総 説

金属錯形成能を有する界面活性剤による 特定金属イオンの選択的浮選

小出 善文・山田 仁穂

熊本大学工学部応用化学科 (〒860 熊本市黒髪 2-39-1)

Selective Flotation of Metal Ions by Using Chelating Surfactants

Yoshifumi KOIDE and Kimiho YAMADA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto University
(Kurokami 2-39-1, Kumamoto-shi, 〒860)

Chelating surfactants have been prepared and applied as ion-flotation collectors. Metal ions are floated by scum flotation using the surfactants in a HLB range of 4-14, which are regulated by varying the alkyl group. The selective flotation from the metal ions mixture has been attributable to the smaller HLB of the metal complexes. The HLB values of 16-24 are suitable for foam fractionation and those of 1-6 are for solvent sublation.

1 はじめに

界面活性剤の起泡特性を利用した鉱物浮選は金属製錬工業の重要な一プロセスとなっている。また、界面活性剤は金属イオンの分離、抽出¹⁾、あるいは輸送²⁾の分野などでも盛んに活用され、イオン性界面活性剤を利用したイオン浮選 (ion flotation) は、工場排水中の有害金属イオンの除去、原子炉冷却水からの放射性物質の分離、有価金属イオンの回収あるいは分析の前処理などに多くの研究が見られる³⁾。

イオン浮選は多量の被処理水中に含まれる特定金属イオンをスカムあるいは泡沫として溶液表面に集めて回収する方法で、1959 年ころ Sebba らによって確立された³⁾。この分離法では、目的金属イオンを効率的かつ選択的に分離するために、一般に錯化剤、有機沈殿剤、あるいは凝集剤などで目的金属イオンを捕そく(捉)し、その錯体と反対荷電の硫酸ドデシルナトリウムや臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを加えて数 min で浮上させる³⁾。従って、金属イオン混合溶液に複数の薬剤を多量添加する必要があり、捕集剤と起泡剤の組み合わせ方及びそれらの残留性が大きな問題となる。そこで、特定の金属イオンに強い親和性を示すキレート配位型の機能性界面活性剤をイオン浮選剤として用いれば、単独・少量の使用でも、特定金属イオンを効率良く捕そくして浮上分離できるものと予想される。このような構造を持った化合物(浮選剤)がこれまでに数種合成されて

きたが、特定金属イオンの錯体は思ったように浮上しないことが多い。

著者らは界面活性剤のアルキル鎖長及びキレート型親水基に関して系統的に検討し、イオン浮選剤としての機能化を試みてきた⁴⁾。また、キレート配位子を導入した包接化合物の金属選択性、さらにはアルキル鎖を導入したキレート性包接化合物の機能化についても検討した。本稿では、著者らが行ってきた各種金属錯形成能を有する界面活性剤のスカム分離用浮選剤を中心に、特定金属イオンの選択的浮選について紹介する。

2 イオン浮選

金属イオン水溶液の容器またはゆるい流れの水路に捕集剤と反対荷電のイオン性界面活性剤などを加え、同時に底部から送気を行うと、金属イオンは浮上してくる。イオン浮選は分離形態の違いにより次の三つに分類される(金属水酸化物や沈殿の浮選は沈殿浮選となる³⁾)。

イオン浮選 { スカム分離
泡沫分離
溶媒サブレーション

図-1 にスカム分離のメカニズムを、また図-2 にイオン浮選の各装置を示す。

スカム分離では、金属イオンとの錯化合物が水中から上昇して水の表面で固体被膜(スカム)を形成する。上昇する分散気泡層が乱れない程度に空気あるいは窒素を送入するが、1~2 min のうちに金属イオンは残存平衡

○：界面活性剤 ●：金属(錯体)イオン

図-1 スカム分離

図-2 イオン浮選の装置

濃度の約90%が浮上する⁵⁾。

泡沫分離では泡沫層と分散気泡層を共に利用して分離濃縮が行われ、泡沫液から金属錯体が回収される。排液(泡沫の中の液体が重力の作用で流下脱離し、試料溶液層に戻る現象)が充分行われるようにするために、泡沫層がゆっくりと成長する送気量を適宜定める³⁾。泡沫分離の操作は20~30 min以上の送気時間を要する。

