乳化型液膜による金属の分離*

中 塩 文 行**・後 藤 雅 宏**

Separation of Metal by Liquid Surfactant Membranes

Fumiyuki NAKASHIO and Masahiro GOTO

1. は じ め に

膜を用いる分離法が今や重要な分離技術として広い分野で利用されていることは周知のとおりである。近年、さらに高度な分離機能を有する膜を開発しようとする多くの試みがある。1960年代に誕生した液膜も早い時期におけるこのような試みの成果の一つであると言える。

液膜による分離法が最初に提案されたのは、1960年に Scholander¹⁾ によって行われたヘモグロビン溶液からなる液膜による酸素の促進輸送に関する研究であろう。しかし、液膜による分離法が工業的にも利用できる分離法として注目されるようになったのは、1968年の Li による乳化型液膜の発見²⁾ および1971年の Cussler によるモネンシンを担体として含む液膜におけるナトリウムの能動輸送に関する研究³⁾ を発端とした先駆的な一連の研究に負うところが大きい。これらの研究を契機にして1970年代後半から現在まで、種々の液膜が提案されるとともに、工業廃水処理あるいは湿式製錬の各分野で実用化を目指した研究が行われ、現在、実用化の段階を迎えてい

る。さらに最近では分離対象が金属イオンばかりではなく、アミノ酸、有機酸等も検討されるようになった。これらについては多くの総説⁴⁾ にも紹介されているので、本稿では、乳化型液膜による金属イオンの分離に話題を絞り、著者らが行ってきた研究を中心に、この分野の最近の動向を紹介する。

2. 乳化型液膜による分離法の実用化の現状

2.1 液膜の形態と膜透過機構

液膜とは、原料側液相と回収側液相の2相間にこれと全く溶け合わない液相を薄膜状に形成し、両液相を分離して混合しないようにするものである。本稿で取扱う乳化型液膜は金属イオンの分離を目的としているので、液膜相は金属イオンの抽出剤を含む有機相から成り立っており、原料側液相は種々の金属イオンを含む水溶液であり、回収側液相は逆抽出剤を含む水溶液である。

安定な液膜の形態として第1図に示す3種類の液膜がある。バルク液膜は基礎研究によく用いられているが、膜面積が小さいために実用的ではない。含浸型液膜は疎

図1 液膜の形態

* 平成2年6月21日本会第84回例会において発表 ** 九州大学工学部合成化学科。
平成2年4月21日受理。

図2 乳化型液膜による銅イオンの分離濃縮機構

図3 乳化型液膜操作の模式図 (a) および
廃水中の金属回収プロセス (b)

水性多孔質高分子膜に抽出剤を含む有機相を含浸させたものであり、中空糸あるいはスパイラル型モジュールとすることにより大きな膜面積が得られる。乳化型液膜は、油性界面活性剤の助けを借りて油中水型 (W/O 型と略記) エマルジョンを作成し、これを原料側液相 (外水相) 中にエマルジョン滴として分散することによって得られる。乳化型液膜は含浸型液膜に比較して大きな膜面積が得られ、現在実用化されている唯一の液膜形態である。

第2図は乳化型液膜による銅イオンの分離濃縮機構を膜式的に示したものである。エマルジョン滴中の回収側液相 (内水相) は直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ の微小水滴として有機相 (液膜相) 中に分散している。有機相中には銅イオンを選択的に抽出する抽出剤が含まれており、外水相とエマルジョン滴との界面で抽出された銅は液膜相を拡散して有機相と内水相との界面に達し、そこで逆抽出されて銅イオンとして内水相中に分離濃縮される。抽出剤として酸性抽出剤を用いる場合には、外水相側の水素イオン濃度を抽出反応を起こり易いように低く保ち、内水相側の水素イオン濃度を逆抽出反応が起こり易いように高く保つことにより、銅イオンは内水相中に濃縮される。この場合、酸性抽出剤は陽イオン交換体として働くために銅イオンの輸送と同時に内水相から外水相へ水素イオンが輸送される。したがって、内/外水相の水素イオン濃度差が有する化学ポテンシャルを利用して、銅イオンが内水相に濃縮されたことになる。

