

氏 名	佐 藤 正 秀
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	エマルションを利用する分離および 反応プロセスに関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 寶澤 光紀
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 寶澤 光紀 東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 鈴木 睦

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

W/Oエマルション, W/Oマイクロエマルションは, 共に非常に微細な内部水相が有機相中に高度に分散しているという特質を有するが, これを利用する分離・濃縮プロセス, あるいは反応プロセスが注目されている。

本研究では, 今後発展が期待できるこれらのエマルションを利用した分離プロセスとして乳化液膜法を, 反応プロセスとしてW/Oマイクロエマルションを用いた超微粒子調製法を取り上げて検討を行った。

乳化液膜法に関しては, 基礎的研究は多く行われているものの, 実プロセスへの適用に関して研究を行った例はほとんどない。そこで, 本研究では亜鉛製錬残渣の硫酸浸出液中に含まれる Ga を回収・分離するプロセスを対象としてこれに乳化液膜法の適用を検討した。ところで, この場合, 被抽出液中には目的金属イオンである Ga 以外に多量の共存イオンが含まれている。そこで乳化液膜法による膜透過機構の解析を行うに当たり, これら夾雑物が Ga の抽出に与える影響を検討する必要がある。本研究で対象とした硫酸酸性溶液には目的物質である Ga の他に, Al, Zn が100倍程度多量に含まれている。このような, 回収対象物質 (本研究では Ga) に比べて非常に高濃度の共存物質を含む溶液を対象として目的金属イオンの抽出平衡, 抽出速度を測定して, 共存イオンが目的物質の抽出挙動に及ぼす影響について詳細な検討を行った例はほとんどない。従って, 工業的応用を考えた場合, 抽出挙動に及ぼす共存イオンの影響を考察することは, 液膜法にかぎらず, 溶媒

抽出の分野においても有意義であると考えられる。そこで、乳化液膜法におけるキャリアー（抽出剤）である2-プロモデカン酸とGaの溶媒抽出平衡および抽出速度に及ぼす水相共存イオンの影響について詳細な検討を行った。次に、乳化液膜法によるGaの分離・濃縮に関してはその最適抽出条件を選定するため被抽出液中全イオン濃度を変化させた場合のGaの抽出挙動について調べ、抽出平衡、抽出速度を検討した際に得られた情報を元にGaの膜透過機構の検討を行った。また、乳化液膜プロセスの実用化という観点から乳化液膜法による分離、濃縮プロセスの最終工程であるW/Oエマルジョンの解乳化工程を安定に行うことを目的として交流高電場印加によるW/Oエマルジョンの連続式解乳化について検討を行った。

次に、W/Oマイクロエマルジョンを利用した反応プロセスに関してはその内部水相滴径が1～数10nmと非常に微細であることに着目し、この内部水相を反応場とするチタンアルコキシドの加水分解によるTiO₂超微粒子の調製に関して検討を行った。凝集を生じないような安定な超微粒子調製条件を実験的に検討した上で、本法の特質を生かした超微粒子調製法として、W/Oマイクロエマルジョン内部水相の粒径による生成TiO₂粒子の粒径制御の可能性について検討を行った。

第2章 2-プロモデカン酸によるGaの抽出機構の解析

本章では乳化液膜法によるGaの分離・濃縮プロセスにおいて、抽出試薬である2-プロモデカン酸（2BDA）とGaの抽出反応に関し、溶媒抽出法や液膜法における実操作の際問題になる、原液水相中の共存イオンがGaの抽出に与える影響について定量的な説明を行うことを目的として平衡論、速度論的検討を行った。

対象とした溶液には回収物質であるGaの他に、Al、Znがこれらの100倍程度含まれている。このうちAlが共存することによりGaの分配率並びに正抽出速度がGaのみが存在する場合に比べ増大することを見いだした。

抽出平衡に関しては、GaとAlの分配率が各々が単独に存在する場合に比べ共に増大していることより、Gaと2-プロモデカン酸より形成される抽出錯体に加え、GaとAlが混合金属錯体を形成し、この錯体が形成された分だけGaの分配率が増大するものとして実験結果の解析を行った。その結果GaとAlからなる混合金属錯体の化学種、並びに抽出平衡定数を決定することができた。

