

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02850

研究課題名(和文) エマルション流の制御に基づくレアメタル回収に関する研究

研究課題名(英文) Study of minor metal extraction based on emulsion flow control techniques

研究代表者

長縄 弘親 (Naganawa, Hirochika)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主席

研究者番号：00354837

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：送液だけで水相と有機相を乳濁状態に至るまで混合したエマルション流の発生とその消滅を制御するエマルションフロー法は、革新的な液液抽出の新技术として注目されている。一方、エマルションの一時的な急成長を抑制できない、比重が大きい水相は十分にエマルション化できない、抽出速度が小さい場合には水相と有機相の接触時間が不十分で抽出平衡に至らない、固形成分を連続的に回収・除去できない、といった技術的課題があった。

本研究により、これらの課題のすべてが解決された新たな仕組みが完成した。また、エマルションフロー法での現象の理解が進んだことで、装置構造の設計手法の確立につなげられる。

研究成果の概要(英文)：The “emulsion-flow” method, where the occurrence and disappearance of emulsion (a fine mixture of an aqueous and organic phases) is controlled by only solution sending, has attracted attention as an innovative new liquid-liquid extraction technique. On the other hand, there are a number of technical problems, i.e., a temporal rapid growth of emulsion cannot be suppressed, high-density aqueous phase is not sufficiently emulsified, contact time of the two liquid phases is insufficient in the case of low extraction rate, and solid components cannot be continuously removed.

All of the problems described above have been resolved in the present study and a newly improved structure has been completed. In addition, knowledge about “emulsion-flow” phenomenon acquired through this study will be linked to establishing the methodology to design mechanical structures of emulsion-flow apparatuses.

研究分野：環境学

キーワード：エマルション流 液液抽出 レアメタル回収 溶媒抽出装置 エマルションフロー現象

## 1. 研究開始当初の背景

レアメタルなどの有価金属を回収・リサイクルする方法として、しばしば液液抽出(溶媒抽出とも呼ばれる)が用いられる。液液抽出では、水相(水溶液の相)と有機相(水と混じり合わない有機溶媒の相)の「混合」と「分離」という相反する操作を連続的に行う必要があり、この連続操作をいかに効率的かつ迅速に行えるかが要点である。そこで、水相と有機相が乳濁状態に至るまで混合したエマルション流の発生と消滅をポンプ送液だけで連続的に制御する新手法“エマルションフロー法”に着目した。

エマルションフロー法では、水相の流れに対向して、多数の微細孔を持つノズルヘッドからマイクロメートルサイズの有機相の液滴を噴出させ、向流接触させることで、乳濁状態(エマルション)に至るまで両相を混合し、かつ、このようにして発生させた単分散に近いエマルションの流れが通過する部分の断面積を大きくした容器構造において、エマルションを迅速・効果的に消滅させることで、2液相を分離する。

これまでの研究から、エマルションフロー法では、一般的な液液抽出法として知られるミキサーセトラ法と比較して、コストは1/5以下で、プロセス速度を10倍以上にできる(あるいは、装置サイズを1/10以下にできる)ことがわかっているが、その一方で、まだ数々の技術的課題を残している。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、革新的な液液抽出の新手法として注目されている一方で、数々の解決すべき技術的課題を残しているエマルションフロー法について、これらの課題を解決することで、エマルション流を自由かつ安定に制御する技術を確立し、簡便・低コストと高効率を両立した画期的なレアメタル連続回収方法を創出・完成させることである。具体的には、エマルションフロー装置に対して、以下に示す5つの課題を解決するための研究を行う。

課題 : エマルションが一時的に急成長して、その消滅が困難になること、課題 : 水相の比重が大きいとき、混合部(水相と有機相が混合される部分)に導入された水相の一部が有機相と混合することなく相分離部(水相と有機相が分離し、水相あるいは有機相のいずれか一方が集まる部分)に流出してしまうこと、課題 : 抽出速度が小さいとき、水相と有機相の接触時間が短く化学平衡にまで至らないこと、課題 : 液液抽出の妨げとなる固形成分を連続的に回収・除去できないこと、課題 : エマルションフロー法で見られる現象の理論的な解明が不十分であることから、装置構造の設計手法が確立できていないこと、という5つの課題について、からの課題すべてに対する解決方法を明らかにするとともに、その成果をもとにして、

