

Title	バナジン酸イオンの陰イオン交換反応に関する研究
Author(s)	神谷, 精吾
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29034">https://hdl.handle.net/11094/29034</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	神谷精吾
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 8 4 6 号
学位授与の日付	昭和 41 年 1 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	バナジン酸イオンの陰イオン交換反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 石野 俊夫
	(副査) 教授 小森 三郎 教授 松田 住雄 教授 堤 繁
	教授 大河原六郎 教授 新良宏一郎 教授 戸倉仁一郎
	教授 桜井 洸 教授 三川 礼 教授 守谷 一郎
	教授 大竹 伝雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

バナジウムは従来工具鋼や構造用鋼に対する添加元素として、また硫酸製造等の触媒として多く用いられてきたが、最近では更に軽量で強靱な耐熱合金用および原子炉構造材料としての性質が注目され始めている。わが国にはバナジウムを主成分とする鉱石は皆無で、砂鉄中に 0.1~0.5% 程度含まれているに過ぎない。砂鉄や廃触媒等からバナジウムを回収する工程では濃度が希薄なために棄却される部分が多く、このような希薄溶液からバナジウムを回収するには効果的な濃縮法を見出すことが必要である。本論文は希薄バナジン酸塩溶液を濃縮するための基礎資料を得る目的で、陰イオン交換樹脂および高分子量アミンによるバナジン酸イオンの陰イオン交換反応について研究した結果をまとめたものである。

第 1 章では上述の研究目的を明らかにするとともにイオン交換樹脂による濃縮法およびアミン抽出法について概説し、緒論とした。

第 2 章では陰イオン交換樹脂によるバナジン酸イオンのイオン交換速度を測定し、樹脂の架橋度、溶液の pH および温度の影響について検討した。バナジン酸塩は水溶液中では pH によって種々のイソポリ酸イオンを生じ、また強酸性溶液中では陽イオン  $\text{VO}_2^+$  になるので、交換反応は pH によって著しい影響を受ける。低架橋度樹脂、Amberlite IRA-411 について、pH 4.0, 7.1 および 10.0 で測定した交換速度曲線を解析することにより、バナジン酸イオンの陰イオン交換反応では樹脂粒内でのバナジン酸イオンの拡散が律速段階になることを明らかにした。pH 4.0, 7.1 および 10.0 において、 $20^\circ\text{C}$ での粒内有効拡散係数はそれぞれ、0.15, 0.90 および  $1.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、また見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 9.6, 6.7 および 5.9 kcal/mol であった。pH 4.0 では交換速度が

著しくおそい。交換速度に関しては低架橋度樹脂を用い、中性ないし微アルカリ性溶液からバナジン酸イオンの吸着を行なうのが有利である。

第3章では低架橋度樹脂 Amberlite IRA-411 および Dowex 1×4を用い、pH 4.5 および 7.2において交換平衡を測定した。バナジウム、塩化物および硫酸イオンの分配比をそれぞれ  $P_v$ ,  $P_{Cl}$  および  $P_{SO_4}$  で表わすと、重量比 (L) 一定の条件で  $\log P_v$  は  $\log P_{Cl}$  または  $\log P_{SO_4}$  に対して直線的に変化し、山辺の分配比の式が成立する。L=100 の場合の実験式として pH 4.5 で次式を得た。

$$\log P_v = 5.68 + 4.1 \log P_{Cl} \text{ (Dowex 1} \times \text{4)}$$

$$\log P_v = 2.48 + 1.6 \log P_{SO_4} \text{ (Amberlite IRA-411)}$$

分離係数  $S_{Cl}^v$  および  $S_{SO_4}^v$  は溶液のバナジン酸塩濃度の増加とともに減少するが、溶液濃度 100 meq/l では  $S_{Cl}^v$  は pH 7.1 で 11, pH 4.5 で 16 という値を示し、樹脂のバナジン酸イオンに対する選択性はきわめて高い。また pH 2.0~12.0 の範囲で交換比 (V/Cl) を測定し、これから各 pH 領域におけるバナジン酸イオンのイオン種を推定した。交換比は pH の低下とともに増大するので、樹脂のバナジウム交換容量を高く保つためには pH の低い溶液から吸着するのが有利である。

第4章では Amberlite IRA-410 および Amberlite IRA-411 の各 100ml のカラムを用いて、中性溶液からのバナジウムの吸着および溶離の条件を実用的見地から検討した。20 meq/l 程度の希薄バナジン酸塩溶液からの吸着には IRA-411 を用い、原液 3.6~3.8 l を流速 30 ml/min (空間速度=18 h<sup>-1</sup>) で通ずるのが最適である。樹脂に吸着されたバナジウムは 1 mol/l 以上の水酸化ナトリウムまたは 3~5 mol/l の塩酸で溶離することができ、5 mol/l の塩酸では99.3%の溶離効率を得られた。以上の実験により低架橋度樹脂を用いれば希薄バナジン酸塩溶液を効率よく濃縮し得ることを明らかにしたが、吸着および溶離の際の流速を低く保たねばならないので濃縮にはかなり長い時間を要する。

第5章では高分子量の第二アミン、Amberlite LA-2、の塩酸塩および硫酸塩のベンゼンまたはケロシン溶液を用いてバナジウムの抽出および逆抽出条件を検討した。バナジウム (V) は 3.5 mol/l 以上の塩酸溶液および pH 2.9 以上の弱酸性ないし弱アルカリ性溶液からアミン塩によりよく抽出される。pH 2 以上の水溶液からの抽出では LA-2 塩酸塩および硫酸塩の加水分解が起るため抽出の際に水相の pH が低下する。この pH 低下により LA-2 塩酸塩ケロシン溶液では pH 2.9~9, 同硫酸塩では pH 2.9~13.3 の溶液から95%以上、最高99%の抽出率が得られる。

