静電分散を利用する擬液膜操作 (ESPLIM) による 有価成分の濃縮・回収*

谷 垣 昌 敬**

Concentration and Recovery of Valuable Species by Electrostatic Pseudo Liquid Membrane (ESPLIM)

Masataka TANIGAKI

1. は じ め に

液膜 (Liquid Membrane) は抽出操作を基礎とする膜分離法であり、図1に示すように処理する原料相と逆抽出相の間に両相と混じり合わない薄い液膜相を保持し、溶質の原料相から液膜相への抽出と液膜相からの逆抽出を一つの装置で同時に行う方法である。このために、原理的に液膜法は溶媒抽出法で分離できる全ての物質に適用可能である。

液膜法は溶媒抽出法と比較して、①抽出と逆抽出操作が一つの装置で行えるのでプロセスが簡単になる、②非平衡分離なので溶媒抽出法と比べて高価な抽剤の濃度が低くてよい、③有機相の使用量が少ないので高価な担体のインベントリーが小さい、などの利点を有している。原料相—液膜相—逆抽出相の組み合わせとして水相—油相—水相を用いることによって廃水処理や水溶液の濃縮に、また、油相—水相—油相を用いることによって有機相からの炭化水素などの分離が可能である。さらに、気相—液相—気相の組み合わせを用いればガス分離への適用も可能である。

このように液膜法は魅力的な分離法であり、透過機構の解明、分離対象物質の拡大、新しい液膜形態の提案、実用化のための開発研究などが精力的に進められた。これについては多くの総説^{1~6)}、成書^{7~10)}に詳しい。しかしながら、提案されてから30年以上の精力的な研究にも拘わらず、残念ながら未だに実用化されるには至っていない。本講では、主な液膜形態である乳化液膜と支持液膜について概説し、実用化を妨げている問題点について

図1 液膜分離の概念

説明し、これらの問題点を解決する新しい擬液膜操作として期待できる ESPLIM (Electrostatic Pseudo Liquid Membrane) に関して報告する。

2. 主な液膜の形態と特色

図1に示した概念をいかに具体化するのがキーポイントであり、種々の形態が提案された。ここでは代表的なものとして乳化液膜と支持液膜について述べる。

2.1 乳化液膜 (Emulsion Liquid Membrane, ELM)

これは1968年 N.N.Li.¹¹⁾によって炭化水素の分離を対象として提案されたものであり、現在最も実用化に近いものと位置づけられている。図2に示す多相エマルジョン

図2 W/O/W エマルジョン

* 平成9年11月13日本会第99回例会において発表

** 京都大学工学部

平成9年9月8日受理

図3 乳化液膜 (ELM) プロセス

ヨンをを用いるもので水溶液からの分離には W/O/W、有機相からの分離には O/W/O エマルジョンが使用される。担体と界面活性剤を含む膜液の中に逆抽出液（内水相）を直径数 μm の微少な滴として保持し（乳化）、この膜液を直径数百 μm の滴として原料液（外水相）中に分散させるものであり、溶質は原料液→膜液→逆抽出液へと輸送される。装置としては、ミキサ・セトラまたは、カラムが用いられる。この後、原料液とエマルジョンを分離し、後者は更に電場、遠心場又はせん断流れ場などを利用して分離（解乳化）される。回収された膜液は再利用される。乳化液膜プロセスを図3に示す。

膜液は非常に薄く、かつ、比表面積（物質移動界面積／全体積）は数千 m^{-1} と非常に大きいので、物質移動速度は極めて大きい。また、一種のバルク操作であり、物質移動界面が更新されるので、膜分離において常に問題となる表面への異物質の蓄積が問題とならない。しかし図3からわかるように乳化液膜プロセスは、乳化→ミキサ・セトラまたはカラム→解乳化という三段階の工程から成っており、プロセスが複雑である。また、界面活性剤を多量に使用するので、物質移動抵抗が増大する、処理液に界面活性剤が混入するなどの問題がある。膜破壊による内水相の外水相への移動、取り込みによる外水

図4 支持液膜 (SLM)

相の内水相への混入、水の浸透圧差による内水相の膨潤は、回収率・濃縮効果を低減させる。

2.2 支持液膜 (Supported Liquid Membrane, SLM)

