

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-297653

(P2007-297653A)

(43) 公開日 平成19年11月15日(2007.11.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C22B 43/00 (2006.01)</b>	C22B 43/00 102	4D024
<b>C22B 3/24 (2006.01)</b>	C22B 3/00 L	4D624
<b>BO1J 20/26 (2006.01)</b>	BO1J 20/26 ZABE	4G066
<b>BO1J 20/34 (2006.01)</b>	BO1J 20/34 G	4K001
<b>CO2F 1/28 (2006.01)</b>	CO2F 1/28 C	
審査請求 未請求 請求項の数 13 OL (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-124268 (P2006-124268)

(22) 出願日 平成18年4月27日 (2006.4.27)

(71) 出願人 304021417

国立大学法人東京工業大学  
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

(71) 出願人 304020948

国立大学法人富山大学  
富山県富山市五福3190

(74) 代理人 100113516

弁理士 磯山 弘信

(72) 発明者 加賀谷重浩

富山県富山市五福3190 国立大学法人  
富山大学内

(72) 発明者 伊藤 将大

富山県富山市神通本町2-2-14 ドミ  
ール神通107号室

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の分離方法、および金属の回収方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、新規な金属の分離方法および回収方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の金属の分離方法は、ポリチオアミドにより、溶液中の水銀を吸着して分離することにより達成することができる。ここで、溶液中に他の金属が含まれていてもよく、例えば、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウムの群から選ばれる1種以上の金属が含まれている場合でも水銀を分離できる。前記ポリチオアミドに吸着した水銀は、還元剤により脱離され回収される。還元剤として特にスズ(II)の化合物を挙げることができる。また、本発明ではポリチオアミドを再利用することができる。

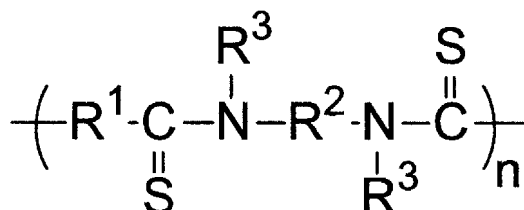
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式化 1 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより、溶液中の水銀を吸着する、金属の分離方法。

## 【化 1】



10

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は二官能性の芳香族ユニット、二官能性の複素環ユニット、または二官能性の脂肪族炭化水素ユニットを示す。二官能性の芳香族ユニットは、二官能性のフェニレン、ナフチレン、フェナントリレン、アントリレン、またはビフェニルを示す。水素原子の 1 つまたは 2 つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。二官能性の複素環ユニットは、二官能性のピリジル、チエニレン、フリレン、ピロリレン、またはキノリンジイルを示す。水素原子の 1 つまたは 2 つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。二官能性の脂肪族炭化水素ユニットは、炭素数が 2 ~ 10 の直鎖状または分岐状の二官能性の脂肪族炭化水素を示す。炭化水素の炭素 - 炭素結合間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子、またはリン原子のヘテロ原子を有していても良い。炭化水素の炭素 - 炭素結合間にフェニレンまたはナフチレンの二官能性の芳香族ユニットを有していても良い。

20

ここで、 $\text{R}^3$  は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族置換基、または複素環置換基を示す。脂肪族炭化水素基は、炭素数が 1 ~ 8 の直鎖状または分岐状脂肪族置換基を示す。芳香族置換基は、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、またはビフェニル基を示す。水素原子の 1 つまたは 2 つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。複素環置換基は、ピリジル基、チエニル基、またはフリル基を示す。水素原子の 1 つまたは 2 つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。

30

また、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  が脂肪族炭化水素ユニットから形成されている場合、結合して環状化合物を形成していても良い。

## 【請求項 2】

溶液中での、水銀に対する他の金属のモル比が、0.1 ~ 1000 の範囲内にある、請求項 1 記載の金属の分離方法。

40

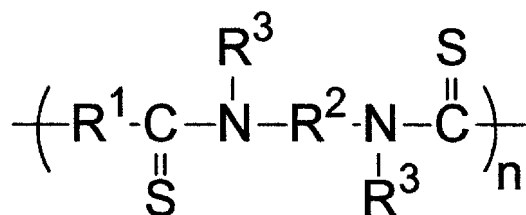
## 【請求項 3】

他の金属が、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケル、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの群から選ばれる 1 種以上の金属である、請求項 2 記載の金属の分離方法。

## 【請求項 4】

一般式化 2 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより、溶液中の水銀を吸着する、金属の分離方法。

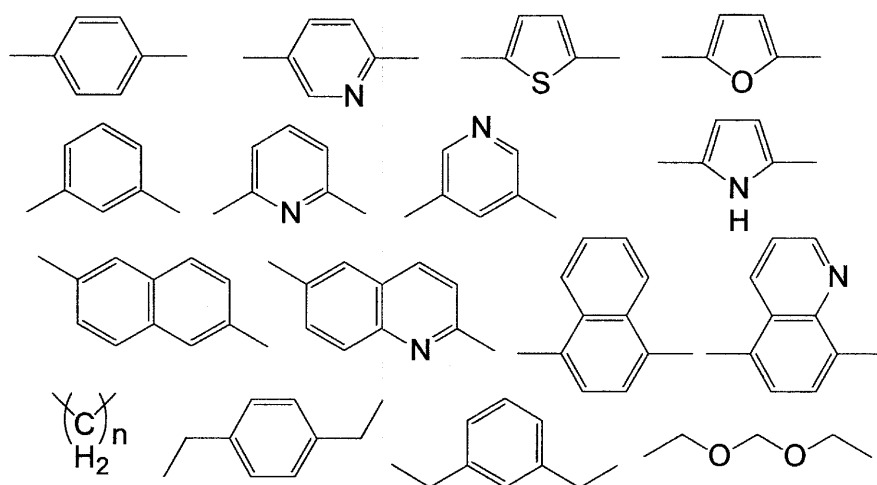
## 【化 2】



10

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は化学式化 3 に示す二官能性のユニットが挙げられる。また、 $n$  は 2 ~ 10 の整数を表す。

