アスコルビン酸水溶液を用いた還元逆抽出による Ag(I) および Cu(II) 担持 VA10 からの Ag および Cu 微粒子の作製*

佐貫 須美子¹ 坂本 佳紀² 土田 悠佳³

Preparation of Ag and Cu Fine Particles from Ag(I) and Cu(II) Loaded VA 10 by Reduction Stripping Using Aqueous Solution Containing Ascorbic Acid

by Sumiko SANUKI^a, Yoshiki SAKAMOTO^b and Uka TUCHIDA^c

- a. Department of Materials Sciences and Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama, 930-8555, Japan (Corresponding author E-mail: sanuki@eng.u-toyama.ac.jp)
b. Department of Ecomaterials Engineering, Toyama National College of Technology, 13, Hongo-machi, Toyama, 939-8630, Japan
c. Student, Department of Material Systems Engineering and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University

The reduction stripping methods to generate Ag and Cu fine particles from Ag(I) and Cu(II) loaded VA 10 using aqueous ascorbic acid as a reductant were studied. Principal results obtained are as followed: (1) Since the pH for 50% extraction for Ag(I) and Cu(II) were 5.1 and 3.7, respectively, there is a possibility of selective extraction of those metal ions with VA 10. (2) In the stripping of Ag(I) or Cu(II) loaded VA 10, 100% reduction precipitation of fine Ag or Cu particulates can be obtained by choosing suitable stripping conditions, using an aqueous ascorbic acid as a reductant. (3) Complete reduction precipitation of Ag was achieved using an aqueous solution with a pH of 1.8-6.2 containing an amount of ascorbic acid equivalent to that of Ag(I). (4) To obtain fine Cu particles with 100% yield, we need to use 15 times ascorbic acid in a molar ratio at 333K for 24hrs. The average Cu particle size obtained under these conditions was 1.6 μm .

KEY WORDS: Reduction Stripping, Ag, Cu, Fine Particle, VA10, Ascorbic Acid

1. 緒 言

都市鉱山として注目されている電子機器スクラップには、貴金属である金や銀、銅等が含まれ、これらの有価物回収は重要視されている。高価な金の回収は乾式法および湿式法で行われ、広く知られている。一方、銀および銅の湿式回収には硝酸浸出が利用される¹⁾。しかし酸化性である硝酸溶液からの銀および銅を化学還元によって回収することは難しい。

溶媒抽出法は抽出工程と逆抽出工程からなり、分離は両工程でその機会が与えられる。逆抽出工程は有機相中に抽出した金属イオンを水相中にイオンとして取り出す操作であるが、還元剤や沈殿剤を含む逆抽出液を用い、逆抽出液の組成や逆抽出条件を調整することにより金属単体²⁻⁶⁾、金属酸化物^{7,8)}あるいは金属塩^{9,10)}として直接回収することができる。このような還元逆抽出法および晶析逆抽出方法は、プロセスの簡略化や得られる生成物が付加価値を有する微粒子であるなどの利点を持つ¹¹⁾。

炭素数 10 の三級カルボン酸である Versatic Acid10 (VA10, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$) やリン酸系抽出剤である Di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA , $(\text{RO})_2\text{POOH}$) はカチオン交換型の代表的な抽出剤であり、硝酸イオンを水相中に残し、Ag (I) および Cu (II) を有機相中に抽出分離でき、逆抽出段階において、Ag (I) および Cu (II) の還元が容易に行えることが予想される。また、VA10 による Cu (II) の抽出平衡に関しては多くの報告^{12,13)}がみられるが、Ag (I) のそれは見当たらない。

一方、アスコルビン酸は強力な還元剤であり、Ag 微粒子などとして還元析出¹⁴⁾が可能であり、アスコルビン酸の逆抽出工程での利用は興味深い。

本研究では、工業的な使用が多くコストおよび環境面からリサイクルの必要性の高い Ag および Cu の湿式回収に関して、溶媒抽出法を適用する場合の基礎データを得るため、VA10 を用いた Ag (I) および Cu (II) の溶媒抽出特性ならびにそれぞれの担持有機相からのアスコルビン酸を用いた還元逆抽出反応による微粒子の製造条件を検討した。

