

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：57601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560788

研究課題名（和文）抽出剤内包マイクロカプセルの特性制御による迅速な金属回収システムの構築

研究課題名（英文）Formulation of Rapid Recovery System for Metal Ion Using Microcapsules Containing Extractant

研究代表者

清山 史朗（SHIRO KIYOYAMA）

都城工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：90300665

研究成果の概要（和文）：

(W/O/W)エマルションを用いて、貫通孔を有する抽出剤内包大粒径マイクロカプセルを調製し、酸水溶液からの金属イオンの回収を行った。貫通孔を有するマイクロカプセルは、内水相塩濃度および一次乳化の攪拌速度の制御により調製出来ることが分かった。このマイクロカプセルを用いて金属イオンの回収を行った結果、(O/W)型のマイクロカプセルに比べ、効率的に金属イオンを回収した。

研究成果の概要（英文）：

Large-diameter and through-hole type microcapsules with extractant were prepared by (W/O/W) emulsification and in-situ polymerization method. Through-hole type microcapsules were obtained when inner aqueous phase contained a high concentration of sodium chloride, and at a moderate speed in the first emulsification. With the through-type microcapsules the extraction rate was very high compared to (O/W) type microcapsules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：マイクロカプセル，抽出

1. 研究開始当初の背景

金や白金、パラジウムなどの貴金属類は歯科材料、装飾品、触媒、半導体材料など工業的に幅広く利用されている必要不可欠な材料であり、この中でも半導体などのハイテク産業では消費量が多い。一方、年々厳しくなる排ガス規制や1997年に京都で採択され、2005年より発効された京都議定書にも関連

して、排ガス触媒用の貴金属の需要は一層増加してくると考えられる。しかし、これらの貴金属は需要の高さに加え、生産国が特定の少数の国に集中していること、生産国に政治的・経済的な不安要素を持った国が多いことなどが関連し、非常に高価である。また、工場などから排出される廃液中には貴金属等の有価物が含まれていることが多く、廃液の

焼却・熱分解処理工程において難処理化を引き起こすだけでなく、リサイクル・省資源の観点からも非効率的である。多くの場合は凝集沈殿により有価物を回収することなく廃棄処分されているため、これらの貴金属資源の枯渇防止や、近年注目されている産業廃棄物処理等のリサイクル問題にも関連して、効果的な有価物の回収が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、この問題を解決するためにマイクロカプセルの内部構造および表面構造制御技術を応用し、マイクロカプセル表面および内部に細孔を形成させ、貫通孔を持った大粒径マイクロカプセルを調製することにより、粒径の大きなマイクロカプセルにおいても、マイクロカプセル内部への拡散の影響を無視できるマイクロカプセル型抽出剤の創製を目的とした。

3. 研究の方法

貴金属抽出剤として長鎖アルキルアミンであるトリ-n-オクチルアミン (TOA), LIX84I, PC88A を用いた。壁材にはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を用いた。有機相として貴金属抽出剤、モノマー、希釈剤および界面活性剤を混合したものを用い、外水相にはアラビアゴム水溶液を用いる。有機相を水相に分散させた (O/W) エマルジョンを調製し、in-situ 重合によりマイクロカプセルを調製した。大粒径のマイクロカプセルほど、調製は困難であるため、得られるカプセルの粒径、表面および内部の形状、細孔径、細孔分布および抽出剤の内包量に及ぼす調製条件の影響を明らかにし、調製技術を確立した。また、有機相へ内水相を添加して内部および表面に細孔を持つマイクロカプセルを調製する。有機相に内水相を添加することで、有機相内部に空洞を形成することができ、また、内水相と外水相の浸透圧差や内水相体積分率を変化させることでカプセル表面にも細孔を形成させることが可能である。得られたカプセルの粒径、細孔径、細孔分布、表面および内部の形状、抽出剤の内包量に及ぼす調製条件の影響を明らかにし、多孔質化カプセル調製技術を確立した。更に、調製したカプセル型抽出剤を貴金属の塩酸水溶液に加え、抽出速度を測定する。バッチ法により抽出速度の測定を行い、抽出速度に及ぼすカプセル粒径、細孔径、細孔分布等のカプセル特性の影響を検討し、カプセル型抽出剤の抽出特性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 貫通孔を有するマイクロカプセルの調製