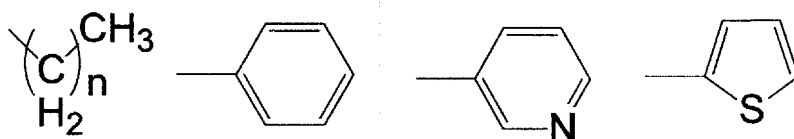
## 【化 3】



20

ここで、 $\text{R}^3$  は水素原子または化学式化 4 に示す置換基が挙げられる。また、 $n$  は 0 ~ 30 7 の整数を表す。

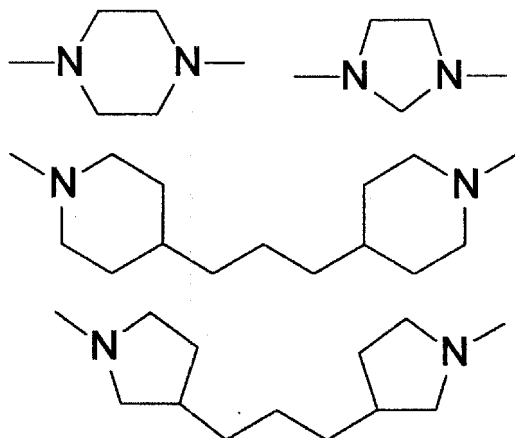
## 【化 4】



また、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  が結合している場合、環状構造を形成した化学式化 5 に示すユニットが挙げられる。

40

## 【化 5】



10

## 【請求項 5】

溶液中での、水銀に対する他の金属のモル比が、0.1 ~ 1000 の範囲内にある、請求項 4 記載の金属の分離方法。

## 【請求項 6】

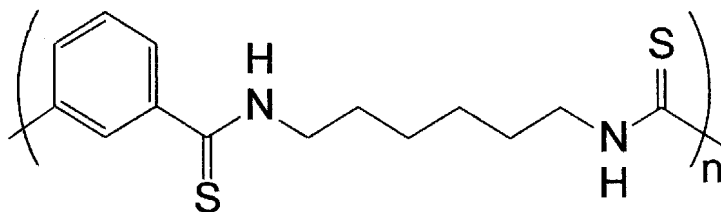
他の金属が、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケル、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの群から選ばれる 1 種以上の金属である、請求項 5 記載の金属の分離方法。

20

## 【請求項 7】

化学式化 6 で表されるポリチオアミドにより、溶液中の水銀を吸着する、金属の分離方法。

## 【化 6】



30

## 【請求項 8】

溶液中での、水銀に対する他の金属のモル比が、1 ~ 500 の範囲内にある、請求項 7 記載の金属の分離方法。

## 【請求項 9】

他の金属が、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウムの群から選ばれる 1 種以上の金属である、請求項 8 記載の金属の分離方法。

40

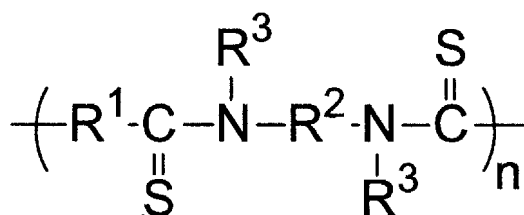
## 【請求項 10】

ポリチオアミドを再利用する、請求項 7 記載の金属の分離方法。

## 【請求項 11】

一般式化 7 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより吸着された水銀を、還元剤により脱離する、金属の回収方法。

## 【化 7】



10

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は二官能性の芳香族ユニット、二官能性の複素環ユニット、または二官能性の脂肪族炭化水素ユニットを示す。二官能性の芳香族ユニットは、二官能性のフェニレン、ナフチレン、フェナントリレン、アントリレン、またはビフェニルを示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。二官能性の複素環ユニットは、二官能性のピリジルジイル、チエニレン、フリレン、ピロリレン、またはキノリンジイルを示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。二官能性の脂肪族炭化水素ユニットは、炭素数が2～10の直鎖状または分岐状の二官能性の脂肪族炭化水素を示す。炭化水素の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子、またはリン原子のヘテロ原子を有していても良い。炭化水素の炭素-炭素結合間にフェニレンまたはナフチレンの二官能性の芳香族ユニットを有していても良い。

20

ここで、 $\text{R}^3$  は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族置換基、または複素環置換基を示す。脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～8の直鎖状または分岐状脂肪族置換基を示す。芳香族置換基は、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、またはビフェニル基を示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。複素環置換基は、ピリジル基、チエニル基、またはフリル基を示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。

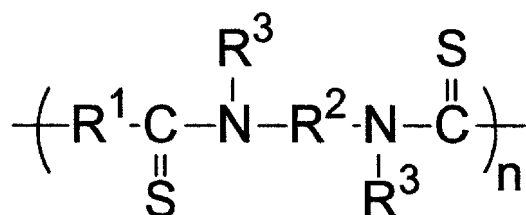
30

また、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  が脂肪族炭化水素ユニットから形成されている場合、結合して環状化合物を形成していても良い。