これは図4に示すように、多孔質膜の孔内に膜液を含浸させるものであり、最初に提案された液膜形態である¹²⁾。膜液が有機相の場合は、テフロン、ポリエチレン等の疎水性多孔質膜が、また膜液が水相の場合は親水性多孔質膜が使用される。原料液と逆抽出液はこの含浸多孔質膜を隔てて通常向流に流れる。膜液の必要量は極端に少なく、また、単一の装置で処理が完了するので、最も理想的な液膜形態であると言える。単位体積当たりの膜面積が小さいことが欠点の一つであり、これを補うために、平膜積層型¹³⁾、スパイラル型¹⁴⁾ および中空糸型¹⁵⁾ が使用される。実用化を妨げている最大の欠点は膜液の溶出、飛散による液膜の機能劣化であり、再含浸や膜液の連続供給法^{16~18)}、ゲル化支持液膜¹⁹⁾、イオン交換膜の使用²⁰⁾ など興味深い手法も提案されたが、問題の本質的な解決には至っていない。

3. ESPLIM

ESPLIM (Electrostatic Pseudo Liquid Membrane) は、油相中での電場による水滴の分散と合一を巧妙に利用する新しい擬液膜操作である²¹⁾。表1に示すようにこれまでに、コバルト²²⁾、ニッケル²³⁾ および希土類^{24,25)} の濃縮・分離に適用され、安定な操作が可能であることが立証されている。我々も発明者である中国原子能科学研究院の顧忠茂教授と共同研究を実施しており、銅を対象金属として選び、基礎的な操作条件の検討と ESPLIM に

表1 ESPLIM の適用例 (中国原子能科学研究院)

	Co	Ni	RE
原料液	1000ppm pH=5 +0.1M CH ₃ COONa 200ml/h	1000ppm pH=4.6 +0.1M CH ₃ COONa 112ml/h	1000ppm pH=5.0 Y ³⁺ or La ³⁺
逆抽出液	1M H ₂ SO ₄ 10ml/h	1M H ₂ SO ₄ 3ml/h	6M HCl
油相	D2EHPA(10vol%) in kerosene	D2EHPA(10vol%) in kerosene	D2EHPA(10vol%) in kerosene
電圧	3kV	3.3kV	
電流	650 μ A	470 μ A	
処理液濃度	10ppm	10~15ppm	0.3ppm
濃縮液濃度	~20000ppm	~36000ppm	~30000ppm

図5 ESPLIM 装置図

よる処理プロセスの可能性を検討している^{26,27)}。ここではその物質移動速度に関する検討を中心として報告する。

3.1 装置と実験方法

ESPLIM 装置の概略を図5に示す。槽はアクリル樹脂製でその寸法は 40×160×225(H) である。セルは抽出剤を含む油相で満たされており、抽出槽と逆抽出槽はバフフルプレートで仕切られている。また、両槽は2枚の被覆電極を備えており(有効電極間距離は5mm)、そのあいだに交流高電圧をかけられるようになっている。バフフルプレート部の構成は巾6mm、高さ12mm、有効長さ135mm、厚み0.7mmの山形をしたポリエチレン製の成形品をピッチ5mmで42個積み重ねたものである。外側に絶縁した電線(径1mm)を粗く巻いて電極としている。

処理する原料液は図の左側の抽出槽に水滴として供給され、交流高電圧によって微細な滴に分散されるとともに激しく振動運動し、溶質成分が油相に有効に抽出され

図6 各液相銅濃度の電圧依存性

る。抽出槽の下部では電場が働かないので、合一して再び大きい水滴となり、セトラ部で容易に油相と分離されて外部に処理液として排出される。逆抽出液は右側の槽に水滴として供給され、同様に交流高電圧の影響で油相の金属成分を逆抽出し、濃縮液として取り出される。油相はバッフルプレート部を自由に移動できるが、この部分では電場が働かないので、侵入した水滴は合一して、重力の影響で再び元の槽に戻るため、両水相の混合を避けることができる。