2.2 乳化型液膜による金属イオン分離プロセスの実用化の現状

1970年代後半から1980年代前半にかけて実用化を目指した研究が主として金属イオンの分離プロセスについて行われた。例えば、銅の湿式製錬^{5,6)}、湿式リン酸からのウランの回収⁷⁾ および廃水中からの各種金属の回収⁸⁻¹⁰⁾ などが試みられた。なかでも、ビスコースレーヨン製造プラント中の紡糸工程における廃水中から亜鉛を回収再利用するために、オーストリアで1986年5月に運転された乳化型液膜プロセスは、液膜の実用化に成功した最初の例と言えよう。

第3図には、世界で最初に液膜の実用化に成功したMarrらの亜鉛回収プラントのフローチャートを示し

た¹⁰⁾。第3図に示すように、亜鉛回収プロセスは、(I) W/O 型エマルジョンを調製する乳化工程、(II) このエマルジョンを原料液中に分散させて、目的の亜鉛イオンを抽出する抽出工程、(III) 抽出終了後、エマルジョンを内水相(回収相)と液膜相に分離するための解乳化工程から成り立っている。実際の抽出塔は内径 1.6 m、有効塔高 10 m の攪拌機を備えた抽出塔で、担体はビス-2-エチルヘキシルジチオリン酸、内水相は30%硫酸水溶液、原料処理速度 75 m³/h である。界面活性剤としては、ポリアミン系の界面活性剤が使用されている。特に界面活性剤は、上記の乳化型液膜操作の全工程において重要な役割を演じており、使用する界面活性剤の選択によって乳化型液膜プロセスの成否が決定されると言っても過言ではない。そこで本稿では、本プロセスにおける界面活性剤の役割を中心に、(i) 乳化型液膜の安定性、(ii) 金属イオンの膜透過速度および選択性、(iii) 解乳化特性の3つの観点から、さらに詳細に述べることにする。

3. 乳化型液膜による分離プロセスにおける界面活性剤の役割

3.1 乳化型液膜の安定性と界面活性剤

乳化型液膜操作において最も重要なことは、安定な液膜（エマルション）を得ることであるのは言うまでもない。従って乳化型液膜の発見以来、液膜の安定性に関する多くの基礎的研究が行われた。しかし、これらの研究のほとんどが、界面活性剤濃度、液膜相の粘度、水相と有機相の体積割合等、エマルション作成条件の検討であり、エマルションの安定性に本質的な役割を果たすと考えられる界面活性剤の開発に関する研究はほとんど行われていなかった^{12,13)}。

そこで著者らは、従来から乳化型液膜によく利用されている市販界面活性剤 a) Span80 や b) ポリアミンに代わる界面活性剤として第4図の c, d) に示すような疎水性に長鎖アルキル基を2本導入した一連の界面活性剤を合成し、液膜の安定性について検討した^{14,15)}。第5図は、液膜の安定性について上記4種類の界面活性剤を用いて、その濃度依存性を検討した結果である。図中の k_b は回分式攪拌槽における膜破壊速度定数であり、膜破壊率 ε の経時変化より求められる。なお、膜破壊率 ε は、エマルジョンの内水相にあらかじめ加えられている硝酸ニッケルが膜破壊により外水相に流出する量を測定することによって求められる。第5図の結果より、疎水性に長鎖アルキル基を2本有する界面活性剤は、従来の市販界面活性剤に比較して、1/10~1/20程度の極めて低濃度で、安定な液膜を形成することがわかる¹⁶⁾。これは2本鎖型の界面活性剤が1本鎖型に比べて界面吸着能力が大

a) Span 80 (major component: sorbitan monooleate)

b) Polyamine

c) 2R-L-Glu-Rib (2R-GE)

d) $2R'N^+2Cl^-$ (2R'-QA)

