

抽出剤のマイクロカプセル化と貴金属抽出特性

清山史朗¹, 南畑孝介¹, 塩盛弘一郎², 吉田昌弘³, 幡手泰雄³

キーワード

in-situ 重合, SPG 膜乳化法, マイクロカプセル, 貴金属抽出

要旨

SPG 膜乳化法および in-situ 重合法を用いて抽出剤を内包したマイクロカプセルを調製した。調製したマイクロカプセルの平均粒径, 細孔分布, 内包率等の物性値および塩酸水溶液中からのパラジウムの抽出・逆抽出速度に及ぼすマイクロカプセル特性の影響について検討した。パラジウムの抽出はいずれのマイクロカプセルを用いた場合も 5 分以内に抽出平衡に達した。抽出率も 1 に達し, マイクロカプセル平均粒径の減少に伴い, 初期抽出速度が増加した。また, 繰り返しの利用においても抽出率の損失はなく, 繰り返し利用に十分耐えうるマイクロカプセルの調製を可能にした。

1. 緒言

金, 白金, パラジウム等の貴金属は様々な用途に利用されており, 産業において不可欠な素材である。これらの貴金属は非常に高価であり, また資源を輸入に頼っている日本における供給構造は極めて脆弱である。さらに, 昨今のハイテク分野産業の躍進および, 環境問題への意識の高まりから, 半導体や排ガス処理触媒への貴金属使用量が増加していくと考えられ, 貴金属の安定供給はこれからの日本の産業を支える上で重要な課題であるとする。この為, 使用済み触媒, 工場の廃液および産業廃棄物リサイクル時に排出される貴金属含有溶液等からの貴金属の回収技術の確立

が不可欠となっている。溶液中からの金属の回収技術として溶媒抽出法が研究されている^{1)~3)}。溶媒抽出法とは, 抽出剤を溶解させた有機溶媒と, 金属イオンを含む水相を接触させ, 有機溶媒中に金属と抽出剤の錯体として回収する技術である。この技術は連続抽出が可能, スケールアップが容易, 金属イオンの選択性が高いこと等が利点として挙げられるが, 作業時に大量の有機溶媒を使用することから環境に対する影響が懸念されている。さらに, 低い抽出率や, 抽出平衡に達するまで通常 24 時間以上の時間が必要なことなどの問題点も抱えており, このことから溶媒抽出法に替わる新たな抽出技術に関する研究が盛んに行なわれている^{4)~7)}。

新たな金属抽出技術として, 抽出剤を内包したマイクロカプセルを用いて金属イオンの抽出を行った研究も報告されている^{8)~11)}。

著者らは貴金属に対して有用な抽出剤である長鎖アルキルアミンのトリ-*n*-オクチルアミンを内包したマイクロカプセルによる塩酸溶液中からのパラジウムの抽出について検討してきた¹²⁾。この TOA 内包マイクロカプセルは, パラジウムに対して有効な抽出媒体であるが, その抽出速度

著者連絡先

- 1 都城工業高等専門学校物質工学科, 〒885-8567 宮崎県都城市吉尾町 473-1, E-mail: shiroh@miyakonojo-nct.ac.jp
- 2 宮崎大学工学部物質環境化学科, 〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1
- 3 鹿児島大学工学部応用化学工学科, 〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

は依然として遅く、抽出平衡に達する時間は 24 時間前後と長い。また、抽出剤の内包量が大きいマイクロカプセルについては、マイクロカプセル表面近傍において抽出剤と貴金属の錯体形成が起り、マイクロカプセル内部の抽出剤が抽出に寄与できず、抽出率の低下が見られる等の問題点が挙げられている。

そこで本研究では、より迅速な貴金属回収技術を構築することを目的とし、SPG 膜乳化法により、直径 50 μm 以下のマイクロエマルジョンを形成させ、粒度分布の狭い TOA 内包マイクロカプセルを調製した。調製した小粒径 TOA 内包マイクロカプセルについて平均粒径、細孔分布、内包率等の物性値、塩酸溶液中からのパラジウムの抽出および逆抽出に及ぼすマイクロカプセル特性の影響を検討した。