原料液は pH=4 の酢酸緩衝液 (銅濃度 0.01 mol/L) で流量は 2.0 L/h である。逆抽出液は 0.5 M 硫酸水溶液であり、流量は 0.2 L/h である。油相は抽剤である D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) を濃度 0.1 mol/L となるように溶解した Shellsol 7L を用いた。銅の濃度は希釈して原子吸光および吸光光度分析によって、また、液の pH は pH メータで測定した。実験はすべて室温で行なった。

3.2 実験結果と考察

操作条件の検討

定常状態での処理液、濃縮液および抽出側、逆抽出側での有機相中の銅濃度の電圧依存性を図 6 に示す。低電圧では、水滴は大きく滞留時間も小さいので抽出率は小さい。電圧を上げると、水滴の微粒化と激しい振動運動によって物質移動が促進されている。ただ、電圧をあまり上げると抽出率はかえって減少する。これは微小な水滴がバッフルプレート部で十分合一せず、相互の漏れが大きくなるためである。現在の装置では 6 kV 程度が最適である。油相の濃度も電圧の増加によって減少する。上下方向での濃度の差はほとんどなく、両油相とも完全混合相としての取り扱いが可能である。両相の銅濃度にあまり差の無いことから、バッフルプレート部での物質移動抵抗が小さいことが予想される。

周波数を変えた実験から、低い周波数では滴の振動運動が十分でない結果、物質移動が遅くなる。また、あまり高い周波数では、水滴が剛体球的挙動をするのでやはり抽出率が下がり、最適な周波数は商用周波数 (60 Hz)

図7 物質移動時の銅濃度変化

程度にあることが判明している。

物質移動機構

ESPLIM における銅の濃度分布の模式図を図 7 に示す。原料側から逆抽出液側への物質移動流束, Q , は式 (1)~(5) で表現される。

$$dQ/dH = k_{w1} W d_1 a_1 [c_1 - c_1^i] \dots (1)$$

$$= k_{o1} W d_1 a_1 [\bar{c}_1^i - \bar{c}_1] \dots (2)$$

$$= k_b W [\bar{c}_1 - \bar{c}_2] \dots (3)$$

$$= k_{o2} W d_2 a_2 [\bar{c}_2 - \bar{c}_2^i] \dots (4)$$

$$= k_{w2} W d_2 a_2 [c_2^i - c_2] \dots (5)$$

ここで, k は物質移動係数, W ($=160$ mm), H ($=200$ mm) はセルの幅と高さ, d ($d_1 = d_2 = 5$ mm) は電極間の距離, a は比表面積である。界面では次の平衡関係が成立する。

$$\bar{c}_1^i = P_1 c_1^i \dots (6)$$

$$\bar{c}_2^i = P_2 c_2^i \dots (7)$$

水相と有機相間の分配係数, P_1 および P_2 , は銅と D2EHPA の間の界面における反応とその平衡定数 ($K_{ex} = 3.97 \times 10^{-3}$) を用いて計算できる。

ここで, --- は有機相を表し, $[\text{---}]$ は濃度を示す。現在の条件での銅のローディングはやや高いが, さらに高分子量の錯体の生成は無視した。

これらの式から, 物質移動流束, Q , は総括物質移動係数, K , を用いて次式で表現される。

$$Q = K W H d_1 a_1 [c_1 - \frac{P_2}{P_1} c_2]_{lm} \dots (9)$$

図8 物質移動抵抗の電圧依存性

$$\frac{1}{KWHd_1a_1} = \frac{1}{k_{w1}WHd_1a_1} + \frac{1}{k_{o1}WHd_1a_1} \frac{1}{P_1} + \frac{1}{k_bWH} \frac{1}{P_1} + \frac{1}{k_{o2}WHd_2a_2} \frac{1}{P_1} + \frac{1}{k_{w2}WHd_2a_2} \frac{P_2}{P_1} \dots\dots\dots (10)$$

式 (10) は総括抵抗が、抽出側の水相および油相抵抗、バッフルプレート部抵抗、逆抽出側の油相および水相抵抗の合計 5 つの抵抗の和となることを意味している。現在の操作条件では、銅の分配係数、 P_1 は 10^{-2} 、 P_2 は 10^{-6} のオーダーであり、全抵抗のうち抽出側での水相抵抗が支配的である。

