—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1987, (8), p.1623~1625)

© 1987 The Chemical Society of Japan

新しいキャリアーと乳化剤を用いた乳化型液膜 による水銀(II)の分離・濃縮

(1987年2月4日受理)

馬場由成*・井上勝利・中塩文行**・松本道明**・後藤雅宏**

1 緒 言

現在, 水銀を含有する廃水の処理はおもにチオール型, ジチオカルバミド酸型, ジチオール型のキレート樹脂による吸着により行なわれている。これらのキレート樹脂は吸着後の水銀の溶離が非常に困難で, 再生ができず, 使い捨てを前提として使用されている。

本研究においては, 水溶液中からの微量の金属の新しい分離・濃縮法として注目されている液膜による水銀(II)の分離・濃縮を試みた。

乳化型液膜では抽出中における膜破壊および水の浸透による乳化滴の膨潤にともなう分離効率の低下, ならびに抽出後の乳化相の解乳化が問題となる。これに対して最近, 中塩ら¹⁾²⁾は乳化型液膜のための各種の新規の乳化剤を開発し, これらのうち α -グルタミン酸ジオレイルエステル (以下 $2C_{18} \Delta^9$ -GE と略記する) は抽出中の膜破壊も水の透過も少なく, 抽出後の電氣的解乳化も容易であることを報告している。

また, 微量に存在する特定の金属を選択的に抽出するためには, キャリヤーとして働く抽出剤の選択性が重要な因子となる。水銀(II)はいわゆる代表的な“軟らかい酸”であり, これを選択的に抽出するためには代表的な“軟らかい塩基”である硫黄を配位原子とする抽出剤をキャリアーとして用いることが望ましい。

著者らは現在まで種々の硫黄化合物抽出剤による水銀(II)の抽出に関する基礎的研究を行ってきた^{3)~7)}。本研究では, これらの知見に基づいて後に述べる3種類の硫黄化合物抽出剤をキャリアーとして用い, 乳化剤としては新しい乳化剤である $2C_{18} \Delta^9$ -GE と従来広く使用されてきたスパン 80 とを用い, これらの

キャリアー-乳化剤の組み合わせによる6種の乳化液膜による水銀(II)の抽出性能について比較検討した。

2 実 験

抽出剤としてはジヘキシルスルフィド, 1,2-ビス(ヘキシルチオ)エタンおよびトリイソブチルホスフィンスルフィド (以下それぞれ DHS, BHTE, TIBPS と略記する) を用いた。このうち DHS は大八化学工業所社製の工業用抽出剤, SFI-6 (純度 98% 以上) をそのまま使用し, BHTE は既報⁸⁾の方法により合成し, TIBPS は American Cyanamid 社製の工業用抽出剤, Cyanex 471 から既報⁸⁾の方法により精製した。希釈剤としては, 予備実験の溶媒抽出の場合はトルエンを使用し, 乳化液膜による抽出の場合はクロシンを使用した⁸⁾。乳化剤として用いた $2C_{18} \Delta^9$ -GE は後藤ら²⁾の方法により合成し, スパン 80 はシダ化学社製の試薬をそのまま使用した。

水銀(II)の逆抽出のための内水相としては, 非常に安定な錯体を形成し, 強力な逆抽出液として働く $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のチオシアン酸アンモニウム水溶液を使用した⁷⁾。外水相としては水銀(II)と安定な錯体を形成し, 抽出を阻害する塩化物イオンを含有する水溶液と, 抽出を阻害しない硝酸イオンを含有する水溶液とを用い比較対照した。

実験装置と乳化相の調製方法は松本ら⁹⁾の方法と同様である。乳化相を $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温水槽中に浸したセル内に入れ, 10 倍量の外水相とともに 350 rpm の回転速度で6枚羽根タービン翼でかきまぜて分散させた。かきまぜ開始後一定時間ごとに試料を採取し, 外水相と乳化相とを相分離したのち, 外水相中の水銀濃度を原子吸光分析 (日本ジャレルアッシュ社製, AA 782 型) により決定した。

3 結果と考察

まず, 予備実験として3種類の抽出剤のトルエン溶液を用い, 硝酸および塩酸溶液からの水銀(II)の抽出実験を行なった。その結果をそれぞれ図 1-a および図 1-b に示している。硝酸からの抽出においては TIBPS は硝酸の高濃度領域 (約 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上) において水銀(II)をほぼ 100% 抽出し, BHTE も約 80% 以上の抽出百分率を示すが, DHS による抽出は必ずし

8) 溶媒抽出の場合, 希釈剤としてクロシンを用いると凝集性の沈殿を生じた。また, 乳化液膜の場合, 芳香族系溶剤を希釈剤として用いると脂肪族系溶剤の場合にくらべて水の透過が大きいなどの欠点のあることが知られている。