2. 実験方法

2-1. TOA 内包マイクロカプセル (MC) の調製

芯物質のトリ-n-オクチルアミン (以後 TOA と略記)、骨格物質のジビニルベンゼン (以後 DVB と略記)、希釈剤のトルエン、重合開始剤の 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)を所定の割合で混合した有機相を、外水相である 2wt%-アラビアゴム水溶液内に添加し、SPG 膜乳化法により所定時間乳化を行った。その後、窒素雰囲気下、343K、400rpm で 5 時間攪拌し、*in-situ* 重合によりマイクロカプセルを調製した。調製したマイクロカプセルは、吸引濾過後、蒸留水で洗浄し減圧乾燥させた。

2-2. MC 各物性値の測定方法

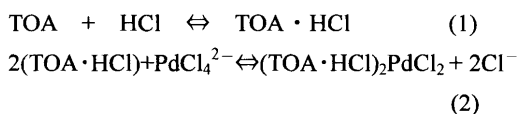
エマルジョン平均粒径、 D_E は光学顕微鏡で撮影した画像から、マイクロカプセル平均粒径、 D_M は走査型電子顕微鏡 (KEYENCE, VE7800) により撮影した画像から測定した。TOA の内包率、 E および単位質量マイクロカプセル当りの内包量、 E' は、マイクロカプセル中の TOA をエタノールで溶出させ、溶出した TOA を 0.1N-HCl メタノール/ブタノール混合溶液による非水中和滴定にて定

量して求めた。マイクロカプセルの比表面積、 S 、平均細孔直径、 D_p は、マイクロカプセルから TOA を溶出除去した後、比表面積測定装置 (SHIMADZU Gemini V2370) にて測定した。

2-3. 塩酸水溶液中からの Pd 抽出実験

TOA 内包マイクロカプセルを 2N-HCl 溶液中に分散させ、24 時間、150rpm で振とうし、マイクロカプセル内で TOA 塩酸塩を形成させた。TOA による塩酸の抽出平衡式を式(1)に示す。塩酸処理したマイクロカプセルを濾過、乾燥後、抽出実験に用いた。

抽出実験はバッチ式で行った。所定量の TOA・HCl 内包マイクロカプセルを 50ml サンプル瓶に採取した後、所定濃度の $\text{PdCl}_2/0.1\text{N-HCl}$ 溶液を 10ml 添加し、298K、150rpm で所定時間振盪させ、パラジウムの抽出を行った。パラジウムの TOA・HCl による抽出平衡式を式(2)に示す。



所定時間ごとに、マイクロカプセルと水相を濾過により分離し、水相中の残存パラジウム濃度を ICP 発光分光分析装置 (Nippon JARRELLASH, IRIS Advantage) により測定した。抽出率、 E_f 、初期抽出速度、 R_f をそれぞれ式(3)および(4)より求めた。

$$E_f = \frac{(C_{\text{Pd},\text{sol},\text{ini}} - C_{\text{Pd},\text{sol}}) \cdot V_{\text{sol}} / M_{\text{MC}}}{E'/2} = \frac{C_{\text{Pd},\text{ext},\text{MC}}}{E'/2} \quad [-] \quad (3)$$

$$R_f = \frac{C_{\text{Pd},\text{ext},\text{MC},t}}{\Delta t} \quad [\text{mmol/g} \cdot \text{s}] \quad (4)$$

2-4. MC からの Pd 逆抽出実験

TOA・HCl 内包マイクロカプセルを、マイクロカプセル内 TOA 塩酸塩に対して過剰量のパラジウムを含む 0.1N-HCl 溶液中に分散させ、150rpm、24 時間振とうし、全ての TOA 塩酸塩にパラジウムを抽出させた。パラジウムを抽出したマイクロ

