

## 解説 溶媒抽出を利用した微粉体製造法の開発について

著者	佐野 誠
雑誌名	理工学と技術 : 関西大学理工学会誌 = Engineering & technology
巻	19
ページ	31-35
発行年	2012-11-16
その他のタイトル	Development of production of fine powders by using solvent extraction technique
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10112/7504">http://hdl.handle.net/10112/7504</a>

## 溶媒抽出を利用した微粉体製造法の開発について

佐野 誠\*

### Development of production of fine powders by using solvent extraction technique

Makoto SANO

#### 1. はじめに

金属酸化物や金属の微粉体は、磁性材料や電子部品材料および粉末冶金材料など様々な分野での用途が増加する傾向にあり、その需要が増えつつある。用途によって、高純度であることや粒子形状、表面特性、超微粒子であること、分散していることなど原料に要求される特性は様々である。それゆえ、多様なニーズに応じた微粒子製造法の開発が必要となってきた。

微粒子製造法には、機械的粉碎やアトマイズ法に代表される粗粒子の分解による微粒子化をはかる Breaking-down process と、液相沈殿法、気相化学反応法や蒸発凝縮法、溶媒蒸発法、熱分解法などのような微粒子を原子や分子、イオンなどから核発生・成長過程を経て合成する Building-up process とがある。前者では、直径  $1 \mu\text{m}$  以下の微粒子を製造することは一般に困難であるとされ、不純物の混入や粒子の歪み、高コスト化が問題となる。後者は、一般に高純度で、形態制御された微粒子製造に優れており、その適用が増加している。

近年、湿式精錬において金属イオンの分離・濃縮操作として利用されてきた溶媒抽出法を微粒子製造に適用しようとする試みが、1980年頃から現れてきた。これは溶媒抽出法により金属イオンを含む水溶液から有機相に抽出した金属成分を、種々の反応を利用して剥離（逆抽出ともいう）段階で、直接、金属塩、水酸化物、酸化物や金属の微粒子として回収するものである。

微粒子製造に溶媒抽出法を利用した方法には、つぎの3つに大別できる。

#### 1) 難溶性塩の析出反応を利用した剥離<sup>1)-9)</sup>

有機相に抽出した金属成分を水相に金属イオンとして剥離（逆抽出）すると同時に、難溶性塩として析出させる。次に、この晶析物を空気や水素ガス気流中で熱分解して、金属酸化物や金属粉にする。

#### 2) 加水分解反応を利用した剥離<sup>7), 10)-13)</sup>

有機相と希薄酸とを $100^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で攪拌混合して加水分解し、有機相中の金属成分を沈殿回収する。あるいは、有機相と水とをオートクレーブに入れ $100^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱し加水分解して、有機相中の金属成分を水相側に酸化物や水酸化物として析出させる。

#### 3) 水素加圧還元剥離<sup>14)-18)</sup>

有機相中の金属成分を水素ガス加圧下で $100\sim 350^{\circ}\text{C}$ で還元して、直接有機相に金属粉として析出させる。

以下で解説する炭酸ガス加圧晶析剥離法は、有機相と水相の液-液分散条件下で有機相中の金属成分を難溶性塩の微粒子として水相側に析出させるもので、

1) に属する方法である。

#### 2. 炭酸ガス加圧晶析剥離<sup>1)-4), 7), 8)</sup>

$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  や希土類など多くの金属イオンが水に難溶性の炭酸塩（塩基性炭酸塩を含む）を生成すること、また得られた炭酸塩の多くが比較的低温で熱分解することに着目した。つまり、炭酸ガス加圧下で剥離剤の純水や  $\text{NaHCO}_3$  水溶液と金属イオンを抽出した有機相とを接触させ、有機相中の金属成分を金属炭酸塩（塩基性炭酸塩を含む）の微粒

