

## 分離媒体としての気泡

### 1 はじめに

気泡を用いる分離法として、浮選、起泡分離または泡沫分離という言葉が思い浮かぶ。様々な用語が用いられているため、ここではフローテーション (flotation) と呼ぶことにする。水中に界面活性剤、起泡剤または捕集剤を添加し、下から空気を送り込むと、大量の気泡が発生する。気泡の界面に吸着した成分は気泡とともに上昇し、水面上に形成された泡沫に捕集される。フローテーションは古くから粒子の分離技術や排水浄化技術として用いられている<sup>1)2)</sup>。界面活性剤が粒子に吸着し、表面の電荷を少なくするとともに、疎水化することにより、粒子の凝集と気泡への吸着が促進される。さらに、凝集沈殿法との組み合わせにより、有機汚染物質や金属イオンの除去にも用いられている<sup>3)</sup>。荷電色素の分離には、反対電荷を有する界面活性剤を添加してイオン対を形成させる<sup>4)</sup>。金属イオンの分離には、無機吸着剤、生物由来吸着剤、荷電界面活性剤、キレート性界面活性剤等が用いられる<sup>5)</sup>。このように、フローテーションは空気を送り込むだけで簡便・迅速に目的成分を回収または除去できる分離法であり、用途や成分に応じて様々な系が設計されてきた。

### 2 無界面活性剤気泡分離 (気泡分離)

#### 2.1 凝集フローテーション

界面活性剤を使用するフローテーションにおいては、目的成分は大量に発生した気泡により運ばれ、泡沫に捕捉される (図 1A)。しかし、分離精製や排水浄化への適用には、泡沫の発生や界面活性剤の残留が問題となる。著者らは、界面活性剤と反対電荷を有する高分子電解質を添加し、泡沫の発生を抑え、残留界面活性剤濃度を排水基準以下にすることに成功した<sup>6)</sup>。除去困難とされたテトラサイクリン及びキノロン系抗生物質だけでなく、酸性及び塩基性薬物が水中から迅速かつ一斉に除去され、水面上に形成された凝集物に捕捉された (図 1B)。

#### 2.2 気泡分離の経緯と歴史

界面活性剤を添加せずに塩基性色素ローダミン B のフローテーションを試みたところ、濃度勾配が観察された (図 1C)。同様の現象が塩基性色素クリスタルバイオレットについて報告されていた<sup>7)8)</sup>。分離の不完全さを解決するために、水と混和しない有機溶媒を水相の上に載せ、気泡によって運ばれてきた成分を捕捉する方法が

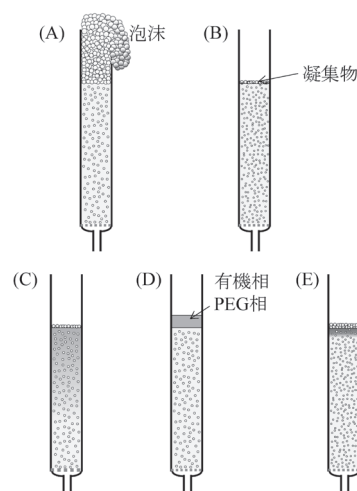


図 1 各種フローテーション概要

考案された (図 1D)<sup>9)</sup>。有機溶媒が泡沫の代わりを果たしたことになる。さらに、ポリエチレングリコール水性二相分配系を用いる方法が提案され、有機リン系農薬<sup>10)</sup>や抗生物質<sup>11)</sup>の分離に応用された。しかし、新たな相の導入は通常の液液抽出との違いを不鮮明にしたといえる。

