

氏名(本籍)	落合健一(熊本県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第309号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)原子核工学専攻
学位論文題目	イオン交換平衡に関する基礎的研究 —イオン交換樹脂の酸解離とイオンの選択性について—
	(主査)
論文審査委員	教授 瀬戸 邦夫 教授 菅野 卓治 教授 鈴木 進 教授 油井 敬夫

論文内容要旨

まえがき

原子力の分野におけるイオン交換法の応用は多岐にわたっており、特に使用済核燃料の再処理、放射性同位元素の分離等に関して果している役割は大きい。しかしながら、従来研究されてきたのは、主とし分離の技術に関する開発であって、イオン交換現象を統一的に把握し得るような、基礎的、物理化学的な研究は比較的少ない。本研究は、このような観点から、イオン交換現象を統一的に把握しようとする試みの一つである。

第1章 総論

本研究の目的，方針について述べ，更に第2章から第4章までの内容の概要を示したもので，General Introductionである。

第2章 イオン交換樹脂の酸解離

イオン交換樹脂と樹脂のモデル化合物としてのパラトルエンスルホン酸の酸解離定数を決定し，比較検討した。

樹脂内の交換基が，水和状態で完全に解離しているとすれば，樹脂内溶液は非常に高濃度の電解質溶液になっており，また樹脂自体が固体であるため，イオン解離度を測定することは，技術的にも非常に困難である。本研究では，対象を水素のみに限定して，NMR法によってイオン解離度を測定した。測定は，樹脂の膨潤水和状態で行ない，金属イオンを順次置換させて水素イオンの量を変えるという方法を採用した。化学シフトは，水を基準として次のように定義される。

$$\delta = \frac{H_{H_2O} - H}{H_{H_2O}} \times 10^6 \quad (2-1)$$

ここで δ はppmで表わした化学シフトであり，Hは磁場の強さを表わす記号である。

酸の解離度を α とすると，観測される化学シフトは次式で表わされる。

$$\delta = \alpha \delta_{H_3O^+} + P + (1/3)(1 - \alpha) \delta_{HR} P \quad (2-2)$$

ここでPはヒドロニウムイオンのプロトンのモル分率， $\delta_{H_3O^+}$ と δ_{HR} はそれぞれヒドロニウムイオンと未解離酸の化学シフトで，各々の物質に固有の値である。 $\delta_{H_3O^+}$ は次のようにして求められる。

$$\delta_{H_3O^+} = \lim_{P \rightarrow 0} (\delta / P) \quad (2-3)$$

δ_{HR} の値は，イオン交換樹脂の場合，アリルスルホン酸についての化学シフトの平均値を採用した。

(2-2)式より α は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{3(\delta_{H_3O^+} / P) - \delta_{HR}}{3\delta_{H_3O^+} - \delta_{HR}} \quad (2-4)$$

得られた α の値を用いて，酸解離定数は次式で求められる。

$$\begin{aligned} \log Ka &= \lim_{C \rightarrow 0} \log Kc \\ &= \lim_{C \rightarrow 0} \log \frac{\alpha(\alpha C_H + \alpha' C_M)}{1 - \alpha} \end{aligned} \quad (2-5)$$

ここでKaは酸解離定数，Kcは見かけの解離定数， α' は金属のイオン解離度，Cはイオンの重量

モル濃度で、 $C = \alpha C_H + \alpha' C_M$ (H: Hydrogen, M: Metal) である。多くの金属-水素混合樹脂についての $\delta_{H_3O^+}$ の測定結果から、計算の基準としてリチウム-水素混合樹脂の場合を採用して酸解離定数を決定した。この場合、リチウムのイオン解離度が明らかでないので、計算はリチウムが、(1)完全にイオン解離している場合、(2)全然解離しない場合、の二つに分けて行ない、二つの値の幾何平均をとってイオン交換樹脂の酸解離定数の値とした。その値は $K_a = 0.8$ であった。図 2-1 に(1)の場合の結果を示した。

