

総合論文

新しい液液抽出法 “エマルションフロー法”

長縄 弘親¹

近年、日本原子力研究開発機構 (JAEA) において開発された新しい液液抽出法, “エマルションフロー法” は, 簡便さと低コスト, 高効率とコンパクトさ, 安全性と環境調和性を兼ね備えた革新的な手法として注目されている。エマルションフロー法では, 水相の流れに対向してマイクロメートルサイズの油相の液滴を噴出させることで, 乳濁状態 (エマルション) に至るまで両相を混合することができるため, 送液のみにより, 高効率な液液抽出を行うことができる。その一方で, エマルション流の通過断面積を急激に大きくした容器構造において, 乳濁状態は迅速かつ完全に解消されるため, 小型の装置で大きな処理速度を実現できる。エマルションフロー法は, 従来の工業的な液液抽出の方法との比較において, スプレーカラムに勝る最も低いコストと遠心抽出器に匹敵する最も高い性能 (高抽出効率, 迅速) を両立させる。また, 液液界面への微粒子の凝集を利用した固液分離, きわめて優れた相分離を利用した油水分離にも有用である。

1 “エマルションフロー法” とは

近年、日本原子力研究開発機構 (JAEA) において開発された液液系を利用した新技術 “エマルションフロー法” について紹介する^{1)~12)}。実用性が高い向流方式に関する最初の特許が2010年に公開され¹⁾, 2011年に初めて論文が掲載された²⁾³⁾。エマルションフロー法は, 基本的には, 液液抽出 (溶媒抽出) に関する手法である。従来の工業的な液液抽出の方法との比較において, スプレーカラムに勝る最も低いコストと遠心抽出器に匹敵する最も高い性能 (高抽出効率, 迅速) を両立させる, 革新的な手法である。エマルションフロー法は, 液液抽出の他にも, 固液分離, 油水分離にも利用できる。たとえば, 固液分離では, 液液界面への微粒子の凝集を利用することで, フィルタを用いることなく, きわめて迅速に微粒子 (固形成分) を除去することができる³⁾⁴⁾。また, エマルションフロー法は, 油分で汚染された水溶液を浄化する方法としても利用できる。工業的な液液抽出 (たとえば, 最も普及しているミキサートレー法) では, 処理後の排水に油分が混入するため, 環境にやさしくない方法と言われる。それに対して, エマルションフロー法は, 油汚染水の浄化にも利用できる。いわば, 液液抽出の常識をくつがえす手法である。なお, エマルションフロー法は, まだ新しい技術であって, 知的財産, ノウハウの確保にも関係して, 論文としての報告は, 筆者

が著者に含まれる論文^{2)3)5)7)~10)}のほかには, 世界に報告例はない。

2 水から目的成分を選択的に回収する二大手法

様々な成分が溶解している水溶液から目的成分だけを選択的に回収したいとき, 一般的に, カラム分離 (吸着・イオン交換) あるいは液液抽出 (溶媒抽出) のどちらかが用いられる。カラム分離は, 吸着剤, イオン交換樹脂といった, 目的成分を取り込む固体をカラムに充填して用いる方法であり, 簡単な装置を用いて, 水溶液をポンプなどによってカラムの中に送液するだけの簡便な操作で目的成分を回収することができる。ただし, 反面, 回収容量が小さく, かつ迅速に処理できないという欠点があり, 高濃度の目的成分を含む水溶液を大量に処理するには不向きである。一方, 液液抽出は, 水に溶けている目的成分を水と混和しない有機溶媒 (油など) に抽出する方法で, 二液間において目的成分がどちらに存在しやすいかという分配 (液液分配) の性質を利用した分離手法である。液液抽出は, カラム分離とは異なり, 回収容量が大きく, 迅速な処理ができるため, 高濃度の目的成分を含む水溶液の大量処理に適している。反面, 液液抽出では, 水相と油相を「混合」したのち, 両相を「分離」という, 相反する操作を連続的に行わなければならないことから, 非簡便で扱いに熟練を要する特殊な装置を必要とする。なお, 大量処理と簡単・簡便さにおいては, 沈殿・析出を利用した方法も有効だが, 選択性が低いため, 多くの共存成分を含む水溶液から目的成分だけを選択的に分離して回収したい場合には不向きである。

* E-mail: naganawa.hirochika@jaea.go.jp

¹ 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所部門
先端基礎研究センター: 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白
方2番地4

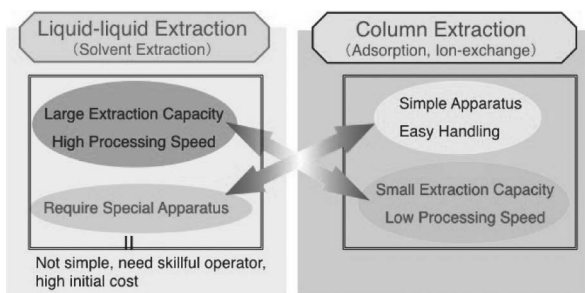


Fig. 1 Liquid-liquid extraction and column separation

Liquid-liquid extraction and column separation are complementary to each other concerning their advantages and disadvantages.

水溶液から目的成分を選択的に回収する二大手法、カラム分離と液液抽出の長所と短所を比較すると、Fig. 1に示すような相補的な関係が浮かび上がる⁵⁾。すなわち、カラム分離の短所は液液抽出の長所であり、液液抽出の短所はカラム分離の長所である。もし、カラム分離の長所と液液抽出の長所を合わせ持つ手法を創出することができれば、二大手法の互いの欠点が解消された革新的な手法が誕生することになる。エマルションフロー法の開発のねらいは、このような「いいところどり」にある。すなわち、カラム分離のように、シンプルな装置を用いて、ポンプなどによる送液だけの簡便な操作で、高性能な（抽出効率、処理スピードが大きい）液液抽出を行うことをねらいとして開発された新手法である。

3 従来の液液抽出の装置

液液抽出を工業的に行うとき、Fig. 2に示すような、いくつもの装置が知られている⁵⁾。ミキサーセトラは、最も普及している工業的装置である。インペラー（かくはん攪拌ファン）の回転によって水相と油相を乳濁状態に至るまで攪拌混合し、重力によって水相と油相を自然分離する装置であり、抽出効率が高く、かつ安定な溶媒抽出を実現するが、反面、重力にたよる相分離に時間を要し、迅速性を欠く。パルスカラムは、パルセータと呼ばれるパルス発生器からの振動で、水相と油相を分散混合する装置で、迅速な溶媒抽出を可能とするが、2液相の混合が不十分であるため、抽出効率が低い。スプレーカラムは、ノズルからの液滴の噴出により、水相と油相を分散混合する装置で、ポンプ送液のみの簡便な操作を特徴としているが、2液相の混合は不十分で抽出効率は低い。Fig. 2に示す中で、効率的かつ迅速で、最も効果的に溶媒抽出を行うことができる装置は遠心抽出器である。遠心抽出器では、機械攪拌を利用して水相と油相を乳濁状態に至るまでに十分に混合したのち、遠心力による遠心分離を利用して両相を迅速に分離（相分

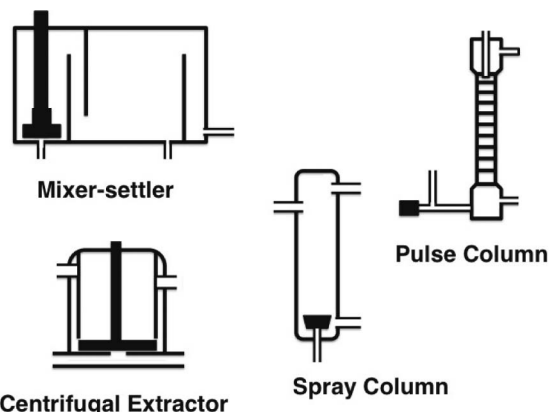


Fig. 2 Conventional liquid-liquid extraction apparatuses

The mixer-settler, pulse column, spray column, and centrifugal extractor are shown as representative conventional liquid-liquid extractors.