の課題である装置構造の設計手法につなげる。

## 3. 研究の方法

上記の研究の目的において示した研究課題(課題 から課題 )のそれぞれについて、具体的な方法を以下に述べる。

課題 : エマルションの一時的な急成長

エマルションフロー装置でのエマルションの急成長は、現時点では、そのメカニズムを解明できていないため、予見することができない。しかしながら、これまでの研究で明らかになっているエマルションフロー法に特徴的な経験的原理を活用して、新たな仕組み・容器構造を開発することは可能である。具体的には、1) 液滴噴出によってファインで安定なエマルションを容易に発生させることができる(攪拌翼などによる機械攪拌で発生させるエマルションよりもファインなエマルションが、より簡便に、より安定的に発生する)、2) 液滴噴出で発生させたエマルションは、機械攪拌で発生させるエマルションよりも液滴サイズの分布が狭い(より均質性が高い)、いわゆる単分散に近いエマルションである、3) 単分散に近いエマルションの流れ(エマルション流)が通過する部位の断面積を急激に大きくすると、エマルションは容易かつ迅速に消滅する、の3点がエマルションフロー法に特徴的な経験則である。たとえば、3)の経験則から、狭窄部位を二重三重に設置することで、より確実にエマルション流を消滅させられると考えられる。

一方で、液滴噴出により発生するエマルションは、機械攪拌で発生する液滴サイズの分布が広く不均質なエマルション(多分散エマルションと呼ばれる)とは異なり、単分散的であるがゆえに、容易かつ迅速にエマルション流を消滅できると推測できる。もしそうならば、一時的なエマルションの急成長は、何らかの理由でエマルションの単分散性(均質性)が阻害されたことが原因との仮説が成り立つ。たとえば、固形成分が一時的にノズルヘッドの微細孔に付着して孔径を狭めたため、液滴サイズにむらが生じ、エマルションの急成長が起こった可能性がある。そこで、固形成分が付着しにくいノズルヘッドの構造についても検討する。

なお、エマルションの一時的な急成長は、装置の長期間の運転において不定期に現れる予知できない現象である。よって、これを制御するに至るまでに現象の理解が進むとは限らないため、むしろ、この現象は必ず起こるものと考え、装置構造の改良を試みる。具体的には、急成長したエマルションをオーバーフローさせながら相分離部に導くことで、エマルションを消滅させる仕組みを開発し、これを適用あるいは併用することで、実用につなげる。

課題：水相の比重が大きいときの水相流出  
 一部の水相がエマルジョン化する前に相分離部に流出してしまう現象は、水相の比重が大きい場合において、しばしば発生する。比重が大きい水相では、装置の混合部に導入される際、エマルジョンになって十分に混合される前に一部が短経路（ショートパス）をつくって混合部の下方に位置する相分離部に流れ込んでしまうことが原因と推測される。すなわち、重い水相の場合、重力が水相を下方に沈降させようとする力の方がエマルジョン内に水相を保持しようとする力よりも勝ることがあると考えられる。この現象を防ぐ最も根本的な方法は、水相が集まる相分離部を混合部の下に設置した、従来の向流方式の装置（図1）の構造そのものを改めることである。たとえば、水相の相分離部を混合部の側方に配置することで、水相が重力に逆らって上方に移行しない限り、相分離部には到達できない仕組みとすることが、有効な解決法であると考えられる。

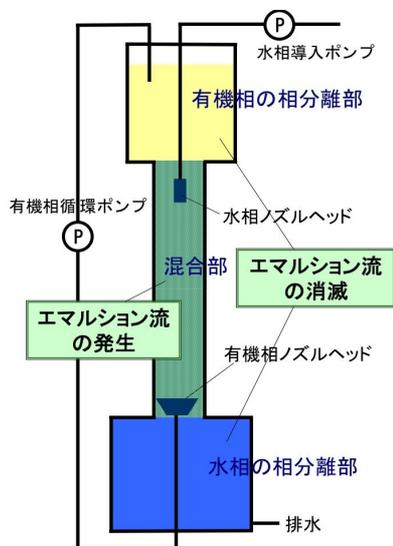


図1 従来の装置（向流方式）

なお、この課題では、実際に比重が大きい貴金属（金、白金、パラジウム）の水溶液を水相として用いた実験を行う。水相は、模擬液もしくは実液（実際の工程液・廃液）とする。また、各金属イオンの2液相分配比は、既存品の誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）により測定する。

課題：抽出速度が小さいときの低接触効率  
 金属イオンの抽出速度が遅い場合に十分な抽出率を得るには、水相の流速を有機相の流速よりも大幅に遅くすることで、対応することができる。しかしながら、従来の向流方式の装置（図1）のように、上方から導入された水相が一気に下方の相分離部にまで移行してしまう構造では、このような対応にも限界があり、十分な抽出率が得られない。す

