

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23656569

研究課題名（和文）

超音波によるナノエマルジョンを利用したレアメタル回収の新技術への挑戦

研究課題名（英文）

Development of microextraction technique for recovery of rare metal by ultrasound

研究代表者

安田 啓司 (YASUDA KEIJI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80293645

研究成果の概要（和文）：レアメタルを回収するために、超音波を利用した新しい溶媒抽出プロセスを開発した。(1)エマルジョン化には凝集時間等を考慮すると20kHzの照射が適切であった。(2)液滴凝集には、ゼータ電位が0に近いクロロホルムが適している。周波数が高い4.8MHzを用いてエマルジョンに間接照射し、ガラス容器を傾けると凝集時間が短縮された。(3)本手法より5分でガリウムの抽出率はほぼ100%となり、従来法よりも操作時間が短縮された。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the solvent extraction process for the recovery of rare metal, the effect of ultrasound was investigated. (1) Considering the coalescence time of droplets, ultrasonic irradiation at 20 kHz was suitable for emulsification. (2) Chloroform droplets were easy to coalesce because those zeta potentials were close to 0. The coalescence time was short when the ultrasonic frequency was 4.8 MHz and ultrasound was indirectly irradiated to a tilted glass vessel. (3) The extractability of gallium became 100 % after total ultrasonic irradiation time of 5 minutes. The extraction time was shorter than that of conventional method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、リサイクル工学

キーワード：有価物回収・レアメタル

## 1. 研究開始当初の背景

低炭素化社会の実現に向けて、レアメタルを使用するLED、太陽電池パネルなど省CO<sub>2</sub>排出型機器の需要が伸びている。レアメタルを輸入できない場合、日本では電子基板からのレアメタル回収をしなければ、省CO<sub>2</sub>排出型機器の生産が不可能になる。レアメタルの回収法として、溶媒抽出法があるが、多量の有機溶媒を必要とし、回収率が悪い、ほとんど使用されていない。

申請者は、かねてより超音波霧化による分離など超音波を利用したプロセスの開発研究に取り組んでいる。水と油の混合物に超音波

照射した際に乳化すること、微粒子懸濁液に超音波照射すると定在波に粒子が捕捉されることから本技術を着想した。

## 2. 研究の目的

本研究開発では、水相-有機相の2相溶液に超音波を照射した際のナノエマルジョン化、および凝集化作用を駆使して、レアメタルを高速度かつ高回収率でリサイクルする革新的な新技術の開発に挑戦する。具体的には、レアメタル水溶液に金属抽出剤を含有した有機溶媒を微量添加し、進行波型の超音波を照射することにより、金属抽出剤をナノエ

マルション化し、レアメタルを金属抽出剤へ移動させる。さらに、定常波型の超音波照射により、ナノエマルジョンを凝集・相分離させ、レアメタルを回収するものである。研究期間内に、ナノエマルジョン形成の条件・メカニズム、レアメタルの回収能力について明白にすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 図 1 にエマルジョン化の装置概要を示す。使用した超音波装置は主に 2 種類で、20 kHz の低周波照射にはホーン型 (Sonifier 450D、BRANSON) を、500 kHz 以上の高周波照射には平板型の振動子 (本多電子 (株) 製) を使用した。エマルジョン化では蒸留水 20 mL にクロロホルムを 0.4 mL 添加し、超音波を直接的に照射した。油滴径分布は光散乱法により測定した。

