抽出試薬を用いた連続向流泡沫分離法による パラジウムの選択的分離回収の検討

木下 武彦 石垣 友三

名古屋市工業研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 4 (2017), pp. 186-191
Special Issue on Frontier of Recycling Technology for Precious Metals
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Continuous Counter-Current Foam Separation of Pd(II) in the Presence of Thiodiglycolamide Extractant

Takehiko Kinoshita and Yuzo Ishigaki

Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Nagoya 456-0058

Continuous counter-current foam separation (CCFS), which features simultaneous injections of metal/surfactant solutions into the rising foam bed, was applied to the recovery of Pd(II) from hydrochloric acid solutions containing several other metals. In aqueous solutions a nonionic surfactant, poly(oxyethylene) monooleyl ether (POOPE), was added along with a series of thiodiglycolamide (TDGA) extractant as metal collector. Using tetrabutyl-TDGA, selective separation of Pd(II) was attained over the other metals, though the total amount of metal recovered in the foamate was small. This low recovery results from decreasing foam stability, which was ascertained by cavities in the foam bed, caused by the addition of organic extractant. Moreover, tetra-2-ethylhexyl-TDGA was tried and satisfactory separation could be attained; the percent recovery of Pd(II) was 95% with the enrichment 1.8 while the separation factors of Pd(II)/Pt(IV), Pd(II)/Fe(III), Pd(II)/Cu(II) and Pd(II)/Zn(II) were 518, 162, 635 and 209, respectively. [doi:10.2320/jinstmet.JE201601]

(Received September 29, 2016; Accepted December 8, 2016; Published March 25, 2017)

Keywords: foam separation, palladium recovery, solvent extraction, thiodiglycolamide, nonionic surfactant

1. 緒 言

連続向流泡沫分離法(Continuous counter-current foam separation, CCFS, Fig. 1 参照)¹⁻³⁾は、上昇する泡沫相に金属溶液と界面活性剤溶液とを個別かつ同時に滴下することで、対象イオンの飛躍的な高回収率と高分離度を両立できる手法である。これは、泡沫相内での重力による下方排水流と上昇する泡沫との気液向流接触を積極的に促進して、泡沫を媒体とした連続向流多段抽出を実現したことに因る。つまり本法は、溶媒抽出(SX)のグリーン代替法とも云うべき有機溶媒フリーの水系分離法であると云える。一方、泡沫を固定相、下方流を移動相とすると、本法は多量・連続処理可能かつ固定相再生不要な疑似移動床型の高速度液体クロマトグラフィーとも見なせる。また、1) 泡径および分離塔径を拡大すると、分離度と濃縮比がさらに向上してスケールアップに有利²⁾、2) 希薄溶液からの分離回収に優れる、3) 送液ポンプ(Fig. 1 中の 9) を省き点滴方式へ代えて装置のポータブル化も可能、等の特徴を有するため、本法は最小限の構成要素と低コストで、全国に分散する排液・廃液排出拠点到オンサイト展開でき、希少元素の国内静脈マテリアルフローの未回収分を効果的に減少させるポテンシャルを持つ。

我々はこれまで非イオン性(ノニオン)界面活性剤 PONPE20 (Poly(oxyethylene) nonylphenylether, HO(CH₂CH₂O)₂₀

C₆H₄C₉H₁₉)を用いて、Au(III)や Ga(III)の希薄溶液からの選択分離回収を実施し、同じ PONPE20 を抽出試薬とした SX との比較では、主夾雑物との分離度(Ga(III)/Fe(III))に於いて、本法は正抽出の55倍以上もの向上を得た。さらに多種・高濃度の夾雑物を含む亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液から、微量の Ga を高純度濃縮液として完全回収³⁾した。これは同浸出液を用いた多段洗浄工程を含む SX 分離結果を上回った。本系は、高濃度塩酸溶液下において Au(III)や Ga(III)の塩酸錯体と PONPE との相互作用を利用して成立した。しかし、他の金属種とは殆ど相互作用を示さず、PONPE 単独適用系での拡張・汎用化は困難であった。また、SDS(Sodium dodecyl sulfate, NaC₁₂H₂₅SO₄)等の市販のアニオン界面活性剤では、多種の金属イオンと相互作用して沈殿・析出物生成を伴い、高度な選択分離に至らない⁴⁻⁶⁾ことが知られている。

そこで、幅広い金属種を対象に操作条件による選択分離を可能とする SX の抽出試薬に着目し、試薬と界面活性剤との混合溶液を調製して本法への適用可能性を探った。これは、PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, C₁₆H₃₅PO₂)/PONPE10 混合系⁷⁾での Co(II)/Ni(II)分離、ならびに Cyanex 301(bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphonic acid, C₁₄H₃₁PS₂)/PONPE20 混合系での Pd(II)/Pt(IV)分離⁸⁾の 2 種を検討した。

しかし、試薬との混合による泡沫の不安定化により、破泡を起点とする鬆の多発や突発的な泡沫相消滅などが頻発し、

Fig. 1 Schematic diagram of CCFS and the corresponding operations of SX process.