図4 乳化型液膜に用いる界面活性剤の構造式

図5 乳化型液膜の安定性に及ぼす界面活性剤の影響

きく、また、界面配向性に優れているためと推察される。

疎水部に 2 本の長鎖アルキル基を有する一連の両親媒性化合物が水中で、生体膜類似の分子集合体である二分子膜を形成することが知られているが¹⁷⁾、エマルジョンの安定性はこのような観点から二分子膜形成能と関連があることが推察される。

また、第5図の結果より、いずれの場合も界面活性剤濃度の増加とともに安定性は増すが、ある濃度（これを臨界面活性剤濃度 C_{sc} と呼ぶ）以上で液膜の安定性は一定になることがわかる。従って、この濃度が界面活性剤の必要最少量を表す臨界濃度と言うことができ、界面

活性剤の液膜安定化能力の目安ともなっている。筆者らは、第4図に示した合成界面活性剤について、この濃度が次式で表せることを明らかにした¹⁵⁾。

$$C_{sc} = 6\phi_{wi}/(1-\phi_{wi})d_p S_{sf} \quad (1)$$

これは、液膜の安定化のためには界面活性剤分子がエマルジョンの形成する油-水界面を単分子膜で覆う量だけ必要であると仮定して求めた式であり、臨界濃度は、エマルジョンの内部水滴径 d_p 、界面張力の測定より求まる界面活性剤の被覆面積 S_{sf} 、エマルジョン中の水の割合 ϕ_{wi} より知ることができる。

3.2 乳化型液膜による金属イオンの抽出速度と界面活性剤

金属イオンを選択的に膜透過させるために液膜中に加えられる担体としては工業用抽出剤が用いられる。工業用抽出剤は、水相中への溶解損失を避けるために導入された長鎖アルキル基などの疎水部と金属に配位するための親水部を有しており界面活性を示すものが多い。このような抽出剤と金属イオンの錯体形成反応については、既に多くの研究が行われ、反応は水相-有機相界面で起こることが明らかにされている。従って、乳化型液膜を安定化させるために用いる界面活性剤は、この界面反応速度に大きな影響を及ぼすことが推察される。例えば、溶媒抽出法において代表的な銅の抽出剤である LIX65N の活性成分、2-ヒドロキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム (E-HNBPO あるいは HR と略記) を用いて銅イオンを抽出する場合、有機相に市販界面活性剤 Span80 を 1wt% 添加すると、抽出速度が無添加の場合の1/10に低下することが報告されている¹⁸⁾。従って、抽出速度の観点から見れば、用いる界面活性剤は少量の添加で安定な液膜を形成するものが望ましいことになる。そこで、著者らは、第4図に示した合成界面活性剤の中で、最も低濃度で安定な液膜を与えたジオレイルグルタミン酸エステルリビトール ($2C_{18}\Delta^9GE$ あるいは S と略記) を用いて乳化型液膜による銅イオンの抽出機構を定量的に検討した。その結果、乳化型液膜による銅イオンの抽出速度 R が次式で表せることを明らかにした¹⁹⁾。

$$R = \frac{K_f C_{HR}^2 \cdot C_{Cu} / C_H}{1 + K_{HR} C_{HR} + K_S C_S} = k_f' \cdot C_{Cu} / C_H \quad (2)$$

ここで C_{HR} 、 C_S 、 C_{Cu} 、 C_H は、それぞれ有機相中の担体、界面活性剤、水相中の銅イオン、水素イオン濃度である。また、 K_S 、 K_{HR} はそれぞれ界面活性剤および担体の吸着平衡定数である。式中の k_f は、それぞれの界面活性剤によって決まる総括の反応速度定数であり、具体的に k_f ($2C_{18}\Delta^9GE$) = 0.9×10^{-6} 、 k_f (Span80) = 2.1×10^{-6} 、 k_f (polyamine) = 1.1×10^{-5} [m⁴/mol · s] と求められている。これらの速度定数の違いは、界面における界面活性剤の分子配向性を反映しているものと思われる。さらに、担

