溶 媒 抽 出 の 現 状 と 将 来*

高 橋 光 男**・緒 方 俊**

Now and Future in Solvent Extraction

Mitsuo TAKAHASHI, Takashi OGATA

§ 1. 緒 言

溶媒抽出（別称液液抽出）とは、相互に溶解度が小さい二液相間における、目的とする抽出対象物の分配を利用する分離方法である。ここで言う液相とは、広義的には液体であれば全て含まれる。即ち、相互の溶解度が小さければ、水、有機物、熔融塩、熔融金属等種々の相が利用でき、錬金術時代には良く利用されたのではないかと推察される。

現在の一般的な溶媒抽出法では、目的抽出対象物と良く結合する有機化合物（抽出剤）を含んだ有機相と、水相との組合せが用いられる。この方法は、分析化学の分野では、既に基本的分離技術のひとつとして広く利用されており、工業の分野では、医薬品の分離・精製や石油製品の精製にも活用されている。

金属の精製錬に対するこの技術の応用は、適当な抽出剤がなかった事や、抽出技術も一般化されていなかった事等のため比較的遅かったが、この十数年に及び、資源の枯渇、産業廃棄物処理等の問題で脚光を浴びる様になって来た。本文では、溶媒抽出の基本と、非鉄金属分野への応用について簡単に述べる。

§ 2. 溶媒抽出に用いられる主な有機物

溶媒抽出に用いられる有機物は、基本的には目的とする成分を抽出する抽出剤とその希釈剤とから成り、必要に応じて改質剤を加える事もある。抽出剤は工業的利用の観点から、以下の条件が要求される。

- ①人体に対し無害であること。
- ②非可燃性、非揮発性であること。
- ③目的成分の選択性及び分配係数が大きいこと。
- ④逆抽出が容易なこと。
- ⑤単位量当りの抽出能力が大きいこと。

* 昭和60年11月12日本会第75回例会において発表

** 日本鉱業株式会社総合研究所
昭和60年9月21日受理

- ⑥水と容易に分相し、水への溶解度が小さいこと。
- ⑦抽出剤及びその金属塩が、希釈剤に溶け易いこと。
- ⑧物理的及び化学的に、安定かつ安全であること。
- ⑨安価であること。

2.1. 抽 出 剤

現在、金属の分離用として市販されている抽出剤を、表1¹⁾に例示する。

非キレート系酸性抽出剤は、抽出剤の H^+ とプラスの電荷を持つ金属イオン種とが、交換反応をするものである。D2 EHPA を例にとって反応式を書けば(1)式となる。Rはアルキル基を、 M^{n+} は n 価の金属イオンを指す。

キレート系酸性抽出剤は、金属イオン種との結合においてキレート環を形成するものを言い、配位の仕方によって O-O, O-N, N-N, O-S, N-S, S-S 配位型等がある。O-N 配位の例として、LIX65N の反応式を(2)式に

示す。キレート系抽出剤はこの様な特異なる反応をするため、特定の金属イオン種の選択性に優れ、現在の注目の的となっている。

塩基性抽出剤は、 $:N$ の構造を持つアミン類と、4級アンモニウム塩 $[(R_3NCH_3)^+Cl^-]$ とがある。良く利用される3級アミンを例にとれば、まず酸と反応して(3)式