Fig. 2 Structural formulae of TDGA

また金属溶液滴下による泡沫相潤滑など、系の成立可能な操作領域が極端に狭まることが分った。前者は、均一混合可能な濃度領域が本分離可能な領域を遥かに下回り、効果的な金属イオンの相互分離に至らなかった。また後者は、相互分離可能な操作条件を見出すも、泡沫液中の試薬による ICP 測定波長への干渉・トーチ消灯や、Zn(II) との低分離度等の問題が判明し、検討継続が困難であった。そもそも抽出試薬は、抽出時の O/W エマルション生成や水相への溶解を抑制するために、強い疎水性を付与されている。界面活性剤との混合とは云えども、試薬の水系分離法への適用は容易ではなく、本法における安定かつ広範囲の操作領域の確保は、試行錯誤の探索を経ない限り、解決できない。

新たに産総研で開発された Pd(II) 抽出試薬、チオジグリコールアミド (Thiodiglycolamide, TDGA, Fig. 2 参照)^{9,10)} は、従来のジ-n-ヘキシルスルフィド (di-n-hexylsulfide, DHS, (C₆H₁₃)₂S) に対し、Pd(II)/Pt(IV) 高選択性、迅速な Pd(II) 抽出、強酸に対し安定、合成が容易、様々な溶媒に可溶等の特徴を有し、その一部が(株)ケミクレアより市販されている。

本研究では、この TDGA のうち 3 種の N,N,N',N'-テトラブチル TDGA (N,N,N',N'-tetrabutyl-thiodiglycolamide, TBTDGA,

((C₄H₉)₂NCOCH₂)₂S) を中心に、本法による多成分合成溶液からの Pd(II) の選択的分離回収を検討した。また、TBTDGA による Pd(II) の SX も実施し、界面の移動現象を利用した両分離法における結果比較より、本系における可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試薬

用いた抽出試薬は TBTDGA のうち、N,N,N',N'-テトラ-n-ブチル TDGA (#1), N,N,N',N'-テトラ-iso-ブチル TDGA (#2), N,N,N',N'-テトラ-sec-ブチル TDGA (#3) の 3 種を(株)ケミクレアより提供を受けた。またクレアスター PD-Ex (N,N,N',N'-tetra-2-ethylhexyl-TDGA) は和光純薬より購入した。ノニオン界面活性剤は、poly(oxyethylene) monooleyl ether (POOE, HO(CH₂CH₂O)_nC₁₈H₃₅, n=2,7,10,20,50), poly(oxyethylene) mono-4-nonylphenyl ether (PONPE, HO(CH₂CH₂O)_nC₆H₄C₉H₁₉, n=10,20), poly(oxyethylene) monocetyl ether (POCE, HO(CH₂CH₂O)_nC₁₆H₃₃, n=23), poly(oxyethylene) monododecyl ether (PODE, HO(CH₂CH₂O)_nC₁₂H₂₅, n=25), poly(oxyethylene) mono-4-octylphenyl ether (POOPE, HO(CH₂CH₂O)_nC₆H₄C₈H₁₇, n=10) の 10 種を東京化成工業株式会社より購入し、精製せずに用いた。鉱酸や有機溶媒のデカン (decane, C₁₀H₂₂), ケロシン (kerosene, C₁₁H₂₄~C₁₄H₃₀ の混合物), ヘプタン (heptane, C₇H₁₆), クロロホルム (chloroform, CHCl₃), n-ドデカン (n-dodecane, CH₃(CH₂)₁₀

CH₃)₂-エチルヘキサノール, (2-ethylhexanol, CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂OH)は, 和光純薬株式会社より購入し用いた. Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Cu(II), Zn(II)の各原子吸光用標準試薬は関東化学株式会社の濃度が規定された分析グレードの標準溶液を用いた.

