

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22686071

研究課題名(和文)抽出剤内包エマルションゲルの創製とレアメタル分離回収プロセスの構築

研究課題名(英文)Preparation of novel emulsion gel adsorbents and designs and operations of adsorption process for heavy-metal ions

研究代表者

徳山 英昭(Tokuyama, Hideaki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10363029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,900,000円、(間接経費) 5,970,000円

研究成果の概要(和文)：レアメタルリサイクルに貢献する低環境負荷型の金属分離プロセスの構築を目指して、新規な分離材の抽出剤内包エマルションゲルを開発した。このゲルは、ある金属イオンと選択的に錯体形成する油溶性錯化剤(抽出剤)の微小油滴を分散して内包した高分子ハイドロゲルであり、溶液中の金属イオンの吸着能を発現した。さらにエマルションゲル粒子の作製手法を確立し、ゲル粒子を充填した固定層を用いた金属イオンの分離プロセスを構築した。

研究成果の概要(英文)：Enhanced metal separation techniques that are energy-saving and environment-friendly are desirable in industrial chemistry, as they can be used in applications to separate valuable metal ions from industrial effluents. Novel emulsion gel adsorbents, that is, polymeric hydrogels containing randomly distributed oil microdroplets of an organic extractant (an oil-soluble complexing agent), were developed for metal adsorption. The emulsion gels successfully adsorbed metal ions from aqueous media. Monodisperse emulsion gel beads, which were approximately 1 mm in diameter, were prepared using a production method combining sedimentation polymerization and two-fluid atomization. A continuous process for adsorption of metal ions from a solution onto emulsion gel beads using the fixed bed method was established and designed.

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：反応・分離工学 化学工学 高分子合成 吸着 ゲル レアメタル エマルション

1. 研究開始当初の背景

インジウムなどの希少金属(レアメタル)の安定供給のために、産業排水や廃棄物からの有価金属の回収・再利用が喫緊の課題となっている。金属リサイクルに関する法規制や行政の整備が拡充してきている今、低環境負荷型の新規な分離材および分離プロセスを開発・実用化する意義は非常に大きい。

水媒体中の金属イオンの代表的な分離法である溶媒抽出法は、ある金属イオンと選択的に錯体形成する油性溶媒(抽出剤)を用い、標的金属イオンを有機溶媒相に移動させるものであるが、有機溶媒の使用やそれによる処理液の汚染が問題となっている。脱有機溶媒をキーとした分離材の開発が、我が国を中心に1990年代から精力的に行われており、親油性高分子に抽出剤を浸み込ませた抽出剤含浸樹脂やマイクロカプセルが開発されている。これらの分離材は実用化に至っておらず、抽出剤の流出の抑制や吸着性能の向上が課題といえる。

我々は、これまでに低環境負荷型の金属イオンの分離材および分離装置の開発を行ってきた。また、高分子ゲルの新規な構造制御技術であるエマルジョンゲル化法を開発した。具体的には、モノマーを含む水相に不活性な微小油滴(μm オーダー)を分散させたoil-in-water(O/W)エマルジョンの水相を重合反応でゲル化させる方法であり、これまでに類を見ない新規な構造体であるエマルジョンゲル(分散した微小油滴を内包した高分子ハイドロゲル)が作製できる。これらの研究成果を着想点として、本研究では新規な金属イオンの分離材(吸着材)として抽出剤内包エマルジョンゲルを提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、レアメタルリサイクルに貢献する低環境負荷型の金属イオンの分離プロセスの構築を目指して、抽出剤内包エマルジョンゲルの開発と、ゲルの構造制御技術および分離プロセスの設計指針の確立を目的とする。抽出剤内包エマルジョンゲルは、分散した微小油滴を内包した高分子ハイドロゲルであり(図1)既報の分離材と比べて、抽出剤の流出レスや高速分離が期待できる。目的を達成するために、抽出剤内包エマルジョンゲルの設計指針の確立、材料の特性評価(金属イオンの吸着特性、力学特性など)の手法の確立、ゲル粒子の作製手法の確立、および分離プロセスの構築(設計手法の確立)の4つの検討課題に取り組んだ。固定層などを用いる分離プロセスでは、粒子径が1mm程度の粒子状の分離材が所望される。本研究では、新規なゲル粒子の作製手法である、沈降重合および二流体微粒化法を組み合わせた方法を提案した。具体的には、ガスを同伴させてプレゲルエマルジョンをノズルから滴下し、油性媒体沈降中でゲル化させた。