離)する。相分離を重力にたよらず、遠心力を利用して迅速化した点において、いわば、ミキサーセトラの発展型と言える。しかしながら、高性能である一方、装置構造は複雑であり、強力な遠心力と機械攪拌を要することは、初期コスト、運転コストの大きさを意味する。加えて、固形成分の蓄積による性能の低下を防ぐためのオーバーホールなど、メンテナンスに要するコストも大きい。ミキサーセトラと比べて、遠心抽出器が普及していない理由である。

4 理想的な液液抽出とは

本稿の執筆にあたり、従来の液液抽出装置との比較という点も含めて、基本に立ち返り、“理想的な液液抽出”について考察した。とくに、既存装置の中で最も性能が高い遠心抽出器との比較という観点で論じた。理想的な液液抽出とは、乳濁状態（エマルション）に至るまで、「十分に」水相と油相を混合するとともに、水相に油滴、油相に水滴が混入していない完璧な状態に至るまで、「迅速に」両相を分離することである。乳濁状態に至るまで水相と油相を混合するには、一般に、激しく攪拌したり振とうしたりする。また、乳濁状態を迅速に解消して水相と油相に分離するには、一般に、遠心分離が用いられる。

遠心抽出器は、乳濁状態に至る十分な2液相混合と遠心力による迅速な2液相分離により、いわば、理想的な液液抽出を実現できる装置と言える。しかしながら、前述したように、装置構造は複雑化してコスト高となり、固形成分の蓄積によってバランスが崩れるなど、デリケートな面もある。

エマルションフロー法では、ポンプなどで送液するだけで、乳濁状態（エマルション）に至るまでの水相と油相の

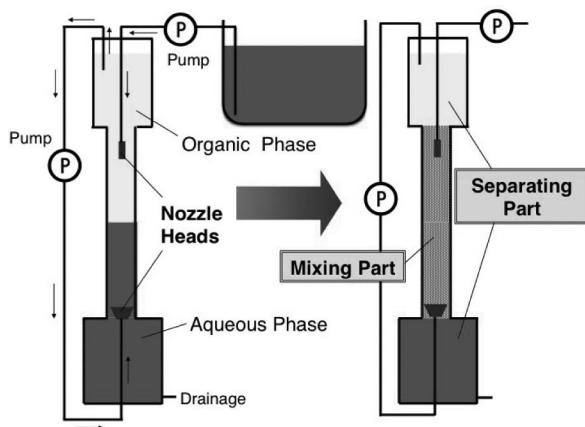


Fig. 3 Structure of emulsion-flow apparatus of the counter current type

An aqueous phase introduced through an upper nozzle head into an organic phase is treated in the mixing part, and then discharged, while an organic phase introduced through a lower nozzle head into an aqueous phase is circulated within the apparatus.

十分な「混合」、完璧に透明な状態に至るまでの両相の迅速な「分離」が同時に進行する。すなわち、インペラー回転などの機械攪拌、迅速な相分離のための遠心力などの機械的な外力をいっさい用いず、理想的な液液抽出を実現する。

遠心抽出器とエマルションフロー装置は、ともに、相分離を待つことなく、水相と油相が乳濁状態（エマルション）に至るまで混合されているそばから、完全な相分離が達成されている。すなわち、“相分離の待ち時間ゼロ”という点は両者に共通であり、このことは、両者が同等な処理スピードを持っている理由でもある。また、両者は、水相と油相をエマルションに至るまで混合できるという点でも共通しており、抽出効率の高さについても同等である。

5 エマルションフロー法に基づく装置の例

Fig. 3に、エマルションフロー法を利用した装置の一つの例として、向流式の装置を示す³⁾⁵⁾。向流式とは、水相の流れと油相の流れが対向する方式をいう。装置の中央には、水相（重液相）と油相（軽液相）が乳濁状態（エマルション）に至るまで混合される混合部が位置し、混合部の上下には、水相と油相が相分離して集められる相分離部が位置するという、きわめてシンプルな構造の装置である。混合部の上方には水相用のノズルヘッド、下方には油相用のノズルヘッドが設置されている。水相用ポンプによって送液された水相は、水相用ノズルヘッドから導入され、装置内で乳濁混合の状態になったのち、水相が集まる下の相分離部から排出される。一方、油相用ポンプによって送液された油相は、マイクロメートルサイズの直径の微細孔を

多数有している油相用ノズルヘッドを介して微細液滴として噴出され、水相と乳濁混合されたのち、上の相分離部に集合する。分離されて相分離部に集まった油相は、再度、ノズルヘッドから噴出され、装置内を循環する。なお、Fig. 3に示す装置は密閉型であり、水相及び油相は、導入された分だけ排出されることから、装置内の水相と油相の体積は、両相の流速の比率に関係なく、常に一定に保たれる。

Fig. 3と同じ構造を持つ卓上型エマルションフロー装置の写真を図4に示す。水相と油相を体積比1:1で混合したい場合、混合部の中央に液液界面を設定する。密閉型のエマルションフロー装置では、水相及び油相の流速とは無関係に、混合部での両相の体積比がそのまま両相の混合比（いわゆる、O/A比）となる。ポンプ送液により水相と油相をそれぞれのノズルヘッドから導入することで装置を稼働させると、混合部では両相が乳濁状態（エマルション）に至るまで混合される一方で、混合部の上下に位置する相分離部では完全に分離された油相（上）と水相（下）が集まる。なお、混合部と相分離部の間は完全にオープン（何もない状態）であり、メッシュ・網・フィルタのような流れをさえぎる構造はいっさい存在しない。よって、流速を落とすことなく迅速な処理を実現でき、フィルタ交換などの作業も不要である。迅速に相分離が起こることは、液滴噴出によって生成するエマルションの質に関係している。その理由は、以下のエマルションフロー法の原理及び他の方法との比較において詳細に述べる。

6 エマルションフロー法の原理

エマルションフロー法とは、エマルション流（水相と油相が乳濁に至るまで混合された状態での流れ）を制御する方法である。エマルションフロー法に基づく装置は、送液のみで、エマルション流の発生と消滅を制御できる。

Fig. 5に、水相と油相の乳濁混合と相分離の仕組みを示す²⁾⁵⁾。Fig. 5上に示すように、油相が送液されると、多数の微細孔（マイクロメートルサイズ）を有する油相用ノズルヘッドを介して、粒径の整った微細な油滴がいっせいに発生する。微細油滴の流れに対して反対の方向から水を流すと、水流と油滴の対向接触により、水相と油相は乳濁状態に至るまでに混合される。なお、水相は微細な液滴として噴出させる必要はない。