2. 実験方法

2・1 溶液の調製

本研究に用いた供試有機相は、シェル化学株式会社製の VA10 を濃度 1kmol/m^3 になるようにクロシンで希釈して調製した。供

*2009 年 8 月 12 日受付 2009 年 12 月 15 日受理

1. 普通会員 富山大学大学院准教授 理工学研究部

2. 富山工業高等専門学校准教授 環境材料工学科

3. 富山大学工学部学生 物質生命システム工学科 (現 (株) パナソニック 半導体)

[著者連絡先] FAX: 064-445-6817 (富山大・佐貫)

E-mail: sanuki@eng.u-toyama.ac.jp

キーワード: 還元逆抽出, Ag, Cu, 微粒子, VA10, アスコルビン酸

Fig.1 The extraction of Ag^+ and Cu^{2+} by VA10.

試水相は試薬 AgNO_3 および $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を用い、それぞれの金属イオン濃度が $1 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ となるように脱イオン水および希薄硝酸に溶解して調製した。

一方、還元逆抽出液は所定量のアスコルビン酸を溶解し、所定量の非イオン界面活性剤 Polyvinylpyrrolidone (PVP) K30 および陰イオン界面活性剤 Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB), NaOH および HNO_3 をそれぞれ添加した。

2・2 抽出実験

上述の有機相および水相をそれぞれ 15 cm^3 ずつ、共栓付遠心沈殿管に入れ、所定の平衡 pH に調整するため濃度の異なる NaOH 溶液 (0.1 cm^3 以下) を添加し、室温下で縦型振とう機で 10min 振とうした。振とう後、2200 G で 15min の遠心分離を行い、有機相と水相の二相に分離し、両相の金属イオン濃度を定量し、水相の pH を測定した。

2・3 還元逆抽出実験

還元逆抽出に用いた Ag (I) および Cu (II) 担持有機相は、ケロシン希釈 VA10 溶液とそれぞれの金属イオンを含む水相を混合し、それらの金属イオンをほぼ 100% 抽出する pH 値になるように NaOH を添加し、振とう後、有機相を分離して得た。また、アスコルビン酸を含む逆抽出液はそのままあるいは 0.1 cm^3 以下の NaOH および HNO_3 溶液を添加して pH 調整を行った。

還元逆抽出実験は Ag (I) および Cu (II) 担持 VA10 と還元逆抽出液をそれぞれ 10 cm^3 ずつ、共栓付遠心沈殿管に入れ、縦型振とう機で、特に断らない限り、室温下、Ag (I) の場合は 30min, Cu (II) の場合は 1h 振とうして行った。続いて 2200 G で 15min の遠心分離により有機相、水相および析出物に分離した。また、Cu (II) 担持 VA10 からの還元逆抽出は恒温槽中で 298 または 333K に保持し、逆抽出時間 1, 3, 6, 12, 24h で行った。

2・4 分析方法

抽出および還元逆抽出後の水相および有機相中の金属イオン濃度は、いずれにおいても、PerkinElmer 製 AAnalyst200 を用い、原子吸光光度法で定量した。水相はそのまま、有機相は $0.1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HNO}_3$ 水溶液で逆抽出して得た水溶液を用いて測定した。抽出および還元逆抽出後の水相の pH はいずれも堀場製 pH メーターを用いて測定した。

遠心分離により沈降した析出物は、エタノールを用いて傾斜法で 2 回洗浄した。粒度分布測定のため、エタノール溶液中の析出物は超音波分散し、島津製作所製 SLAD2001 粒度分布測定装置を用いて行った。

また、エタノール中に分散した析出物は、形態の SEM 観察のために導電性両面カーボンシートに分散・塗布し、デシケーター

中で真空乾燥した後、日立ハイテクノロジーズ製 Miniscope TM-1000 卓上顕微鏡を用いて行った。

さらに、エタノール中の析出物はテフロン製メンブランフィルターでろ過し、理学電機製 X 線回折装置 RAD-2X を用いて生成相の同定を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 VA10 による Ag^+ および Cu^{2+} の溶媒抽出

VA10 は RCOOH で表わされる三級カルボン酸であり、R は C_9H_{19} で、3 つのアルキル基のうち少なくとも 1 つは CH_3 基である。Ag (I) および Cu (II) の VA10 による抽出平衡は次式で表わされる。