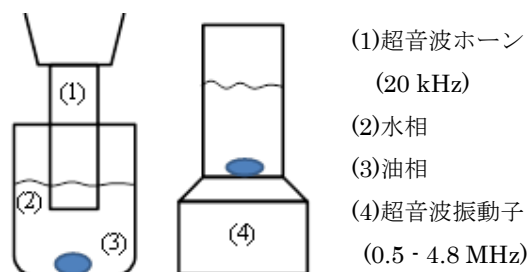


図 1 エマルジョン化の装置

(2) 図 2 にエマルジョン化・凝集の実験装置の概要を示す。蒸留水 20 mL に有機物質を 0.4 mL 添加し、エマルジョン作製のためにホーン型振動子を用いて、20 kHz の低周波超音波を試料に直接的に照射した。印加電力 40 W で 30 秒間照射して得られたエマルジョンを厚さが 0.6 mm、内径が 15、20、25 mm、高さがそれぞれ 100、55、35 mm の 3 種類のガラス製容器に移した。これを 0.5-4.8 MHz の PZT 超音波振動子を槽底面に取付けた装置内で、ガラス底面が振動子から 30 mm の位置になるように設置した。ファンクションジェネレーターとアンプを用いて、印加電力 0-10 W で超音波を間接的に照射した。白濁したエマルジョンの状態から、油滴が凝集、沈降して上澄み液が透明になるまでの時間を測定し、それを凝集時間とした。有機物質にはクロロホルム (CF)、1,2-ジクロロエタン (DCE)、p-ブロモトルエン (BT)、ブロモベンゼン (BB)、1,2-ジブromoエタン (DBE) を用いた。

(3) 混合・分離のプロセスを組み合わせ、銅あるいはガリウムの抽出実験を行った。水相は 10 ppm のガリウム水溶液とし、油相は抽出剤の 8-キノリノールを溶解した (50 mmol/L) クロロホルム溶液を使用した。水相のガリウム濃度を呈色試薬 PAR を用いて吸光

度から求めた。試料の pH は塩酸及び水酸化ナトリウムによって調整した。最後に同条件のガリウム抽出系を用いて、スターラーによる機械攪拌 (390 rpm) と本手法の操作時間の比較を行った。

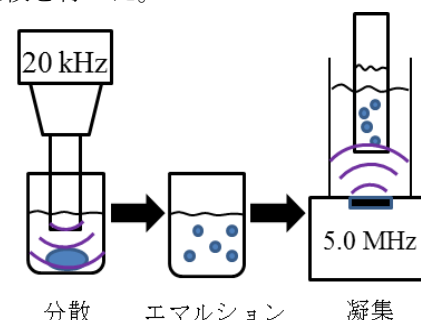


図 2 エマルジョン化・凝集の装置

### 4. 研究成果

(1) 図 3 に超音波で作製したエマルジョンの油滴径分布を示す。またメジアン径を表 1 に示す。20 kHz の照射は印加電力 40 W で 1 分間、500 kHz は 10 W で 3 分間行った。超音波によるエマルジョン化は低周波の 20 kHz で効果が大きく、500 kHz 以上の高周波ではあまり分散効果が得られなかった。しかし 20 kHz で作製したエマルジョンに 500 kHz を照射すると、メジアン径が 23.3  $\mu\text{m}$  から 0.47  $\mu\text{m}$  に小さくなる。このことから 20 kHz の低周波と 500 kHz の高周波では試料への作用が異なると推測される。試料のエマルジョン化は低周波ほど強くなるキャビテーションの衝撃波によって起こり、更なる微細化は高周波の大きな振動加速度によって進むと考えられる。なお、表 1 に示した凝集時間は後述する凝集の最適条件 (4.8 MHz、10 W) で行ったもので、油滴径が小さくなる分、凝集に時間が掛かる。操作時間等を考慮すると抽出の際は 20 kHz のみの照射が適切である。

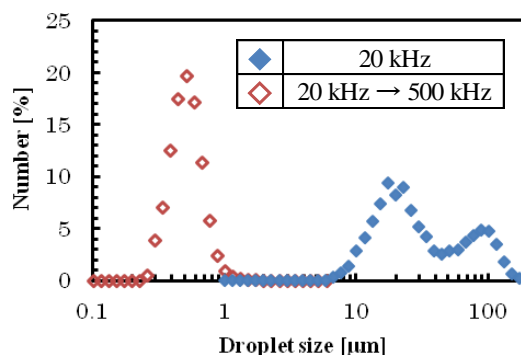


図 3 エマルジョンの油滴径分布

表 1 液滴径と凝集時間

Ultrasound irradiation condition	Median size [ $\mu\text{m}$ ]	Aggregation time [min]
20 kHz	23.3	3
20 kHz → 500 kHz	0.47	10