溶媒サブレーションでは、水面上に少量の有機溶媒を置き、20~30 minの送気によって生成した錯体を有機溶媒中に溶かし込む³⁾。

3 錯体形成

特定金属イオンを浮選法で選択的に分離する場合、まず水中で浮選剤がその金属イオンと錯形成することが要件になる。このためには目的金属イオンとの錯安定度が高いイオン浮選剤を設計する必要がある。錯体の配位構造はpH、濃度など条件の違いで異なるが、各pHで形成される錯体種の割合は浮選剤の酸解離定数、錯安定度定数、平衡濃度などがわかれば算出することができる⁶⁾。なお、生じた錯体が速やかに浮上するので、たとえ錯安定度が小さい金属イオンであっても、錯形成速度が速くかつ界面活性な錯体であればその金属イオンの選択的分離が可能となる。

金属イオンに対して等モルオーダーのイオン浮選剤を少量ずつ加えてスカム分離を行うと(飢餓投与法³⁾)、弱酸性~中性では浮選剤と金属イオンとの1:1錯体が、また微量金属イオンを対象にしたイオン浮選では浮選剤が多くなるので1:2, 1:3錯体などが生成する。さらに、イオン浮選剤が大過剰になると臨界ミセル濃度

(cmc)以上になり、金属錯体はミセル会合体に取り込まれるため、浮選率が減少してくる。また、浮選剤の残留防止の点からも過剰添加は注意を要する。色素型界面

Abbr.	a	b	c	d	e
R ₁₂ Sh	OH	H	H	SO ₃ Na	OH
R ₁₂ S	NH ₂	H	SO ₃ Na	H	OH
R ₁₂ C	OH	SO ₃ Na	H	H	OH
R ₁₂ Ha	OH	SO ₃ Na	H	H	NH ₂
R ₁₂ Hb	NH ₂	SO ₃ Na	H	H	OH

活性剤 R₁₂Shを用いた Pb²⁺のイオン浮選を図-3に示す⁷⁾。R₁₂Shの添加とともに水中の Pb²⁺は1:1の錯体となって浮上し、1.5×10⁻⁴ M R₁₂Shの時 Pb²⁺濃度はほぼ一定値(極小値)になっている。極小値は錯安定度(あるいは溶解度積)と界面活性能(泡への濃縮度)に依存している。水中に残留する R₁₂Sh濃度は Pb²⁺が減少している間は極めて希薄であるが(0.1 ppm以下), Pb²⁺濃度が極小値に達した後, R₁₂Sh 残留濃度は徐々に増加する。従って、イオン浮選剤は少量ずつ添加して、金属の極小濃度に達した後は添加を止めなければならない。

4 界面活性能

イオン浮選では、錯体を形成して難溶・不溶性の沈殿になっても、泡に吸着または付着して浮上しなければその金属イオンは分離されない。

多座配位子のアミン-N-ポリカルボン酸(コンプレキサン)型界面活性剤による Cu²⁺のスカム分離を、図-4に示した。R₁₂apHではpH 6, R_nidaH₂ではpH 4 [図-4の(A)], R₁₂R₄eddaH₂ではpH 3~4, R_nedtraH₃ではpH 1.5 (B), R_nedtaH₄及び R₁₂dttaH₄ではpH 1~2 (C) 付近から浮選効果が見られ、錯安定度の最も大きい多座配位の R_nedtaH₄及び R₁₂dttaH₄では安定な

Pb²⁺ 初濃度 2.4×10⁻⁴ M, pH 6.0

図-3 色素型界面活性剤による Pb²⁺の浮選

コンプレキサン型界面活性剤, $\text{Cu}^{2+} \cdot 10^{-4}\text{M}$
 (A) Δ : R_{12}apH , $\circ$: $\text{R}_{12}\text{idaH}_2$, $\bullet$: $\text{R}_{14}\text{idaH}_2$, $\square$: $\text{R}_{16}\text{idaH}_2$
 (B) Δ : $\text{R}_{12}\text{eddaH}_2$, $\circ$: $\text{R}_{12}\text{edtraH}_3$, $\bullet$: $\text{R}_{14}\text{edtraH}_3$
 (C) $\blacksquare$: $\text{R}_{10}\text{edtaH}_4$, $\circ$: $\text{R}_{12}\text{edtaH}_4$, $\bullet$: $\text{R}_{14}\text{edtaH}_4$, $\triangle$: $\text{R}_{12}\text{dttaH}_4$