貫通孔を有するマイクロカプセルは内水相の塩濃度及び一次乳化の攪拌速度を制御

することで調製できる。結果の一例を図 1 に示す。貫通孔を形成させるためには、内水相と外水相の浸透圧差による水の移動および内水相滴の合一が必要である。図 1 より、外水相塩濃度の増加に伴い、内水相滴が大きくなり、それらが連結して貫通孔を形成していることが分かる。

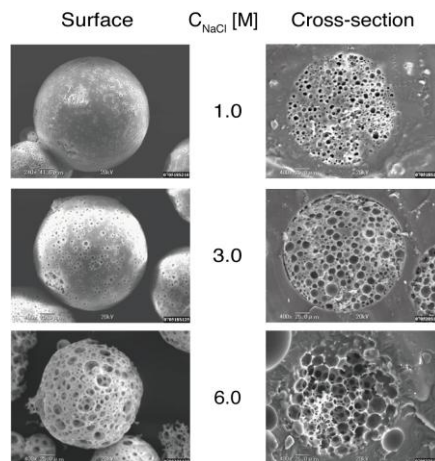


図 1 外水相塩濃度を変化させて調製したマイクロカプセルの SEM 写真。

貫通孔の形成の確認は細孔分布を測定することにより行った。結果の一例を図 2 に示す。

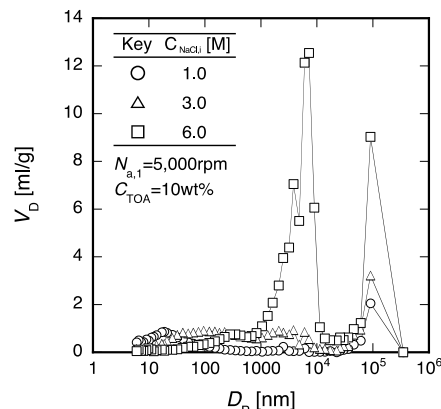


図 2 細孔分布に及ぼす外水相塩濃度の影響。

マイクロカプセルに細孔が存在する場合、その細孔径に応じて体積率が増加する。図 2 より、本研究で調製したマイクロカプセルは約 $10\mu\text{m}$ の細孔を有していることが分かる。

(2) 貫通孔を有するマイクロカプセルを用いた金属イオンの回収。

(1) で得られたマイクロカプセルを用いて、塩酸水溶液からのパラジウムの抽出を試みた。抽出率に及ぼす内水相塩濃度の影響を図 3 に示す。貫通孔を有しないマイクロカプセル (内水相塩濃度 = 1.0M, 3.0M) を用いた場合、抽出速度は非常に遅く、且つ、抽出率も 1 に到達しないが、貫通孔を有するマイクロ

カプセル（内水相塩濃度= 6.0M）を用いた場合は、抽出開始後、すぐにパラジウムを抽出し始め、抽出率も1に到達していることが分かる。更に、抽出速度は、一次乳化の攪拌速度、希釈剤濃度および骨格物質を変化させることで改善できることを明らかにした。