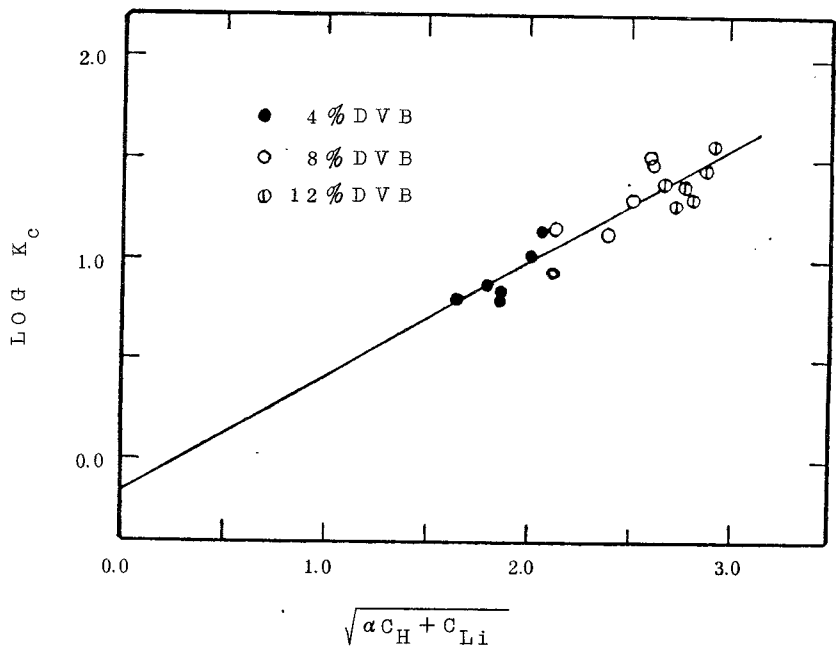


図 2-1 イオン交換樹脂の酸解離定数の決定

パラトルエンスルホン酸について得られた値は、NMR法では $K_a = 3.4$ 、希釈法では $K_a = 0.24$ であった。この差異は、おそらく測定装置の測定限界に由来するものと考えられ、本質的な差異であるか否かは明らかでない。それ故、イオン交換樹脂とモデル化合物としてのパラトルエンスルホン酸の酸の強さはほぼ同程度と考えられている。

第3章 金属のイオン交換平衡

金属イオンと水素形イオン交換樹脂との間で交換平衡を行なわせて平衡定数を求め、これからイオン交換の熱力学量を求めた。また樹脂中の各組成における水素イオンの解離度をNMR法によって測定した。

平衡定数は次式で計算される。

$$\ln K_B^A = (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \ln k_{aB}^A \cdot dX_B \quad (3-1)$$

ここで K_B^A は成分 A の B に対する平衡定数、 k_{aB}^A は成分 A の B に対する親和係数、 Z_A, Z_B はそれぞれ成分 A, B の荷電数、 X_B は樹脂中での成分 B の当量分率である。

イオン交換の自由エネルギー変化 ΔG は、 $\Delta G = -RT \ln K$ から、エンタルピー変化 ΔH は、 $\Delta H = -R \cdot d \ln K / d (1/T)$ から求めた。

使用した樹脂は Dowex 50W で、架橋度が 4%、8%、12% DVB の 3 種類であった。金属イオンの種類はリチウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、ウラン、トリウムで巾広く選んだ。 $-\Delta G$ は $Tn^{4+} - H^+$ 交換系を除いてほとんど $-\Delta G \leq 1 \text{ Kcal/eq.}$ であり、 ΔH はほぼ $1 \text{ Kcal/eq.} \leq \Delta H \leq 2 \text{ Kcal/eq.}$ であって大きい値ではない。イオン交換の熱力学量は、金属イオンの族による類似性はほとんど見られない。一般的に言えることは、 $-\Delta G$ について、(1)イオンの荷電数が増すと増大する。(2)同じ族では原子量が増すにつれて増大する。(3)架橋度が大きいほど大きい、という傾向が見られることである。(2)の場合、水和イオン半径は原子量に逆比例する関係にあるので、 $-\Delta G$ は水和イオン半径が小さいほど大きい。この(1)、(2)はイオン交換が主として電磁気的な相互作用によるものであることの一つの証左となるであろう。(3)の場合の主たる原因はエントロピーの増大である。これはイオン交換樹脂内でのイオンの配置のしかたと関連している。

ΔH や ΔS には以上のように

なはっきりした相関性は見られない。

一方、金属-水素混合樹脂中での水素のイオン解離度は相当大きい。一例としてリチウム-水素混合樹脂中の水素イオン解離度を図 3-1 に示した。リチウムの解離度が不明であるが、リチウムもまた解離していることは推測される。従って、イオン交換は主として電磁気的な相互作用によるものであると考えられる。