ここで、 K_{Ag} および K_{Cu} は抽出平衡定数を表わす。

Ag^+ の抽出平衡における有機相中の金属イオン濃度を $C_{\text{Ag,o}}$ とし、水相中のそれを $C_{\text{Ag,w}}$ で表すと、分配係数 D_{Ag} は次式で示される。

$$D_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Ag,o}}}{C_{\text{Ag,w}}} = \frac{[\text{RCOOAg}]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{\text{Ag}}[\text{RCOOH}]}{[\text{H}^+]}$$

両辺の対数をとると (3) 式が得られる。

$$\log D_{\text{Ag}} = \text{pH} + \log(K_{\text{Ag}}[\text{RCOOH}]) \quad \text{..... (3)}$$

同様に Cu^{2+} の抽出平衡における分配係数の対数 $\log D_{\text{Cu}}$ と pH の関係は次式で示される。

$$\log D_{\text{Cu}} = 2\text{pH} + 2\log(K_{\text{Cu}}[\text{RCOOH}]) \quad \text{..... (4)}$$

(3) および (4) 式に基づいて、 $\log D$ と pH の関係をプロットすると $\log D = 0$ のときの pH 値から $\log K$ を求めることができ、金属イオン間の分離特性が評価できる。

Fig. 1 は VA10 による Ag (I) および Cu (II) の抽出率と平衡 pH の関係を示した。また、図には抽出データからそれぞれの $\log D$ を求め、pH と $\log D$ の関係を併記した。抽出率は平衡 pH 値が上昇するに伴い増大して、それぞれ約 pH6.5 および 5.0 で、ほぼ 100% となった。 $\log D$ と pH の関係はいずれも直線性を示し、Ag (I) および Cu (II) の勾配はそれぞれ 1 および 2 を示し、(3) および (4) 式を満たしていることが明らかであり、それぞれの抽出反応平衡が (1) および (2) 式反応で示される。また、両者の抽出平衡線から、pH4.0 程度で Cu (II) を多段階抽出分離し、続いて pH6.0 に調製して Ag (I) を抽出することで両者の分離抽出が可能であることが分かる。

3・2 VA10 に担持した Ag (I) の還元逆抽出

3・2・1 アスコルビン酸水溶液を用いた還元逆抽出による Ag (I) 担持 VA10 からの Ag 微粒子の作製 還元逆抽出液として $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ のアスコルビン酸水溶液を用いて、Ag (I) 担持 VA10 からの逆抽出実験を行った。このアスコルビン酸濃度は、Ag (I) 濃度の 0.01 ~ 10 倍モル当量である。Fig. 2 は横軸にアスコルビン酸濃度およびアスコルビン酸と有機相中の Ag (I) 濃度のモル比、 $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]_{\text{aq}}/[\text{Ag}(\text{I})]_0$ の対数を取り、縦軸に逆抽出実験後の逆抽出率、析出率、pH および析出粒子の平均粒子径を示した。アスコルビン酸濃度の増加に伴い、逆抽出液の pH が低下し、VA10 担持 Ag (I) の逆抽出率および析出率は増大する。アスコルビン酸濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ 以上になると、それらはい

Fig.2 Effect of concentration of ascorbic acid on reduction stripping of Ag(I)-loaded VA10.

Fig.3 X-ray diffraction patterns for Ag obtained with reduction stripping by ascorbic acid.

いずれもほぼ 100%になり、逆抽出された Ag (I) の全てが析出した。

アスコルビン酸の酸化は (5) 式で進行することが知られており、 $1 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ の Ag (I) は $5 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ のアスコルビン酸により化学量論的に還元され Ag を析出するものと考えられる。

また、析出物の平均粒子径はアスコルビン酸濃度が低いほど小さくなり、アスコルビン酸の濃度 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ で、得られた粒子の平均粒子径は $1.28 \sim 1.56 \mu\text{m}$ であった。

Fig. 3 は、この還元逆抽出で得られた析出物の X 線回折パターンである。回折ピークは JCPDS 04-0783 の Ag ピークと一致しているが、 25° および 30° 付近に一致しない弱いピークが観察される。このピークは、種々の Ag 酸化物や硝酸塩または Ag に付着しているアスコルビン酸であることが考えられるが、いずれの JCPDS データとも一致しない。また、アスコルビン酸による Ag の還元前駆体や VA10 の付着を考え、FT-IR 測定を行ったが、有機官能基のピークは全く見られなかった。したがって、このピークの同定は現段階で困難であった。しかし、得られた粒子の大部分は大きな回折ピークが認められる Ag であると考えられる。

以上のことより、VA10 担持 Ag (I) の還元逆抽出反応は (6) 式で進行すると考えられる。

Fig.4 Effect of pH on reduction stripping of Ag(I)-loaded VA10.