3. 研究の方法

(1)抽出剤内包エマルジョンゲルの合成

高分子ゲルは、金属イオンに対して不活性であることを勘案して、poly(ethylene glycol)methyl ether acrylate (PEGMEA)ハイドロゲルを用いた。抽出剤には、リン酸系抽出剤の2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester(EHPNA)を用いた。PEGMEA、架橋剤、重合促進剤、および重合開始剤を含むモノマー水溶液と、界面活性剤を含む抽出剤溶液から成るO/Wエマルジョンを30で1日静置して、ラジカル重合によりゲル化させた。合成直後のゲルを切り分け(吸着実験用:一辺2mmの立方体、圧縮試験用:直径および長さが6mmの円柱)、水に1日浸して膨潤させた。

(2)ゲル粒子の合成

使用した試薬は基本的には(1)の合成と同じだが、抽出剤には硫黄系抽出剤のdi-n-hexylsulfide(DHS)を用いた。図2に示す装置を用いてエマルジョンゲル粒子を作製した。PEGMEA、架橋剤および重合促進剤を含むモノマー水溶液と界面活性剤を含むDHS溶液からなるO/Wエマルジョンをホモジナイザーで作製し、チューブポンプを用いて送液した。重合開始剤を含む開始剤水溶液を送液し、O/Wエマルジョンと二重管ノズルの内管で合流させた流体を30のsilicone oilに滴下しラジカル重合させた。この時、ノズル外管から窒素ガスを流した。作製したゲル粒子を水で洗浄し、次いでHCl水溶液に浸して膨潤したゲル粒子を吸着実験に用いた。

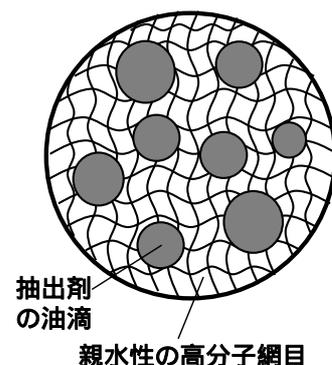


図1 抽出剤内包エマルジョンゲルの構造の概念図

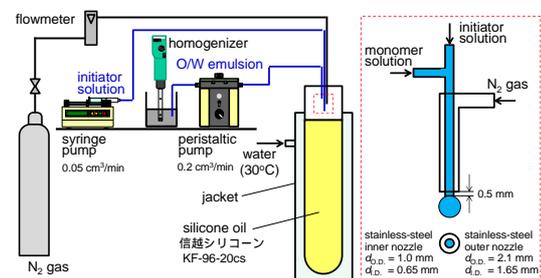


図2 二流体微粒化法と沈降重合法を組み合わせた抽出剤内包エマルジョンゲル粒子の合成装置の概略図

(3)ゲルの特性評価

EHPNA 内包エマルジョンゲルの In(III)イオンの吸着特性、および DHS 内包エマルジョンゲルの Pd(II)イオンの吸着特性を、回分吸着実験で評価した。膨潤ゲルを金属イオンを含む HCl 水溶液に仕込み、20 で数日間振とうした。金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて測定し、膨潤ゲルの質量基準の吸着量を物質収支により求めた。吸着した金属イオンの脱着およびゲルの再生は、吸着実験後のゲルを溶離液に浸して行った。

ゲルの圧縮試験を行った。円柱状ゲルに段階的におもりをのせたときのゲルの長さをデジタル変位センサを用いて測定した。

(4)連続吸着実験

固定層を用いて連続吸・脱着実験を行った。DHS 内包エマルジョンゲル粒子 (1148 個) をガラス管に充填した (図 3、層高さ 5 cm)。吸着実験では、室温でカラム上部より 1 mol/m³ Pd(II)イオンを含む 0.1 kmol/m³ HCl 水溶液を流した。脱着実験では、室温で 0.01 kmol/m³ thiourea を含む 0.1 kmol/m³ HCl 水溶液を流した。流出液を所定時間ごとに採取し、Pd(II)イオン濃度を測定した。

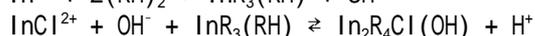
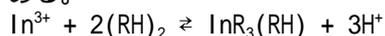


図 3 Pd(II)イオンの連続吸着実験後の固定層の外観

4. 研究成果

(1)EHPNA 内包エマルジョンゲルの In(III)イオンの吸着特性

図 4 に、繰り返し吸着実験における EHPNA 内包エマルジョンゲルへの In(III)イオンの吸着量およびゲルの質量を示す。ゲルは In(III)イオンを吸着し、繰り返し 1 回目における吸着量は 0.15 mmol/g-wet gel であった。吸着した In(III)イオンの物質質量とゲルに充填した EHPNA の物質質量 (ゲル合成条件から算出) の比は、1:3.0 であった。以下の溶媒抽出法における In(III)イオンと EHPNA の錯体形成反応式によると、量論比は 1:2-4 である。