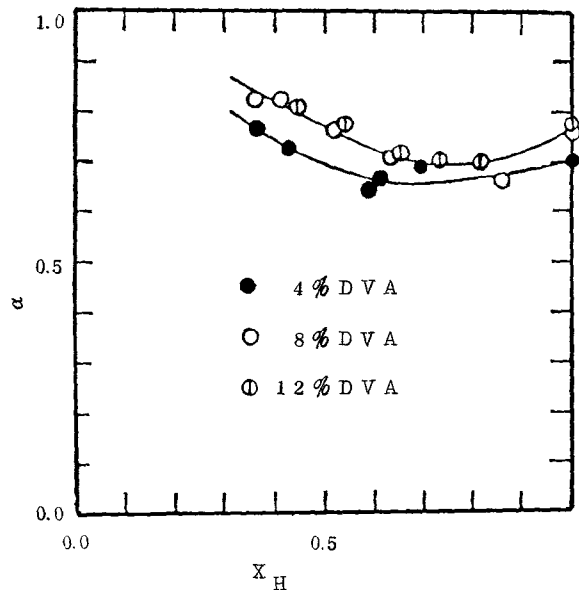


図 3-1 リチウム-水素混合樹脂中での水素イオン解離度の組成依存

第4章 選択係数の新しい定式化

イオン交換樹脂の内部では、固定された解離基陰イオンと、二種の陽イオンとの間に競争反応平衡が成り立っており、一方樹脂の内部溶液と外部溶液との間に Donnan 膜平衡が成り立っていると仮定する。全体の平衡は、上記の二つの平衡から成り立っているととして次のような選択係数および親和係数および親和係数の式を導いた。

$$k_{sB}^A = \frac{\{Z_A(\bar{\sigma}_A + 1)\}^{Z_B}}{\{Z_B(\bar{\sigma}_B + 1)\}^{Z_A} v_w^{(Z_A - Z_B)}} \cdot \frac{f_B^{Z_A} r_A^{Z_B}}{f_A^{Z_B} r_B^{Z_A}} \cdot \exp \frac{\pi}{RT} (Z_A \bar{v}_B - Z_B \bar{v}_A) \quad (4-1)$$

$$k_{aB}^A = \frac{\{Z_A(\bar{\sigma}_A + 1)\}^{Z_B}}{\{Z_B(\bar{\sigma}_B + 1)\}^{Z_A} v_w^{(Z_A - Z_B)}} \cdot \frac{f_B^{Z_A}}{f_A^{Z_B}} \cdot \exp \frac{\pi}{RT} (Z_A \bar{v}_B - Z_B \bar{v}_A) \quad (4-2)$$

ここで $\bar{\sigma}$, $\bar{\sigma}_B$ はそれぞれ樹脂中の成分 A , B の結合係数, f_A , f_B はそれぞれ樹脂中の解離した成分 A , B の活動度係数, r_A , r_B はそれぞれ外部溶液中の成分 A , B の活動度係数, v_w は樹脂の水和量 (Kg/eg・), π は樹脂の膨潤圧, \bar{v}_A , \bar{v}_B はそれぞれ樹脂内溶液中の成分 A , B の部分モル容積を表わす。

膨潤圧の項は、一般にはあまり大きくないので、選択係数あるいは親和係数は、結合係数、樹脂の水和量、樹脂内のイオンの活動度係数に主として依存する。上記の項を測定または計算できれば選択係数の組成依存を説明できる。

(4-1) , (4-2) 式の特徴は、樹脂の水和量の項を含んでいるということである。親和係数を組成について積分した値を親和定数とするとき、親和定数と樹脂の水和量の逆数との相関性を調べてみるとほぼ直線関係が存在する。図4-1に相関性の一例を示した。樹脂の水和量は、樹脂内溶液中での解離イオンの水和に依存する。それ故にこの結果からも、イオン交換が電磁気的な相互作用によるものであることが結論できる。すなわち、同一交換系においては、架橋度の小さい樹脂ほど水和量は大きく、イオン間距離は大になる。従って電磁気的な相互作用エネルギーは小さくなり、 $-\Delta G$ は小さい。樹脂の膨潤水和量の大きさは大体 $MgR_2 > UO_2R_2 > CaR_2$ の順であり、この順に $-\Delta G$ は大きくなっていく。

親和定数と樹脂の水和量との相関性のもう一つの特徴は、イオン交換平衡の data を整理する際、架橋度かわりに水和量を基準として用いた方がより明確な意味を持つということである。

