

氏名	Lee 李	Jueng 正	Gil 吉
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	平成2年10月11日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	超臨界水中の希土類化合物の熱力学とその応用		
指導教官	東北大学教授 徳田 昌則		
論文審査委員	東北大学教授 徳田 昌則	東北大学教授 阿座上竹四	
	東北大学教授 奥脇 昭嗣	東北大学助教授 梅津 良昭	

論文内容要旨

第1章：緒論

超臨界流体の利用として、CO₂を用いた抽出プロセスが急速にその応用分野を拡大している。超臨界状態を含む高温高圧水の応用を拡大するためには、基礎的な研究として、対象となる抽出物の溶解度データが必要不可欠である。ところが、超臨界状態の水に対する金属化合物の溶解度は、シリカを除いてほとんど系統的に測定されていないのが現状である。そこで本研究では、超臨界水を用いた希土類元素分離プロセスの基礎として、超臨界水中での希土類化合物の熱力学挙動を理解するための基礎的な研究とその応用に関する研究を行った。

本章では、本研究の位置づけを明らかにした上で、従来の研究である高温高圧下での溶解度測定法、高温高圧水における無機化合物の溶解度および溶解モデル、高温高圧下での希土類酸化物と水系の平衡状態図、超臨界溶液の急速膨張による溶質の微粒化に関してレビューした。また、本研究の目的および研究内容について記述した。

第2章：高温高圧実験設備の製作

超臨界水中での希土類化合物の平衡溶解度の測定や反応特性を把握するために、実験設備が備えるべき機能や実験温度（～873K）と圧力（～100MPa）範囲、また耐食性といった実験条件を考慮して、設計条件を明らかにした。高温高圧反応容器の材料は、実験条件から、高温強度とアルカリ水溶液に対して耐食性が優れているインコネル625を使用した。本実験設備を設計する上で安全性のために『小型ボイラおよび小型圧力容器構造規格』に基づいて、容器材料の許容応力をもとに算

出した小型圧力容器の肉厚の計算値やクランプの各部の応力計算値を考慮して、設計製作した。また、万一装置内の圧力が異常に上昇した場合に安全性と装置の破損を未然に防止するためにばね式安全弁を設置した。

設計製作した実験設備は、本実験系に最適である一定容量式のサンプリング法（Barnes型高温高圧反応装置）を採用した。また、溶解度測定値の精度を高めるために、Barnes型装置を基本にして、次のような点を改良して製作した。すなわち、本実験装置を精度よく制御するために、高温高圧反応容器内に上下2箇所シース熱電対を直接導入して測温（ ± 1 K）したし、また圧力は精度が良いひずみ圧力計（ < 0.2 MPa）で測定した。超臨界水中での希土類化合物の溶解度が正の圧力依存性を持つために、試料採取時の固体の折出を避ける事が出来ない。ここで、試料採取部を単純化してデッドボリュウム（Dead Volume）を極力小さくしたし、また採取された試料中に反応容器内の元々懸濁していた固体試料が混入するのを防止するために、 $5 \mu\text{m}$ の細孔を持つステンレスフィルター（ $\phi 5 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$ ）を容器内の試料採集管先端部に設置した。

本章では、超臨界水中での希土類化合物の平衡溶解度を測定するために、本実験系が備えるべき機能や従来の実験設備が持つ問題点を把握し、再現性よく測定できる新しい実験設備を設計製作した。さらに、製作した本実験設備の特徴と詳細に関して記述した。

第3章：希土類化合物の溶解度測定

軽希土の代表としてランタン、重希土の代表としてイッテルビウム、イットリウムを取り上げ、超臨界水と平衡している希土類化合物の溶解度を温度873K、圧力90MPaまでの範囲にわたって測定した。一例としてランタンに関して、溶解度の温度・圧力依存性をFig. 1に示す。

溶解度は圧力に関しては正の依存性を持っているが、温度に対しては純粋な水の臨界温度（647.15 K）近傍までは正の依存性、この温度より高くなると負の温度依存性を示している。

一方、Fig. 1に示す等圧溶解度曲線にピークがある。このピーク値は圧力の増加に伴い高温側にずれるが、いずれも密度が $0.58 \sim 0.62 \text{ g/cm}^3$ の等密度線上にある。