2.2 溶媒抽出法(SX)

油相にデカン, ケロシン, ヘプタン, クロロホルム, 80 vol% n-ドデカン/20 vol% 2-エチルヘキサノールを用い, 抽出試薬濃度は 0.05 mol/Lとした. ここで, n-ドデカンのみの場合には第3相形成が見られたため, 2-エチルヘキサノールを添加して形成を防いだ. 水相の金属溶液は各 50 mg/kg の Pd(II)/Pt(IV)/Fe(III)/Cu(II)/Zn(II)を含む 2 mol/L 塩酸溶液を用いた. 100 mL の三角フラスコに水相・油相いずれも 50 mL として, 撹拌子を用いて 1000 min⁻¹で撹拌し抽出実験を行った. また比較として, メタルフリーの 2 mol/L 塩酸溶液の抽出も同時に行った. 所定時間毎に撹拌停止して静置後に, 水相を所定量分取して遠心分離後に希釈し, ICP 発光分光分析装置(SPS3500, SII ナノテクノロジー社製)にて各金属濃度を測定した. 各抽出後の水相の残存金属濃度は, 有機溶媒等による測定波長への干渉等の影響を除くため, メタルフリー抽出残液での各波長の測定値を差し引いて, 算出した. 油相への抽出率は, 水相の残存金属濃度とのマスバランスより算出した.

2.3 TBTDGA / ノニオン界面活性剤の混合均一系の探索

50 mL のバイアル瓶に TBTDGA 0.08 g に ノニオン 0.20 g を 2 mol/L の HCl 溶液 40 mL に加えてサンプルを作製し, 回転撹拌機(アズワン製, Mix Rotor MR-5)を用いて混合撹拌した. 撹拌時間は40日間. 撹拌停止後に30分以上静置して評価した.

2.4 回分式泡沫分離法

内径 3.0 cm, 高さ 45 cm の泡沫分離装置(Fig. 3 参照)に, 上記の 2 mol/L 塩酸溶液 25 mL に Pd(II)/Fe(III)/Cu(II)/Zn(II)を各 20 mg/kg 含有させてベース液とし, 空気流量 5~10 mL/min で泡沫分離を実施した. ベース液は Pd(II)含有を示

Fig. 3 Apparatus of batch foam separation

す黄色に呈色した. 分離後の Pd(II)濃縮等の目視確認を容易にするため, Pt(IV)は含めなかった. 24時間後に泡沫相の消滅を確認して泡沫液と残液を回収し, ICP 発光分光分析装置でそれぞれの各金属濃度を測定した.

2.5 連続向流泡沫分離法(CCFS)

CCFS の装置図を Fig. 1 に示す. 分離塔は塔径 3.0 cm, 高さ 80 cm である. ベース液(Fig.1中の2)と界面活性剤溶液(Fig. 1 中の3)は, TBTDGA(1.6 g/L)と POOPE10(4.0 g/L)を混合した 2 mol/L 塩酸溶液であり, 金属イオンを含まず, 1 週間の混合撹拌をして調製した. また実験中も両液ともスターラーで適度な撹拌を継続した. 金属溶液(Fig. 1 中の4)は, Pd(II)/Pt(IV)/Fe(III)/Cu(II)/Zn(II)各金属初濃度 20 mg/kg を含む 2 mol/L 塩酸溶液を用い, TBTDGA および POOPE10を含まない. 塔底に供給するベース液流量13 mL/min, 金属溶液は気液界面から 30 cm の高さで, また界面活性剤溶液は気液界面から 50 cm の高さでそれぞれ塔中央部の泡沫相に滴下した. 実験は室温で連続操作を行い, 定常後に泡沫液(Fig. 1 中の11)と排液(Fig. 1 中の13)を所定の間隔で採取して希釈後, それぞれの各金属濃度を ICP 発光分光分析装置にて測定した.

3. 結果および考察

3.1 TBTDGA の SX

TDGA の溶媒抽出機構は下記の示す溶媒和型¹¹⁾と報告されている.

TBTDGA のうち #1 を用いた SX を実施した. 希釈剤としてデカン, ケロシン, ヘプタンの無極性溶媒を用いた場合には, 水相に主に Pd 沈殿生成が見られ, この系での Pd(II)の選択的沈殿分離も可能であった. また極性の低いクロロホルムでは, 水相での沈殿生成は見られないものの Pd(II)抽出速度が極めて遅く, 実験開始 3 日後に有機相の Pd(II)呈色を確認した.

