして、開発したポリマーモノリスカラムを用い、わずかなガス加圧で送液を行う低圧高速液体クロマトグラフィー (LP-HPLC) を報告している<sup>49,50)</sup>。LP-HPLC は高圧送液ポンプが不要であるため前述のような接液部の腐食の問題が無く、高濃度塩酸を移動相として使用可能である。しかし、高濃度塩酸を、我々が従来用いてきたポリメタクリル酸エステルを基材とするモノリスカラムに適用すると、ポリメタクリル酸エステルが強酸条件で加水分解されてカラムが劣化する恐れがある。そこで本研究では、より耐酸性に優れる基材としてスチレン (ST) -ジビニルベンゼン (DVB) 共重合体に着目した<sup>51,52)</sup>。まず、ST-DVB 共重合体を基材とし、低圧 HPLC で使用可能な極めて流路抵抗が低く、さらに十分な分離性能を得られるポリマーモノリスカラムを開発した。開発したカラムに界面活性剤をコートし、LP-HPLC において高濃度塩酸移動相条件下での金属イオンの保持比を測定し、界面活性剤と金属イオンとの相互作用の評価を行った。本来は Ga(III) の保持を検討すべきであるが、用いた実験系での分析装置の制限により Ga(III) 分析ができなかったため、Ga(III) の代替として Au(III) を用い、Au(III) と Fe(II), Fe(III) を含む溶液を用いて PONPE20 との相互作用を調べた。

### 2.5.1 ST-DVB 共重合体低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの調製

まず、ポリマーモノリスをポリイミド皮膜フューズドシリカキャピラリー (内径  $100\ \mu\text{m}$ , 外径  $375\ \mu\text{m}$ ) の内壁に固定するため、キャピラリーの内壁にアンカーを導入する前処理を行った。キャピラリーの内壁をアセトンと水で洗浄し、そこに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を注入し、セプタムゴムで密封した。これを  $65\ ^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱し、内壁表面を活性化した。その後内壁を順番に水、1 M 塩酸、水を用いて洗浄し、水酸化ナトリウムを完全に除去した。これに乾燥窒素ガスを 30 分間通じ乾燥させた後、アンカーとして 33% 3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランのアセトン溶液を注入し、セプタムゴムで密封した。これを  $65\ ^\circ\text{C}$  のオーブン内で 3 時間加熱し、内壁に C=C 二重結合を導入した。最後に内壁をアセトンで洗浄した後、

乾燥窒素ガスを 30 分間通じ、完全に乾燥させた。

ポリマーモノリスカラムは単官能モノマー、架橋性モノマー、細孔形成剤、重合開始剤からなる反応溶液を空のカラムに注入し、そこで直接重合して調製する方法が一般的である<sup>53-57</sup>。表 2 に示す組成で、スチレン (ST, 単官能モノマー)、ジビニルベンゼン (DVB, 架橋性モノマー)、1-ドデカノール (DDOL, 細孔形成剤)、トルエン (TOL, 細孔形成剤)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN, 開始剤) を混合し、この混合液を予め内壁処理を行ったキャピラリーに注入した。これを 65 °C で熱重合し、ポリマーモノリスカラムを調製した。このときの重合スキームを図 17 に示す。重合反応後、カラムを流量 1.0  $\mu\text{L}/\text{min}$  のテトラヒドロフランで一晩洗浄し、未反応物を除去した。

### 2.5.2 ST-DVB 共重合体ポリマーモノリスカラムの評価

はじめに、調製したカラムの流路抵抗と分離性能を評価するために、高圧送液ポンプを用いる一般的な HPLC により標準試料の分離を行った。使用した HPLC の装置構成を図 18 に示す。装置は送液ポンプ (LC10ADvp, 島津製作所社製)、インジェクタ (サンプルループ体積 0.5  $\mu\text{L}$ , Model 7520, Rheodyne 社製)、スプリッタ (スプリット比 50:1)、抵抗管、ポリマーモノリスカラム (カラム長 10 cm)、紫外可視分光光度計 (UV-1575, Jasco 社製) から成る。溶離液にはアセトニトリルと水の 70/30 混合液を用い、逆相モードで試料の分離を行った。カラムの流路抵抗と分離性能の指標である理論段数は以下の式から算出した。

$$\text{流路抵抗} = \text{背圧} / \text{溶液線流速} \quad (1)$$

$$\text{理論段数} = 5.54(\text{保持時間} / \text{ピーク幅})^2 \quad (2)$$

また、調製したカラムの断面を SEM (JSM-7001F, 日本電子社製) で観察した。まず、クロマトグラフ測定後のカラムにメタノールを流量 1.0  $\mu\text{L}/\text{min}$  で一晩送液して洗浄した。次にカラムを室温で 1 日放置してカラム内を乾燥し、その後カラムをキャピラリーカッターで約 5 mm の断片に切断した。これを 1 mm 厚の亚克力板上に垂直に固定し、キャピラリー断面に金をスパッタリングした後に測定に供した。

### 2.5.3 LP-HPLC を用いた界面活性剤と金属イオンとの相互作用の評価

調製したポリマーモノリスカラムに、非イオン性界面活性剤の一種であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 20 (PONPE20) をコートした。PONPE20 の 1% 水溶液を流量 0.5  $\mu\text{L}/\text{min}$  で 20 分間カラムに送液し、固定相表面に PONPE20 をコートした。次に、蒸留水と 4 M 塩酸を順にそれぞれ流量 0.5  $\mu\text{L}/\text{min}$  で送液して 20 分間洗浄した。このカラムで 4 M 塩酸を移動相に用い、金属イオン混合物試料として紫外可視分光光度計で検出可能な Fe(II), Fe(III), Au(III) の分離を行った。使用した LP-HPLC の装置構成を図 19 に示す。ポリマーモノリスカラムと He ガス配管を、セプタムゴムを介して密封した 3  $\text{cm}^3$  ガラスバイアル中の溶液 (移動相) に浸し、He で 2.0 気圧に加圧して送液した。検出器には紫外可視分光光度計を用いた。試料は

移動相と同様、加圧（2.0 気圧、8 秒）によりカラムに直接導入した。

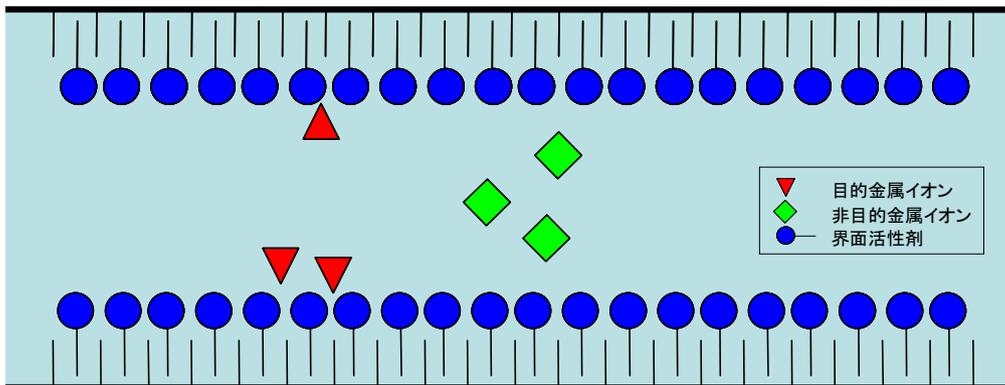


図 16 HPLC を利用する金属イオンと界面活性剤の相互作用評価法の模式図

表 2 反応溶液組成

反応溶液組成[%]					
No.	ST	DVB	DDOL	TOL	Monomer ratio [%]
1	18.0	12.0	45.5	19.5	30.0
2	21.0	14.0	49.0	21.0	35.0
3	22.5	15.0	43.8	18.8	37.5
4	23.3	15.5	42.9	18.4	38.8
5	24.0	16.0	42.0	18.0	40.0

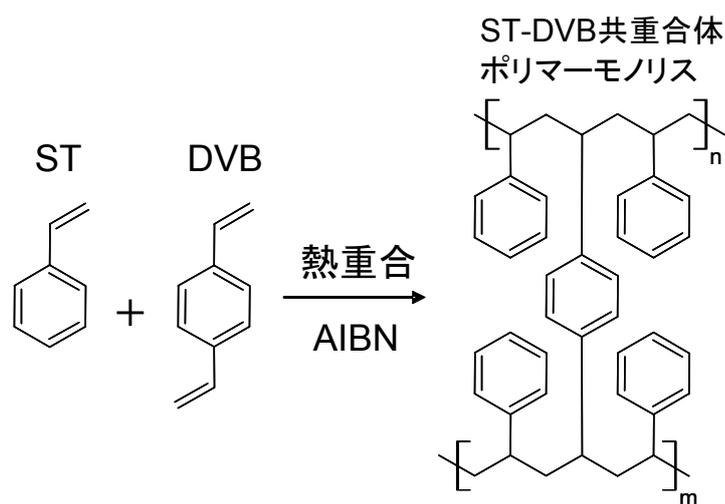


図 17 ST-DVB 共重合体ポリマーモノリスカラムの重合スキーム

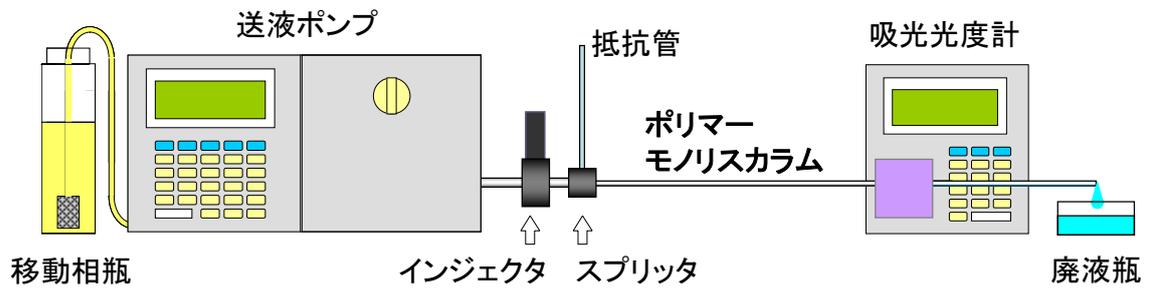


図 18 使用した HPLC の装置構成模式図

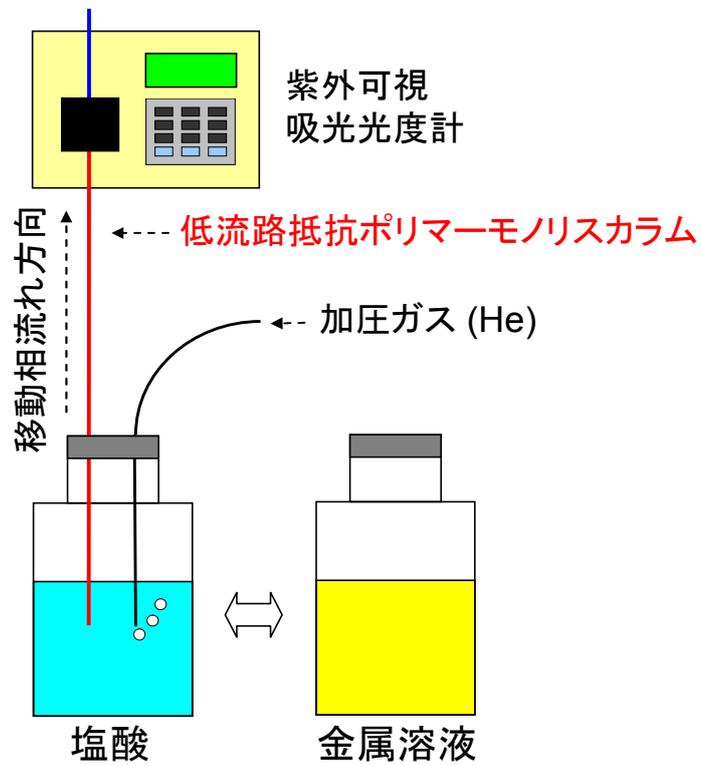


図 19 LP-HPLC の装置構成模式図

### 3. 結果および考察

### 3.1 アスコルビン酸を添加した金属溶液(合成溶液)を用いる起泡クロマト分離(小径塔)における Ga/Fe 分離度の向上

アスコルビン酸添加の金属溶液を用いた起泡クロマト分離を行い、Ga(III)の分離特性を調べた。本研究においては、各種金属の回収率、各種金属に対する Ga(III)の分離度および Ga(III)濃縮比を指標として分離特性を評価した。各指標の定義を以下に示す。

$$\text{回収率} = 100 \times (\text{泡沫液の金属濃度} \times \text{泡沫液流量}) / (\text{金属溶液濃度} \times \text{金属溶液の供給流量}) \quad (3)$$

$$\text{分離度} = (\text{泡沫液の Ga(III)濃度} / \text{金属溶液中 Ga(III)濃度}) / (\text{泡沫液の対象金属濃度} / \text{金属溶液の対象金属濃度})$$

(4)

$$\text{Ga(III)濃縮比} = (\text{泡沫液の Ga(III)濃度}) / (\text{金属溶液の Ga(III)濃度}) \quad (5)$$

予備検討により、PONPE は 3 価の特定金属イオンにのみ相互作用し、2 価の金属イオンには相互作用しないことがわかっている (図 20 参照)。そこで本系の主要夾雑物である Fe(III)を Fe(II)へ還元して、Ga(III)分離への影響を調べた。還元剤として、PONPE による Ga(III)の SX 実験<sup>10)</sup>で十分な還元効果を示したアスコルビン酸を採用した。金属溶液 100 cm<sup>3</sup>にアスコルビン酸 0.35 g を添加して攪拌を行ったところ、わずかに黄色に呈色していた溶液が無色となり、還元効果が目視でも確認できた。金属溶液へのアスコルビン酸添加による泡沫安定性への影響を調べるため、予備検討としてこの溶液を泡沫に導入したところ、破泡や鬆の発生などの泡沫への影響は全く見られず、安定した操作が可能であった。

表 3 に、この金属溶液を用いた結果を、既報のアスコルビン酸無添加の系の結果とともに示す。還元剤添加により、100%の Ga(III)回収率、3.1 の Ga(III)濃縮比ならびに 120 の Ga(III)/Fe 分離度を得た。また、他の金属との分離度 Ga(III)/Cu(II)および Ga(III)/Zn(II)は、それぞれ 1210 および 1400 であった。一方アスコルビン酸無添加の系は、100 %の Ga(III)回収率、3.6 の Ga(III)濃縮比ならびに 67 の Ga(III)/Fe(III)分離度であった。

以上より、アスコルビン酸添加は Ga(III)の泡沫吸着に影響を及ぼさず、Fe(III)を還元することで Ga(III)/Fe 分離度の向上に大きく寄与することが確認できた。また Cu(II)や Zn(II)との分離についても添加の影響は見られなかった。

## 3.2 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からの Ga の分離回収

### 3.2.1 亜鉛精錬残渣の浸出

図 21 に亜鉛精錬残渣の外観を示し、その金属含有量を表 4 に示す。Zn, Fe, Al などが高濃度で含まれる一方、Ga の含有量は 0.03 wt%と極めて微量である。また、As, In も少なからず含有している。ここで、As は人体に有害であることに加え、乾式処理において Ga との相互分離の難しい元素 (GaCl<sub>3</sub>の沸点は 201.3 °C に対して AsCl<sub>3</sub>の沸点は 130 °C) として、Ga 回収における大きな障害となっている。残渣の粉末を X 線回折装置で測定したところ、結晶性を有する化合物成分は量・種類とも少なく、ZnSO<sub>4</sub>の水和物のほかに CaSO<sub>4</sub>の水和物と SiO<sub>2</sub>がわずかに検出された。Ga をはじめとする微量成分の化合物については、回折ピーク強度が微弱なため同定不能であった。

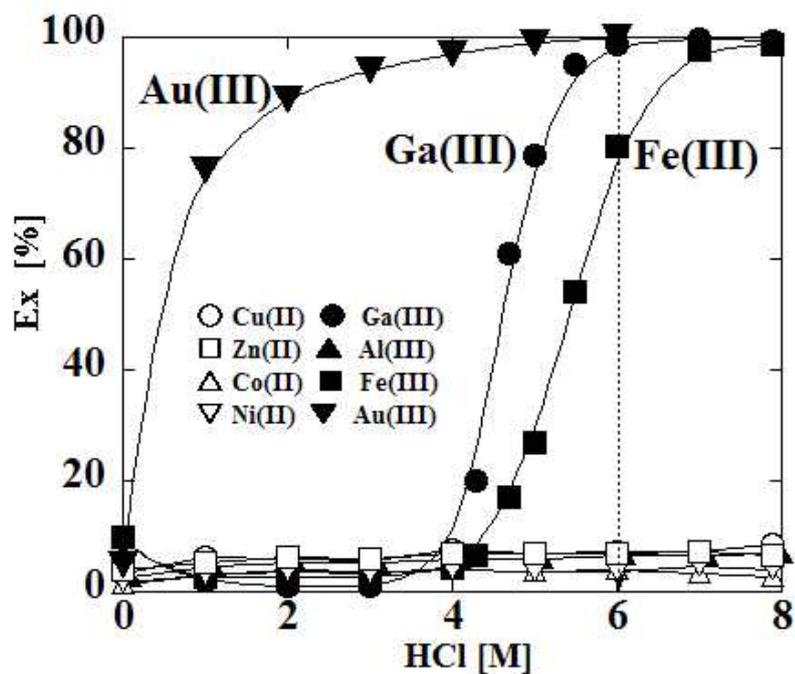


図 20 PONPE を用いた SX による金属の抽出

表 3 アスコルビン酸添加の有無における起泡クロマト分離結果 (小径塔)

	additive-free (H22 年度成果)	ascorbic acid added
$R_{Ga}$	100 %	<u>100 %</u>
En	3.6	3.1
$Sp_{Fe}$	67	<u>120</u>
$Sp_{Zn}$	1040	1400
$Sp_{Cu}$	1250	1210



図 21 使用した亜鉛精錬残渣の外観

表 4 亜鉛精錬残渣の金属含有量ならびにフィード液の平均金属濃度

	Content (wt%)	Feed solution (mg/L)
Zn	10	3100
Fe	<b>7.6</b>	<b>1500</b>
Al	5.3	1400
As	2.1	600
In	1.1	320
Cu	0.3	87
Ga	<b>0.03</b>	<b>12</b>

表 4 に残渣を 6 M の塩酸溶液で浸出 (図 22 参照) した後に濾過・希釈して得られたフィード溶液 (図 23 参照) の各金属の平均濃度を示す。Ga は 12 ppm と希薄ではあるが、浸出前後の物質収支および、濾過後残渣の XRF 測定で Ga が検出されなかったことから、残渣中の Ga は全て浸出されたと考えられる。その一方で、本系の主夾雑物である Fe は 1500 ppm と高濃度ではあるが、その浸出率は 50% 前後と Ga の浸出率に比べて低く抑えられていた。また、他の金属の浸出率についても 60~80% 程度に抑えられ、用いた条件が Ga の選択浸出に優れていることが確認された。しかし、得られた浸出液の Fe および As 濃度はそれぞれ Ga の約 120 倍と 50 倍であり、本溶液は Ga の選択分離には厳しい組成であることがわかる。

### 3.2.2 小径塔を用いた起泡クロマト分離

亜鉛精錬残渣浸出液をフィード溶液として Ga(III) の起泡クロマト分離を行い、分離特性を調査した。また、PONPE10 を抽出試薬として、ジクロロメタンを溶媒に用いて同じフィード溶液から SX を行った分離結果<sup>10)</sup>と比較した。なお、亜鉛精錬残渣の試料量の制限により、操作条件として Ga(III) の最適分離条件 (表 1 参照) のみで実施した。

分離結果を表 5 に示す。表中の Run1 は既報の金属溶液を用いた起泡クロマトの分離結果を示し、Run2 と 3 は、フィード溶液を用いた起泡クロマトの分離結果である。Run4 として上述の SX の分離結果を示す<sup>10)</sup>。また Run3 と 4 では、フィード溶液に所定量のアスコルビン酸を添加して実験を行った。

Run2 では泡沫相中に鬆が定期的に発生し、相上部では鬆が大きな空隙へと成長したため泡沫の回収が間欠的となった (図 24 a) 参照)。この挙動は金属溶液を用いた Run1 では全く見られず、フィード溶液を適用した場合にのみ観察された。Run2 では PONPE と相互作用する金属イオン (Ga と Fe) 濃度の合計は 1512 ppm となり、Run1 の 40 ppm と比べて約 38 倍に達する。この過剰濃度のイオンとの相互作用に起因する PONPE の界面活性の低下により、泡沫が不安定な状態になると考えられる。泡沫回収が不安定であったため、Ga の回収率と濃縮比はそれぞれ 61% と 0.7 になり、Run1 (100 % と 3.6) よりも低い値となった。一方 Ga/Fe の分離度は 90 と、Run1 での分離度 67 よりも高い値を得た。この良好な分離度の理由は、泡沫相に鬆の影響が現れる前に、泡沫相内の下方流による洗浄が確保されたためと考えられる。さらに他の金属との分離度について、Ga/Zn は 1900、Ga/Al は 2100、Ga/As は 2000、Ga/In は 1300 および Ga/Cu は 240、と良好な結果が得られた。以上により起泡クロマトは、多種・高濃度の夾雑物を含む系においても優れた分離を達成できることがわかった。

次に Run3 において、フィード液 60 cm<sup>3</sup> にアスコルビン酸 3.4 g を添加して分離を行った。この添加によりフィード液は、Fe(III) の存在を示す黄色から無色透明となり、目視により Fe(III) 還元効果を確認した (図 23 参照)。その結果、Run2 とは泡沫相の流動状態が異なり、泡沫相中に鬆や空隙は全く見られなかった (図 24 b) 参照)。本系のように、夾雑物が高濃度で存在する溶液においても、PONPE と相互作用する金属濃度の低減が、安定した操作



図 22 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液



図 23 フィード溶液の外観 (右：アスコルビン酸添加、左：無添加)

表 5 亜鉛精錬残渣からの起泡クロマト(CCFS：小径塔)ならびに SX の分離結果

Run	1 (H22 年度成果)	2	3	4
Mode	CCFS	CCFS	CCFS	SX
Sample	synthetic sol.	diluted leaching sol.	diluted leaching sol.	diluted leaching sol.
Additive	additive-free	additive-free	ascorbic acid added	ascorbic acid added
$R_{Ga}$ or $Ex_{Ga}$	100%	61%	<b><u>100%</u></b>	71%
En	3.6	0.7	<b><u>3.2</u></b>	0.7
$Sp_{Fe}$	67	90	<b><u>860</u></b>	72
$Sp_{Zn}$	1040	1900	25000	<b><u>62000</u></b>
$Sp_{Al}$	-	2100	<b><u>20000</u></b>	7700
$Sp_{As}$	-	2000	<b><u>15000</u></b>	340
$Sp_{In}$	-	1300	5100	<b><u>unmeasurably high</u></b>
$Sp_{Cu}$	1250	240	3300	<b><u>unmeasurably high</u></b>