また、粒径が整った液滴から成るエマルション、すなわち、単分散に近いエマルションには、その発生と消滅を制御しやすいという特徴がある。エマルションフロー法の本質は、単分散に近いエマルションを発生させ、これを装置内部の形状変化を利用して制御する点にある。エマルション流が混合部から相分離部に至るとき、急激な断面面積の増加によって液滴が減速することで、液滴どうしの凝集が促

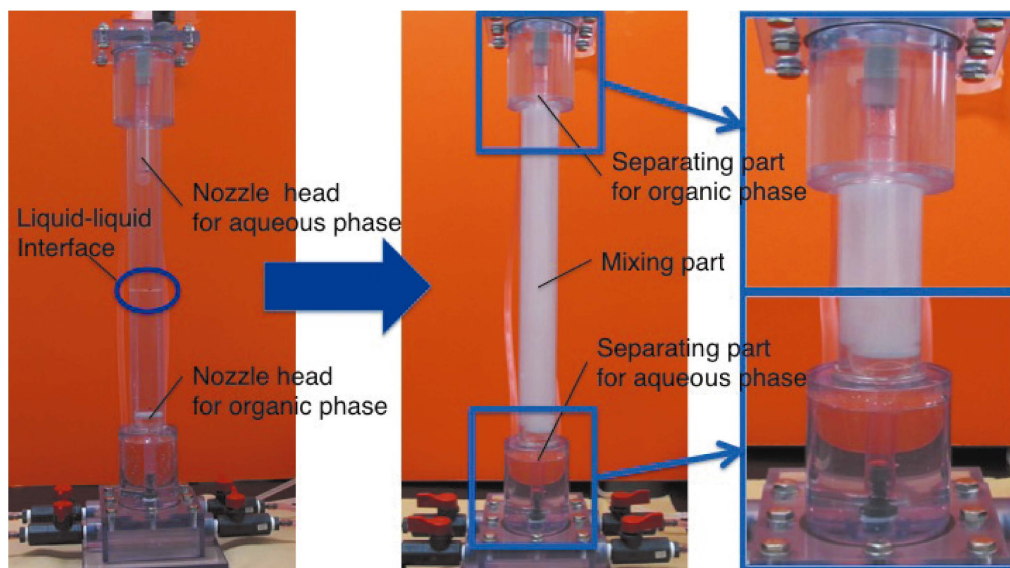


Fig. 4 Desktop-type emulsion-flow apparatus

The apparatus is prepared by setting an aqueous phase and an organic phase, and then switching to be in operation. The upper and lower phase-separating parts in operation are zoomed to show their appearance more clearly.

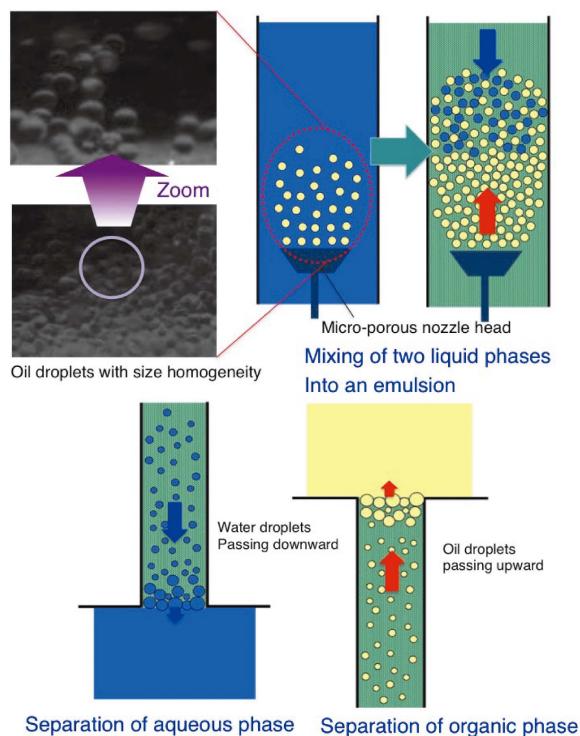


Fig. 5 Mechanism of emulsion-flow apparatus

Two liquid phases are mixed by spraying micrometer-sized droplets of an organic phase into a counter-current aqueous phase to reach an emulsion by only solution sending. Meanwhile, at the same time, the emulsion produced in the mixing part disappears rapidly and perfectly by drastically changing the cross-section where liquid droplets pass through to phase-separating parts.

される。すなわち、相分離部に至った液滴の鉛直方向の線速度が急減することで、その後方から減速しないままの液滴が衝突・会合することによって液滴どうしの凝集が進行し、やがて大きな液塊となって分離する。Fig. 5 下に示すように、水滴は下方に、油滴は上方に向かって流れ、互いの相分離部に到達すると、それぞれ水相と油相に分離する。

7 他の方法との比較

エマルションフロー法に基づく装置は、遠心抽出器に匹敵する高性能な液液抽出を実現する。すなわち、水相と油相を乳濁状態に至るまでに十分に混合したのち、重力にたよらず両相を迅速に分離（相分離）する。一方、送液のみの簡便な操作で液液抽出を行う点において、スプレーカラム（既存装置の中で最も低コスト）に勝る低コストを実現する。なお、エマルションフロー装置は、液滴噴出という点においてスプレーカラムと類似しているが、水相と油相の混合効率に決定的な違いがある。エマルションフロー装置ではマイクロメートルサイズの微細液滴を噴出させることで乳濁状態（エマルション）に至るまでに水相と油相を混合するが、積極的な相分離の仕組みを持たないスプレーカラムでは、乳濁状態を回避するためにミリメートルサイズの液滴としている。スプレーカラムでは、排水に油分が混入しないように、むしろ2液相が乳濁しないための工夫がなされており、エマルションフロー法とは正反対の考えに基づいている。スプレーカラムには乳濁混合の考え方がなかった点で、エマルションフロー法は「コロブスの卵」とも言える発想であり、乳濁状態になっても容易かつ

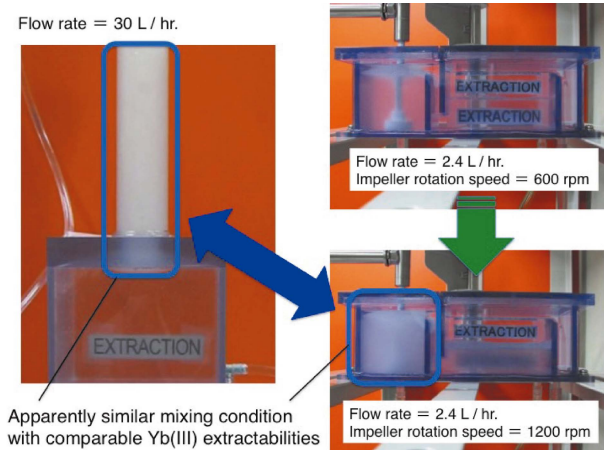


Fig. 6 Comparison of the processing speed between EF and MS

The processing speed of an emulsion-flow (EF) is at least 13-times higher than that of a mixer-settler (MS) having the same volume (= 1.1 L).