一方, 80 vol% n-ドデカン/20 vol% 2-エチルヘキサノールを用いた場合は抽出速度が極めて早く, 開始 5 分後の抽出率は Pd(II)100%, Pt(IV)0.53%, Fe(III)0.55%, Cu(II)1.2%, Zn(II)定量下限値以下, と Pd(II)の良好な選択抽出結果を得た.

3.2 予備実験—混合均一系探索と回分式泡沫分離

最初に, TBTDGA 3種(#1~#3)とノニオン10種との組合せでの混合均一系を探索した. その結果, TBTDGA のうち #3 についてはいずれも均一混合に至らず, 油滴が気液界面ならびに壁面上に分散していた. 一方, #1 および #2 については, PONPE10ならびに POOPE10の2つの系のみ油滴や油膜等は見られず無色透明であったが, チンダル現象を確認した. これら4種の混合系では, 極微小油滴として分散するも, 長時間放置後も油滴成長や油膜形成等の油分凝集が見られず, 安定な状態であった.

上記の系での回分式泡沫分離を実施した. 同法では, パル

ク液中に於いて気泡、金属イオン、ノニオン、極微小油滴の4要素が会合して、気液界面上に泡沫形成する。そして回収ルートは、泡沫吸着ならびに泡沫周囲の同伴水中への含有の2系統が在り、塔上部で泡沫液として回収される。本系の分離後の溶液をICP測定したところ、過去の系とは異なり良好に各金属濃度を測定できた。

しかしPONPE10系では、泡沫液での各金属の回収率は80%程度と揃っており、泡沫液および残液の各金属濃度もベース液の初濃度(20 mg/kg)とほぼ同じだった。この結果は、バルク液中でのTBTGGA極微小油滴等とPd(II)の会合効率が極めて低いために、泡沫吸着による濃縮が起こらず同伴水からの回収のみに因ることを示した。この系で油滴とPd(II)との相互作用は確認できなかった。

次に泡沫相が極めて不安定だったPOOPE10系では、分離の後期に泡沫相上部での消泡が継続し、泡沫相がある高さ以上に上昇せずに回収不能に陥った。分離後の残液はほぼ脱色されてPd(II)のみ1 mg/kg程度まで低下した。ところが、泡沫液ではPd(II)濃縮を確認できず、回収率も各金属とほぼ同一の80%程度であり、Pd(II)のみ分離前後のマスバランスにロスが生じた。これは未回収の塔内残存泡沫に滞留したため、と考えられる。分離後期では泡沫上昇抑制のため、相内で循環滞留するPOOPEと油滴の濃縮により、容易に会合し易くなったPd(II)も油滴に吸着して滞留濃縮したと推測される。

以上の事から、液液界面(SX)のみならず、十分な会合を確保できれば気液界面でも、Pd(II)のTBTGGA油滴への吸着が有効に働く可能性を示唆している。そこで次節ではCCFSによる分離を試した。

3.3 多成分溶液からのCCFS分離

回分操作よりもバルク液内滞留時間がさらに短い連続操作においては、油滴含有系の液中での低い会合効率のため、同法での高回収率は望めない。しかしCCFSでは、既に膨大な吸着サイトを安定形成する泡沫相へ金属溶液を直接滴下するため、短い拡散距離での連続的な向流接触により、高効率なPd(II)吸着・回収を期待できる。

本節では、多成分溶液からのCCFSによるPd(II)の選択的分離回収を検討した。各金属イオンの回収率、分離度およびPd(II)濃縮比は、以下の式にて導出した。

$$\text{回収率 } R_{\text{Mi}} = 100F[\text{Mi}]_{\text{f}}/F_{\text{d}}[\text{Mi}]_{\text{fd}}$$

$$\text{Pd(II)/Mi 分離度 } Sp_{\text{Mi}} = [\text{Pd(II)}]_{\text{f}}[\text{Mi}]_{\text{fd}}/[\text{Pd(II)}]_{\text{fd}}[\text{Mi}]_{\text{f}}$$

$$\text{Pd(II)濃縮比 } En_{\text{Pd(II)}} = [\text{Pd(II)}]_{\text{f}}/[\text{Pd(II)}]_{\text{fd}}$$

ここで、Fは泡沫液流量、F_dは金属溶液滴下流量、[Mi]および[Pd(II)]は金属濃度であり、添え字のfおよびfdはそれぞれ泡沫液ならびに金属溶液を示す。またPd(II)/Mi分離度Sp_{Mi}は、回収した泡沫液中でのPd(II)と他金属との濃縮比の割合En_{Pd}/En_{Mi}と、上式からも表せる。