また、正抽出速度に関しては、Gaの正抽出速度が増加しているのにも関わらず、Alイオンがほとんど油相に移動していないことから、抽出平衡の場合とは異なる機構でGaイオンの抽出が促進されることが予想された。そこで、Gaの加水分解反応を考慮し、抽出速度の増大が、Alイオンの添加によって水の活量が減じられ、Gaの加水分解反応が抑制されることにより、2-プロモデカン酸との抽出反応に関与する遊離のGa³⁺濃度が増加するためであるとした。この考察に基づいて、水相内に存在する各化学種の平衡を考慮することにより水相内の遊離Ga³⁺濃度を求め、これとGa単独系における実験で得られたGaの正抽出速度式から、実験結果を定量的に説明することができた。さらに正抽出速度に関しては硫酸イオン共存下でのGaの正抽出速度に及ぼすAlイオンの影響についても検討を行った。Gaの加水分解反応に加えてGaと硫酸イオンの水相内での錯形成反応についても考慮し、Alイオンの添加により両反応とも抑制されるものと考えて、同様の考

察を行い実験結果の説明を試みた。その結果、適用範囲に制限があるが、実験結果を定量的に説明できることが明らかになった。

第3章 乳化液膜法によるGaの抽出

本章では、硫酸酸性溶液からの乳化液膜法によるGaの分離・濃縮において、被抽出液相（外水相）の希釈によりGaの残存率が低下する現象について検討を行った。

乳化液膜法におけるGaの初期透過流束と外水相全イオン濃度の関係を調べ、原料溶液中の全イオン濃度が増大してもGaの初期透過流束値が一定となるために上述の現象が生じることがわかった。次にこのGa透過流束の挙動を説明する目的で、Gaの膜透過過程について検討を行った。実験条件から、Gaの外水相から内水相への液膜を挟んでの透過は水相内境膜拡散律速、液膜内拡散律速のいずれかであることが予想される。そこで、各過程が律速段階であるとした場合のGaの透過流束値を計算することを試みた。その際、原料溶液系でのGaの分配率および液膜界面における反応速度が必要であるためこれらの実測を行った。

その結果、Ga透過の律速段階が液膜内拡散律速である、あるいは外水相全イオン濃度が高くなると液膜内拡散律速から正抽出側反応律速へと移行するものとする計算値と実験結果がよく一致し、Gaの膜透過機構が明らかになった。

第4章 交流高電圧印加によるW/Oエマルジョンの連続式解乳化

本章では、乳化液膜法による分離・濃縮プロセスの最終工程であるW/Oエマルジョンの解乳化プロセスの構築を目標として、比較的構造が簡単で実用化に適すると思われる槽型の交流高電圧印加解乳化装置を用いて、W/Oエマルジョンの連続式電気的解乳化操作に関して考察を行った。W/Oエマルジョンの解乳化効率を示すパラメーターとして、解乳化が安定に行える最大W/Oエマルジョン処理流量を取り、装置内のW/Oエマルジョン相を攪拌することや槽内壁にステンレス円筒網を設置することの影響を調べた。また印加側電極として棒状電極と平板型電極を用い、装置内電場形状を不平等電場、平等電場とした場合のW/Oエマルジョンの解乳化効率の変化について実験的な検討を行った。

最大エマルジョン処理流量とW/Oエマルジョン相の攪拌速度の関係を調べ、その結果、攪拌速度60r.p.mから80r.p.mでW/Oエマルジョン相を攪拌することにより最大エマルジョン処理流量の増大が図れることが分かった。

また解乳化槽内にステンレス円筒網を設置し、これを設置側電極として解乳化操作を行った場合は、円筒直径が大きいくほど、W/Oエマルジョン最大処理量が増大した。このとき、最大解乳化処理流量は円筒直径の2次に比例した。そこで、解乳化が主に印加側電極と円筒網の間で起こり、装置内有効解乳化体積に比例して処理量が増大すると考えた。そこでW/Oエマルジョン最大処理流量を解乳化有効体積で除すことでW/Oエマルジョン最大解乳化速度を定義し、これと円筒直径の関係を調べたところ最大解乳化速度は円筒直径と無関係にほぼ一定の値となり先の考察が妥当であることが分かった。

次に、印加側電極に平板型電極を用いた場合については電極間距離が大きいほどW/Oエマルジョン最大処理量が増大し、かつ、電極間距離とほぼ1次の相関を示し、円筒網を設置した場合と同様、解乳化効率の増大が装置内有効解乳化体積の増加により説明できることを示した。

さらに、円筒網を設置した場合と平板型電極を用いた場合で、W/Oエマルジョン最大解乳化速度を比較したところ両者に著しい相違は認められず、これらの実験結果より、本研究においてはW/Oエマルジョンの解乳化速度は電位勾配や電場形状の違いに左右されず、主に装置内W/Oエマルジョン解乳化有効体積の増大により増加することが分かった。