体、界面活性剤濃度が一定の条件下においては見掛けの反応速度定数 k_f' を用いて (2) 式のように表せる。

さて、これまで乳化型液膜において液膜形成あるいは液膜安定化のために必要不可欠であった界面活性剤は、多かれ少なかれ抽出速度の低下をもたらすことが明らかとなっている。また、液膜を挟む両水相のイオン強度の差に基づく浸透圧により、液膜を通して水の浸透が生じ、エマルジョン相の膨潤が起こる。これら为了避免するために抽出速度を加速することが考えられる。著者らは、第6図の e)-i) に示すようなリン酸、スルホン酸、カルボン酸型の油溶性アニオン性界面活性剤を新たに合成し、乳化型液膜による銅イオンの抽出におよぼすこれらの添加効果について検討した²⁰⁾。その結果を第7図に示した。いずれのアニオン性界面活性剤もそれ自身には抽出能力はないが、リン酸、スルホン酸型の界面活性剤を添加することによって、抽出速度が加速されることがわかる。さらに第8図には、見掛けの反応速度定数と上記アニオン性界面活性剤の添加量との関係を示した。この図から明らかのように、リン酸型、スルホン酸型のアニオン性界面活性剤の添加によって最大5倍程度の加速効果が得られることがわかる。しかしながら、カルボン酸型の界面活性剤の添加によっては抽出速度の変化は観察されな

図6 乳化型液膜に用いる新しい界面活性剤の構造式

図7 乳化型液膜による銅イオンの抽出速度に及ぼすアニオン性界面活性剤の添加効果

図8 界面反応速度定数に及ぼすアニオン性界面活性剤の影響

かった。第9図には、第6図 i) で示される両性界面活性剤 2C₁₈GEC₂QAC₂PA を用いた結果の一例が示されている²¹⁾。この界面活性剤は単独で安定な乳化型液膜を形成することができ、しかも抽出速度が速いという利点を有している。このような抽出速度の増大は水相-有機相界面における銅イオンとアニオン性界面活性剤の静電的な相互作用に基づく金属イオンの濃縮効果によるものであるためと推察される。

3.3 乳化型液膜による希土類金属の抽出特性と界面活性剤

図9 乳化型液膜による銅イオンの抽出速度に及ぼす界面活性剤の影響

以上の結果は、抽出剤として LIX65N の活性成分である E-HNBPO を用いて銅イオンを抽出した場合であるが、乳化型液膜による金属イオンの抽出速度あるいは分離性能におよぼす界面活性剤の影響は、抽出する金属の種類と用いる抽出剤によって大きく異なる。例えば、最近、高機能性材料としての需要が急速に高まっている希土類金属イオンを抽出する場合、一般に酸性リン酸エステル型の抽出剤が利用される。第10図に、代表的な希土類金属鉱石の一つであるバストネサイト鉱石からの軽希土類金属の分離を目的として、抽出剤に ジ-2-エチルヘキシルホスホン酸モノエステル (商品名 PC-88A) を用いた乳化型液膜による La と Nd の抽出分離実験の結果を示した。これより分かるように、用いる界面活性剤が異なるだけで、抽出速度や分離性能が大きく変化する。これまで得られた結果より、一般に酸性リン酸抽出剤を用いる金属イオンの抽出においては、第6図 h) に示すようなカオチン性の界面活性剤を用いると、非イオン性の界面活性剤を用いる場合に比べ抽出速度が加速されることが明らかとなっている²²⁾。これは、界面で起こる金属イオンと抽出剤の錯体形成反応において、カオチン性界面活性剤がリン酸系抽出剤を静電的相互作用により界面に濃縮するためであると推察される。