Fig.5 SEM micrographs of Ag particles obtained with reduction stripping by ascorbic acid.

アスコルビン酸の酸化反応は (5) 式から明らかなように H^+ イオン生成反応であり、pH が高い程、アスコルビン酸の酸化は促進され、VA10 担持 Ag (I) の還元析出速度は増大し、核生成の促進による微小粒子の生成が予測される。

そこで、最も小さい粒子径の析出物が得られた逆抽出液のアスコルビン酸濃度、 $1 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ に固定し、pH を NaOH および HNO_3 を用いて変化させて還元逆抽出実験を行った。Fig. 4 は横軸に pH を取り、縦軸に逆抽出実験後の逆抽出率、析出率および析出粒子の平均粒子径を示した。いずれの pH においても、逆抽出率および析出率はほぼ 100% になり、得られた Ag 析出物の平均粒子径は、pH の上昇に伴い小さくなり、pH6.18 では平均粒子径 $0.76 \mu\text{m}$ であった。

Fig. 5 は pH の異なる逆抽出液から得られた Ag 析出物の SEM 観察画像である。図から逆抽出液の pH 増加に伴い、粒子径が減少していくことが明らかである。したがって、pH の増大は析出速度を速くし、それによって核生成速度が大となり、析出粒子の平均粒子径が小さくなるとの予測は妥当であろう。

一方、小さな析出銀粒子を得るためには、界面活性剤などの表面保護効果を利用し、生成した核を保護し結晶成長を防げる方法が注目されている。本研究では、 $1 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ のアスコルビン酸溶液に界面活性剤 PVP K30 および CTAB をそれぞれ 500, 1000, 2000ppm および 50, 100, 200ppm になるよう添加し、還元逆抽出を行った。いずれの場合も界面活性剤添加による逆抽出率、析出率への影響はなく、逆抽出率および析出率はすべての濃度でほぼ 100% であった。しかし、析出粒子の平均径は、アスコルビン酸のみの逆抽出液から得られた析出粒子径に比べて、1000 および 2000ppm の PVP 添加の場合に $1.31 \mu\text{m}$ とわずかに小さくなったが、大きな変化は見られなかった。一方、CTAB の添加は、粒子の分散効果はなく、逆に凝集をもたらし平均粒子径は却って増大した。以上のように、本実験で用いた濃度範囲の界面活性剤の使用は、析出銀粒子の微細化に効果的ではなかった。

3・3 VA10 に担持した Cu (II) の還元逆抽出

3・3・1 アスコルビン酸水溶液を用いた還元逆抽出による Cu (II) 担持 VA10 からの Cu 微粒子の作製 アスコルビン酸水

Fig. 6 Effect of concentration of ascorbic acid on reduction stripping of Cu(II)-loaded VA10.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns for Cu obtained with reduction stripping by ascorbic acid.

溶液を用いて Cu (II) 担持 VA10 から Cu の還元逆抽出実験を行った。アスコルビン酸濃度は $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ すなわち、Cu (II) 濃度の 1 ～ 50 倍モル当量とした。Fig. 6 は横軸にアスコルビン酸濃度の対数を取り、縦軸に逆抽出実験後の逆抽出率、析出率、pH および析出粒子の平均粒子径を示した。アスコルビン酸濃度の増大に伴い逆抽出率は増加し、アスコルビン酸濃度 $1.5 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ 以上で逆抽出率ほぼ 100% となる。一方、析出率はアスコルビン酸濃度 $1 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ の時に最大で、44.4% となり、いずれのアスコルビン酸濃度においても逆抽出液中に未還元 Cu²⁺ イオンが残存した。この結果は、前述したように、アスコルビン酸の酸化が H⁺ イオン生成反応であり pH が高い程酸化は促進されるのに反して、(2) 式に示したように Cu (II) の逆抽出は H⁺ イオン消費反応で、pH が低い程逆抽出が促進されることに起因し、逆抽出液のアスコルビン酸濃度 $1 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ 、pH2.93 付近で最高の還元率が得られたものと考えられる。

Fig. 7 は、アスコルビン酸による還元逆抽出で得られた析出物の X 線回折パターンである。JCPDS 04-0836 の Cu 単体ピークと一致し、得られた粒子は Cu であることが確認できた。したがって、VA10 担持 Cu (II) の逆抽出反応は次式の還元析出反応と (2) 式に示した逆反応であることが分かる。

次に、VA10 担持 Cu (II) の還元反応を促進させるため、逆抽出

Fig. 8 Effect of pH on reduction stripping of Cu(II)-loaded VA10.