図-4 コンプレキサン型界面活性剤による Cu^{2+} の浮選

錯体となる中性付近では浮選されない⁸⁾。また、浮選の最適 pH は界面活性剤の配位基の増加とともに低 pH 側へ移動し、その pH は Cu 錯体の形成しはじめる pH にほぼ対応している。すなわち、EDTA 型の R_nedtaH_4 及び $\text{R}_{12}\text{dttaH}_4$ では、強酸性域から錯形成しても、中性では錯体の親水性が大きくなって泡に吸着されにくくスカム分離の効果はない。また、 Cu^{2+} の浮選率はアルキル鎖によっても変化し、鎖長の増加とともに最適 pH が R_nidaH_2 では錯形成しにくくなる低 pH 側へ、 R_nedtaH_4 では錯体親水性の大きくなる高 pH 側へ移行している。

4.1 HLB 値

界面活性剤は、気液、液液あるいは固液界面へ配向し

界面エネルギーを著しく低下させる。泡に配向・吸着濃縮する度合いは、表面張力によってその目安を知ることができる⁹⁾。例えば、コンプレキサン型界面活性剤は酸性側でも $30 \sim 40 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ の表面張力を示し、等モルの Cu^{2+} を加えた場合も良好な表面張力低下能を示すことから⁸⁾、界面配向性を持った錯体であることがわかる。しかし、表面張力低下能からだけでは顕著に変化する界面活性性能を敏感に読み取ることはできない。そこで、著者らは錯体の界面活性性能を表面張力低下能及び疎水基-親水基のバランス (HLB) によって評価している。

HLB 値の算出には、Davies の式¹⁰⁾

$$\text{HLB 値} = \Sigma \text{親水基の基数} - \text{CH}_2 \text{ 基の基数} \times n + 7$$

ただし、 n は CH_3 , CH_2 , CH 基の総数

と、有機概念図¹¹⁾を利用した小田の式¹²⁾

$$\text{HLB 値} = \text{無機性} / \text{有機性} \times 10$$

による方法が簡便である。HLB 値は界面活性剤と錯体の推定化学構造式に基づき算出する。錯体の基数あるいは無機性値が未知の時は、表面張力及び臨界ミセル濃度 (cmc) の測定値から極性を考慮に入れ、類似の化合物を参考に数値を定める。コンプレキサン型界面活性剤の Cu^{2+} 錯体では¹³⁾、錯体を構成する各原子団のうち Davies の基数にない金属に配位した第三級アミンを 2 に、また有機概念図に明記されていない Cu^{2+} の無機性値を重金属塩 >400 から 400 に定め、錯体の金属電荷に応じ 400 を比例配分する⁸⁾。

Cu^{2+} のスカム分離において浮選効果の見られたコンプレキサン型界面活性剤-Cu 錯体の推定化学構造式と、その化学構造式に基づいて算出した HLB 値を表-1 に示している。EDTA 型の $\text{R}_{10}\text{edtaH}_4$ の場合、pH 1~3.5 では $\text{R}_{10}\text{edtaH}_2\text{Cu}$ の構造となつて HLB 値が 14、pH 3.5~6 では、 $\text{R}_{10}\text{edtaHCU}^-$ となつて HLB 値 26、pH 6~11 では $\text{R}_{10}\text{edtaCu}^{2-}$ となつて HLB 値 38 となる。つまり、 Cu^{2+} は pH 1~3.5 の HLB 値 14 では浮上するが、pH 3.5~6 の HLB 値 26、pH 6~11 の HLB 値 38 では浮上してこない。数値の決め方に任意性はある