さらに、PC-88A を担体として用いた乳化型液膜による希土類金属の抽出速度は以下の式で表せることが明らかにされている²²⁾。

図10 乳化型液膜による希土類金属の抽出に及ぼす界面活性剤の影響

表 1 乳化型液膜による La と Nd の抽出速度および分離係数に及ぼす界面活性剤の影響

界面活性剤	抽出速度定数 Kf		分離係数 β (Nd/La)
	La	Nd	
2C ₁₈ Δ ⁹ GE	1.0×10 ⁻⁶	4.1×10 ⁻⁶	4.1
Span80	—	—	4.0[23]
2C ₁₈ Δ ⁹ GEC ₂ QA	2.3×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁴	7.0

$$R = \frac{k_f C_{(HR)2}^3 \cdot C_{Ln} / C_H^3}{K_{(HR)2} C_{(HR)2} + K_S C_S} \tag{3}$$

ここで、 $C_{(HR)2}$ は担体 PC-88A の 2 量体濃度、 C_{Ln} は外水相中の希土類金属イオン濃度である。第 1 表には、3 種類の界面活性剤を用いて調製した乳化型液膜により La と Nd を抽出した場合の速度定数 k_f と両金属間の分離係数 β を示している。この結果からも、希土類金属の抽出においては、カチオン性の界面活性剤が抽出速度および分離性能とも優れていることが分かる。

3.4 W/O 型エマルションの解乳化特性と界面活性剤

乳化型液膜による分離プロセスの最終工程である W/O 型エマルションの解乳化法としては、高速遠心分離法、加熱法などの物理的手法のほか、相転移法や凝集沈殿法などの化学的手法がある。しかしながら、1977 年の Martin らの報告以来²⁴⁾、液膜相の繰り返し使用が可能であり、しかもエネルギー効率の観点から優れている電氣的解乳化法が最適であると考えられている。実際、オーストリアにおける亜鉛回収の実プロセスにおいても、電氣的解乳化装置が用いられており、消費電力も 0.5～5 kWh/m³-エマルション程度と小さいことが報告されている²⁵⁾。

著者らは、第11図に示すような連続式の管型解乳化装置を試作し、種々の組み合わせで調製した W/O エマルションの電氣的解乳化実験を試みた²⁶⁾。電極はガラスで被覆された銅線が用いられ、電圧調製器、高圧用トランスによって、1～15 kV (60 Hz) の交流高電圧が自由に印加できるようになっている。定量ポンプにより解乳化器④に送られてきた W/O エマルションは、間隙 5.5 mm の円環状部分を流れて連続的に解乳化される。

第12図は第 4 図に示した 4 種類の界面活性剤を用いて

図11 連続式管型解乳化装置

図12 未解乳化率に及ぼす印加電圧の影響

解乳化実験を行った場合の未解乳化率 Z と印加電圧 E の関係を示している。いずれの界面活性剤を用いた場合も印加電圧の増加とともに未解乳化率は減少するが、用いる界面活性剤によって解乳化速度が大きく異なることが分かる。また図中の点線は、それぞれのエマルジョンにおける限界の解乳化率であるが、市販界面活性剤に比べて合成界面活性剤を用いた場合は、99.5%以上の解乳化率を達成でき有機相中の水の残留率が極めて少ない。また、未解乳化率と印加電圧の関係は次式で表すことができる。図中の実線は式(4)に基づく計算結果である。

$$Z^2 = 1 - 2kE/\phi_{w,o}^2 \quad (4)$$

(但し, $k = k'd_p^3\theta/\mu_{oil}^{3.2}$)

ここで、 $\phi_{w,o}$ はエマルジョン相中の内水相の体積分率、 d_p は内水滴の直径、 θ は解乳化装置内におけるエマルジョン相の滞留時間、 μ_{oil} は有機相の粘度、 k' は定数である。

4. おわりに

乳化型液膜は、既に実用プラントとして稼働した実績があり、現在さらにスケールアップしたプラントの建設が予定されている。しかしながら、乳化型液膜による分離操作をさらに広い分野で利用できる工業的分離操作として確立するためには、まだ多くの解決すべき問題が残されている。特に界面活性剤は乳化型液膜の全工程において重要な役割を演じており、それぞれの分離目的に応じた最適な界面活性剤の開発が望まれる。