子として析出させる。次に得られた晶析物を熱分解して酸化物や金属の微粒子を製造するプロセスを考えた。

## 2.1 適用可能な抽出系の探索

炭酸ガス加圧晶析剥離の適用できる抽出系を探索するため、種々の抽出系を用いて晶析剥離を行った。金属イオンについて、 $Ag^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Nd^{3+}$ の7種類と、抽出剤について、VA10（3級カルボン酸）やSNA-180（ナフテン酸）のカルボン酸とDP-8RやPC-88A（2-ethylhexyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester, 略称EHPAEH）の酸性有機リン酸エステル（4種類）について検討し、その結果

Table 1 炭酸ガス加圧晶析剥離の適用できる抽出系の探索

Extractant System	Stripping Agent [mol/dm <sup>3</sup> ]	P <sub>CO2</sub> [Kg/cm <sup>2</sup> ]	Time [h]	Str [%]	Cry [%]	Crystallized Products
Ag+VA10	0.8NaHCO <sub>3</sub>	15	1	87	87	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Cu+VA10	water	20	5	49	48	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>
	water	20	8	95	95	Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
Co+VA10	water	15	1	89	77	CoCO <sub>3</sub>
	0.8NaHCO <sub>3</sub>	15	1	88	86	CoCO <sub>3</sub> , NaHCO <sub>3</sub>
Ni+VA10	water	15	1	88	78	Ni(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2Ni(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
	0.8NaHCO <sub>3</sub>	15	1	92	91	Ni(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2Ni(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Mn+VA10	water	15	2	94	90	MnCO <sub>3</sub>
	0.5NaHCO <sub>3</sub>	15	2	99	92	MnCO <sub>3</sub>
Zn+VA10	Water	20	1	93	89	ZnCO <sub>3</sub>
Nd+VA10	0.8NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	20	0.33	98	96	Nd <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O
Co+SNA180	0.8NaHCO <sub>3</sub>	20	1	71	69	CoCO <sub>3</sub>
Co+DP-8R	0.8NaHCO <sub>3</sub>	20	1	8	6	green solution
Co+PC-88A	0.8NaHCO <sub>3</sub>	20	1	3	2	green solution
Ni+PC88A	0.8NaHCO <sub>3</sub>	20	1	2	0	-

を Table 1 に示す。ここで、剥離率 Str (%) と晶析率 Cry (%) は、それぞれ最初の有機相中金属成分の量を基準として、有機相からなくなった金属成分の割合と晶析物として析出した割合を百分率で示したものである。晶析物の同定は、X線回折分析 (XRD) と熱重量分析 (TG) より行った。

VA10に抽出された7種の金属イオンでは、炭酸塩の晶析物が得られた。 $Ag^+$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ では正炭酸塩として、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ では塩基性炭酸塩として析出した。 $Cu^{2+}$ は反応初期にマラカイト ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ) として析出し、それが後でアズライト ( $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ) に転化すると、同時に剥離率や晶析率も著しく増加した。これは、アズライトが炭酸ガス加圧条件でマラカイトより安定で、その生成過程に誘導期があるためと考えられる。 $Zn^{2+}$ では、条件により正炭酸塩（剥離剤：水）や、Na 複塩や塩基性炭酸塩として析出した。塩基性の強い  $Nd^{3+}$  は、純水の場合は水酸化物や正炭酸塩として、 $NH_4HCO_3$  水溶液の場合、炭酸ガス加圧なしでも正炭酸塩として析出した。

抽出剤がSNA-180の場合、CoやNiを晶析剥離できるが、その剥離率や晶析率はVA10に比べ小さい。一方、酸性有機リン酸エステル抽出剤で抽出した  $Co^{2+}$  や  $Ni^{2+}$  の晶析剥離は困難であることが分かった。これらの抽出剤の酸強度や金属イオンの抽出能力が関係していると考えられる。

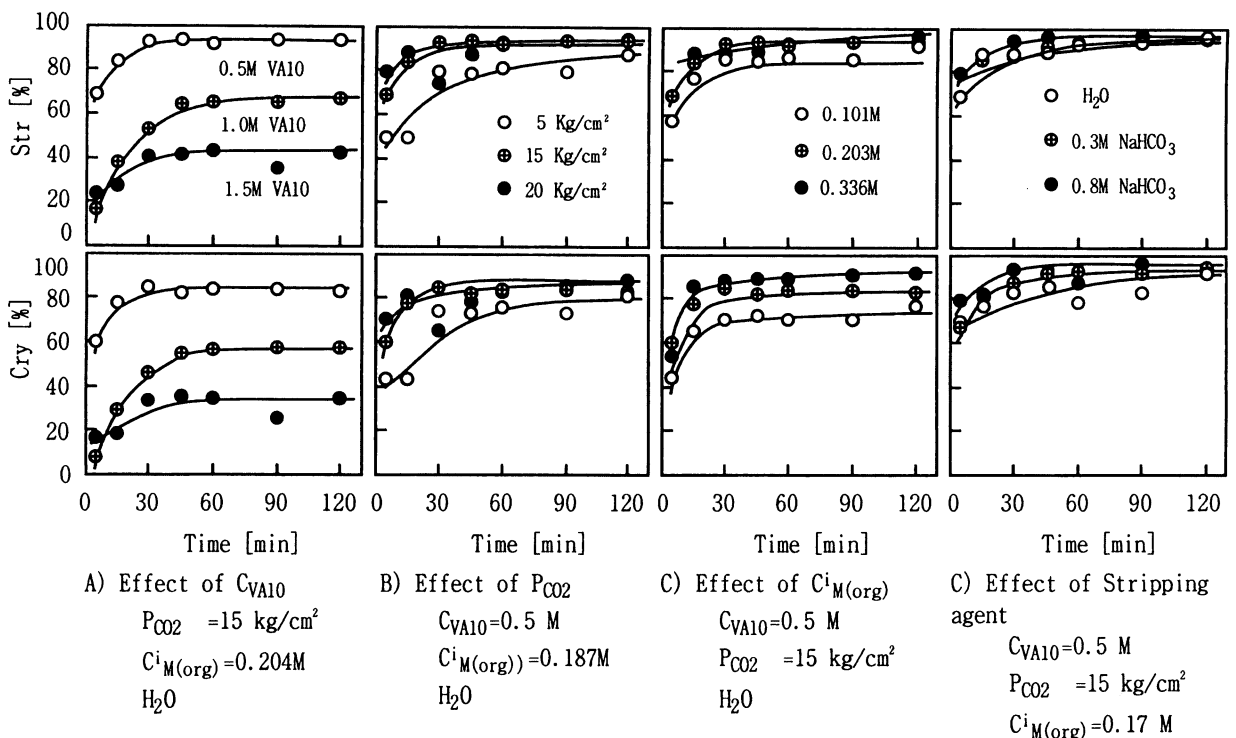
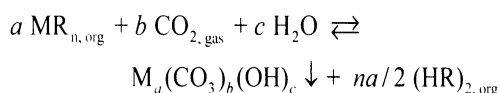


Fig. 1 Niの炭酸ガス加圧晶析剥離特性

## 2.2 晶析剥離反応におよぼす操作条件の影響

炭酸ガス加圧晶析剥離におよぼす種々の操作条件の影響について検討し、一例として  $Ni^{2+}$  の結果を Fig. 1 に示す。剥離率や晶析率は、抽出剤濃度が小さいほど、有機相金属濃度や炭酸ガス圧、 $NaHCO_3$ 濃度が大きいほど、大きくなることが分かった。このような傾向は、他の6つの金属イオンでも確認された。

炭酸ガス加圧晶析剥離は、有機相から金属イオンの逆抽出と、炭酸塩（塩基性炭酸塩を含む）として金属イオンの析出反応の総括反応として、次式で示される。



ここで、 $MR_n$  と  $(HR)_2$  はそれぞれ抽出種と抽出剤2量体であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  と  $n$  はそれぞれ炭酸塩を構成する金属イオン、炭酸イオン、水酸イオンの数と抽出種中の金属イオンに対する抽出剤の結合数（=金属イオンの価数）である。また、添字 *gas* や *org* はそれぞれ気相や有機相の化学種を示す。

この反応は、概ね3つの反応過程、つまり、1) 炭酸ガスの水相への溶解と電離による炭酸種や  $H^+$  の生成過程、2)  $H^+$  と有機相中の金属成分とのイオン交換逆抽出過程、3) 水相中での金属イオンと炭酸イオンや水酸イオンと結合し析出する炭酸塩析出過程から構成されている。

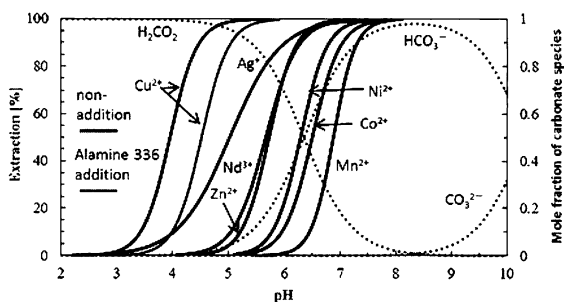


Fig. 2 VA10による各種金属イオンの抽出特性と炭酸種の溶存状態

0.50 mol/L VA10, 0.50 mol/L Alamine336,  
0.10 mol/L Metal Conc., O/A=1.0, 298K

カルボン酸系抽出剤の Versatic acid 10（略称 VA10）による各種金属イオンの抽出特性と炭酸種の溶存状態を Fig. 3 に示す。酸性抽出剤による金属イオンの抽出特性は pH に依存し、pH の増加と共に有機相中に抽出される。言い換えれば、金属イオンの水相への逆抽出は高 pH ほど困難となる。一方、炭酸は弱酸であり、 $HCO_3^-$  や  $CO_3^{2-}$  のモル分率は高 pH ほど大きくなるので、水酸化物生成を考慮しなければ、金属炭酸塩の析出は pH が高いほど有利である。

このように、有機相から金属イオンが水相に逆抽出される条件と  $CO_3^{2-}$  が水相中で安定に存在する条件が相反するため、この晶析剥離法が適用できる抽出系は限定される。

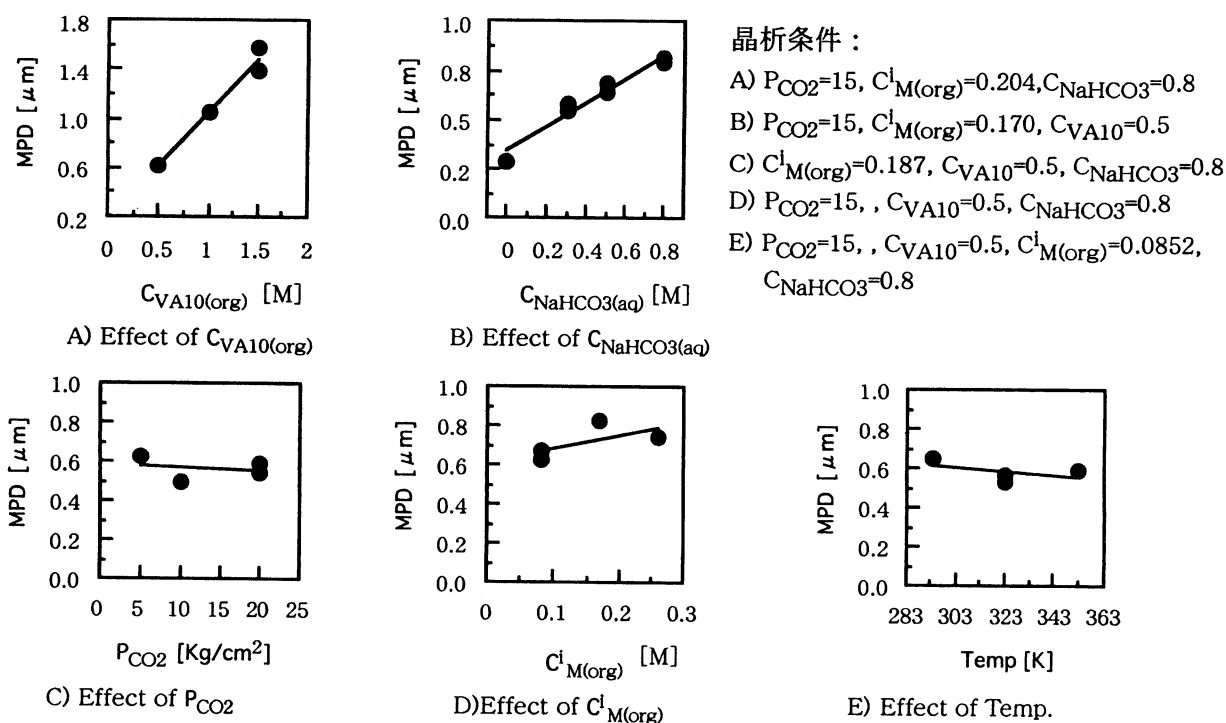


Fig. 3 Ni 晶析物の平均粒径におよぼす操作因子の影響

### 2.3 晶析物粒子サイズにおよぼす操作条件の影響

種々の操作条件が晶析物の粒径におよぼす影響について検討した。Niの結果を Fig. 3 に示す。ここで、MPDは積算篩上分布50%における平均粒径である。

これらの操作条件の中で抽出剤濃度以外の炭酸ガス圧、有機相金属濃度、反応温度等の因子はあまり依存せず、剥離剤に純水を用いた場合を除けば、概ね0.5~0.8 μmの範囲にあった。抽出剤濃度を変えた場合は、著しい平均粒径の変化が観察され、抽出剤濃度の増加と共に平均粒径も増加した。

晶析剥離反応は有機相と水相の懸濁した液-液分散下で行われるので、この分散状態が変化すれば晶析物粒子の形状にも影響すると考えられる。液-液分散状態は有機相と水相の界面張力やその体積比 O/A などを変えることによって変化させられる。そこで、有機相に界面活性の強い第3級アミンの Alamine336を添加し、さらに O/A を変化させて、得られた Cu 晶析物の粒子形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察し (Fig. 4) また、それらの粒度分布 (Fig. 5) を測定した。Alamine336を添加した場合、Cu 晶析物の粒子は何れも球状の凝集物であり、粒子形状を球形にコ

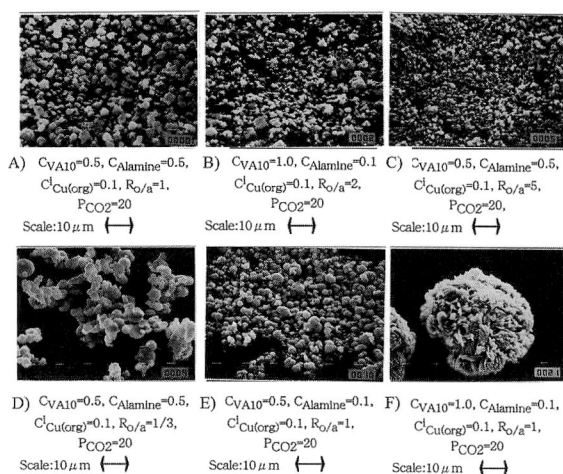


Fig. 4 Cu 晶析物の粒子形状

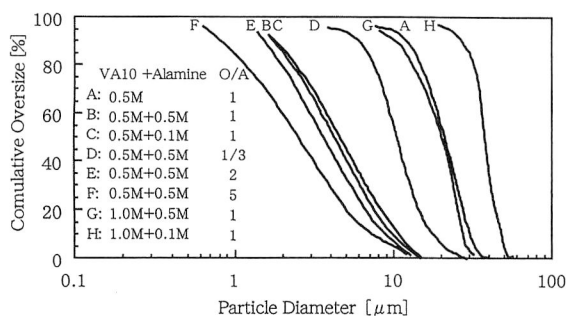


Fig. 5 Cu 晶析物の粒度分布におよぼす各種操作条件の影響

ントロールできた。その粒径は有機相と水相の体積比 O/A、抽出剤濃度、Alamine336濃度に依存し、これらを制御因子とすることで、平均粒径を 1 μm~40 μmの範囲でコントロールできる。図示していないが、Alamine336無添加の晶析物は、小半球状の凝集粒子がさらにリング状や扁平した塊に凝集し、粒径はおよそ40~60 μmと大きく、形状は様々であった。

本実験では分散液滴の粒子径は測定していないが、0.5mol/L VA10有機相に等モル濃度の Alamine336を添加すると、界面張力が18 dyn/cm から約 5 dyn/cm まで減少し、攪拌下で分散液滴が添加前に比べ著しく微粒化することや、懸濁液の導電性より分散状態が w/o (water in oil) タイプであることを確認している。Alamine336の添加により水相を分散液滴として安定化し、その添加量や O/A を変えることにより析出反応場である水相の液滴径が変化して、晶析物の粒径に影響をおよぼしたと考えられる。

### 2.4 熱分解による晶析物の酸化物および金属粉への変換

晶析物を空気中あるいは H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 混合ガス気流中で熱分解して酸化物粉や金属粉の製造するための基礎データとして、種々の晶析物の熱重量分析を行い、晶析物が酸化物や金属に転化する温度を調べ、その結果を Fig. 6 にまとめた。Nd 以外の炭酸塩は、いずれも低い温度で熱分解し、酸化物や金属粉に転化する。Co<sup>2+</sup>は酸化されやすいため低温で一部が酸化され、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> となるが、1173K 以上では熱還元されて CoO にかわる。塩基性の強い Nd<sup>3+</sup>の炭酸塩は分解温度が 933K と他の金属の炭酸塩と比較して、かなり高い。XRD により Nd 晶析物の熱分解生成物は Nd(OH)<sub>3</sub> と同定されたが、これは熱分解生成物の Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が空気中の水分により加水分解したためにと考えられる。

Material	Atmosphere	Temperature (K)						
		400	500	600	700	800	900	1200
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(Air) (H <sub>2</sub> )		Ag				Ag	
2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	(Air) (H <sub>2</sub> )			CuO				
CoCO <sub>3</sub>	(Air) (H <sub>2</sub> )			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				CoO
NiCO <sub>3</sub> ·2Ni(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	(Air) (H <sub>2</sub> )					NiO		
ZnCO <sub>3</sub>	(Air)							ZnO
Nd <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	(Air)							Nd(OH) <sub>3</sub>

Fig. 6 各種炭酸塩の熱分解特性  
15 K/min, 100 mL/min (Air), 10 mL/min (H<sub>2</sub>) + 90 mL/min (N<sub>2</sub>)

酸化物や金属の粒子特性は、熱分解条件により変化すると考えられる。そこで、晶析物を種々の温度で熱分解し、得られた酸化物粉や金属粉の粒度分布や平均

粒径を測定した。Fig. 7 に Ni の熱分解生成物の平均粒径におよぼす熱分解温度の影響を示している。熱分解に提供した晶析物の平均粒径は  $0.59 \mu\text{m}$  である。空气中での熱分解では  $573\text{K} \sim 973\text{K}$  の温度範囲で約  $0.3 \mu\text{m}$  の平均粒径の NiO 粉が得られ、前駆体粒子よりも粒径が小さくなった。しかし、 $973\text{K}$  より高い温度では、焼結により熱分解温度の上昇と共に粒径が大きくなった。一方、水素ガス混合気流中での熱分解では  $573\text{K}$  ですでに平均粒径  $4 \mu\text{m}$  の Ni 粉となり、熱分解温度の上昇によりさらに粒径が増大する。

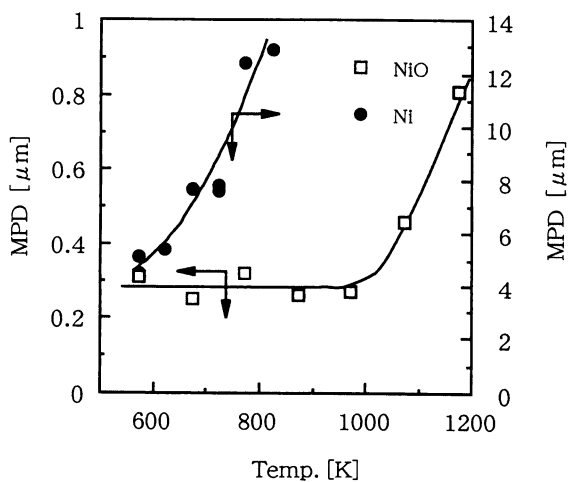


Fig. 7 Ni 熱分解生成物の平均粒径におよぼす熱分解温度の影響  
 15 K/min, for 30 min hold at setting temp.,  
 100 mL/min (Air), 10 mL/min (H<sub>2</sub>) +  
 90 mL/min (N<sub>2</sub>)

### 3. おわりに

溶媒抽出を用いた粉体製造法について著者がこれまで開発に関わってきたいくつかの研究テーマのなかで、炭酸ガス加圧晶析剥離方法について解説した。研究はまだ基礎的な段階で有り、工業化のためにはさらなる研究開発が必要であると考えられる。

溶媒抽出法は希少金属や一般金属の製錬において利用されてきた優れた分離精製の単位操作である。この粉体製造法は、晶析剥離の前段階として溶媒抽出工程を含んでいるので、めっきやエッチングの廃液など様々な金属を含む水溶液を原料として付加価値の高い酸化物や金属の微粉体を製造できる資源リサイクル技術になるのではないかと期待している。

### 参考文献

1) M. Sano, J. Shibata, S. Nishimura, Solvent Extraction 1990 B, ed. by T. Sekine, pressed by

ELSEVIER, 1163-1168, 1992.  
 2) M. Sano, S. Nishimura, Proc. of MMIJ/IMM Joint Symp. in Kyoto, 21-26, 1989.  
 3) 奥田, 芝田, 佐野, 西村, 日本鉱業会誌, 102 (1186), 43-48, 1986.  
 4) 芝田, 奥田, 佐野, 西村, 日本鉱業会誌, 104 (1200), 41-46, 1988.  
 5) 西村, 鋼と鋼, 69, 1556, 1983  
 6) S. Nishimura and M. Watanabe, Proc. of Recycle of Waste Acid from Stainless Steel Pickling Meeting, held by American Iron and Steel Inst., Pittsburg, 1-9, 1982  
 7) 芝田, 西村, 佐野, 溶融塩, 32(3), 217-238, 1989  
 8) S. Nishimura, Min. Tro. Ext. Met. Rev. 21, 143-165, 2000.  
 9) 佐野, 芝田, 牟田神, 西村, 日本鉱業会誌, 104 (1201), 55-58, 1988.  
 10) F. M. Doyle, Hydrometallurgy, 20, 65-85, 1988  
 11) A. J. Monhemius, J. G. Thorsen, Proc. of ISEC'80, No.80-91, 1-9, 1980.  
 12) M. Sano, Y. Yamane, J. Shibata, S. Nishimura, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 3, 86-98, 1996.  
 13) 佐野, 芝田, 西村, 化学工学シンポジウムシリーズ31, 「レアメタルの有効利用技術」, 166-171, 1992  
 14) G. P. Demopoulos, P. A. Distin, Proc. of ISEC'80, No.80-76, 1-10, 1980.  
 15) Li Rui Xing, P. A. Distin, Proc. Of ISEC'83, 235-243, 1983.  
 16) G. P. Demopoulos, P. A. Distin, J. of Metals, July, 46-52, 1985.  
 17) G. P. Demopoulos, P. A. Distin, Metallurgical Transactions B, 16B, March, 13-22, 1985  
 18) A.R.Burkin, J. E. A. Burgess, Proc. of Symp. Of Solvent Extraction in Metallurgical Processes, 49-52, 1972.