カプセルを濾過，乾燥後，所定量を 50ml サンプル瓶に採り，10ml のチオ尿素塩酸水溶液で逆抽出を行なった。逆抽出後の水相のパラジウム濃度を ICP 発光分光分析装置で測定し，逆抽出率， E_b を式(5)から，初期逆抽出速度， R_b を式(6)から算出した算出した。

$$E_b = \frac{C_{Pd,eluted,sol,t} \cdot V_{sol}}{C_{Pd,MC,ini} \cdot M_{MC}} \quad [-] \quad (5)$$

$$R_b = \frac{C_{Pd,eluted,sol,t}}{\Delta t} \quad [mmol/dm^3 \cdot s] \quad (6)$$

3. 結果および考察

3-1. MC 物性に与える SPG 膜細孔径の影響

Fig.1 に SPG 膜で乳化，調製したマイクロカプセルの SEM 写真を示す。SPG 膜乳化法で調製したマイクロカプセルは，ホモジナイザーによる一般的な攪拌乳化法によって調製したマイクロカプセルと比べ，マイクロカプセルの粒径が均一であることが分かる。

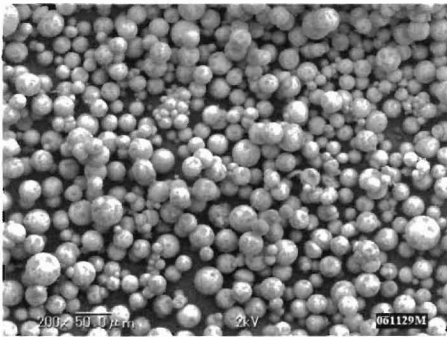


Fig.1 SEM observation of microcapsules prepared by SPG membrane emulsification method.

Fig.2 に SPG 膜の細孔径とマイクロカプセルの物性値との関係を示す。SPG 膜乳化法によって調製したマイクロカプセルは，SPG 膜の細孔径に対して，約半分程度の粒径のものが調製できることが分かった。また，エマルション平均粒径， D_E とマイクロカプセル平均粒径， D_M がほぼ等しいことから，エマルションの粒径分布はマイクロカプセル粒径分布に直接反映し，乳化時におけるエマルション粒径分布を制御することでマイクロカ

プセル粒径分布の制御も可能であると考えられる。また内包率， E はいずれの SPG 細孔径においても 100%に近い値を示しており，マイクロカプセル調製時における TOA の損失はほとんど起こらないことがわかる。

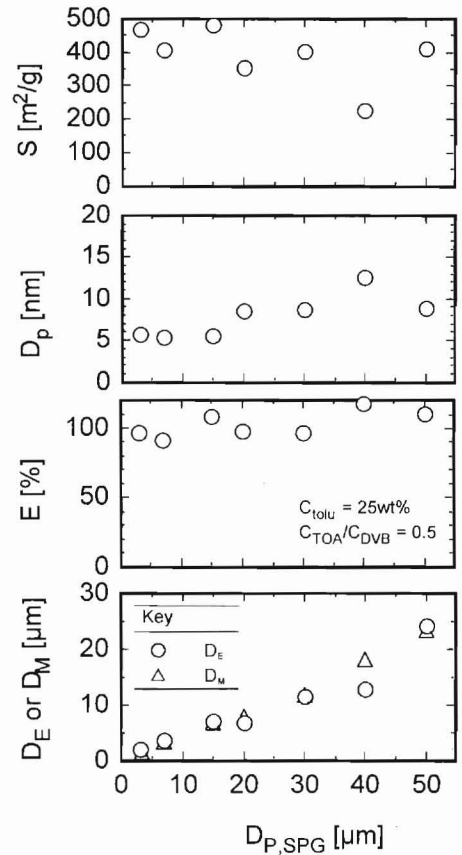


Fig.2 Effect of SPG pore diameter on the characteristics of microcapsules.