フローテーションにおいては、しばしば微量のアルコールが添加される<sup>12)13)</sup>。微細な気泡を大量に発生させて気液界面積を増やし、分離効率を増大させるためである。そこで、エタノールを 1.0 % (v/v) 以上添加してローダミン B のフローテーションを試みたが、分離効率は却って低下した。気泡が小さくなり過ぎ、上昇速度が低下し、溶液の混合の影響を強く受けた。さらに、水を含む泡の発生が増加すると、気泡の上昇に必要な液高が減少した。そこで、エタノール添加量を 0.2~0.5 % (v/v) に抑えたところ、ローダミン B が水面上に濃縮され、それ以外の部分は無色になった (図 1E)<sup>14)</sup>。この方法では、回収物中に界面活性剤などの分離剤が共存しないため、後処理を必要としない分離精製技術となりうる。

#### 2.3 色素・薬物迅速精製への応用

ローダミン B は、*N,N*-ジエチル-3-アミノフェノールと無水フタル酸が縮合して中間体 2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベンゾイル) 安息香酸が生成し、さらに無水フタル酸が縮合して得られる<sup>15)</sup>。粗生成物中には原料や中間体が含まれるため、高純度品を得るためには再結晶を必要とする。粗生成物を 0.01 M 水酸化ナトリウム溶液 5 mL に溶解し、これをフローテーション容

器中の 1.0 L の 0.2 % (v/v) エタノールを含む水溶液に添加し、フローテーションを行った。水面付近の 5 mL を採取し、同様の操作を繰り返した。計 3 回の分離操作後に採取した溶液を高速液体クロマトグラフ-質量分析装置に導入した。原料、中間体及び不純物は検出されず、市販高純度品相当への精製を確認した<sup>9)</sup>。

抗マラリア薬クロロキンは、4,7-ジクロロキノリンと 4-アミノ-1-エチルペンタンから SN2 反応により合成される<sup>16)</sup>。上記と同様の操作を行うと、クロロキンが選択的に濃縮され、溶解度を超えて水面上で析出した。析出物を採取して再溶解と分離を繰り返したところ、3 回目に高速液体クロマトグラフ用標準物質相当の純度となった<sup>17)</sup>。

本法においては、気泡が分離媒体として働き、役割を終えた気泡はもとの空気中に戻る。分離媒体の合成や再生を必要とせず、費用と手間と時間を節約できる。使用後の分離媒体の廃棄の問題も発生しない。一方、水への溶解度の制限があるため、得られる精製物は数十 mg に限られる。少量でも多種類の高純度薬物を迅速に得る技術として有用かもしれない。

## 2.4 膜ろ過との組み合わせ

本法のスケールアップや連続化に際しては、気泡の上昇を妨げる溶液の混合が障害になる。そこで、溶液の混合を支障でなくするために、膜ろ過との組み合わせを検討した<sup>18)</sup>。図 2 にホモジナイザーで気泡を発生させながらメンブレンフィルター（親水性 PTFE、孔径 0.2  $\mu\text{m}$ ）で水溶液をろ過する様子を示す。ローダミン B は気泡が発生しないときは膜を全量通過したが、ローダミン B を捕捉する気泡の発生量の増加につれて、阻止されるようになった。気泡がメンブレンフィルターを通過しないため、気泡に捕捉されたローミン B も通過しない、すなわち阻止されたと説明できる。しかし、阻止率は 50 % 超に留まった。

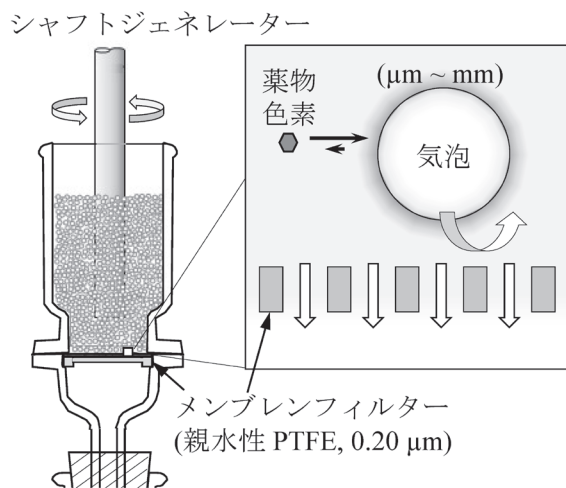


図 2 気泡発生下の膜ろ過実験

阻止率向上には、より微細な気泡の大量発生による気液界面積の増大と気泡を効率的に阻止するろ過膜の使用が鍵となる。薬物含有水源・排水の処理技術として市場の成長が見込まれるナノろ過<sup>19)</sup>を補完する技術としての発展が期待される。