(2) 始めに直接照射で油滴の凝集を試みたが、どの周波数でも凝集効果は得られなかった。これは超音波の吸収による液流れ（音響流）が溶液を攪拌し、油水分離を阻害したためと考えられる。間接照射にすることで、音響流の影響を弱めたところ、凝集効果が得られた。またガラス製小瓶を斜めに水浴させたことで、凝集した油滴を一箇所に集め、油滴の再分散を防いだ。

図4は様々な周波数の超音波を10 Wで間接照射した際に、試料の凝集に要した時間を示す。溶媒にはクロロホルムを用い、試料体積を5cm<sup>3</sup>とした。周波数が高くなるほど、凝集時間が短くなる。また図5は周波数を4.8 MHzに固定し、印加電力を変えた時の凝集時間を示す。この範囲では印加電力が大きくなるほど、凝集時間が短くなる。これらの説明をするために超音波が形成する定在波中での粒子が受ける力を考える。この力には腹または節に向かう力と粒子同士で引き合う力の2種類があり、どちらも周波数とエネルギー密度に正の相関性がある。このことから、周波数と印加電力が大きくなると油滴を凝集させる力が強くなり、凝集に要する時間が短くなると考えられる。

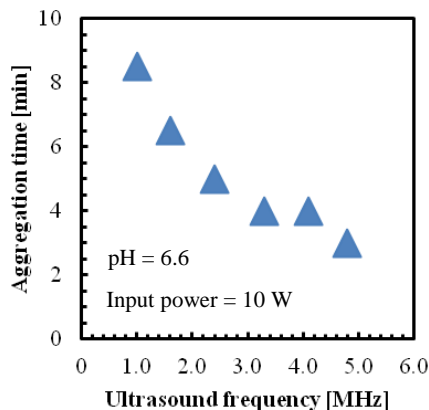


図4 液滴凝集時間に及ぼす周波数の影響

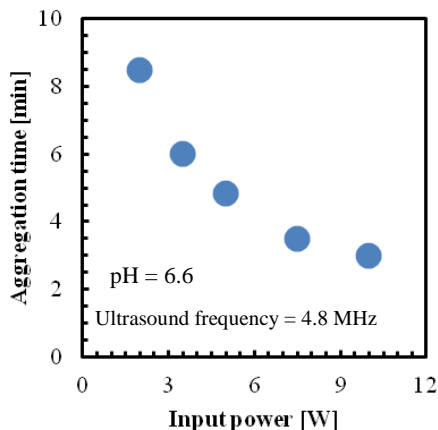


図5 液滴凝集時間に及ぼす印加電力の影響

図6にクロロホルムにおける凝集時間に及ぼすガラス製容器の内径の影響を示す。試料体積を5cm<sup>3</sup>とした。内径15 mmの時に最も凝集しやすい。内径20、25 mmの時には油滴が凝集・沈降しても溶液は完全には透明にならなかった。音響シミュレーションソフト（COMSOL）を用いて、ガラス容器内の音圧分布を解析した結果、内径15 mm以外の時は容器の壁面近傍に音圧の低い部分が広く見られた。これは4.8 MHzの超音波は指向性が高く、振動子の直径が14 mmなので、内径15 mmの容器内部には、試料全体に超音波が照射されるためである。

図7にクロロホルムにおける凝集時間に及ぼすガラス製容器角度の影響を示す。容器の角度を5-15°傾けた状態で超音波を照射したところ、5°傾けた時に凝集時間が最も短くなる。これは音響流による混合が小さくなること、超音波が試料全体に照射されること、油滴が一ヶ所に固まって成長するため周囲の微小な油滴を巻き込みやすいことが理由として挙げられる。

