

平成 21 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18510075

研究課題名（和文） 異相間分配吸着法による液体廃棄物中の有価物の分離・回収

研究課題名（英文） Recovery of valuable substances in the waste water by the method of distribution-adsorption between differently phases.

研究代表者

田頭 昭二（TAGASHIRA SHOJI）

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70091197

研究成果の概要：

水溶液中の化学物質の基本的分離・回収法としてイオン交換および溶媒抽出法が有用であり、本研究では両法の機能を併せ持つハイブリッド型ゲル吸着法による廃液や排水中からの有害物質の除去および有価金属の分離・回収法の開発を行った。親水・親油の両親媒性の性質をもつ界面活性剤のゲルを利用した異相界面での物質（主に金属）の分配吸着法の開発を行い、高性能・汎用型の処理システム構築した。廃液中の金属を分離・回収して有用な資源としてリサイクルできた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,000,000	0	2,000,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	450,000	3,950,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：リサイクル技術

1. 研究開始当初の背景

(1) マイクロ・ナノバブル（MNB）は径が 20 μm 以下の自然界には通常存在しない微小気泡で表面積が大きく拡散性に優れている。MNB 技術は本来、土木工学規模のダム湖や牡蠣養殖などの海産物養殖場の水質改善に使われてきた。微生物の活性化を利用する水質浄化において MNB は硝酸菌などの微生物

物を活性化させ短時間でアンモニアを分解する。申請者は MNB による水質浄化作用の研究「Removal of inorganic nitrogen compound by nano/micro-bubble」（第 5 回廃棄物処理アジア国際シンポジウム、マレーシア、2002 年；日本中国環境化学連合シンポジウム、北京、2004 年 10 月）を継続中であり、その過程において、物理的、化学的にも

特異な性質をもつことを確認した。MNBのもつ化学的・物理的性質に注目して金属の分離・濃縮をおこなう。予備実験においてマイクロバブルへの界面活性剤と金属の吸着がみられた。バブル表面へのこれらの高濃縮が期待され、MNB技術と異相間分配吸着法を組み合わせた実用規模のハイブリッド型金属回収システム開発をおこなう。

(2) 界面活性剤を吸着媒体とする分離法を創案し、

①. 銅 (II) とニッケル (II) の分離

本研究では陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用い、金属キサントゲン酸錯体の SDS 界面活性剤ゲル相への吸着と水相への回収を試みた結果、銅の回収率は 85%、ニッケルは 90% であった

②. ネオクプロインを用いる鉄鋼中の銅の分離・回収

鉄鋼試料に対して、銅 (I)-ネオクプロイン錯体の塩析効果による相分離における吸着を 2 回、冷却効果による相分離による脱離操作を 2 回行い、鉄鋼試料中の銅の分離・回収を試みた結果、銅以外の金属が 99% 以上除去され、一方、銅はほぼ 100% に回収できた。など環境汚染物質の除去や有価金属の回収などへの応用とメカニズムの解明を行ってきた。

2. 研究の目的

(1) 金属のリサイクルによる再資源化は、溶解炉など大規模の装置をもちいた乾式法が主流であるが、装置の運転および原材料の確保に多大なエネルギーを必要とする。特に研究所、大学、企業での新製品の研究・開発ではさまざまな種類・形態をもつ廃棄物および廃液を発生しているが、これらの処理に関して従来の乾式法では経済的、技術的な限界がある。一方、本法における溶液を扱う異相

間ゲル分配吸着などの湿式法は少量・多種の金属の分離・回収に適しており、大掛かりな装置を必要としない。

水溶液中の化学物質の基本的分離法としてイオン交換法および溶媒抽出法が有用であり、本研究では両法の機能を併せ持つハイブリッド型分配吸着法による廃液や排水中からの有害物質の除去および有価物回収法の開発をおこなう。親水・親油の両親媒性の性質をもつ界面活性剤のミセルやゲルを利用した気体—液体界面、固体—液体界面など異相界面での物質（主に金属）の分配吸着法の開発を行い、高性能・汎用型の処理システム構築をめざす。廃液中の含有金属を分離・回収して有価資源としてリサイクルする。また、分離に使った界面活性剤は、再生処理をおこない吸着剤として回収・再利用する。

①. 界面活性剤相への金属の濃縮（マイクロバブル吸着濃縮）

→②. 目的金属の分離（界面活性剤ゲル分配吸着）

→③. 逆抽出法による金属の回収および界面活性剤の再生

(2) 大学、研究所や工場等における多くの化学物質にたいして排水基準が設けられているがそのほとんどが濃度規制である。しかし、技術的な問題、処理装置が高価、装置の維持管理が高コストなどの理由により、適正な排水処理が困難な場合が多く、やむを得ない場合は水による希釈がおこなわれてきた。申請者は、界面活性剤のような大きな疎水基をもつイオン性有機電解質が塩の添加あるいは冷却により相分離現象をおこし、このとき析出した界面活性剤ゲルに金属が吸着される現象を発見した。この性質をもつ界面活性剤ゲルの構造と性質を利用した金属の分離・回収法の開発を行う。