なわち、向流方式の装置では、抽出平衡に到達するまでの水相の滞留時間を確保できない場合がある。言い換えると、水相の滞留時間を長く確保できる構造に改良できれば、この問題を解決できる。1つには、課題で示したような、水相の相分離部を混合部の側方に配置する方法が有効と考えられる。この構造では、水相の液滴は重力に逆らい、エマルジョン流に乗って上方に移行しなければ相分離部に到達できないため、必然的に水相の滞留時間は長くなる。

なお、この課題では、抽出速度が小さいソフトな金属イオン（銀、金、水銀などのイオン）とソフトな抽出剤（イオウあるいは窒素ドナー系配位子）を組み合わせて用いた模擬液および実液（実際の工程液・廃液）での抽出実験を行う。

課題：固形成分の連続的な回収・除去

水相には、不溶解残渣（固体の溶け残り）、析出物などの固形成分が存在することが多い。水相に存在する固形成分は、液液抽出の妨げとなるため、その蓄積を避けるために、回収・除去する必要がある。エマルジョンフロー法では、固形成分が液液界面に集まる性質を利用して、固形成分を積極的に回収・除去することができる。

従来の向流方式の装置では、固形成分を混合部に溜め込むことで回収・除去することができる。混合部でのエマルジョンに捕捉された固形成分は、そのまま、エマルジョン内の液液界面に保持されるか、器壁に付着するかして、混合部に集められる。しかしながら、装置外に固形成分を取り出すには、いったん、装置を止めたとうえで、ピストン等を使って、固形成分を装置外に押し出す必要がある（図2参照）。

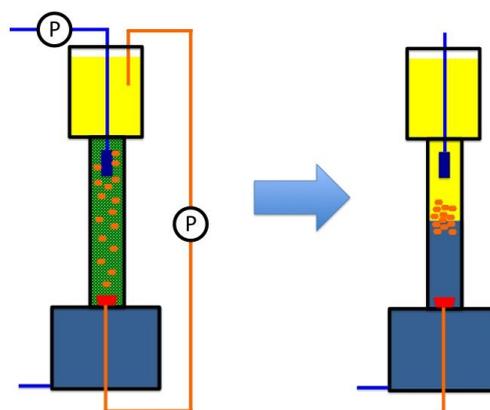


図2 従来法（向流方式）での固形成分の回収

このような、固形成分を連続的に回収・除去できない方式では、工程液・廃液が多く、固形成分を含む場合、あるいは固形成分が析出しやすい場合には、処理をスムーズに進められない。

この課題を解決するには、たとえば、エマルジョン流が混合部から水相の相分離部に向けて横に移行するルート上に、固形成分を捕集するためのトラップ部位を設置して連続的に回収・除去する方法が有効と考えられる。

課題：現象の理論的解明と装置設計手法

エマルジョンフロー法は、送液だけでエマルジョンの発生と消滅を効率的に制御できるという現象の斬新さと産業界での利用価値の高さから、その現象のメカニズムが解明されないまま、実用化が先行しているが、反面、装置構造の設計は、試行錯誤に頼っている。

そこで、本研究では、新たに考案した装置構造でのエマルジョン流に対して高速度カメラ（既存品）を用いた動的観測を行い、液滴の構造、発生密度、粒径分布、線速度などの数値解析により、エマルジョン流の発生と消滅をモデル化し、装置設計手法の確立につなげる。また、抽出分離の対象とする元素（主として金属）の種類によって異なる抽出剤（有機配位子）や溶媒の物性の影響も整理してモデル化に活かす。

#### 4. 研究成果

研究の目的において示した研究課題（課題から課題）のそれぞれについて、具体的な研究成果を以下に述べる。

課題：エマルジョンの一時的な急成長

エマルジョンの一時的な急成長を防ぐことを目的として、上方の相分離部に2枚の邪魔板を設置した装置を試作し、エマルジョンフロー実験に用いた。その結果、エマルジョンが急成長しても、ある程度は消滅させられることがわかった。一方で、エマルジョンの消滅は完全ではなく、邪魔板の隙間を縫うようにしてエマルジョンが移動する様子が見られたことから、この方法には限界があることが判明した。そこで、混合部に設置するノズルヘッドの形状・構造、あるいはノズルヘッド周辺の器壁の構造を工夫することで、エマルジョン流の通過断面積を部分的に狭める方法も検討した。その結果、これらの方法により、きわめて効果的に、エマルジョンの一時的な急成長を抑制できることがわかった。具体的には、ノズルヘッドと器壁の間を狭窄化するために、ノズルヘッドの径を大きくしたり、器壁に突起を設けたりすることで、エマルジョン流の通過断面積を急激に小さくした。また、混合部の狭窄構造とエマルジョンのオーバーフローの仕組みを最適化した。これらの工夫により、エマルジョンの一時的な急成長を防ぐことに成功した。