図 6 の定常状態での各相の銅濃度から抽出側での物質移動抵抗 (水相抵抗支配なので $1/k_{w1}WHd_1a_1$ に等しいと考えてよい)、バッフルプレート部の抵抗 (分配係数 P_1 を除いたもの、すなわち、 $1/k_bWH$) および逆抽出側の物質移動抵抗 (油相抵抗支配なので $1/k_{o2}WHd_2a_2$ と考えてよい) を別々に計算することができる。その電圧依存性を図 8 に示す。抽出側および逆抽出側の抵抗は、滴径の減少と振動運動のために電圧の上昇と共に減少する。一方、バッフルプレート部の物質移動抵抗は他の二つと比べて小さく、電圧に対してはほぼ一定である。

バッフルプレート部の物質移動が静止状態での有機相中での拡散によるものとする、その境界膜厚みは次式で計算できる。

$$\delta = D/k_b \dots\dots\dots (11)$$

油相中での錯体の拡散係数 ($D = 1.25 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、推算値) を用いるとバッフルプレート部での境界膜厚みは $1 \sim 2 \mu\text{m}$ と計算される。実際のバッフルプレート部の厚みは 6.0 mm なので、その物質移動は分子拡散ではなく、両油相間の激しいバルク流れによって支配されていることがわかる。

抽出側および逆抽出側での物質移動係数を既存の推算式と比較することを試みた。用いた推算式は、分散相に対しては Handlos²⁸⁾ による式 (12)、連続相に対しては Garner²⁹⁾ による式 (13) である。

$$k_d = \frac{0.00375 u_r}{1 + (\mu_d/\mu_c)} \dots\dots\dots (12)$$

$$k_c d/D_c = 50 + 0.0085 \text{ Re}_c \text{Sc}_c^{0.7} \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 $u_r[\text{m/s}]$ は滴の相対速度、 $\mu[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ は粘度、 $d[\text{m}]$ は滴の平均径、また、 $D[\text{m}^2/\text{s}]$ は拡散係数である。滴の速度、平均径はビデオ撮影によった。また、比表面積、 a の決定には平均径と分散相 (水相) のホールドアップ測定によった。容量係数としての実測値と推算値

図 9 抽出側物質移動容量係数, k_1a_1

の比較を図 9 および 10 に示す。一致は良好である。

3.3 金属の濃縮・回収プロセスへの適用

上で使用したセルの処理量は小さいので、ESPLIM の実用化にはスケールアップが重要である。図 11 に多槽セルの構造を示す。これは基本的に一槽での抽出側および逆抽出側を交互に配列した構造をしており、スケールアップは必要な処理量に応じて並べるユニットの数を算出するという単純な問題に帰する。

多槽セルを用いたパイロットテストの結果から、イットリウムを Y_2O_3 の形で 1300 ppm 含む原料液 $10 \text{ m}^3/\text{day}$ を処理して 95% 回収する場合の運転コストを試算した結果によれば、溶剤費は従来の沈殿法の 74%、電力費は実に 6% であり、技術的な不確定性を見込んでも全体として 44% の節約となると結論している²⁵⁾。

ESPLIM は他の液膜とは異なりバルク相としての油相を用いるが、前述のようにその物質移動抵抗は小さく、

図 10 逆抽出側物質移動容量係数, k_2a_2

図11 多槽 ESPLIM 装置

一種の液膜操作と捉えることができる。乳化液膜および支持液膜との比較を表2にまとめた。この操作は支持液膜と同様、単一の装置で抽出と逆抽出を同時に行うことができるので装置および操作が簡単である。また、非平衡分離なので、平衡分離である従来の抽出操作と比較して抽剤の濃度は一般に低くてよい。一方、乳化液膜に比

べて界面活性剤を必要とせず、プロセスが簡単である、スウェリングが小さいなどの利点を有し、支持液膜の本質的な問題である液膜の不安定性がないなどの長所を有している。

4. お わ り に

液膜分離法は、抽出と逆抽出を一つの装置内で同時に行う新しい非平衡分離法として提案されてから、30年の長きにわたる地道な研究の過程の中で種々の新しい装置・方法が開発された。この中で、ESPLIM は溶媒抽出や ELM, SLM にない特性を持つ興味ある操作であり、今後、実際のプロセスを対象として、長期テストも含めた現実的な適用研究を進めることが重要である。