Fig. 9 Reduction stripping of Cu(II)-loaded VA10 by ascorbic acid at 333K.

率がほぼ 100% で一番高い析出率が得られたアスコルビン酸濃度、 $1.5 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ に固定し、NaOH を用いて pH を調整した逆抽出液を用いて還元逆抽出を行った。Fig. 8 は横軸に pH を取り、縦軸に逆抽出実験後の逆抽出率および析出率を示した。逆抽出液の pH 値が 4.29 と上昇した場合に、逆抽出率は 92.1%、析出率は 79.9% に増大した。pH 値がそれ以上に高い領域では逆抽出および Cu 析出は低下した。

4・3・2 アスコルビン酸を用いた還元逆抽出による Cu (II) 担持 VA10 からの Cu⁰ 析出に及ぼす反応温度および時間の影響

さらに、水相中に逆抽出した Cu (II) の還元反応を促進し、Cu の析出を増加させるため、逆抽出温度を 333 K に上昇し、逆抽出液中のアスコルビン酸濃度を $1.5 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ とし、反応時間 1, 3, 6, 12, 24h で、還元逆抽出を行った。Fig. 9 は横軸に反応時間を取り、縦軸に逆抽出実験後の逆抽出率、析出率、pH および析出粒子の平均粒子径を示した。析出率は、反応時間 1h の時にすでに 69.4% となり、298K の場合に比較して大きく増大した。さらに、時間経過とともに析出率は増大し、24h の反応でほぼ 100% の逆抽出率となった。しかし、12h 以降の析出粒子は、エタノール中で分散せず、粒度分布測定が不可能であった。Fig. 10 は反応時間を変化させた場合の析出物の SEM 観察画像である。これらから、明らかに、時間経過に伴い、粒子が凝集して平均粒子径が増大していることが明らかである。

次に、Fig. 9 で最大析出率を示した条件、すなわち 1h 反応後の平衡 pH 値が 4.3 近傍になるように調整した $1.5 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ アスコルビン酸溶液を用い、逆抽出温度 298K および 333K で還元逆抽出実験を行った。Fig. 11 および Fig. 12 は、それぞれ 298K および 333K における逆抽出率、析出率、pH および析出粒子の平均粒子径の時間変化を示した。Fig. 11 から分かるように、298K では 1h の反応時間では逆抽出率および析出率がそれぞれ

Fig.10 SEM micrographs of Cu particles obtained with reduction stripping by ascorbic acid at 333K.

Fig.11 Reduction stripping of Cu(II)-loaded VA10 by ascorbic acid at 298K and pH 4.3.

Fig.12 Reduction stripping of Cu(II)-loaded VA10 by ascorbic acid at 333K and pH 3.9.

Fig.13 SEM micrographs of Cu particles obtained with reduction stripping by ascorbic acid at 333K and pH 3.9.

91.1% および 77.1% であったが、3h 経過すると逆抽出率はほぼ 100%、析出率は約 90% となり、析出率はそれ以降増大しない。一方、Fig. 12 から逆抽出温度を 333K に上昇すると、同一時間における逆抽出率および析出率はともに 298K の場合を上回り、24h ではほぼ 100% の析出率となった。また、Fig. 9 に示した pH を調整しない逆抽出液を用いた場合と比較すると、同一時間での析出率は pH を調整した方が高く、還元反応が促進されていることが分かる。また、アスコルビン酸逆抽出液の pH を NaOH を用いて調整することで、凝集が大きく妨げられ、時間経過に伴って析出 Cu 粒子の平均径はわずかに増大するものの、24 時間で $1.63\mu\text{m}$ であった。しかし、Fig. 13 に示した析出物の SEM 画像から分かるように、時間経過に伴う粒子径の増大はほとんど見られない。したがって、平均粒子径のわずかの増大は粒度分布測定時の凝集によるものであると考えられる。

