

氏 名	田 邊 晃 生 た なべ てる お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 853 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 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	Solvent Extraction of Nitric Acid and Thorium Nitrate by Tributyl Phosphate (リン酸トリブチルによる硝酸と硝酸トリウムの溶媒抽出)

論文調査委員 (主 査) 教 授 近 藤 良 夫 教 授 森 山 徐 一 郎 教 授 真 嶋 宏

論 文 内 容 の 要 旨

溶媒抽出法は化学的性質の類似した元素の分離法として開発され、安価な抽出剤の出現ともあいまって、湿式製錬における優れた分離濃縮法としてひろく実用化されつつある。またこれと同時にその抽出機構や抽出平衡などに関する理論的研究もまた多く行なわれつつある。しかし多成分系の比較的高濃度領域における抽出平衡の解明は工業的に重要であるにも拘らず、その解析の複雑さのためにじゅうぶんとは云いがたく、さらに今後の研究が期待されている。

本論文は、 HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む水溶液からリン酸トリブチル (TBP) またはその CCl_4 溶液への HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の抽出平衡に関する研究をまとめたもので、7章から成っている。

第1章は緒言で、溶媒抽出法の発展の経過とその背景として重要な抽出平衡に関する研究の概要を述べ、比較的高濃度の領域における多成分系の抽出平衡に関する研究が工業的にもきわめて重要であることを強調している。また TBP による抽出は溶媒和によるので、本抽出系ではカチオンに対する NO_3^- 、 H_2O および TBP の配位の競合が重要であり、したがってその抽出平衡を解明するためには先ず $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O-TBP}$ などの系の抽出平衡の解明から始めるべきであると述べ、本研究の意義とその目的などを明らかにしている。

第2章では、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系の抽出平衡について検討を加えている。すなわち水相-有機相間の HNO_3 の平衡分配係数、平衡有機相の密度、粘性係数、電気伝導度、 H_2O 濃度、赤外吸収スペクトル、平衡有機相-水相の体積比を測定し、これらの平衡有機相の物理化学的性質がその HNO_3 濃度と TBP 濃度の比 ($M_{\text{HNO}_3}^0/M_{\text{TBP}}^0$) 0.5および1.0付近で折点を示すことから、これらのそれぞれの濃度領域では組成の異なる平衡抽出種が存在するとして、主要な平衡抽出種の組成を次のように決定している。



さらに $M_{\text{HNO}_3}^0/M_{\text{TBP}}^0$ 0.5 以下の領域の抽出平衡式と抽出種の活量係数に関する Redlich-Kister 式とを組合せてその最小二乗解を求めることによって、 $2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の抽出平衡定数と平衡抽出種の活量を得ている。これらの活量はいずれも Raoult 則から正に偏倚することを示している。

第3章では、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP-CCl}_4$ 系の抽出平衡について検討を加えている。工業的に用いられる有機溶媒は不活性の希釈剤によって希釈して使用されることが多いので、この系の抽出平衡の解明は工業的にも重要である。一方、このように有機相を希釈すると平衡抽出種の活量係数を一定とみなすことができる。本章では TBP 濃度10%以下の有機相と HNO_3 水溶液との間の抽出平衡が検討された。すなわち HNO_3 の平衡分配係数、平衡有機相の H_2O 濃度ならびに赤外吸収スペクトルを測定し、 3680 cm^{-1} の吸収ピーク高さから $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の濃度を求め、平衡抽出種として TBP, $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の他に HNO_3 を含む $n\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を仮定し、抽出平衡式に平衡水相の HNO_3 の活量、平衡有機相の HNO_3 および TBP 濃度などの測定値を代入し、最小二乗法によって HNO_3 を含む平衡抽出種の組成、会合度およびこの抽出種のみかけの抽出平衡定数を求めている。この抽出種は二量体であり、その組成は $(\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3)_2$ であることを示し、さらにみかけの平衡定数から求められるこの抽出種の会合反応の平衡定数が TBP の会合定数とかなりよく一致することをも明らかにしている。