エマルジョンゲルにおける錯体形成反応は、溶媒抽出法におけるそれと同様に起こっていると考えられる。

吸着および再生の繰り返し実験を行った。ゲルの再生は、吸着実験後のゲルを 1 kmol/m³ の HCl 水溶液に浸して行った。In(III)イオ

ンは、2 h でゲルから完全に脱着された。エマルジョンゲルは、吸着および再生の繰り返し実験 (15 回) において一定の吸着能を維持した。ゲルの質量は、吸着と再生を繰り返すごとに 0.0943 g-wet gel (1 回目) から 0.0817 g-wet gel (15 回目) まで減少した。ゲルの破壊は観察されなかったため、何らかの理由でゲルが収縮していると思われる。

分離プロセスに供する材料には、高い耐摩耗性が望まれる。図 5 に、エマルジョンゲルと従来の均質ゲル (油滴を含まない) の圧縮試験結果を示す。エマルジョンゲルおよび均質ゲルは、荷重を加えると圧縮変形し、長さが初期の長さに対してそれぞれ 57%および 65%となった時に破壊した。圧縮変形の度合いが小さいところのデータから求められるせん断弾性係数は、エマルジョンゲルで 5.3 kPa、均質ゲルで 12 kPa であり、エマルジョンゲルが柔軟であることが窺われた。また、ゲルが破壊したときのデータから求められる圧縮強度 (初期断面積あたり) は、エマルジョンゲルで 45 kPa、均質ゲルで 51 kPa であった。

耐摩耗性の評価のために、攪拌槽を用いて水中で立方体状のゲルを激しく攪拌した。エマルジョンゲルおよび均質ゲルは、数日攪拌し続けても大々的な分裂や破壊は起きな

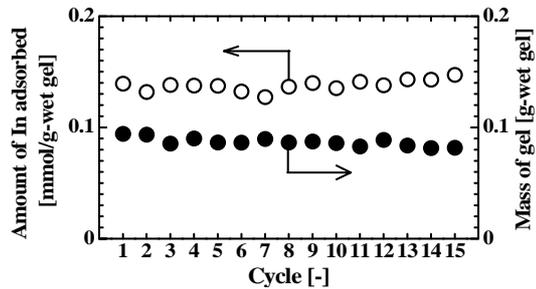


図 4 繰り返し吸着実験における EHPNA 内包エマルジョンゲルへの In(III)イオンの吸着量およびゲルの質量

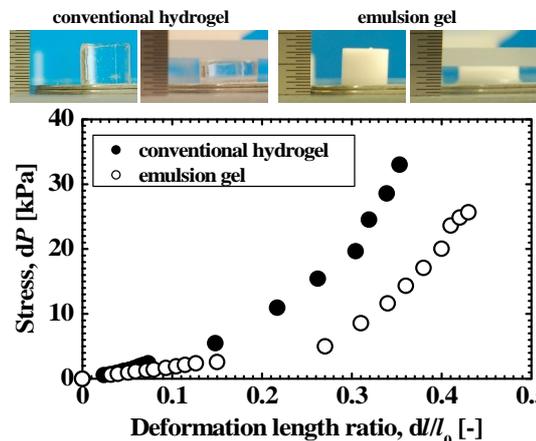


図 5 円柱状の EHPNA 内包エマルジョンゲルと均質ゲルに荷重を加えた時の、応力とゲルの長さの変化の割合 (初期のゲルの長さに対するゲルの長さの変化量) の関係

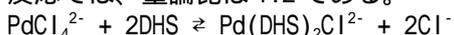
ったが、角が取れ丸みを帯び、それは均質ゲルで顕著であった。経時的にゲルの質量を測定すると、エマルションゲルの質量は数時間で数%減少した後は一定であったのに対して、均質ゲルの質量は経時的に減少し続けて3日の攪拌で16%減少した。柔軟なエマルションゲルは、耐摩耗性に優れていることが明らかとなった。

(2)DHS 内包エマルションゲル粒子を用いたPd(II)イオンの分離プロセス

本研究で提案した、沈降重合法および二流体微粒化法を組み合わせる方法で、ゲル粒子の製造に成功した。図6に、ガス流量1.6 dm³/minで作製したエマルションゲル粒子の粒子径分布と外観を示す。個数中位径1.22 mmでCV8.5%の単分散なゲル粒子が作製された。このゲル粒子を吸着実験に使用した。