クラフト点以下で冷却析出した界面活

性剤ゲルは層状（ラメラ液晶）構造をとり固く金属錯体を溶解しない。一方、電解質の添加による塩析で得られた界面活性剤ゲルの構造は、ルーズであり金属錯体を取り込む。イオン界面活性剤ゲルは水を 80-90%程度含んだ弱い結合（疎水結合と水素結合）による分子会合体であり、強い共有結合で重合した高分子と異なり簡単にモノマーに解離する。偏光顕微鏡による観察や小角 X 線解析の結果、冷却析出で得たゲルは 4 nm 程度の層状構造をもつ液晶であることがわかった。ゲル分配吸着法は金属を適当な配位子と錯形成させる事により高い濃縮率と選択性が得られ、金属の分離・濃縮法として優れている。用いる界面活性剤が環境中での生分解性がよく低毒性である事などから有機溶媒を用いる液-液抽出法にかわる方法として環境科学の分野や分離工業化学への応用が可能である。

(3) 従来のフェライト法による廃液処理では含まれている有害金属の数百倍の鉄を必要とし、処理をおこなうことにより多量のフェライトスラッジが生じる。生産工場から排出される廃液は成分組成や濃度が一定であり、生じたフェライトスラッジは磁気テープなどの磁性体として再利用が可能である。しかし、大学などの雑多な金属を含む廃液を処理したスラッジは、フェライトとしての価値はなく産業廃棄物となっている。金属資源の有効利用および環境保全の立場から実用性のある経済的・高性能な金属の回収法の開発が必要である。

界面活性剤吸着法は金属の定量分析の予備濃縮手段として研究されてきた。しかし金属を含んだ界面活性剤自身が処理の困難な廃棄物となるため、多量の界面活性剤の使用が必要な実用的規模での金属の分離・回収を目的とした研究はほとんどない。海外ではフ

ランスの Tondre 教授グループは、申請者と同様に正、逆 2 段階吸着をおこない金属と界面活性剤の回収をおこなっている。

“ Surfactant based separation”
C.Tondre, 139-157, Published by American Chemical Society (1999)。

しかし、その方法は高圧（300-500 気圧）の限外濾過による物理的相分離を伴うため、現在のところ膜の劣化と大型高圧装置の維持に問題があり実用化が難しい。また分離効率も 70%程度である。

大量の廃液を扱う実用化の研究は国内では申請者の方法が初めてである。本法では実用規模（1 バッチに数トンの廃液を扱う）へのスケールアップのために、マイクロバブル吸着濃縮による金属と界面活性剤の濃縮を行う。マイクロバブルは径が 10-20 μm の自然界には通常存在しない微小気泡で表面積が大きく拡散性・吸着性に優れている。申請者はマイクロバブルによる微生物活性化による水質浄化作用の研究を行っているが、予備実験において界面活性剤と金属の高濃縮を確認し、実用化のためゲル分配吸着法を組み合わせた金属の分離・回収法を検討中である。本法は塩析による化学的分離とに気泡吸着による物理的分離を組み合わせた方法であり、分離効率は 90%以上である。

3. 研究の方法

異相界面での物質（主に金属）の分配吸着の総合的研究から、

○試料中の含有物の正確な分析に関して前処理法および分析法を確立。

○排水、廃液中からの金属類の濃縮・分離・回収法の研究および開発。

○大学廃液や工場排水の処理システムの構築

などについて検討する。

(1) これまでの研究において、金属の分離・回収等への応用と共に界面活性剤ゲルの構造や性質について基礎研究をおこなってきた。また、実用化を踏まえたアンモニアを用いた銅の回収法、固体ゲルを用いた海水中のストロンチウムの濃縮分離に関して特許を申請している。

大学の実験廃液や工場廃液 (A) は高濃度の金属を含み、酸やアルカリからの分離と回収が必要である。一方、工場排水や河川、湖の水 (B) は低濃度の重金属を含む。A は比較的少量だが、B は環境基準や排水基準を厳守するために多量の排水や海水の処理をおこなう必要がある。これらを同時に扱う事は経済的、技術的に難しい。そこで実用化のために予備的濃縮プロセスと高選択性分離プロセスを含む高効率のシステムを開発する

4. 研究成果

(1) 基本的システムの構築：山口大学機器分析センター研究開発部門所有の X 線回折装置、偏光顕微鏡、NMR および ICP-AES などを用いて異相間分配吸着のメカニズムを解明して高性能な分離・回収法の研究をおこなった。