9) 松本道明, 近藤和生, 中塩文行, 日化, 1983, 731。

佐賀大学理工学部工業化学科, 840 佐賀市本庄町

** 九州大学工学部合成化学科, 812 福岡市東区箱崎

- 1) 中塩文行, 後藤雅宏, ケミカル・エンジニアリング, 12, 41(1986)。
- 2) M. Goto, M. Matsumoto, K. Kondo, F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Jpn.*, in press.
- 3) Y. Baba, Y. Ikeda, K. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 881(1985)。
- 4) Y. Baba, K. Inoue, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 3, 35 (1985)。
- 5) Y. Baba, Y. Umezaki, K. Inoue, *ibid.*, 4, 15(1986)。
- 6) Y. Baba, Y. Umezaki, T. Ueda, K. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3835(1986)。
- 7) Y. Baba, T. Ueda, K. Inoue, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 4, 1223(1986)。

Fig.1 % Extraction of mercury(II) from nitric acid (a) and hydrochloric acid (b)

○: TIBPS, □: BHTE, △: DHS, Initial mercury concentration = $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 Initial extractant concentration = $5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ for BHTE and DHS and $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ for TIBPS.
 Volume ratio of organic phase and aqueous phase = 1

Fig.2 Time variation of the mercury(II) concentration in the external aqueous phase (C_{HgW}) in the extraction from aqueous mixture of ammonium nitrate and nitric acid ($[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) (a), and of ammonium chloride and hydrochloric acid ($[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) (b), Initial mercury concentration (C_{HgW0}) = $5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Extractant concentration = $4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Surfactant concentration = 4 wt% for Span 80 and $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ for $2\text{C}_{18}\text{A}^0\text{-GE}$

もよくない。一方、塩酸からの抽出の場合は、いずれの抽出剤でも塩酸濃度の増加とともに抽出百分率が低下するという抽出阻害が見られるが、TIBPS の場合は塩酸の低濃度領域においてほぼ 100% の抽出百分率を示す。DHS による抽出はこの場合もよくなく、BHTE による抽出は両者の中間に位置する。

図 2-a および b に各乳化液膜による水銀(II) の抽出におけるかきまぜ時間と外水相中の水銀(II) の残存率との関係を示す。いずれの系においても乳化相と外水相の接触と同時に外水相の水銀濃度の急激な減少が見られた。また、図 2-a と b との比較から、乳化液膜による抽出においても外相中の塩化物イオンは抽出

をいちじるしく阻害していることがわかる。また、キャリアーとして用いた抽出剤による抽出能の大きな差異が見られ、溶媒抽出の場合の傾向と同様に TIBPS>BHTE>DHS の順となっている。とくに TIBPS-2C₁₈Δ⁹-GE 系においては、塩化物水溶液からの抽出でも硝酸塩水溶液からの抽出でも他の系にくらべてきわめて優れた抽出が行なわれていることは注目に値する。

硝酸塩水溶液からの抽出においては、いずれのキャリアーを用いた場合でも、乳化剤としてスパン 80 を用いた方が初期の抽出は良好であるが、外水相中の水銀濃度は、ある時間を経過したのち増加に転ずる傾向が見られる。これは膜破壊のため、いったん抽出された水銀が外水相中にふたたびに漏出するためと思われる。

る。これに反して 2C₁₈Δ⁹-GE を用いた場合は、初期の抽出はスパン 80 を用いた場合にくらべて劣るが、以後の接触においてはこれを上回る抽出が得られた。これは 2C₁₈Δ⁹-GE の場合の膜破壊がスパン 80 の場合にくらべてきわめて小さいからであろう。しかし、TIBPS-2C₁₈Δ⁹-GE 系においてはスパン 80 の場合と同様の現象が見られる。この系においても内水相に水銀(Ⅱ)がかなりの程度濃縮されると膜破壊が起こると考えられるが、この点については今後の検討を要する。

本研究において抽出剤を提供して頂いた大八化学工業株式会社および American Cyanamid Co. に対して感謝します。

Separation and Concentration of Mercury(II) with Liquid Surfactant Membrane Containing New Types of Carriers and Surfactants

Yoshinari BABA*, Katsutoshi INOUE, Fumiyuki NAKASHIO**
Michiaki MATSUMOTO** and Masahiro GOTO**

*Department of Industrial Chemistry, Saga University ;
Honjo-machi, Saga-shi 840 Japan*

*** Department of Organic Synthesis, Kyushu University ;
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812 Japan*

Mercury(Ⅱ) was separated and concentrated from aqueous nitrate of chloride media into six kinds of liquid surfactant membranes using the following pairs of extractants and surfactants. Dihexyl sulfide, 1,2-bis(hexylthio)ethane and triisobutylphosphine sulfide were employed as a mobile carrier while L-glutamic acid dioleil ester and Span 80 were employed as a surfactant. It was found that the liquid surfactant membrane containing triisobutylphosphine sulfide and L-glutamic acid dioleil ester can much more effectively extract mercury (Ⅱ) than other kinds of liquid surfactant membranes, i. e. it can lower the mercury(Ⅱ) concentration in the external aqueous phase down to 1/2000 of the initial concentration(=5×10⁻⁴ mol·dm⁻³) in one batch operation in the extraction from aqueous nitrate media within 15 min.