マイクロカプセル平均細孔径， D_p およびマイクロカプセル比表面積， S は D_M と明らかな相関は見られなかった。Fig.3 にマイクロカプセル細孔径分布に及ぼす D_M の影響を示す。 D_p ， S と同様に D_M はマイクロカプセル細孔径分布に影響を与えないことが分かる。これは大粒径 TOA 内包マイクロカプセルに関する報告と一致する内容であった¹⁴⁾。以上のことからマイクロカプセル内部の形態は D_M に依存しないものと考えられる。

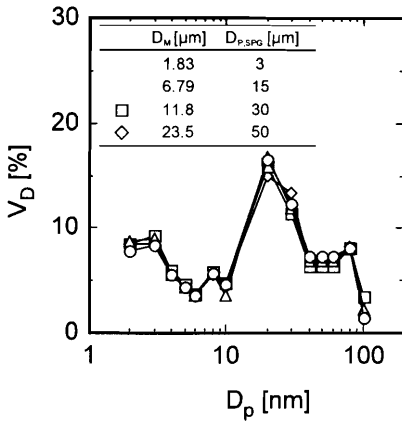


Fig.3 Effect of SPG pore diameter on the pore distribution of microcapsules.

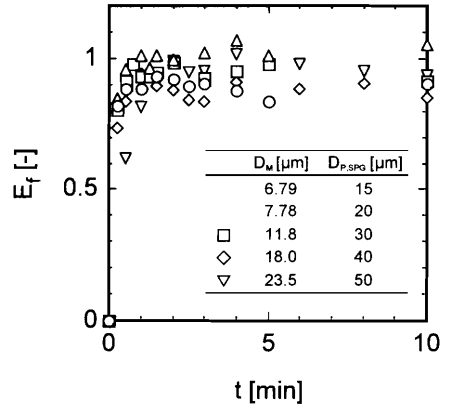


Fig.4 Effect of SPG pore diameter on the extraction properties of palladium.

3-2. 塩酸水溶液からのPd抽出実験

3-2-1. MC 平均粒径の影響

各細孔径 SPG 膜を用いて調製したマイクロカプセルを用いた 0.1N-HCl 溶液中からのパラジウムの抽出実験結果を Fig.4 に示す。

マイクロカプセル平均粒径の増加に従い抽出平衡に達する迄の時間が若干長くなるが、いずれの細孔径の SPG 膜で調製したマイクロカプセルも、抽出実験開始後 5 分以内で抽出平衡に達し、抽出率もほぼ 1 の値を示した。このことから、SPG 膜乳化法により抽出率が高く、かつ迅速に貴金属の抽出が行なえる抽出剤内包マイクロカプセルの調製が可能であることが分かった。

SPG 膜乳化法で調製したマイクロカプセルおよびホモジナイザーで調製後、篩で分級したマイクロカプセルの初期抽出速度、 R とマイクロカプセル平均粒径 D_M の関係を Fig.5 に示す。ここで R は、抽出実験において、測定データ数が 4 箇所以上で、相関係数が最も 1 に近い領域での抽出速度とした。Fig.5 より初期抽出速度、 R はマイクロカプセル平均粒径、 D_M の増加とともに急激に減少することが分かる。また D_M が 20 μm 以下で R は変化しない結果が得られた。 R が D_M の増加とともに急激に減少したことに関しては、 D_M の増加とともに単位質量マイクロカプセル当り

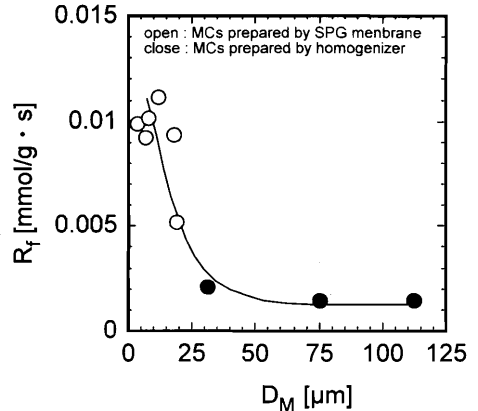


Fig.5 Effect of microcapsule diameter on the forward extraction rate of palladium.