## 【請求項 12】

一般式化 8 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより吸着された水銀を、スズ(II)化合物または水素化ホウ素化合物により脱離する、水銀の回収方法。

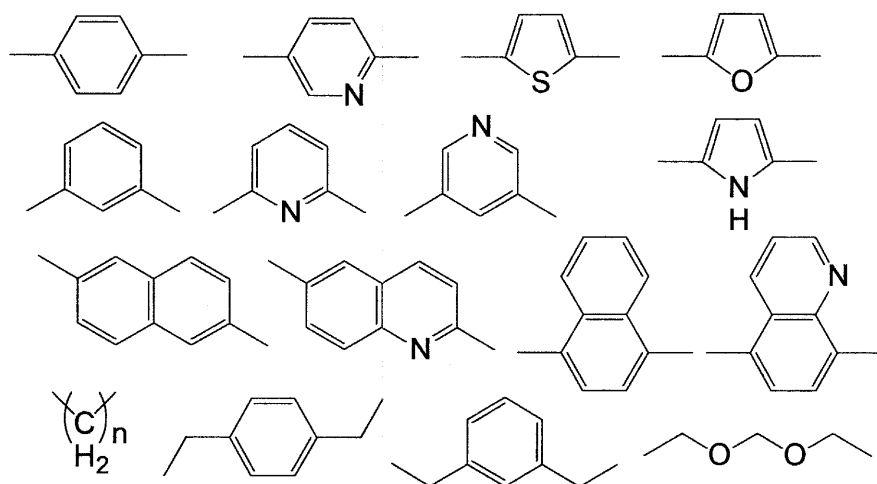
## 【化 8】



40

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は化学式化 9 に示す二官能性のユニットが挙げられる。また、 $n$  は 2～10 の整数を表す。

## 【化 9】

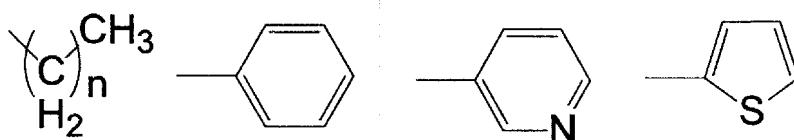


10

ここで、 $R^3$  は水素原子または化学式化 10 に示す置換基が挙げられる。また、 $n$  は 0 ~ 7 の整数を表す。

## 【化 10】

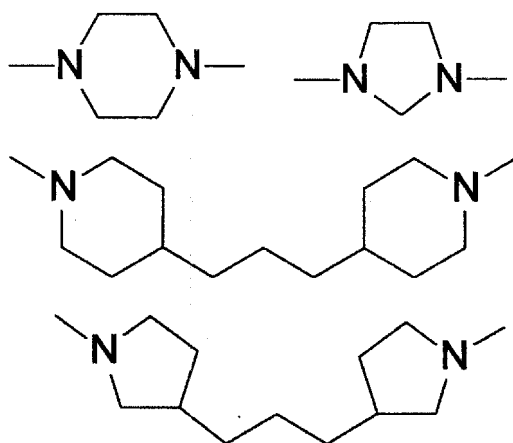
20



また、 $R^2$  と  $R^3$  が結合している場合、環状構造を形成した化学式化 11 に示すユニットが挙げられる。

## 【化 11】

30

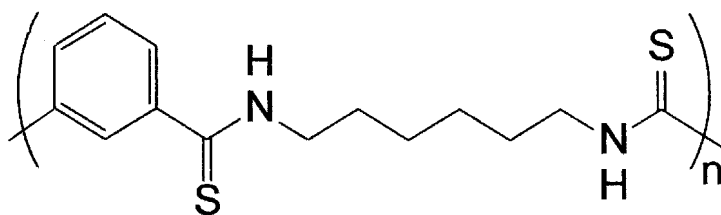


40

## 【請求項 13】

化学式化 12 で表されるポリチオアミドにより吸着された水銀を、塩化スズ (II) により脱離する、金属の回収方法。

## 【化 1 2】



10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリチオアミドにより溶液中の水銀を吸着する新規な金属の分離方法に関する。また、本発明は、還元剤により、前記ポリチオアミドに吸着した水銀を脱離して回収する新規な金属の回収方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

水銀は、有毒な元素であり、環境中に排出された場合には食物連鎖を経て生物濃縮され、その結果として人の健康に悪影響を及ぼすおそれがある。よって、水銀は事業所等からの環境への排出が厳しく規制されている。

20

## 【0003】

現在、工場廃水に含まれる水銀の除去には様々なキレート樹脂やイオン交換樹脂などの機能性高分子が用いられている。しかし、このような機能性高分子は、水銀吸着に対する選択性が低いため他の元素も同時に吸着されることが多い。また、機能性高分子上に吸着した水銀は一般に溶出剤等を用いる脱離が困難であることから、水銀吸着後の機能性高分子は埋め立て処分される場合が多い。

## 【0004】

一方、水銀を吸着した機能性高分子を800以上の高温で加熱し、吸着した水銀を水銀蒸気として回収する方法も用いられている。しかし、この方法においては処理コストの問題があり、加えて吸着剤の再利用も困難である。

30

## 【0005】

上記の問題を克服する試みとして、水銀を吸着捕集でき、かつ塩酸酸性溶液を用いることで水銀を溶出できる、再利用可能な機能性高分子が調製されてきている（例えば、特許文献1）。しかし、この機能性高分子には水銀以外の元素も吸着され、それらが溶出の際に水銀とともに溶出することから、水銀を高純度で回収することは難しい。