また、超臨界水中へのLa, Yb, Y水酸化物の溶解度の温度依存性は類似な傾向を示しているが、溶解度の絶対値はLa, Yb, Yの順に小さくなっており、La, Ybの溶解度差は小さいが、圧力の増大に伴ってその差は大きくなる。Yの溶解度の絶対値は、La, Ybの約 $1/2$ である。

超臨界状態の水への希土類化合物の溶解度は溶媒の密度と良い相関関係を示している。Fig. 2は、超臨界水の溶媒能のパラメータとして溶媒の密度で、Laの溶解度を整理した結果である。溶解度

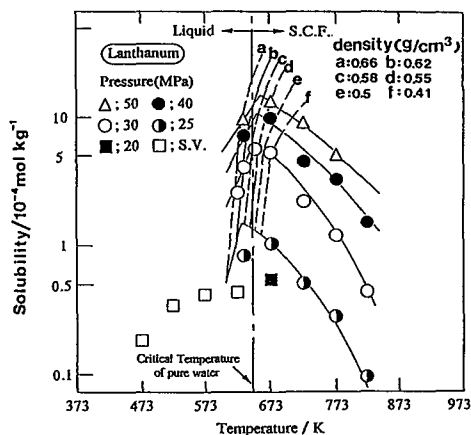


Fig. 1 Isobaric solubility curves for lanthanum compounds in water.

は溶媒の密度が増加するにつれて増大している。また、同じ密度の場合、温度の上昇と共に溶解度は増加する傾向を示している。ここで、溶解度を推算できる実験式を溶媒の密度と温度の関数で表わした。

超臨界水中へ希土類化合物が溶解する時の溶解反応は発熱反応であり、 ΔH° は、ランタンでは、 $-68.96 \sim -42.15 \text{ KJ/mol}$ であり、圧力の増大に伴って減少する傾向を示している。

超臨界状態の場合、溶媒のイオン積が増加するにつれて希土類化合物の溶解度は増加している。また溶媒のイオン積が同じ場合、液体の水から臨界点付近の水、さらに超臨界水になると水酸化ランタンの溶解度は増加している。

本章では、実験結果およびそれに対する考察について記述した。

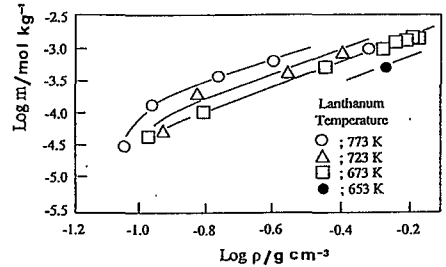


Fig. 2 The log molality of lanthanum compounds plotted as a function of log density at various temperatures.

第 4 章：熱力学モデル

本章は、超臨界状態の水中の希土類化合物の溶解度を推算できる熱力学モデルに関して記述した。超臨界水を高密度のガスと見なし、希土類化合物が超臨界水中に蒸発し、水分子を配位して分子状で溶ける溶解モデルを考えた。この溶解モデルに基づいて、熱力学平衡計算をする時、ファンデアワールス形の状態方程式を用いて、溶質と溶媒の相互作用 (a_{12}) を考慮することにより溶解度を推定できる熱力学モデルを作製した。すなわち、超臨界水中への希土類化合物の溶解度は、固体と超臨界水の平衡条件を考えることにより、1) 式で求められたが、この式中の超臨界流体中の溶質成分のフガシティー係数を正確に見積もるための状態方程式として、2) 式を用いた。これは、de Santis らが提案したもので、本実験範囲において水の物性値を精度良く表現する。この純物質の状態方程式を混合物に適用するために物質パラメータ a , b に対して、3) 式で示すファンデアワールス形の混合則を用いた。また、超臨界水中での希土類化合物のフガシティー係数は 4) 式で計算される。

$$X_2 = P_2^{S^a} / P \Phi_2^{S^a} / \Phi_2 \exp(V_2(P - P_2^{S^a}) / RT) \quad (1)$$

$$P = RT / (V_1 - b_1) - a_1(T) / (T^{0.5} V_1(V_1 + b_1)) \quad (2)$$

$$a = \sum \sum X_i X_j a_{ij} = a_{11} X_{11} + 2 X_1 X_2 a_{12} + X_{22} a_{22}$$