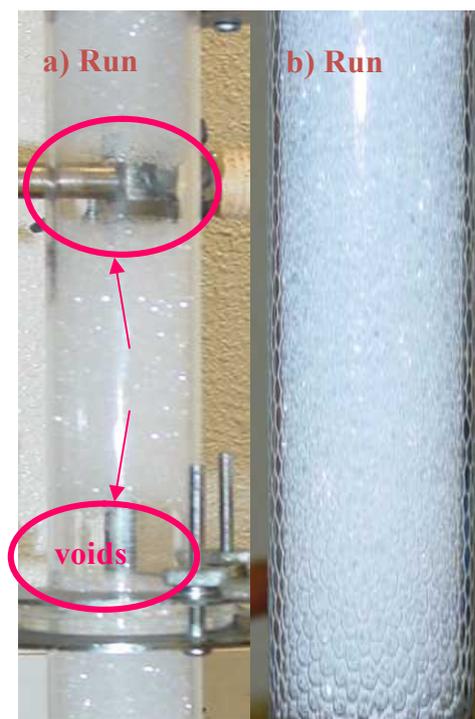


図 24 Run2(左：無添加)および Run3(右：アスコルビン酸添加)での泡沫の様子(小径塔)

につながる事がわかった。その結果、Ga 回収率と濃縮比はそれぞれ 100%と 3.2 に達し、Run1 と同等の結果を得た。さらに各金属に対する Ga の分離度について、Ga/Fe は 860、Ga/Zn は 25000、Ga/Al は 20000、Ga/As は 15000、Ga/In は 5100、Ga/Cu は 3300、と Run1 および 2 と比べて非常に高い値が得られた。Fe(III)から Fe(II)への還元により、Ga/Fe 分離度は Run2 と比べて約 10 倍向上した (図 25 参照)。また多量の夾雑物に対しても、泡沫の安定化に伴い十分な下方流による洗浄が確保されたために、泡沫表面による連続多段抽出的な分離により、低濃度の標的金属の選択分離を達成した。特に As との分離に着目すると、泡沫液中には 0.1 ppm 以下の As しか含まれず (フィード液中の As 濃度は 600 ppm)、本手法の高い分離性能を確認できた。

本実験条件における塔まわりでの液流量の収支を図 26 に示す。塔頂から得られた泡沫液流量は  $0.127 \text{ cm}^3/\text{min}$  であり、一方、塔下部から排出される排液流量は  $2.95 \text{ cm}^3/\text{min}$  であった。液量の収支から見ると、塔に供給される溶液(界面活性剤溶液、フィード溶液、ベース溶液)の大部分が夾雑物と共に塔下部から排出され、塔頂から回収される液は高純度かつ極めて少量の Ga 濃縮液として完全回収でき、本手法は極めて高効率の分離回収法であることがわかる。本実験系では標的金属をガリウムの単一元素としたが、複数の標的元素の選択分離回収への展開には多段化が必要となる。その場合、塔への供給液量および排出液量を抑える必要があり、ベース溶液流量ならびにバルク液体積の低減化も課題となる。

Run4 には SX の分離結果を示す。SX の操作は、0.05 M の PONPE10 を抽出試薬として含むジクロロメタン  $10 \text{ cm}^3$  を、アスコルビン酸を添加したフィード液  $10 \text{ cm}^3$  と混合攪拌して正抽出を行って有機相を分離した後、有機相を 4.5 M 塩酸  $30 \text{ cm}^3$  を用いて 5 回洗浄してから、脱イオン水  $10 \text{ cm}^3$  と接触させて逆抽出を行った。Ga の回収率と濃縮比はそれぞれ 72%と 0.7 と、起泡クロマトの Run3 の結果と比べて低く、洗浄により Ga が損失したと考えられる。各金属の分離度について、Ga/Fe は 71、Ga/Al は 7700、Ga/As は 340、と Run3 に比べて低い値となった。特に主な夾雑物である Fe について、SX ではアスコルビン酸を添加した場合にも Ga との分離度が低く、起泡クロマトで得られる分離度に及ばなかった。

また、分離に要する PONPE 濃度について、起泡クロマトでは  $9.1 \times 10^{-5} \text{ M}$  であるのに対して SX では 0.05 M と非常に高く、PONPE 中のエチレンオキシド付加モル数基準で比較すると約 280 倍の差となり、SX では大過剰の試薬を必要とする。起泡クロマトでは、標的金属を捕集する PONPE が泡沫表面に選択的に濃縮され、そこへフィード溶液の直接導入が行われるため試薬の利用効率が高く、使用量も大幅に低減できる。

### 3.3 二重結合を水添した界面活性剤を適用した起泡クロマト分離(小径塔)

調製した 5 種類の POSE はいずれも白色固体であったが、分子量が大きいものほど硬かった。図 27 に POSE10 と POOE10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。POOE10 のスペクトルでは 5.4 ppm と 2.0 ppm にそれぞれ二重結合を形成しているメチンとその隣のメチレンの水素原子に由来するピークが観測されたが、POSE10 のスペクトルではそれらのピークが消失しており、定量的に水添反応が進行したことがわかる。POSE10 において 1.3 ppm 付近のピ



図 25 起泡クロマト分離後の泡沫液の様子 (左：無添加、右：アスコルビン酸添加)

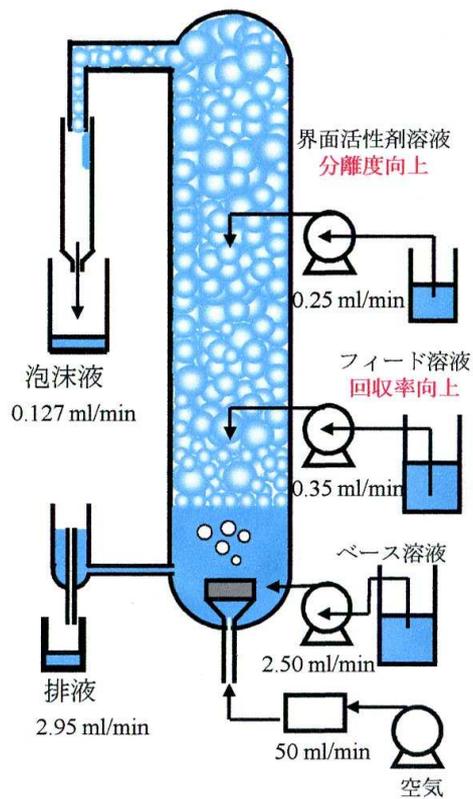


図 26 Run 4 における塔まわりでの溶液流量の収支

ークが鋭くなっているのは、水添でオレイル基の中央部分に位置する二重結合が消失したことにより、環境が酷似した水素原子が増加したためと推察される。POSE8, 14, 20, 50でもPOSE10と同様のスペクトルが得られたことから、いずれも定量的に水添反応が進行したことが確認された。また、ポリオキシエチレン部分(3.4-3.8 ppm)とアルキル基部分(0.8-2.1 ppm)のピーク面積の比から、これら水添後の界面活性剤POSEのポリオキシエチレンユニット数はそれぞれ8, 10, 14, 20, 50であることを確認した。上記5種類のPOSEのGPCプロファイルを図28に示す。いずれも単分散ではなく、分子量(排除体積)に分布があると推測される。

得られた5種類のPOSEを用いた小径塔による起泡沫クロマト分離の結果を表6に示す。Ga(III)の回収率はポリオキシエチレンユニット数が多いほど高くなるが、Fe(III)の回収率も上昇するため、Ga(III)/Fe(III)分離度は低下する。この傾向はH22年度の成果として報告した、界面活性剤にPOOEを用いた場合と同じであるが、Ga(III)回収率、Ga(III)/Fe(III)分離度ともにPOOEの場合と同程度かそれ以下である。図11、27で示したように、POSEは分子全体が直鎖構造をとり得る。そのため分子間の配向(パッキング)が容易であり強固に分子間相互作用することにより、泡の多層膜が柔軟性を欠いて泡沫が不安定になるため、回収率の低下を引き起こしていると考えられる。また同様のメカニズムにより、POSEは結晶化しやすいので溶解度も低い傾向にある。

以上の結果から、疎水基が分子間で強固にパッキングしないような屈曲した構造や分岐構造を有する界面活性剤が本分離手法に有効と考えられる。これまでの研究で最も高い回収率と分離度を示しているPONPEも、ノニル基が様々な分岐構造を持ったものの混合物であり、この推論を支持している。このような構造を有する界面活性剤は疎水基が親水環境から排除されることにより自己集合するものの、結晶化などの強固な分子相互作用はしない。そのため気液界面では直鎖状の界面活性剤よりもしなやかな多層膜を形成し、起泡沫クロマトに適した安定な泡沫を形成すると考えられる。

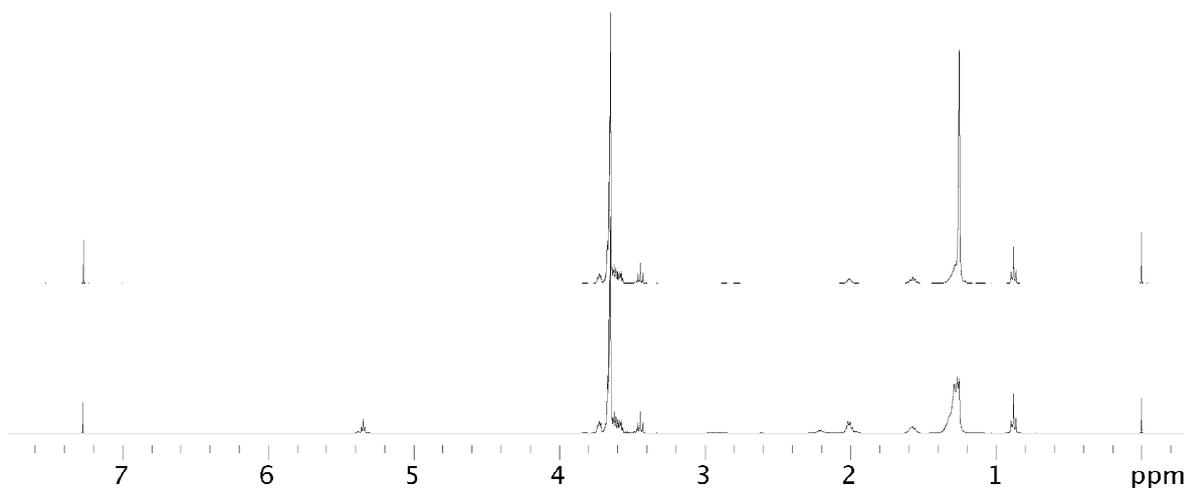


図 27 POSE10 (上) と POOE10 (下) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル 測定条件：400 MHz、重水素化クロロホルム中、室温、テトラメチルシラン内部標準

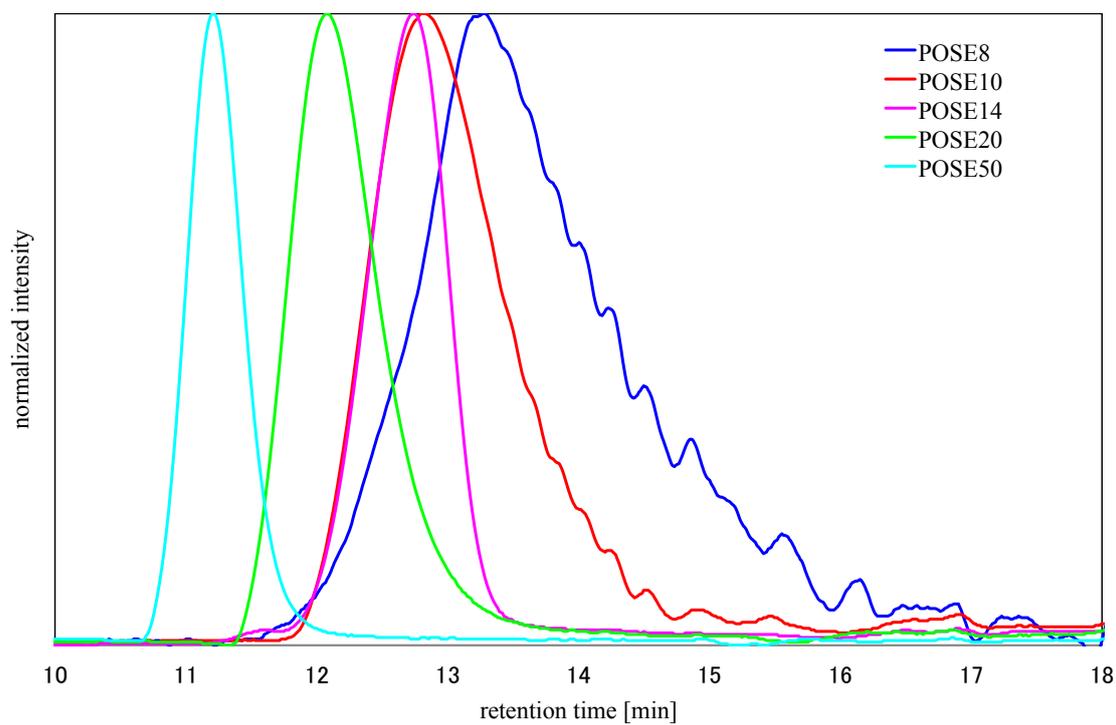


図 28 POSE の SEC プロファイル

表 6 POSE を界面活性剤に用いた小径塔での起泡クロマトによる Ga/Fe 分離

界面活性剤	回収率(%)		Ga(III)/Fe(III)
	Ga(III)	Fe(III)	分離度[-]
POSE8	8.7	2.2	3.9
POSE10	37	1.1	35
POSE14	62	2.2	28
POSE20	63	2.6	24
POSE50	108	80	1.3

### 3.4 装置のスケールアップ(塔径の拡大)による Ga 分離への影響

#### 3.4.1 大径塔を用いた Ga の起泡クロマト分離

本節では塔径 60 mm の大径塔を用いて、Ga(III)を含む金属の分離挙動を調べ、小径塔の結果と比較する。大径塔を用いて界面活性剤溶液流量を変化させたときの分離度、回収率、濃縮比の変化をそれぞれ図 29、30、31 に示す。図 29 から、分離度は界面活性剤溶液流量が  $1.6 \text{ cm}^3/\text{min}$  のとき最大となった。しかし、図 30 から、このときの Ga(III)回収率は 80%で Ga(III)の完全回収を達成できない。Ga(III)回収率 100%を維持できるのは流量が  $1.2 \text{ cm}^3/\text{min}$  までであった。この流量における濃縮比は図 31 に示されるように約 30 であった。流量が  $1.4 \text{ cm}^3/\text{min}$  より高くなると濃縮比は低下した。Ga(III)分離の指針として回収率 100%を前提とすれば、高い Ga(III)/Fe(III)分離度(約 300)と、比較的高い濃縮比である約 30 が、流量  $1.2 \text{ cm}^3/\text{min}$  の条件で達成された。

図 32 に界面活性剤溶液流量を変化させたときの泡沫液中の Ga(III)、Fe(III)、Cu(II)の各金属濃度の変化を示す。Fe(III)濃度は、流量が低い範囲では流量の増加とともに減少した。一方 Ga(III)濃度は流量が高い範囲で流量の増加とともに減少したが、それぞれの変化の傾向は異なっていた。また、Cu(II)濃度は調査した流量範囲ではほぼ 0 ppm となり、回収液から排除できた。

この最適な流量条件の下で金属溶液にアスコルビン酸を加え、Fe(III)を Fe(II)へ還元したところ、Fe の回収が大幅に抑制され、Ga(III)/Fe 分離度は 1300 へと飛躍的に増大した(図 29 中の×)。これは PONPE と Fe の親和性が低下したことにより、泡沫液に含まれる Fe が減少したためである。

#### 3.4.2 大径塔と小径塔の性能比較

大径塔では小径塔に比較して分離度、濃縮率において優れており、スケール拡大によるメリットが得られることがわかった。大径塔で優れた分離が得られる理由について、小径塔の分離結果と比較して論ずる。図 33 には小径塔における界面活性剤溶液流量の変化に対する Ga(III)の回収率と分離度の変化を示す。この結果を図 29 と比較すると、大径塔での分離度が著しく大きく、また、それぞれの塔で Ga(III)分離の最適条件として定めた操作条件における界面活性剤溶液流量を塔断面積で割った値である界面活性剤溶液空塔速度の値が、大径塔と小径塔ではそれぞれ  $0.042 \text{ cm}/\text{min}$  と  $0.035 \text{ cm}/\text{min}$  とほぼ等しかった。この空塔速度は泡沫送内の液の下方流速を表しているため、この値が等しいことは、2つの塔の泡沫相内での下方流は総括的に相似していることを示している。さらに、Ga(III)分離の主要な夾雑物である Fe(III)の分離挙動について、大径塔では図 30 に示されるように Fe(III)回収率はほぼ 0%であるのに対して、小径塔では流量が低下すると Fe(III)回収率は増大する。大径塔での低い Fe(III)回収率は泡沫相の効果的な洗浄によるものであり、泡沫相内の下方流が塔の断面にわたって偏りなく流下していると考えられる。一方、小径塔では大径塔に比べて、塔単位体積あたりの壁面積の割合が 4 倍である。一般的に、充填床(泡沫相も充填床に含まれる)を流れる下方流は、壁に到達するとそのまま壁に沿うため、充填床下部で下方流の大部分が壁近くを流れ、塔の中心部の下方流はわずかとなっている。大径塔での優れた分離は、小径塔に比べて界面活性剤溶液の壁への偏流の影響

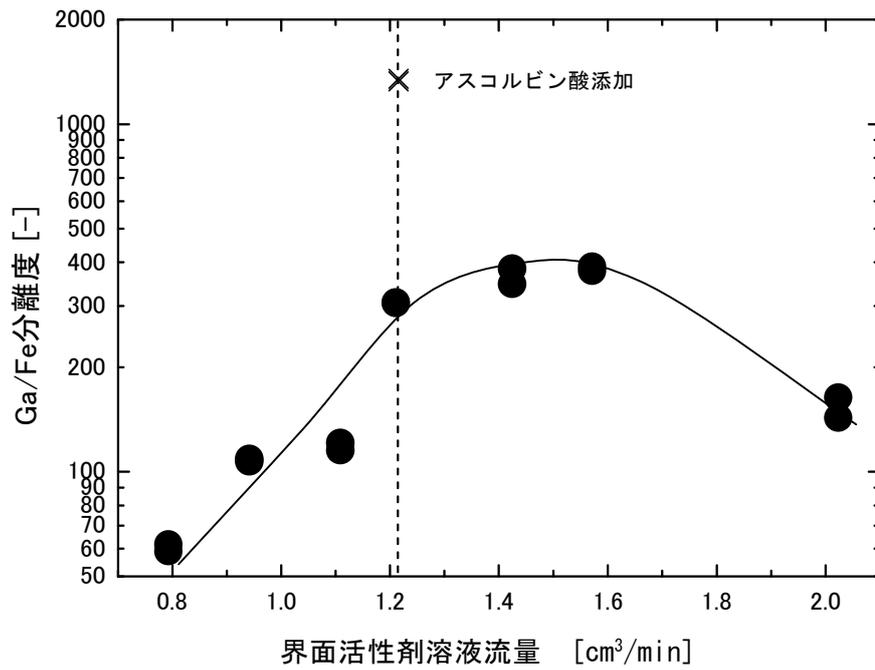


図 29 界面活性剤溶液流量に対する分離度の変化とアスコルビン酸添加の影響

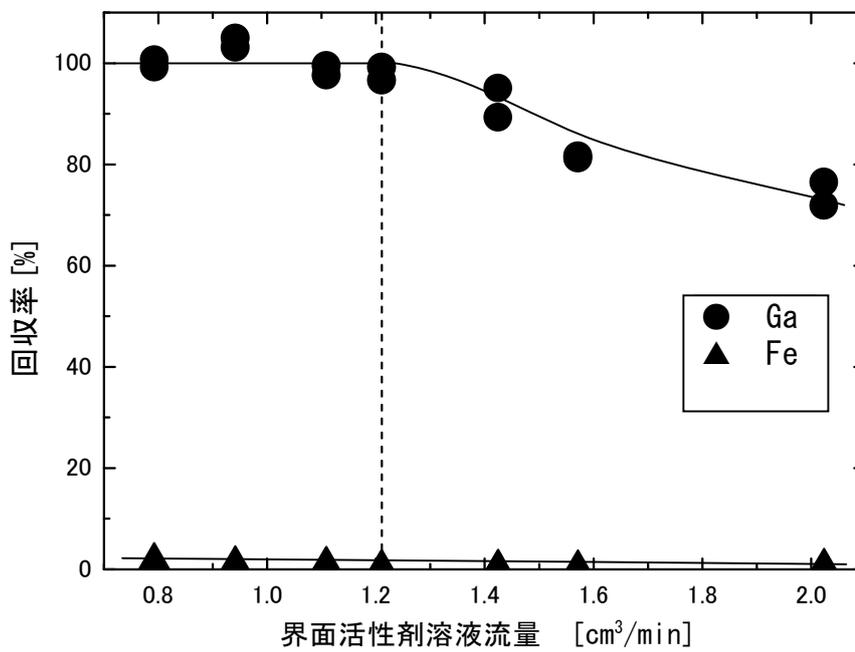


図 30 界面活性剤溶液流量に対する各金属の回収率の変化

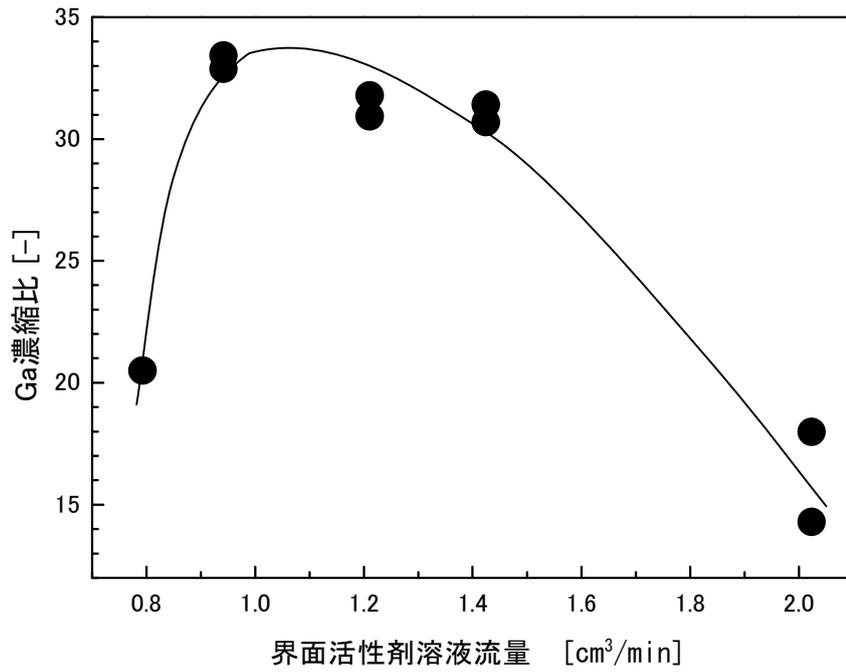


図 31 界面活性剤溶液流量に対する Ga 濃縮比の変化

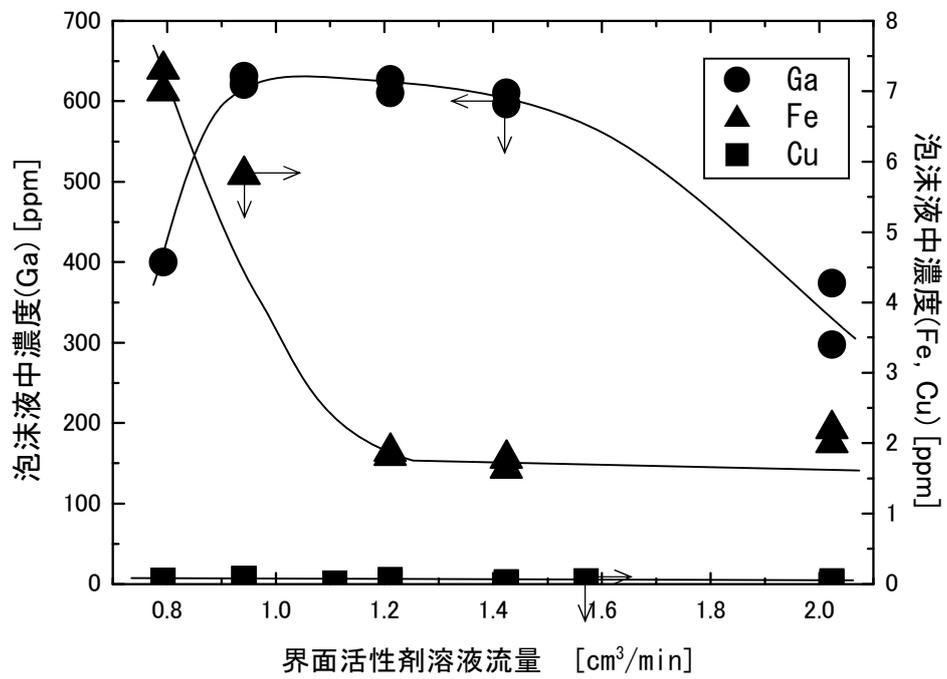


図 32 界面活性剤溶液流量に対する泡沫液中の各金属濃度の変化

響が小さくなったためと考えられる。

表 7 に小径塔と大径塔の分離性能の比較を示す。ここで、小径塔のデータは H22 年度報告書<sup>32)</sup>から引用した。大径塔では小径塔に比較して Ga(III)/Fe(III)分離度は 4.6 倍に、Ga(III)濃縮比は 8.6 倍になっており、濃縮の向上が著しい。この理由はまだ十分に解明されていないが、高い濃縮比は、大径塔で回収される泡沫が同伴水をほとんど含まず「乾燥した」泡沫であることを示している。泡沫中の液体積は、空気流量の増大による液体の上部への汲み上げにより増加し、塔が高いほど重力による泡沫相からの排水が進むために減少するが、小径塔と大径塔では塔高さが等しいことから、塔径により異なる下方流の流速分布が形成されている可能性がある。