## 【0006】

一方、固体及び液体の水銀含有廃棄物を過剰の還元剤を添加して還元雰囲気とし、水銀を還元気化させた後冷却することにより水銀を金属水銀として回収する技術が提案されている（例えば、特許文献2）。この技術では、高純度の水銀を得ることができる利点がある一方、水銀含有廃棄物中の水銀含有量が少ない場合には処理効率が低下するという問題点を有する。

40

## 【0007】

そのため、この改良案として水銀含有廃棄物を還元雰囲気下とし、水銀を還元気化させ吸着物質により水銀化合物として捕集し、その吸着した水銀を再び還元させた後冷却することによって金属水銀として回収する技術が考案された（例えば、特許文献3）。しかし、この技術においては操作が煩雑であるという問題点がある。

## 【0008】

発明者らは、ポリチオアミドを使用したパラジウム等の金属の分離と回収について発表している（例えば、非特許文献1～8）。

50

## 【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開平9 - 9 9 2 3 8号公報

【特許文献2】特開2 0 0 1 - 1 1 5 4 8号公報

【特許文献3】特開2 0 0 1 - 1 4 0 0 2 6号公報

【非特許文献1】佐藤恵美, 河合自立, 加賀谷重浩, 神原貴樹, 長谷川淳, 1PB076ポリチオアミドの重金属吸着特性, 日本化学会第79春季年会, 平成13年3月

【非特許文献2】佐藤恵美, 加賀谷重浩, 神原貴樹, 長谷川淳, 2PC-106ポリチオアミドを用いた有機廃液中の重金属の沈殿回収, 日本化学会第81春季年会, 平成14年3月

【非特許文献3】加賀谷重浩, 真草嶺郁美, 佐藤恵美, 神原貴樹, 長谷川淳, P-18廃液中の有価金属の選択的回収剤の開発, 富山工業高等専門学校第9回エコテクノロジーに関するアジア国際シンポジウム - 富山 (ASET9), 平成14年12月

【非特許文献4】加賀谷重浩, 真草嶺郁美, 佐藤恵美, 神原貴樹, 長谷川淳, 1PB-133ポリチオアミドによる有機廃液中のパラジウム及びニッケルの回収, 日本化学会第83春季年会, 平成15年3月

【非特許文献5】S. Kagaya, E. Sato, I. Masore, K. Hasegawa, and T. Kanbara, Polythioamide as a Collector for Valuable Metals from Aqueous and Organic Solutions, Chemistry Letters, Vol. 32, No. 7, pp. 622 - 623 (平成15年7月)

【非特許文献6】加賀谷重浩, 河合信宏, 真草嶺郁美, 佐藤恵美, 神原貴樹, 長谷川淳, P-92ポリチオアミドに吸着したパラジウムの溶出: 有機廃液中パラジウムの分離・回収への応用, 富山工業高等専門学校第10回エコテクノロジーに関するアジア国際シンポジウム - 富山 (ASET10), 平成15年11月

【非特許文献7】加賀谷重浩, 田中絵梨佳, 河合信宏, 真草嶺郁美, 佐藤恵美, 神原貴樹, 長谷川淳, ニッケル及び白金を含む溶液からのパラジウムの分離, 日本分析化学会中部支部「分析中部ゆめ21」若手交流会第4回高山フォーラム, 平成16年11月26日・27日

【非特許文献8】加賀谷重浩, 田中絵梨佳, 河合信宏, 真草嶺郁美, 佐藤恵美, 神原貴樹, 長谷川淳, Paper#25ニッケル及び白金を含む有機溶液からのパラジウムの分離, 富山工業高等専門学校第11回エコテクノロジーに関するアジア国際シンポジウム - 富山 (ASET11), 平成16年12月3日・4日

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、溶液中の水銀を分離して回収する方法は報告されていない。

## 【 0 0 1 1 】

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、新規な金属の分離方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、新規な金属の回収方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 2 】

新規な金属の分離は、以下の[ 1 ] ~ [ 1 0 ]により、新規な金属の回収は、以下の[ 1 1 ] ~ [ 1 3 ]により解決される。

## 【 0 0 1 3 】

[ 1 ] 一般式化 1 3 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより、溶液中の水銀を吸着する、金属の分離方法である。

## 【 0 0 1 4 】

[ 2 ] 溶液中での、水銀に対する他の金属のモル比が、0 . 1 ~ 1 0 0 0 の範囲内にある前記[ 1 ]記載の金属の分離方法である。

## 【 0 0 1 5 】

[ 3 ] 他の金属が、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケル、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの群から選ばれる 1 種以上の金属である、前記[ 2 ]記載の金属の分離方法である。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 1 6 】

[ 4 ] 一般式化 1 4 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより、溶液中の水銀を吸着する、金属の分離方法である。

## 【 0 0 1 7 】

[ 5 ] 溶液中での、水銀に対する他の金属のモル比が、0 . 1 ~ 1 0 0 0 の範囲内にある、前記 [ 4 ] 記載の金属の分離方法である。

## 【 0 0 1 8 】

[ 6 ] 他の金属が、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケル、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの群から選ばれる 1 種以上の金属である、前記 [ 5 ] 記載の金属の分離方法である。