表-1 コМПレキサン型界面活性剤-Cu²⁺錯体の HLB

Rc	化学構造式	HLB	
		D.eq.	O.eq.
R ₈ apH	R ₈ apCuOH	7	5
R ₁₂ apH	R ₁₂ apCuOH	5	4
R ₁₄ apH	R ₁₄ apCuOH	4	4
R ₁₂ idaH ₂	R ₁₂ idaCu	7	5
R ₁₄ idaH ₂	R ₁₄ idaCu	6	5
R ₁₆ idaH ₂	R ₁₆ idaCu	5	4
R ₁₂ R ₄ eddaH ₂	R ₁₂ R ₄ eddaCu	6	6
R ₁₂ edtraH ₃	R ₁₂ edtraHCu	10*	10*
R ₁₄ edtraH ₃	R ₁₄ edtraHCu	9	9
R ₁₀ edtaH ₄	R ₁₀ edtaH ₂ Cu	13*	14*
R ₁₂ edtaH ₄	R ₁₂ edtaH ₂ Cu (R ₁₂ edtaHCu ⁻)	12* (25*)	12* (23*)
R ₁₄ edtaH ₄	R ₁₄ edtaH ₂ Cu (R ₁₄ edtaHCu ⁻)	11* (24*)	11* (21*)
R ₁₂ dttaH ₄	R ₁₂ dttaH ₂ Cu (R ₁₂ dttaHCu ⁻)	12* (23*)	13* (23*)

化学構造式：最適 pH における Cu 錯体の推定化学構造式。HLB：推定化学構造式に基づいて Davies の式 (D.eq.) または小田の式 (O.eq.) から算出。

*：スカムと泡沫層の形成。

が、HLB 価が 4~14 のとき良好な浮選効果が認められ、4~6 ではスカム、7~9 でスカムと微量の泡沫、10~14 でスカムと泡沫層 (5~10 cm) が生成する。他のイオン浮選剤や Hg²⁺、Fe³⁺、Ph²⁺ などの金属イオンでも、その錯体の HLB 価が 4~14 のとき金属イオンはスカムとして分離される。界面活性剤の HLB 価が 1~40 に渡って分布するなかで、スカム分離での HLB 価 4~14 の値は一般用途の W/O 乳化剤 (HLB 4~6)、湿潤浸透剤 (7~9)、O/W 乳化剤 (8~15) と対応している。

さらに、R₁₀edtaH₄ あるいは R₁₂edtaH₄ を用いた浮選では、pH 0.8 の金属イオン混合溶液から Hg²⁺ 選択性が、pH 2 では生成定数と同じ金属選択性 (Fe³⁺>Hg²⁺>Cu²⁺>Pb²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺>Ca²⁺) が認められる⁸⁾。R₁₀edtaH₄ 錯体の HLB 価は pH 0.8 では Fe 17, Hg 14, Cu 14, ……となり、金属混合液からは HLB 価の小さい Hg 錯体が優先して浮選 (スカム分離) される。すなわち、イオン浮選では HLB 価の大小によって金属選択性を得ることができる。しかし、pH 2 ではどの錯体も HLB 価が同じ 14 になるので、生成定数の大きい Fe³⁺ が優先的に浮選される。

安定な泡沫を形成する場合、界面活性剤は泡沫分離用浮選剤として機能する。泡沫分離では金属錯形成能と泡沫が上昇する程度の起泡力が必要である。泡量が多すぎると排液が不完全となり泡沫中の含水率が高くなるので、図-5 に見られるように界面活性剤の分離効率が落

泡沫分離：1.5×10⁻⁴M R₁₂C, R₁₂Ha, および R₁₂Hb

泡量：100 cm³ メスシリンダーに 200 cm³ の 0.2% 界面活性剤 (浮選剤) 水溶液を入れ、20 min 振とう後の泡量

図-5 泡量と泡沫分離

ち、低起泡性の界面活性剤の方が金属イオンに対して優れた泡沫分離の性能を示す。起泡力と HLB 価の間には相関関係が見られ、色素型界面活性剤 R₁₂C, R₁₂Ha, R₁₂Hb による泡沫分離では HLB 価 21 のヒドロキシ金属錯体 (Sur-MOH) が⁷⁾、また *N*-アルキルジエチレントリアミンを用いた泡沫分離では鎖長の増加 (HLB 価の減少) と共に泡沫分離の最適 pH が低 pH 側へ順次移行し (HLB 価が増大する)¹⁰⁾、HLB 価 13~23 の Cu 錯体が分離され、泡沫分離に適した HLB 価は 21 前後の範囲にある。

また、溶媒サプレッションでは荷電飽和の錯体が浮選され、その時の錯体の HLB 価は 1~6 の範囲にある¹⁵⁾。

4.2 泡への濃縮率

界面活性剤は Gibbs の吸着式で表されるように、泡

表面に吸着濃縮しているので、低濃度の浮選剤でも効率的に金属錯塩を形成する。多価フェノール型界面活性剤によるスカム分離の場合、2.9×10⁻⁴ M の低濃度でも泡表面での浮選剤濃度はバルク溶液の 10²~10³ 倍に濃縮され、水中の希薄 Ga³⁺ と効率的に錯形成して浮上している¹⁶⁾。