大径塔の空気流量は小径塔の 3 倍で、空気の空塔速度は大径塔の方が小さい。このため、大径塔の方が泡沫の滞留時間が長くなり、定性的には排水効果が強まることで濃縮比は高くなると理解できる。しかし、定量的な観点では、塔径拡大による濃縮効果は単純な空気空塔速度の比よりも大きく、簡単には説明できない。そのため、スケールメリットの理解をさらに深めるためには、塔径の拡大による泡沫相中の液体積分率への影響について、さらなる検討が必要である。

### 3.4.3 泡沫相内液流れの可視化

大径塔で優れた分離が達成された要因として、泡沫相内の下方流の状態が小径塔よりも良い状態、すなわち塔断面にわたって流速が一樣な、栓流的な状態になっていたと推測される。そこで、PONPE との相互作用を持たない染料(リアクティブレッド)を用いて、大径塔泡沫相内の下方流の可視化を行った。

実験には PONPE20 を 0.1 wt%含む 6 M 塩酸を調製し、ベース溶液と界面活性剤溶液として使用した。また、リアクティブレッド(Sigma-Aldrich 社製)0.1 g を 6 M 塩酸 100 cm<sup>3</sup> に溶解した染料溶液を調製し、金属溶液の導入位置から滴下した。またガス分散器として、これまで使用してきた平均泡径 1.73 mm を生成するガラスフィルターへの染料の付着を避けるため、代替として平均泡径 1.69 mm のガス分散器を使用した。塔底部よりベース溶液を 2.0 cm<sup>3</sup>/min で供給し、空気を 150 cm<sup>3</sup>/min で送って塔内を泡沫で満たした後、染料溶液と界面活性剤溶液を同時に滴下し始め、ビデオカメラを用いて染料溶液の流動状態を観察した。染料溶液は液面からの高さ 300 mm の位置から流量 0.4 cm<sup>3</sup>/min で、界面活性剤溶液は 500 mm の位置から流量 1.2 cm<sup>3</sup>/min で滴下した。

泡沫相内の下方流において望ましいのは、偏流が起こらないことである。図 34 A-C に泡沫相内の可視化の結果を示す。これらの図から、染料は染料溶液滴下位置よりも上には上がっていないことがわかる。このことから、界面活性剤溶液によって PONPE と相互作用のない成分は下に流されていると考えられる。また、塔半径方向での偏りがなく染料は塔内を均一に流れている。

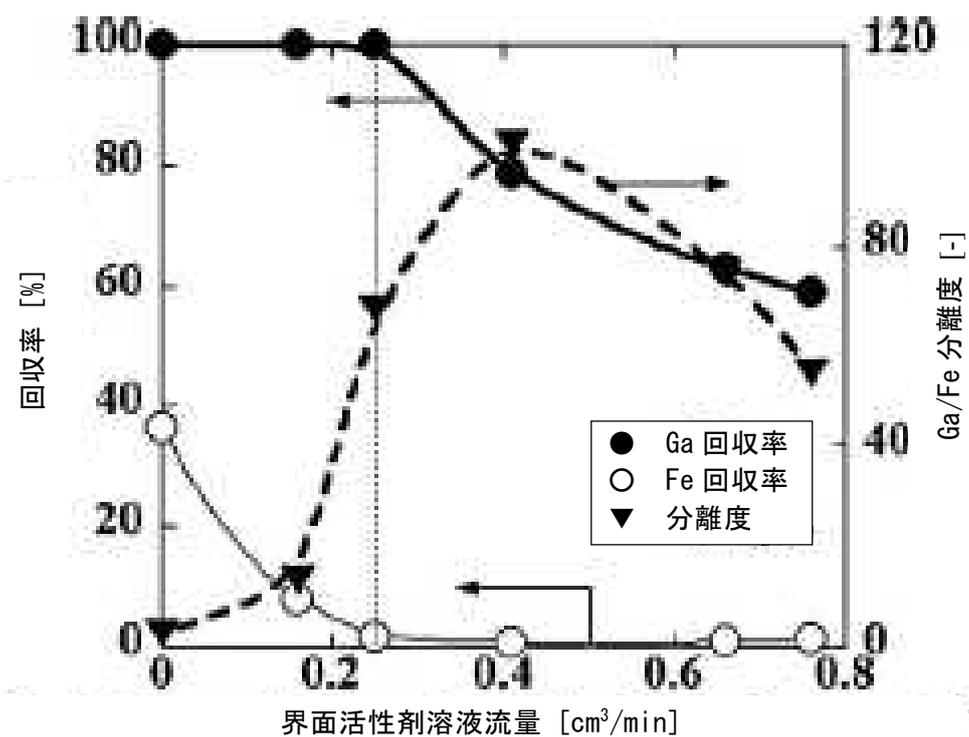


図 33 小径塔における界面活性剤溶液流量に対する各金属の回収率と分離度の変化

表 7 小径塔と大径塔の分離性能の比較

	小径塔 <sup>32)</sup>	大径塔
塔内径 [mm]	30	60
泡沫径 [mm]	1.5	1.73
金属溶液流量 [cm³/min]	0.35	0.4
界面活性剤溶液流量 [cm³/min]	0.25	1.2
ベース溶液流量 [cm³/min]	2.5	2.0
空気流量 [cm³/min]	50	150
Ga(III)濃縮比 [-]	3.6	31
Ga(III)/F(III)分離度 [-]	67	306

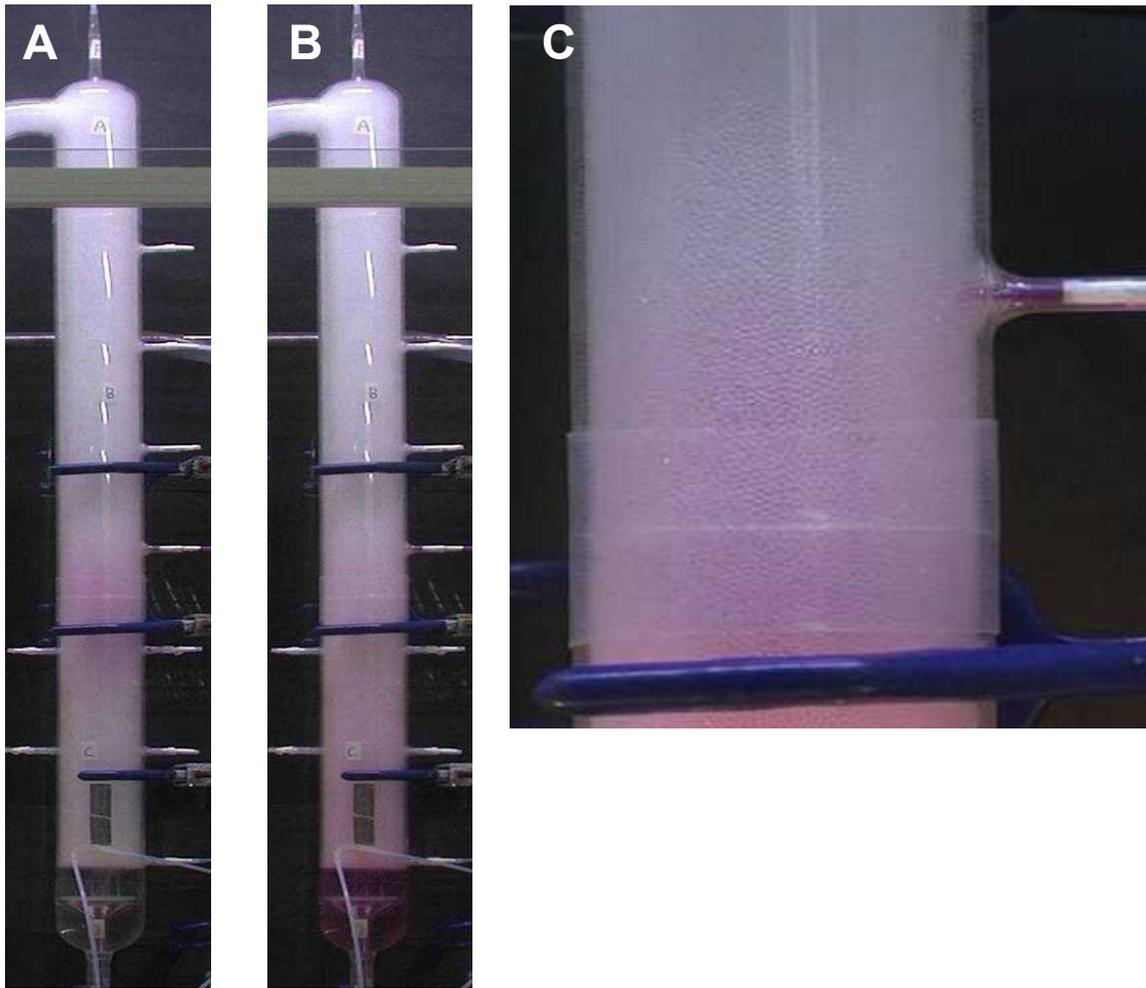


図 34 泡沫相内液流れの様子 A 染料溶液滴下開始から 3 分後 B 染料溶液滴下開始から 9 分後  
C 染料溶液滴下開始から 7 分半後の染料溶液滴下位置付近

### 3.5 低圧高速液体クロマトグラフィーによる金属イオンと界面活性剤の相互作用の評価

#### 3.5.1 ST-DVB 共重合体低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの開発

ポリマーモノリスカラムの流路抵抗は、細孔形成剤に対するモノマーや架橋性モノマーの仕込み比や重合時間に大きく依存する。はじめに、モノマーと架橋性モノマーの仕込み比の検討を行った。表 2 に示すように、ST:DVB を 2:1、DDOL:TOL を 7:3 に保ったまま、総モノマーの割合を 30-40%に変化させた、調製したカラムの流路抵抗と分離性能を評価するため、図 35 に示すようにアルキルベンゼン類の分離を行った。

重合時間を 3 時間で一定に保ったときのモノマー割合と流路抵抗の関係を図 36A に示した。モノマー割合が減少するに従って流路抵抗は低下した。次に、これらのカラムの断面を SEM 観察したところ、図 37 に示すように、モノマー割合 37.5-40%では、カラム断面全体に多孔体が生成していた。一方で、35%ではポリマーモノリスの細孔径が大きくなり、30%までモノマー割合を減少させるとポリマーモノリスがカラム内の一部にしか生成しないことが確認された。このように、モノマー割合の減少に伴い生成するポリマーモノリス量が減少して空隙が増加したため流路抵抗が低下したと考えられる。一方、図 36B に示すようにモノマー割合の増加に伴い、分離性能の指標である理論段数は増大した。そこで、十分に低い流路抵抗と、ある程度の分離性能が得られる、モノマー割合 37.5%を最適とした。

次に、重合時間が流路抵抗と分離性能に与える影響の検討を行った。モノマー割合を 37.5%に固定し、重合時間を 2-6 時間の間で変化させた。図 38A に示すように、重合時間の増加に伴い流路抵抗は増加した。これは重合時間増加により生成ポリマーモノリス量が増加したためだと考えられる。一方、図 38B に示すように、理論段数は重合時間 3 時間で最大となった。この検討の結果、十分に低い流路抵抗と、最も高い分離性能が得られた重合時間 3 時間を最適とした。

#### 3.5.2 LP-HPLC を用いた金属イオンの分離

先の検討で得られた ST-DVB ポリマーモノリスカラムに PONPE20 をコートし、LP-HPLC による金属イオンの分離を行った。はじめに、Fe(II)、Fe(III)の PONPE20 コート前後のクロマトグラムを図 39A, B に示す。コート前後において Fe(II)、Fe(III)はどちらも保持されず、カラムに保持されない  $t_0$  マーカーであるウラシルと同時に溶出された。次に、図 39C に Au(III)の PONPE20 コート前後のクロマトグラムを示す。PONPE20 コート前では Au(III)の保持比は 0.4 であったが、コート後は 5.9 と大幅に増加した(表 8)。これらの結果から、移動相として用いた 4 M 塩酸条件下においては Fe(II)と Fe(III)は PONPE20 と相互作用しないが、Au(III)は固定相表面の PONPE20 と相互作用したことが示唆された。高濃度塩酸条件下において、Au(III)は Fe(II)、Fe(III)よりも PONPE と強く相互作用することが既に報告<sup>37)</sup>されており、同様の傾向が本システムでも確認された。このように、界面活性剤を吸着させたモノリスカラムをガス加圧型 LP-HPLC で用いることで、高濃度塩酸条件下における金属イオンと界面活性剤の相互作用を簡便に評価することが可能であった。

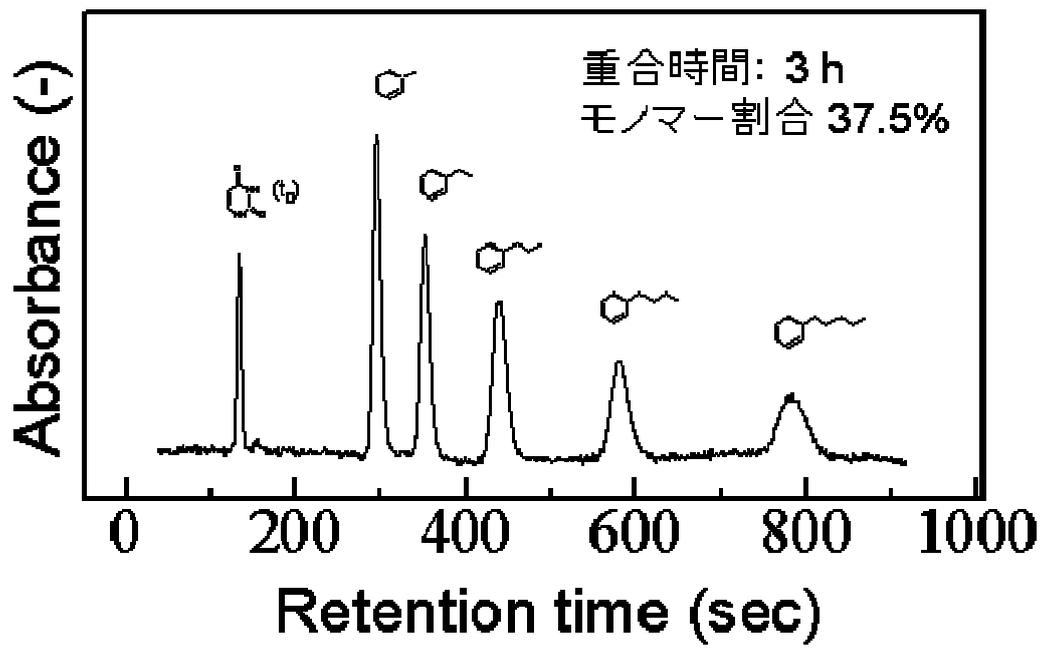


図 35 アルキルベンゼンの分離結果

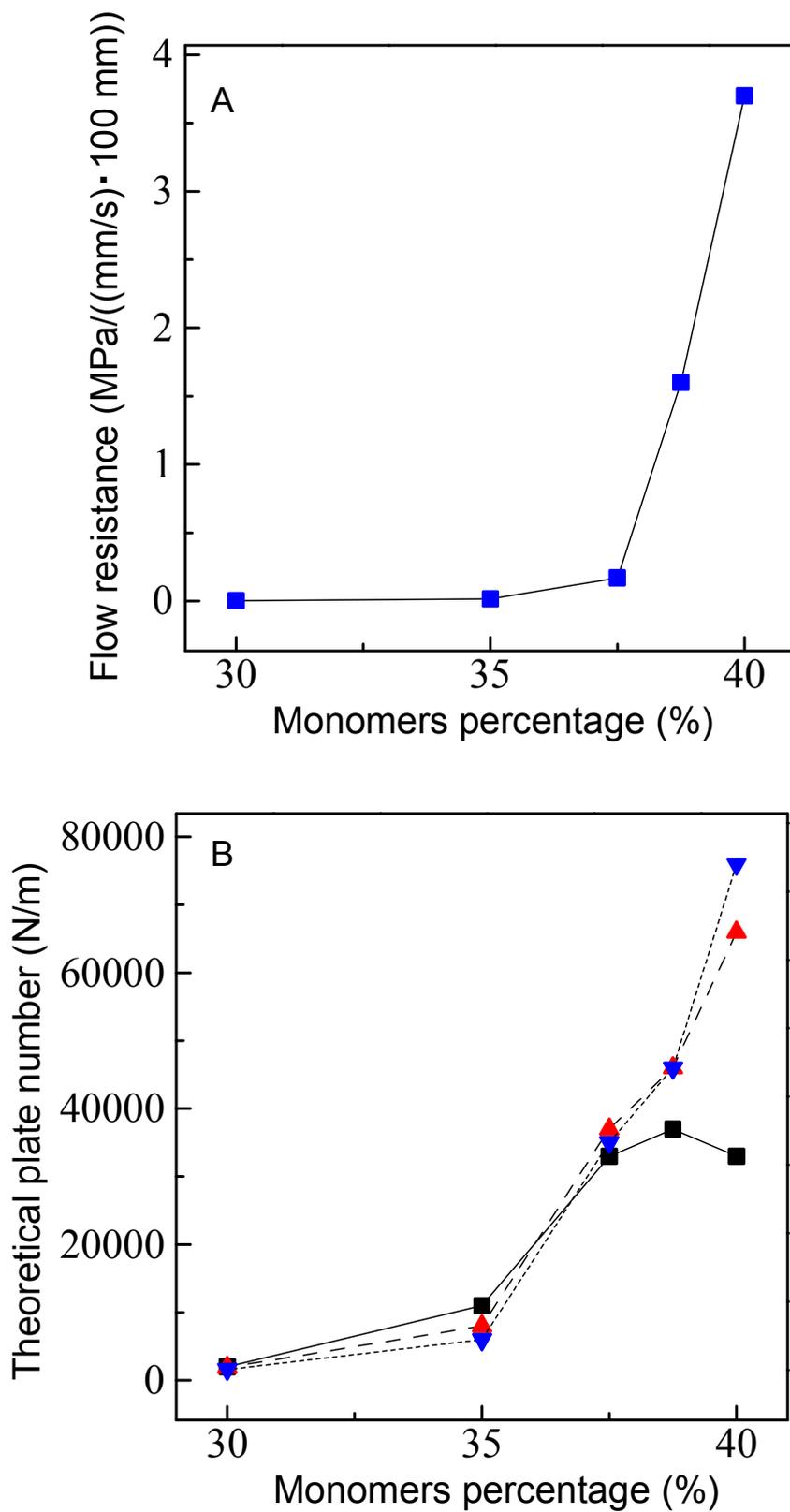


図 36 モノマー割合の検討

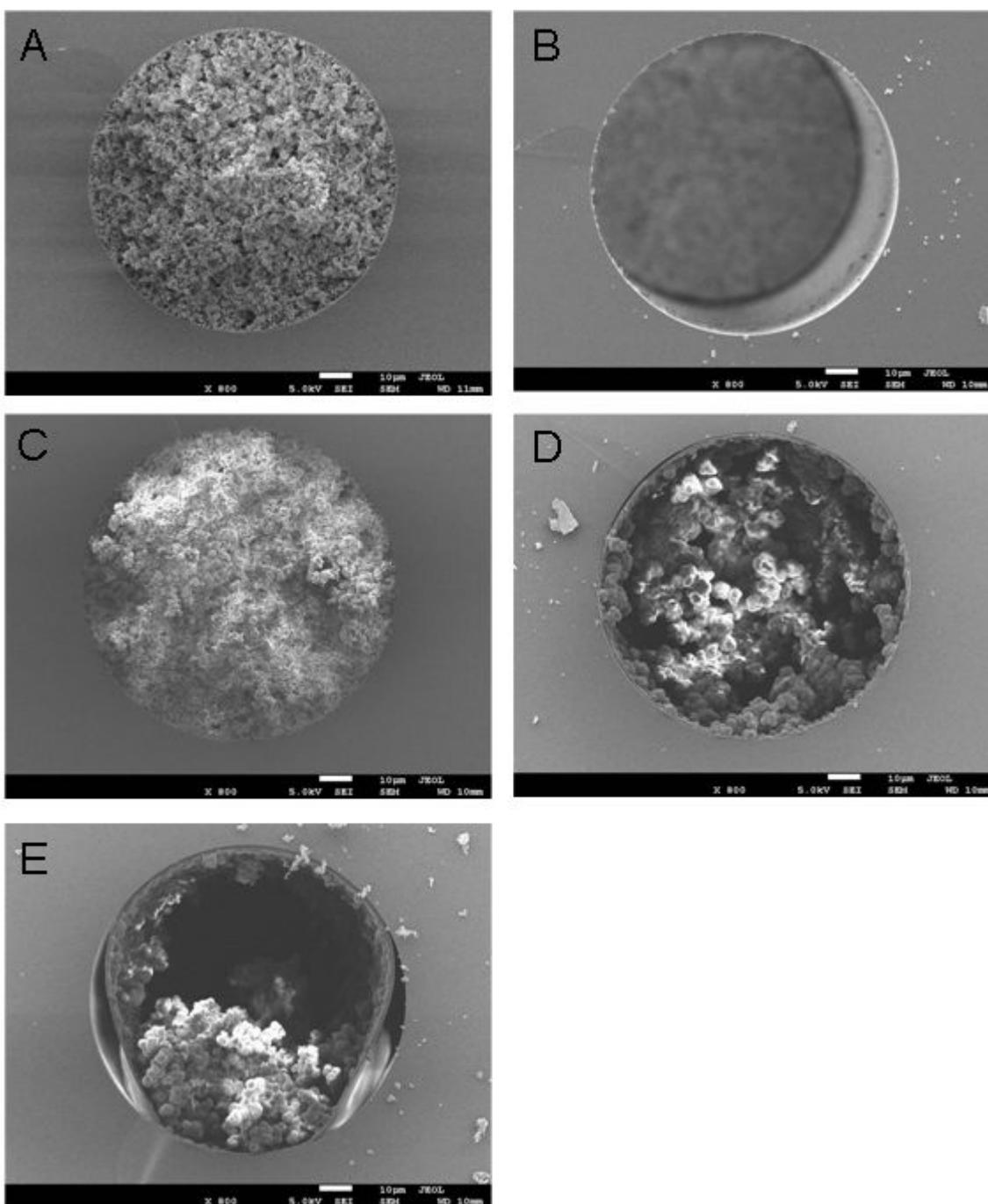


図 37 調製した ST-DVB ポリマーモノリスカラムの断面図  
重合時間 3 時間、モノマー割合(A) 40.0%, (B) 38.8%, (C) 37.5%, (D) 35%, (E) 30%