(2) 高機能性界面活性剤ゲルの合成と新規な構造と性質をもつアズレン系配位子の合成：市販界面活性剤にはない高機能と環境に対する汚染負荷のないゲル試薬の開発を行った。界面活性剤は、有機溶媒と異なり揮発性であることから、実験室や工場内での空気汚染による作業環境の悪化や健康への影響がない。また、洗剤の主成分である界面活性剤は、油脂を原料とする石鹼以外に、目的に応じて種々のものが使用されている。然しながら、分岐型アルキルフェノールを疎水基としてもつ非イオン性界面活性剤は、環境中での生分解性の低さ、或いは内分泌攪乱物質

への変化が指摘されている。これまでの研究では市販合成洗剤の主成分であり毒性が低く生分解性の良い陰イオン界面活性剤を吸着媒体としてきた。本研究では、目的金属に対する高い選択性・分離能をもち、また毒性がなく環境中での生分解性のよい新規な吸着媒体と吸着試薬の開発を行った。アズレン系化合物は環境毒性がない化合物として知られており、この系にイオン性をもたせたり、多座配位が可能な置換基を導入することにより、環境にやさしい新規な非交互系配位子を構築した。今後、これらにより新規な界面活性剤の合成も可能となる。またアズレン系化合物は種々の金属に対して高選択性をもつキレート試薬としての機能も期待できる。

(3) 山口大学排水処理センターと共同して金属のリサイクルを目的とした重金属廃液処理のためにゲル吸着法による分離・回収装置の設計・開発を行った。アンモニアを配位子とした、SDS 分配吸着法による銅とニッケルの分離・回収法を検討した。工業的に重要な塩基あるいは酸であるアンモニアや塩酸を抽出試薬としたゲル分配吸着法は廃液処理など実用的システムへの応用が可能であった。

(4) 界面活性剤修飾無機吸着体の合成・開発：粘土鉱物のような層状無機結晶を基盤として界面活性剤ミセルをテンプレートとした新しい吸着体への金属分配を研究してきた。この系において耐熱性にすぐれたアルカリ土類、希土類金属の吸着体を開発した。さらに詳細な研究を行い高選択性の吸着体の開発と廃水処理への応用を行った。原子力発電所では 2 次冷却水中のストロンチウムが排水モニターとして有用である。冷却水である海水中には多くの塩が含まれており、従来イオン交換法ではストロンチウムの選択的回収は困難である。本研究で開発された高性

能の吸着体を用いて海水中のストロンチウムの濃縮・分離法を行った。

(5) MNB浮選法による排水中の有毒金属の分離・濃縮法の開発：マイクロバブルは負の荷電(約-60ミリボルト)をもち、金属イオンや抽出媒体である界面活性剤をその表面に吸着する性質をもつ。多くの金属は陽イオンでありバブル表面への高い吸着性を持つが、目的金属に対する選択性が乏しい。そこで前処理としてマイクロバブル吸着により金属と界面活性剤の濃縮の後、ゲル分配吸着法をおこなう事により高効率、高選択性をもつシステムの構築を検討中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

- ① Shoji TAGASHIRA[†], Sakurako KIMOTO, Koji NOZAKI, and Yoshiko MURAKAMI, Surfactant Gel Extraction of Gold(III), Palladium(II), Platinum(II), and Lead(II) as Thiourea-complexes. *Analytical Sciences*, **25**723-726 (2009), 査読有
- ② Yu Dobashi, Yoshiko Murakami, Isamu Fujiwara, Noritaka Abe and Shoji Tagashira, The separation of platinum(II) and palladium(II) by surfactant gel extraction (Part II). *Solvent extraction research and development, Japan*, **16**, 133-138 (2009) 査読有
- ③ Yoshiko Murakami, Yu Dobashi, Yoshiaki Sasaki, Isamu Fujiwara, Noritaka Abe and Shoji Tagashira, The separation of platinum(II), palladium(II) and rhodium(III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into

the cationic surfactant phase. *Solvent extraction research and development, Japan*, **15**, 121-126 (2008) 査読有