4.3 その他

疎水性の大きいイオン浮選剤は、強酸・強アルカリ性、あるいは濃厚塩の水溶液になると、不溶化して金属イオンとの錯形成が困難になってくる。このような条件では親水性の大きい (HLB 価のやや大きい) イオン浮選剤が有効になる¹⁵⁾。また、浮選剤の親水性は、温度によって変わってくる。pH 1 の Ga³⁺ は 20℃ で HLB

価 14 のコンプレキサン型界面活性剤を用いて効率よく浮選される。しかし、60℃ では浮選されず、HLB 価の小さいイオン浮選剤が有効になる¹⁷⁾。室温でのイオン浮選には HLB 価 4~14 の浮選剤錯体が有効であるが、錯体の基数あるいは無機性値は評価が温度によって変わるので補正する必要がある。

さらにイオン浮選では、装置、気泡の大きさ、送気速度、溶液の経時変化などによってもその効率に影響を受ける³⁾。

5 イオン浮選剤

錯体を形成し適度の界面活性能を有する界面活性剤は、イオン浮選用捕集剤として機能する。これまで、各種キレート配位子あるいは包接性親水基を導入したモノアルキル型、ポリアルキル型、及び多官能性のテロマー型・コテロマー型界面活性剤が合成され、イオン浮選用捕集剤としての特性が明らかにされてきた⁴⁾。

5.1 モノアルキル型界面活性剤

金属カチオンの浮選には、一般アニオン性の高級脂肪酸ナトリウム、リン酸モノアルキル・ジチオカルバミン酸誘導体などが使用されている。

金属水酸化物が沈殿し始める手前の pH 付近で、金属イオンは多核錯イオンとなるので、少量の浮選剤で金属イオンを効率よく浮選できる（金属水酸化物として沈降する pH 域を参照¹⁸⁾）。しかし、特定金属イオンを錯塩形成によって選択的に捕そくすることはあまり期待できない。なお、非キレート型のイオン性界面活性剤によるイオン浮選については、解説書³⁾を参照して頂きたい。

キレート配位子は、錯安定度の大きい金属イオンに対して選択的に結合する。エチレンジアミンやポリアミンは Hg^{2+} との錯生成定数が大きく、長鎖を導入した *N*-アルキルポリアミンによって Hg^{2+} が選択的に浮選される¹⁹⁾。

EDTA などのコンプレキサンは錯形成能がさらに大きく¹³⁾、コンプレキサン型界面活性剤により原子力産業の酸性溶液に含まれる希薄トリウムを効率的に浮選

することができる²⁰⁾。

また、 β -ジケトン型界面活性剤 R_nA にも HLB の違いにより金属選択性が見られ、錯安定度の高い Fe^{3+} などを含む pH 5~6 の金属混合溶液から HLB 価の小さい Cu^{2+} 錯体が選択的に浮選される（抽出では錯安定度の順 $\text{Fe}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ になる）²¹⁾。

アミドキシム型界面活性剤 R_nAx は中性域では不溶

化するが、少量のメタノールに溶かして添加すると、錯安定度の高い Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Cd^{2+} は効率よく浮選され、浮選剤は溶液に残留しない²²⁾。 Hg^{2+} 錯体は HLB 価が最も小さくなるため、pH 3 の金属イオン混合溶液から $\text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$ の順で浮選される。さらに、アミドキシム型界面活性剤²³⁾、及び類似のアミノヒドロキサム酸型界面活性剤は、後述のように海水中的のウランに対しても親和性がある²⁴⁾。

8-キノリノール（オキシシ）型界面活性剤 R_nOx は、溶媒サプレッションに優れた性能を示す。pH 1 の

重金属混合溶液中の Cu^{2+} 及び pH 14 の Al^{3+} 共存下の Ga^{3+} が荷電飽和の錯体（HLB 価 4 以下）となって選択的に浮選される¹⁵⁾。

さらに、ポリアミノポリフェノール型界面活性剤

R_{12}Aph を用いた溶媒サプレッションあるいは抽出により、 Ga^{3+} は 3~5 M NaOH の Ga^{3+} - Al^{3+} 混合溶液から選択的に回収される²⁵⁾。