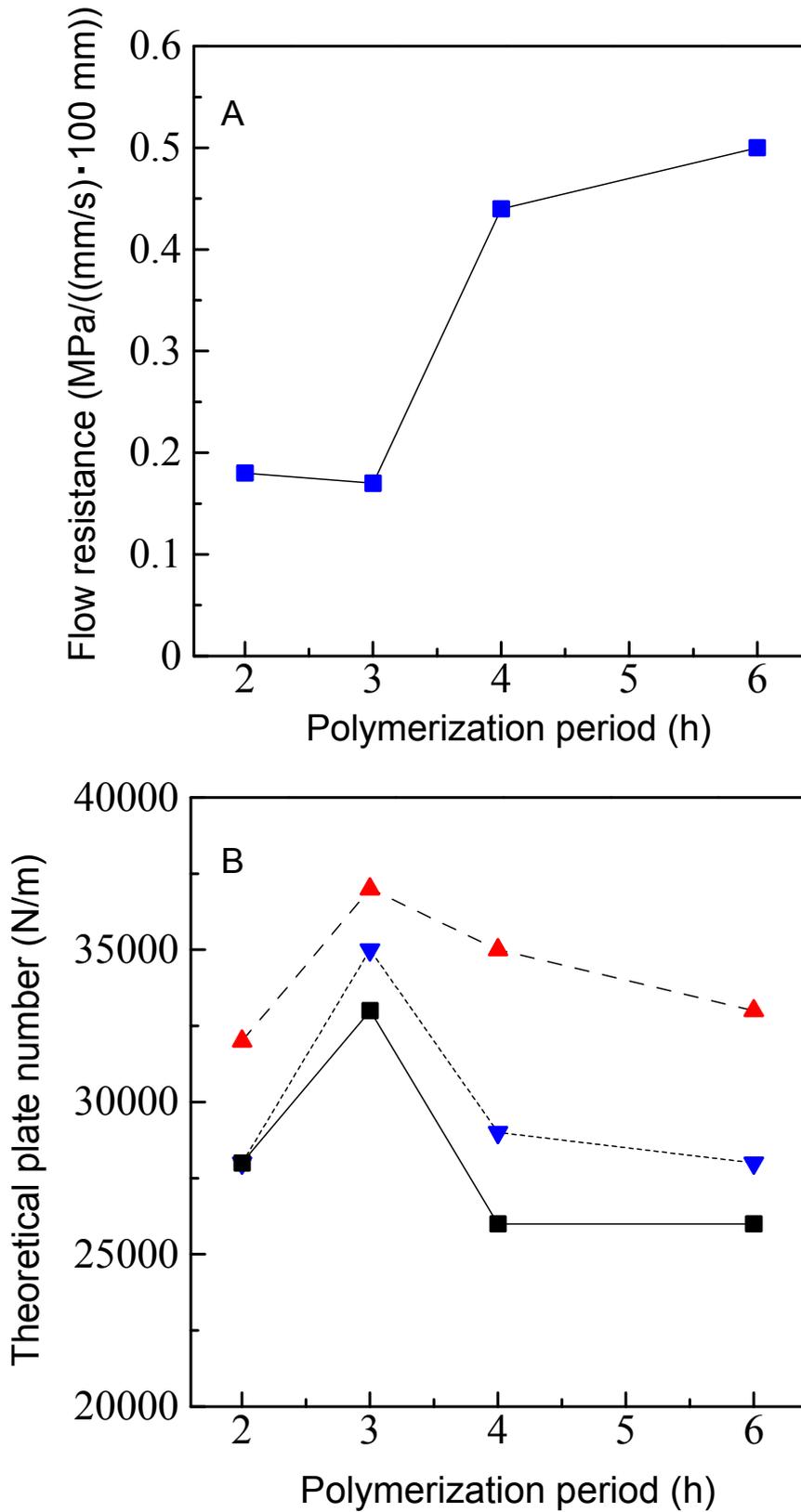


図 38 重合時間の検討

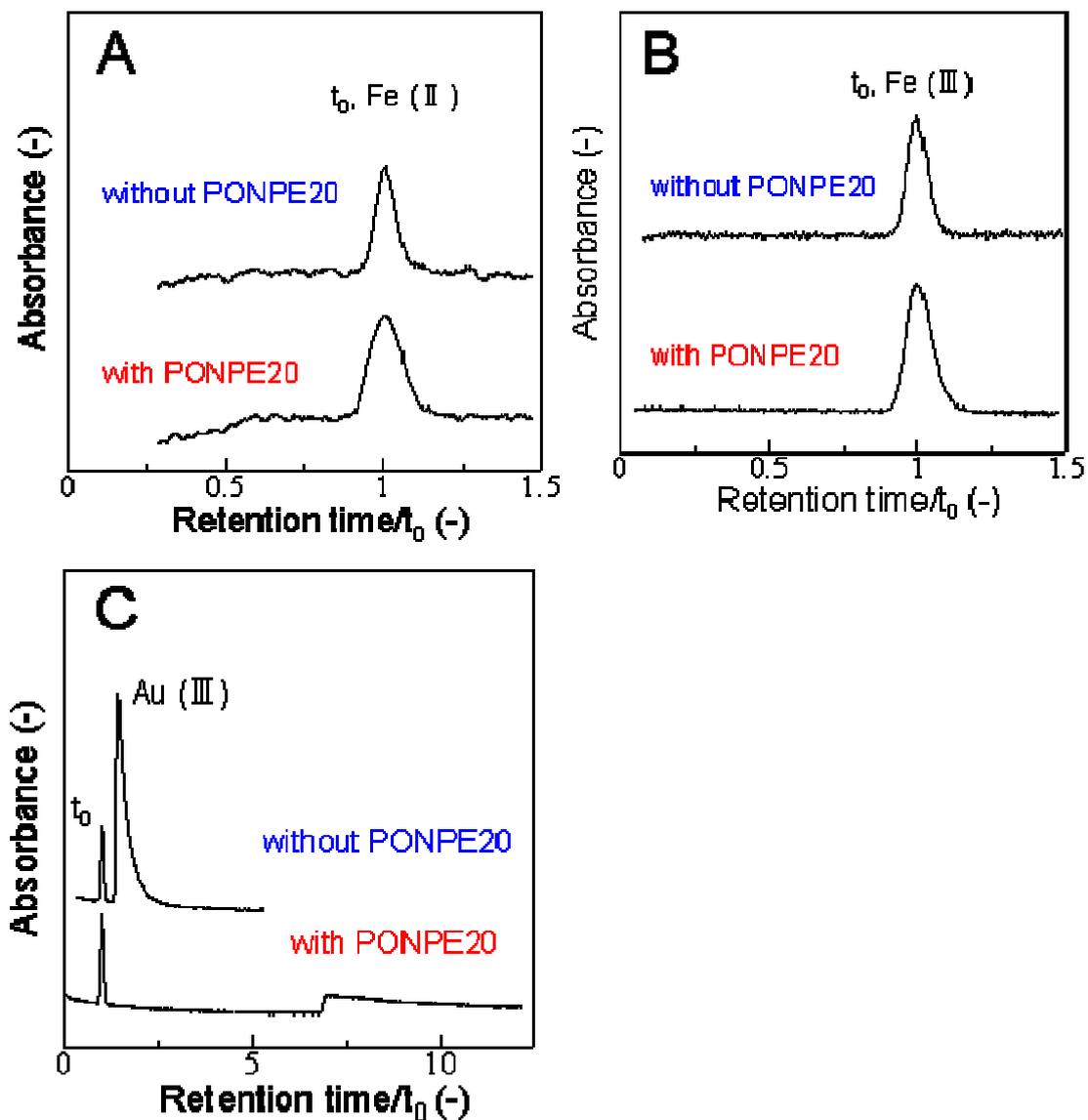


図 39 低圧 HPLC を用いた金属イオンの分離結果

表 8 PONPE20 コート前後での Fe(II), Fe(III), Au(III)の保持比の変化

	Retention factor(-)	
	without PONPE	with PONPE
Fe(II)	0.0	0.0
Fe(III)	0.0	0.0
Au(III)	0.4	5.9

#### 4. 結言

H23 年度では、PONPE20 を用いた起泡クロマトによる Ga(III)回収において、H22 年度の成果で得られた Ga(III)分離性能を大幅に向上させる方策を見出し、非常に優れた分離が可能なことを実証した。多様な金属が様々な濃度で含まれる、実際の試料として亜鉛精錬残渣の浸出液を起泡クロマトに適用して、Ga 回収率 100%と、Fe, Zn, Al, As, In および Cu に対する Ga の非常に高い分離度を達成できた。さらに、装置の大型化への検討として塔径を拡大したところ、大径塔での分離性能は小径塔よりも大幅に向上し、スケールメリットが得られることがわかった。さらに、PONPE による Ga(III)の選択的な相互作用のメカニズムを解明するため、高い酸濃度溶液中での界面活性剤と金属イオンとの相互作用を評価するための手法として、モノリスカラムを用いる低压高速液体クロマトグラフィーの有用性を明らかにした。

以下に各検討項目で得られた結論をまとめて示す。

- 金属溶液へのアスコルビン酸添加は Ga(III)の界面活性剤への選択的な相互作用に影響を及ぼさず、Fe(III)を還元することで Ga(III)/Fe の分離度が大きく向上できることがわかった。また、Cu(II)や Zn(II)に対する Ga(III)の分離には影響を及ぼさなかった。
- 今回用いた亜鉛精錬残渣を 6 M 塩酸で浸出することにより、Ga(III)のほぼ完全な浸出と、他の金属の浸出率を低く抑えた選択的浸出が可能であった。
- 亜鉛精錬残渣浸出液中の Ga(III)濃度は、Zn, Fe, Al, As, Cu の夾雑物質濃度よりも低い、12 ppm であったが、アスコルビン酸の添加により主な夾雑物である Fe(III)を還元することで Ga 回収率 100%と夾雑物に対する Ga の高い分離度を達成できた。
- 亜鉛精錬残渣浸出液について、抽出剤に PONPE10 を用いる SX の結果と起泡クロマトの結果を比較し、起泡クロマトでは Ga 回収率とほとんどの夾雑物に対する Ga(III)の分離度が優れていた。特に As, Fe に対する Ga 分離が良好で、SX に比べて大幅に少ない界面活性剤量により、単一の装置で高度分離が得られた。
- 界面活性剤の疎水基の二重結合を水添して直鎖の構造に変化させることで、起泡クロマトによる Ga(III)分離性能が低下し、界面活性剤の疎水基の構造が、泡沫安定性や夾雑物の洗浄特性に影響を及ぼすことがわかった。
- 塔径を 30 から 60 mm に拡大させることで、Ga(III)の回収率 100%を維持したまま、Ga(III)/Fe(III)の分離度と Ga(III)の濃縮比の両方を格段に向上することができた。
- 大径塔での分離最適条件での泡沫相内を、界面活性剤に吸着されない染料の溶液導入により可視化し、相内での下方流は偏流がなく栓流に近い流れであることがわかった。
- モノマー割合と重合時間を変化させることにより、低い流路抵抗と十分な分離効率をもつ ST-DVB 共重合体モノリスカラムの調製に成功した。
- 調製したカラムに非イオン性界面活性剤の PONPE20 をコートし、送液圧力がわずか 2 気圧の LP-HPLC を用いて 4 M 塩酸の移動相条件下で Fe(II), Fe(III), Au(III)の混合溶液を分離し、Au(III)についてのみ、コート後の保持比が大きく増加した。
- 4 M 塩酸中の Fe, Au(III)の保持の傾向は、報告されている相互作用の大きさの傾向と一致し、LP-HPLC により簡便に水系での金属イオン-界面活性剤間相互作用の大きさを評価できた。

## 5. 謝辭

亜鉛精錬残渣ならびにその浸出濾過残渣の定性分析は、名古屋市工業研究所 材料化学部の岸川允幸氏に蛍光 X 線分析装置および X 線回折装置にて測定していただいた。

東北大学 多元物質科学研究所の中村崇教授、名古屋大学の高橋勝六教授、川泉文男教授、野村浩康教授および九州工業大学の徳田君代教授から、非常に有益な助言をいただいた。

また、「排水からの資源回収に関する研究会」（代表：中村正秋 名古屋産業科学研究所上席研究員、座長：安田啓司 名古屋大学准教授、会員：坂東芳行氏、竹山友潔氏、田中秀之氏、杉江 享氏、立元雄治 静岡大学准教授、藤澤寿郎氏、富永和良氏、水野孝一氏、恵谷公亮氏ほか 4 名）より、貴重な意見を頂戴した。

記して関係各位に謝意を表す。

## 6. 参考文献

- 1) 西山孝：レアメタル・資源－38 元素の統計と展望，丸善 (2009)
- 2) I. Mihaylov and P. A. Distin, “Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: An overview”, *Hydrometallurgy*, 28, pp.13-27(1992).
- 3) J. Jayachandran and P. Dhadke, “Solvent extraction separation of gallium(III) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester(PC-88A)”, *Hydrometallurgy*, 50, pp.117-124(1998).
- 4) H. S. Lee and C. W. Nam, “A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap”, *Hydrometallurgy*, 49, pp.125-133(1998).
- 5) G. V. K. Puvvada, “Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants”, *Hydrometallurgy*, 52, pp.9-19(1999).
- 6) K. Yamamoto and N. Katoh, “Solvent extraction of gallium(III) as tetrachlorogallate(III) with quaternary ammonium ions”, *Anal. Sci.*, 15, pp.1013-1016(1999).
- 7) N. Hirayama, Y. Horita, S. Oshima, K. Kubono, H. Kokusen and T. Honjo, “Selective extraction of gallium from aluminum and indium using tripod phenolic ligands”, *Talanta*, 53, pp.857-862(2001).
- 8) M. S. Lee, J. G. Ahn and E. C. Lee, “Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA”, *Hydrometallurgy*, 63, pp.269-276(2002).
- 9) B. Bhattacharya, D. K. Mandal and S. Mukherjee, “Liquid-liquid extraction of gallium(III) with LIX 26”, *Sep. Sci. Technol.*, 38(6), pp.1417-1427(2003).
- 10) T. Kinoshita, S. Akita, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi, “Solvent extraction of gallium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues”, *Sep. Purif. Technol.* 37, pp.127-133(2004).
- 11) 木下武彦, “簡易操作・低環境負荷を目指した有価金属の湿式分離回収に関する研究”, 名古屋大学大学院工学研究科 審査学位論文、第 6 章、平成 17 年 10 月、pp.66-81(2005).
- 12) 森本慎一郎, “我が国のレアメタルリサイクル技術に関する現状と動向”, エネルギー・資源、30(6), pp.52-56(2009).
- 13) 古屋伸秀樹, “フローテーション法による放射性廃液処理に関する基礎的研究”, 京都大学審査学位論文、昭和 45 年 3 月。 <http://web.mac.com/fslabo/>
- 14) P. Bhattacharya, and S. K. Ghosal, “Effect of Physicochemical Parameters on the Separation of Proteins from Human Placental Extract by Using a Continuous Foam Fractionating Column”, *Sep. Sci. Technol.*, 26(10&11), pp.1279-1293(1991).
- 15) H. Maruyama, A. Suzuki, and H. Seki, “Adsorption of Water Soluble Proteins onto Bubbles in Continuous Foam Separation”, *J. Colloid Interface Sci.*, 224, pp.76-83(2000).
- 16) Y. Bando, T. Kuze, T. Sugimoto, K. Yasuda and M. Nakamura, “Development of bubble column of foam separation”, *Korean J. Chem. Eng.*, 17, pp.597-599(2000).
- 17) K. Yamagiwa, M. Iwabuchi, H. Tsubomizu, M. Yoshida and A. Ohkawa, “Effect of external reflux on foam fractionation of Poly(Vinyl Alcohol)”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 34(2), pp.126-131(2001).

- 18) A. Suzuki, K. Yasuhara, H. Seki and H. Maruyama, "Selective foam separation of binary protein solution by SDS complexation method", *J. Colloid Interface Sci.*, 253, pp.402-408(2002).
- 19) J. Rubio, M. L. Souza and R. W. Smith, "Overview of flotation as a wastewater treatment technique", *Miner. Eng.*, 15, pp.139-155(2002).
- 20) F. M. Doyle, "Ion flotation-its potential for hydrometallurgical operations", *Int. J. Miner. Process.*, 72, pp.387-399(2003).
- 21) T.Kinoshita, S.Akita, S.Ozawa, S.Nii, F.Kawaizumi, K.Takahashi, "A study on Gold (III) recovery via foam separation with nonionic surfactant in batch mode", *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2(2), pp.71-82(2003). <http://www.imp.mtu.edu/jmmce/issue2-2.html>
- 22) T.Kinoshita, S.Akita, S.Ozawa, S.Nii, F.Kawaizumi, and K.Takahashi, "Continuous Recovery of Gold (III) via Foam Separation with Nonionic Surfactant", *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 3(1), pp.53-63(2004). <http://www.imp.mtu.edu/jmmce/issue3-1.html>
- 23) P. M. Kruglyakov, T. N. Khaskova, "Adsorption accumulation of proteins and dyes in foam of solution and waste water", *Colloids Surf. A*, 263, pp.400-404(2005).
- 24) 古屋伸秀樹、上田義勝、福谷哲、徳田陽明、"放射性廃液の浮選法による処理技術、ならびに防汚処理木材の安全なリサイクル技術"、資源環境工学会 シンポジウム「リサイクル設計と分離精製技術」第 23 回：震災廃棄物のリサイクルのための分離精製技術 資料集 平成 23 年 9 月 16 日(金)、pp.5-10(2011).
- 25) T. Kinoshita, S. Nii, "Foam separation of metal ions and the potential 'green' alternative to solvent extraction", *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 19, pp.1-15(2012). <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol19/pp1-15.pdf>
- 26) T.Kinoshita, Y.Ishigaki, K.Yamaguchi, S.Akita, Y.Yamada, S.Nii, K.Takahashi, F.Kawaizumi, "Novel operational method of continuous foam separation of gold – injection of metal and/or surfactant solutions into rising foam bed –", *Sep. Purif. Technol.* 52(2), pp.357-362(2006).
- 27) T.Kinoshita, S.Akita, Y.Ishigaki, K.Yamaguchi, Y.Yamada, S.Nii, F.Kawaizumi, K.Takahashi, "Continuous foam separation of metals enhanced by down-flowing surfactant solution from column top", *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Design*, 85, A2, pp.229-233(2007).
- 28) 木下武彦、石垣友三、山口浩一、"泡沫分離法に関する研究開発" 名古屋市工業研究所 研究報告、 No.92, pp.1-7(2007).
- 29) 二井晋、木下武彦、"連続向流操作による金属イオン泡沫分離の高度化" 分離技術、 No.208, pp.15-19(2009).
- 30) "泡沫分離法および泡沫分離装置" 特許第 4500910 号 (特願 2005-093665、特開 2006-272113)、平成 22 年 4 月 30 日 取得 (2010).
- 31) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Kitagawa, H. Kondou, S. Nii, 'Selective recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues', *Sep. Purif. Technol.*, 78, pp.181-188(2011).