完璧に相分離できるという現象は、まったくの偶然の発見であった。

まず、エマルションフロー装置とミキサーセトラ装置を詳細に比較した。工業用装置として最も普及しているミキサーセトラ装置は、いわば、液液抽出の代名詞である。同じ容器体積 (約 1.1 L) になるように設計したエマルションフロー装置とミキサーセトラ装置を用いて、両者の性能を比較した²⁾。なお、エマルションフロー装置としては、初期型の単流式を用いた。単流式とは、水相を送液して微細液滴として油相内に噴出させることでエマルション流を発生させる方式で、油相は送液しない (動かさない)。実際に、抽出剤としてリン酸水素ビス (2-エチルヘキシル) (DEHPA と略す) を使って、レアアースの一つである Yb(III) を pH 2 の硝酸水溶液からヘキサミンに抽出した。なお、DEHPA の濃度は 0.01 M、Yb(III) の濃度は 6×10^{-6} M とした。また、排出される処理後の水相中の Yb(III) の濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) によって測定し、抽出率 (%) を求めた。Fig. 6, Fig. 7 に実験の様子を示す。Fig. 6 では、ミキサーセトラ装置とエマルションフロー装置で水相と油相の混合と相分離の状態を比較している。各装置の後ろ面には、処理後の水相への油分の混入を濁りによって確認するため、“EXTRACTION” の文字が貼付けてある。なお、ミキサーセトラ装置では、相分離部 (セトラ部) に相分離後の水相と油相が共存するため、水相側 (下方) と油相側 (上方) の両方に “EXTRACTION” の文字を貼付けている。また、エマルションフロー装置については、排水される水相が集まる相分離部の様子を観測しやすくするために、あえて相分離部の体積を大きくしているが、実際には、Fig. 4 のように、ずっと体積の小さい

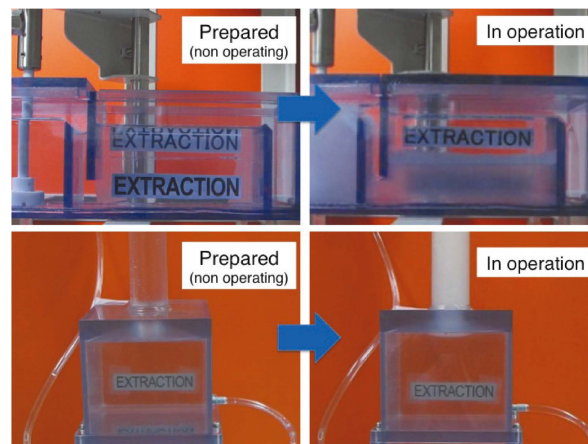


Fig. 7 Comparison of the phase-separating ability between EF and MS

The phase-separating ability of an emulsion-flow (EF) is much higher than that of a mixer-settler (MS) of the same volume, which is very clearly seen by comparing the non-operating condition and that of the operating condition between the two apparatuses.

相分離部でも機能は十分に発揮される。

ミキサーセトラ装置で水相及び油相の送液流速をともに 1 時間で 2.4 L に設定して、インペラー (攪拌ファン) の回転速度を 1 分間で 600 回転 (rpm) とすると、水と油の混合は十分ではなく、Yb(III) の抽出率は 60 % 程度にとどまる。このとき、重力分離された水相には、やや濁りがあるものの、装置の後ろ面に貼付けてある “EXTRACTION” の文字はよく見える (Fig. 6)。次に、送液流速をそのまま (2.4 L h^{-1}) にして、インペラーの回転速度を 2 倍の 1200 rpm にまで上げると、水相と油相は乳濁状態に至るまで十分に混合して Yb(III) の抽出率は 90 % 程度と大きくなるが、その一方で、水相側の文字はまったく見えない状態にまで濁ってしまい、正常な液液抽出にはならない (Fig. 6)。すなわち、ミキサーセトラ装置の場合、Yb(III) を 90 % 程度の十分な抽出率で回収しながら、水相に油相が混入しないように相分離する (正常な溶媒抽出を行う) には、 2.4 L h^{-1} の送液流速では大きすぎる、との結論になる。

一方、エマルションフロー装置では、送液流速を 30 L h^{-1} として、Yb(III) の抽出実験を行った。この送液流速は、ミキサーセトラ装置の実験での送液流速 (2.4 L h^{-1}) の約 13 倍である。Fig. 6 に示すように、水相と油相は乳濁状態に至るまでに十分に混合され、Yb(III) の抽出率は 90 % 程度となった。なおかつ、ミキサーセトラ装置よりも大幅に大きな送液流速であるにもかかわらず、水相は完全に透明で (“EXTRACTION” の文字はきわめて明瞭)、油滴の流出は皆無であることがわかる。このときの水相の “EXTRACTION” の文字は、ミキサーセトラ装置での不十分な混合状態 (インペラー回転が 600 rpm) のときより

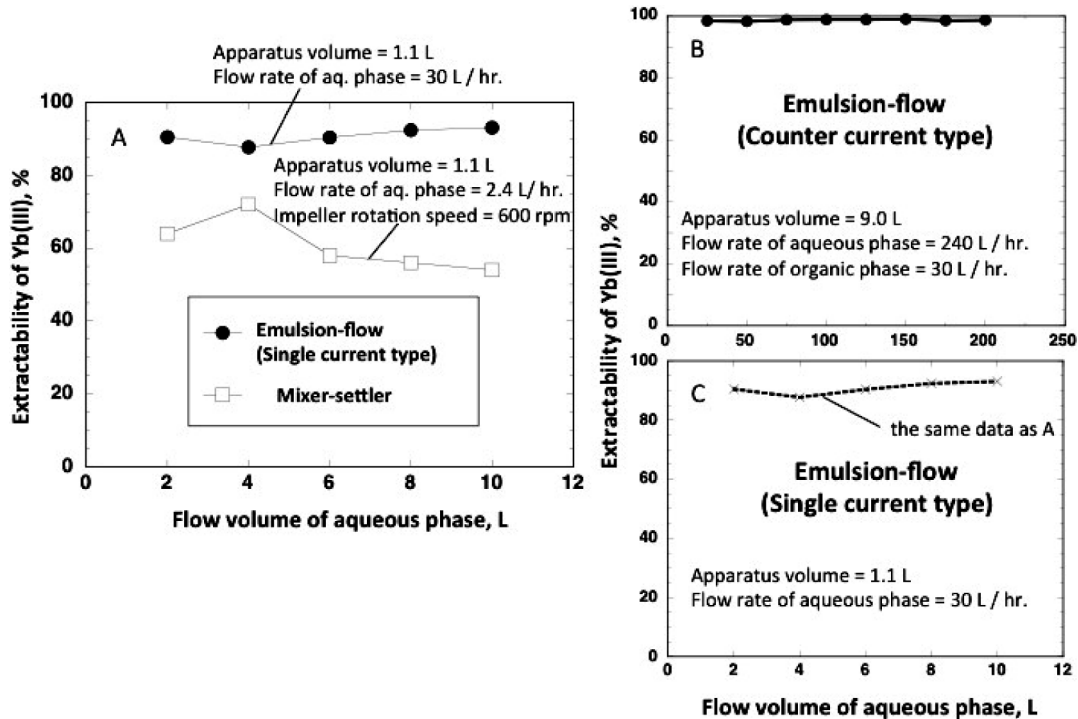


Fig. 8 Comparison of extraction ability (extractability of Yb(III), %) between EF and MS

The extractability of the Yb(III) by using a single current type emulsion-flow (EF) and that by using a mixer-settler (MS) of the same size are compared (left figure). Also, a counter current-type EF (improved version) and the single current-type EF (early type) are compared (right figures).