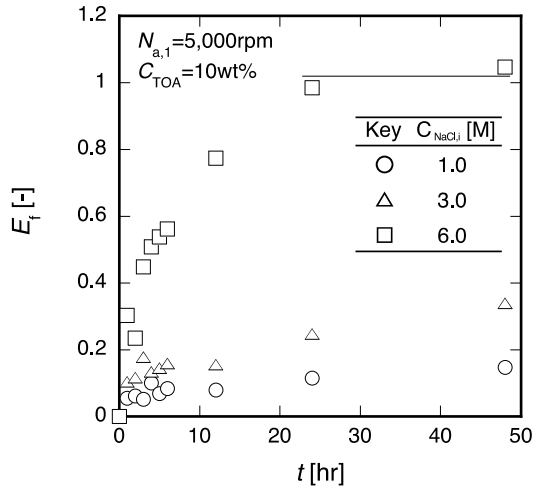


図3 抽出率に及ぼす内水相塩濃度の影響。

(3) 混合抽出剤内包マイクロカプセルを用いた Ni および Cu の抽出

(1) および (2) で得られた知見を元に、無電解メッキ廃液からの有用物質の回収とメッキ廃液の長寿命化を目指して、混合抽出剤内包マイクロカプセルを用いた Ni および Cu の抽出を検討した。抽出剤として、Ni および Cu の抽出に効果のある、LIX84I および PC88A を所定の割合で混合したものをを用いた。これらの抽出剤は、混合することにより抽出速度が増加することが知られており、本研究でもこの効果を期待して混合抽出剤を使用した。混合抽出剤を用いた Ni および Cu の抽出に及ぼす pH の影響を検討した結果、混合抽出剤内包マイクロカプセルは、Ni を pH=4 以上、Cu を pH=2 以上で抽出し、溶媒抽出法と同様の挙動であった。また、抽出量は pH=7 で最大となったことから、以後の抽出実験は pH=7 と一定として行った。

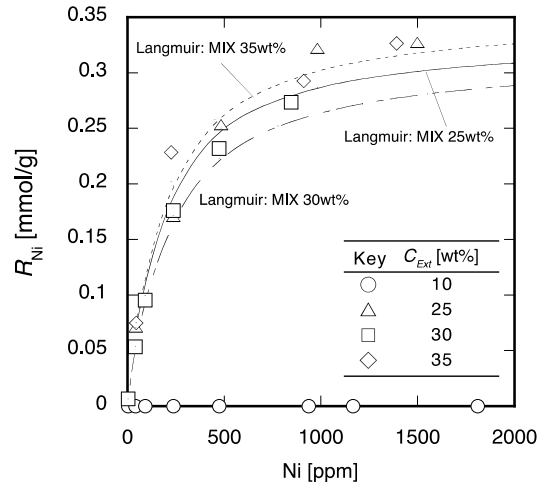


図4 Ni 抽出量と Ni イオン濃度の関係。

混合抽出剤内包マイクロカプセルを用いて Ni および Cu の抽出平衡を検討した。Ni の結果を図4に、Cu の結果を図5に示す

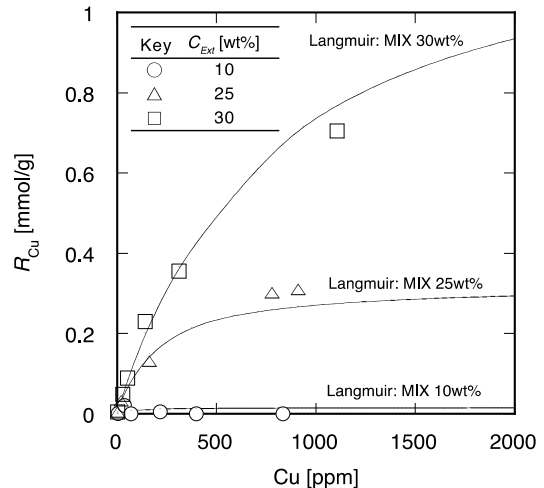


図5 Cu 抽出量と Cu イオン濃度の関係。

図中の曲線は、各金属イオンの抽出をラングミュア型吸着等温式に当てはめたものである。図4、図5から分かるように、混合抽出剤内包マイクロカプセルを用いた Ni および Cu の抽出はラングミュア型吸着等温式によく一致した。

次にこれらのマイクロカプセルを用いて抽出速度の検討を行った。図6に混合抽出剤内包マイクロカプセルを用いた Ni イオンの抽出速度の検討結果を、図7に PC88A のみを内包したマイクロカプセルを用いた抽出速度の検討結果を示す。