第4章では、 HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む水溶液中の各成分の活量を求めている。 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系の抽出平衡を解明するには、それに先立って HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む水溶液について各成分の活量を決定しておくことが必要となる。そのためヘリウムをキャリアガスに用いる流動法によってこの3元系水溶液の H_2O および HNO_3 の平衡蒸気圧を測定し、Davis 等の方法によって各成分の活量を決定している。

第5章では、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系の抽出平衡について検討を加えている。またこの抽出系に関する検討に先立って、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系の抽出平衡についても検討している。すなわちこれらの系について $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ならびに HNO_3 の平衡分配係数、平衡有機相の密度、粘性係数、電気伝導度、 H_2O 濃度、赤外吸収スペクトル、平衡有機相-水相の体積比を測定している。まず $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系については $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の初期濃度 0.6 mole/l 以下の水相を用いて検討を行ない、平衡抽出種として $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の他に $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む抽出種として $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$ および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ が存在すること、後者は平衡有機相の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 濃度と TBP 濃度の比が 0.04 以下では殆んど認められないことなどを明らかにしている。また平衡有機相の赤外吸収スペクトルの吸収ピークのシフト量から $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ と TBP の P=O 基の結合は HNO_3 と TBP の間のそれよりも強いことをも示している。次いで $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の初期濃度が 0.23 および 0.45 mole/l で HNO_3 濃度 9 mole/l 以下の水相を用いて $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系の抽出平衡について検討を加えている。水相の HNO_3 濃度の上昇とともに、 HNO_3 の塩析効果によって $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の平衡分配係数は増加する。また有機相中に $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ が抽出されるとともに同相の HNO_3 および H_2O 濃度は低下するが、これは第1章で述べた $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, HNO_3 , H_2O の抽出における競合によるものであるとしている。本系の平衡有機相の赤外吸収スペクトルを $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系のそれらと比較して新しい吸収ピークが見出されないことから有機相中の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ と HNO_3 の相互作用は無視できるものと考え、 H_2O および HNO_3 を含む平

平衡抽出種として第2章で示した $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ および $2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を仮定し, 平衡有機相中の H_2O , HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 濃度間の関係から $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む主要な抽出種の組成を $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$ と決定している。さらに平衡有機相における TBP , H_2O , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ および HNO_3 の物質収支式から上述の4種の抽出種のモル分率を計算し, 平衡有機相中の HNO_3 濃度が低い時には $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ のモル分率は他の抽出種に比べてきわめて低く無視できることをも示している。 $M_{\text{HNO}_3}^0/M_{\text{TBP}}^0$ 約0.2以下の領域における $2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$ の抽出平衡定数をこれらの抽出種の活量係数に関する Redlich-Kister 式を用いて第2章で述べたのと同様の方法によって求めている。本系における HNO_3 の抽出平衡定数は第2章で求めた $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系のそれとかなりよく一致し, 両者の平衡抽出種の活量はいずれも Raoult 則から正の偏倚を示した。

第6章では, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP-CCl}_4$ 系の抽出平衡について TBP 濃度10%以下の有機相を用いて検討を加えている。すなわち $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ および HNO_3 の平衡分配係数, 平衡有機相の H_2O 濃度および赤外吸収スペクトルを測定し, 第3章と同様に 3680 cm^{-1} の吸収ピークの高さから $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の濃度を求めている。まず HNO_3 を含まない $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O-TBP-CCl}_4$ 系に希釈法を適用し $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む平衡抽出種の組成を $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ と決定した後, 本系における平衡抽出種として TBP , $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の他に $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot m\text{TBP}$ および $n\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ を仮定し, これらの $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ および HNO_3 を含む抽出種の抽出平衡式に第4章で求めた平衡水相の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ および HNO_3 の活量, 平衡有機相の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, HNO_3 および TBP 濃度などの測定値を代入し, 最小二乗法によってそれぞれの平衡抽出種の組成, 会合度およびみかけの抽出平衡定数を求めている。 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ および HNO_3 を含む平衡抽出種の組成はそれぞれ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ および $(\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3)_2$ であることを明らかにし, さらにこれらの平衡抽出種のみかけの抽出平衡定数がそれぞれ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O-TBP-CCl}_4$ 系および $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP-CCl}_4$ 系のそれらとかなりよく一致することを示している。