クラウンエーテルはアルカリ金属に対して高い選択性を持っている。塩化シアニルを連結部とする一鎖・二鎖アルキル型のクラウンエーテル R_8NO_5 、 $2 \text{R}_8\text{NO}_5$ ²⁶⁾ 及

び鎖状のポリオキシエチレン型界面活性剤により、アルカリ金属混合液から Ag^+ が選択的に抽出される¹⁷⁾。

飽和大環状ポリアミンは Cu^{2+} あるいは Ni^{2+} との錯安定度が極めて高い ($\log K_{CuA}$ 27.1)。^[14] $aneN_4$ 型界面活性剤 ($R_{12}N_4$) を用いた浮選では、pH 10~14 で Cu^{2+} 錯体が OH^- によって浮上し、ジアニオン配位子となる Dioxo [14] $aneN_4$ 型界面活性剤 ($R_n doN_4$) を用いた場合も、pH 10~14 で荷電中和の錯体が浮上する²⁰⁾。 Fe^{3+} は静電的結合に基づくコロイド浮選によって分離される。Dioxo [14] $aneN_4$ 型界面活性剤

$R_n doN_4$ は分子配向に長時間を要するが、表-2 に見られるように優れた表面張力低下能を有している (γ : 表面張力)。pH 4 と pH 10 における $R_n doN_4$ の占める面積 S は分子構造の違いによって違いが認められ、アル

キル基間の疎水性相互作用及び分子間の静電的反発 (カチオン) がうかがわれる。また、 Cu^{2+} 共存下では錯形成 (pH 10) により面積 S がさらにち密になっている。

5.2 ポリアルキル型界面活性剤

包接能を持ったレゾルシノール系カリックス^[4] アレン型界面活性剤 $R_{12}Calix$ は、4 unit mol のアルキル基と 8 unit mol の OH 基を持ち、 $R_{12}Calix$ を用いたイオン浮選により、pH 10 付近でセシウムをアルカリ金属共存下から選択的に不溶性スカムとして回収することができる²⁰⁾。

また、 $R_{12}Calix$ にはキレート配位子の導入も容易で、リン酸及びヒドロキサム酸誘導体 $R_{12}Calix$ (PO), $R_{12}Calix$ (Hx) は、後述のようにウランや In^{3+} , Ga^{3+} に対して、高い金属選択性を有している。

5.3 テロマー・コテロマー型界面活性剤

末端に長鎖アルキル基を有するテロマー・コテロマー型界面活性剤は多官能性であるため概して HLB 値が高く、HLB 値 20 前後のテロマー型界面活性剤は泡沫分離で浮選剤として優れた性能を示す。安定な泡沫を形成するアミドキシム型の $Ls-7.2Ax6.0Hx$ では、海水からウ

表-2 大環状ポリアミン型界面活性剤 $R_n doN_4$ と Cu 錯体の面積^{a)}

	pH 4			pH 10		
	γ_{cmc}	cmc	S	γ_{cmc}	cmc	S
	$\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\times 10^{-4} \text{ M}$	$\text{\AA}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\times 10^{-4} \text{ M}$	$\text{\AA}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
$R_{12}doN_4$	< 39	3.8 <	82	32	1	57
$R_{12}doN_4 + Cu^{2+}$	35	2	66	36	0.5	46
$R_{18}doN_4$	45	0.3	77	不溶		
$R_{18}doN_4 + Cu^{2+}$	< 39	1.3 <	67	40	0.3	48

a) Wilhelmy surface-tension balance ; 温度 : 20℃ ; S : 断面積

入したカリックス [4] アレン型界面活性剤のなかでも、リン酸型の R_{12} Calix (PO) による浮選はこれまでの浮選剤の中で最高のウラン捕そく能 [5 mg で 90% (海水 500 cm³)] が認められる²⁸⁾。