- 32) 二井晋、木下武彦、石垣友三、秋田重人、北川慎也、“機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からのガリウムの選択的回収 K22011”、平成 22 年度 循環型社会形成推進科学研究費補助金 研究報告書、平成 23 年 4 月 (2011).
- 33) 木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人、二井晋、北川慎也、平野智彦、“連続向流泡沫分離法によるガリウムの選択的分離回収”、IMS 2011 第 16 回資源循環型ものづくりシンポジウム 2011 年 12 月 7 日(水) (講演資料集)、 pp.147-154(2011).
- 34) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, “Metal-ion Complexation of Noncyclic Poly(oxyethylene) Derivatives. I. Solvent Extraction of Alkali and Alkaline Earth Metal Thiocyanates and Iodides”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50(6), pp.1386-1390(1977).
- 35) 柳田祥三、岡原光男、“非イオン界面活性剤の金属イオン捕捉作用”、*表面*、16(12), pp.77-93(1978).
- 36) A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, A. Patchornik, “Polymeric Pseudocrown Ethers. I. Synthesis and Complexation with Transition Metal Anions”, *Journal of the American Chemical Society*, 101:15, pp.4249-4258(1979).
- 37) S.Akita, L.Yang, H.Takeuchi, “Solvent extraction of gold(III) from hydrochloric acid media by nonionic surfactants”, *Hydrometallurgy*, 43, pp.37-46(1996).
- 38) S. Akita, H. Takeuchi, “Cloud Point Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solution”, *Value Adding Through Solvent Extraction, ISEC'96, Vol.1*, pp.529-534(1996).
- 39) S.Akita, L.Yang, H.Takeuchi, “Micellar-enhanced ultrafiltration of gold(III) with nonionic surfactant”, *J. Membr. Sci.*, 133, pp.189-194(1997).
- 40) 池田光治、“長鎖アルキルフェノール及びポリオキシエチレン系界面活性剤による陽イオン金属錯体の溶媒抽出に関する研究”、山形大学大学院工学研究科 平成 9 年度博士論文 (大学院博士後期課程 物質工学専攻) (1998).
- 41) S.Akita, M.Rovira, A.M.Sastre, H.Takeuchi, “Cloud point extraction of gold(III) with nonionic surfactant – fundamental studies and application to gold recovery from printed substrates”, *Sep. Sci. Technol.*, 33(14), pp.2159-2177(1998).
- 42) 兵藤修久、“非イオン性界面活性剤を使用した曇点ならびに液・液抽出による Ga(III)の選択分離”、名古屋大学大学院工学研究科 分子化学工学専攻 平成 10 年度修士論文 (1999).
- 43) 秋田重人、木下武彦、小林規浩、兵藤修久、二井晋、川泉文男、高橋勝六、“非イオン性界面活性剤を用いたガリウム(III)の抽出分離－溶媒抽出法および曇点抽出法－”、*化学工学会シンポジウムシリーズ 74 [金属のリサイクルおよび環境問題]*、pp.70-75(2000).
- 44) S. Akita, N. Hyodo, N. Kobayashi, S. Nii, K. Takahashi, H. Takeuchi, “Cloud Point Extraction of Gallium(III) with Nonionic Surfactants from Hydrochloric Acid Media”, *Solvent Extraction for the 21<sup>st</sup> Century, ISEC'99, Vol.1*, pp.363-367(2001).

- 45) N. Kobayashi, N. Hyodo, S. Nii, K. Takahashi, H. Takeuchi, S. Akita, "Solvent Extraction of Gallium(III) with Nonionic Surfactants from Hydrochloric Acid Media.", *Solvent Extraction for the 21<sup>st</sup> Century, ISEC'99, Vol.1*, pp.387-391(2001).
- 46) H. Matsumiya, S. Furuzawa, M. Hiraide, "Removal of an iron matrix with polyoxyethylene-type surfactant-coated Amberlite XAD-4 for the determination of trace impurities in high-purity iron", *Anal. Chem.*, 77(16), pp.5344-5348(2005).
- 47) T. Saitoh, S. Suzuki, M. Hiraide, "Solid phase extraction of some precious metals from hydrochloric acid to polystyrene-divinylbenzene porous resin impregnated with polyoxyethylene-type nonionic surfactant", *J. Chromatogr., A*, 1097, pp.179-182(2005).
- 48) H. Matsumiya, Y. Sakane, M. Hiraide, "Determination of trace impurities in high-purity iron using salting-out of polyoxyethylene-type surfactants", *Anal. Chim. Acta*, 653, pp.86-90(2009).
- 49) 北川慎也、平野友彦、"有機モノリスカラム調製法に基づく超低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの開発", 豊田研究報告、No.64, pp.181-184(2011).
- 50) T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani, "Separation of Biomolecules Using Low Pressure-High Performance Liquid Chromatography with Ultra Low Flow Resistance Polymer Monolithic Column", *The 4th Japan-China-Korea Joint Ion Analysis Symposium*, p.86(2010).
- 51) I. Nischang, I. Teasdale, O. Brüggemann, "Towards porous polymer monoliths for the efficient, retention-independent performance in the isocratic separation of small molecules by means of nano-liquid chromatography", *J. Chromatogr. A*, 1217, pp7514-7522(2010).
- 52) Z. Kučerová, M. Szumski, B. Buszewski, P. Jandera, "Alkylated poly(styrene-divinylbenzene) monolithic columns for I-HPLC and CEC separation of phenolic acids", *J. Sep. Sci.* 30, pp3018-3026(2007).
- 53) F. Svec, J.M.J. Fréchet, "Continuous Rods of Macroporous Polymer as High-Performance Liquid Chromatography Separation Media", *Anal. Chem.* pp64 820-822(1992).
- 54) H. Aoki, N. Tanaka, T. Kubo, K. Hosoya, "Polymer-based monolithic columns in capillary format tailored by using controlled in situ polymerization", *J. Sep. Sci.*, 32, pp341-358(2009).
- 55) M.W.H. Roberts, C.M. Ongkudon, G.M. Forde, M.K. Danquah, "Versatility of polymethacrylate monoliths for chromatographic purification of biomolecules", *J. Sep. Sci.*, 32, pp2485-2494(2009).
- 56) E.G. Vlakh, T.B. Tennikova, "Applications of polymethacrylate-based monoliths in high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A*, 1216, pp2637-2650(2009).
- 57) F. Svec, "Porous polymer monoliths: Amazingly wide variety of techniques enabling their preparation", *J. Chromatogr. A*, 1217, pp902-924(2010).

## 7. H23年度の成果

## 学会発表および講演等

- 1) 6/3(金) 平野友彦、北川慎也、大谷肇、二井晋、木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人「低圧高速液体クロマトグラフィーによる高濃度塩酸溶液中での金属イオンと非イオン性界面活性剤の相互作用の評価」、第18回クロマトグラフィーシンポジウム、於福岡大学、P16
- 2) 9/14(水) 平野友彦、北川慎也、大谷肇、二井晋、木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人「低圧高速液体クロマトグラフィーによる高濃度塩酸溶液中での金属イオンと非イオン性界面活性剤の相互作用の評価 (II)」、日本分析化学会 第60年会、於名古屋大学、I1005Y
- 3) 9/15(木) 木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人、平野智彦、北川慎也、二井晋、「連続向流泡沫分離法による亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からのガリウムの選択的分離回収」、化学工学会 第43回秋季大会、於名古屋工業大学、P2C04
- 4) 9/29(木) 石垣友三、木下武彦、山口浩一、中野万敬、柴田信行、秋田重人、平野智彦、北川慎也、二井晋、「PEG誘導体を用いた有価金属の選択的回収」、第60回高分子討論会、於岡山大学、2PA77
- 5) 11/25(金) 二井晋、「連続向流泡沫分離法による金およびガリウムの選択的回収」、第30回溶媒抽出討論会、於宮崎シーガイアコンベンションセンター、特別講演2 SO-P2
- 6) 11/25(金) 柴田信行、石垣友三、木下武彦、秋田重人、平野友彦、北川慎也、二井晋、「連続向流泡沫分離法によるガリウムの分離回収」、第30回溶媒抽出討論会、於宮崎シーガイアコンベンションセンター、SP-107
- 7) 12/7(水) 木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人、二井晋、北川慎也、平野智彦、「連続向流泡沫分離法によるガリウムの選択的分離回収」、第16回資源循環型ものづくりシンポジウム (IMS2011)、於名古屋市工業研究所

## 投稿論文等

- 1) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Kitagawa, H. Kondou, S. Nii, 'Selective recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues', *Sep. Purif. Technol.* 78, pp.181-188(2011).
- 2) 木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人、二井晋、北川慎也、平野智彦、「連続向流泡沫分離法によるガリウムの選択的分離回収」、IMS 2011 第16回資源循環型ものづくりシンポジウム 2011年12月7日(水) 講演要旨集、pp.147-154(2011).
- 3) T. Kinoshita, S. Nii, 'Foam separation of metal ions and the potential 'green' alternative to solvent extraction', *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 19, pp.1-15(2012).  
<http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol19/pp1-15.pdf>

## 8. 參考資料

8.1 平野ら、第18回クロマトグラフィーシンポジウム、P16、於福岡大学

低圧高速液体クロマトグラフィーによる高濃度塩酸溶液中での金属イオンと非イオン性界面活性剤の相互作用の評価

(名工大院工<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup>, 名古屋工研<sup>3</sup>) ○平野 友彦<sup>1</sup>, 北川 慎也<sup>1</sup>, 大谷 肇<sup>1</sup>, 二井 晋<sup>2</sup>, 木下 武彦<sup>3</sup>, 石垣 友三<sup>3</sup>, 柴田 信行<sup>3</sup>, 秋田 重人<sup>3</sup>

2011/6/3 第18回クロマトグラフィーシンポジウムにて発表済 (於福岡大学 発表番号 P16)

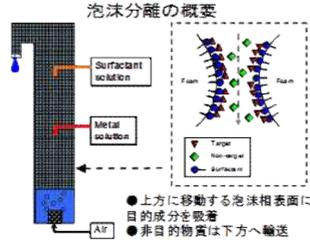
緒言

●工業廃液等に存在する希薄な**有価金属**の効率的な回収は、金属資源に乏しいわが国において重要な課題である。

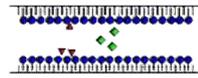
●近年、高濃度塩酸条件下における金属イオンと非イオン性界面活性剤の相互作用を利用し、**泡沫分離**により廃液中の金属回収を行う研究が注目されている

メリット: 有機溶媒不使用, 簡便, 低コスト, 低設置床面積

界面活性剤と金属イオンの相互作用の大きさが選択性や回収・濃縮率に強く影響 → 相互作用の評価が重要



●界面活性剤を吸着させた逆相カラムで高濃度塩酸を移動相として金属イオンを分離し、その**保持比**から相互作用の強弱を評価する方法を考案



メリット: 有機溶媒不使用, 迅速簡便

課題: 移動相に数Mの高濃度塩酸を使用するため、一般的なHPLC装置では長時間運用が困難

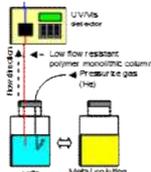
そこで本研究では、耐酸性に優れたスチレンジビニルベンゼン共重合体を基材とする。流路抵抗が極めて低いモノリスカラムを調製し、送液ポンプ・耐圧配管等の**高圧送液系が不要な低圧液体クロマトグラフィー(LP-HPLC)**を構築した。また、このカラムで高濃度塩酸条件下で金属イオンの分離を行い、相互作用の大きさを評価した。

実験

LP-HPLC

●0.2 MPa前後のガス加圧で移動相の送液を行う。試料溶液は移動相と同様にカラムに直接導入する

●低流路抵抗かつ十分な分離性能をもつST-DVBモノリスカラムを調製した。



カラムの調製

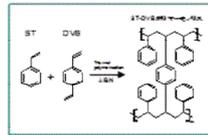
反応溶液: スチレン (ST, モノマー), ジビニルベンゼン (DVB, 架橋剤), トルエン (TOL, 溶媒), アジシイソブチロニトリル (AIBN, 開始剤)

キャピラリーに反応溶液を注入

成分	ST	DVB	DDOL	TOL	Monomers/Polymer
1	34.0	18.0	48.0	1.0	10/90
2	33.0	15.0	45.0	1.0	10/90
3	33.0	15.0	45.0	1.0	10/90
4	33.0	14.0	46.0	2.0	20/80
5	18.0	15.0	62.0	1.0	20/80

AIBN: 反応溶液中に1% ST/DVB=3/2, DDOL/TOL=7/3を保ちながら、モノマーと架橋剤の比を調整

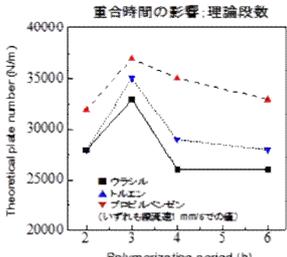
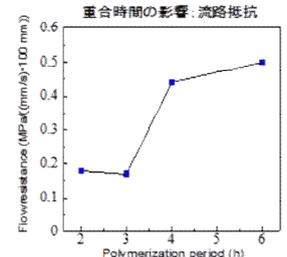
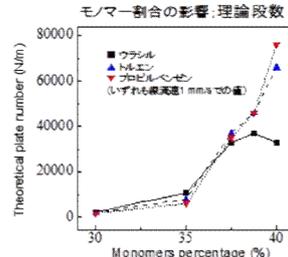
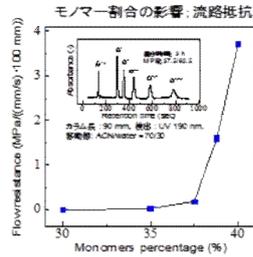
重合スキーム



熱重合 重合温度 65°C → THFで洗浄

結果と考察

ST-DVB 低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの調製

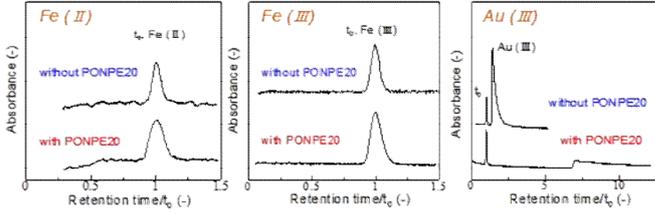


- 調製したカラムでアルキルベンゼンを分離し、流路抵抗と分離効率の評価を行った。
- モノマー割合の減少に伴い流路抵抗は急激に低下したが、37.5%を切ると低下率は緩やかになった。
- モノマー割合の増加に伴い、理論段数は上昇した。
- 重合時間の減少とともに流路抵抗は減少傾向、転化率上昇に伴う空隙減少によると考えられる。
- 重合時間3時間の際に理論段数は最大。
- 以上の検討の結果、**モノマー割合37.5%、重合時間3時間を最適値**とし、以下の実験で用いた。

LP-HPLCを使用した金属クロロ錯体の分離

●カラムに非イオン性界面活性剤の一種のポリオキシエチレンニルフェニルエーテル20 (PONPE 20)を調製したカラムに吸着し、金属イオンの分離を行った。

1% PONPE 4 M 塩酸溶液 および 4 M 塩酸をそれぞれ流速0.5 μl/minで40分間カラムに送液後、4 M 塩酸を移動相としてFe(II), Fe(III), Au(III)を分離した。



各種金属イオンの保持比

Retention factor(-)	with PONPE	
	without	PONPE
Fe(II)	0.0	0.0
Fe(III)	0.0	0.0
Au(III)	0.4	5.9

- Feはいずれも、PONPE吸着前後で保持されなかった。
- AuはPONPE吸着後、強く保持された。
- 溶媒抽出で定量した相互作用の大きさは Fe(II), Fe(III) < Au(III) となり、本実験で得られた傾向と一致する → **保持の大きさから相互作用の大きさを評価可能**

結論

- 重合反応溶液中のモノマー割合と重合時間を検討し、十分な分離性能と低い流路抵抗をもつポリマーモノリスカラムを調製した。
- 調製したカラムに非イオン性界面活性剤のPONPE20を吸着し、4 Mの高濃度塩酸移動相条件下でFe(II), Fe(III), Au(III)イオンの分離を行ったところ、Fe(II), Fe(III)は吸着前後のいずれでも保持されず、Au(III)は吸着後保持比が大きく上昇した。
- 金属イオンの保持の強弱の傾向は溶媒抽出で得られた相互作用の大きさの傾向と一致した。

今後の展開

- 他の有価金属や界面活性剤への適用
- 移動相の酸および共存イオンの種類と濃度の影響の評価
- 他の手法で得られた界面活性剤と金属イオン間の相互作用の大きさとの詳細な比較

## 8.2 平野ら、日本分析化学会 第60年会、I1005Y、於名古屋大学

### 低圧高速液体クロマトグラフィーによる高濃度塩酸溶液中での金属イオンと非イオン性界面活性剤の相互作用の評価(II)

2011/9/14 日本分析化学会 第60年会にて発表 (於名古屋大学 発表番号 I1005Y)

○平野 友彦<sup>1</sup>, 北川 慎也<sup>1</sup>, 大谷 肇<sup>1</sup>, 二井 晋<sup>2</sup>, 木下 武彦<sup>3</sup>, 石垣 友三<sup>3</sup>, 柴田 信行<sup>3</sup>, 秋田 重人<sup>3</sup>

1)名工大院工, 2)名大院工, 3)名古屋市工研

【緒言】近年、高濃度塩酸条件下での金属イオン(MI)と非イオン性界面活性剤(NIS)の相互作用を利用し、泡沫分離により工業廃棄物の酸浸出液から有価金属回収を行う研究が注目されている。この手法では、MIとNISの相互作用の大きさが回収効率に影響するため、その評価が重要となる。その方法として、NISで固定相表面をコートしたカラムを用いたHPLCシステムにより、高濃度塩酸を移動相に用いてMIを分離し、その保持から相互作用の評価を行う方法などが考えられる。しかし、通常、HPLCに用いられる高圧送液ポンプでは、腐食の問題から高濃度塩酸の長時間使用が難しい。そこで本研究では、発表者らが開発してきた、低流路抵抗ポリマーモノリスカラムを使用し、高圧送液ポンプの代わりに僅かなガス加圧で送液を行う低圧高速液体クロマトグラフィー(LP-HPLC)をMIの分離に用いた。このLP-HPLCにおいて、高濃度塩酸を移動相に用い、NISをコートしたカラムでMIを分離し、その保持比からMIとNISの相互作用の評価を行った。

【実験】スチレン(モノマー)、ジビニルベンゼン(架橋剤)を含む重合反応溶液をフューズドシリカキャピラリー(内径 100  $\mu\text{m}$ , 外径 375  $\mu\text{m}$ )に注入し、熱重合により低流路抵抗ポリマーモノリスカラムを調製した。このカラムに、NISの一種であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(PONPE)をコートした。このカラムで4 Mの高濃度塩酸を移動相としてFe(II), Fe(III), Au(III)の分離を行った。送液はHeガスの加圧(1~2気圧)で行い、同様に試料は加圧によりカラムに直接導入した。

【結果と考察】はじめに、PONPE未コートのカラムに対するFe(II), Fe(III)およびAu(III)の相互作用を評価した。この条件では、Fe(II), Fe(III)はいずれも保持はなく、Au(III)はわずかに保持された( $k=0.40$ )。次に、PONPEをコートしたカラムを用いて相互作用の評価を行ったところ、Fe(II), Fe(III)はやはり保持されなかったが、Au(III)は $k=5.9$ と保持が大きく増加した。Au(III)は固定相にコートされたPONPEと相互作用したため保持が増加したと考えられる。高濃度塩酸条件下において、Au(III)はFe(II), Fe(III)よりもPONPEと強く相互作用することが既に報告されており、同様の傾向が本システムでも確認された。このように、NISを吸着させた低流路抵抗ポリマーモノリスカラムを用いたガス加圧型LP-HPLCにより、高濃度塩酸条件下における金属イオンとNISの相互作用を簡便に評価することが可能であった。

## 連続向流泡沫分離法による亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からのガリウムの選択的分離回収

(名古屋工研) 〇木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田直人、(産工大院工) 平野友彦、北川慎也、(名大院工) 二井智

2011/9/15 化学工学会 第43回秋季大会にて発表 (名古屋工業大学 発表番号 P2C04)

### 緒言

**泡沫分離法の特徴** 界面活性剤を用いた湿式分離法

脱着能容易な大気汚染物質の回収  
高濃度汚染水を低濃度汚染水に希釈する  
工業的に様々な用途の資源化に用いられ、資源回収の優れた分離回収法である

本研究中用いる非イオン性界面活性剤 (還元EO基がイオン化しない)  
H-(OCH2CH2)n-O-C6H4-C2H5  
 Polyoxyethylene nonylphenyl ether (PONPE) n=20

**PONPEを用いた分離例** 低濃度汚染水をプロセスの設計

**a) 連続向流泡沫分離法(CCFs)によるAu(III)の分離回収**

AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>とPONPEのEO基が相互作用 → 吸着剤と被吸着剤を介して金属の吸着 (橋渡し作用)  
 泡相 → 金属イオンを界面活性剤吸着剤を担いで、Au(III)の回収率を分離度の向上を両立させる  
 新報分離法の特長

金属濃度 (Au(III), Cu(II) 20ppm) からの試験条件	PONPEへの担持性 (Au(III)/Cu(II) の差)
Au(III)回収率 81%	Au(III)/Cu(II)分離度 4
残存濃度 10.1%	Au/Cu分離比 4

泡相分離後に異相抽出時、PES吸着剤による金属回収も実施可能

**b) 溶媒抽出法によるGa(III)の分離回収** タコヨルム回収

Ga(III)に対してFe(III)が主たる被吸着  
 GaCl<sub>3</sub>とPONPEのEO基が相互作用  
 PONPEへの担持性が強Ga(III)弱Fe(III)の示  
 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液 (Ga(III) 19ppm, Fe(III) 4210 ppm) Fe(III)への還元剤投入)から、  
 浸出工程を5段階行い、Ga(III)回収率71%、  
 Ga(III)/Fe(III)分離度72倍達成  
 参考: Sep. Purif. Technol. 37(2004) 127-133

### 実験装置(CCFs)の概要

手法の特長性  
 泡相相へ溶液導入して  
 高度選択分離が可能  
 特許第4500910号

泡相相の状態

- 泡相相の状態
- 洗淨領域 (メタゼンクに相当)
- 吸着領域 (正相に相当)

有機溶媒フリーで  
 溶媒抽出工程を  
 革新的に実現可能

目的

- 独自開発の分離法(CCFs)を用いて新たにガリウム世界産量の約10%を回収ターゲットに設定して分離効率を評価
- PONPEへの親和性が弱(Ga)・中(Fe)・強(Cu, Zn)を示す金属の組合せに適用し、その分離挙動を評価
- 本分離法(CCFs)と溶媒抽出法(SX)との分離性能の比較
- 合成溶液から及びF1-亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液にも適用

### 結果及び考察

**a) 合成溶液を用いた分離結果**

① CCFsおよびSXを用いたGa(III)とFe(III)の回収率

② CCFsおよびSXを用いたGa(III)とFe(III)の回収率・抽出率

本系の主な金属種はFe(III)であるが、Fe(III)に還元すると分離度向上

CCFSにおける6Mでの分離結果 (両条件の従来法(SX)の結果と比較して)

Ga回収率 100%→33%, Fe回収率 1.5%→1.6%, Ga濃縮比 3.6→5.1  
 分離度 Ga/Fe 6.7→3.9, Ga/Cu 22.92→4.9, Ga/Zn 12.82→5.1

本実験条件 泡相流速: 50 cm<sup>2</sup>/min  
 全液相流速: 0.55 cm<sup>2</sup>/min  
 界面活性剤濃度: 0.01 wt%

① 図において、CCFSとSXのGa回収率の挙動の違いから、界面活性剤溶液下による泡相の洗浄効果が大きいことがわかる

② 図において、CCFSと従来法(SX)のGa回収率の挙動の違いから、全液相溶液下によるGa濃縮効果が大きいことがわかる

③ 図において、CCFSと溶媒抽出法のGa回収率の挙動の違いから、CCFSは全液相溶液下より高い濃縮率の分離法であることがわかる

CCFSは、**泡沫表面を分離媒体としたクロマトグラフィー的**分離挙動を示す、新たな水系の分離法であることが確認できた

**b) 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液を用いた分離結果**

実サンプルと金属濃度の構成	CCFSおよび溶媒抽出法(SX)の分離結果
Zn 10%	全液相濃度
Fe 7.6%	1500 ppm
Al 5.3%	1400 ppm
As 2.1%	60 ppm
Pb 1.1%	320 ppm
Cu 0.3%	8 ppm
Ga 0.03%	1.5 ppm

残渣中のAsの抽出は容易  
 Feの還元はGaに125倍高い

CCFSにおいてFe(III)へ還元する条件下、容易抽出と比べて高いGa回収率と濃縮比を得て、FeやAs等の金属種との分離も優れる → 浸出液にてGa回収(II)も可能

### 結論

- 界面活性剤を用いる泡沫分離法で溶媒抽出法と同年以上の高度選択分離を**単相(1)で達成** (溶媒抽出法のグリーン化手段として評価)
- 多相・高濃度の汚染物からの微細目的物の分離回収に優れる
- Gaの回収において、従来法とは異なりAsとの分離が容易 (Ga-As基酸による吸着)
- 向流接触する溶液流量と界面活性剤への親和性とのバランスによる最適制御が可能 (浸出液のデバイス化可能)

本研究の一部は、環境省特許費(201011/201315)によって行われた

参考文献: T.K. Inohara, et al. "In situ recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues", Sep. Purif. Technol. 18 (2011) 181-188.