文 献

- 1) 中塩文行, 後藤雅宏, 石油学会誌, **33**, 267 (1990)
- 2) 中塩文行, 後藤雅宏, 梶 隆彦, ケミカルエンジニアリング, **37**, 77 (1992)
- 3) 原田 誠, 足立基斉, ケミカルエンジニアリング, **38**, 17 (1993)
- 4) 寺本正明, 膜 (Membrane), **19**, 133 (1994)
- 5) 谷垣昌敬, 化学装置, **9**, 70 (1995)
- 6) 谷垣昌敬, 科学と工業, **70**, 168 (1996)
- 7) R. D. Noble, J. D. Way eds. "Liquid Membranes; Theory and Application", ch. 1, 8, ACS Symp. Ser.,

表 2 ESPLIM と乳化液膜および支持液膜との比較

	ESPLIM	乳化液膜
系分散	簡単 電場 (物理的)	複雑 界面活性剤 (化学的)
リーケージ*1)	最大0.06%	0.2~10%
スウェリング*2)	低い	高い

*1) 原料液の逆抽出液への漏れ
*2) 逆抽出液の原料液への漏れ

	ESPLIM	支持液膜
系物質移動	簡単 速い	簡単 遅い
膜の安定性	$10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ 安定	$10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ 不安定

- 347 (1987)
- 8) W. S. W. Ho, K. K. Sirkar eds. "Membrane Handbook", ch 36~46 (1992)
- 9) 化学工学会編 "液膜およびマイクロエマルジョン技術の新たな展開" 化学工学シンポジウムシリーズ 39, (1994, 化学工学会)
- 10) 寺本正明 "抽出" 最近の化学工学 47, p. 102 (1995, 化学工業社)
- 11) N. N. Li, U. S. Patent, 3410794 (1968)
- 12) P. F. Scholander, Science, **131**, 585 (1960)
- 13) M. Teramoto, A. Kariya, T. Yonehara, M. Tokunaga, N. Ohnishi, H. Matsuyama, Y. Miyake, Hydrometallurgy, **33**, 1 (1993)
- 14) M. Teramoto, H. Matsuyama, H. Takaya, S. Asano, Separ. Sci. Technol., **22**, 2175 (1987)
- 15) M. Tanigaki, T. Shiode, S. Okumi, W. Eguchi, Separ. Sci. Technol., **23**, 1171 (1988)
- 16) P. R. Danesi, P. G. Ricbert, Solv. Extr. Ion. Exch., **4**, 149 (1986)
- 17) M. Tanigaki, M. Ueda, W. Eguchi, Separ. Sci. Technol, **23**, 1161 (1988)
- 18) 藤縄勝彦, 秋山 誠, 秋葉 巖, 安達秀典, 庄野 厚, 今石宣之, 宝沢光紀, 化学工学論文集, **15**, 159 (1989)
- 19) A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolder, J. Memb. Sci., **67**, 149 (1992)
- 20) D. Langevin, M. Pinoche, E. Selegney, M. Metayor, R. Roux, J. Memb. Sci., **82**, 51 (1993)
- 21) Z. M. Gu, "Membrane Handbook", Ch. 45 (1992)
- 22) Z. M. Gu, J. Memb. Sci., **52**, 77 (1990)
- 23) Z. M. Gu, et al., Water Treatment, **5**, 170 (1990)
- 24) Q. F. Wu, et al., 2nd China-Japan Sym. on Liq. Mem., 70 (1991)
- 25) Z. Gu, Q. Wu, Z. Zheng, X. Li, Y. Jiang, C. Tang, P. Lin, J. Memb. Sci., **93**, 137 (1994)
- 26) 谷垣ら, 化学工学シンポジウムシリーズ, No. 39, 103 (1994)
- 27) 谷垣ら, 化学工学会第28会秋季大会講演要旨集, A319 (1995)
- 28) A. E. Handlos and T. Baron, AIChE J, **3**, 127 (1957)
- 29) F. H. Garner and M. Taycban, Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Quim., Ser. B. Quim., **56(B)**, 479 (1960)