第5章 W/Oマイクロエマルジョンを反応場とするアルコキシド法によるTiO₂微粒子の調製

本章ではW/Oマイクロエマルジョンの内部水相を反応場とするチタンアルコキシドの加水分解によるTiO₂微粒子の製造を試みた。ここでは、W/Oマイクロエマルジョンの特質を生かした粒径制御法としてW/Oマイクロエマルジョン内部水滴径を変化させることによる生成TiO₂微粒子の粒径制御の可能性について検討を行った。

界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(NP-5)を用い、このシクロヘキサン溶液に水を所定量添加することによりW/Oマイクロエマルジョンを調整した。W/Oマイクロエマルジョンの内部水滴径を動的光散乱光度計(DLS)で測定した結果、内部水滴径は界面活性剤に対する水のモル比Wが増すに従い増加することが分かった。

次にこのW/Oマイクロエマルジョン溶液へTTB/シクロヘキサン溶液を添加し、TiO₂微粒子の調製を試みた。このとき、 $[TTB] = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ までは溶液の白濁等は確認されず、安定な微粒子調製が可能であることがわかった。この安定な微粒子調製を行うことが出来た $[TTB] = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ においてWを種々に変えた場合の生成TiO₂微粒子の粒径と粒径分布をDLSを用いて調べた。その結果、Wが大きくなるに従い生成粒子径も大きくなりW、すなわちW/Oマイクロエマルジョン内部水相水滴径により生成TiO₂粒子径がコントロール可能であることがわかった。また得られたTiO₂粒子は単分散性に富んだものであることが粒径分布の測定より明らかになった。

第6章 総括

本章は総括であり、第2章から第5章で得られた結果を要約した。

審査結果の要旨

W/Oエマルションは油相中に界面活性剤によって安定化された微小水滴が分散している構造を有するが、これを物質の分離および反応の場として利用し高効率分離プロセス及び機能物質製造プロセスを構築する試みが注目されている。本研究はW/O/W型エマルションを利用する乳化液膜法によるガリウムの分離、濃縮プロセス及びW/Oマイクロエマルションを利用する超微粒子製造プロセスに関して研究を行ったもので全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は亜鉛製錬残渣石膏の硫酸浸出液中に含まれるガリウムを2-プロモデカン酸を抽出剤とする乳化液膜法で分離、濃縮する場合の抽出機構について研究したものである。原料液中には多種の化学種が共存するが、アルミニウムイオンの存在によるガリウムの抽出促進作用について検討し、ガリウムがアルミニウムと共錯体を生成するとしたモデルで平衡関係を説明し、また、アルミニウムが水および硫酸イオンと錯体を形成して、結果的に活性なガリウムイオン濃度を増加させると考えることで、抽出速度増加を説明している。これは、プロセス設計上有用な知見である。

第3章は上記の乳化液膜プロセスにおける原料液希釈の効果について検討している。即ち、原料液を水で希釈しても、抽出速度が減少しないという既往の研究結果を踏まえ、その機構を検討した。その結果、この現象は原料液希釈により、抽出阻害作用のある硫酸イオン濃度の減少という正の効果とガリウム濃度が減少するという負の効果の相互作用により説明でき、律速段階が油相内拡散から正抽出反応へ移行するというモデルで希釈効果の定量的説明が可能であることを示した。これは、工学的に有用な知見である。

第4章はW/Oエマルションの交流、高電圧印加による電氣的連続解乳化法について研究している。その結果、解乳を促進させるには、攪拌が有効であること、また電極の位置や形状を工夫し有効解乳化体積を増加させる事が有効であることを明らかにし、装置設計の指針を与えている。

第5章はW/Oマイクロエマルション（逆ミセルとも呼ばれる）を利用するチタニア超微粒子の調製について検討している。即ちチタンアルコキシドの加水分解によるチタニア粒子調製の反応場として、非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル/シクロヘキサン/水からなるW/Oマイクロエマルション系を用い、この溶液にチタンテトラブトキシドのシクロヘキサン溶液を添加することによりチタニア微粒子の調製を試み、エマルション水滴径を変化させることによりナノメートルオーダーの微粒子の粒径制御が可能であることを示している。

以上要するに、本研究はW/Oエマルションを分離、及び反応の場とするプロセスの設計法に関して有用な知見を得たものであり、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。