の形となり、この陰イオン部 (A^- ; NO_3^- , Cl^- etc.) が陰

Class	Type	Examples	Manufacturers	Commercial Uses
Acid extractants	(Carboxylic acids	Naphthenic acids	Shell Chemical Co	Copper nickel separation
	(Alkyl phosphoric acids	Versatic acids		yttrium recovery
	(Alkyl phosphonic acids	Di 2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA)	Mobil Chemical Co	Uranium extraction
	(Alkyl phosphonic acids	2 ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl-ester	Daihachi Chemical Co	Europium extraction
	(Alkyl phosphonic acids	CYANEX, CNX, CN4, CN5	American Cyanamid Co	Nickel cobalt separation
Acid chelating extractants	(Aryl sulphonic acids	Dinonyl naphthalene sulphonic acid	King Industries Inc.	Nickel cobalt separation
	(Hydroxyoximes	LIX63, LIX64N, LIX65N, LIX70, LIX71, LIX73	Henkel Corpn	Magnesium extraction
	(SMES29			Copper extraction and nickel extraction (LIX65N). Pd extraction
	(P5000 series		Shell Chemical Co	Copper extraction
	(Oxime derivatives	Kelex 100 and Kelex 120	Acorga Ltd	Copper extraction
	(β -diketones	Hostarex DK16	Sherex Chemical Co	Proposed for copper extraction
	(LIX54		Farbwerke Hoechst AG	Proposed for copper extraction from ammoniacal solution
	(Alkaryl sulphonamide	LIX34	Henkel Corpn	Copper extraction from ammoniacal solutions
	(Primary amines	Primene JMT	Henkel Corpn	Proposed for copper extraction from acidic leach liquors
	(Secondary amines	LA-1 and LA-2		
Basic extractants	(Adogen 283		Rohm & Haas	No known commercial use
	(Tertiary amines	Various Alamines, in particular Alamine 336	Rohm & Haas	Uranium extraction
	(Various Adogens, in particular Adogen 381		Sherex Chemical Co	Proposed for vanadium and tungsten extraction
	(Aliquat 336		Henkel Corpn	Widely used, uranium extraction, cobalt extraction, tungsten, vanadium etc
	(Adogen 464		Sherex Chemical Co	Various uses, uranium, cobalt etc.
Solvating extractants	(Phosphoric, phosphonic and phosphinic acid esters	Tributyl phosphate (TBP)	Union Carbide	Vanadium, other possible uses for chromium, tungsten and uranium
	(Phosphonic acid esters		Albright & Wilson	Similar to Aliquat 336
	(Trioctyl phosphine oxide (TOPO)		Daihachi Chemical Co	Refining of U ₃ O ₈ nuclear fuel reprocessing, Fe extraction, Zr/Hf separation, rare earth separation
	(Various alcohols, ketones, esters, ethers etc	Methyl isobutyl ketone (MIBK)	Farbwerke Hoechst AG	No known commercial use
	(Alkyl and aryl sulphoxides		American Cyanamid Co	Recovery of uranium from wet process phosphoric acid liquors (with DEHPA)
	(Alkyl Sulphides	di-n-octylsulphide	Various	Niobium, tantalum separation, Zr/Hf separation, H ₃ PO ₄ extraction
				Proposed for various duties
				Palladium extraction in PGM processing

表1 抽出剤一覧

イオン交換をする。従って、これらにより抽出される金属は、例えば ZnCl_4^{2-} の様に、錯体として陰イオンの形をしたものに限られる。1～3級アミンは強酸性水溶液からしか金属を抽出しないが、4級アンモニウム塩は中性付近の液中からも V, Cr^{6+} , Mo, W 等を抽出できる²⁾。

配位性抽出剤³⁾のうち、主なものを抽出能力が大きい順に(4)式に示す。即ち、電子供与性が高いものほど、

抽出能力が大となる傾向がある。金属との反応は、エチルエーテルの場合はまずエーテルに H^+ が付加し、さらに金属錯陰イオンとイオン対を形成して有機相中に抽出される。一方、TBP, TOPO, アルコール, クラウンエーテル等は、陽イオン又は塩が溶媒和され、水相中の共存陰イオンとイオン対を形成する事によって抽出される。

例えば、TBP を用いて硝酸溶液中から金属イオンを抽出する場合、一般式は(5)式で表わされる。

これらの様に、イオン対形成型反応では、必ず陰イオンが関与する。この陰イオンを含む塩類を塩析剤と呼び、その増量により抽出反応は促進される。

以上述べた様に、効果的な抽出を行う為には、まず目的とする金属イオン種の形態の把握が不可欠である。それには、金属を浸出する時の液組成にも気を配る必要がある。また、抽出ばかりに気を取られず、必ず逆抽出の可否を確認しなければならない。

2.2. 稀 釈 剤

抽出剤は一般に粘度が高く、比重も1に近いものが多い。従って通常、粘度、分相性及び分散性の調整を目的として、稀釈剤により適当な濃度に稀釈される。

稀釈剤は普通無極性の炭化水素で、その代表的なものとして灯油がある。現在市販されている稀釈剤の一部を

Diluent	Producer	Flash Pt.(°C)	Component (%)			Sp.Gr. 20°C	Viscosity 25°C
			Aromatic	Paraffin	Naphthene		
Escaid 100	Exxon	76	20	56.6	23.4	0.790	1.78
Escaid 110		76	2.4	39.0	57.7	0.808	2.51
Escaid 200		67	2.7	51.8	45.5	0.796	2.3
Solvesso 100		44	98.9	1.1	-	0.876	-
Solvesso 150		66	97	3.0	-	0.895	1.198
Exsol 60		60	0.7	-	-	0.780	-
Exsol 80	Exxon	79	0.8	-	-	0.790	1.593
Exsol 100		102	0.9	-	-	0.805	2.325
Shell 140	Shell	61	6.0	45	49	0.785	-
Shell parabase		99	-	-	-	0.788	-
Kernac 470B	Kerr-McGee	79	11.7	48.6	39.7	0.811	2.10
Chevron 3	Chevron	63	98	-	-	0.888	-
Chevron 370		53	0	-	-	0.758	-