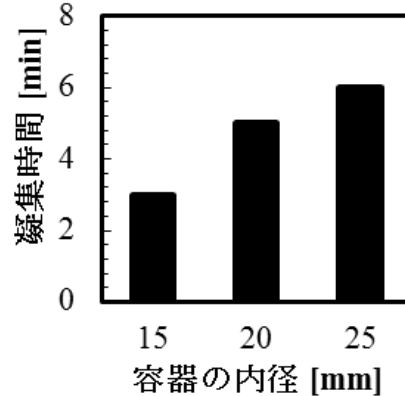


図6 凝集時間に及ぼす容器内径の影響

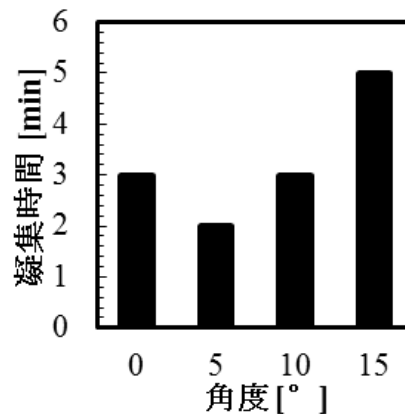


図7 凝集時間に及ぼす容器角度の影響

図8に様々な有機物質を用いた時の凝集時間に及ぼす試料体積の影響を示す。すべての有機物質において、体積が増加するにつれて凝集時間は長くなる。これは試料体積が増えるほど試料上層において、照射された超音波

が吸収され、定在波の音圧が低くなるためと考えられる。また、凝集時間は有機溶媒の種類によって大きく異なる。

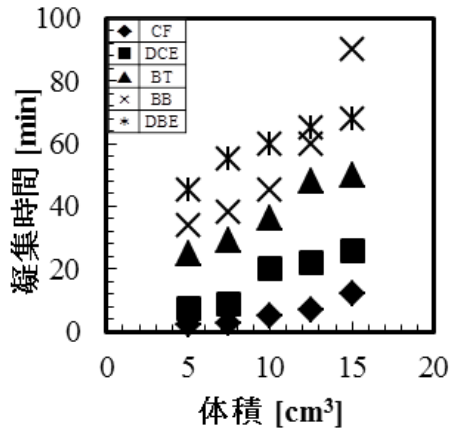


図8 凝集時間に及ぼす試料体積の影響

有機物質による凝集時間の違いを考察するために、油滴のゼータ電位を電気泳動法で測定（株 日本ルフト、Model 502）した。図9に油滴の凝集時間に及ぼすゼータ電位の影響を示す。試料体積は5 cm<sup>3</sup>とした。ゼータ電位の絶対値が高くなるほど凝集時間が長くなる。特に -30 mV を超えたところから凝集しにくくなることがわかった。

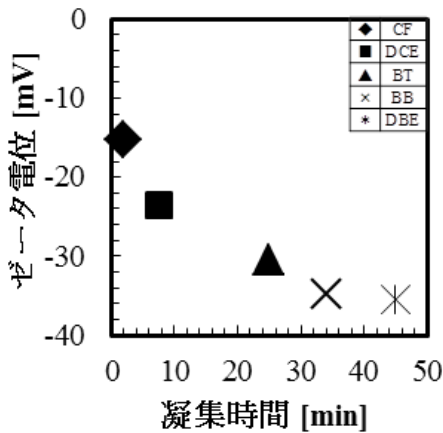


図9 凝集時間に及ぼすゼータ電位の影響

光散乱粒度分析装置（HORIBA、LA-920）を用いてエマルションの粒子径を測定した結果を表2に示す。ゼータ電位が低いほど、油滴同士が互いに合一して油滴径が大きくなり沈降しやすいため、超音波による凝集時間が短くなることが明らかとなった。

また塩酸によって pH を調整したクロロホルム溶液を用いて、凝集時間に及ぼす試料 pH の影響を検討した。pH の減少に伴い、凝集時間は短くなった。これは pH が低いほど油滴のゼータ電位が低くなるためである。

表2 エマルションの粒子径

溶媒名	ζ 電位 [mV]	平均径 [μm]	油滴質量/個 [10 <sup>-12</sup> g]
CF	-15.2	3.92	371.67
DCE	-23.6	3.80	285.62
BT	-30.4	2.98	155.05
BB	-34.9	1.88	41.40
DBE	-35.5	0.89	6.40