- ④ T. Ariyoshi, T. Noda, S. Watarai, S. Tagashira, Y. Murakami, F. Fujii, N. Abe, Synthesis of poly(2-pyridyl) substituted -1-azaazulenes., *Heterocycles*, **77**, pp565-574 (2008) 査読有
 - ⑤ Y. Murakami, K. Hiraiwa, Y. Sasaki, I. Fujiwara and S. Tagashira, The surfactant gel adsorption of platinum(II), (IV) and palladium(II) as chloro-complex, and the kinetic separation of palladium from platinum using EDTA. *Analytical Sciences*, **23**, 1147-1149 (2007) 査読有
 - ⑥ N. Abe, K. Nagamatu, T. Ariyoshi, H. Fujii, Y. Murakami, S. Tagashira⁺, and A. Kakehi, Synthesis and reaction of 3-ethynyl-2-(triphenyl-phosphoimino)-1-azaazulene. *Heterocycles*, **74**, 309-320 (2007) 査読有
 - ⑦ K. Koizumi, C. Miyake, T. Ariyoshi, K. Umeda, N. Yamauchi, S. Tagashira⁺, Y. Murakami, H. Fujii, and N. Abe, Synthesis of 2-formyl-, 2,3-diformyl- and 8-formyl-1-azaazulenes. *Heterocycles*, **73**, 325-339 (2007) 査読有
 - ⑧ Yoshiko Murakami, Masafumi Nannba, Shoji Tagashira and Yoshiaki Sasaki, Ion-exchange and structural properties of Mg-diite. *Clay Science*, **12**(supplement2), 37-41 (2006) 査読有
- [学会発表] (計14件)
- ① 三村和義、村上良子、田頭昭二「チオシアン酸を用いた界面活性剤ゲル抽出法による金属の分離・回収」日本化学会西日本大会(長崎大学) 2008年11月15, 16日
 - ② 木元櫻子、村上良子、田頭昭二「界面活性剤ゲル抽出法を用いた金属の回収に関する研究」日本化学会西日本大会(長崎大学) 2008

年11月15, 16日

③○鈴木きらら、村上良子、野崎浩二、田頭昭二「界面活性剤ゲル抽出法を用いたタングステンと銅の分離」第7回溶媒抽出討論会（東京 上智大学）2008年10月11・12日

④○福田菜津子・田頭昭二・佐々木義明・村上良子「ゲル吸着法を用いるインジュウム・スズの分離」第69回分析化学討論会、名古屋国際会議場 2008年5月15-16日

⑤○梶井章弘、田頭昭二、佐々木義明、村上良子、野崎浩二「界面活性剤ゲル抽出法における金属の分離機構に関する研究」第26回溶媒抽出討論会（北九州国際会議場）2007年11月8-9日

⑥○寒川淳、村上良子、田頭昭二、佐々木義明「金属イオンを担持したメソ細孔シリカの合成とそのイオン交換特性」日本化学会西日本大会（岡山大学）2007年11月10, 11日

⑦○境美喜、藤井寛之、村上良子、田頭昭二、阿部憲孝「エチニル-1-アザアズレン誘導体の合成とその環化反応によるアザアズレン縮合複素環系の構築」日本化学会西日本大会（岡山大学）2007年11月10, 11日

⑧○戸曾将和、村上良子、田頭昭二、佐々木義明「有機配位子を吸着させた層状複水水酸化物による金属イオンの捕捉」日本分析化学会代56年会（徳島大学）2007年9月19-21日

⑨○土橋優、竹原健太、平岩薫、田頭昭二、佐々木義明、村上良子「界面活性剤ゲル吸着法による白金、パラジウム、ロジウムの分離」日本分析化学会代56年会（徳島大学）2007年9月19-21日

⑩○村上良子、田頭昭二「界面活性剤ゲル吸着による金属イオンの効率的な回収技術」地球環境・新エネルギー技術展&セミナーエコ・テクノ2006（北九州市小倉西日本総合展示場）2006年11月20-23日

⑪梅田研二、藤井寛之、村上良子、田頭昭二、

阿部憲孝「1-アズレン環を含む多座配意性分子の合成」11) 日本化学会西日本大会（琉球大学）2006年11月18, 19日

⑫○石本直哉、村上良子、田頭昭二、佐々木義明「高い層電荷密度を持つ層状金属酸化物による金属イオンの交換吸着」日本化学会西日本大会（琉球大学）2006年11月18, 19日

⑬○青峰立起、村上良子、田頭昭二、佐々木義明「抽出溶媒としてのラードの利用—ジチゾンを用いる亜鉛(II)の分離」日本化学会西日本大会（琉球大学）2006年11月18, 19日

⑭○S. Tagashira, K. Hiraiwa, T. Nakai, Y. Murakami, Y. Sasaki, 「イオン性界面活性剤ゲルへの金属アンミン錯体およびクロロ錯体の吸着機構(2)」第25回溶媒抽出討論会、（金沢工業大学）、2006年11月3, 4日

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1件）

名称：白金とパラジウムの分離方法

発明者：田頭昭二、村上良子

権利者：山口大学

種類：特許願

番号：2006-137794

出願年月日：2006年5月17日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田頭 昭二 (TAGASHIRA SHOJI)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70091197

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし