

## (9) 金属イオン抽出機能を持つ抽出剤内包マイクロカプセル

### 1. 開発の背景(従来の技術を含む)

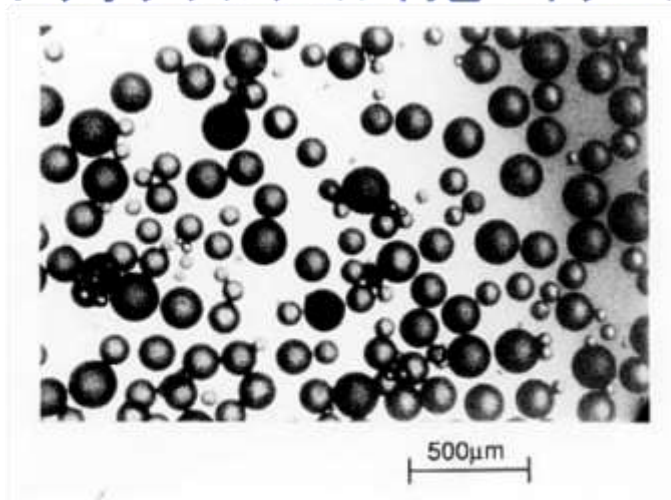
水に溶けている金属イオンを分離する方法として、溶媒抽出法、吸着法および沈殿法などが用いられています。溶媒抽出法は、有機溶媒に金属と選択的に錯体を形成する抽出剤を溶解させて、金属イオンを含む水溶液と混合接触させることにより、目的の金属イオンのみを抽出剤と選択的に反応させて有機溶媒に抽出する方法です。操作が簡便でスケールアップが容易などの利点がある一方で、大量の有機溶媒を使用、有機溶媒や抽出剤の水相への溶解損失、エマルション相の生成による相分離困難などの問題もしばしば起こります。溶媒抽出に用いる抽出剤をマイクロカプセル化して固体化することにより、これらの問題点を克服し、簡便な金属の分離・回収プロセスを構築できると考えられます。

### 2. 製品完成度・問題点

#### 2-1. 貴金属類の分離・回収の抽出マイクロカプセル

金などの貴金属類の分離回収のために、トリオクチルアミン (TOA) を内包したマイクロカプセルを調製しています。塩酸水溶液中から金、白金およびパラジウムを効率よく抽出でき、逆抽出試薬を用いることによりカプセルから定量的に逆抽出できます。また、カラムに充填した流通連続操作による分離も行えます。マイクロカプセルに抽出した貴金属は、溶出剤を順次送液することにより選択的に溶出することが出来、貴金属類の分別回収が出来ることを明らかにしています。

### トリオクチルアミン内包マイクロカプセル



Spherical & monorecipient

Average diameter:  
160 – 200 μm

Fig. Microphotograph of poly-DVB microcapsules prepared with toluene, MC-2

## カラム流通法による貴金属抽出（破過曲線）

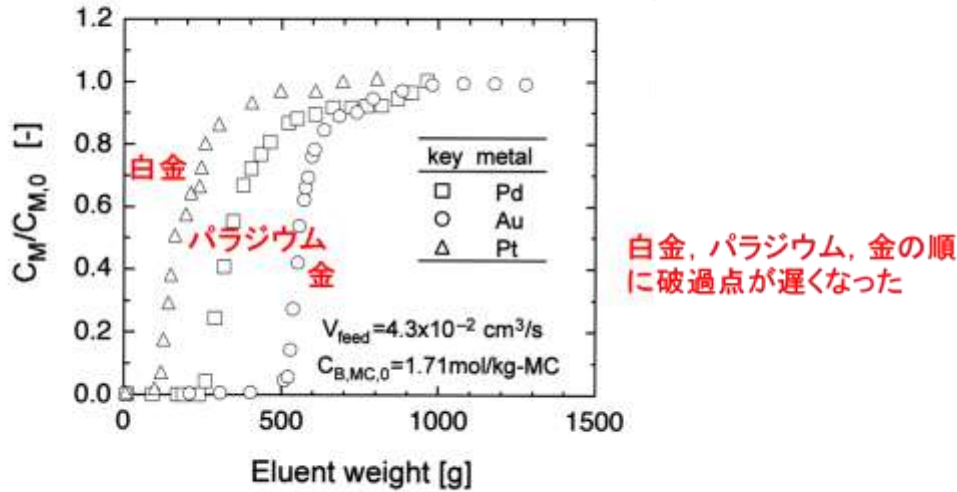


Fig. Breakthrough curves of Pd(II), Au(III), and Pt(IV)

## 抽出カラムからの選択的溶出による相互分離

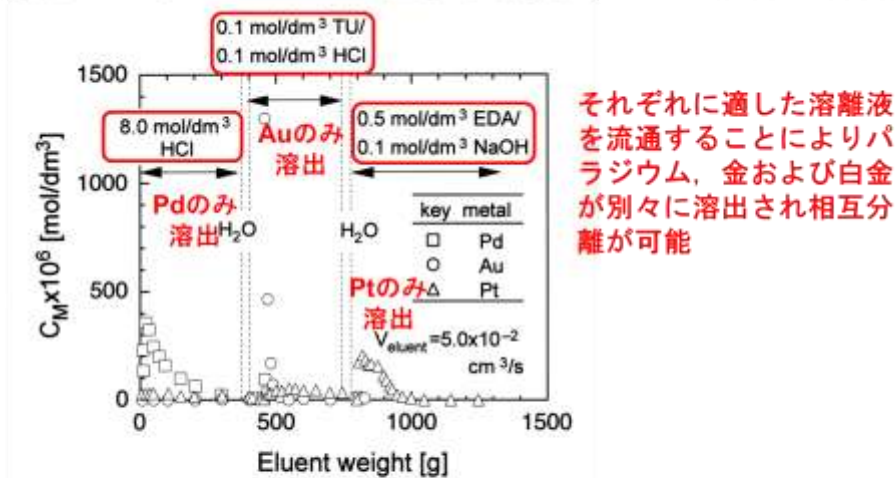


Fig. Elution curves of Pd, Au, and Pt using 8.0 mol/dm<sup>3</sup> HCl aqueous solution, 0.1 mol/dm<sup>3</sup> thiourea(TU) dissolving in 0.1 mol/dm<sup>3</sup> HCl aqueous solution, and 0.5 mol/dm<sup>3</sup> ethylenediamine (EDA) dissolving in 0.1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH aqueous solution

### 2-2. 酢酸などの有機酸類の抽出マイクロカプセル

酢酸などの有機酸の分離にも TOA 内包マイクロカプセルを利用できます。アルギン酸ゲルにモノマーを含んだ有機相を包括して in situ 重合することにより、ミリメートルオーダーの非常に大きなマイクロカプセルを調製出来ます。TOA による溶媒抽出法で有機酸類を抽出するとエマルションが生成し相分離が困難となりやすいですが、TOA

を内包したマイクロカプセルを用いると、相分離の問題は無く、酢酸を定量的に抽出できました。

### ゲル包括マイクロカプセル化によるTOA内包ミリサイズマイクロカプセル

The preparation condition

TOA	Toluene	Styrene : DVB	ADV N
15wt%	0wt%	1 : 1	0.5wt%
30wt%	0wt%	1 : 1	0.5wt%
30wt%	20wt%	1 : 1	0.5wt%



without the Alginate film



15wt%



30wt%



30wt% [20wt%]

### カプセル表面のアルギン酸膜を除去し乾燥させたMCの光学顕微鏡写真

### 2-3. 亜鉛、ニッケル、コバルト、レアメタルの分離・回収の抽出マイクロカプセル

亜鉛、ニッケル、コバルト、レアメタルなどの抽出剤である 2-エチルヘキシルリン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル (PC-88A) を内包したマイクロカプセルを調製しています。内部に連結した球状細孔を形成させることにより、抽出速度が大きいことがわかりました。抽出剤のマイクロカプセルからの水相への溶出がしばしば問題となりますが、カプセル調製後に酸性水溶液で表面付近の抽出剤を洗浄することにより、抽出過程で漏洩する抽出剤を低減できることを明らかにしています。

無電解ニッケルメッキ液から不純物の亜鉛を抽出することによりメッキ液を長寿命化することが出来ます。また、種々の金属含有廃液からこれらの有価金属を選択的に抽出・回収することが出来ます。

## PC-88A内包多孔質マイクロカプセル

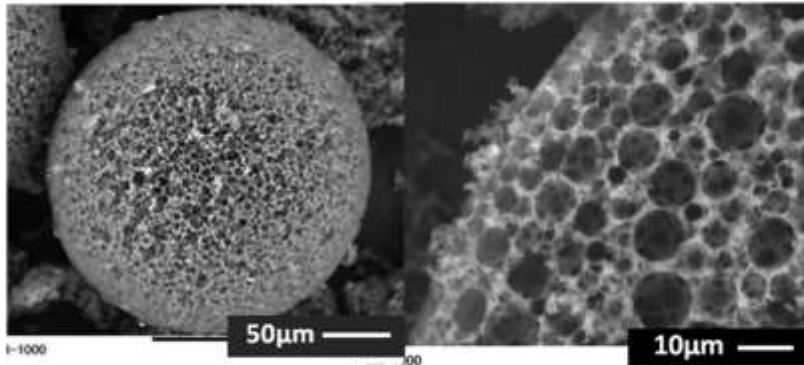
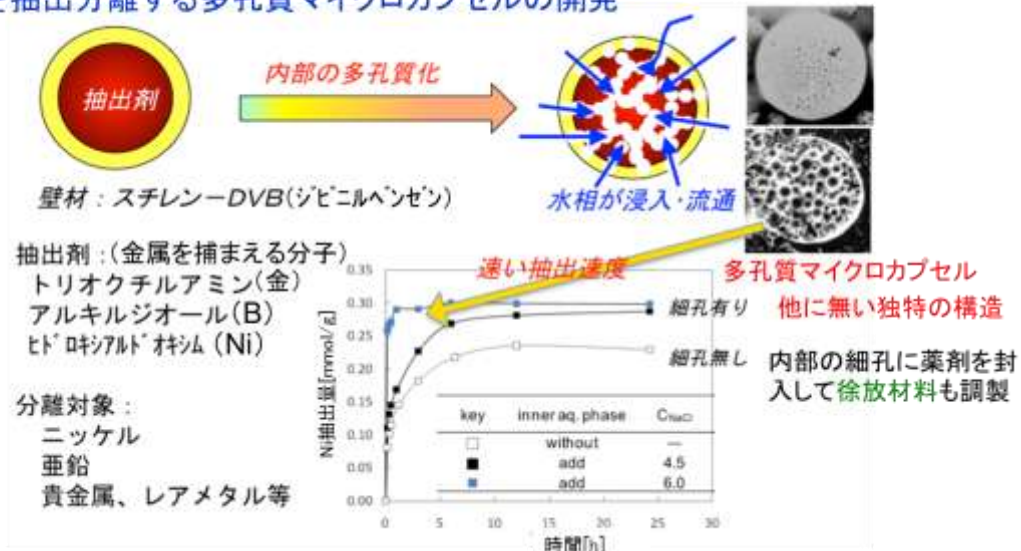


Fig.: SEM images of the microcapsules prepared (Left: surface, Right: cross-section).  
 $C_{PC-88A}=20 \text{ wt}\%$ ,  $C_{NaCl}=4.5 \text{ M}$

### 金属を抽出分離する多孔質マイクロカプセルの開発



#### 2-4. 含浸法による抽出剤担持多孔質ポリマー粒子

1-(2-ヒドロキシ-5-ノニルフェニル)エタノンオキシム (LIX84-I)を含浸法により連結球状孔を有するポリマー粒子に担持させた抽出剤含有ポリマー粒子を調製しました。この粒子は、ニッケルを効率よく抽出することが出来ます。LIX84-Iは *in situ* 重合法によりマイクロカプセル化することが出来ないため、含浸法により抽出剤を担持しました。TOA 内包マイクロカプセルからエタノール洗浄により、TOA を除き、その後有機溶媒に溶解した抽出剤を含浸させる事により、容易にかつ大量に抽出剤を担持した多孔質ポリマー粒子を調製することが出来ます。

粒子の直径や細孔の大きさと密度を制御することが出来るため、目的に応じたポリマー粒子を調製し、対象金属を選択的に抽出する抽出剤を担持することが出来ます。

## LIX84-I含浸多孔質ポリマー粒子

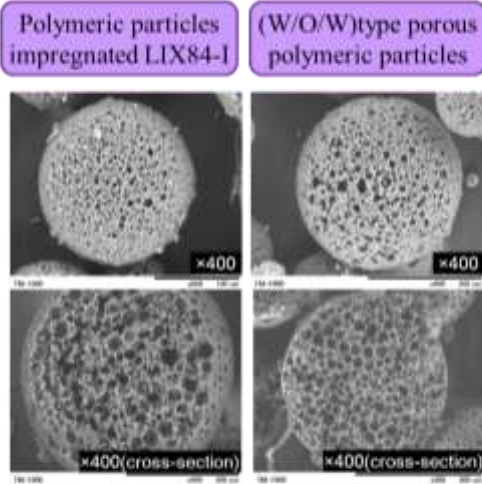


Fig. SEM micrographs of (W/O/W) type polymeric particles and impregnated LIX84-I  
 $W_{TOA} = 20\text{wt}\%$ ,  $W_{DVB} = 80\text{wt}\%$ ,  $C_{NaCl} = 4.5\text{M}$

## ニッケルの抽出と逆抽出へのpHの影響

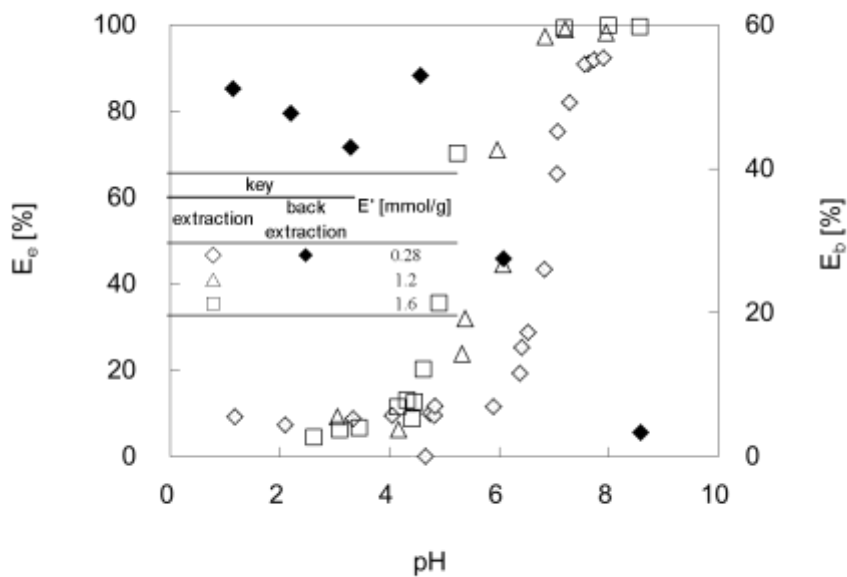


Fig. Effect of aqueous pH on the extraction of Ni(II) by polymeric particles impregnated LIX84-I

### 3. ビジネスとしての展開・展望

上記の抽出剤内包マイクロカプセルおよび抽出剤担持ポリマー粒子の調製技術を応用することにより、多種多様な金属や有機化合物に応じた分離材料を調製でき、廃液中

のレアメタルを始めとする有価物質の分離・回収や有害物質の除去・低減について操作が簡便なプロセスを構築できます。現在、抽出剤を内包したマイクロカプセルやポリマー粒子をサンプル出荷の段階にあり、外部からの注文や問い合わせを期待している段階です。性能が評価されると、需要が増えると思われる。

#### 4. 製法・関連特許

##### 4-1. 貴金属類の分離・回収の抽出マイクロカプセル

- Extraction Equilibrium of Precious Metals from Aqueous Acidic Solutions with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsules Encapsulated Ternary Amine as Core Material, K. Shiomori, H. Yoshizawa, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura, *Separation Science and Technology*, **38**(16), 4057-4077 (2003)
- Extraction and Separation of Precious Metals by a Column Packed with Divinylbenzene Homopolymeric Microcapsule Containing Tri-n-octylamine, K. Shiomori, K. Fujikubo, Y. Kawano, Y. Hatate, Y. Kitamura, H. Yoshizawa, *Separation Science and Technology*, **39**(7), 1645-1665 (2004)
- Extraction Rate of Palladium Using Divinylbenzene Microcapsules Containing Tri-n-octylamine as The Extractant, Shiro Kiyoyama, Satoshi Yonemura, Masahiro Yoshida, Koichiro Shiomori, Hidekazu Yoshizawa, Yoshinobu Kawano and Yasuo Hatate, *Reactive and Functional Polymers*, **67**(6), 522-528 (2007)
- Preparation of Effective and Fast Extraction Media for Palladium (II) Using Microcapsules, K. Minamihata, S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, Y. Hatate, *Ars Separetoria Acta*, **5**, 55-67 (2008)
- 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, 南畑孝介, 塩盛弘一郎, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 化学工学シンポジウムシリーズ(機能性微粒子の高機能化・新展開・用途開発), **80**, 98-104 (2008)
- マイクロカプセルを用いた迅速な貴金属回収技術の開発, 南畑 孝介, 清山 史朗, 塩盛 弘一郎, 吉田 昌弘, 幡手 泰雄, *化学工学論文集*, **35**(1), 145-151 (2009)
- Extraction of Palladium (II) with Through-hole Type Microcapsules Containing Trioctylamine, S. Kiyoyama, K. Shiomori, M. Yoshida, *Ars Separetoria Acta*, **7**, 45-56 (2010)

##### 4-2. 酢酸などの有機酸類の抽出マイクロカプセル

- アルギン酸ゲル包括 in situ 重合法による抽出剤内包カプセルの調製, 塩盛弘一郎, 佐伯勝之, 清山史朗, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 化学工学シンポジウムシリーズ(機能性微粒子の高機能化・新展開・用途開発), **80**, 17 – 22 (2008)
- Preparation of Large Size Microcapsules Containing Tri-n-octylamine by In situ

Polymerization Combined with a Gel Inclusion Method and Their Extraction Behavior, Koichiro SHIOMORI, Katsuyuki SAEKI, Takashi SANA, Shiro KIYOYAMA, Masahiro YOSHIDA and Yasuo HATATE, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **17**, 215-224, (2010)

4-3. 亜鉛、ニッケル、コバルト、レアメタルの分離・回収の抽出マイクロカプセル

- Properties of microcapsules containing PC-88A with connected spherical pores for Zn(II) extraction, Koichiro Shiomori, Asuka Matsushita, Takashi Sana, Shiro Kiyoyama, Masahiro Yoshida, *Proc. International Solvent Extraction Conference*, 206-206 (2011)
- Preparation of Microcapsules Containing PC-88A with Interconnected Spherical Pores and Their Extraction Properties for Zn(II), Asuka MATSUSHITA, Takashi SANA, Shiro KIYOYAMA, Masahiro YOSHIDA and Koichiro SHIOMORI, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **18**, 123-135, (2011)
- 無電解ニッケルめっき液の再生処理方法, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 福永克明、真隆志、特許出願 2010-286875, (2010)

2-4. 含浸法による抽出剤担持多孔質ポリマー粒子

- Extraction Properties of Nickel (II) with Polymeric Particles with Interconnected Spherical Pores Impregnating with LIX84-I, Takuro KITABAYASHI, Takashi SANA, Shiro KIYOYAMA, Takayuki TAKEI, Masahiro YOSHIDA and Koichiro SHIOMORI, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **20**, 137-147, (2013)