第7章は本論文の結論で, 第1章ないし第6章で得られた主な研究結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

溶媒抽出法における抽出平衡の研究はその基礎として重要であり, 理想溶液とみなし得る低濃度水溶液からの抽出平衡については従来から多くの研究が行なわれている。しかし比較的高濃度の多成分系水溶液からの抽出平衡に関する研究は工業的に重要であるにもかかわらず, なお今後の研究にまところが多い。本論文は HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む水溶液からリン酸トリブチル (TBP) またはその CCl_4 溶液への HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の抽出平衡について解明を加えたものであって, 得られた主要な成果は次のように要約される。

(1) 本抽出系の検討に先立って $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP}$ 系の抽出平衡について検討し, その主要な平衡抽出種として $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の他に $2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ が存在することを明らかにするとともに低 HNO_3 濃度領域における $2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の抽出平衡定数と抽出種の活量を Redlich-Kister の式を用いて決定している。

(2) TBP を CCl_4 で希釈した $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-TBP-CCl}_4$ 系の抽出平衡の解析法として, 抽出平衡定数か

ら導かれる関係式に平衡水相の HNO_3 の活量，平衡有機相の HNO_3 濃度，TBP 濃度などの測定値を代入し最小二乗法により平衡抽出種の組成，会合度およびみかけの抽出平衡定数を同時に求める方法を提示し，この系における HNO_3 を含む平衡抽出種が $(\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3)_2$ であることを明らかにしている。

(3) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ および HNO_3 を含む水溶液と TBP との間の抽出平衡を解明するため，先ず $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - H_2O -TBP 系の抽出平衡について検討し，平衡有機相の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 濃度が低い場合には $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$ の組成の抽出種が優先的に存在することを示した。次いで $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - HNO_3 - H_2O -TBP 系の抽出平衡について検討を加え，水相中の HNO_3 濃度の上昇とともにその塩析効果によって $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の平衡分配係数が増加すること，有機相中に $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ が抽出されるとこれよりも TBP との結合力の弱い HNO_3 ， H_2O の有機相中における濃度が低下することなどを見出している。また $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む主要な平衡抽出種として $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$ が存在することを明らかにし，低 HNO_3 濃度領域における $2\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$ の抽出平衡定数を(1)で述べたと同様の方法によって求めている。

(4) TBP を CCl_4 で希釈した $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - HNO_3 - H_2O -TBP- CCl_4 系の抽出平衡について検討している。先ず $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - H_2O -TBP- CCl_4 系の抽出平衡を希釈法を用いて解明し， $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む平衡抽出種の組成を $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ と決定した後，(2)に述べた解析法を適用して $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ および HNO_3 を含む平衡抽出種の組成が $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ および $(\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3)_2$ であることを明らかにしている。さらにこれらの平衡抽出種のみかけの抽出平衡定数がそれぞれ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - H_2O -TBP- CCl_4 系および HNO_3 - H_2O -TBP- CCl_4 系のそれらとかなりよく一致することを示している。

以上を要するに，この論文は工業的に重要な比較的高濃度の HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を含む水溶液から TBP またはその CCl_4 溶液への HNO_3 および $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の抽出平衡について研究し，従来その解明が不十分であったこれらの抽出系の平衡について，かなり一般性のある解析法を提示するとともに，平衡抽出種の組成や抽出平衡定数を決定するなど，溶媒抽出の平衡論をさらに進展させたものであって，学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。