

Title	Separation and Purification of Rare Metals by Combination of Solvent Extraction and Chemical Reactions
Author(s)	平井, 隆之
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3063617
DOI	10.11501/3063617
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏 名	平 井 隆 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 4 0 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 4 年 9 月 18 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	Separation and Purification of Rare Metals by Combination of Solvent Extraction and Chemical Reactions (溶媒抽出法と化学反応を組み合わせたレアメタルの分離・精製プロセス)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 駒 沢 勲 (副査) 教 授 東 稔 節 治 教 授 中 戸 義 禮 教 授 米 山 宏

論 文 内 容 の 要 旨

溶媒抽出法は、核燃料の生産、使用済核燃料の再処理という特別金属類とともに、希土類元素、コバルト、ニッケル、バナジウム、モリブデンなどのレアメタルの相互分離および高純度化学品を工業スケールで生産する技術として用いられている。溶媒抽出プロセスは、水相中の水和した金属イオンを有機溶媒相中の抽出剤分子と反応させて電気的中性の油溶性化合物（抽出種）を形成し有機相に移動させる抽出段階、目的成分とともに抽出された微量ないし少量の夾雑成分を除去する洗浄（スクラビング）段階、および有機相より目的成分を水相に戻す逆抽出（ストリッピング）段階の3段階より構成される。従来のレアメタルの抽出分離プロセスにおいては、抽出段階における抽出種の形成のしやすさ（安定度定数）および有機相への溶解度の差異を利用して金属イオンの分離が行われるため、希土類元素などのように互いに似通った化学的性質をもつ元素の相互分離は一般に容易ではない。本研究は、このような難分離性のレアメタルを対象として溶媒抽出法と化学反応を組み合わせたレアメタルの高度分離プロセスを構築することを目的として行った。化学反応として、水相中の金属種を修飾する酸化還元反応および水溶性錯化剤による錯化反応、および有機相に複数の抽出剤を添加して抽出種を修飾する協同抽出反応を用いた。本研究の緒論では、従来の研究との関連性および本研究の必要性を記した。本論は、第1章：各種の抽出系におけるレアメタルの抽出機構、第2章：溶媒抽出法と還元反応を組み合わせたレアメタルの分離・精製プロセス、第3章：協同抽出による希土類元素の分離・精製プロセス、第4章：溶媒抽出法と水相中での錯化反応を組み合わせた希土類元素の分離・精製プロセスの4章により構成した。結論では、以上の結果を総括した。

第1章では、各種の抽出剤を用いた系におけるコバルト、バナジウムおよび希土類元素の抽出機構について研究し、金属が少量抽出された低保持率域から、多く抽出された高保持率域に至るまで適用できる抽出平衡式を示し、抽出平衡定数を求めた。

第2章では、まず、化学的還元法および電解還元法によるバナジウムの選択的逆抽出を組み込んだバナジウムとモリブデンの抽出分離プロセスについて研究した。逆抽出段階で、還元剤であるL-アスコルビン酸を添加するか、または白金電極を用いてバナジウムを電解還元することにより、モリブデンのほとんどを有機相に残したままバナジウ

ムを選択的に逆抽出することができ、分離係数を大きく向上できることを見出した。次に、電解還元法および光還元法によるユーロピウムの隣接希土類元素（サマリウム、ガドリニウム）からの抽出分離プロセスについて研究した。3価のユーロピウムは、チタン電極を用いて電解するか、スカベンジャーの存在下で紫外光を照射することにより水溶液中で2価に還元され、硫酸アンモニウムの存在下で純度97%以上の硫酸ユーロピウム沈殿として選択的に回収することができた。3金属を抽出した有機相からの逆抽出では、最大で80%以上のユーロピウムを沈殿として回収できることを明らかにした。