も、さらに明瞭である。以上から、エマルションフロー装置は、少なくともミキサーセトラ装置の13倍の処理速度を持つこと、なおかつ、排水を油分で汚すことがないことがわかった。

Fig. 7に、水相 (Yb(III) 含有硝酸水溶液) と油相 (DEHPA 含有ヘキサン溶液) を設置したセッティング状態 (稼働前) のミキサーセトラ装置及びエマルションフロー装置と稼働中の両装置の様子を示す。ミキサーセトラ装置では、送液流速を 2.4 L h^{-1} として Yb(III) を十分に抽出できるまでに水相と油相を乳濁混合するように稼働させると、稼働前と比べて相分離部 (セトラ部) の水相が油分で著しく濁ってしまう。一方、エマルションフロー装置では、送液流速を 30 L h^{-1} として Yb(III) を十分に抽出できるまでに水相と油相を乳濁混合するように稼働させても、相分離部の水相は稼働前と変化はなく、排水に油分がまったく混入しないことがわかる。

Fig. 8左は、上述の同じ装置体積 (=1.1 L) を持つ単流式エマルションフロー装置とミキサーセトラ装置との比較で、Yb(III) の抽出率 (%) を送液量 (L) の関数として示した結果である²⁾。なお、この比較は、液液抽出として排水への油分混入が許容範囲内であることを条件とした。すなわち、送液流速を 2.4 L h^{-1} とした際のミキサーセトラ装置のインペラー回転速度は 600 rpm とした。600

rpm では、水相と油相がエマルションに至るまで十分に混合されないため、Yb(III) は十分に抽出されないが (抽出率 60% 程度)、送液流速を 2.4 L h^{-1} よりも大きくすると、600 rpm でも排水への油分混入が許容範囲を超えた。また、混合が不十分であることにも関係して、Yb(III) 抽出率は送液量によって若干変動した。それに対して、単流式エマルションフロー装置では、送液量にかかわらず、安定して 90% 程度の Yb(III) 抽出率が得られた。

一方、水相を微細液滴として噴出させる単流式では、水相中の不溶解物、析出物などの固形成分がノズルヘッドを詰まらせてしまうことがある。そのため、初期型の単流式は改良され、前述の向流式と呼ぶ方式 (Fig. 3 に示す方式) が考案された³⁾。固形成分は、粒径が $1 \mu\text{m}$ 程度以下の微粒子で、かつ疎水性 (あるいは親油性) が高いものを除き、油相には分配されないことから、向流式では、油相の方を微細液滴として噴出させる。また、油相の流れに対して、水相の流れを対向接触させる (向流式と呼ぶゆえん)。向流式では、基本的に水相は微細液滴にせず、油相のみがマイクロメートルサイズの微細液滴として噴出される。油相には、事実上、 $1 \mu\text{m}$ 程度以上の粒径を持つ固形成分が存在しないため (粒径が $1 \mu\text{m}$ 程度以上の固形成分は水相に残るか界面に凝集するため)、ノズルヘッドの目詰まりは起こらない。しかも、水相の流れと油相の流れが対向すること

で、両相の混合効率は単流式よりも格段に大きく、より安定で、より高い抽出率が得られる。Fig. 8 右に単流式と向流式との比較を示す³⁾。実際、単流式では Yb(III) の抽出率が 90 % 程度であったのに対して、向流式では 99 % にまで抽出率が向上した (分配比で比べると 10 倍に向上)。なお、ノズルヘッドの目詰まりがなく、抽出効率が向上した向流式のエマルションフロー装置は、実用性が高いことから、社会実装に向けた装置のスケールアップを意識して、装置体積を 1.1 L から 9 L に大きくした卓上装置 (約 8.2 倍の大きさ) を用いて試験した。その結果、スケールアップ

の分だけ、送液流速を大きくすることができた。

さて、エマルションフロー装置では、なぜ、ミキサーセトラ装置とは異なり、容易にエマルションが完全消滅し理想的な相分離ができるのか。また、エマルションフロー装置では、なぜ、ミキサーセトラ装置よりも容易かつ短時間でエマルションが発生し、良好な状態へと至るのか。これらの違いは、エマルションの質の差に起因することが、最近の高速カメラによる液滴観測に基づく研究によって判明した (詳細については、別報にて報告する予定)。Fig. 9 に示すように、ミキサーセトラ装置において機械攪拌によって発生するエマルションは、強い剪断力が働くインペラー軸の周辺では非常に微細な液滴となり、外に向かって徐々に液滴のサイズが大きくなっていく。すなわち、液滴のサイズ分布が広い「多分散エマルション」である。それに対し、エマルションフロー装置において液滴噴出によって発生するエマルションは、液滴のサイズが整った「単分散エマルション」に近い。エマルションフロー法の本質は、このエマルションの質の違いに起因すると考えられる。また、そのメカニズムの要点は、単分散エマルションの発生と消滅は、多分散エマルションとは異なり容易にコントロールできる、ということにある。

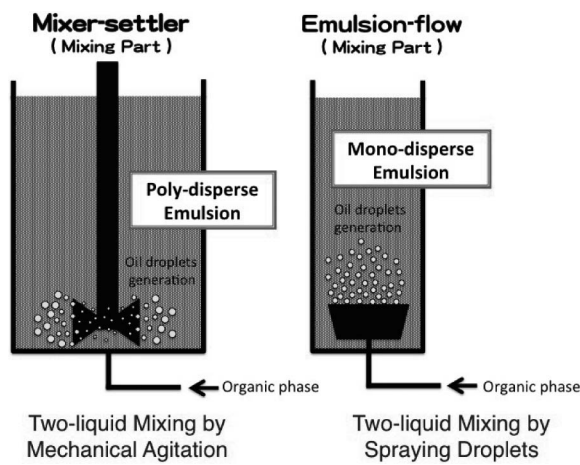


Fig. 9 Difference in emulsion characteristics

The characteristics of an emulsion produced by spraying droplets are different from those of an emulsion produced by mechanical agitation. The former is nearly monodispersed and the latter is polydispersed.

Fig. 10 に、エマルションフロー装置と従来の液液抽出の装置の比較を示す⁵⁾。コスト (= 機械的外力の有無・構造のシンプルさ・装置サイズ)、抽出効率の高さ (= 2 液相の混合能力の高さ)、処理速度 (= 同サイズ装置での処理速度の大きさ) の 3 点で比較している。

まず、コストは、水相と油相の混合方式及び相分離方式に依存する。送液以外に、インペラー回転、パルス振動、遠心力などの機械的な外力を要する装置は、コスト・簡便

	Mixing Manner	Separating Manner	Cost (Simplicity, etc.)	Efficiency (Mixing Ability)	Speed (Separating Ability)
Mixer-settler	Impeller Rotation	Gravity Separation	△	○	×
Pulse Column	Pulsation	Gravity Separation	△	×	△
Spray Column	Droplets Spray (Only solution sending)	Gravity Separation	○	×	△
Centrifugal Extractor	Impeller Rotation	Centrifugal Force	×	○	○
Emulsion-flow	Droplets Spray (Only solution sending)	Flow Change (Only solution sending)	◎	○	○

Fig. 10 Comparison among emulsion-flow and conventional apparatuses

The cost, extraction efficiency, and processing speed are compared among emulsion-flow and conventional apparatuses (mixer-settler, pulse column, spray column, and centrifugal extractor).