10

## 【 0 0 1 9 】

[ 7 ] 化学式化 1 8 で表されるポリチオアミドにより、溶液中の水銀を吸着する、金属の分離方法である。

## 【 0 0 2 0 】

[ 8 ] 溶液中での、水銀に対する他の金属のモル比が、1 ~ 5 0 0 の範囲内にある、前記 [ 7 ] 記載の金属の分離方法である。

## 【 0 0 2 1 】

[ 9 ] 他の金属が、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウムの群から選ばれる 1 種以上の金属である、前記 [ 8 ] 記載の金属の分離方法である。

## 【 0 0 2 2 】

[ 1 0 ] ポリチオアミドを再利用する、前記 [ 7 ] 記載の金属の分離方法である。

20

## 【 0 0 2 3 】

[ 1 1 ] 一般式化 1 3 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより吸着された水銀を、還元剤により脱離する、金属の回収方法である。

## 【 0 0 2 4 】

[ 1 2 ] 一般式化 1 4 で表されるポリチオアミドの群から選ばれるいずれか 1 種またはいずれか 2 種以上の組み合わせにより吸着された水銀を、スズ ( II ) 化合物または水素化ホウ素化合物により脱離する、金属の回収方法である。

## 【 0 0 2 5 】

[ 1 3 ] 化学式化 1 8 で表されるポリチオアミドにより吸着された水銀を、塩化スズ ( I I ) により脱離する、金属の回収方法である。

30

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 6 】

本発明 [ 1 ] ~ [ 1 0 ] によれば、新規な金属の分離方法を提供することができる。

また、本発明 [ 1 1 ] ~ [ 1 3 ] によれば、新規な金属の回収方法を提供することができる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 7 】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

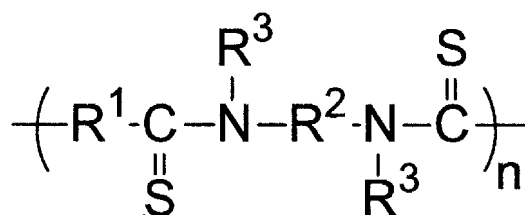
40

## 【 0 0 2 8 】

最初に、ポリチオアミドにより、溶液中の水銀を吸着する方法を説明する。ポリチオアミドは、化学式化 1 3 で表すことができる。

## 【 0 0 2 9 】

## 【化 1 3】



10

## 【0030】

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は二官能性の芳香族ユニット、二官能性の複素環ユニット、または二官能性の脂肪族炭化水素ユニットを示す。二官能性の芳香族ユニットは、二官能性のフェニレン、ナフチレン、フェナントリレン、アントリレン、またはビフェニルを示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。二官能性の複素環ユニットは、二官能性のピリジルジイル、チエニレン、フリレン、ピロリレン、またはキノリンジイルを示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。二官能性の脂肪族炭化水素ユニットは、炭素数が2～10の直鎖状または分岐状の二官能性の脂肪族炭化水素を示す。炭化水素の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子、またはリン原子のヘテロ原子を有していても良い。炭化水素の炭素-炭素結合間にフェニレンまたはナフチレンの二官能性の芳香族ユニットを有していても良い。

20

## 【0031】

ここで、 $\text{R}^3$  は水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族置換基、または複素環置換基を示す。脂肪族炭化水素基は、炭素数が1～8の直鎖状または分岐状脂肪族置換基を示す。芳香族置換基は、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、またはビフェニル基を示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。複素環置換基は、ピリジル基、チエニル基、またはフリル基を示す。水素原子の1つまたは2つをアルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、クロロ基、エステル基、アシル基、またはアミド基に置き換えた置換基を有していても良い。

30

## 【0032】

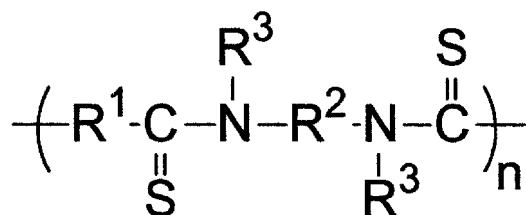
また、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  が脂肪族炭化水素ユニットから形成されている場合、結合して環状化合物を形成していても良い。

## 【0033】

ポリチオアミドは、具体的には化学式化 1 4 で表すことができる。

## 【0034】

## 【化 1 4】



40

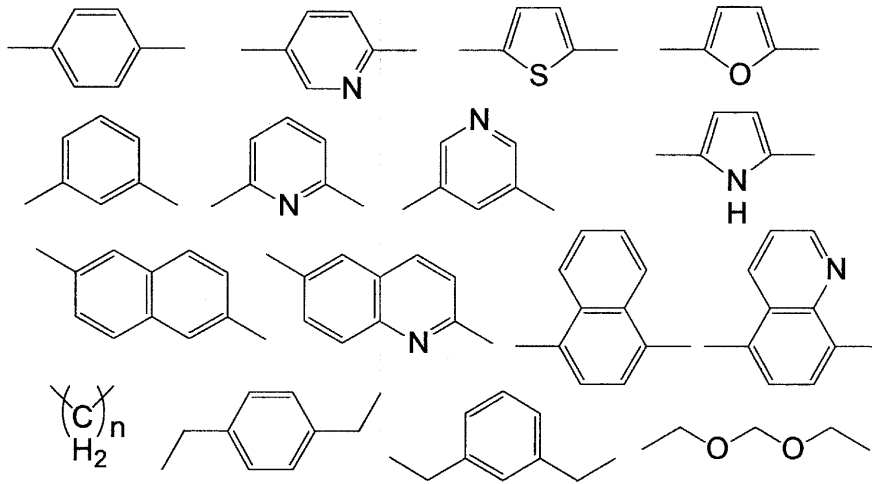
## 【0035】

50

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  は化学式化 15 に示す二官能性のユニットが挙げられる。また、 $n$  は 2 ~ 10 の整数を表す。