第3章では、第四級アンモニウム硝酸塩（TOMAN）と β -ジケトン（LIX54）または有機リン酸（DP-18）抽出試薬による希土類元素の協同抽出について研究した。TOMAN-DP-18系において、ネオジウムなどの軽希土については、 $\text{pH} > 2$ で協同効果による抽出能の増加が認められた。また、テルビウムなどの中希土については、測定した全 pH 域で大きな協同効果が見られ、分配比が1桁以上大きくなることを見出した。

第4章では、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などの水溶性錯化剤による水相中での錯化反応を組み合わせた希土類元素の抽出分離プロセスについて研究した。錯化剤は水溶液中で希土類元素と錯体を形成しマスキング効果により抽出率を減少させるが、その安定度定数が重希土側ほど大きくなることを利用して、抽出分離プロセスにおける隣接希土類元素間の分離能を大きく向上させることができた。錯化剤の存在する抽出系における抽出平衡モデルを提案した。また、向流抽出プロセスによるネオジウム/プラセオジウムの分離シミュレーションを行い、洗浄段にEDTAを添加することによって、より高純度のプラセオジウムを得ることができると示し、この手法の有効性を明らかにした。

結論では、以上の結果を総括し、今後さらに必要と考えられる研究についての提案を行った。

論文審査の結果の要旨

溶媒抽出法によるレアメタルの分離精製は、核燃料の製造、使用済核燃料の処理とともに、コバルト、ニッケル、バナジウム、希土類元素の相互分離・高純度化学品の工業的生産技術である。さらに、環境保全ないしはレアメタル資源のリサイクル技術の中心でもある。従来の分離精製プロセスは抽出段階における各レアメタルの抽出種の安定度定数と有機相への溶解度の差を利用していた。したがって、希土類元素などのように化学的性質が類似した成分の相互分離は容易ではなく、50~100段の向流多段操作が必要であった。

本研究は難分離性のレアメタルを対象として、化学反応を導入して新規な高機能性分離プロセスの設計を目的としている。化学反応として、水相中の金属イオンの酸化還元反応、水溶性錯化剤によるマスキング、さらに複数の抽出剤を用いて抽出種を修飾する協同抽出反応を用いている。得られた成果を要約すると次のようになる。

- 1) まず、本研究で用いる抽出系の機構について詳細に検討し、低抽出率から高抽出率まで統一的に表現できる抽出平衡式および抽出定数を決定した。
- 2) バナジウムとモリブデンの分離を対象として、化学的還元または白金電極を用いた電解還元によって、モリブデンを有機相に残したままバナジウムを選択的に還元、逆抽出できることを示した。これによって、分離係数を数千以上とできた。
- 3) 希土類元素のうち、隣接したサマリウム、ユーロピウム、ガドリニウムの相互分離を対象として、ユーロピウムのみを電解還元または光還元によって2価とし、硫酸塩として沈殿・析出させ、分離した。前者ではチタン電極を用い後者ではスカベンジャーを用い、逆反応を抑制し、成功させた。3成分をほぼ等量含有する有機相から、80%以上のユーロピウムを純度95%以上で分離している。
- 4) 希土類元素の抽出について、第四級アンモニウム硝酸塩（TOMAN）を主たる抽出剤とし、これに β -ジケトン（LIX54）または有機リン酸（DP-18）の添加によって、分配比が pH 域によっては1桁以上大きくなる、いわゆる協同抽出効果が出現することを見出した。この協同効果の出現は各成分と pH 域によって異なるため、 pH 値の調整によって新規な分離プロセスに発展させうる。

5) 希土類元素の第四級アンモニウム硝酸塩 (TOMAN) による抽出において、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) などの水溶性錯化剤によるマスクングとの複合化を研究している。この複合化によって隣接希土成分の相互分離はいずれの成分についても促進されている。向流多段操作において洗浄液にEDTA溶液を用いることによって、プラセオジムとネオジムの分離係数は100以上とできることを見出している。

以上のように、本研究は化学反応を溶媒抽出法と機能的に結合し、溶媒抽出法によるレアメタル分離精製プロセスを飛躍的に向上させたものである。化学工学の発展に寄与するところは大きく、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。