#1/POOPE10系におけるCCFS分離の経時変化をFig. 4に示す。泡沫の平均泡径は0.15 cmとし、空気流量は55 mL/min、金属溶液ならびに界面活性剤溶液はともに0.18 mL/minで滴下した。

その結果、Pd(II)の回収率、R_{Pd}は時間経過とともに増加を示し、実験開始後2時間で48%に達し、その後は45%程度を

Fig. 4 Time course of separation performance by CCFS using #1/POOPE10 from multi-metals solution

Fig. 5 Frequent occurrence of cavities in foam bed in CCFS using #1/POOPE10

維持した。R_{Pd}が向上しない原因は、泡沫相の内部に連続的な鬆の発生(Fig. 5, 6 参照)によるものと考えられる。局所的な鬆の発生により、その周辺で相対的に油分濃度が濃くなった結果、新たな鬆の発生という悪循環に陥り、それに伴い泡沫表面減少による吸着容量の低下となってR_{Pd}も抑えられた、と推測できる。相内で許容しきれなかったPd(II)が排液中に漏れていたが、前節の結果とも異なりマスバランスから顕著なPd(II)の循環滞留は見られず、長時間の操作にも耐えて本法の有効性が証明された。Pd(II)濃縮比En_{Pd}もR_{Pd}と同様の傾向を示し、初濃度に対する濃縮は未達であるが、開始2時間後に0.86を得た。

一方、その他の金属の回収率は時間経過とともにそれぞれ低下を示し、開始5時間後にR_{Pt} 0.06%, R_{Fe} 0.83%, R_{Cu} 0.04%, R_{Zn} 0.23%と、全て1%以下に抑えられている。またPd(II)との分離度は、それぞれSp_{Pt} 690, Sp_{Fe} 52, Sp_{Cu} 1100, Sp_{Zn} 190と、良好なPd(II)との相互分離を示した。TBTGGAを用いてSXの液液界面のみならず、本系の気液界面でも有効な選択分離を確認できた。

Fig. 6 Schematic diagrams of irregular condition in foam bed in CCFS.

本系では、頻繁な鬆の発生に伴う相内下方流の寸断にも関わらず、良好な分離度を維持している。既報のPONPE単独系では、泡沫表面自体が分離媒体であるために、不十分な泡沫相洗浄では著しい分離度低下を示した(Fig. 6 参照)。しかし本系では、極微小油滴が表沫表面上の分離媒体として、短い拡散距離で周囲の同伴水との金属抽出を完了し、鬆の存在に影響を受けがたいと推測される。このことは、泡沫をキャリアとしたマイクロ抽出プロセスが相内で実現している、と云える。

次に、#2/POOPE10系でのCCFS分離を実施した。ここでは鬆の発生防止を目的として、平均泡径を0.15 cmから0.10 cmへと変更することで、泡沫相内の界面積と含有水分を増やして相安定性を稼いだ。また前条件では相当量のPd(II)がバルク液中へ漏れていたため、金属溶液の滴下流量を送液ポンプの定量送液下限の0.13 mL/minまで絞り、界面活性剤溶液も同様の流量とした。泡沫小径化に伴い下方排水の衰えを防ぐために、空気流量は55から40 mL/minへと変更して、泡沫相の塔内滞留時間を稼いだ。その結果、鬆の頻発は抑えられて泡沫液の回収は途切れることなく、 R_{Pd} 88%, En_{Pd} 0.95を、Pd(II)との分離度はそれぞれ Sp_{Pt} 18, Sp_{Fe} 11, Sp_{Cu} 12, Sp_{Zn} 8.9を得た。 R_{Pd} は著しい向上を示したものの、その一方で、滞留時間増加だけでは下方排水流は不十分なため同伴水中の金属イオン洗浄の効果が得られず、分離度は著しく低下した。

そこで、金属溶液は0.28 mL/minに、界面活性剤溶液は0.18 mL/minに滴下流量をそれぞれ増やして分離したところ、 R_{Pd} 57%, En_{Pd} 1.8となり、Pd(II)との分離度はそれぞれ Sp_{Pt} 560, Sp_{Fe} 140, Sp_{Cu} 700, Sp_{Zn} 360に上昇した。Fig. 4に示した#1/POOPE10系の結果と比して、分離度は同程度を維持したまま R_{Pd} と En_{Pd} は多少向上を示した。PONPE単独系では、