$$b = \sum X_i b_i = X_1 b_1 + X_2 b_2 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \ln \Phi_2 = & \ln(V / (V - b)) + b / (V - b) - 2 X_1 a_{12} / (RT^{1.5} b) \\ & \times \ln(V / (V - b)) + ((a_{11} X_{11} + 2 X_1 X_2 a_{12}) / RT^{1.5} b) \\ & \times \{ \ln(V / (V - b)) + b / (V - b) \} - \ln Z \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 a_{11} , b_1 は純粋な水分子同士の引力および斥力パラメータであり、 a_{22} は溶質同士、 a_{12} は溶質と溶媒 (水) との相互作用パラメータである。しかし、超臨界水中での希土類化合物の溶解度は非常に小さいので、 $X_{22} a_{22}$ を無視することにする。また、溶解度が小さいので、溶質の添加

による溶媒の構造変化におよぼす影響は無視できる。したがって、 Φ_2 を計算するのに必要なパラメータは a_{12} のみになっている。

こうして、超臨界水中の希土類化合物の溶解度を推算する熱力学モデルが得られる。溶質と溶媒の相互作用パラメータで a_{12} のみが唯一のアジャスタブルパラメータとして、第2章で求めた溶解度データより決定される。

Fig. 3 に、水酸化ランタンの場合の結果を示すように、相互作用パラメータ a_{12} を用いて比較的良く実験結果を再現することができた。また、作成した本熱力学モデルを、超臨界状態を含む高温高压水中への溶解度が多くの研究者により系統的に測定されたシリカに適用した結果、本熱力学モデルの有効性が確認された。

理想溶解度に対する実際の溶解度の増加の程度を示す、エンハンスメントファクター (E) を 673 K における水酸化ランタンに関して計算した結果、圧力の増大と共に大幅に増加し、80MPa では約400であった。

本章では、超臨界水を高密度のガスと見なし、希土類化合物が超臨界水中に蒸発し、水分子を配位して分子状で溶ける溶解モデルに基づいて、状態方程式を用いて熱力学的な平衡計算により溶解度を推算できる熱力学モデルを作成した。

第5章：超臨界溶液の急速膨張プロセスによる溶質の微粒化

本章では、超臨界流体の応用と関連した基礎的な研究として、超臨界溶液を急速膨張させることにより溶質の微粒化を試みた。また、得られた生成物の形状、粒径分布および平均粒径に影響を及ぼす操作因子であるノズル径、圧力、溶質濃度の効果に関して調べた。この結果は Fig. 4 に示すように、生成物の平均粒径は、ノズル径には依存せず、圧力の増加に伴い大きくなる。これは、超臨界溶液中の溶質濃度が増加するためと考えられる。

また、実測した溶解度測定値と熱力学モデルから、過飽和度の計算を行い、核生成理論と圧縮性流体力学に基づいて RESS プロセスによる粒子の析出機構の解明に関する考察を行った。すなわち、圧縮性流体力学に基づいて、超臨界溶液をノズルから急速膨張させた場合、等エントロピー領域での状態量 (温度、圧力、密度) の変化を計算した結果、状態量はノズルから非常に近いところ (X

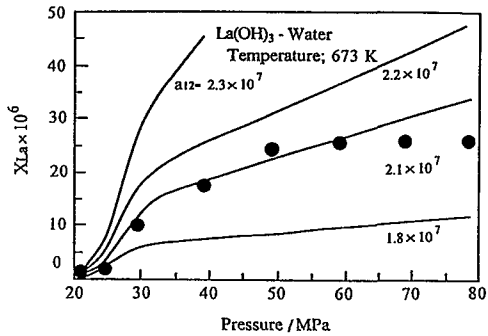


Fig. 3 Comparison of the calculated solubility of lanthanum compound with observed values.

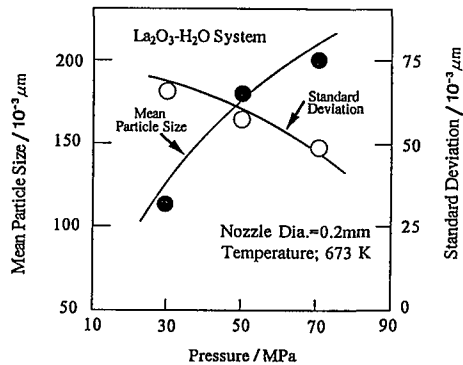


Fig. 4 Effect of the pressure on mean particle size and standard deviation of particle size of RESS products.