【0036】

【化 15】



10

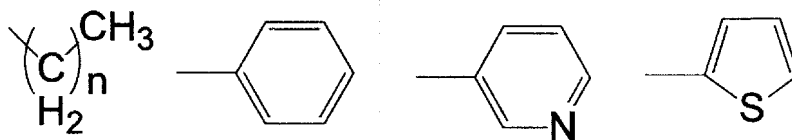
20

【0037】

ここで、 $R^3$  は水素原子または化学式化 16 に示す置換基が挙げられる。また、 $n$  は 0 ~ 7 の整数を表す。

【0038】

【化 16】



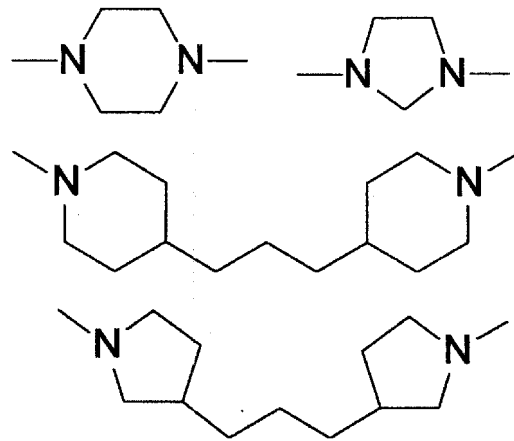
30

【0039】

また、 $R^2$  と  $R^3$  が結合している場合、環状構造を形成した化学式化 17 に示すユニットが挙げられる。

【0040】

## 【化 17】



10

## 【0041】

ポリチオアミドの添加量は、水銀量 (mmol - Hg) あたりのポリチオアミドユニット量 (mmol - unit) として 2 ~ 20000 mmol - unit / mmol - Hg の範囲内にあることが好ましい。また、ポリチオアミドの添加量は、20 ~ 2000 mmol - unit / mmol - Hg の範囲内にあることがさらに好ましい。添加量が 2 mmol - unit / mmol - Hg 以上であると、溶液に含まれる水銀を 100% 吸着できるという利点がある。添加量が 20 mmol - unit / mmol - Hg 以上であると、この効果がより顕著になり、100% 吸着に達する時間も短縮される。添加量が 2000 mmol - unit / mmol - Hg 以下であると、経済的であるという利点がある。添加量が 2000 mmol - unit / mmol - Hg 以下であると、この効果がより顕著になる。

20

## 【0042】

溶液の pH は、0.5 ~ 1.4 の範囲内にあることが好ましい。また、pH は 1.7 ~ 10.1 の範囲内にあることがさらに好ましい。pH が 0.5 以上であると、水銀を効率よく吸着できるという利点がある。pH が 1.7 以上であると、この効果がより顕著になる。pH が 1.4 以下であると、共存する他の重金属類の吸着を抑制できるという利点がある。pH が 10.1 以下であると、この効果がより顕著になる。

30

## 【0043】

溶液の攪拌時間は、1 分間 ~ 24 時間の範囲内にあることが好ましい。また、攪拌時間は、10 分間 ~ 2 時間の範囲内にあることがさらに好ましい。攪拌時間が 1 分間以上であると、溶液中の水銀の 70% 以上を吸着できるという利点がある。攪拌時間が 10 分間以上であると、この効果がより顕著になる。攪拌時間が 24 時間以下であると、水銀吸着捕集時間が短縮できるという利点がある。攪拌時間が 2 時間以下であると、この効果がより顕著になる。

40

## 【0044】

水銀の濃度は、0.0005 ~ 5 mmol / l の範囲内にあることが好ましい。また、水銀の濃度は、0.001 ~ 0.1 mmol / l の範囲内にあることがさらに好ましい。水銀の濃度が 0.0005 mmol / l 以上であると、溶液中の水銀を迅速に吸着回収できるという利点がある。水銀の濃度が 0.001 mmol / l 以上であると、この効果がより顕著になる。水銀の濃度が 5 mmol / l 以下であると、水銀を迅速に吸着捕集できるという利点がある。水銀の濃度が 0.1 mmol / l 以下であると、この効果がより顕著になる。

## 【0045】

本発明の金属の分離方法は、水銀以外の他の金属が共存する場合に適用することができる。他の金属としては、銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛、カドミウム、クロム、コバルト、

50

ニッケル、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムを挙げることができる。

【0046】

溶液中での、水銀に対する他の金属のモル比は0.1~1000の範囲内にあることが好ましい。また、水銀に対する他の金属のモル比は1~500の範囲内にあることがさらに好ましい。他の金属のモル比が0.1以上であると、水銀と他の金属との分離における効率が向上し、他の金属が混入することなく水銀のみを分離できるという利点がある。他の金属のモル比が1以上であると、この効果がより顕著になる。他の金属のモル比が1000以下であると、水銀の吸着率の低下を防ぐことができ、他の金属の混入を実用範囲で抑制して、水銀を分離できるという利点がある。他の金属のモル比が500以下であると、この効果がより顕著になる。