最近では、液膜の応用分野も、レアメタル、貴金属、生体関連物質とその分離対象もより付加価値の高い物質へと拡大しつつある。さらに、担体として逆相ミセル、マイクロエマルジョンといった分子集合体の利用も試みられているが、このような研究は緒についたばかりと言える。今後、さらに液膜プロセスが特色ある分離操作として発展していくことを期待したい。

引用文献

- 1) P. F. Scholander: Science, **131**, 585 (1960).
- 2) N. N. Li: US Pat., 3410794 (Nov. 12, 1968).
- 3) E. L. Cussler: AIChE J., **17**, 1300 (1971).
- 4) 例えば最近の総説としては以下のものがある。a) 寺本正明, 三宅義和, 松山秀人: 表面, **25**, 715 (1987). b) 寺本正明: 膜, **13**, 13 (1988). c) 中塩文行, 近藤和生, 松本道明: 化学工業, **39**, 511 (1988).
- 5) J. W. Frankenfeld, R. P. Chan, N. N. Li: Separ. Sci. Technol., **16**, 385 (1981).
- 6) N. N. Li, R. P. Chan, D. Naden, R. W. M. Lai: Hydrometallurgy, **9**, 277 (1983).
- 7) H. C. Hayworth, W. S. Ho, W. A. Burns, N. N. Li: Separ. Sci. Technol., **18**, 493 (1983).
- 8) T. Kitagawa, Y. Nishikawa, J. W. Frankenfeld, N. N. Li: Environ. Sci. Technol., **11**, 602 (1977).
- 9) R. Marr, Prötsch, A. Bouvier, J. Draxler: Chem. Eng. Tech., **55**, 328 (1983).
- 10) W. Fürst, J. Draxler, R. Marr: Proc. World Congress III, vol. 3, 331 (1986).
- 11) H. J. Bart, R. Wachter, R. Marr: Proc. ISEC '86, vol. 1, 567 (1986).
- 12) N. N. Li, N. J. Donald, R. Brusca, R. R. Mohan: U.S. Pat., 3897308 (July 29, 1975).
- 13) Zhang, Xiujuan, Fan Qingjia, Zhang Xingtai, Liu Zhenfang: Water Treat., **3**, 233 (1988).
- 14) F. Nakashio, M. Goto, M. Matsumoto, J. Irie, K. Kondo: J. Membr. Sci., **38**, 249 (1988).
- 15) M. Goto, M. Matsumoto, K. Kondo, F. Nakashio: J. Chem. Eng. Japan, **20**, 157 (1987).
- 16) 中塩文行, 後藤雅宏: 表面, **27**, 1 (1989).
- 17) T. Kunitake, Y. Okahata: J. Am. Chem. Soc., **99**, 3860 (1977).
- 18) 高橋勝六, 大久保藤夫, 竹内 寛: 化学工学論文集, **9**, 409 (1983).
- 19) M. Goto, K. Kondo, F. Nakashio: J. Chem. Eng. Jpn., **22**, 71 (1989).
- 20) M. Goto, K. Kondo, F. Nakashio: J. Chem. Eng. Jpn., **22**, 79 (1989).
- 21) M. Goto, K. Kondo, F. Nakashio: J. Chem. Eng. Jpn., **22**, 99 (1989).
- 22) M. Goto, N. Yoshii, K. Kondo, F. Nakashio: Proc. Symp. Solv. Extr. '89, p. 113 (1989).
- 23) M. Teramoto, T. Sakuramoto, T. Koyama, H. Matsuyama, Y. Miyake: Sep. Sci. Technol., **21**, 229 (1986).
- 24) T. P. Martin, G. A. Davies: Hydrometallurgy, **2**, 315 (1977).
- 25) J. Draxler, R. Marr: Chem. Eng. Process, **20**, 319 (1986).
- 26) M. Goto, K. Kondo, F. Nakashio: J. Chem. Eng. Jpn., **22**, 401 (1989).