さにおいて不利になる。送液のみで混合を行うスプレーカラム、及び混合と相分離の両方を送液のみで行うエマルションフローは、低コスト・簡便さで他に勝る。一方、混合と相分離の両方で機械的な外力を要する遠心抽出器は、コスト・簡便さでは最も不利になる。

また、抽出効率の高さは、混合能力の高さによって決まる。水相と油相を乳濁状態に至るまで混合できるミキサーセトラー、遠心抽出器、及びエマルションフローは、乳濁状態に至らないパルスカラム、スプレーカラムよりも抽出効率の高さで有利である。

また、処理速度が大きければ装置をよりコンパクトにできるが、処理速度の大きさ(=装置のコンパクトさ)は、相分離能力の高さによって決まる。遠心力を利用して相分離を迅速化する遠心抽出器、抽出容器内のフロー変化を利用して迅速な相分離を実現するエマルションフローは、コンパクトさで他に勝る。一方、2液相を乳濁状態にまで混合したのち、重力による相分離を待つ方式であるミキサーセトラーは、迅速に相分離できないため、コンパクトさ(=処理速度の大きさ)で不利となる。なお、パルスカラム、スプレーカラムも相分離を重力にたよるが、混合が乳濁状態に至らないため(混合能力が低い)、ミキサーセトラーよりも短時間で相分離できる。

Fig. 10に示すように、エマルションフロー装置は、従来の装置との比較において、低コスト・簡便さ、高性能・コンパクトさの両立を実現させた唯一の装置である。低コスト・簡便さでは、従来装置の中で最も優位にあるスプレーカラムに勝り、高性能・コンパクトさについては、従来装置の中で最も優位にある遠心抽出器に匹敵する。

エマルションフローが低コストであることには、三つの理由がある。まず、第一に、送液以外の機械的な外力を用いないことであり、その分、運転コスト、初期コストともに小さくなる。なお、ポンプ等による送液は、すべての工業的な液液抽出装置に対して、何らかの形で必要になる。また、第二に、構造が簡便・シンプルなこと、さらに、第三に、装置サイズが非常に小さいことも、低コストにできる理由である。スプレーカラムも同様に送液以外の機械的な外力は必要とせず、シンプルな構造だが、エマルションフローよりも大型であるため、使用する溶媒量などが多く、設置面積、製造コストの大きさなどから、エマルションフローに比較すれば、その分、高コストとなる。

さらに、事例に基づいて、最もポピュラーなミキサーセトラーとエマルションフローを比較する。エマルションフローを無電解ニッケルめっき廃液からのニッケルの回収に用いた場合、ミキサーセトラーと比較すると、コストは1/5程度に削減されることが報告されている⁶⁾。無電解ニッケルめっき液には、水相中でニッケルと錯形成し、ニッケルの油相への抽出を阻害する種々の有機酸(キレー

ト剤として働く)などが含まれるため、ニッケルの抽出平衡に至るまでの時間が長く、20分程度の時間を要する。このような抽出速度が遅い系においては、ミキサーセトラーからエマルションフローに置き換えたときのダウンサイズは1/3程度にとどまるが⁶⁾、前述したように、抽出速度が遅くない系(平衡に達するまでの時間が5分以内の系)では、1/10以下にまでダウンサイズできる²⁾。すなわち、抽出速度が遅くない系でミキサーセトラーをエマルションフローに置き換えた場合のコストダウンは、装置サイズをさらに小さくできる点を考慮すると、1/5よりもさらに小さい。よって、エマルションフローは、ミキサーセトラーと比較して、1/5以下にコストダウンできることになる。ミキサーセトラーが、現在、最も普及している装置であって、いまだ、ミキサーセトラーに置き換わる液液抽出装置が現れない理由は、ミキサーセトラーが比較的低いコストで、安定した性能が得られる点にある。工業的な液液抽出の代名詞とも言えるミキサーセトラーと比較して、1/5以下にコストダウンでき、かつ同じサイズの装置で処理速度は10倍以上というエマルションフローは、まさに画期的と言える。

遠心抽出器は、ミキサーセトラーの処理速度の遅さを改善して、いわば、理想的な液液抽出を実現できるようにした発展型の装置であるが、コスト面での不利、固形成分の蓄積に弱いなどのデリケートな面があり、ミキサーセトラーほどには普及しなかった。一方、エマルションフローは、遠心抽出器と同様に理想的な液液抽出を実現でき、なおかつ、上述のように、コスト面でも、従来装置の中で最高レベルを実現する。また、シンプルな構造で扱いやすく(熟練が要らず)、固形成分にも強いなど、安定性の面でも優れている。

また、本稿では、Fig. 10に示す以外の利点についても考察した。エマルションフローは、排水に油分が混入しないため環境にやさしく、駆動部が外付けであり使用する溶媒量が少ないために、安全性が高いという利点も有している。ミキサーセトラー、遠心抽出器が装置本体に駆動部を持っているのに対して、エマルションフローは、スプレーカラムと同様に、外付けの送液ポンプで稼働する。なお、パルスカラムの駆動部であるパルス発生器も外付けである。エマルションフロー、スプレーカラム、パルスカラムのように、駆動部を装置本体(可燃性の油相を設置)から離して設置できれば、駆動部からの発火による溶媒への引火の懸念が少ない。とくに、コンプレッサーで作動するポンプ類であれば、ポンプ本体にも駆動部がないため、事実上、溶媒への引火の懸念はない。また、ミキサーセトラー、パルスカラム、スプレーカラムが大型の装置であるのに対し、エマルションフローは、遠心抽出器と同様に、小型の装置である。よって、可燃性の溶媒の使用量が少ないとい

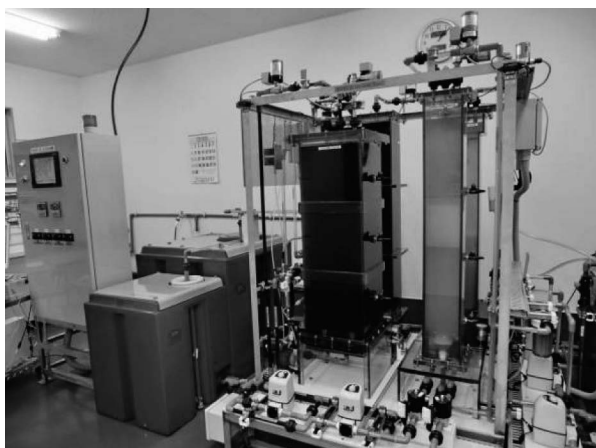


Fig. 11 Pilot plant of nickel recovery from wastewater

This picture shows a pilot plant for recovering nickel from wastewater of electroless nickel plating in Japan Kanigen Co., Ltd.