10

【0047】

ポリチオアミドによる、溶液中の水銀の吸着は、チオアミド基のチオカルボニルユニットの配位結合能力に起因する。

【0048】

ポリチオアミドに吸着した水銀を回収する方法において、ポリチオアミドが存する溶液に、スズ(II)化合物を添加することが好ましい。スズ(II)化合物としては、例えば、塩化スズ(II)、臭化スズ(II)、フッ化スズ(II)を挙げることができる。特に、塩化スズ(II)が好ましく、例えば、塩化スズ(II)二水和物が入手しやすく好ましい。

【0049】

そのほかに、水銀を回収する方法には、ポリチオアミドが存する溶液に、スズ(II)化合物の代わりに水素化ホウ素化合物を添加する方法などがある。

20

【0050】

ポリチオアミドの再利用の回数は100回以下の範囲内にあることが好ましい。再利用の回数が100回以下であると、水銀を高効率で分離回収でき、ポリチオアミドを水銀捕集剤として実用範囲で再生利用できるという利点がある。

【実施例】

【0051】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

30

【0052】

参考例1 [ポリチオアミドの合成]

ここでは、ポリチオアミドを以下の参考文献の記載方法に基づき合成した。

【0053】

参考文献：T. Kanbara, Y. Kawai, K. Hasegawa, H. Morita, T. Yamamoto, J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. Vol. 39, 3739-3750 (2001)

【0054】

窒素雰囲気下にした50mlシュレンク管にヘキサメチレンジアミン0.2324g(2mmol)と硫黄0.1601g(5mmol)を入れ、DMAc(脱水)10mlを添加し、室温で10分間攪拌させた。この反応溶液にイソフタルアルデヒド0.2683g(2mmol)を加え、115℃で6時間攪拌した。反応溶液を300mlのメタノールが入った三角フラスコに添加し、洗浄した。生成した沈殿物を吸引ろ過により回収した後、DMAc10mlに再溶解させ、再び300mlのメタノールで洗浄した。その後、吸引ろ過により回収した沈殿物をDMF5mlに溶解させた。この溶液をガラスフィルターに通し、未反応の硫黄を除去した後、このDMF溶液を約3mlまで濃縮した。濃縮後、このDMF溶液をメタノール300mlに再沈殿させ、吸引ろ過により沈殿物を回収した。この沈殿物をDMF5mlに再溶解させ、約3mlまで濃縮した後、メタノール300mlに再沈殿させた。生成した沈殿物を吸引ろ過により回収した後、真空下で乾燥さ

40

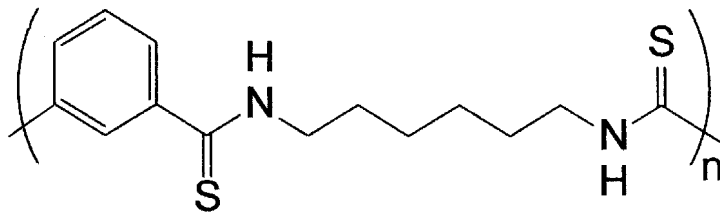
50

せ、目的のポリチオアミド化18を得た。目的の化合物は、ベージュ色で収量0.373g、収率67%で得られた。

なお、ポリチオアミド1gあたりのポリチオアミドユニット量は、3.591 (mmol-unit/g)である。ポリチオアミドユニット量とはポリチオアミドを構成する繰り返し単位を1分子とみなした場合、ポリマー1gあたりに含まれる繰り返し単位の数を分子数(モル単位)で表したものである。

【0055】

【化18】



10

【0056】

実施例1 [水銀吸着に及ぼすpHの影響]

硝酸水銀溶液に1M NaOH、1M HNO<sub>3</sub>を添加してpHの異なる水銀(Hg(II))溶液(2mg/l)を調製した。各溶液のpHの値は1.7~10.1の範囲であった。各溶液を5ml分取し、ポリチオアミド5mgを添加して室温で1時間攪拌した。その後、孔径0.2μmのディスポーザブルフィルターを用いてろ過し、ろ液中の水銀残存濃度を還元気化-原子吸光分析で測定し、それぞれの残存濃度を求めた。残存濃度と攪拌前の初濃度とから、Hg(II)の吸着率を求めた。結果は図1に示すように、いずれのpHの溶液からもHg(II)を100%吸着できた。よって、ポリチオアミドはpHの影響を受けることなく水銀を捕集できる。なお、吸着率とは、吸着前の溶液に含まれていた水銀量に対するポリチオアミドに吸着した水銀量を百分率で示したものである。

20

【0057】

実施例2 [攪拌時間の影響]

1~10mg/lの硝酸水銀溶液5mlに対してそれぞれポリチオアミドを5mg添加し室温で攪拌した。攪拌終了後、孔径0.2μmのディスポーザブルフィルターを用いてろ過し、ろ液中の水銀残存濃度を還元気化-原子吸光分析で測定した。結果は表1に示す。これらの結果から、本発明のポリチオアミドは、いずれの濃度においても水銀を攪拌開始1分後に76%以上、60分後では100%吸着することができる。