5. 結 言

VA10 を用いた Ag (I) および Cu (II) の溶媒抽出特性および還元剤としてアスコルビン酸を用いて Ag (I) および Cu (II) 担持 VA10 からの還元逆抽出反応を検討した。得られた主要な結果は以下のとおりである。

- (1) VA10 を用いた Ag (I) および Cu (II) の 50% 抽出の pH はそれぞれ 5.1 および 3.7 であり、両者の分離が可能であると考えられる。また、 $\log D$ -pH 直線の勾配はそれぞれ 1 および 2 を示し、溶媒抽出反応は、VA10 の H+ イオンと金属イオンの交換反応で進行する。
- (2) Ag (I) および Cu (II) 担持 VA 10 からアスコルビン酸溶液を用いて逆抽出することにより、還元生成物として Ag および Cu の

微粒子を得ることができる。

- (3) Ag (I) 担持 VA 10 からの還元逆抽出は Ag (I) 濃度の 0.5 倍モル当量以上のアスコルビン酸水溶液を用いて Ag を 100% 析出させることができる。また、Ag (I) 濃度の 1 倍モル当量濃度のアスコルビン酸水溶液の pH を、還元逆抽出後 pH が 1.78 ~ 6.18 の範囲になるように調整して、還元逆抽出を行った。いずれも 100% の析出率が得られ、析出 Ag の平均粒子径は pH の上昇とともに小さくなり、pH 6.18 の場合に平均粒子径 $0.761\mu\text{m}$ の微細な粒子が得られた。

- (4) VA 10 に担持された Cu (II) 濃度の 15 倍モル当量以上のアスコルビン酸水溶液を用いた場合、Cu (II) の逆抽出率は、室温下で 100% であるが、Cu の析出率は Cu (II) 濃度の 15 倍モル当量のアスコルビン酸溶液の場合が最も高く約 40% 程度であった。しかし、15 倍モル当量のアスコルビン酸溶液を用いた還元逆抽出において、逆抽出温度を 333K に上昇すると 24h で Cu がほぼ 100% 析出した。また、アスコルビン酸を含む逆抽出液の pH を、逆抽出後に 4 近傍になるように調整することにより、逆抽出温度 298K、反応時間 3h 以降で、逆抽出率はほぼ 100%、析出率は約 90% となった。一方、333K における逆抽出率および析出率は、同一時間で比較すると、ともに 298K を上回り、24h で 100% Cu⁰ を析出し、得られた Cu の平均粒子径は $1.63\mu\text{m}$ と比較的微細であった。

References

- 1) J. Shibata and A. Okuda: Journal of MMIJ, **118** (2002), 1-8.
- 2) G. P. Demopoulos and P. A. Distin: Metall. Trans. B., **16B** (1985), 13-.
- 3) G. P. Demopoulos and G. Pouskoulaki: J. Metals, (1988), 46.

- 4) S.Sanuki, K.Tanaka, N.Homura, K.Arai, A.Sugiyama and H.Majima : J.Japan Inst. Metals,**57** (1993) ,645-651.
- 5) S.Sanuki, A.Sugiyama, K.Tanaka and K.Arai : J.Japan Inst. Metals,**58** (1994) ,1279-1287.
- 6) A.Sugiyama, Y.Matsumoto, K.Arai and S.Sanuki : J.Japan Inst. Metals,**59** (1995) ,532-539.
- 7) F.M.Doyle-Garner and A.J.Monhemius: Metall.Trans.B, **16B** (1985) , 671.
- 8) F.M.Doyle: Hydrometallurgy,**20** (1988) ,65.
- 9) Y.Maru, K.Wase and S.Nishimura: Shigen-to-Sozai, **107** (1991) , 647-651.
- 10) S.Sanuki, A.Sugiyama, M.Tunekawa, K.Kadomachi and K.Arai : J.Japan Inst. Metals,**58** (1994) ,1271-1278.
- 11) A.Sugiyama, S.Sanuki and H.Majima : Materia Japan, **34** (1995) 338-343.
- 12) S.Sanuki, T.Izaki and H.Majima : J.Japan Inst. Metals, **47** (1983) ,301-307 7.
- 13) J.Shibata and S.Nishimura : J.Japan Inst. Metals, **39** (1975) ,206-212.
- 14) L.Suber, I.Sondi, E.Matijevic and D.Goia: J.Colloid Interface Sci., **288** (2005) 489-495.