

( 続紙 1 )

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                   |    |              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 博士（エネルギー科学）                                                                                                                                                       | 氏名 | 巖 男一（オム ナミル） |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Development of recovery process of rare metals from various resources including rare metal waste by hydrometallurgical process（廃棄物を含む資源からのレアメタルの湿式分離回収プロセスに関する研究） |    |              |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>レアメタルの先端産業における重要性は益々増大し、またその資源の偏在性のため、鉱物資源のみならずスクラップなどの二次資源からの有効な回収法の開発が望まれている。金属の回収法には、高温での化学平衡を利用する乾式法と、常温付近で水溶液反応を利用する湿式法がある。湿式法は、省エネルギーかつ小規模な操業に適しており、コモンメタルに比べ、生産量の小さいレアメタルの回収法として有望である。本論文は、レアメタルとして、希土類金属のひとつであるセリウムと、電池材料として需要が急激に拡大しているリチウムを取り上げ、その湿式回収法について、平衡論的ならびに速度論的観点から検討した結果をまとめたもので、6章からなっている</p> <p>第1章は序論で、現代社会におけるレアメタルの重要性、その利用状況、一次資源、二次資源について述べるとともに、その回収に関する熱力学的基礎ならびに速度論的基礎を述べた上で、本研究の目的を示している。</p> <p>第2章では、研磨剤として利用される酸化セリウムの湿式回収に関し、酸化セリウムの硫酸による溶解と硫酸セリウムの析出挙動を熱力学および速度論的観点から検討している。酸化セリウムは硫酸により溶解可能であるが、その溶解速度は小さく、高濃度の硫酸水溶液を用いて 100℃以上の高温で溶解する必要があることを明らかにした。高濃度硫酸水溶液中では硫酸セリウムの溶解度は小さく、酸化セリウムの溶解と同時に硫酸セリウムの析出が生じるが、酸化セリウムの溶解速度は硫酸セリウムの析出速度に比べ著しく小さく、酸化セリウムから硫酸セリウムへの変化は酸化セリウムの溶解反応が律速していることを見だし、またその反応速度は、温度、硫酸濃度の増大とともに増大することを明らかにし、反応速度式を実験的に定めた。析出物として回収される硫酸セリウムの回収率は、硫酸濃度の増大、初期の酸化セリウム量により増大するが、温度の影響はほとんどないことを明らかにした。</p> <p>第3章では、硫酸水溶液に硫酸ナトリウムを添加した溶液中での酸化セリウムの溶解について、硫酸イオンとナトリウムイオンの共存下では、<math>\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math>が析出することに着目し、<math>\text{CeO}_2</math>から<math>\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math>への変化について速度論的に検討した。<math>\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math>の析出速度は、硫酸濃度および硫酸ナトリウム濃度の増大とともに減少し、温度の増大とともに増大することを明らかにし、反応速度式を実験的に定めた。</p> |                                                                                                                                                                   |    |              |

第4章では、廃研磨剤からのセリウムの回収を想定し、種々のレアアース酸化物、酸化アルミ、酸化カルシウムの混合物の硫酸水溶液による溶解挙動を検討している。セリウム以外のレアアース酸化物および酸化カルシウムは酸化セリウムおよび酸化アルミニウムに比べ、容易に溶解すること、および酸化アルミニウムは酸化セリウムよりさらに溶解速度が小さいことを明らかにした。さらに、酸化アルミニウムの速度の温度依存性を明らかにした。得られた結果より、酸化セリウムと酸化アルミニウム以外の酸化物の溶解（ステップ1）と酸化アルミニウムと酸化セリウムの溶解速度の差を利用する酸化セリウムの選択的溶解（ステップ2）の2段階からなる、廃研磨剤からのセリウムの湿式分離回収法を提案した。

第5章では、海水からのリチウムの回収に関連し、マンガン酸化物に吸着した種々のイオンの塩酸による遊離液を想定し、 $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ および $\text{LiCl}$ を含む塩化物からの $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の回収について、熱力学モデルを用いて予測するとともに、実験的に検証している。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の生成についてpHおよび温度の影響を明らかにしている。また $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の生成についてpHおよび温度の影響を明らかにし、海水からのリチウムの回収プロセスを提案している。

第6章は結論であり、第1章から第5章までの要約である。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

レアメタルの先端産業における重要性は益々増大し、またその資源の偏在性のため、鉱物資源のみならずスクラップなどの二次資源からの有効な回収法の開発が望まれている。本論文では、レアメタルとして、希土類金属のひとつであるセリウムと、電池材料として需要が急激に拡大しているリチウムを取り上げ、その湿式回収法について、平衡論的ならびに速度論的観点から研究を行っている。得られた主な結果は以下の通りである。

セリウムは $\text{CeO}_2$ として、主に研磨剤に用いられる。従って、その廃棄物には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , 他のレアアースの酸化物などが混在する。このような酸化物の混合物から特定の酸化物を分離するのは非常に困難である。本論文では、高硫酸イオン濃度で $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の溶解度が小さいことに着目し、濃厚硫酸水溶液中での $\text{CeO}_2$ の溶解挙動および $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の析出挙動について調べている。その結果、 $\text{CeO}_2$ の溶解速度は、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の析出速度に比べ、著しく小さく、 $\text{CeO}_2$ から $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ への変化は $\text{CeO}_2$ の溶解反応が律速していることを見出し、また、その反応速度への、温度、硫酸濃度など諸因子の影響を明らかにし、反応速度式を実験的に定めた。

さらに、硫酸イオンとナトリウムイオンの共存下では、 $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が析出することに着目し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液における $\text{CeO}_2$ から $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ への転換について検討し、この過程は $\text{CeO}_2$ の溶解により生成する $\text{Ce}(\text{IV})$ イオンが水により $\text{Ce}(\text{III})$ へ還元され、 $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として析出することを明らかにした。これらの反応に関する基礎的知見を元に、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ の硫酸による溶解反応速度を検討し、廃研磨剤を想定した混合酸化物からのセリウムの回収プロセスを提案した。

海水からのリチウムの回収に関し、 $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ および $\text{LiCl}$ を含む塩化物からの $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の回収について、熱力学モデルを用いて予測するとともに、実験的に検証し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の生成および $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の生成について最適な温度を明らかにした。

これら一連の研究結果をもとに、セリウムおよびリチウムの一次資源および二次資源からの湿式回収法を熱力学および速度論的観点から検討し、合理的な回収法を提案しており、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年10月22日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降