の表面積は減少し、マイクロカプセルの表面近傍に存在する TOA 量が減少するためであると考えられる。従って、 D_M が減少するほど R は増加すると考えられるが、実験結果では D_M が 20 μm 以下で R は変化しなかった。これは D_M が 20 μm 以下ではパラジウムの拡散距離が十分に減少したためである。つまり、 D_M が比較的大きい場合はマイクロカプセル内部へのパラジウムの拡散段階が現れ、初期抽出の段階ではマイクロカプセル中心の TOA は未反応の状態で残り、表面近傍に存在する TOA 量の違いが R の変化として観測される。一方、 D_M が十分に小さくなるとマイクロ

カプセル内部へのパラジウムの拡散が瞬時に完結し、マイクロカプセル内の全ての TOA が反応する。このため R に差が見られないと考えられる

3-2-2. 有機相のトルエン濃度の影響

マイクロカプセル調製時に用いるトルエンは、希釈剤としての役割だけでなく、マイクロカプセル骨格形成後に蒸発留去されることによりマイクロカプセルに細孔を形成する役割を担っている。トルエンの蒸発によって形成される細孔は、パラジウムのマイクロカプセル内部への拡散に寄与するため、トルエン濃度はパラジウムの抽出挙動および初期抽出速度に影響を与えると考えられる。そこで TOA と DVB の濃度比を $C_{TOA}/C_{DVB}=0.5$ と一定にし、有機相中のトルエン濃度を変化させてマイクロカプセルを調製し、抽出実験を行なった。SPG 膜乳化法で調製したマイクロカプセルでの抽出実験結果を Fig.6 に、初期抽出速度 R への影響を Fig.7 に示す。

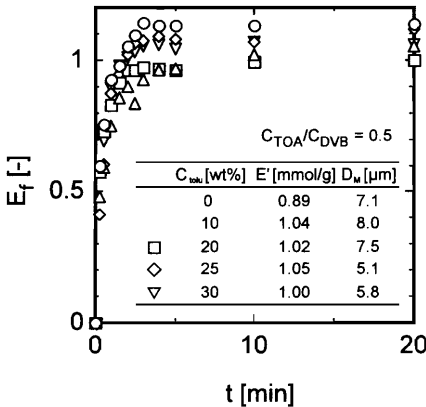


Fig.6 Effect of toluene concentration on the extraction property of palladium

SPG 膜乳化法で調製した小粒径のマイクロカプセルを用いた場合、トルエン濃度によってパラジウムの抽出挙動および R の値に殆ど変化は見られず、またトルエンの蒸発由来による細孔が無い $C_{tolu}=0$ wt%のマイクロカプセルの場合においても、その他のマイクロカプセルと同様の抽出挙動および R の値を示した。これより、小粒径マイ

クロカプセルの場合、トルエンによって形成されるマイクロカプセルの細孔は、パラジウムの抽出挙動に影響を与えないことが分かる。

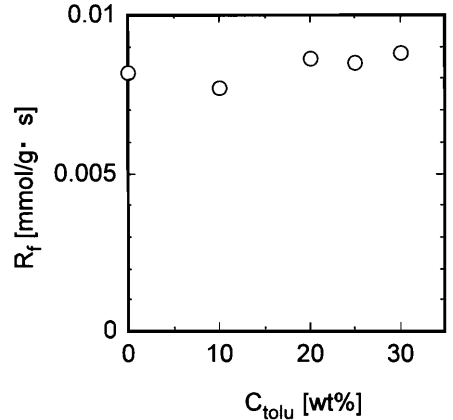


Fig.7 Effect of toluene concentration on the forward extraction rate of palladium.

3-3. MC からの Pd 逆抽出実験結果

SPG 膜細孔径 15μ m で調製したパラジウム抽出済みマイクロカプセルからチオ尿素塩酸水溶液を用いて逆抽出を行った。実験結果を Fig.8 に示す。いずれのチオ尿素塩酸水溶液でも逆抽出時間 10 分以内で E_b が 1 の値を示しており、逆抽出は正抽出の場合と同様に、非常に短い間に完結していることが分かる。また、塩酸濃度が $0\text{mol}/\text{dm}^3$ の場合と、その他の場合を比べると塩酸を加えることで逆抽出挙動に改善が見られ、より迅速に逆抽出が起こっている。Fig.9 にチオ尿素塩酸溶液中の塩酸濃度が初期逆抽出速度 R_b に与える影響を示す。塩酸濃度の増加によって、初期逆抽出速度は増加する傾向が見られた。しかし、塩酸濃度が大きく増加しても初期抽出速度に僅かな差しか見られないことから、低塩酸濃度でも十分に迅速な逆抽出が可能であると言える。