しかもこの際 1 mol/l 程度の塩化物や硫酸塩の共存はバナジウムの抽出を妨害しない。

LA-2 硫酸塩ケロシン溶液による抽出では相比 (a/0) 5.5~7.5, 平衡時 pH 2.7~2.8 で抽出係数  $3.3 \times 10^2$  を得た。有機相に抽出されたバナジン酸塩は 1 規定以下の水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ溶液によりほぼ完全に水相に回収することができる。抽出、逆抽出に要する時間はきわめて短く、アンモニア水による逆抽出の場合を除けばいずれも数分で足りる。

第6章ではトリ-n-オクチルアミン (TOA) によるバナジウムの抽出および逆抽出について検討した。TOA 硫酸塩のケロシン溶液では有機相が二相に分離するが、その他の点では TOA は LA-2 とほぼ同様の抽出傾向を示した。アミン相の飽和バナジウム濃度はバナジン酸イオンのイオン種およ

びアミン塩の加水分解の影響を受けるため、pH によって変化し、pH 1.99 ではアミン濃度の 2.4 倍、pH 4.24 では 1.7 倍であった。TOA 塩酸塩の 0.1 mol/l ケロシン溶液を用いて 23.38 meq/l の希薄バナジン酸塩溶液の濃縮を行ない、83.8%の収率で濃縮比 12.6 を得た。以上の実験により、Amberlite LA-2 および TOA のケロシン溶液を用いることにより短時間で希薄バナジン酸塩溶液を効果的に濃縮し得ることを明らかにした。

第 7 章では第 6 章までの実験結果および文献にもとづいてイオン交換樹脂法とアミン抽出法の比較を行なった。他成分との分離、樹脂およびアミンの劣化、必要試薬、濃縮比、回収率等については両法とも大差がないが、塩化物や硫酸塩の共存による妨害が少ないこと、および濃縮に要する時間の短いことの二点でアミン抽出法がイオン交換樹脂法よりすぐれているものと結論した。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は陰イオン交換樹脂および長鎖アルキルアミンによるバナジン酸イオンの陰イオン交換反応について基礎的研究を行ない、その結果にもとづいて、砂鉄、廃触媒等から得られる希薄バナジン酸塩溶液の効果的な濃縮方法を確立しようとしたものであって、緒論・本論 6 章および総括の 8 章からなっている。

第 1 章緒論は本研究の目的を示したもので、従来のバナジウム回収法を述べ、その欠陥を指摘して本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章では陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-410 および 411 によるバナジン酸イオンのイオン交換速度を、樹脂の架橋度、溶液の pH および温度を変えて測定し、この系のイオン交換反応の機構を明らかにしている。またバナジン酸イオンの吸着に好適な樹脂および溶液の pH 値などを交換速度の点から推定している。

第 3 章では低架橋度の陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-411 および Dowex 1×4 によるバナジン酸イオンの交換平衡について実験し、バナジウムの分配比の対数が塩化物もしくは硫酸塩の分配比の対数に対して直線的に変化すること、および樹脂のバナジン酸イオンに対する選択性の著しく高いことを見出している。また広い pH 範囲にわたって交換比 (V/Cl) を測定し、交換平衡の立場から吸着の最適条件を検討している。

第 4 章では実用的見地から樹脂カラムによるバナジン酸イオンの吸着および溶離の条件を検討し、実用上の最適条件を決定している。これにより希薄バナジン酸塩溶液の濃縮に陰イオン交換樹脂を用い得ることを明らかにしているが、同時に濃縮時間が長いという難点を認めている。

第 5 章では上述の樹脂法の難点を解決するために、液状陰イオン交換体である Amberlite LA-2 (第 2 級アミン) を用い、バナジウム (V) の抽出性を検討している。アミン塩の溶液を用いれば pH 2.9 以上の弱酸性ないし弱アルカリ性溶液からでも高いバナジウム抽出率が得られることを見出し、同時に塩化物や硫酸塩の共存がバナジウムの抽出を妨害しないことを認めている。またアミン相に抽出されたバナジン酸イオンはアルカリ溶液によってほとんど完全に水相に逆抽出す

ることができ、アミン抽出法によれば短時間で効果的な濃縮が可能であることを示している。

第6章では第3級アミンであるトリ-n-オクチルアミンを用いバナジン酸イオンの抽出条件について検討し、Amberlite LA-2と同様の抽出傾向を認めている。これによりアミン塩の部分的加水分解を利用すれば従来試みられなかった pH の高い溶液からでもバナジン酸イオンの抽出を行ない得ることを確認するとともに、実際に濃縮実験を行なってメタバナジン酸アンモニウムとして回収している。

第7章では希薄バナジン酸塩溶液濃縮法としての陰イオン交換樹脂法とアミン抽出法について比較検討を行ない、共存イオンによる妨害の少ないこと、濃縮時間の短いことの二点でアミン抽出法が陰イオン交換樹脂法にまさるものと結論している。

第8章は総括で上述の結果をまとめている。

本論文は従来研究例のとぼしかったバナジン酸イオンの陰イオン交換反応を扱っており、樹脂によるバナジン酸イオンのイオン交換反応の機構、樹脂粒内でのバナジン酸イオンの拡散係数、塩化物や硫酸塩に対する分離係数などに関して新事実を明らかにしている。またアミン抽出法においても、従来試みられなかった pH の高い溶液からの抽出を実施して希薄バナジン酸塩溶液の濃縮に成功している。

近年バナジウムは高純度金属としての用途が開発されつつあって、その回収精製については有力な方法が要望されており、本論文は学術上ならびに工業上寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。