6 おわりに

イオン浮選の効率や選択性は錯形成能と界面活性能 (HLB) によって定まる⁹⁾。錯体の HLB 値が 4~14 のときはスカムとして分離でき (図-6), HLB 値の小さい金属が金属混合液から優先して浮選される (HLB 値が等しいときは錯安定度の順序で浮選される)。また、錯体の HLB 値が 20~22 前後になるときは泡沫分離によって回収され、低 HLB 値 (1~6) のときは溶媒サプレッションあるいは抽出が有効である。これらの浮選剤は、単独・少量でも大量の処理水に含まれる特定の金属イオンを短時間のうちにしかも選択的に捕そくする能力を持っている。さらに、浮選剤は処理水に残留する恐れがほとんどなく、必要に応じて生じたスカムあるいは泡沫の破泡液から金属イオンと浮選剤が分離・回収でき、しかも浮選剤は再利用できる。このような金属錯形成能を有する界面活性剤は、一般水溶液中の金属イオンはもちろんのこと、通常の方法では回収の困難な強酸・強アルカリ域の $In^{3+} \cdot Ga^{3+}$, 海水に含まれる微量ウラン、あるいは放射性元素の分離などの選択的回収に応用できる。今後、さらに特徴ある界面活性剤が鉱工業の有価・有害金属イオンの回収に実用化されていくことを期待したい。

[平成2年 (1990年) 5月2日受理]

文 献

- 1) 関根達也, 長谷川佑子, ぶんせき, 1978, 627, など
- 2) E. Kimura, C.A. Dalimunte, A. Yamashita, R. Machida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1041
- 3) a) F. Sebba, "Ion Flotation", Elsevier, Amsterdam, London, New York (1962); b) 日本化学会編, "実験化学講座 (続2), 15章 起泡分離", 丸善 (1967) p. 565; c) A.J. Rubin, J.C. Lamb, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 5, 368 (1966); d) R. Lemlich, "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Academic Press, New York and London (1972), など
- 4) 小出善文, 山田仁穂, 表面, 28, 129 (1990)
- 5) 山田仁穂, 小出善文, 田上普一, 日化, 1972, 1900
- 6) a) 坂口武一, 上野景平, "金属キレート [I]", 南江堂 (1965); b) H. Freiser, Q. Fernando 著, 藤永太一郎, 関戸栄一訳 "イオン平衡", 化学同人 (1970)
- 7) Y. Koide, S. Sato, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 715 (1986)
- 8) 小出善文, 和泉謙三, 奥園一彦, 山田仁穂, 日化, 1980, 742
- 9) 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原 一郎, "界面活性剤", 講談社 (1979) など
- 10) J.T. Davies, "Proc. Intern. Congr. Surface Active Substances", 2nd (London), (1957) Vol. 1, p. 426
- 11) 藤田 穆, 化学の領域, 11, 719 (1957)
- 12) 小田良平, 寺村一弘, "界面活性剤の合成と其応用", 横書店 (1962) p. 501
- 13) a) 坂口武一, 上野景平, "金属キレート [III]", 南江堂 (1967); b) 上野景平, "EDTA, コンプレキサン の化学", 南江堂 (1970)
- 14) 和泉 学, 木村哲雄, 佐藤 誠, 後藤富雄ら, 日化, 1973, 1247
- 15) Y. Koide, H. Hokonohara, K. Jinnai, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 2327 (1987)
- 16) Y. Koide, K. Sakurai, H. Shosenji, K. Yamada, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 641
- 17) 未発表
- 18) 電気化学協会関東支部編, "産業廃水1, 排水処理の実施例 (1)" (1970), p.5
- 19) 山田仁穂, 小出善文, 古賀文敏, 和泉謙三, 本郷 章, 日化, 1977, 575
- 20) 小出善文, 山田仁穂, 第3回コロイド及び界面化学特別討論会要旨集, p.87 (1988)
- 21) Y. Koide, S. Kitaoka, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2456 (1985)
- 22) 山田仁穂, 小出善文, 籠田昭憲, 日化, 1981, 1773
- 23) Y. Koide, H. Takamoto, K. Matsukawa, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 3364 (1983)
- 24) Y. Koide, M. Uchino, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 3477 (1987)
- 25) 小出善文, 高田佳憲, 正泉寺秀人, 山田仁穂, 第28回油化学討論会, 研究発表会講演予稿集, (1989), p.90
- 26) 桑村常彦, 吉田新一, 日化, 1980, 427
- 27) K. Yamada, Y. Koide, H. Yamanokuchi, M. Ohmura, H. Shosenji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 2867 (1989)
- 28) 小出善文, 寺崎博幸, 正泉寺秀人, 山田仁穂, 第28回油化学討論会, 研究発表会講演予稿集, (1989), p.40
- 29) Y. Koide, M. Uchino, H. Shosenji, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3714 (1989)