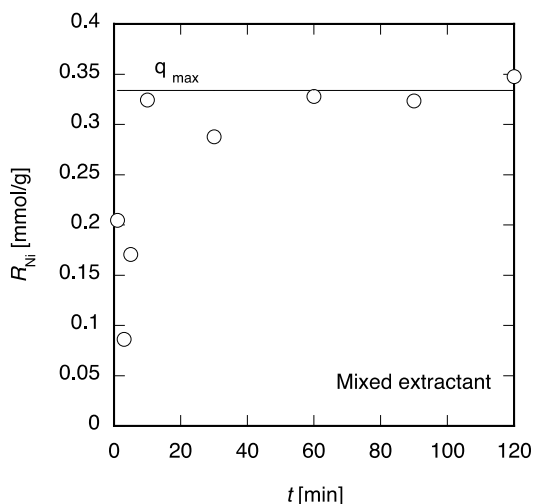


図 6 混合抽出剤を用いた場合の Ni 抽出量と抽出時間の関係。

混合抽出剤を用いた場合、Ni の抽出は約 10 分で抽出平衡に達し、且つ抽出率も最大抽出量に近づくことが分かる。一方、PC88A のみを内包したマイクロカプセルを用いた場合、抽出速度は非常に遅く、2 時間経過後も抽出平衡に到達しなかった。

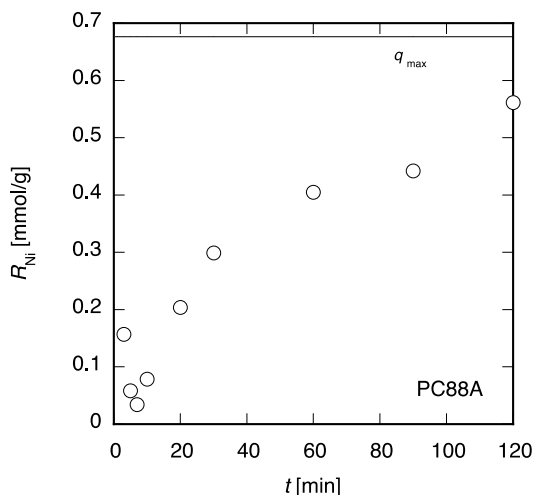


図 7 PC88A のみを用いた場合の Ni 抽出量と抽出時間の関係。

このことから、混合抽出剤をマイクロカプセル化しても Ni イオンの抽出速度は大きく変化することが分かった。この結果は Cu イオンの場合も同様であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Takayuki Takei, Masahiro Yoshida, Yasuo Hatate, Koichiro Shiomori,

Shiro Kiyoyama, Preparation of Lactic Acid Bacteria-enclosing Alginate Beads in Emulsion System : Effect of Preparation Parameters on Bead Characteristics, Polymer Bulletin, 査読有, 63, 2009, 599-607. <http://www.springerlink.com/content/27m022g0030365wx/fulltext.html>

- ② Koichiro Shiomori, Katsuyuki Saeki, Takashi Sana, Shiro Kiyoyama, Masahiro Yoshida, Yasuo Hatate, Preparation of Large Size Microcapsules Containing Tri-n-octylamine by In situ Polymerization Combined with a Gel Inclusion Method and Their Extraction Behavior, Solvent Extraction Research Development, Japan, 査読有, 17, 2010, 215-224. <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol17/pp215-224.pdf>

- ③ Shiro Kiyoyama, Koichiro Shiomori, Masahiro Yoshida, Extraction of Palladium(II) with Through-hole Type Microcapsules Containing Trioctylamine, Ars Separatoria Acta, 査読有, 7, 2010, 45-56. <http://www.arsseparatoriaacta.com/pdf/68.pdf>

- ④ Asuka Matsushita, Takashi Sana, Shiro Kiyoyama, Masahiro Yoshida, Koichiro Shiomori, Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties for Zn(II), Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, 18, 2011, 123 - 135. <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol18/pp123-135.pdf>

[学会発表] (計 14 件)