° : at 15°C , " : at 40°C

表2 稀 釈 剤 一 覧

表2に示す。これらの他にも、特殊なものとしてキシレン、ベンゼン、四塩化炭素、クロロフォルム等がある。

一般に工業的に使用される稀釈剤は、芳香族、パラフィン系及びナフテン系炭化水素の混合物である。これら3成分には夫々下記の様な特徴がある。

稀釈剤は、抽出剤及びその金属塩を溶解しなければならず、その指標にアニリン点がある。低分子ほどアニリン点は低い傾向にあり、前記3成分については、(6)式の右にいくほど劣る。

芳香族>ナフテン系>パラフィン系 (6)

稀釈剤も、長期間の使用により劣化する事があり、不飽和結合を持つものほど劣化を受け易い。さらに、3成分については、(7)式の順で左の方が安定である。

パラフィン系>ナフテン系>芳香族 (7)

特に劣化して抽出能力を持つ様な化合物を生成する様な場合、抽出剤の性能に悪影響を及ぼす事があるので注意しなければならない⁴⁾。

さらに一般には、これらの成分は、抽出剤の抽出特性にも影響を与える事があり、稀釈剤を変えただけで、分配係数が何十倍も異なる事がある⁵⁾。

また表2の稀釈剤はそれほど問題ないが、特殊な稀釈剤を使用する場合は、 $\text{CHCl}_3 \cdot \text{TBP}$ 、 $\text{CCl}_4 \cdot \text{TBP}$ の様な結合をし、抽出能力を失う事があるので注意を要する。前述の溶解性についても、全ての芳香族が等しく溶解力が大きいという訳ではなく、個々については実験により確認しなければならない。

最後に稀釈剤は大量に取扱うため、安全管理上、高い引火点のものを選ぶことが好ましい。低引火点のものを使用せざるを得ない場合は、必要以上と思われるほどの防火対策を為すべきである。

2.3. 改 質 剤

抽出剤と稀釈剤のみの場合、分相不良、有機金属塩の

析出、エマルジョンの生成、粘度の上昇等の問題が発生する事がある。この様なとき、改質剤により問題を解消できる場合がある。改質剤としては、系に対して不活性で極性が強いものが用いられ、代表的なものとして、炭素数10～13の高級アルコールがある。場合によっては、TBP や TOPO 等の中性抽出剤や界面活性剤が用いられる事もある。

改質剤の使用量は通常数%～10%程度であるが、分相性、分配比や分離係数等に悪影響を及ぼす事があるので、使用に際しては十分に検討しなければならない。

§3. 溶媒抽出法の特徴

近年富みに溶媒抽出法が盛んになって来た理由として、下記の利点が挙げられる。

- (1) 選択性に優れており、従来困難であった成分の分離及び高純度化が可能。
- (2) イオン交換能が大きく、抽出剤の濃度調節及び相の容量比の操作により、イオンの濃縮が可能。
- (3) 重金属を高率で回収でき、公害防止に有利。
- (4) 低温操業のため、設備材質の選定が比較的容易であり、エネルギーコストも低く出来る。
- (5) 液液反応のため、計装化・省力化が可能。
- (6) 原料や液組成によっては、クローズド化が可能。
- (7) 液液分離であるため、採取率が高い。

これらの利点の反面、以下の欠点を持つ。

- (1) 火気に対し厳重な注意が必要。
- (2) 抽出剤は一般に高価であり、設備の規模によっては起業時のコストが大きくなる。
- (3) 劣化等により、抽出能力の低下、分相性の悪化、スラッジ発生等の問題を生じる場合がある。
- (4) 抽出剤は多少水相へ溶解するため、目的金属によっては、稀薄溶液には不向きである。

§ 4. 非鉄金属精製への応用

溶媒抽出の金属イオン種への適用は比較的新らしく、1842年の Pélégot による、エーテルを用いたウラン抽出が最初と言われている⁹⁾。しかしながら金属の工業的生産への応用は、1941年に始まる「マンハッタン計画」でのジエチルエーテルによるウラン精製が初めてで、それ以後も少量で高価な金属に限定されていた。