Fig. 12 Pilot plant of recovering rare-earth elements

This picture shows a pilot plant for recovering rare-earth elements from neodymium magnet scraps in CMC Technology Development Co., Ltd.

う点でも安全性が高い。

8 レアメタル回収への適用

エマルションフロー法のレアメタル回収への適用例をいくつか示す。エマルションフロー法に基づく液液抽出は、廃液や廃材からのレアメタルの回収において、実用化されつつある。Fig. 11 は、日本カニゼン(株)の群馬工場に設置された実証プラントで、めっき廃液からニッケルを回収する装置である^{5)~8)}。無電解ニッケルめっきの廃液から90%以上のニッケルを高純度で回収し、これをリサイクルしてめっきに再利用することができる。抽出剤には、オキシム系のLIX84Iとリン酸系のPC-88Aを組み合わせ用いている。写真の実証プラントは、1日に0.5トンから1トン程度の無電解ニッケルめっき廃液の処理能力を持つ。

Fig. 12 は、シーエムシー技術開発(株)に設置された実証プラントで、ネオジウム磁石廃品からのレアアース回収の例で



Fig. 13 Pilot plant of recovering rare-earth elements

This picture shows a pilot plant for recovering rare-earth elements from optical glass scraps in Asaka Riken Co., Ltd.

ある⁵⁾⁹⁾。ジスプロシウム (Dy)、ネオジウム (Nd) 等のレアアースを回収して、磁石材料としてリサイクルする。リン酸系の抽出剤などを用いて、ネオジウム磁石から99.9% (スリーナイン) の純度でDyを回収することができる。写真の実証プラントは、1時間に0.3トン程度のレアアース酸溶出液の処理能力を持つ。

Fig. 13 は、(株)アサカ理研の新工場に設置された実証プラントで、光学レンズ廃材からのレアアース回収の例である。レンズ廃材からランタン (La)、ガドリニウム (Gd)、イットリウム (Y) を回収して、レンズ材料にリサイクルする。リン酸系の抽出剤を用いて、Laを99.999% (ファイブナイン) の純度で回収することに成功した。写真の実証プラントで、1時間に1.5トンのレアアース酸溶解液の処理能力を持つ。

9 固液分離への適用

エマルションフロー法は、液液抽出だけではなく、液液界面に固形成分が凝集する現象を利用することによって、水の中の固形成分を回収・除去 (いわゆる、固液分離) ができる。この方法によって、たとえば、自動車用の水性塗料の廃液を浄化することができる。Fig. 14 に示すように、黒

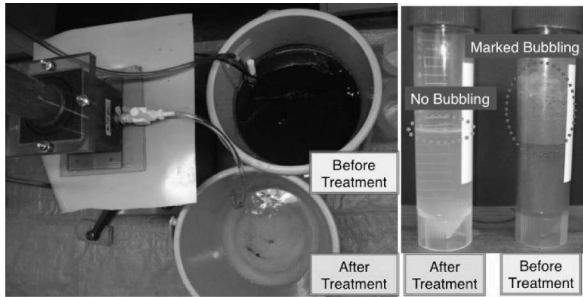


Fig. 14 Purification of aqueous paint wastewater

Almost 100 % of pigment particles suspended in the wastewater are removed by their aggregation onto a liquid-liquid interface; about 90 % of surfactants dissolved in the wastewater are also removed by liquid-liquid extraction.

色の顔料粒子が液液界面に吸着・除去されることで、黒く着色した塗料廃液が処理後には無色透明になり（ほぼ100 % 除去）、塗料に含まれる界面活性剤が溶媒抽出によって除去されることで（約90 % 除去）、処理後には廃液の強い発泡がなくなった⁵⁾。なお、顔料粒子の除去率はろ過したあとのフィルタに残った固形成分の乾燥重量の測定に基づいて、界面活性剤等の溶存成分の除去率は水相の全有機炭素濃度（TOC）の測定に基づいて算出した。

10 放射性物質の分離・除去に対する適用

原子力分野での利用として、除染廃液からのウランの回収・除去について紹介する。ここで言う除染廃液とは、原子力施設の装置・設備を解体撤去する際に発生する廃液のことで、放射性物質であるウランを含んでいる。その他にも、鉄、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、コバルト、銅、モリブデンといった金属を含むが、トリオクチルアミンあるいはリン酸系のPC-88Aを抽出剤として用いた液液抽出によって、ウランだけを高選択的に回収できる。なお、酸濃度が高い廃液（pH 0.5程度）にはトリオクチルアミンを用い、酸濃度が低い廃液（pH 2程度）にはPC-88Aを用いた¹⁰⁾。Fig. 15は、日本原子力研究開発機構の人形峠環境技術センターで行ったエマルションフロー装置の実証試験の様子である⁵⁾¹⁰⁾。除染廃液に混入している固形成分も、装置内にトラップして回収・除去できる。なお、写真は、3段の装置であり、除染廃液から、ほぼ100 %（99.9 %以上）のウランを回収・除去することが可能である。なお、処理後の排水中のウラン及び共存金属の濃度は、ICP-MSを用いて測定した。

また、総合論文を執筆する機会に、放射性物質の分離・除去に対して、エマルションフロー法が持つ利点について考察した。まず、処理スピードが速いことから、抽出剤や溶媒が放射線によって受けるダメージを最小限にとどめら

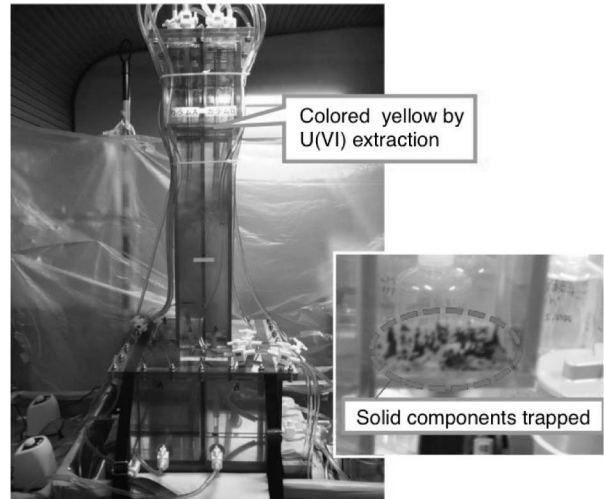


Fig. 15 Verification test of uranium removal

This is an apparatus for verification tests of uranium removal from a decontamination wastewater in Ningyo-toge Environmental Engineering Center, JAEA. Almost 100 % of uranium is removed from the wastewater, and suspended solid components are also removed.