3-4. MC の耐久性評価

マイクロカプセル内の TOA が抽出、逆抽出の過程で損失するようであれば、抽出媒体の性能低下とともに水相への TOA の分配を意味し、水相

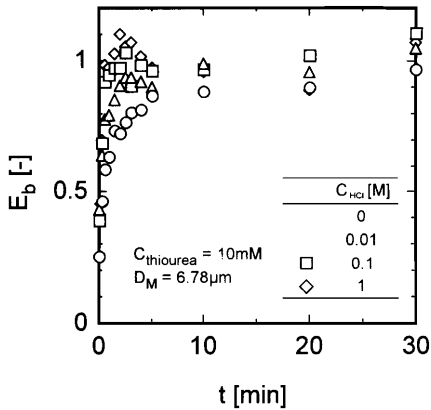


Fig.8 Effect of HCl concentration of thiourea solution on the back extraction of palladium.

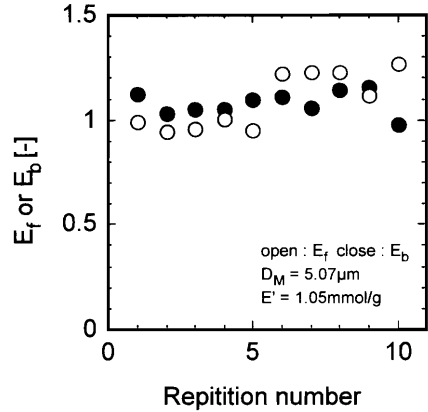


Fig.10 Duration test of microcapsules.

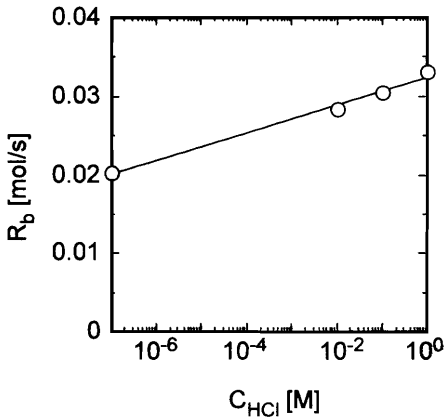


Fig.9 Effect of HCl concentration on the back extraction rate of palladium.

の汚染を意味する。そこで同一のマイクロカプセルで抽出、逆抽出を繰り返し行ない、マイクロカプセル内の TOA 量の損失の有無を検討した。

Fig.10 に耐久性評価実験の実験結果を示す。E_f および E_b は 10 回繰り返して実験を行なってもほぼ 1 の値を保った。これは、パラジウムと TOA の錯体が水に対して殆ど不溶であることと DVB の高分子鎖が強い疎水性であることによる。TOA 塩酸塩は水への溶解度が TOA 単体と比べ比較的高いが、小粒径マイクロカプセルを用いた抽出の場合、反応速度が速く、TOA 塩酸塩が迅速

に水に不溶なパラジウム錯体に変化するため TOA の溶出は抑えられたと考えられる。また、DVB 高分子鎖が強い疎水性であることから、TOA 塩酸塩と強く相互作用し、高分子鎖内に完全にトラップされていると考えられる。このことから、TOA 内包マイクロカプセルは繰り返し利用に十分耐えることができ、かつ汚染を引き起こさない有効な抽出媒体であるといえる。

4. 結言

SPG 膜乳化法を用いて小粒径の TOA 内包マイクロカプセルを調製し、塩酸水溶液中からのパラジウムの抽出挙動およびマイクロカプセルからの逆抽出挙動に及ぼす調製条件および実験条件を検討し、次の結言を得た。

- 1) SPG 膜乳化法で調製したマイクロカプセルは、攪拌乳化法で調製した場合よりも粒径が均一なものが得られ、マイクロカプセルの平均粒径は SPG 膜細孔径の約半分のものが得られた。
- 2) マイクロカプセル平均細孔径、マイクロカプセル比表面積およびマイクロカプセル細孔分布はマイクロカプセル平均粒径に影響を受けず、マイクロカプセル内部形態はマイクロカプセル平均粒径に依存しない。
- 3) SPG 膜乳化法を用いて調製した TOA 内包マイクロカプセルによるパラジウムの抽出は 5 分