泡径を縮小させると分離度と濃縮比の低下が著しい²⁾が、泡沫をキャリアとする本系は、滴下量を操作する事で良好な分離度を維持できた。以上より、既報系では分離向上に難のある泡沫小径化においても、本系は各操作因子間のバランスで分離高度化できることが判明した。

本法の一般化を目指すため、市販品でTBDTGAよりも親水性の高いクレアスターPD-Exを用いて同条件でCCFS分離を試した。その結果、 R_{Pd} が95%, R_{Pt} 0.18%, R_{Fe} 0.59%, R_{Cu} 0.15%, R_{Zn} 0.46%, En_{Pd} は1.8, Pd(II)との分離度はそれぞれ Sp_{Pt} 520, Sp_{Fe} 160, Sp_{Cu} 640, Sp_{Zn} 210を得て、上述の結果と比して極めて良好な高回収率・高分離度を得た。これは3.1節のSX分離の各金属の抽出率にも比肩し、試薬の末端構造が本系のPd(II)回収に大きく影響することが分った。今後はPD-Exを中心に、本系の操作因子の分離最適化や分離回収機構を探索する予定である。

4. 結 言

本研究では、Pd(II)抽出試薬(TBDTGA)とノニオン界面活性剤の混合溶液を用いて、多成分溶液からのPd(II)選択的分離回収を連続向流泡沫分離法で検討した。既報のPONPE単独系以外で、今回初めて本分離法での回収対象の拡張に成功した。本系の混合溶液は抽出試薬の完全溶解に至らず、目視では確認できない程の極微小油滴として分散している。油滴の泡沫表面上への吸着を介して、同伴水中の金属イオンとの吸着・分配が泡沫相内で行われると考えられる。それ故PONPE系の分離挙動とは異なり、泡沫小径化や泡沫相中に鬆の頻発にもかかわらず良好な分離を達成した。本系は泡沫をキャリアとしたマイクロ抽出プロセスとも云える。

本法は、試薬量に制限のある(株)ケミクレアの試作品の

TBTDGA(#1~2)だけでなく、TDGAの市販品であるクレアスター PD-Exでも極めて良好な結果が得られたことから実用性の高い手法と云える。

本報告は、東大生産研主催の第69回レアメタル研究会特別・合同シンポジウム(第3回貴金属シンポ)にてポスター発表した内容を改編・追加した。

本研究の一部は、東北大学多元研(東北初素材技術先導プロジェクト 希少元素高効率抽出技術拠点 代表中村崇教授)、名古屋大学 エコトピア科学研究所(現 未来材料・システム研究所)ならびに内藤科学技術振興財団の支援によって行われた。またTBTDGAは、(独)産業技術総合研究所 環境管理研究部門 成田弘一 資源精製化学研究グループ長より紹介を受けて、(株)ケミクレアより提供された。併せて、成田グループ長より当試薬に関する詳細な情報やアドバイス等も頂いた。このたび本法の実液適用事例(ガリウムを対象)は、平成28年度リサイクル技術開発本多賞(第21回)を受賞した。ここに謝意を記す。

文 献

- 1) JP Patent 4500910.
- 2) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata, S. Akita, H. Kondou and S. Nii: Sep. Purif. Technol. **116**(2013) 335-341.
- 3) T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata, K. Yamaguchi, S. Akita, S. Kitagawa, H. Kondou and S. Nii: Sep. Purif. Technol. **78**(2011) 181-188.
- 4) Z. Liu and F.M. Doyle: Colloid. Surface. A. **178**(2000) 93-103.
- 5) H. Polat and D. Erdogan: J. Hazard. Mater. **148**(2007) 267-273.
- 6) Z. Bahri, B. Rezai and E. Kowsari: Miner. Eng. **86**(2016) 104-113.
- 7) S. Akita, L. P. Castillo, S. Nii, K. Takahashi and H. Takeuchi: J. Membr. Sci. **162**(1999) 111-117.
- 8) E. Takeichi, S. Nii and T. Kinoshita: Proc. of 42nd Autumn Meeting in Soc. Chem. Eng. Jpn. Sept. 8th, 2010, Doshisha Univ. in Kyoto (2010) S324 (in Japanese).
- 9) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku and T. Abe: Chem. Lett. **33**(2004) 1144-1145.
- 10) H. Narita, M. Tanaka and K. Morisaku: Miner. Eng. **21**(2008) 483-488.
- 11) H. Narita and M. Tanaka: Proc. of 29th Symp. on Resour. Processing Soc. Jpn. (2014) ISSN 2187-4158 (in Japanese).