れる利点がある。とくに、高レベル放射性廃液を扱う場合、抽出剤などの放射線による分解・劣化は重要な問題であり、可能な限り、廃液（水相）と油相の接触時間を短くする必要がある。次に、装置構造がシンプルであることから、部品交換、オーバーホールなどのメンテナンスに要する放射線作業に伴う被ばくを大幅に軽減できるという利点がある。被ばくの軽減に加えて、放射線作業に要する労力の大きさ、熟練作業者の確保などを考慮すると、装置の点検・メンテナンスを軽減できる意義は非常に大きい。また、スラッジ（固形成分）を回収・除去できるという利点も意義が大きい。高レベル放射性廃液に含まれる不溶解残渣などのスラッジは、配管を閉塞させたり、溶媒抽出（液液抽出）工程の妨げになったりする。さらに、安全面でも、いくつかのメリットがある。まず、小型かつ縦長形状であることから、臨界安全サイズ・形状への制限が容易であるという点である。核燃料物質（ウラン、プルトニウムなど）が一定量を超えて集まると、中性子を仲立ちとする核分裂の連鎖反応が起こり、臨界状態に至る。臨界にならないようにするためには、核燃料物質の取扱い量、容器の寸法・形状などに制限を加える必要がある。まず、装置サイズが小さければ、核燃料物質を取り扱う量を制限できる（寸法管理）。また、中性子が外に飛び出しにくい形状では、容器内に長く中性子がこもりやすく、臨界を引き起こしやすい。すなわち、装置の単位容積あたりの表面積が小さい場合、容器内から中性子が飛び出しにくく、臨界が起こりやすい（球状の容器は最も臨界が起こりやすい）。逆に、装置の単

位容積あたりの表面積を大きくすることで、臨界に至らないように制限できる（形状管理）。細長い形状の容器は、装置容積に対して表面積が大きく、中性子が装置容器の外に飛び出す確率が大きくなるため、臨界が起りにくい。また、小型の装置であれば、溶媒（可燃性）の使用量を少なくできるという点で、より安全性が高い。さらに、エマルションフロー法の装置は、送液ポンプなどの駆動部が装置本体の外なので、溶媒への引火の危険が小さい。なお、ポンプ送液に限らず、空気動液揚げでの重力送液も可能であり、さらに安全性を高めることもできる。

11 結 言

エマルションフロー法の装置は、従来の液液抽出装置との比較の中で、スプレーカラムに勝る最も低コストでありながら、遠心抽出器に匹敵する最も高い性能を両立させている革新的な装置である。エマルションフロー法の研究開発は、カラム分離と同様な簡便さ、すなわち、送液するだけで液液抽出を行うことができる新しい手法の創出をめざして進めてきた。その結果、カラム分離と液液抽出の「いいところどり」を実現できた。湿式分離において高選択性が要求される時、ほとんどの場合、カラム分離か液液抽出のいずれかが用いられることから、このような「いいところどり」の手法が持つ意義はきわめて大きい。

加えて特徴的なことは、環境調和性と安全性の高さである。エマルションフロー法の装置は、きわめて高い相分離能力を活かして、油汚染水の浄化など、油水分離にも利用することができ、油分の漏出から環境にやさしくないと言われる液液抽出（溶媒抽出）の常識をくつがえした。また、装置本体に駆動部を持たないので溶媒への引火の危険が低いこと、小型ゆえに可燃性の溶媒の使用量が少ないことなど、安全面でも優れている。その他、液液界面への粒子成分の凝集を利用した固液分離にも利用することができる。

エマルションフロー法は、原子力分野で生まれた新手法であり、放射性廃液の処理に対して多くの利点を持っているが、原子力以外の分野に対しても、レア金属の回収・リサイクル、工場廃液の浄化、等々、きわめて適用範囲が広く、多くの点で優位性を発揮する。たとえば、レア金属回収について、従来法では商業ベースに乗らないレアメ

タルの回収にも適用できる可能性がある。また、低コストで簡便に大量の廃液を短時間で処理できることから、レア金属が希薄な廃液からも効果的・効率的に、採算を得ながらレア金属を回収できる可能性がある。

文 献

- 1) 日本原子力研究開発機構：日本特許掲載公報：長縄弘親，柳瀬信之，永野哲志：向流方式エマルションフロー連続液液抽出装置，出願年月日：2008年9月30日，特許第5305382号（登録日：2013年7月5日）。
- 2) N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, J. Noro : *Anal. Sci.*, **27**, 171 (2011).
- 3) N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, J. Noro : *Anal. Sci.*, **27**, 325 (2011).
- 4) 日本原子力研究開発機構：日本特許掲載公報：長縄弘親，柳瀬信之，永野哲志：溶液中粒子成分の連続回収方法，出願年月日：2008年9月30日，特許第5733691号（登録日：2015年4月24日）。
- 5) 長縄弘親：“エマルションフロー法を用いたレア金属の回収・リサイクル”，Material Report -R&D-，機能材料，2015年10月号，p. 39-49, (シーエムシー出版)。
- 6) 平成21年度-平成23年度成果報告書「省水型・環境調和型水循環プロジェクト/水循環要素技術研究開発/有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」新抽出装置による金属回収技術（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構：NEDO）。
- 7) 田中幹也，長縄弘親，渡辺純貴，熊野英明：表面，**62**, 549 (2012)。
- 8) 齋木幸則，長縄弘親，田中幹也：エマルションフロー溶媒抽出法を利用した使用済み無電解ニッケルめっき液のリサイクル技術，日本パーカライジング技報，第27号，p29-35 (2015)。
- 9) 河邊憲次，長縄弘親，田中幹也：環境管理，**2015**, 86。
- 10) 永野哲志，柳瀬信之，長縄弘親，三田村久吉，半澤有希子，美田 豊，菅田信博，大橋裕介，遠藤裕治，松原達郎：日本原子力学会和文論文誌，**12**, 277 (2013)。
- 11) 日本原子力研究開発機構：日本特許掲載公報：長縄弘親，柳瀬信之，永野哲志：エマルションフローを利用した連続液-液抽出装置，出願年月日：2007年5月23日，特許第5565719号（登録日：2014年6月27日）。
- 12) 日本原子力研究開発機構：日本特許公開公報：長縄弘親，柳瀬信之，永野哲志：エマルション流の制御方法，出願年月日：2014年12月26日，特願2014-264792。

New Liquid-liquid Extraction Apparatus, “Emulsion-flow” Extractor

Hirochika NAGANAWA¹

* E-mail : naganawa.hirochika@jaea.go.jp

¹ Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), 2-4, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

(Received May 29, 2017; Accepted August 1, 2017)

A new liquid-liquid extraction method, called the “emulsion-flow” method, has recently been developed at Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The emulsion-flow method, where low cost, simplicity, high efficiency, compactness, safety, and eco-friendly go together, has attracted attention, and has been expected to bring innovation to liquid-liquid extraction technologies. An apparatus based on the emulsion-flow method can actualize very efficient liquid-liquid extraction with its high two-phase mixing ability to an emulsion by spraying micrometer-sized oil droplets into a counter-current aqueous solution by only solution sending. Meanwhile, at the same time, the emulsion produced in the apparatus disappears rapidly and perfectly by drastically changing the cross-section where liquid droplets pass through in its vessel structure. Such a rapid and perfect phase separation can realize a high processing speed with a small-sized apparatus. Compared with conventional industrial apparatuses, an emulsion-flow apparatus successfully combines the lowest cost superior to a spray column and the highest performance (the highest efficiency and the highest processing speed) comparable to a centrifugal extractor. Furthermore, the emulsion-flow method can also be used for collecting particulate components by utilizing their aggregation onto a liquid-liquid interface and for purifying water polluted by oil with its remarkable phase-separating ability.

Keywords: emulsion-flow method; liquid-liquid extraction; extraction apparatus.