以内に抽出平衡に達し、抽出率も1に達する。

- 4) 初期抽出速度はマイクロカプセル平均粒径が増加すると急激に減少し、マイクロカプセル平均粒径が20 μm 以下で拡散速度が無視できるほど速くなる。
- 5) 有機相中トルエン濃度はパラジウムの抽出挙動および初期抽出速度に影響を与えない。
- 6) チオ尿素塩酸水溶液を用いてマイクロカプセルに抽出されたパラジウムを完全に回収できる。
- 7) 本研究で調製した TOA 内包マイクロカプセルは繰り返しの利用に十分耐えうる。

参考文献

- 1) Kawano, Y., R. Morita, T. Matsui, K. Kondo and F. Nakashio;"Extraction Equilibrium of Palladium in Aqueous Acid Solution with Di(2-Ethylhexyl) amine in Toluene," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, pp.611-615 (1990)
- 2) Hirai, T. and I. Komazawa;"Extraction of Vanadium(V) From Hydrochloric Acid by Tri-*n*-octylmethylammonium Chloride," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, pp.301-305 (1991)
- 3) Mellah, A. and D. Menachour;"The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent," *Chem. Eng. Process.*, **45**, pp.684-690 (2006)
- 4) Lee, I. H., Y. Kuan and J. Chern;"Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-extraction resin," *J. Hazard. Mater.*, **138**, pp.549-559 (2006)N.Kabay, M. Arda, A. Trochimczuk, M. Streat, *React. Funct. Polym.*, 2004, **59**, 15-22
- 5) Saitoh, T., F. Nakane and M. Hiraide;"Preparation of trioctylamine-impregnated polystyrene-divinylbenzene porous resins for the collection of precious metals from water," *React. Funct. Polym.*, **67**, pp.247-252 (2007)Y. Wang, Y. S. Thio., F. M. Doyle, *J. Membr. Sci.*, 1998, **147**, 109-116
- 6) Molinari, R., T. Poerio and P. Argurio;"Selective removal of Cu^{2+} versus Ni^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} by using a new carrier in a supported liquid membrane," *J. Membr. Sci.*, **280**, pp.470-477 (2006)
- 7) Zaghbani, A., R. Tayeb, M. Dhahbi, M. Hidalgo, F. Vocanson, I. Bonnamour, P. Seta and C. Fontàs;"Selective thiacalix[4]arene bearing three amide groups as ionophore of binary Pd(II) and Au(III) extraction by a supported liquid membrane system," *Sep. Purif. Technol.*, **57**, pp.374-379 (2008)
- 8) Laguecir, A., B. Ernst, Y. Frère, L. Danicher and M. Burgard;" Extraction of metal cations by polyterephthalamide microcapsules containing a poly(acrylic acid) gel," *J. Microencapsulation*, **19**, pp.17-28 (2002)
- 9) Kamio, E. and K.Kondo;"Separation and Concentration of Lanthanoids Using Microcapsules Containing Acidic Organophosphorus Compounds as an Extractant," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **35**, pp.574-581 (2002)
- 10) Frère, Y., L. Danicher, A. Laguécir, J. M. Loureiro and M. Burgard;" Complexing capsules—metal extraction and modeling of ion transfer," *Int. J. Pharm.*, **242**, pp.393-397 (2002)
- 11) Shiomori, K., H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate and Y. Kitamura;" Extraction Equilibrium of Precious Metals from Aqueous Acids Solutions with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules Encapsulated Ternary Amine as Core Material," *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 4059-4079 (2003)
- 12) Kiyoyama, S., S. Yonemura, M. Yoshida, K. Shiomori, H. Yoshizawa, Y. Kawano and Y. Hatate;"Extraction rate of palladium using divinylbenzene microcapsules containing tri-*n*-octylamine as the extractant," *React. Funct. Polym.*, **67**, pp.522-528 (2007)