連絡先: tel 052-634-6922 e-mail: kinoshita@ministry.nagoya.jp

# PEG誘導体を用いた有価金属の選択的回収

名市工研 ○石垣友三・木下武彦・山口浩一・中野万敬・柴田信行・秋田重人  
名工大院工 平野友彦・北川慎也・名大院工 二井晋

2011.09.29 第60回高分子討論会にて発表資料(岡山大学発表番号:2PA77)

PEGはその酸素原子と金属カチオンが配位結合することが知られている。特にアルカリ金属やアルカリ土類金属のイオンとの相互作用が大きく、固体高分子電解質のマトリックスとしての研究が盛んに行われている。しかし、PEGはこれらの金属以外の金属イオンとも相互作用することがわかっており、PEGの誘導体であるアニオン界面活性剤のpoly(oxyethylene) poly(phenyl ether) (PONPE)が金イオン(Au<sup>3+</sup>)と相互作用することも用いて、海綿抽出、塩析抽出、膜外ろ過などの手法による金の選択的回収が報告されている。そこで我々はPEG鎖と相互作用する有価金属を探索し、PONPEを用いた泡沫分離法や新たにPEG鎖を持つポリマーゲルビーズによる吸着による有価金属の回収について検討してきた。今回はPONPEを用いた泡沫分離によるガリウム(Ga<sup>3+</sup>)の選択的回収とPEGゲルビーズによる金の選択的回収について報告する。また、このゲルビーズが六価クロムを吸着・還元・脱着する様子を解説したので併せて紹介する。

## PEG系非イオン界面活性剤を用いた連続向流泡沫分離法(COFS)

**装置構成と手法**

**分離のメカニズム**

**PEG系非イオン界面活性剤**

**界面活性剤の違いによる回収分離能**

No.	Abbrev.	結核数	回収率 (%)	分離度
1	PONPE10	10	3.1	29
2	PONPE20	20	1.5	67
3	POCE02	N/A	N/A	N/A
4	POCE07	30	8.5	79
5	POCE10	60	1.1	65
6	POCE20	64	2.3	54
7	POCE50	96	0.6	1.7
8	POCE23	66	8.5	56
9	POCE25	80	1.9	56
10	POCE30	60	2.1	39

**溶媒系との分離能の比較**

## PEGを側鎖に有するモノマーから合成したゲルビーズによる金の回収

**界面活性剤の違いによる回収分離能**

**実験方法**

**実験値と吸着曲線**

**各溶媒系からの金の回収分離能**

	Au(III)	Cu(II)	Zn(II)	Fe(III)	Al(III)
Percent Adsorption (%)	92.7	0.3	1.8	0.6	0

## PEGゲルビーズによるクロムの吸着・還元・脱着挙動

**界面活性剤の違いによる回収分離能**

**実験方法**

**実験値と吸着曲線**

本研究ではPEGがアルカリ金属やアルカリ土類金属以外の特定の金属イオンとも相互作用することに着目し、それらの金属の選択的回収の手法について検討した。向流泡沫分離法では、向流ろ過法を用いることにより、海綿抽出や通常の泡沫分離法で到達できない高い回収率と分離度を実現した。PEGゲルを用いた金の回収では、高い酸濃度範囲で高い回収率と分離度を実現した。これらの金属種とPEG鎖の相互作用は酸濃度や金属種の種数などに大きく依存することがわかった。

# SO-P2 連続向流泡沫分離による金およびガリウムの選択的回収

## Selective recovery of gold and gallium with continuous counter-current foam separation

(名古屋大院工) ○二井 晋

Susumu NII

Department of Chemical Engineering, Nagoya University

【要旨】特定の金属イオンに対して高い選択親和性を有する界面活性剤を起泡剤として用いる泡沫分離において、泡沫層に洗浄液と供給液を供給して泡沫層内部での液流れと上昇する泡沫の流れを制御することで、高い回収率、分離度と濃縮率を同時に達成できる連続向流泡沫分離法を開発した。この手法を用いて多成分金属を含有する塩酸溶液からの金、およびガリウムの回収について、操作の特徴とともに分離特性を紹介する。

【背景】従来の泡沫分離は図1に示すように操作され、標的物質を泡表面に吸着させ、破泡した後に回収する手法である。金属イオンを標的とする場合、希薄溶液からの濃縮には優れるものの、成分間の分離が困難である。Akitaら[1]はエチレンオキシド鎖を有する非イオン性界面活性剤である、polyoxyethylene nonyl phenyl ethers, PONPEsを用いた溶媒抽出により、塩酸溶液中の金(III)イオンに対してこの活性剤が特異的に高い親和性を有し、多成分混合液から金イオンのみを分離できることを報告した。我々はこの活性剤を泡沫分離へ適用するため種々の鎖長について検討し、エチレンオキシド鎖長が20(図2)のもので適切な泡の安定性を得た。これを用いて回分泡沫分離を行ったところ、回収液中の金属濃度として図3の結果を得た。金イオンの回収率は高いものの、共存する多成分が仕込み液と同じ濃度で回収され分離度は低かった。

【連続向流泡沫分離】泡沫分離で分離度を向上するには捕集剤である界面活性剤自身の選択性に頼るのではなく、向流接触の原理に基づいて非標的物質を標的物質と逆向きに移動させることで高度分離が達成されたと考え、図4に示すように泡沫層の上部から、界面活性剤を供給して泡の間の液流れを強化して泡沫層を洗浄することを発案した。非目的物質は界面に吸着せず気泡間の水相に存在するため、洗浄液の下向き流れにより流下する一方、界面に吸着した標的物質は泡と共に上方に運ばれ向流が実現される。

さらに、連続操作では供給液を塔底部の液に供給する代わりに泡沫層に直接供給すれば、界面活性剤の濃縮された場である界面に、標的物質が希釈されることなく到達するため、



Fig.1. Conventional foam separation.

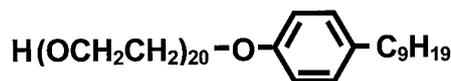


Fig.2. Structure of PONPE20.

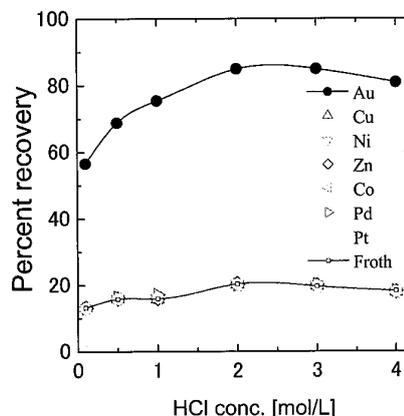


Fig.3 Typical result for batchwise operation of foam separation with using PONPE20.

導入した標的物質のほぼ全量を界面に吸着させることができる。この手法(連続向流泡沫分離法)によれば、高い回収率と分離度を同時に達成できるため、種々の操作条件での Au と Cu の分離特性の検討を行ってきた [2,3]。結果の一例を図5に示す。供給液として Au と Cu を各 20 ppm 含む液を用い、洗浄液流量を変化させた場合に塔頂から得られる泡沫液中の各金属濃度を比較すると、洗浄液をわずかに流すだけで、泡沫液の Cu 濃度は劇的に低下して Au/Cu の分離度は 1000 以上となり、このとき Au 濃度は供給液の約 20 倍に濃縮された。洗浄液流量の増加とともに、下降液流量が過大になると標的の Au も下向きに移動して濃度が低下する。この例で示すように、泡沫層内を下降する液流れと泡沫の上昇流量を適切に制御することで優れた分離を実現できる。

塩酸濃度を大きく変化させると、PONPEs は Au の他に Ga と Fe についても高い親和性を示したため、Ga の回収を目的として、連続向流泡沫分離による Ga/Fe 分離を行った [4]。PONPE を抽出試薬として用いる溶媒抽出(SX)と、我々の泡沫分離(CCFS)での分離結果の比較を図6に示す。HC1 濃度を 6 M とすることで、泡沫分離では Ga を選択的に分離できるが、溶媒抽出で分離するには多段操作が必要である。装置の所要床面積の点でも、塔型の泡沫分離は多段ミキサーセトラに比べて有利であり、装置構造もシンプルである。廃棄物からの有価物質の分離手法として、連続向流泡沫分離法は有機溶媒を使用せず、簡便な装置と操作により、高い分離性能を得られることから有望であり、プロセスの高効率化や標的金属の拡大に向けた検討を行っている。

【参考文献】 1) S. Akita, L. Yang, H. Takeuchi, *Hydrometallurgy*, **43**, 37-46 (1996)

2) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, K. Nakano, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Nii, F. Kawaizumi, *Sep. Purif. Technol.*, **49**, 253-257 (2006)

3) T. Kinoshita, S. Akita, Y. Ishigaki, K. Yamaguchi, Y. Yamada, S. Nii, F. Kawaizumi, K. Takahashi, *Chem. Eng. Res. Des.*, **85**(A2), 229-233 (2007)

4) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Kitagawa, H. Kondou, S. Nii, *Sep. Purif. Technol.*, **78**(2), 181-188, (2010)

【謝辞】本研究は、木下武彦氏(名古屋市工業研究所)と共同して進められ、また、研究の一部は環境省循環型社会形成推進科研費(K22011)の助成により行われた。

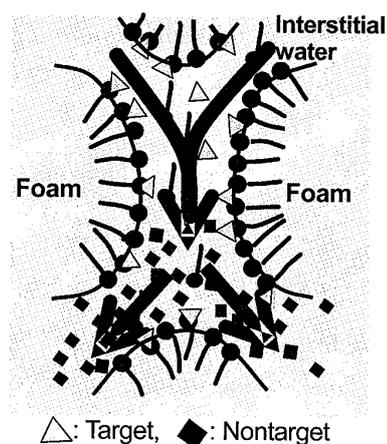


Fig.4 Scheme of enhanced downflow to wash out nontarget species.

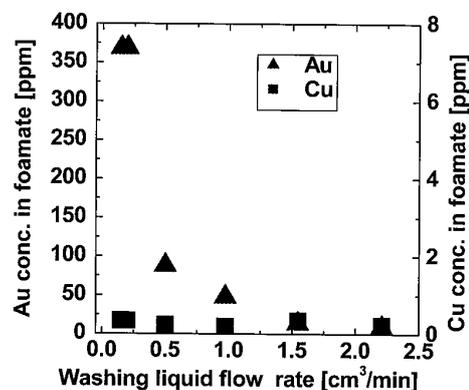


Fig.5 Typical result of continuous counter-current foam separation of Au/Cu.

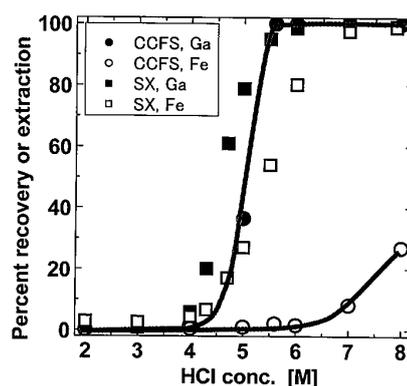


Fig.6 Comparison between CCFS and SX for separation of Ga/Fe.

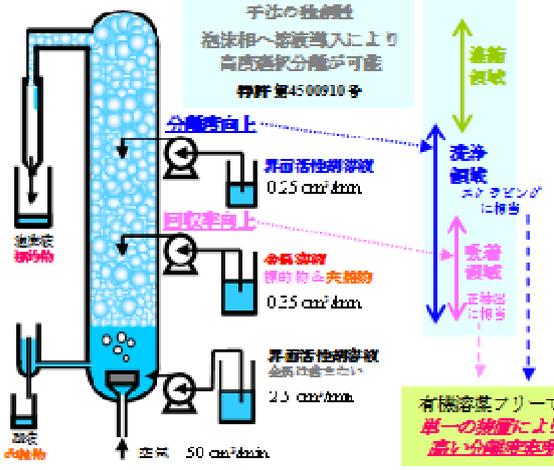
### 連続向流泡沫分離によるガリウムの選択的分離回収

(名古屋市工研) 〇柴田修行、石垣玄三、木下尚彦、秋田重人、(名工大院工) 平野文彦、北川徳也、(名大院工) 二井晋

#### 緒言

〇 $\text{Ga}$  の回収に際しては選択的分離回収技術として効率的な連続分離 (CCFS) の適用が期待。  
 〇 $\text{Ga}$  に高い選択性を示すポリオキシエーテル (POE) 構造を有するノニオン性界面活性剤 10 種類以上の CCFS における分離性能の比較。

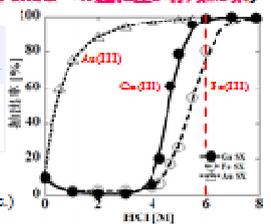
#### 連続向流泡沫分離, CCFS の概要



#### CCFS の適用例 (Au/Cu 分離 PONPE への選別性が有/無の系)

**Au の分離回収**  
 T. Kurohita, et al., *Sep. Purif. Technol.* 52 (2006) 357-362.

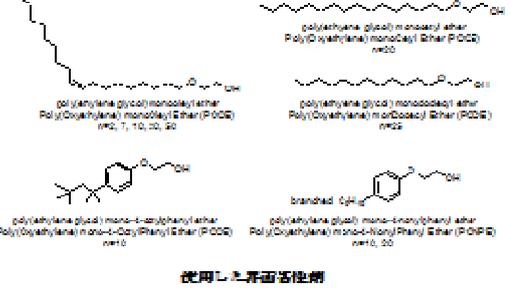
Au 回収率	Au/Cu 分離度	Au 濃縮比	
53%	4	4	
CCFS	100%	330	4



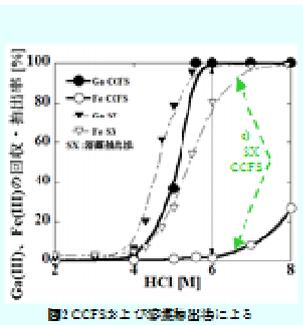
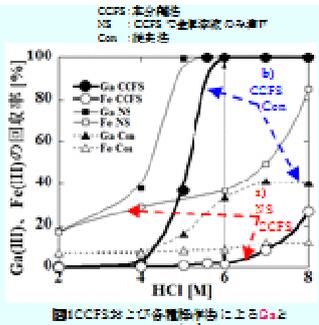
PONPE との選別性  
 $\text{Au(III)} > \text{Ga(III)} > \text{Fe(III)} (>> \text{Cu(II), Zn(II), etc.})$

#### 実験条件

界面活性剤溶液: 各種界面活性剤 0.1 wt% 6 M 塩酸溶液  
 金属溶液:  $\text{Ga, Fe(III)}$  各 20 mg/L の 6 M 塩酸溶液 (PONPE への選別性を調べる系)  
 分析: ICP-AES



#### 結果及び考察



本系の主な夾持物は  $\text{Fe(III)}$  であるが、 $\text{Fe(II)}$  に還元すると分離が向上  
 CCFS における 6.3M の分離結果 (同条件の従来法 (SX) の結果と比較して)  
 a)  $\text{Ga}$  回収率 100% - 93%,  $\text{Fe}$  回収率 1.2% - 1.6%,  $\text{Ga}$  濃縮比 3.6 - 5.1  
 分離度  $\text{Ga/Fe}$ : 67 - 93,  $\text{Ga/Cu}$ : 2250 - 4.9,  $\text{Ga/Zn}$ : 2040 - 5.0  
 b) 図1において、CCFS と SX の  $\text{Ga}$  回収率の差の大きいから、界面活性剤濃度低下による選別性の差が大きいことがわかる  
 c) 図2において、CCFS と従来法 (SX) の  $\text{Fe}$  回収率の差の大きいから、CCFS は多量抽出を必要としない高効率な分離法であることがわかる  
**CCFS は海洋資源を分離媒体としたグマートグラフィー的分離準備を示す、新たな水系の分離法であることが確認できた。**  
 亜鉛製錬残渣の抽出液抽出液に適用し、PONPE を抽出試薬とした希塩抽出と同程度の分離結果を得た。  
 T. Kurohita, et al., *Sep. Purif. Technol.* 78 (2011) 181-188.

各種界面活性剤での  $\text{Ga, Fe}$  の回収率と  $\text{Ga/Fe}$  分離度

Entry	surfactant	recovery (%)		separation factor Ga/Fe
		Ga	Fe	
1	POE 02	N.A.	N.A.	N.A.
2	POE 07	33	0.5	70
3	POE 10	63	1.1	65
4	POPE 10	61	2.2	28
5	PONPE 10	51	1.1	59
6	POE 20	84	2.3	38
7	PONPE 20	100	1.5	67
8	POE 23	66	0.5	136
9	POE 25	81	1.9	56
10	POE 50	96	56	1.7

- 〇 POE 23 で分離度最大 (136)
- 〇 PONPE 20 で  $\text{Ga}$  回収率最大 (100%)
- 〇 POE 50 で  $\text{Fe}$  回収率最大 (56%)

#### 結論

- 〇 CCFS は SX と比較して高い分離性能を有し (単一の装置で SX の多段操作に相当する)、有機溶媒フリーのグリーン代替法となりうる。
- 〇 溶媒等の濃度により分離性能に有意な差はなく、金属と選別する PEG 鎖長の影響が大きい。
- 〇 PEG 鎖が長いと回収率は向上するが、分離度と両立するのは PEG 鎖長  $n$  が 20 である。

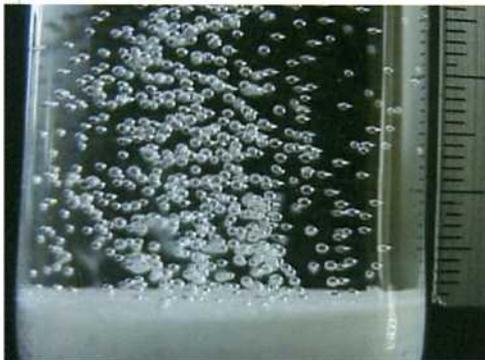
本研究は H22、23 年度 環境省資源型社会形成研究費 (K22011/K2315) によって行われた。 連絡先: tel: 052-654-9332 e-mail: shibano@ayuki@nmri.city.nagoya.jp

## 連続向流泡沫分離法によるガリウムの選択的分離回収

名古屋市 工業研究所 木下武彦 石垣友三 柴田信行  
 秋田重人  
 名古屋大学 二井晋  
 名古屋工業大学 北川慎也 平野友彦

泡沫表面が分離媒体である泡沫分離法を  
 溶媒抽出法のグリーン代替法 (有機溶媒フリーの水系分離法) として提案

バルク液中に分散する気泡の様子



バルク液上に形成される泡沫相の様子



## 重金属のリサイクル技術

乾式処理 粉砕、磁選、熱処理など

主成分を対象: 回収率が高く、処理速度が大きい  
 大規模な処理施設と高いエネルギー消費量 ⇒ 採算ラインが高い

湿式処理

副・微量成分を対象: 設置・操業コストやエネルギー消費量が低い  
 処理困難な大量の廃液発生、長時間の処理、大量処理に不適

代表的な処理法

溶媒抽出法(SX)

イオン交換法

(凝集)沈殿法

電解精錬・採取法

膜分離法

水・油相間で対象物を分配

イオン交換樹脂に対象物を捕捉

対象物を沈殿させて分離

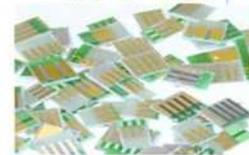
電気分解による金属精錬

分離に関する緻密な支持膜を用いる など

適用濃度範囲

0.1 1.0 10 10<sup>2</sup> 10<sup>3</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>5</sup> ppm

単層プリント基板



基板からの金の回収



一般的に重金属の相互分離には溶媒抽出法が用いられる

実機は多段向流式ミキサーセトラ型

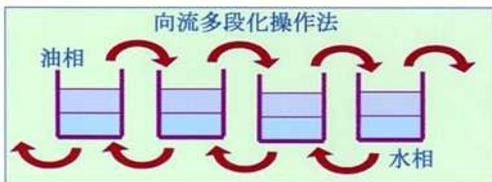
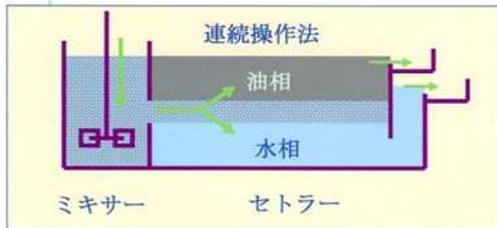
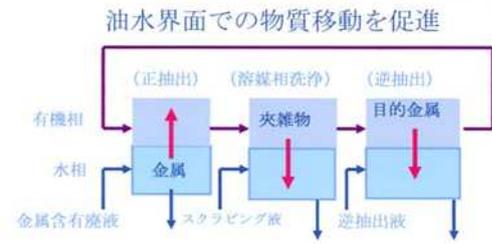
### 溶媒抽出法の特徴

長所 精密分離・大量処理が可能  
 広い適用濃度範囲  
 プロセスのクローズド化・連続化が容易  
 抽出剤選定等による選択性の変更が柔軟  
 常温・常圧プロセス

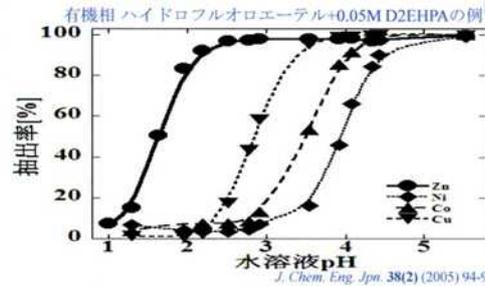
短所 水相への試薬溶解等による効率低下と排水処理の必要  
 有機溶媒使用による引火性・毒性・腐食性への対応  
 高い運転所要電力と広大な床面積  
 界面の乳化解生による抽出阻害の可能性  
 多種・大量の有機溶媒・試薬の使用  
 濃縮に不向き

## ミキサーセトラ型 溶媒抽出法

3/15



### 有機相への金属の抽出曲線



一般的なミキサーセトラ 広大な床面積が必要



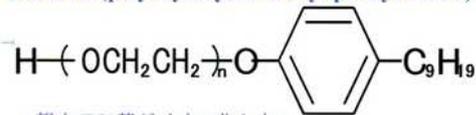
溶媒抽出に代わる金属相互分離法の探索が必要

## 本研究で用いた非イオン性界面活性剤

4/15

PONPEs (polyoxyethylene nonyl phenyl ethers)

乳化分散剤や洗浄剤として用いられる一般的な工業試薬



親水(EO)基がイオン化しない

金、ガリウムなどの特定金属と親和性を持つ



PONPEの添加のみで金の回収が可能

金はイオン錯体のまま相互作用して沈殿は作らず

### 界面活性剤を用いた分離法

#### PONPEを用いた分離操作の検討

限外ろ過法

J. Membr. Sci. 133(1997) 189-194.

曇点抽出法

Sep. Sci. Technol. 33(14) (1998) 2159-2177

溶媒抽出法

Hydrometallurgy, 43(1996) 37-46.