1965年に LIX64N が開発されると⁷⁾、それまで選鉱が出来ずに問題であった酸化銅鉱の処理が、大規模に行われた。1967年には世界で初の Cu の溶媒抽出工場が建設された。そののち現在までに建設された Cu の工場は20にものぼる (表3)¹⁾。ブルーバード鉱山のフローシートを図1⁸⁾に示す。図1で、鉱石中の Cu は、稀硫

酸による浸出、LIX64N による抽出及び電解液による逆抽出を経て、電解採取される。抽出後液は、硫酸濃度が高くなり、再び浸出に戻される。LIX64N は Cu に対して選択性が良く、他の金属特に Fe^{3+} から分離出来る利点がある。加えて、pH 2~3 程度で Cu を良く抽出し、また低い酸濃度で容易に逆抽出できるため、多く利用されている。

日本での溶媒抽出の非鉄冶金の利用は、Cu については表3に示された1社のみであるが、1964年に、原子燃料公社 (現動力炉・核燃料開発事業団) により開発された、3級アミン- H_2SO_4 系の Amex 変換法を基にして、人形峠に U の工場が建設された⁹⁾。また Zr と Hf の分離では、主流であった MIBK-HCNS 系が、HCNS の

Plant	Type of Feed	Copper production (kg day^{-1})	Comments
Ranchers Exploration and Development Co Ltd, Bluebird Mine, Miami, Ariz, USA	Dilute H_2SO_4 leach of oxide ore	18,200	World's first copper SX plant. Uses LIX64N
Cyprus Bagdad Copper Co, Bagdad, Ariz, USA	Dilute H_2SO_4 leach of oxide ore	18,200	Cathodes achieved Comex rating in August 1975. Extractant LIX64N
Cyprus Mines Corp, Johnson Camp, Ariz, USA	Dilute H_2SO_4 leach of oxide ore	13,650	Capital investment (1976 \$) said to be \$1,140/ton cathode copper. Comex rating achieved for copper cathodes
Cities Services Co, Miami, Ariz, USA	Leach liquor from caved area of old underground mine at Miami, Ariz	13,650	Plant on stream 1976. Extractant LIX64N
" " " " " "	Dump leaching of oxide ore from Pinto Valley open pit	15,000	Plant on stream mid 1981. Extractant believed to be LIX622
Anamax, Twin Buttes, Ariz, USA	Dilute H_2SO_4 leach of oxide ore	90,000	Twin stream plant. One stream uses Acorga P5050, other LIX6022
Noranda Lakeshore, Ariz, USA	H_2SO_4 leach of oxide ore	70,000	On-stream 1981, extractant used is Acorga P5100
Duval Corporation, Battle Mountain, Nevada	Heap leach of oxide copper	20,000	A SX-EW plant using LIX64N, Construction Company, Holmes and Narver, cost \$6M
Inspiration Consolidated Copper Co, Ariz, USA	Ferric cure leach of oxide dumps	70,000	Plant operational late 1979. Extractant Acorga P5100
Kennecott, Ray Mines Division, Ariz, USA	Leach liquor from silicate ore	100,000	First major application of Acorga P5100 extractant
Mineroperu, Cerro Verde, Peru	Oxide leach	90,000	Operations commenced 1977. Extractant used LIX64N.
Centromin, Cerro de Pasco, Peru	Mine waters and dump leach liquors	16,000	Now on-stream. Extractant Acorga P5100
Cia. Minera de Cananea S.A., Mexico	Low grade oxide ore dump leaching	40,000	On-stream late 1980. Extractant 8 v/o Acorga P5100
Lo Aguirre Copper Mine Sociedad Minera Pudahuel Ltda, Chile	Acid leaching of oxide copper ore	50,000	Holmes & Narver designed SX-EW plant. Operational date 1980
Matthey Rustenburgh Refiners, Rustenburg, S. Africa	Copper and nickel sulphate solutions from Marensky reef sulphides	Unknown	Plant uses versatic acid as the copper extractant
Nichanga Consolidated Copper Mines Ltd, Nchanga, Zambia	Acid leach liquor from tailings leach	182,000	Plant operating very successfully. One of the four parallel streams now using SME529 for SX instead of LIX64N
Mitsui Corp., Takehara, Japan	Ammoniacal leaching of ISF copper dross	7,600	SX-EW plant using LIX64N extractant Extractant LIX54. Copper, sulphate crystallised from strip liquor
Sulphide Corp, Cockle Creek, Australia	Ammoniacal leaching of ISF copper dross	14,000*	
Commonwealth Smelting Ltd, Avonmouth, UK.	Ammoniacal leach liquor from ISF copper dross leaching	6,000	SX-EW plant operational 1981. Extractant used LIX54.
Johnson Matthey & Co Ltd, London	Copper and nickel sulphate solutions	Unknown	LIX64N used as extractant

* kg day^{-1} $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystals.