また、一時的なエマルジョンの急成長の原因を、固形成分がノズルヘッドの微細孔に付着することで起こる液滴の単分散性（均質性）の乱れと仮定して、固形成分が付着し

にくいノズルヘッドの構造についても検討した。有機相噴出用のノズルヘッドの噴出面を成す焼結ガラスのガラスビーズの形状と粒径を整えた結果、固形成分の付着が起こりにくくなり、同時に、一時的にエマルジョンが急成長する現象も発生しにくくなった。ただし、ノズルヘッドを長く使用することで、徐々に噴出される液滴の単分散性が損なわれるようになり、同時に、一時的なエマルジョンの急成長の発生回数が増加する傾向が見られた。

課題：水相の比重が大きいときの水相流出

水相の比重が大きい場合については、水相の相分離部を混合部の側方に配置することで、水相の短経路（ショートパス）を生じさせることなく、目的金属を高い抽出率で回収できることがわかった。具体的には、比重が大きい水相として、貴金属（金、白金、パラジウム）を高濃度で含む水溶液（模擬液）を調製し、試作した発展型エマルジョンフロー法の装置で用いることで、上記の良好な結果を得た。

また、水相と有機相が向流接触してファインなエマルジョンが発生する部分（第1混合部）と、そのエマルジョンが良好な状態を保持したまま上昇する部分（第2混合部）を区分けすることで、水相と有機相の乳濁混合をより効率化することに成功した。図3に、水相の相分離部を混合部の側方に配置した、発展型エマルジョンフロー法の装置の1例を示す。

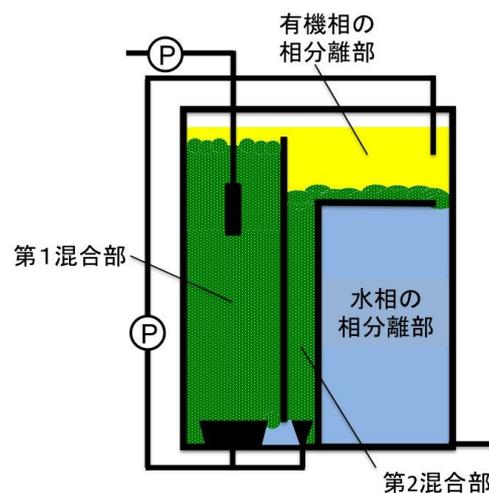


図3 発展型エマルジョンフロー装置の例

さらに、本研究で開発した発展型エマルジョンフロー法の社会実装に向けて、白金族元素などの貴金属、レアアースなどのレアメタルを含む実際の工程液・廃液への適用についての検討を行った。具体的には、白金、金、ネオジム、コバルトなどを含む実液（実際の工程液・廃液）を用いて、本研究で開発した新たな仕組みの性能を実証した。また、抽出剤や溶媒の物性（粘度、表面張力、密度）の

影響などについて整理した。図4に、発展型エマルションフロー装置によって実液からネオジウムを分離・回収している実験の写真を示す。



図4 発展型装置を実液に適用している写真

また、発展型エマルションフロー装置では、一時的にエマルションが急成長することであっても、オーバーフローの仕組みにより、問題なく処理を継続できることがわかった。図5の写真に示すように、第1混合部からオーバーフローしたエマルションは、第2混合部から相分離部に向かって横方向に移動中のエマルションと合流し、装置の端において一緒に消滅する（相分離される）。



図5 発展型装置でのオーバーフローの仕組み

なお、エマルションフロー法の装置を用いた試験に先立って、適切な抽出剤・抽出系を選択するとともに、バッチ実験（前検討として行う試験管での実験）を行った。また、アニオン性の共存物質（塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオンなど）、アルカリ金属・アルカリ土類金属などのICP-MS（既存装置）での測定が困難な元素・成分の分析・定量に

対しては、本研究にて購入したイオンクロマトグラフィーを活用した。

課題：抽出速度が小さいときの低接触効率  
抽出速度が小さい場合についても、水相の相分離部を混合部の側方に配置することで、化学平衡に至るまでに水相と有機相を接触させられることがわかった。具体的には、抽出速度が小さい系として、パラジウム等のソフトな金属イオンに対してイオドナー系のソフト抽出剤であるジヘキシルスルフィドを用いて、エマルションフロー実験を行った結果、バッチ実験と同様に化学平衡にまで至る良好な結果を得た。