回収や分離性能の向上に限界あり

#### 泡沫分離法の特徴

低環境負荷かつ簡便な分離プロセス

泡界面に目的物を吸着させ、バルク液から粗分離濃縮する方法

脱有機溶媒の水系分離法

低運転所要エネルギー

少ない試薬投入量と設置コスト

希薄溶液からの優れた濃縮分離

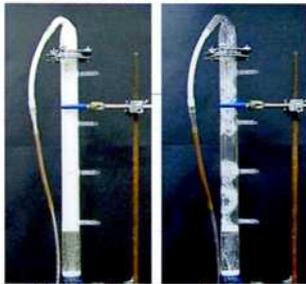
簡便な構成の常温常圧プロセス

迅速処理が可能

適用例

- 工場や下水の排水浄化処理—油分・有機分、フロック・スラッジ分離
- 河川や飼育水浄化—プランクトン・有機物の除去
- 食品・バイオ・製薬—アミノ酸・たんぱく質等の微量成分の濃縮分離
- 微量分析—濃縮前処理
- 養豚・畜産—し尿処理
- 金属精錬—浮遊選鉱 など

泡沫分離実験の様子



泡沫発生時 終了時  
バルク液中の界面活性剤が枯渇すると泡沫発生が衰える

泡沫分離後の残液と泡沫液

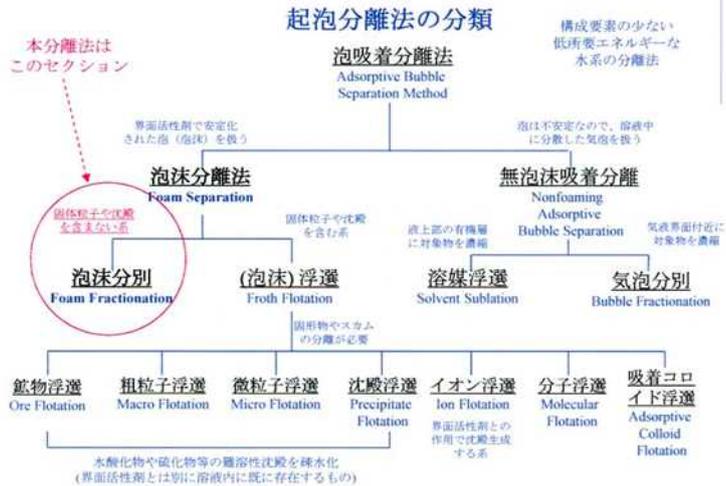


回収操作での銅と金の分離  
プリント基板の王水浸出液を用いて実施

泡沫分離法について

5/15

人によって定義が異なる場合もあるが  
泡(Bubble) 界面活性が小さい、不安定な場合  
泡沫(Foam) 界面活性剤によって安定化された泡



鉱物浮選はかつて日本の独壇場であった  
緻密な操作条件設定と多種類の添加剤投入で選鉱  
廃液やスラッジの処理問題など

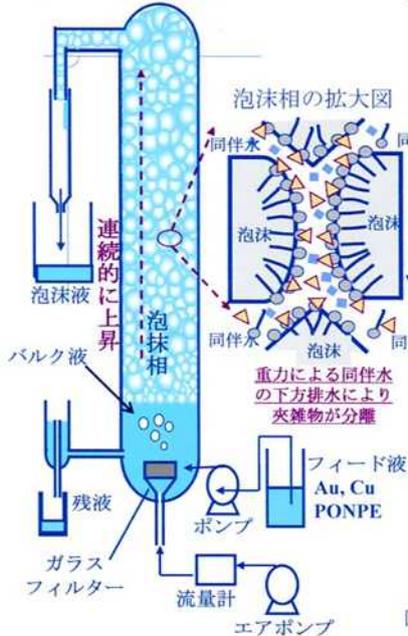
粒子や沈殿を生成させず、  
試薬の種類や添加量  
の低減が必要

泡沫分離法について

6/15

従来の泡沫分離法

現在、工業的にはバルク液の清澄化に用いられ、有価金属の選択的分離回収例は殆ど無い  
不純物の除去 → 選択的分離回収への転換  
前処理



PONPEを用いて希薄溶液からの金の回収を実施  
起泡剤と捕集剤を兼ねて、系の簡略化 (多機能界面活性剤の採用)  
↓  
試薬量低減と排水処理の簡易化による低コスト化  
PONPEに親和性有り(Au)/無し(Cu)の2成分系で実施

泡沫相の状態 泡沫と同伴水から構成  
重力による下方排水 → 相上部でも 同伴水は残留  
泡沫表面 — 界面活性剤と回収対象物  
同伴水 — 同上 および 夾雑物

問題点  
不十分な泡沫相内の排水 → 低い分離性能  
バルク液中の低い会合効率 → 低い回収率  
回収率と分離度がトレードオフの関係

従来法では性能向上に限界あり

J. Min. Mater. Charact. Eng. 3(1) (2004) 55-63. など

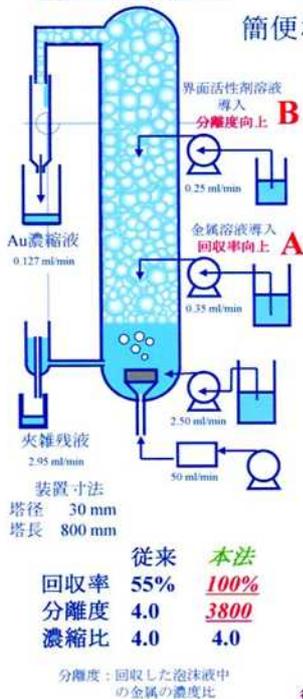
回収した泡沫液に曇点抽出やPEG吸水ゲルによるAuの分離濃縮も実施

連続向流泡沫分離法

連続向流泡沫分離法(CCFS)を提案

7/15

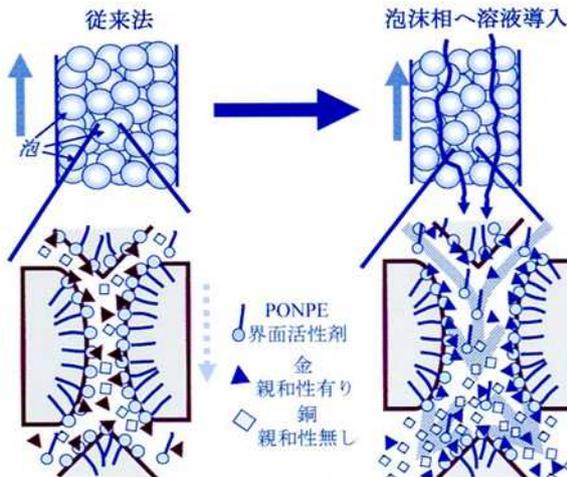
簡便な方法で高性能・高効率を実現 特許第4500910号



泡沫相へ溶液を導入して、泡沫と同伴水の向流接触（垂直方向）を積極的に促進

- A: 金属溶液導入 界面積増大と拡散距離短縮による吸着促進
- B: 界面活性剤溶液導入 下方流促進による泡沫相の洗浄と安定化

Sep. Purif. Technol. 52(2006) 357-362. など



泡沫を移動相、下方流を固定相と見なすとクロマトグラフィー的な挙動を示す

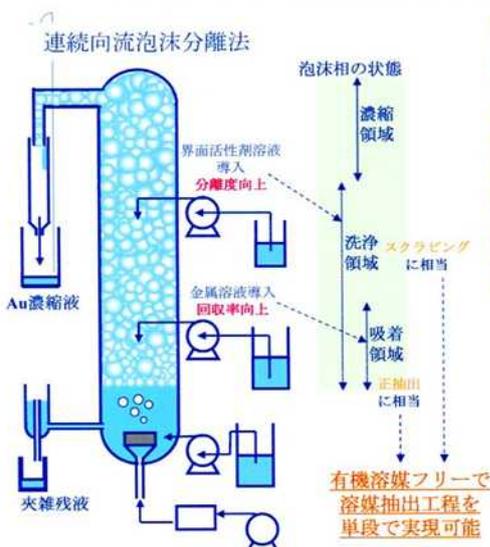
従来の泡沫分離法と比べ、滴下流量などの操作因子が増えることで、より精密な選択分離が達成可能となる

連続向流泡沫分離法(CCFS)と溶媒抽出法(SX)の比較

8/15

どちらも界面の移動現象を利用

吸着に関与する泡沫表面を有機相と見なすと異なる構造で同機能を発現



泡を分離媒体とした泡沫分離法

界面活性剤とポンプがあれば実施可能  
界面活性剤の劣化は無く、繰返し使用可

- 溶媒抽出とほぼ同等の分離性能
- 希薄溶液からの回収に優れる
- 脱有機溶媒の水系の分離法で、廃水処理が楽
- 抽出プロセスが1つに統合され、装置が簡便化
- エネルギー消費量や設置・運転コストが極めて低い
- 短時間に連続的な処理が可能
- 濃縮が可能 など

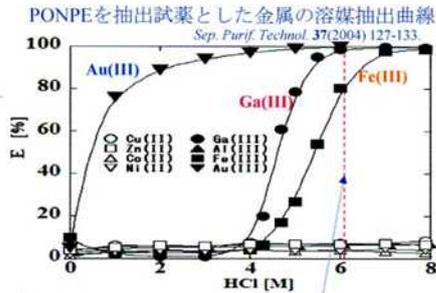
本手法(CCFS)と他分離法との比較

	CCFS	泡沫分離	溶媒抽出	イオン交換
分離	◎	×	×	○
濃縮	○	○	○	○
連続操作	○	○	△	×
処理量	○	○	△	○
設置コスト	◎	○	×	△
運転コスト	◎	○	×	△

移動床駆動が不要で大量・連続処理可能なクロマトグラフィーとも云える

## 回収対象の選定

9/15



PONPEを金属の捕集剤とした場合に  
高酸濃度領域ではAu(III)、Ga(III)、Fe(III)  
が選択的に親和性を有する

ガリウムを回収対象とする



Ga(III)回収における主な夾雑物はFe(III)である

## 本研究の目的

- ・ 独自開発の本分離法を用いて新たにガリウムを回収ターゲットに設定して分離効率を調査
- ・ PONPEへの親和性が強(Ga)・中(Fe)・弱(Cu, Zn)を示す金属の組合せに適用し、その分離挙動を調査  
これまではAu(III)/Cu(II)の系で、親和性の有り/無し組合せ
- ・ 本分離法と溶媒抽出法との分離性能の比較
- ・ 合成溶液ならびに実サンプル液（亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液）にも適用

## ガリウムの現状

10/15

生産：銅・亜鉛精錬の副産物や半導体工程スクラップ  
世界で約220tの需要（そのうち日本が約70%を占める）  
我が国への供給国は中国、台湾、カザフスタンなど

用途：中間精製物 GaAs, GaP, GaN ウェハなど  
製品 発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)、  
ホール素子、太陽電池用光吸収層材、希土類磁石の添加剤、  
リニアモーターカー用超伝導材、排ガス処理触媒のほか  
高周波用各種電子デバイス（特に携帯電話用）など

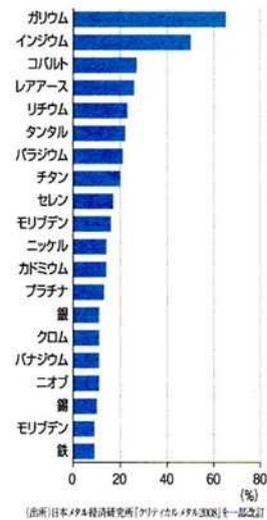
代替物：SiGe(半導体)、InP(レーザーダイオード)

### ガリウムの製造フロー



出典：2006年度版 レアメタルリサイクル市場の現状と今後の方向性 99P  
株式会社 トータルビジョン研究所

### 世界の消費量に占める日本の消費量の割合



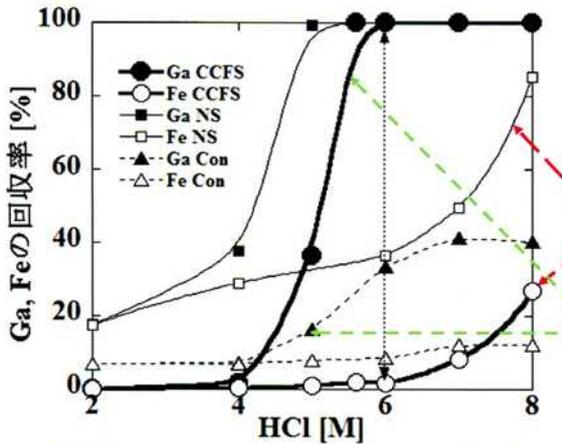
出典：週刊エコノミスト2009/10/27

連続向流泡沫分離法(CCFS)と従来の泡沫分離法との比較 合成溶液

CCFS : 本分離法  
 NS : CCFSで金属溶液のみ滴下  
 CON : 従来法

泡沫分離の各操作モードにおける  
 酸濃度6Mでの分離結果の比較

	CCFS	NS	Con
Ga回収率	100	100	33
Ga濃縮比	3.6	5.3	5.1
Ga/Fe	67	3.0	3.9
Ga/Cu	1250	5.2	4.9
Ga/Zn	1040	5.6	5.0



CCFSとNSのFe(III)回収率の挙動の違いから  
 界面活性剤溶液の滴下による泡沫相の  
 洗浄効果が高いことがわかる

CCFSとConのGa(III)の回収率の挙動の違いから  
 金属溶液の滴下によるGa(III)捕集効果が高い  
 ことがわかる

Fe(III)をFe(II)へ還元すると分離効率が更に向上

各操作モードにおけるGa(III)とFe(III)の回収率

各金属20ppmの合成溶液を使用

従来法に対して本手法の  
 回収率と分離度の向上の両立を確認

連続向流泡沫分離法(CCFS)と溶媒抽出法(SX)との比較 合成溶液

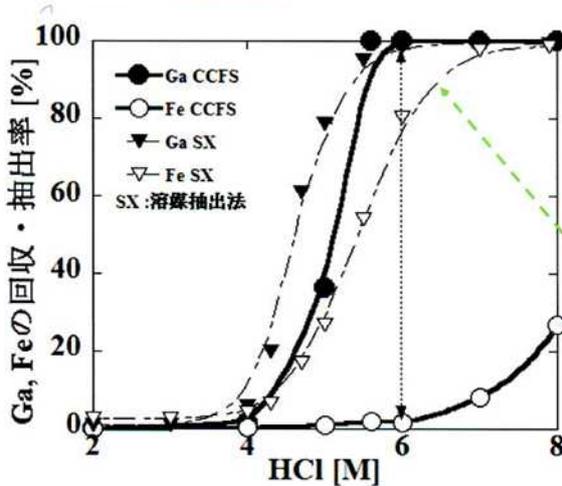
CCFS : 本分離法  
 SX : 溶媒抽出法  
 両法ともPONPEを金属捕集剤として用いた

CCFSのデータは前グラフから再プロット  
 SXは正抽出・単段の結果

両法における酸濃度6Mでの分離結果の比較

	CCFS	SX
Ga回収率	100	100
Ga濃縮比	3.6	1.0
Ga/Fe	67	1.2

SXと比べて、CCFSの分離度  
 Ga/Feは50倍以上 (!)に向上



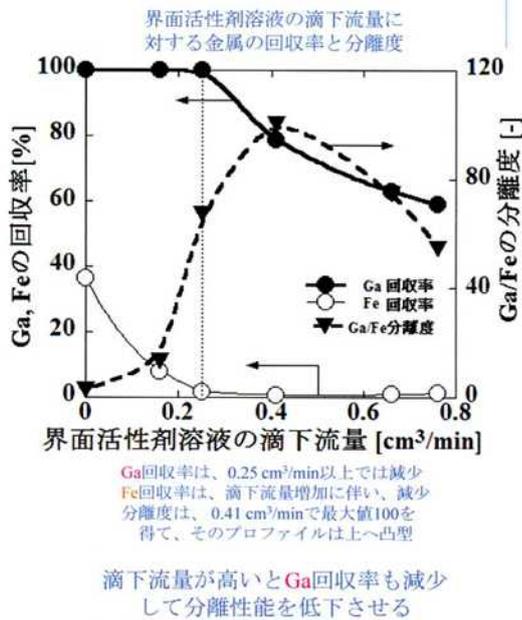
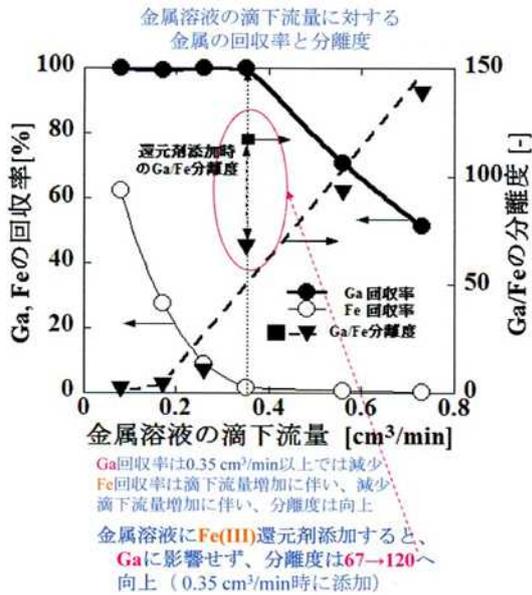
CCFSとSXのFe(III)回収・抽出率の挙動の  
 違いからCCFSは多段操作を必要としない  
 高効率な分離法であることがわかる

各分離法におけるGa(III)とFe(III)の回収率と抽出率

本分離法は、泡沫表面を分離媒体とした  
 クロマトグラフィー的分離挙動を示す  
 新たな水系分離法である

## 滴下溶液の分離特性への影響 合成溶液

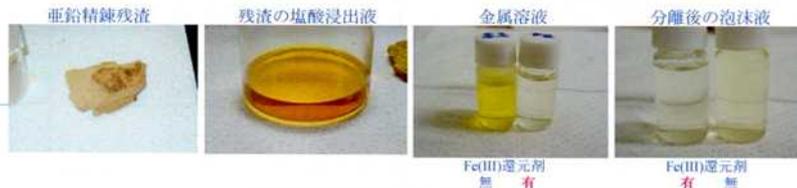
13/15



Fe(III)還元剤添加は、分離特性向上に有効

## 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液を用いた分離結果 実サンプル液

14/15



残渣と金属溶液の成分分析 (平均値)

	Zn	Fe	Al	As	In	Cu	Ga
精錬残渣 [wt%]	10	7.6	5.3	2.1	1.1	0.3	0.03
金属溶液 [ppm]	3100	1500	1400	600	320	87	12

6Mの塩酸で浸出後に濾過・濾紙洗浄 Feの濃度はGaの125倍(!)  
Ga回収源のうち、一番低品位なサンプル

### 連続向流泡沫分離法(CCFS)と溶媒抽出法(SX)の分離結果の比較 合成溶液での最適条件下での結果

モード	金属溶液	還元剤	Ga回収率	Ga濃縮比	Ga/Fe	Ga/Zn	Ga/Al	Ga/As	Ga/In	Ga/Cu
CCFS	合成溶液	無	100	3.6	67	1040	-	-	-	1250
CCFS	精錬残渣	無	61	0.7	90	1900	2100	2000	1300	240
CCFS	精錬残渣	有	100	3.2	860	25000	20000	15000	5100	3300
SX	精錬残渣	有	71	0.7	72	62000	7700	340	∞	∞

合成溶液と比べて、夾雑物初濃度の高い精錬残渣浸出液の結果が良好な分離度を得た  
金属溶液にFe(III)還元剤を添加して、良好な分離結果を得た  
溶媒抽出と比べて、本手法の分離結果が良好 (特にFeやAs等との分離が良い)  
溶媒抽出は洗浄工程5回後に逆抽出したが、本法は単段で達成  
今後、装置形状や操作因子の最適化により、さらなる分離向上が達成可能

最適実験条件 空気流量 50 ml/min  
金属溶液流量 0.35 ml/min  
界面活性剤溶液流量 0.25 ml/min

- ・界面活性剤のみを用いる泡沫分離法で、溶媒抽出法と同等以上の高度選択分離を**単段(!)で達成** 溶媒抽出法のグリーン代替法として提案
- ・気液向流接触の促進による**クロマトグラフィー的な挙動**により、多種・高濃度の夾雑物からの微量目的物の分離回収に優れる
- ・向流接触する気液流量と界面活性剤への親和性とのバランスによる**最適制御**が可能 還流等の追加デバイスは不要
- ・泡沫相の膨大な界面積ならびに直接導入による拡散距離短縮による**反応迅速化**
- ・金属溶液に**Fe(III)還元剤**を投入することで、さらなる**分離向上が達成可能**  
(吸着溶質の全濃度を低減することにより、泡沫が安定する)
- ・Gaの回収において、従来法とは異なりAsとの分離が容易  
精錬残渣よりも高品位なGaAs基板等のガリウム回収源にも適用可能
- ・泡沫表面を分離媒体とし、固体・沈殿を含まず、機械要素が殆ど無いので再生処理やメンテ不要
- ・設置場所の制限が少なく、低いプロセスコスト等により自律分散的に展開可能
- ・界面活性剤の特性がプロセスの成否を決定
- ・溶媒抽出における分離困難な系にも、本手法による分離向上の可能性を示唆

ほかにも本分離法はスケールメリットが大きいなど

## 参考文献

- 1) 'Selective recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues', *Separation and Purification Technology*, **78** (2011) 181-188.
- 2) 'Continuous foam separation of metals enhanced by down-flowing surfactant solution from column top', *Chemical Engineering Research and Design (Official Journal of the European Federation of Chemical Engineering: Part A)* **85(A2)** (2007) 229-233.
- 3) '泡沫分離法に関する研究開発', 名古屋市工業研究所 研究報告, **92** (2007) 1-9.
- 4) 'Novel operational method of continuous foam separation of gold – injection of metal and/or surfactant solutions into rising foam bed –', *Separation and Purification Technology*, **52**(2006) 357-362.
- 5) '泡沫分離法および泡沫分離装置', 特許第**4500910**号
- 6) 'Solvent extraction of gallium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues', *Separation and Purification Technology*, **37**(2004) 127-133.
- 7) 'Continuous Recovery of Gold (III) via Foam Separation with Nonionic Surfactant', *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **3(1)** (2004) 53-63. <http://www.imp.mtu.edu/jmmce/issue3-1.html>
- 8) 'A study on Gold (III) recovery via foam separation with nonionic surfactant in batch mode', *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **2(2)** (2003) 71-82. <http://www.imp.mtu.edu/jmmce/issue2-2.html>
- 9) 'Could point extraction of gold(III) with nonionic surfactant – fundamental studies and application to gold recovery from printed substrates', *Separation Science and Technology*, **33(14)** (1998) 2159-2177.
- 10) 'Micellar-enhanced ultrafiltration of gold(III) with nonionic surfactant', *Journal of Membrane Science*, **133** (1997) 189-194.
- 11) 'Solvent extraction of gold(III) from hydrochloric acid media by nonionic surfactants', *Hydrometallurgy*, **43** (1996) 37-46.

