

氏 名	アブドゥル アジス Abdul Azis
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 116 号
学位授与の日付	平成 8 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科材料科学専攻
学位論文題目	SEPARATION OF RARE EARTH METALS BY SOLVENT EXTRACTION IN THE PRESENCE OF WATER-SOLU- BLE CHELATING AGENT
審 査 委 員	(主査) 教 授 寺 本 正 明 教 授 今 村 成 一 郎 教 授 木 原 壯 林 助 教 授 石 原 孝

論 文 内 容 の 要 旨

溶媒抽出法による希土類元素の分離では、各元素間の分離係数が一般に低く、高純度化のためには多くの抽出段数、多量の有機溶媒、抽出剤を必要とする。この欠点を克服するために、水相中に水溶性錯化剤を添加し、水相内での希土類元素と錯化剤との錯形成反応と油水間の希土類元素の抽出反応を複合させることにより、分離係数の向上を図る方法が提案されている。

本論文は、水溶性錯化剤としてジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) を水相に添加した場合の溶媒抽出法による希土類元素の相互分離について、平衡分離での分配比、分離係数、非平衡分離での抽出速度、分離係数などの分離特性を系統的に解析し、与えられた系に対する最適な抽出操作選定の指針を明らかにすることを目的とするものであり、序章と 1～4 章より構成されている。

序章では、水溶性錯化剤共存下での溶媒抽出法による希土類元素の分離に関する既往の研究を概観した上で問題点を抽出し、本論文の位置づけを行なっている。

第 1 章では、種々の重希土類元素について、その DTPA 錯体の解離速度定数を実験的に決定している。DTPA 共存下での希土類元素の抽出では、DTPA 錯体が解離して生じるフリーの希土類元素イオンが抽出されるので、DTPA 錯体の解離速度の知見が不可欠である。本章では、各種希土類-DTPA 錯体と Eu^{3+} との希土類元素交換反応速度を溶液の吸光度変化より求め、これより DTPA 錯体の解離速度定数を算出した。得られた速度定数の中で Y 錯体の値が他の重希土 (Dy, Ho, Er, Tm) 錯体の値より 5～6 倍大きく、解離速度差を利用することにより、これらの重希土類元素に対する Y の選択的な抽出速度差分離が可能であることが示唆された。また、このような DTPA 錯体の解離速度定数を、速度データの文献値を用いて推算する手法を提出している。

第 2 章では、DTPA 存在下における希土類元素の平衡分離と非平衡分離 (速度差分離) を Y/Dy、Y/Ho、Y/Er、Y/Tm 系について検討している。抽出剤は bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid である。全ての系において Y の優先的な抽出が認められたが、Y/Dy、Y/Ho 系では平衡分離の場合に、Y/Er、Y/Tm 系では非平衡分離の場合に高い選択性が得られた。各分離系に対して、DTPA の水相への添加は選択性を高めるために有効であることを確認している。

平衡分離における希土類元素の分配比と選択性は、抽出平衡、水相での DTPA 錯体の錯形成平衡等の種々の平衡反応を考慮することにより良好に解析され、さらに、非平衡分離での抽出速度と選択性も、DTPA 錯体の解離反応を考慮した抽出モデルにより解析できることが示された。

これらの解析に基づき、ある分離系に対して平衡分離と非平衡分離のどちらを選択すべきかを示す指標を提案しており、上記の各分離系で得られた結果はこの指標による予測と一致することを確認している。

第3章では、軽希土類元素である Pr/Nd の非平衡抽出分離について検討している。本系は最も分離の困難な系の一つであるが、この系でも、DTPA の水相への添加は選択性の増大に効果的であり、Pr が Nd に対して選択的に抽出される。また、これらの軽希土類元素の抽出速度は、第2章で検討した重希土類元素の抽出速度より大きい。これは水相中における Pr-DTPA 錯体、Nd-DTPA 錯体の解離速度がより速いためであり、このような軽希土類の抽出挙動が第2章で提案した解析法により説明できることを確認している。

第4章では、DTPA 共存下での抽出速度の向上を目的として、水相への有機酸の添加効果について検討している。上述のように、水相に DTPA を添加すると選択性は向上するが、水相での錯形成により抽出速度が低下するという短所がある。本章では、Er/Y 系を対象に種々の有機酸の添加効果を検討した結果、クエン酸、乳酸の添加により、選択性のわずかな低下を伴うものの、条件によっては抽出速度が150倍も増加した。実験結果は、DTPA 錯体の解離反応、希土類元素と有機酸との錯形成を考慮した抽出モデルにより説明されている。

論文審査の結果の要旨

以上のように、本論文は水溶性錯化剤共存下で、軽希土から重希土にわたる希土類元素イオンを相互分離する場合の抽出速度、選択性の挙動を、広範囲にわたる実験条件下で、系統的かつ定量的に解析することに成功している。

また、選択性向上のためには平衡分離、非平衡分離（速度差分離）のいずれを採用すべきかを判断する指標を提出しているが、この指標は、本研究で用いた水溶性錯化剤、抽出剤以外のものを用いる抽出操作にも有用であり、このような選択性の向上は実用的な抽出装置での大幅な段数の削減をもたらすものと期待できる。さらに、水相への有機酸添加による抽出速度の向上についても、有機酸の特性と抽出速度促進効果の関係の解析に成功している。よって、ここに得られた知見は、工業的な希土類の相互分離操作の指針を与えるものである。

本論文の内容は、レフェリー制度のある英文の学術誌に4編の論文として投稿され、3編は掲載済み、1編は1996年2月に掲載される予定である。これらのうち2編は申請者が筆頭著者である。