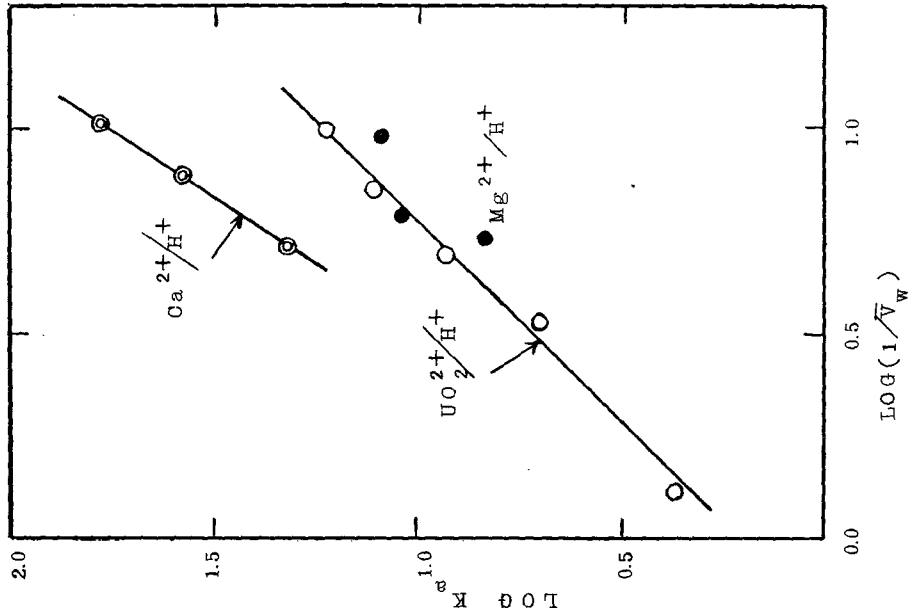


図 4-1 親和定数と水量の逆数との相関性

第 5 章 総 括

本研究は第一に、イオン交換樹脂の膨潤水和状態における性質、特にイオン解離を実験的に証明したものであり、そのため、(1)NMR法によってイオン交換樹脂の酸解離定数を決定し、(2)平衡実験より得られた熱力学のdataから、イオンの族による本質的な相違は見られず、イオン交換は主として電磁気的な相互作用によるものであることを示した。

以上のことから第二に、イオン交換平衡を、樹脂内部のイオン解離と、樹脂内部と外部溶液との間のDonnan平衡を組みあわせて、選択係数の新しい定式化を試みた。

審査結果の要旨

イオン交換樹脂は核燃料の湿式再処理や希土類元素の分離などに利用されて効果をあげているがその研究はそれぞれの応用の場合における各論的なものが多く、イオン交換の際の樹脂自身の性質状態やイオン交換現象そのものに関して基礎的な観点に立って検討した例は少ない。本論文はポリスチレンスルホン酸陽イオン交換樹脂（以下樹脂という）を核燃料再処理に利用するにあたり、精製効率あるいは除染効率を向上させるための指針を得る目的でイオン交換平衡の基礎検討を行なったもので全文5章よりなる。

第1章は総論で本研究の意義および目的について述べている。

第2章では水和膨潤した状態の樹脂交換基の解離の程度を明らかにするための実験を行なっている。即ち樹脂交換基の水素を金属で置換することによって水素の量を変え、核磁気共鳴吸収法でプロトンの化学シフトを測定して酸解離定数を求め、モデル化合物のパラトルエンスルホン酸のそれと比較検討している。この実験方法は現在最良の方法と思われる。

第3章ではウラン、トリウムのほか、リチウム、マグネシウム、カルシウム、マンガンの各イオンと水素樹脂との間の交換平衡について実験検討しイオン交換の熱力学量を求め、二成分混合樹脂塩におけるイオン解離度、樹脂の水和膨潤量について測定を行ない、それらの結果を総合してイオン交換現象はイオニックな相互作用に基づくものであるとしている。

第4章では樹脂内におけるイオン解離と樹脂の膨潤平衡（ドナンの平衡）とを結合してイオン交換の選択係数および親和係数の一般式を提出している。これは新しい試みであり、イオン交換平衡の平衡定数を求めるのに役立つことが期待される。また親和定数と樹脂の水和量の逆数との間に成立する関係から、樹脂のイオンに対する選択性は樹脂内におけるイオン解離とイオンの水和とに直接関連していることを明らかにしている。

第5章は全体を総括したものである。

以上要するに本論文は樹脂内のイオン解離および樹脂の水和膨潤に着目してイオン交換平衡を取扱っていくつかの事実を明らかにし、選択係数の定式化を試みたものであって、核燃料再処理にイオン交換樹脂を使用する場合、著者の研究成果を利用して精製効率あるいは除染効率を向上させることが可能であり、原子核工学上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。