## 謝辞

発表者らが参加している「排水からの資源回収に関する研究会」  
(代表：中村正秋 名古屋産業科学研究所 上席研究員、座長：安田啓司 名古屋大学 准教授)  
の会合において、貴重な意見を頂戴した

本研究の一部は、平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金(K22011)/  
平成23年度環境研究総合推進費補助金(K2325)より支援を受けて実施した

記して関係者各位に謝意を表する

K2325

## 機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からのガリウムの 選択的回収

木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人（名古屋市工業研究所）  
北川慎也（名古屋工業大学大学院 工学研究科 物質工学専攻）  
二井 晋\*（名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物工学専攻）

\*代表研究者

### 1. 緒言

ガリウム, Ga, は半導体、発光ダイオード(LED)や太陽電池パネルの製造に必須なレアメタルであり、日本の消費量は全世界の70%に達しているが、廃棄物からの回収はほとんど進んでいない。我々は、独自に開発した泡沫分離法である起泡クロマト（金属含有溶液および界面活性剤溶液を泡沫相に同時かつ連続的に滴下し、分離を向上させる分離法）を提案し、H22年度の研究ではGa(III)と選択的に親和する非イオン性界面活性剤PONPEを用いて、Gaの高回収率と高分離度の両立を単一の装置で実現できることを報告してきた<sup>1)</sup>。

起泡クロマトの操作は、多段溶媒抽出と比較した場合に、有機溶媒フリーの水系の操作であることに加えて、以下の優れた特徴を有している。図1に起泡クロマトの装置と多段抽出の装置の概念図を示す。起泡クロマトでは泡沫相の役割を下から順に吸着・洗浄・濃縮3つのゾーンに分けて見ることができる。溶媒抽出でも抽出・洗浄の段階はあるが、高い濃縮には不向きであることに加えて、多数の槽を横に並べるために広い床面積を要する。起泡クロマトでは操作がシンプルで濃縮に重力が利用でき、塔型装置のため床面積が小さく、優れた分離を簡便に実現できる。

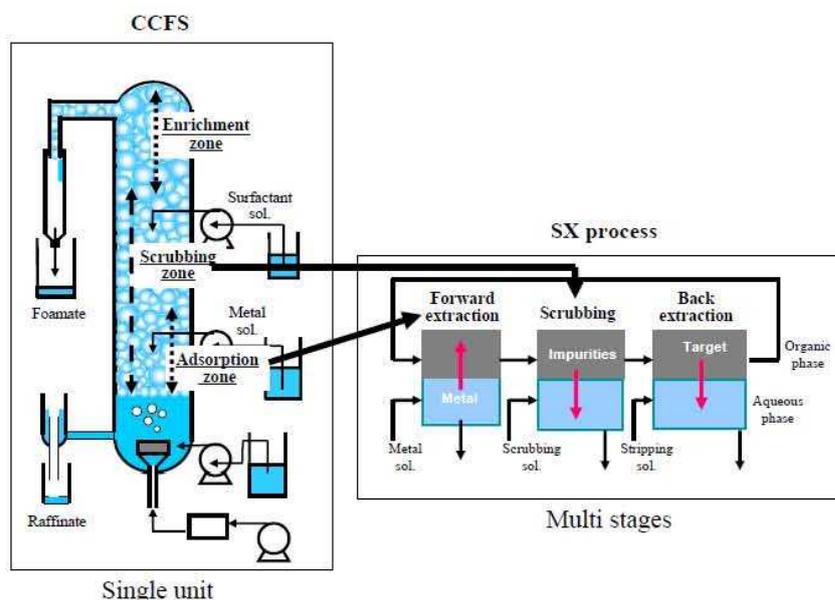


図1 起泡クロマト(CCFS)操作と多段溶媒抽出(SX)操作の比較

本研究は、簡便かつ高性能・高効率な泡沫分離法の開発を目標に、これまでに分離に及ぼす各種の操作因子の影響を体系的に明らかにし、泡沫相の制御指針を示してきた。H23年度は、分離度をさらに向上させるための方策や実際の廃棄物試料を用いた分離性能の実証ならびに、実用的規模への展開に向けた装置の大型化による分離性能への影響についての検討を行った。さらに、PONPEによる金属捕集機構を解明して対象金属をGa(III)以外へも展開するために、界面活性剤と金属イオンの相互作用を評価する手法を開発した。

## 2. 実験

### 2.1 金属溶液へのアスコルビン酸添加によるGa/Fe分離度の向上

H22年度の研究で、起泡沫クロマトによるGa(III)分離での主な夾雑物はFe(III)であることを明らかとした。Ga/Fe分離度の向上を目的として、Ga(III)、Fe(III)、Cu(II)およびZn(II)を各20 ppm含む金属溶液(6 M塩酸, 100 cm<sup>3</sup>)にアスコルビン酸を所定量添加した。H22年度の研究で用いた塔径30 mmの装置を用いて、すでに報告したGa(III)の最適分離条件下(塩酸濃度6 M、水溶液PONPE濃度0.10 wt%、空気流量50 cm<sup>3</sup>/min、金属溶液流量0.35 cm<sup>3</sup>/min、界面活性剤溶液流量0.25 cm<sup>3</sup>/min)で起泡沫クロマト分離を行い、ICP発光分光分析装置にて泡沫液および排液の金属濃度を測定してGa/Fe分離度を評価した。泡沫の泡径は写真から測定され約1.5 mmであった。本研究では分離度 $S_p$ 、回収率 $R$ 、濃縮比 $E$ を以下のように定義した。

$$S_p = \frac{C_{Ga,F} / C_{Fe,F}}{C_{Ga,In} / C_{Fe,In}} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_F V_F}{C_{In} V_{In}} \times 100 \quad (2)$$

$$E = \frac{C_F}{C_{In}} \quad (3)$$

ここで、 $C$ は金属イオン濃度、 $V$ は液流量を表し、添字のFは泡沫液、Inは供給液を表す。

### 2.2 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からのGa分離回収

これまで用いた金属溶液には試薬から調製した合成溶液を用いてきたが、現実の廃棄物の塩酸浸出液を金属溶液として起泡沫クロマトによるGa(III)分離を行い、分離性能を調べることを目的に検討を行った。金属溶液として、亜鉛精錬残渣を塩酸で浸出した浸出液を調製した。用いた亜鉛精錬残渣は、共同研究者である木下らがPONPEによるGa(III)の溶媒抽出の報告<sup>6)</sup>で用いたものと同様の試料である。調製条件は残渣3 gを20 cm<sup>3</sup>の6 M塩酸中に24 h浸漬して金属を浸出させ、さらに前処理を加えたものである。溶液中の金属イオン濃度をICP発光分光分析装置で、浸出前後での残渣の金属組成を蛍光X線分析装置で測定した。泡沫の泡径は約1.5 mmであった。

起泡沫クロマトの金属溶液には、上述の手順で得られた浸出液にアスコルビン酸を添加したものをを用いた。塔径30 mmの装置を用い、各種液、ガス流量については、2.1節で述べた最適分離条件で実験を行った。

### 2.3 装置のスケールアップ(塔径の拡大)によるGa分離への影響

これまで用いてきた30 mmの塔径の装置(小型塔)に代えて、塔径60 mmの装置(大型塔)を試作して起泡沫クロマト実験を行い、装置サイズが分離特性に及ぼす影響を調べた。金属溶液には試薬を用いてGa(III)、Fe(III)、Cu(II)を各20 ppm含む6 M塩酸水溶液を調製し、アスコルビン酸

添加の有無による分離特性の変化も検討した。大型塔では塔長 900 mm、供給液と洗浄液の導入位置は、バルク液面からそれぞれ高さ 300、500 mm の位置で、小型塔とはわずかに異なる。金属溶液の供給流量を 0.4 cm<sup>3</sup>/min、空気流量を 150 cm<sup>3</sup>/min として、洗浄液流量を変化させて分離特性を調べた。泡沫の泡径は約 1.7 mm であった。

#### 2.4 低圧高速クロマトグラフィーによる金属イオンと界面活性剤の相互作用の評価<sup>7,8)</sup>

界面活性剤と金属イオンの相互作用は起泡クロマトにおける分離の鍵となり、標的金属を Ga(III)以外に展開するために重要である。しかし、本研究の系のように高濃度の酸溶液中での界面活性剤と金属イオンの相互作用の評価手法は未だ確立されていない。そこで、耐酸性の高いスチレン-ジビニルベンゼン系共重合体を基材としたモノリスカラムを作成して PONPE を担持した。このカラムを用いて低圧高速液体クロマトグラフィーを行い、種々の条件下で、このカラムへの金属イオンの保持を調べた。試料には分析装置の制限により Ga(III)の代替として Au(III)を用い、Au(III)と Fe(II), Fe(III)を含む溶液を用いて PONPE との相互作用を調べた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 金属溶液へのアスコルビン酸添加による Ga/Fe 分離度の向上

金属溶液へのアスコルビン酸添加により、溶液が黄色から無色に変化したことから、Fe(III)イオンの Fe(II)イオンへの還元が確認された。図 2 に、Ga(III)の回収率 100 %の最適分離条件において、アスコルビン酸添加の有無による Ga/Fe の分離度の変化を示す。図中の■の点が添加ありの場合で、分離度は 120 となり、Ga(III)回収率も 100%が維持された。無添加での分離度は 67 であり、アスコルビン酸添加による Ga(III)の泡沫吸着への影響はなく、Ga/Fe 分離度の向上が達成された。

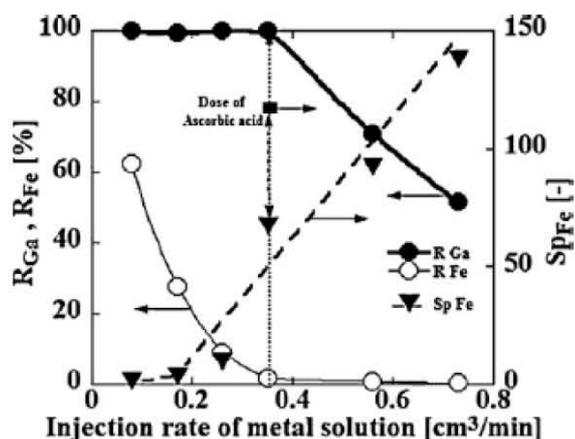


図 2 Ga/Fe 分離度向上へのアスコルビン酸添加の効果

#### 3.2 亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からの Ga 分離回収

図 3 に亜鉛精錬残渣の外観と、残渣を 6 M 塩酸溶液で浸出させて得られた浸出液の写真を示す。

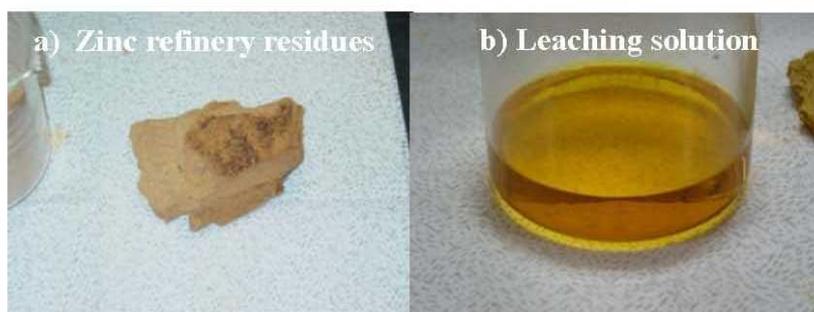


図 3 亜鉛精錬残渣(a)と亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液(b)

表1 亜鉛精錬残渣浸出液から調製した金属溶液組成

Element	Ga	Fe	Zn	Al	As	In	Cu
Con. [ppm]	12	1500	3100	1400	600	320	87

表1に調製した金属溶液の金属濃度を示す。この溶液に含まれるGa濃度は12 ppmと希薄であり、Gaの回収対象としては低品位な試料である。XRF測定により浸出後の残渣にはGaが検出されなかったことから、含有Gaはほぼ全量が浸出されたと考えられる。一方、本系の主夾雑物であるFeは1500 ppmと高濃度で、その浸出率は50%前後とGaの浸出率に比べて低く抑えられ、本研究の浸出条件下でGaの選択浸出が達成された。

浸出液から調製した金属溶液へのアスコルビン酸添加による溶液の色の変化を図4a)に示す。添加前のFe(III)イオンによる黄色から、無色に変化したことが明確にわかり、また起泡クロマト分離後の泡沫液(図4b))についても、添加ありの場合では溶液の呈色がなくなっている。アスコルビン酸を添加した金属溶液での起泡クロマト(CCFS)分離結果を溶媒抽出(SX)の結果とともに表2に示す。ここで、SXの結果は木下らによる既報の結果<sup>9)</sup>で、1段の正抽出に続いて5段の塩酸水溶液による洗浄を行い、脱イオン水を用いて1段の逆抽出を行うプロセスである。起泡クロマトではGa回収率100%と、Zn, Al, As, In およびCuに対するGaの高い分離度が達成された。またFeに対する分離度は860で、SXの結果と比較しても10倍以上の高い値である。SXではZn, In, Cuに対するGaの分離度は起泡クロマトより優れるが、洗浄によりGa回収率が71%と低く、最も分離が困難なFeとの分離度が低い。

以上の結果より、微量の標的成分と高濃度の主夾雑物をはじめとする多成分金属を含む浸出液からGaの高回収率と高分離度との両立を達成することが示され、泡沫表面を用いた多段分離の効果が確認された。

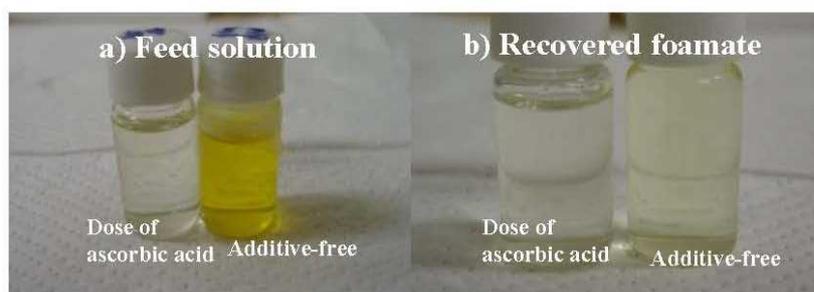


図4 起泡クロマト実験に用いた金属溶液(a)と塔頂から回収された泡沫液(b)

表2 亜鉛精錬残渣試料を用いた起泡クロマト分離と溶媒抽出の結果の比較

	R <sub>Ga</sub> [%]	En [-]	Sp <sub>Fe</sub> [-]	Sp <sub>Zn</sub> [-]	Sp <sub>Al</sub> [-]	Sp <sub>As</sub> [-]	Sp <sub>In</sub> [-]	Sp <sub>Cu</sub> [-]
CCFS	100	3.2	860	25000	20000	15000	5100	3300
SX	71	0.7	72	62000	7700	340	unmeasurably high	unmeasurably high

### 3.3 装置のスケールアップ(塔径拡大)による Ga 分離への影響

洗浄液流量を変化させた場合の Ga(III)の回収率を図5に示す。回収率の変化の傾向は小型塔と同じで、閾となる流量(1.2 cm<sup>3</sup>/min)以上では回収率が100%から低下した。Fe(III)の回収率はGa(III)と比較すると非常に小さく0.2~0.3%程度の値であった。またCu(II)の回収率はほぼ0%であり、Ga/Cuの分離度の値は約10000に達した。また小型塔に比べて、Ga(III)の濃縮比は3.6から31へ向上した。

Ga/Feの分離度の変化を図6に示す。洗浄液流量が1.6 cm<sup>3</sup>/minのとき分離度は最大値の380となるが、図5からこのときのGa(III)回収率は80%であった。Ga(III)回収率100%の値は洗浄液流量1.2 cm<sup>3</sup>/minまで維持されており、操作指針として回収率100%を前提とすれば分離度は300となった。この結果は図2で示される小型塔で得られた分離度67を大きく上回り、塔径を拡大することで、分離向上のスケールメリットがあることがわかった。この結果は、泡沫相内での液流れの状態が分離に好ましい条件に変化したことを示し、塔径の拡大とともに沫層の体積あたりに占める、装置の壁面積の割合が低下し、壁への偏流が抑えられたことによるためと考えられる。

Ga(III)分離に最適な流量条件の下で金属溶液にアスコルビン酸を加えたところ、Feの回収が大幅に抑制され、分離度は1300と飛躍的に増大した(図6中の○)。泡沫液中のGa(III)濃度は未添加での620 ppmから1300 ppmに向上し、それにともないGa(III)の濃縮比は31から66に格段に上昇した。

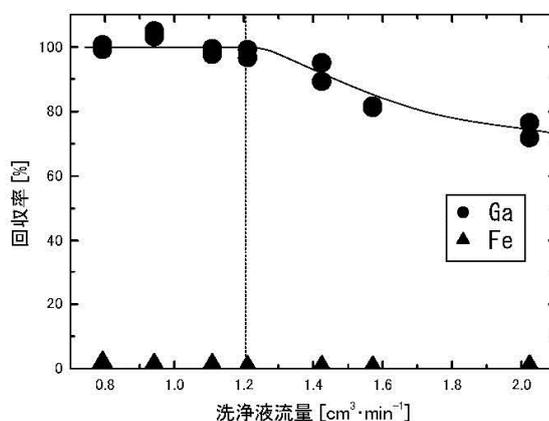


図5 大型塔での Ga, Fe 回収率の変化

### 3.4 低圧高速液体クロマトグラフィーによる金属イオンと界面活性剤の相互作用の評価

モノリスカラムに固定相としてPONPE20を担持させ、4 M塩酸を移動相とした場合、Au(III)イオンはカラムに十分に保持され、Fe(II)とFe(III)イオンは保持されなかった。この結果からPONPE20のAu(III)イオンとの強い相互作用が確認され、モノリスカラムを用いて高酸濃度の溶液条件で、相互作用を簡単に評価できることがわかった。

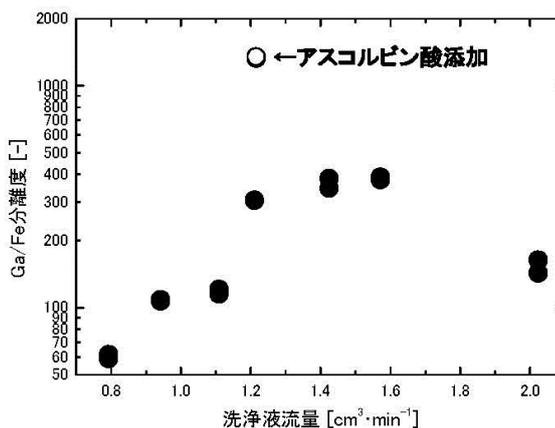


図6 大型塔での Ga/Fe 分離度の変化とアスコルビン酸添加による分離の向上

#### 4. まとめ

●金属溶液にアスコルビン酸を添加して起泡クロマトを行い、Ga(III)回収を損なうことなく大幅な Ga/Fe 分離度の向上を達成できた。

●亜鉛精錬残渣の浸出液から Ga の回収率 100 % と、Fe, Zn, Al, As, In および Cu に対する Ga の非常に高い分離度を達成できた。

●塔径を 30 から 60 mm に拡大させることで、Ga(III)の回収率 100 % を維持したまま、Ga/Fe の分離度と Ga(III)の濃縮比を格段に向上できた。

●高い酸濃度溶液中での界面活性剤と金属イオンとの相互作用を評価するための簡便な手法として、モノリスカラムを用いる低圧高速液体クロマトグラフィーの有用性を明らかにした。

#### 【引用文献】

- 1) “Selective recovery of gallium with continuous counter-current foam separation and its application to leaching solution of zinc refinery residues”, *Sep. Purif. Technol.* 78, pp.181-188(2011).
- 2) “連続向流泡沫分離法による亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からのガリウムの選択的分離回収”, 化学工学会第 43 回秋季大会(名古屋工業大学), P2C04(2011).
- 3) “連続向流泡沫分離による金およびガリウムの選択的回収”, 第 30 回溶媒抽出討論会 特別講演 (宮崎市), SO-P2(2011).
- 4) “連続向流泡沫分離によるガリウムの分離回収”, 第 30 回溶媒抽出討論会(宮崎市), SP-107(2011).
- 5) “連続向流泡沫分離法によるガリウムの選択的分離回収”, 第 16 回資源循環型ものづくりシンポジウム(IMS2011), (名古屋市)(2011).
- 6) “Solvent extraction of gallium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues”, *Sep. Purif. Technol.* 37, pp.127-133(2004).
- 7) “低圧高速液体クロマトグラフィーによる高濃度塩酸溶液中での金属イオンと非イオン性界面活性剤の相互作用の評価”, 第 18 回クロマトグラフィーシンポジウム(福岡大学), P16 (2011).
- 8) “低圧高速液体クロマトグラフィーによる高濃度塩酸溶液中での金属イオンと非イオン性界面活性剤の相互作用の評価”, 日本分析化学会第 60 年会(名古屋大学), I1005Y(2011).

## 8.9 平成 23 年度循環型社会形成推進事業 事前評価コメント

### 平成23年度 循環型社会形成推進研究事業 事前評価コメント

課題番号： K22011/K2325

研究課題名： 機能性界面活性剤を用いた起泡クロマトによる廃棄物からのガリウムの選択的回収

代表研究者： 二井 晋（名古屋大学工学研究科）

事前評価における評価委員のコメントです。事業実施の参考としてください。

#### コメント

技術が開発されればよく、現段階で指針作りにこだわる必要性は低い。

特殊な界面活性剤を用いた泡沫分離法であり、成果や市場での実用化の可能性はなお判然としないが独創性は高い。まず技術的可能性をどこまで追求できるか期待される。

実現性の有望な研究、実用規模での実証が待たれる。