(3) 有機物質を変えて抽出率を測定した結果、クロロホルムの抽出率が最も高かった。図10にガリウムの抽出率に及ぼす pH の影響を示す。試料にはクロロホルムを用い、体積を5 cm<sup>3</sup>とした。本手法ではガリウムは pH = 5 以上でほぼ抽出率 100 %となる。低い pH で抽出率が低下するのは、金属と抽出剤の反応によるキレート錯体が形成しにくくなるためと考えられる。すなわち有機相中で溶解したキレート抽出試薬 HR と n 価の金属カチオンの水和種 M<sup>n+</sup>が反応して、キレート錯体 MR<sub>n</sub>が生成し、有機相中に抽出される総括の平衡は(1)式のようになるためである。

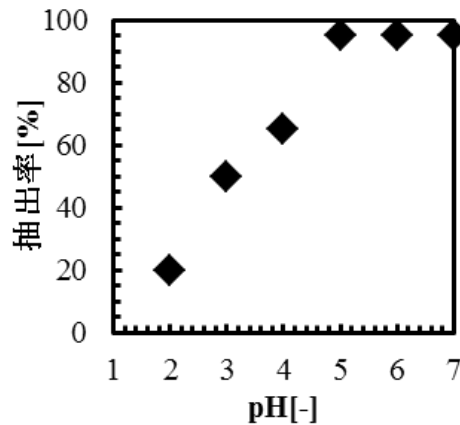


図10 ガリウム抽出率に及ぼす pH の影響

図11にスターラーによる機械攪拌と超音波での操作時間の比較を示す。操作時間とは分散時間と凝集時間の和である。攪拌速度を400 rpmとした。試料はクロロホルムを用い、体積は5 cm<sup>3</sup>、pH = 5とした。超音波による操作では油滴を細かく分散させるため、2相の接触効率が良く、かつ凝集を促進できるので全体的な操作時間を短縮することができることが明らかとなった。

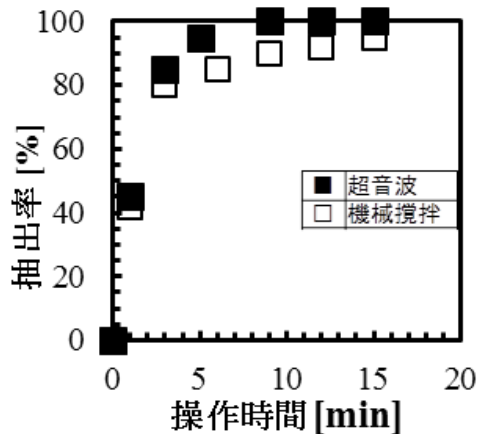


図 11 機械攪拌との抽出率の比較

### 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 1 件)

① K. Yasuda, S. Nakayama, Y. Asakura, Characteristics of Nanoemulsion Prepared by Tandem Acoustic Emulsification at a High Frequency, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol.45, 2012, pp. 734-736, DOI:<http://dx.doi.org/10.1252/jcej.12we057>

[学会発表] (計 4 件)

① 安田啓司、大蔵理佐、朝倉義幸、金継業、超音波による油滴の分散・凝集とレアメタルへの応用、第 21 回日本ソノケミストリー学会、2012 年 11 月 10 日、明治大学

② 大蔵理佐、安田啓司、朝倉義幸、金継業、超音波による油滴の分散・凝集を利用した

レアメタルの回収、化学工学会第 44 回秋季大会、2012 年 9 月 21 日、東北大学

③ K. Yasuda, S. Nakayama, Y. Asakura, J. Jin, Dispersion and coalescence of oil droplet under ultrasonic field, The International Workshop on Advanced Sonochemistry, 2011 年 11 月 3 日、名古屋大学

④ 中山慎悟、安田啓司、朝倉義幸、超音波によるエマルジョン化とレアメタル回収への応用、化学工学会第 43 回秋季大会、2011 年 9 月 14 日、名古屋工業大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L10/>

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 啓司 (YASUDA KEIJI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80293645

(2) 研究分担者

香田 忍 (KODA SHINOBU)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10126857

(3) 連携研究者

なし