図7に、種々のガス流速で作製したプレゲルエマルションの液滴径を示す。ガスを流さない場合のプレゲルエマルションの液滴径は、2.57 mmだった。ガスを流すことで液滴およびゲル粒子の微粒化に成功した。また、ガス流速で粒子径を制御できることが分かった。さらに、液滴にかかる力のつり合いから、液滴径を推算する手法を確立した。

DHS 内包エマルションゲル粒子のPd(II)イオンの吸着特性を述べる。この系の吸着平衡は、吸着量が液相の濃度にほとんど依存しない一定値のいわゆる直角平衡だった。平衡吸着量は0.20 mol/kg-wet gelであった。吸着したPd(II)イオンの物質質量とゲル粒子内のDHSの物質質量(ゲルの合成時の仕込み量)の比は、1:2.1であった。以下に示す、溶媒抽出法におけるPd(II)イオンとDHSの錯体形成反応では、量論比は1:2である。



エマルションゲルにおける錯体形成反応は、溶媒抽出法におけるそれと同様に起こっている。

回分吸着実験における吸着量の経時変化から、吸着速度を示す指標のゲル粒子内のPd(II)イオンの有効拡散係数が 2.2×10^{-12} m²/sと求められた。

図8に、エマルションゲル粒子の固定層を用いたPd(II)イオンの連続吸・脱着実験における流出液のPd(II)イオン濃度と体積の関係を示す。吸着操作では、一般的な破過曲線が得られた。脱着操作における流出液のPd(II)イオン濃度は供給液濃度以上となり、Pd(II)イオン水溶液の濃縮が達成された。濃度曲線の図積分より、吸着量は0.32 mmol、脱着量は0.34 mmolだった。また、仕込みのゲル粒子量に対して平衡吸着量から推算した吸着量は0.33 mmolであり、実際の吸・脱着量と概ね一致した。上述の吸着平衡と速度のデータを用いて、破過曲線を推算する手法を確立した。

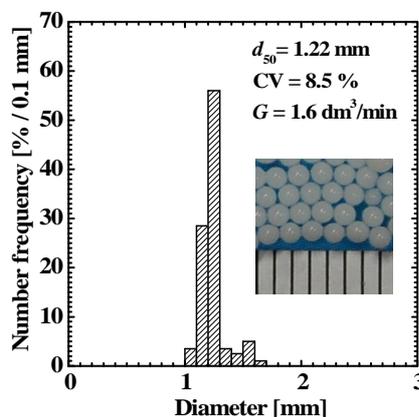


図6 DHS 内包エマルションゲル粒子の粒子径分布および外観

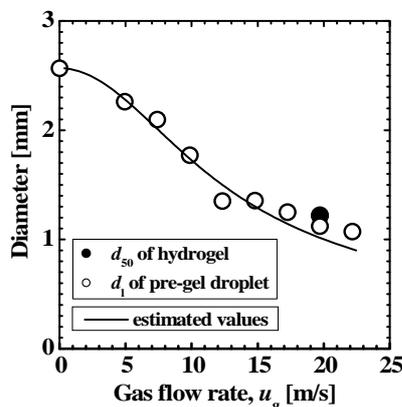


図7 種々のガス流速で作製したプレゲルエマルションの液滴径およびDHS 内包エマルションゲル粒子の平均粒子径

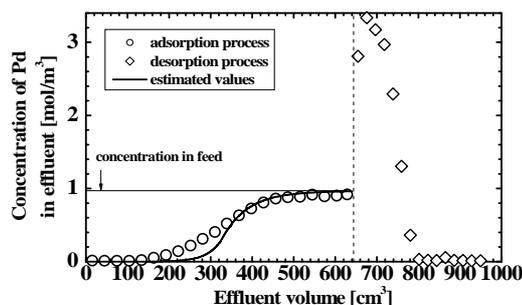


図8 DHS 内包エマルションゲル粒子の固定層を用いたPd(II)イオンの連続吸・脱着実験における流出液のPd(II)イオン濃度と体積の関係

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)

Hideaki Tokuyama, Gakuto Kato,
Temperature-swing adsorption process of
Au(III) ions using
poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel
beads prepared by sedimentation
polymerization combined with two-fluid

atomization, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 8215-8220 (2014), 査読有, DOI: 10.1021/ie500435w