30

【0058】

【表1】

表1 水銀吸着の迅速性について

初濃度 (mg/l)	水銀残存濃度(mg/l)	
	1分後	60分後
1	0.24	0
2	0.28	0
5	0.14	0
10	0.22	0

40

【0059】

50

## 実施例 3 [ 共存元素の影響 ]

水銀 ( A : 2 m g / l = 0 . 0 1 m m o l / l ) と銅、鉄、亜鉛、マンガン、鉛あるいはカドミウム ( B : 0 . 0 1 ~ 5 . 0 m m o l / l ) とを含む溶液 ( p H 1 ~ 3 ) 5 m l にポリチオアミド 5 m g を添加し、室温で 1 時間攪拌した。その後、孔径 0 . 2  $\mu$  m のディスポーサブルフィルターを用いてろ過し、ろ液中の水銀残存濃度を還元気化 - 原子吸光分析で測定した。結果は表 2 に示す。いずれの元素が共存した場合においても、ポリチオアミドは水銀を 1 0 0 % 吸着した。また、共存元素のポリチオアミドへの吸着率は、共存元素 Z n ( 初濃度 1 m m o l / l および 5 m m o l / l ) で 0 . 2 % であり、また共存元素 C d ( 初濃度 5 m m o l / l ) で 0 . 0 6 % であった以外、すべての共存元素で 0 % であった。これらの結果から、本発明のポリチオアミドはこれらの元素が共存しても水銀を捕集できる。

10

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

表2 水銀吸着率に及ぼす共存元素の影響

元素		初濃度(mmol/l)		吸着率(%)	
A	B	A	B	A	B
Hg	Fe	0.01	0.01	100	0
Hg	Fe	0.01	1	100	0
Hg	Fe	0.01	5	100	0
Hg	Cu	0.01	0.01	100	0
Hg	Cu	0.01	1	100	0
Hg	Cu	0.01	5	100	0
Hg	Zn	0.01	0.01	100	0
Hg	Zn	0.01	1	100	0.2
Hg	Zn	0.01	5	100	0.2
Hg	Mn	0.01	0.01	100	0
Hg	Mn	0.01	1	100	0
Hg	Mn	0.01	5	100	0
Hg	Pb	0.01	0.01	100	0
Hg	Pb	0.01	1	100	0
Hg	Pb	0.01	5	100	0
Hg	Cd	0.01	0.01	100	0
Hg	Cd	0.01	1	100	0
Hg	Cd	0.01	5	100	0.06

20

30

【 0 0 6 1 】

## 実施例 4 [ ポリチオアミドに吸着した H g ( I I ) の還元気化脱離実験 ]

5 m g / l の硝酸水銀溶液 5 m l にポリチオアミド 5 m g を添加し、1 時間攪拌した。静置後、上澄み液を分取し、水銀残存濃度を還元気化 - 原子吸光分析で測定した。次いで静置したポリチオアミドを含む溶液に 1 5 % w / v 塩化スズ ( I I ) 溶液 ( 0 . 5 M H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> ) を 5 m l 加え、1 時間エアレーションすることにより吸着した水銀を還元気化させた。気化した水銀は過マンガン酸溶液で捕集し、還元終了後過マンガン酸溶液中の水銀濃度を還元気化 - 原子吸光分析により測定した。

40

結果は、吸着率はすべて 1 0 0 % であり、還元気化脱離させた水銀の回収率は 1 0 8  $\pm$  1 0 % ( 5 回の実験における平均値  $\pm$  標準偏差で表示 ) であった。なお回収率が 1 0 0 % を越えているのは、測定誤差などによるものである。よって、本操作により、本発明のポリチオアミドに吸着した水銀は還元気化脱離できる。なお、回収率とは、吸着前の溶液に含まれていた水銀量に対する還元気化により回収した水銀量を百分率で示したものである。

【 0 0 6 2 】

50

### 実施例 5 [ ポリチオアミドの再利用性 ]

実施例 4 と同様にして、1 mg / l 硝酸水銀溶液を用いて水銀吸着率および還元気化による回収率を求めた。還元気化後のポリチオアミドを孔径 0.2 μm のディスポーザブルフィルターを用いて回収し真空乾燥した。その後乾燥済みポリチオアミドをサンプル瓶に入れ秤量した。このポリチオアミドを用いて、再度吸着、脱離実験を行った。この操作を繰り返し行った。結果は、表 3 に示す。少なくとも 5 回の繰り返し使用において、本発明のポリチオアミドにより、100% の吸着率で、還元気化脱離による 94 ~ 126% の回収率で水銀が得られた。なお、一部の結果において回収率が 100% を越える場合が認められたが、これは溶出工程において一部ポリチオアミド上に残存した水銀の溶出、測定誤差などによるものである。

10

【 0 0 6 3 】

【 表 3 】

表3 水銀の吸着・還元気化脱離におけるポリチオアミドの再利用性

繰り返し回数	吸着率(%)	脱離回収率(%)
1	100	94
2	100	126
3	100	104
4	100	107
5	100	120

20

【 0 0 6 4 】

以上のことから、本実施例によれば、水銀に対して他の重金属が共存する溶液においても、水銀のみを定量的に吸着捕集でき、かつ、塩化スズ(II)溶液により定量的に分離回収することができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 5 】

本発明は、重金属が共存する水銀廃液等から水銀を効率的に選択的に分離できる。また、分離した後回収できる。

【 図面の簡単な説明 】

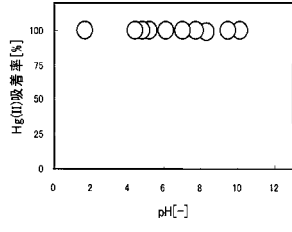
30

【 0 0 6 6 】

【 図 1 】 水銀吸着に及ぼす pH の影響について示す図である。



【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 神原 貴樹

神奈川県横浜市緑区長津田町4-2-5-9 国立大学法人東京工業大学内

Fターム(参考) 4D024 AA04 AB18 BA17 BB01 DA07 DB22

4D624 AA04 AB18 BA17 BB01 DA07 DB22

4G066 AD03B AD11B AD13B CA47 DA08 GA11

4K001 AA14 BA21 DB34 DB35 HA12