$\lambda/D < 1.5$ で急激に減少し、まず水滴核が形成する。この溶媒（水滴）は、溶解力が急激に低下して、溶媒中の溶質は過飽和状態になる。ここで、溶質である水酸化物 ($\text{La}(\text{OH})_3$) は、水滴の表面に不均一核生成を起こすと考えられる。

第 6 章：総 括

本章では、1-5章までの総括を行った。

審査結果の要旨

超臨界流体の利用として、CO₂を用いた抽出プロセスが急速にその応用分野を拡大している。水は臨界点が高いこともあって、抽出プロセスへの応用は実用化には至っていないが、もっとも手近な溶媒であり、将来、たとえば、地球内部エネルギーの本格的利用に際しては、大きな期待が寄せられる。

本論文は、超臨界水を用いた希土類元素分離プロセスの基礎として、超臨界水中での希土類化合物の熱力学的挙動を理解するための基礎とその応用に関する研究を行ったもので、全編6章よりなる。第1章は緒論であり、本論文の位置づけを明らかにした上で、従来の研究のレビューと本研究の目的について記述している。

第2章では、超臨界状態を含む高温高压下での溶解度測定や反応特性を把握するための実験設備が備えるべき機能について考察し、実験温度や圧力あるいは耐食性などの実験条件を考慮に入れ、また従来の実験装置が持つ問題点を解決できる実験設備の設計条件を明らかにし、その製作を試みた経緯と、製作した実験設備の特徴を記述している。

第3章では、希土類化合物の溶解度測定に関する実験結果およびそれに対する考察について述べている。

軽希土の代表としてランタン、重希土類の代表としてイッテルビウム、イットリウムを取り上げ、超臨界水中への希土類化合物の溶解度を温度873K、圧力90MPaまでの範囲にわたって測定した結果、溶解度は圧力に関しては正の依存性を持っているが、温度に対しては純粋な水の臨界温度(637.15K)近傍までは正の依存性、この温度より高くなると負の温度依存性を示す。

La、Ybの溶解度差は小さいが、その差は圧力の増大に伴って大きくなる。また、Yの溶解度の絶対値は、La、Ybの約1/2である、などの事実を明らかにしている。

超臨界状態の水への希土類化合物の溶解度は溶媒の密度と良い相関関係を示し、同じ密度の場合、液体の水から臨界点付近の水、さらに、超臨界水になるにつれ溶解度が増加することを示し、溶解度を推算できる実験式を溶媒の密度と温度の関数で表している。

さらに、等圧溶解度曲線にピークがあり、そのピーク値は圧力の増加に伴い高温側にずれるが、いずれも密度が0.58~0.62g/cm³の等密度線上にあるという興味ある事実を見いだしている。

第4章は、超臨界状態の水中の希土類化合物の溶解度を推算できる熱力学モデルに関して記述している。超臨界水を高密度のガスと見なし、希土類化合物が超臨界水中に蒸発し、水分子を配位して分子状で溶ける溶解モデルを考え、それに基づいて、ファンデアワール形の状態方程式を用い、溶質と溶媒の相互作用(a_{12})を考慮することにより溶解度を推定できる熱力学モデルを作成した。

第5章では、超臨界流体の応用に関連した基礎的な研究として、超臨界液を急速膨張させることにより溶質の微粒化を試みると共に、得られた生成物の形状、粒径分布および平均粒径に影響を及ぼす操作因子であるノズル径、圧力、溶質濃度の効果を明らかにしている。また、実測した溶解度測定値と熱力学モデルから、過飽和度の計算を行い、核生成理論に基づいて、超臨界ガス急速膨張法による粒子の析出機構の解明を行った。

第6章は総括である。

以上を要するに，本論文は超臨界水の分離合成プロセスへの応用として，希土類元素の亜臨界および超臨界水中の熱力学的挙動について系統的に研究し急速膨張法への応用を試みたもので，金属工学の発展に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合格と認める。