- ① Koichiro Shiomori, Mitsuaki Hashimoto, Shiro Kiyoyama, Masahiro Yoshida, Yasuo Hatate, Preparation and Release Control of Biodegradable Microcapsules Entrapping Antibacterial Agent, 8th World Congress on Chemical Engineering. 459, 2009
- ② 松下 明日香, 塩盛 弘一郎, 清山 史朗, 吉田 昌弘, 幡手 泰雄, 抽出剤内包多孔質マイクロカプセルの調製および亜鉛の抽出特性, 化学工学 3 支部合同北九州大会, 2009
- ③ 清山 史朗, 塩盛 弘一郎, 吉田 昌弘,

- 幡手 泰雄, 貫通孔を形成させたマイクロカプセルによる Pd(II) の抽出速度, 化学工学 3 支部合同北九州大会, 2009
- ④ Shiro Kiyoyama, Koichiro Shiomori, Masahiro Yoshida, Yasuo Hatate, Preparation of Through-Holed Microcapsules Entrapped Tri-n-octylamine and Extraction of Pd(II), 5th International Conference on Ion Exchange, 2010
- ⑤ Asuka Matsushita, Takashi Sana, Koichiro Shiomori, Kimiko Tanabe, Shiro Kiyoyama, Masahiro Yoshida, Yasuo hatate, Encapsulation of PC88-A into Microcapsules with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction on of Property Zn(II), 5th International Conference on Ion Exchange, 2010
- ⑥ 前村莉澄, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 抽出剤内包マイクロカプセルの調製およびニッケル・銅の抽出特性, 化学工学会第 75 年会, 2010
- ⑦ Shiro Kiyoyama, Koichiro Shiomori, Masahiro Yoshida, Preparation of TOA Entrapped Microcapsules And Their Morphology Control For Rapid Extraction of Metal Ion, 8th World Surfactant Congress and Business Convention, 2011
- ⑧ Koichiro Shiomori, Takashi Sana, Shiro Kiyoyama, Masahiro Yoshida, Properties of microcapsules containing PC- 88A with connected spherical pores for Zn(II) extraction, 19th International Solvent Extraction Conference, 2011
- ⑨ 塩盛弘一郎, 松下明日香, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘, 連結球状孔を有する PC-88A 内包マイクロカプセルによる亜鉛のカラム分離, 第 27 回日本イオン交換研究発表会・第 30 回溶媒抽出討論会, 2011
- ⑩ 北林卓朗, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘, 塩盛弘一郎, LIX-84I を含浸担持させた連結球状多孔質ポリマー粒子によるニッケルの抽出挙動, 第 27 回日本イオン交換研究発表会・第 30 回溶媒抽出討論会, 2011
- ⑪ 塩盛弘一郎, 北林卓朗, 清山史朗, 吉田昌弘, 連結球状多孔質を有するポリマー粒子を用いる抽出剤含浸樹脂の調製と吸着挙動, 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011
- ⑫ 塩盛弘一郎, 松下明日香, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘, 連結球状孔を有する抽出剤内包マイクロカプセルを用

いる亜鉛のカラム分離特性, 化学工学会第 76 年会, 2011

- ⑬ 塩盛弘一郎, 松下明日香, 清山史朗, 吉田昌弘, 連結球状孔を有するマイクロカプセルへの抽出剤の内包とその亜鉛抽出機構の解析, 第 29 回溶媒抽出討論会, 2011
- ⑭ 松下明日香, 塩盛弘一郎, 真隆志, 清山史朗, 吉田昌弘, 連結球状孔を有する PC-88A 内包マイクロカプセルによる亜鉛の抽出機構, 化学工学会第 42 回秋季大会, 2011

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清山 史朗 (SHIRO KIYOYAMA)
都城工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：90300665

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

塩盛 弘一郎 (KOICHIRO SHIOMORI)
宮崎大学・工学部・准教授
研究者番号：80235506
吉田 昌弘 (MASAHIRO YOSHIDA)
鹿児島大学・工学部・教授
研究者番号：50315397