表3 銅の溶媒抽出工場一覧

A-LEACH LIQUOR STORAGE POND
B-PUMP BOXES
C-100,000 GAL. TANK
D-ACID STORAGE TANK
E-HEAT EXCHANGER
F-Cu EXTRACTION
G-Cu STRIP
H-FLOTATION
I-Cu ELECTROWINNING

図1 ブルーバード鉱山 フローシート

分解や易エマルジョン性等の難点があったため、1970年に高橋・宮崎ら¹⁰⁾によって3級アミン-H₂SO₄系のプロセスが確立された。

1970年代後半になると、工業的には困難とされて来たNiとCoの分離に関して、ほぼ同時に全く異なる二つのプロセスが、日本において開発された。ひとつは3級アミン-HCl系で、いまひとつはアルキルホスホン酸-H₂SO₄系である¹¹⁾。

さらに最近では、亜鉛鉱に含まれる有価物の回収に関する研究が多くなされており、例えばIn及びGaが工業的に生産されるようになった¹²⁾。

希土類の分離もまた困難なものであるが、これも溶媒抽出技術の応用により非常に効率化された。ただ、重希土の高度分離には、いまひとつの工夫が必要であろう。主な抽出系にはD2EHPA-HCl系と、TBP-HNO₃系がある¹³⁾。しかしいずれも、分配比や分離係数が小さいため、抽出・スクラビング・逆抽出ともに可成り多い段数を要している。国内にも数多くの希土類メーカーがあるが、モリコープ社のフローシートを図2¹³⁾に示す。使用

図2 モリコープ社フローシート

されている抽出剤は、いずれもD2EHPAである。

これらの外にも、多種多様の金属が溶媒抽出により処理されているが、それらは、参考文献に挙げた西村²⁾及び日鉱誌 vol. 97, No. 1122等を参照するとよい。

§5. 溶媒抽出の新しい応用

これまで非鉄金属製錬における液液抽出について述べて来たが、少し範囲を広げて、最近研究されている溶媒抽出法について、数例を略記する。

5.1. 液体膜

液体膜にはエマルジョン型と含浸(担持)膜型とがあり、いずれも数多くの報文が出されている¹⁴⁾。エマルジョン型液体膜は、逆抽出用水相を内包した有機相のエマルジョンを抽出前液と接触させる事により、目的とするイオンを抽出すると同時に、内包された逆抽出相へ移行させる方法である。有機相内の濃度勾配が小さくなるため、効率的な抽出が行われる。しかし、抽出ではエマルジョンが安定である事が必要である一方、分相したエマルジョンから逆抽出液を回収するためには、その速やかな解消を要するという矛盾を含んでいる。このため種々の界面活性剤が検討されている。また本質的には水相と有機相とを攪拌するため、溶媒の損失は変わらないであろう。スクラビングが出来ないのも問題である。

含浸膜は、細孔を持つ固体膜に抽出剤を含む溶媒を含浸させたもので、膜の一方に抽出前液を、もう一方に逆

図3 含浸膜モデル

抽出液を通す方法である。膜に親油性の強いものを使用すると、溶媒損失は低減出来る。しかし、損失を零にする事は出来ない。また膜の透過流速が非常に小さいため、膜面積が膨大となる。従って膜に中空糸モジュール等が用いられる。工業的利用を考える場合、溶媒の補給方法や、逆抽出され難い不純物の蓄積等の対策が必要であろう。

中塩ら¹⁵⁾は、同様の中空糸モジュールを用いて、逆抽出液の代りに有機溶媒を通過している(図3)。この方法は液液抽出における撈拌の代りに膜を使っており、同時逆抽出にはならないが、回収した有機相のスクラビングが可能となる。有機相の水相側への損失も低減でき、膜内の有機相の移動状況によっては、蓄積した不純物の除去の可能性もある。