## 3 あとがき

フローテーションの研究において、分離媒体の調製が不要になったことにより、新たなアイデアが閃いたら、次々に実験で試せるようになった。筆者の出番はなくなり、学生は自律的に研究を実施するようになり、PCDA サイクルならぬ、OODA ループ（「観察 (Observe)」 「状況判断 (Orient)」 「意思決定 (Decide)」 「実行 (Act)」）が出現していた。2・2 以降は研究室の学生が創案したものである。彼らの言葉を紹介する。「この研究テーマは 1 日 20 回失敗できる」「研究が一番楽しいのは、何をするか考えているとき」。優れた学生と楽しい時間を共有できたこと、彼らに貴重な助言や共同研究の機会を与えてくださった多くの先生方、受賞や注目研究選出及び研究資金を通じて激励・支援して下さった学会および機関の皆様に感謝を申し上げる。

## 文 献

- 1) J. Rubio, M. L. Souza, R. W. Smith : *Miner. Eng.*, **15**, 139 (2002).
- 2) S. Farrokhpour, L. Filippov, D. Fornasiero : *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **42**, 473, (2021).
- 3) S. Suarez, J. M. Lema, F. Omil : *Biores. Technol.*, **100**, 2138 (2009).
- 4) K. Shakir, A. F. Elkafrawy, H. F. Ghoneimy, S. G. E. Beheir, M. Refaat : *Water Res.*, **44**, 1449 (2010).
- 5) W. Peng, L. Chang, P. Li, G. Han, Y. Huang, Y. Cao : *J. Mol. Liq.*, **286**, 110955 (2019).
- 6) T. Saitoh, K. Shibata, K. Fujimori, Y. Ohtani : *Sep. Purif. Technol.*, **187**, 7 (2017).
- 7) D. C. Dorman, R. Lemlich : *Nature*, **207**, 145 (1965).
- 8) A. Suzuki, H. Maruyama, H. Seki, T. Hayashi : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28**, 115 (1995).
- 9) K. T. Valsaraj, G. J. Thoma, L. J. Thibodeaux, D. J. Wilson : *Separations Technology*, **1**, 234 (1991).
- 10) Y. Xi, H. Dong : *Anal. Sci.*, **23**, 295 (2007).
- 11) P. Bi, D. Li, H. Dong : *Sep. Purif. Technol.*, **69**, 205 (2009).
- 12) A. I. Zouboulis, W. Jun, I. A. Katsoyiannis : *Colloid Sur. A Physicochem. Eng. Aspect*, **231**, 181 (2003).
- 13) H. Polat, D. Erdogan : *J. Hazard. Mater.*, **148**, 267 (2007).
- 14) K. Kodama, M. Oiwa, T. Saitoh : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 1210 (2021).
- 15) E. Noelting, K. Dziewonski : *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **38**, 3516 (1905).
- 16) W.S. Johnson, B.G. Buell : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4513 (1952).
- 17) K. Kodama, T. Saitoh : *Anal. Sci.*, **39**, 43 (2023).
- 18) K. Kodama, N. T. T. Thao, T. Saitoh : *Anal. Sci.*, **39**, 1601 (2023).
- 19) H. Xiao, Y. Feng, W. R. F. Goundry, S. Karlsson : *Org. Process Res. Dev.*, **28**, 891 (2024).

〔北見工業大学工学部 齋藤 徹〕