また、エマルションフロー法のキーパーツであるノズルヘッドの構造にも着目して、鋭意、検討を行った結果、よりファインなエマルションを発生させ、かつ分相性を向上させることができた。具体的には、水相用のノズルヘッドの孔径と配置、および有機相用ノズルヘッドの焼結ガラスビーズの形状と粒径分布が、エマルションの質（単分散性の高さ）、安定なエマルションに至るまでの時間、分相に要する時間に大きく影響することを見出し、これらを最適化した。

さらに、発展型エマルションフロー法の社会実装に向けて、貴金属・レアメタルを含む実際の工程液・廃液への適用についての検討を行った。具体的には、パラジウム、ニッケルなどを含む実液（実際の工程液・廃液）を用いて、発展型装置の性能を実証した。

課題：固形成分の連続的な回収・除去

固形成分の連続的な回収・除去に対しては、トラップを設置する場所について検討した。その結果、トラップを水相の相分離部の端に装置本体から張り出すように設置することで、連続して効率的に固形成分を回収・除去できることがわかった。図6に、発展型エマルションフロー装置に設置されたトラップ部位を示す。

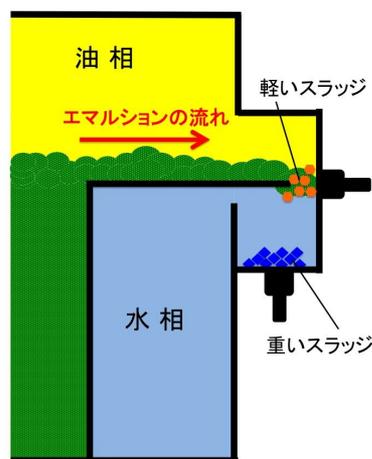


図6 発展型装置に設置されたトラップ部位

課題：現象の理論的解明と装置設計手法  
ポンプ送液だけで起こる連続的なエマルション流の発生・消滅という現象（エマルションフロー現象）の解明について、高速度カメラによる観測を行い、同現象に係る新たなメカニズムを発見した。たとえば、装置上方のノズルヘッドから導入された水相のミリメートルサイズの液滴が、その下方に位置する液液界面に衝突することで起こるミルククラウン現象に似たメカニズムで、サイズ均質性の高いマイクロメートルサイズの液滴（水滴）が瞬時に大量に発生することがわかった。

また、エマルション流の発生初期に見られる現象について、高速度カメラを用いて、さらなる動的観測を行った結果、初期状態からエマルション流の形成に至るまでの様子を観測することができた。エマルション流が相分離部において消滅する際の様子を高速度カメラで観測した結果、エマルション流の消滅のメカニズム解明につながる現象が見つかった。具体的には、水相の相分離部と有機相の相分離部とは、エマルションが消滅する瞬間の液滴サイズが大きく異なる、という新たな発見があった。

さらに、エマルション流の中の液滴の数と粒径分布の統計データ、およびエマルション流を制御してレアメタルを回収する際に重要となるレアメタル化合物の構造データを取得し、エマルション流の発生・消滅を制御するメカニズム、および新たに発見された特異な現象の解明につなげた。なお、レアメタル化合物の構造データの取得には、本研究にて購入した蛍光寿命測定装置を用いた。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計4件)

長縄弘親、ファインケミカル・リサイクルを可能とするエマルションフロー抽出技術、レアメタル資源再生技術研究会 オープン合同分科会(エマルションフロー法分科会)、岐阜県テクノプラザ、2017年11月17日

Hirochika Naganawa, Nobuyuki Yanase, Tetsushi Nagano, New Apparatus, Emulsion-Flow Extractor, for Liquid-Liquid Extraction, The 21st International Solvent Extraction Conference ISEC 2017, Seagaia Convention Center, Miyazaki, Japan, 5th to 9th November 2017

長縄弘親、低コストで高性能なエマルションフロー抽出装置、イノベーション・ジャパン 2017～大学見本市&ビジネスマッチング～、東京ビッグサイト 東1・4ホール、2017年8月31日～9月1日

長縄弘親、エマルションフロー法を利用した排水中有価物の回収と廃液浄化技術、TIC セミナー(株)技術情報センター) 連合会館(旧・総評会館)東京・新お茶の水、2017年4月26日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長縄 弘親 (Naganawa, Hirochika)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主席  
研究者番号：00354837

### (2) 研究協力者

柳瀬 信之 (Yanase, Nobuyuki)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主幹  
研究者番号：90354852

永野 哲志 (Nagano, Tetsushi)  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主幹  
研究者番号：10354854