Hideaki Tokuyama, Takuro Yoshida, Emulsion gel beads prepared by sedimentation polymerization using two-fluid atomization and their Pd(II) ion adsorption properties, Reactive & Functional Polymers, 73, 550-554 (2013), 査読有, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.12.006

Hideaki Tokuyama, Takuro Yoshida, Liangliang He, Preparation of novel emulsion gel adsorbents and their adsorption properties for heavy-metal ions, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 10270-10277 (2011), 査読有, DOI: 10.1021/la701492u

Hideaki Tokuyama, Nobuyuki Yazaki, Preparation of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel beads by circulation polymerization, Reactive & Functional Polymers, 70, 967-971 (2010), 査読有, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.10.004

〔学会発表〕(計 16 件)

徳山英昭, エマルションゲルおよび多孔質ゲルの開発, 第 23 回日本 MRS 年次大会, M-110-005, 万国橋会議センター, 横浜 (2013, 12, 10)

加藤岳人, 吉田拓郎, 徳山英昭, 抽出剤内包エマルションゲルの開発とレアメタルの吸着特性, 第 32 回溶媒抽出討論会, P-27, 名古屋大学 (2013, 11, 22)

Hideaki Tokuyama, Takuro Yoshida, Gakuto Kato, Application of emulsion gels for metal ion adsorption, International Soft Matter Conference 2013, POL-1415, Rome, Italy (2013, 9, 17)

徳山英昭, 加藤岳人, 二流体微粒化法を用いた感温性ゲル粒子の作製と金イオンの吸着特性, 第 62 回高分子学会年次大会, 3Pa107, 京都国際会館 (2013, 5, 31)

加藤岳人, 徳山英昭, 感温性ゲル粒子を用いた金イオンの温度スイング吸着プロセス, 分離技術会年会 2013, S4-P9, 日本大学 (2013, 5, 24)

加藤岳人, 徳山英昭, 二流体微粒化法を用いた感温性ゲル粒子の作製と金イオンの温度スイング吸着プロセスの構築, 化学工学会第 78 年会, R105, 大阪大学 (2013, 3, 17)

Hideaki Tokuyama, Takuro Yoshida, Preparation of novel emulsion gel beads for metal adsorption, 10th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, P-23, Kyoto (2012, 11, 8)

徳山英昭, 吉田拓郎, 抽出剤内包エマルションゲルビーズの開発と金属イオンの吸

着特性, 化学工学会第 44 回秋季大会, V326, 東北大学 (2012, 9, 21)

徳山英昭, 機能性高分子ゲルの製造と応用展開, 紛体操作に伴う諸現象に関する勉強会, 紛体工学会, 招待講演 1, 山喜旅館, 伊東市 (2012, 8, 2)

徳山英昭, 吉田拓郎, He Liangliang, 抽出剤内包エマルションゲルの開発と応用展開, 分離技術会年会 2012, S3-3, 関西大学 (2012, 6, 2)

徳山英昭, 吉田拓郎, He Liangliang, 抽出剤内包エマルションゲルを用いたレアメタルの吸着分離, 第 61 回高分子学会年次大会, 2Pe119, パシフィコ横浜 (2012, 5, 30)

Hideaki Tokuyama, Liangliang He, Takuro Yoshida, Preparation and swelling/mechanical properties of emulsion gel adsorbents, The 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2012), No. 219, Singapore (2012, 2, 23)

Liangliang He, Takuro Yoshida, Hideaki Tokuyama, Recovery of rare metal ions from an aqueous solution using novel emulsion gel adsorbents, The 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2012), No. 220, Singapore (2012, 2, 22)

吉田拓郎, He Liangliang, 徳山英昭, 新規な抽出剤内包エマルションゲルの開発と金属イオンの吸着特性, 化学工学会第 43 回秋季大会, P2D15, 名古屋工業大学 (2011, 9, 15)

Hideaki Tokuyama, Shuji Sakohara, Application of polymer gels for adsorption of heavy metal ions, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), MACR603, Honolulu, USA (2010, 12, 17)

吉田拓郎, 矢崎将崇, 徳山英昭, 巡回攪拌重合法によるミリオーダー球状高分子ゲルの作製, 化学工学会第 42 回秋季大会, WA2P23, 同志社大学 (2010, 9, 7)

〔図書〕(計 1 件)

徳山英昭, エマルションゲルおよび多孔質ゲルの開発, 「ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発」, 第 1 章 第 5 節, pp. 25-27, 技術情報協会 (2013)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.tuat.ac.jp/~tokuyama/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳山 英昭 (TOKUYAMA, Hideaki)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 10363029