5.2. 光応答性ポリマー

これは技術というよりも、むしろ新規抽出剤の分野であろう。これらは、光の強度によってシス体とトランス体に変化し、金属イオンを捕捉及び放出する。例えば図4¹⁶⁾のビスクラウンエーテルでは、これを含浸させた膜の左側を紫外線で明るくし、右側を可視光線以下に暗くすると、クラウンエーテルは左側でシス体となり、水相中の K^+ を挟みこむ。そして膜内を移動して左側でトランス体となり、 K^+ を左側の水相へ放出する。この反応を繰り返す事により、 K^+ は左側の水相から右側の水相へと移動する。金属の例は少ないが、興味ある研究である。

図4 光応答性ポリマーモデル

5.3. 超臨界ガス抽出

この方法は既に1960年頃から研究されていたが、最近になって種々の報告が為される様になった。現状での利用範囲は、コーヒーの脱カフェイン(図5¹⁷⁾)や大豆油、

図5 超臨界ガスによる脱カフェインプロセス

魚脂など、有機物の分離が主体である。

物体はその臨界圧力及び臨界温度を超えると、液体と気体との区別が付かない様な状態になる。これを抽出剤として、目的物を抽出する。抽出した後は、別容器で減圧もしくは加熱して抽出剤を気化させ、抽出物と分離する。抽出剤は再び超臨界状態にし、繰返し使用できる。抽出剤には NH_3 、低級炭化水素、低級アルコール等種々あるが、前述の例も含めて CO_2 が良く使われる。アセトニトリル等が利用出来れば、金属への応用が期待出来るかも知れない。

この他にも、新しいクラウン類のUや希土類への適用等も注目される所である。一方、最近の進歩を考えれば、一種の固液抽出である Solvent-in-pulp(SIP)法¹⁸⁾やイオン浮選¹⁹⁾等の再検討も面白いと思われる。

§6. 結 言

溶媒抽出の、主に日本における非鉄金属精製への応用について簡単に述べた。この技術は浸出液として得られれば、濃縮・分離・精製に有効な手段である。従って有用資源のリサイクルプロセスへの応用が考えられる。ただ万能では無いので、その長所・短所を充分理解した上で、最近開発が著しい機能性膜や樹脂類は言うに及ばず、今まで分離技術の主幹を成して来た、選鉱や一般の乾式湿式製錬とうまく噛み合わせる事によって、さらに応用範囲が広がるものと思われる。

参 考 文 献

- 1) D. S. Flett: Hydrometallurgy, pp. 39~64, The 112th AIME Annual Meeting, Atlanta, March, 6-10(1983).
- 2) 西村山治: "非鉄冶金第69委員会第6回非鉄冶金シンポジウム" 2-1~2-70, 日本学術振興会(1981).
- 3) 田中元治: "溶媒抽出の化学", 124~129頁, 共立出版(1977)
- 4) 緒方 俊, 他: 特開昭59-64724
- 5) I. Komazawa, et al.: J. Chem. Eng. Japan, 17, 4, pp. 410~416(1984)
- 6) 田中元治: "溶媒抽出の化学", 1頁, 共立出版,

(1977)

- 7) D. W. Agers, et al. : Min. Eng., (Dec.), p. 76(1965)
- 8) G. M. Ritcey, et al. : "Solvent Extraction Part II" p. 200, Elsevier (1979)
- 9) 高田真吾 : 日本鉱業会誌, **97**, 1122, 860~865頁 (1981)
- 10) M. Takahashi, et al. : Zirconium in the Nuclear Industry 6th Intanal. Symp. STP824 (1984)
- 11) S. Nishimura : Proc. of Extraction Metallurgy '81, IMM, pp. 404~412 (1981)
- 12) 阿部秀来 : 日本鉱業会誌, **98**, 1133, 561~565頁 (1982)
- 13) 加納 剛, 他 : "レア・アース", 94~95頁, 技報堂出版(1980)
- 14) "液体膜による分離操作" : 化学工学シンポジウムシリーズ5, 化学工学協会 (1984)
- 15) F. Nakashio, et al. : Proc. of Symp. on Solvent Extraction 1982, pp. 19~26, Hamamatsu, (1982)
- 16) 新海征治 : 高分子, **30**, 12, 892~897頁(1981)
- 17) 相良 紘 : 高圧ガス, **20**, 3, 129~139頁(1983)
- 18) G. M. Ritcey, et al. : "Solvent Extraction Part II" pp. 558~586, Elsevier (1979)
- 19) 水池 敦, 他 : "分析化学における起泡分離"昭和58年度科学研究費補助金(総合研究A)研究成果報告書, 名古屋大学(1984)